

Der Natur auf die Sprünge helfen



Quelle: willyam - stock.adobe.com

FÜLLSTOFFE // FÜLLSTOFFE BEEINFLUSSEN DIE UMWELTAUSWIRKUNG DER FERTIGEN PRODUKTE. NEUE BARIUMSULFATE BIETEN FÜR LACKE EINE TECHNISCH GLEICHWERTIGE UND NACHHALTIGERE ALTERNATIVE.

Lukas Götz, Sachtleben Minerals

Bariumsulfat kommt in Form von Baryt natürlich als Mineral vor und ist aufgrund seiner hohen Dichte und chemischen Beständigkeit ein erstklassiger Füllstoff. Vielfach werden in Lacken synthetische Bariumsulfate (Blanc Fixe) eingesetzt. Jetzt gibt es neue natürliche Bariumsulfate dafür.

Die stetig wachsenden Anforderungen an Beschichtungen erfordern auch bei den Rohstoffen immer hochwertigere Produkte. Hersteller von Beschichtungsstoffen können neben Additiven, Bindemitteln und Pigmenten auf eine Vielzahl unterschiedlicher Füllstoffe zurückgreifen. Einige wichtige Auswahlkriterien sind die Härte des Füllstoffs, die chemische Stabilität, die Dichte, der Brechungsindex und der pH-Wert.

Je nach Bedarf bieten z. B. Talkum, Kalk, Kaolin oder Bariumsulfat Möglichkeiten, die Eigenschaften des Lacks in die gewünschte Richtung zu beeinflussen. Nicht selten spielen jedoch wirtschaftliche Aspekte die Hauptrolle, und es müssen Kompromisse gefunden werden. *Abb. 1* zeigt die Eigenschaften einiger ausgewählter Füllstoffe im Vergleich [2]. Unabhängig von der chemischen Zusammensetzung ist die Teilchengrößenverteilung von Pigmenten und Füllstoffen qualitätsentscheidend und bestimmt eine Vielzahl ihrer Eigenschaften. Sehr feine Bariumsulfate werden traditionell über die synthetische Fällung hergestellt. Als Edukt wird natürliches Bariumsulfat in Form von Baryt verwendet und aufwendig in einem mehrstufigen Prozess zu reinstem Bariumsulfat umgesetzt.

Baryt kann jedoch auch direkt ohne chemische Umsetzung aufbereitet werden. Moderne Prozesse in der Aufbereitung und neue Techniken in der Mahlung ermöglichen die Herstellung eines Produkts, das dem synthetischen Bariumsulfat in nichts nachsteht. Durch die nachhaltigere Produktion wirkt sich natürliches Bariumsulfat nicht so stark auf die Umwelt aus wie synthetisches Bariumsulfat. Auch die Produkteigenschaften des natürlichen Bariumsulfats bieten in einigen Bereichen Vorteile.

Natürliches Bariumsulfat

Aufgrund seiner hohen Dichte, chemischen Stabilität und Helligkeit bietet Bariumsulfat ein sehr breites Anwendungsgebiet als Füllstoff. Es wird bevorzugt in Systemen verwendet, die hohe Füllgrade, eine hohe Dichte, Vibrationshemmung, Strahlenschutz oder Schallschutz fordern.

Bevor Baryt als Füllstoff eingesetzt werden kann, muss er eine Reihe von Prozessschritten durchlaufen. Zunächst muss er aus barythaltigem Gestein abgebaut, gesäubert, zerkleinert und sortiert werden. Anschließend kann der Baryt aufgearbeitet und vermahlen werden. Die passende Nachbehandlung und neue Mahltechniken ermöglichen die Herstellung von hochreinem Bariumsulfat mit einer engen Teilchengrößenverteilung und einem mittleren Teilchendurchmesser (d50) von bis zu 1,0 µm und einem Top-Cut von ca. 4,0 µm.

Mit den natürlichen Bariumsulfaten „Albawhite 110“ und „Albasoft 110“ werden neue Maßstäbe gesetzt. Beide Produkte stellen eine technisch gleichwertige und zugleich ökologisch überlegene Alternative zu synthetisch hergestellten Bariumsulfaten dar. Da im Vergleich zu synthetischem Bariumsulfat kaum chemische Reaktionen für die Herstellung nötig sind, verbleiben bei natürlichem Bariumsulfat weniger Verunreinigungen durch Fremdionen im Endprodukt, was die elektrische Leitfähigkeit signifikant senkt. Dies hat unter anderem einen positiven Effekt auf die korrosionsschützenden Eigenschaften der natürlichen Baryte in Beschichtungen.

