

Alte Öle im neuen Lack



Quelle: James Thew – stock.adobe.com

BINDEMITTEL // DER EINSATZ VON NATÜRLICHEN ÖLEN ALS ROHSTOFFE FÜR FARBEN, LACKE UND KUNSTSTOFFE IST NICHT GANZ NEU. IM GRUNDE KÖNNTE MAN BEHAUPTEN, DASS DER EINSATZ VON ROHSTOFFEN AUF BASIS PFLANZLICHER ÖLE SCHON SEHR VIEL LÄNGER IN DER LACKINDUSTRIE PRAKTIZIERT WIRD ALS IN VIELEN ANDEREN TEILEN DER CHEMISCHEN INDUSTRIE. ALLERDINGS HAT SICH DER ANSPRUCH AN BESCHICHTUNGSSYSTEME AUS FRÜHEREN TAGEN IM VERGLEICH ZU HEUTE KOLOSSAL VERÄNDERT. SO REICHT ALLEINE DIE TATSACHE, DASS DIE BASIS EIN NATURROHSTOFF IST, SCHON LANGE NICHT MEHR AUS, UM DAS ANFORDERUNGSPROFIL MODERNER ANWENDUNGEN ZU ERFÜLLEN.

Jessica Hoffmann, Alberdingk Boley GmbH

Wie bei jedem Vorrohstoff ist die Grundvoraussetzung für einen dauerhaften Einsatz die ökonomische Machbarkeit und die Sicherstellung der Verfügbarkeit bei gleichbleibender Qualität des Materials, da letztlich industrielle Prozesse bedient werden. Darüber hinaus jedoch ist es in diesem Kontext entscheidend, dass die Anbau-, Ernte- und Verarbeitungsbedingungen genauso ethisch korrekt sind wie idealerweise der Ausschluss einer Zweitverwendung als Nahrungsmittel. Und selbstverständlich darf die technische Leistung des finalen Produktes nicht schlechter werden, sondern es sollten sich positive Eigenschaften integrieren lassen, die über den Aspekt von nachwachsenden Rohstoffen hinaus einen Mehrwert im Endprodukt bieten.

Lackleinöl in der Lackindustrie

Seinen Einzug in die Industrie fand Lackleinöl Anfang des 19. Jahrhunderts. Die ersten Autolacke basierten auf einer Mischung aus Leinöl und Naturharz. Damals war die Lackierung einer Karosserie noch ein langwieriger Prozess: Über Tage wurden dünne Schichten aufgebracht, um eine geeignete Schutzwirkung zu erzielen.

Zu dieser Zeit gelangten auch die ersten klassischen Ölfarben in die industrielle Fertigung und erreichten damit alle relevanten Lackmärkte für die Beschichtung von Holz bis Metall. Sogar als Grundierung für Zement wurden sie verwendet. 1927 wurde Leinöl für die Herstellung von Alkydharzen eingesetzt. Man hatte die besonderen Eigenschaften von Lackleinöl für den großindustriellen Einsatz erkannt und nutzte sie erstmalig, um deutliche Performance-Verbesserungen des Endproduktes zu erzielen.

Geheimnis von Lackleinöl

Der Ursprung des besonderen Eigenschaftsprofils liegt in der Struktur und der Fettsäurezusammensetzung. Leinöl basiert auf Linolensäure und Linolsäure und besitzt eine hohe Anzahl an Doppelbindungen. Diese werden durch einen oxidativen Polymerisationsprozess aufge-

Ergebnisse auf einen Blick

- Lein und Rizinusöl eignen sich hervorragend als Rohstoff zur Herstellung von Polyurethan-Systemen und lassen sich leicht chemisch modifizieren.
- Es kann ein biobasierter Anteil von bis zu 88 % nachwachsender Rohstoffe erzielt werden..
- Polyole auf Basis von Rizinusöl zeigen deutlich Vorteile in Handhabung und Formulierung im Vergleich zu vielen synthetischen Harzen.
- Moderne biobasierte Polyurethan-Dispersionen sind geruchlos und vielfältig einsetzbar. Durch die hohen Molekulargewichte, die erzielt werden können, wird ein neues Level an Beständigkeiten von natürlichen Rohstoffen erzielt.

Tab. 1 // Prepolymer auf Basis rizinusölbasierten Polyolen.

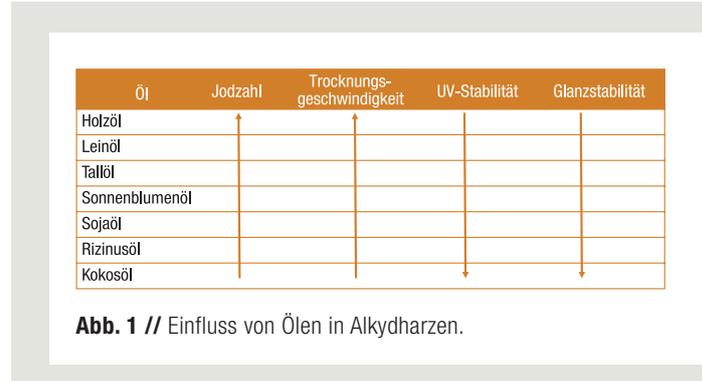
Position	Rohstoff	Menge in %
1	4,4 MDI	34,72
2	Silane	1,00
langsam auf 60 °C erhitzen, dann unter Rühren Position 3–4 zugeben		
3	Weichmacher 102	21,42
4	Weichmacher 110	10,70
1 Stunde langsam rühren, dann Position 5 hinzufügen		
5	PPG 2000	32,16
auf 80 °C erhitzen und 2 Stunden rühren,		
dann auf Raumtemperatur abkühlen und unter Stickstoff weiterverarbeiten		
Gesamt		100,00

Formulierungsergebnis:
 NCO-Rest Gehalt: ca 6,8 %
 Modul 5 Dehnung (200 µm Film): ca. 325 %
 Glanz (20 °/60 °/85 °C): 1/12/13
 Trocknungszeit 200 µm: 2 Stunden
 Biobasierter Anteil: ca. 30 %

Tab. 2 // Abrieb und Chemikalienbeständigkeit von rizinuspolyurethanbasierten Dispersionen (5 = sehr gut / 0 = sehr schlecht).

Substanz	Testzeit	Ergebnis 1K	Ergebnis 2K
Ethanol (48 %)	1 h	4	5
NH4OH (10 %)	1 min	5	5
Wasser	16 h	5	5
	1 h	2	5
Fettsäure	5 h	2	3
	16 h	1	2

Testmethode
 Abriebbeständigkeit ca. 44 mg ca. 25 mg
 (CS-17) nach 1.000 Zyklen



spalten. So entsteht eine chemische Vernetzung. Das entstehende Polymer (Linolin) bildet einen witterungsbeständigen und unpolaren Film. Das Öl selbst hat sehr gute Benetzungseigenschaften zu verschiedensten Substraten und Zuschlagstoffen, wie z.B. Pigmenten und Füllstoffen. Außerdem haftet Leinöl auf Holz, zementären Untergründen und sogar auf vielen Metallen.

Leinöl für biobasierte Lacksysteme

Leinöl steht in keiner Konkurrenz zu Lebensmitteln oder zur Futtermittelherstellung. Es wird aus Leinsamen gepresst und kann mit schnellen und einfachen Extraktionsverfahren aus der Leinsaat gewonnen

werden. Der anschließende Raffinationsprozess ist notwendig, damit das Fett nicht ranzig wird.

Wo wächst Leinsamen?

Leinsamen gedeihen in kalten, wasserarmen Regionen mit einem großen Temperatur-Gefälle zwischen Sommer und Winter sehr gut, daher befinden sich die größten Anbau-gebiete in Osteuropa und Kanada. Im Vergleich zu synthetischen Lackharzen hat das aufgereinigte, veredelte Leinöl (Lackleinöl) sowohl eine Zulassung für den direkten als auch indirekten Lebensmittelkontakt. Obwohl das Produkt zu 100 Prozent auf einem natürlichen Rohstoff basiert, werden kaum große Qualitätsschwankungen festgestellt.

Raffination von Leinöl

Rohleinöle sind für Endverbraucher aufgrund der dunklen Farbe und der häufig leicht trüben Optik oft unattraktiv. Doch auch in der technischen Anwendung altert Rohleinöl aufgrund des Restwassers und der Säure schnell. Der Alterungsprozess steigt extrem an und führt zu schlechterer Trocknung und einer verschlechterten Witterungsbeständigkeit und damit zu schnellerem Glanzverlust und Versprödung. Eine klare Indikation für alterndes Öl oder eine schlechtere Öl-Qualität ist der Anstieg der Peroxidzahl. Dennoch kann aus Rohleinöl „Leinölfirnis“ hergestellt werden, der sowohl als Klarlack als auch in hochgefüllten Systemen Anwendung findet.