Synthetisches Bariumsulfat

Ziel der synthetischen Herstellung ist es, die Einschlüsse durch Fremdminerale im Baryt vollständig zu entfernen. Da Bariumsulfat

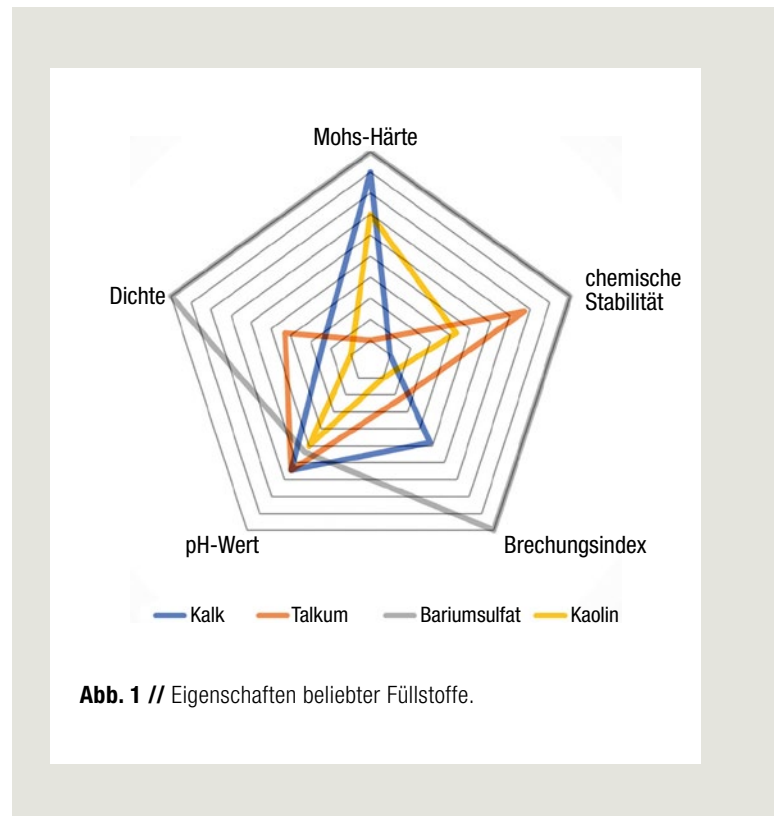


Abb. 1 // Eigenschaften beliebter Füllstoffe.

sehr stabil und reaktionsträge ist, muss es zunächst in eine leichter lösliche Form überführt werden. Hierzu wird es mit Koks zu Bariumsulfid umgesetzt und anschließend mit Natriumsulfat als Bariumsulfat gefällt. Alternativ kann Bariumchlorid verwendet werden, das ebenfalls mit Natriumsulfat gefällt wird.

Die Teilchengrößenverteilung wird über nachgelagerte Mahlprozesse oder über die Kristallisation gesteuert. Blanc Fixe sind etwas heller

Ergebnisse auf einen Blick

- Moderne Mahlprozesse und eine spezifische Nachbehandlung von natürlichem Bariumsulfat bieten eine technisch gleichwertige Alternative zu synthetisch hergestelltem Bariumsulfat.
- Eine Verringerung des CO₂-Fußabdrucks lässt sich durch Austauschen synthetischer Blanc Fixe gegen natürliches Bariumsulfat erreichen.
- Die geringe Leitfähigkeit von natürlichen, nachbehandelten Bariumsulfaten wirkt positiv auf die korrosionsschützenden Eigenschaften im Beschichtungsstoff.
- Synthetischer und natürlicher Schwerspat sind in Helligkeit, Deckvermögen, Teilchenform, Glanz, Rheologie und Korrosionsschutz vergleichbar und können auf eine nahezu identische Teilchengröße aufbereitet werden.