Modifizierungsmöglichkeiten natürlicher Öle

Leinöle besitzen sogenannte isolierte Doppelbindungen. Aufgrund der Distanz der reaktiven Gruppen benötigt das Öl viel Zeit, um Radikale zu bilden und durchzuhärten. Durch ein besonderes Verfahren bei hohen Temperaturen lagern sich die Doppelbindungen um und werden zu kumulierten Doppelbindungen (Abb. 2). Dieser Prozess wird teilweise geleitet durch Katalysatoren, Temperatur und Zeit. Allerdings ist der Reaktionsablauf nicht linear. Deshalb muss während des Herstellprozesses der Zeitpunkt, um die Reaktion zu stoppen, genau gesteuert werden. Nach Umsetzung des Verfahrens verkürzt sich die Trocknungsgeschwindigkeit, und die Öle sind viel einfacher zu formulieren. Durch die Temperatur-Behandlung kommt es zu der bekannten bräunlichen Verfärbung. Alle Öle, die mittels eines solchen Prozesses modifiziert werden, werden als Standöle bezeichnet (Abb. 1). Üblicherweise werden diese Öle für die Modifizierung von Alkydharzen und auch von Druckfarben eingesetzt.

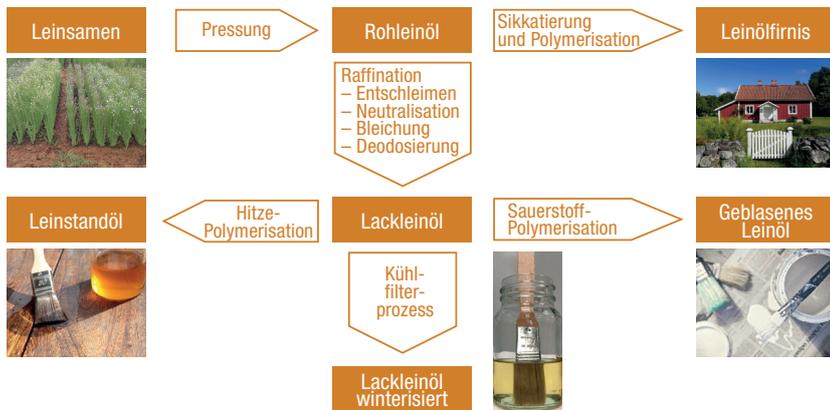
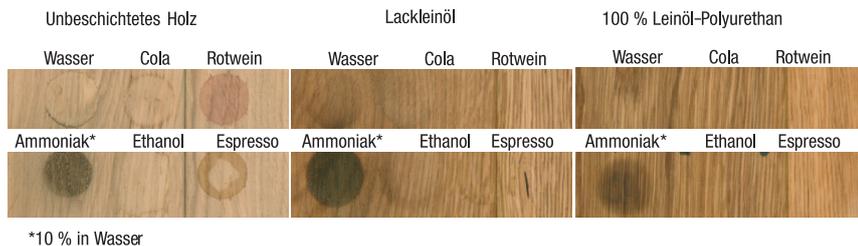


Abb. 2 // Produktionsprozess von Leinöl.



*10 % in Wasser

Abb. 3 // Vergleich von Chemikalienbeständigkeit – 1 h Tropfentest.



Abb. 4 // Vergleich der Anfeuerung auf Eicheparkett.

Die zweite Möglichkeit der Nachbehandlung ist das sogenannte Blasen von Ölen (Abb. 2). Hier werden die Doppelbindungen durch Sauerstoff und Hitze geöffnet. Auf diese Weise entsteht ein Leinöl mit höherem molekularem Gewicht. Es zeichnet sich durch eine höhere Festigkeit und Chemikalienbeständigkeit aus. Des Weiteren führt die veränderte Polarität zu einer besseren Benetzung von Pigment-Oberflächen.

Um das perfekte Eigenschaftsprofil zu entwickeln, werden normalerweise Lackleinöle mit Standölen oder geblasenen Ölen abgemischt. So lässt sich die Chemikalienbeständigkeit durch geblasenes Öl verbessern, während die Trocknungseigenschaften gezielt mit Standöl eingestellt werden können. Auf diese Weise ergibt sich ein vielseitiger „Baukasten“.

Kommen wir zur dritten Variante: Lackleinöl wird winterisiert (Abb. 2). Hierbei wird die höchste Qualität an Lackleinöl hergestellt. Bei diesem Prozess werden die freien Restfette/Wachse mittels eines Filter-Heiz-Kühlverfahrens entfernt. Öle, die nicht auf diese Art nachbehandelt wurden (auch Rizinusöle), kristallisieren bei niedrigeren Temperaturen. Winterisierte Öle hingegen sind unempfindlich gegenüber starken Temperaturschwankungen und eignen sich somit auch für Langstrecken-Transporte. Das Öl sieht für den Endverbraucher immer gleich aus und steht in gleichbleibender, höchster Qualität zur Verfügung.

Lackleinölgeruch

Durch seinen markanten Geruch ist Lackleinöl leicht identifizierbar. Je nach Produktionsverfahren gibt es unterschiedlich stark riechende Leinöle. In modernen Raffinationsverfahren kann der markante Geruch durch das sogenannte Deodorisieren reduziert werden. Neben dem Geruch werden auch schädliche Begleitstoffe, wie z.B. Schwermetalle, entfernt.

2K-Holzöl

Schon seit Jahrzehnten werden Leinöl-Produkte zur Behandlung von Holz eingesetzt. Besonders bei schwierigen Holzarten (ölige Hölzer) zeichnen sich Öle im Vergleich zu wässrigen Systemen aus. Allerdings verspröden sie schnell und müssen häufig nachgearbeitet werden. Sie sind im Hinblick auf Lichtechtheit und Chemikalienbeständigkeit sehr begrenzt, vor allem gegenüber Laugen und stark färbenden Substanzen. Um die Vorteile von Leinölen besser nutzen zu können, ohne Kompromisse bei der Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien zu machen, wurde das Leinöl-Polyurethan „Alberdingk OP 100“ entwickelt. In einem Spezialverfahren wird das Leinöl urethanisiert und besitzt noch Rest-OH-Gruppen, um eine weitere chemische Vernetzung zu ermöglichen. Das daraus entstehende Produkt besitzt eine außerordentlich gute Chemikalien-Beständigkeit. Der erneuerbare Anteil liegt bei 88 Prozent und das Produkt ist frei von Lösemitteln.

Durch die richtige Kombination, z.B. mit Standölen, kann die schon sehr gute Beständigkeit weiter verbessert werden. Das Produkt härtet über die Oxidation der Doppelbindungen und die OH-Gruppen und zählt somit zu sogenannten Dual-Cure-Systemen. Zudem ist es auch möglich, die Technologie in Wasser zu überführen.

Abb. 3 zeigt ein mit diversen Chemikalien belegtes Eichenbrett, das sich stark verfärbt hat. Im Vergleich zeigen Polyurethan-Leinöle deutlich bessere Beständigkeiten, sehr gute Witterungseigenschaften und Möglichkeiten zur Überlackierung (auch wässrig). Auch Leinöl-Polyurethan-Dispersionen lassen sich aus einem solchen Rohstoff herstellen. Diese haben im Vergleich zu klassischen Dispersionen einen besonders hohen Glanz und eine gute Anfeuerung (Abb. 4), sowie die klassische Gelb-Verfärbung des Holzes bei Alterung. Leinöl-basierte Dispersionen zeichnen sich ferner durch eine schnellere Härteentwicklung, höhere Schichtdicken und einen höheren Anteil an hydrophilen

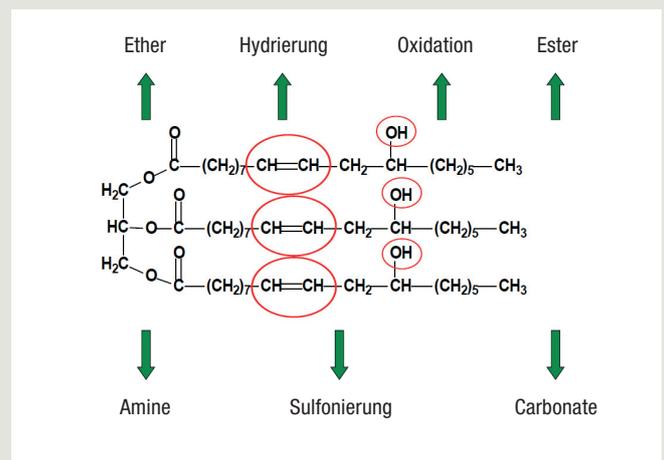


Abb. 5 // Synthesemöglichkeiten von Rizinusöl.

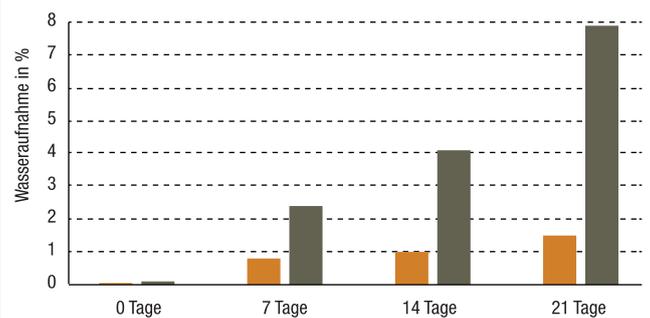


Abb. 6 // Wasseraufnahme rizinusöl-basierte Polyole (grün) im Vergleich zu synthetischen Polyolen (grau) (23 °C und 85 % rel. Luftfeuchte).

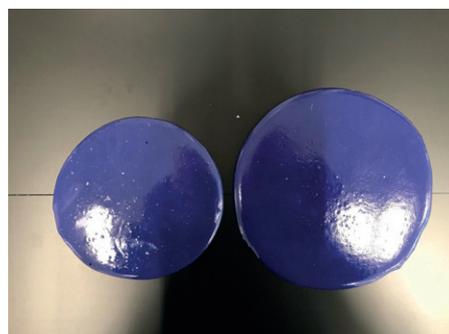
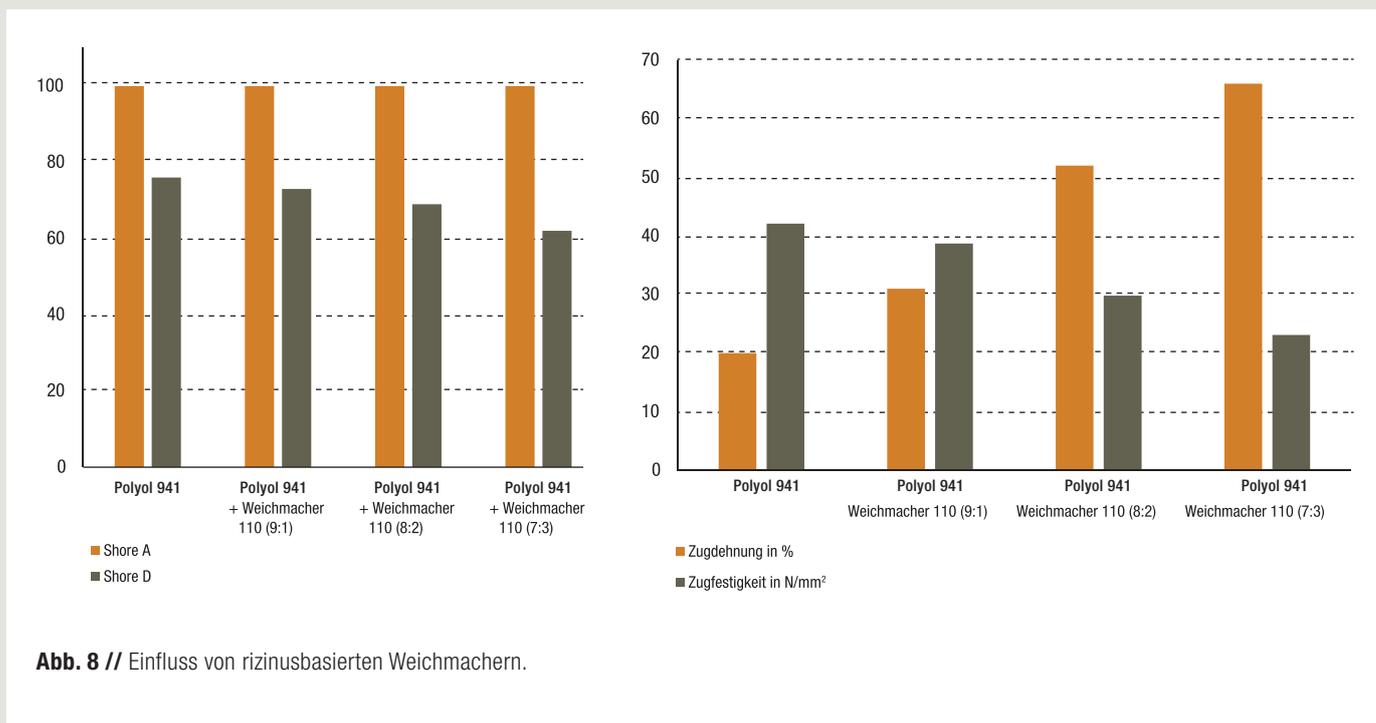


Abb. 7 // Vergleich der selbstverlaufenden Eigenschaften eines Fußbodensystems, alte vs. neue Technologie.



Gruppen aus. Dies führt zu einer geringeren Anschmutzneigung. Der biobasierte Anteil liegt bei 32 Prozent.

Rizinusöl: Vom Maschinenöl zum Lackbindemittel

Rizinusöl begegnet uns in der Werbung für Shampoos, in Cremes und in der Autowerkstatt. Seit vielen Jahrzehnten wird Rizinusöl in zahlreichen Anwendungen verwendet. Als Schmierstoffbasis in Motorölen, als Additiv oder Rohstoff zur Harzsynthese ist Rizinusöl heute nicht mehr wegzudenken. Dies ist auch der Grund für unzählige unterschiedliche Namen für dasselbe Produkt.

Wo wächst Rizinus?

Das größte Anbaugelände für Rizinussaat ist Zentralindien. Jedes Jahr werden Tausende von Tonnen Rizinusöl nach Europa exportiert. Die Rizinuspflanze wächst überall dort, wo kaum andere Pflanzen wachsen können. Immer dann, wenn das Wetter zu trocken oder zu nass für Produkte wie Baumwolle oder Lebensmittel ist, wird vermehrt Rizinussaat angebaut. Die Pflanze wird auch zur Umrandung von Feldern eingesetzt, um unerwünschte Räuber von Lebensmitteln fernzuhalten. Wegen der zeitversetzten Blüte der Pflanze findet die Ernte auch heute noch manuell statt.

Idealer Rohstoff für biobasierte Beschichtungen?

Das Besondere an Rizinusöl ist die Struktur des Triglycerids mit der Ricinölsäure. Diese Säure besitzt jeweils eine reaktive OH-Gruppe und eine Doppelbindung (Abb. 5). Dadurch erhält das Öl einen mittelpolaren Charakter und kann als Träger bzw. Lösemittel verwendet werden. Es eignet sich als Reaktionspartner für verschiedenste Synthesen, daher wird es zur Herstellung von Polyolen, Seifen, Schmierstoffen und Emulgatoren eingesetzt. Rizinusöl besitzt starke Isoliereigenschaften, erhöht die Brandfestigkeit und ist stark hydrophob.

Polyole auf Basis von Rizinusöl

Die ersten Polyole auf der Basis von Rizinusöl kamen in den 1980er-Jahren auf den Markt. Damals stand nicht der Biocharakter im Fokus, vielmehr die gute Handhabung und der niedrige Preis im Vergleich zu synthetischen Polyolen. Diese Situation hat sich bis heute grundlegend verändert: Heute können Polyole hergestellt werden, die von den technischen Eigenschaften her absolut gleichwertig mit synthetischen Harzen sind und einen NaWaRo-Anteil von mindestens 60 Prozent enthalten. Durch den hydrophoben Charakter des Rizinusöls zeigen sie deutliche Vorteile im Vergleich der Wasseraufnahme gegenüber synthetischen Harzen. Damit lassen sich Formulierungen herstellen, die je nach Wahl des Füllstoffs und Isocyanates einen biobasierten Anteil von bis zu 70 Prozent erreichen können.

Die hervorragenden Benetzungseigenschaften der Fettsäure führen zu hohen Füllmengen, sodass auch hierbei Kosten reduziert werden können (Abb. 7).

Außerdem lassen sich durch ein spezielles Dehydratisierungsverfahren Weichmacher herstellen, die eine geringe Migrationsneigung besitzen und 100 Prozent biobasierend und kennzeichnungsfrei sind. Durch die extrem verträgliche Fettsäurestruktur und den unpolaren Charakter hydrophobieren diese Weichmacher natürliche und synthetische Polyole. Zudem erhöhen sie die Verträglichkeit von Isocyanaten mit hochfunktionellen Polyethern. Dies führt sowohl in 2-Komponenten-Anwendungen als auch in der Herstellung von Präpolymeren zu besserer Festigkeitsentwicklung und höherem Glanz. Die formulierten Beschichtungen zeigen eine erhöhte Elastizität, ohne starke Reduzierung der Oberflächenhärte (Abb. 8).

Besonders interessant sind die Möglichkeiten, die sich in der Nutzung solcher Weichmacher in Präpolymeren ergeben. Hier können anteilig Rohstoffe wie „PPG 1000/2000“ ersetzt werden (Tab. 1).



JESSICA HOFFMANN

ist als „Product Manager Oleo Chemicals“ bei Alberdingk Boley tätig und dort für die strategische Weiterentwicklung des Pflanzenölbasierten Produktportfolios verantwortlich. Sie koordiniert die Markteinführung neuer Produkte, das technische Marketing für Öle und Polyole und die globale technische Unterstützung für Kunden im Öl- und Polyolgebiet. Jessica Hoffmann ist Spezialistin für allgemeine Industrielacke, Pigmentkonzentrate und Bodenbeschichtungen.



JESSICA HOFFMANN
Alberdingk Boley GmbH

„Saaten sind sehr widerstandsfähig“

INTERVIEW // UMGANG MIT SCHWANKENDEN ERNTEBEDINGUNGEN

Wie können gleichbleibende Erntebedingungen für pflanzliche Öle auch bei sich ändernden klimatischen Verhältnissen sichergestellt werden?

Prinzipiell ist es jetzt schon so, dass die Erntebedingungen jedes Jahr stark schwanken, welches zu den bekannten Preisschwankungen von Rizinusöl und Leinöl führt. Jedoch, wie bereits im Artikel erwähnt, sind die Saaten sehr widerstandsfähig. Besonders betroffen von diesen Wetterveränderungen sind natürlich Rizinusöle. Die indische Regierung hat ein Versicherungsprogramm für betroffene Farmer entwickelt, um im Falle von Ernteaussfällen eine Versorgung zu garantieren. Die Saaten selbst haben sich auch verändert und wurden durch natürliche Kreuzung deutlich unempfindlicher, so dass heute mit weniger Wassereinsatz höhere Mengen Öl erzeugt werden können. Interessanterweise ist diese Form der Modifikation im Öl nicht mehr nachweisbar. Des Weiteren werden jetzt bereits verschiedene Saaten je nach Klimabedingungen genutzt und alle zum gleichen Öl verarbeitet.

Ist geplant, den Anteil nachwachsender Rohstoffe an Ihren Formulierungen noch weiter zu erhöhen?

Für uns ist das Thema natürliche Rohstoffe bereits seit vielen Jahren im Fokus und als einem der größten Exporteure von Rizinusöl ist es ganz klar für uns ein Ziel, den Anteil der biobasierten Rohstoffe zu erhöhen. Allerdings muss auch ein klarer technischer Vorteil aus diesen Produkten hervorgehen.

Für welche Anwendungen sind die pflanzenöl-basierten PUDS nicht geeignet und warum?

Das kommt natürlich darauf an, welche Eigenschaften für welche Anwendung besonders relevant sind. Polyurethandispersionen auf Basis von Leinölen und Rizinusölen können leichte Schwächen in der Handfettbeständigkeit oder Reifenbeständigkeit haben. Das hängt mit den erhöhten hydrophoben Bestandteilen einer solchen Dispersion zusammen. Natürlich ist auch die Lichtbeständigkeit aufgrund des hohen Doppelbindungsgehalts eingeschränkt.

// Kontakt: j.hoffmann@alberdingk-boley.de
Das Interview führte Kirsten Wrede.

Mehr zum Thema!



69 Ergebnisse für biobasierte Beschichtungen!
Jetzt testen: www.farbeundlack.de/360