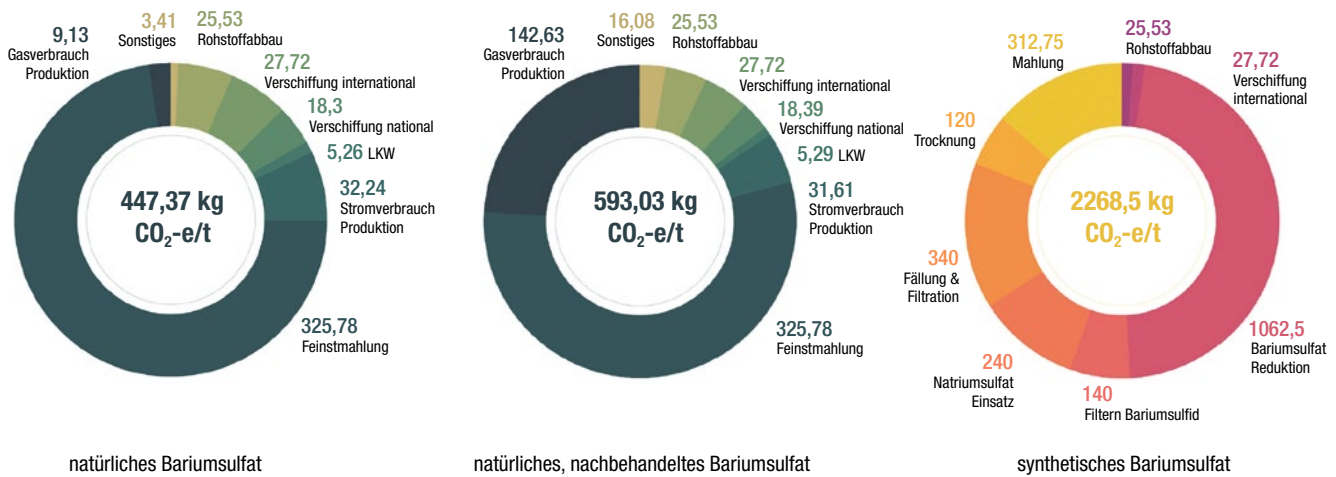


Abb. 2 // Vergleich des CO₂-Fußabdrucks unterschiedlicher Bariumsulfattypen.

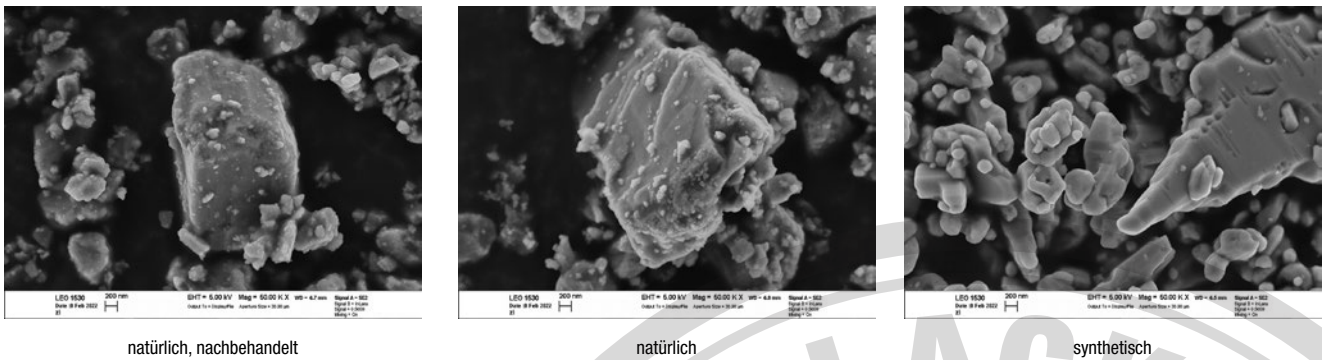


Abb. 3 // Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen unterschiedlicher Bariumsulfattypen.

und erreichen höhere Bariumsulfatgehalte als das natürliche Produkt (Tab. 1). Der deutlich energieintensivere Herstellungsprozess macht sich jedoch negativ im CO₂-Fußabdruck bemerkbar.

CO₂-Fußabdruck

Um die Umweltauswirkungen von Produkten besser sichtbar zu machen, wird der CO₂-Fußabdruck (PCF = Product Carbon Footprint) berechnet. Er liefert eine Betrachtung der CO₂-Emissionen des Produkts von der Förderung des Roherzes in der Mine bis hin zum fertigen Produkt. Der PCF wird in CO₂-Äquivalenten pro Tonne (CO₂-e/t) angegeben und gibt die CO₂-Emis-

sionen in Kilogramm an, die bei der Herstellung von einer Tonne des betrachteten Produkts entstehen. Der PCF wurde nach DIN EN 14044-44 basierend auf Expertenwissen, Literaturwerten und Prozessdaten aus dem Jahr 2019 erstellt.

Im synthetischen Herstellungsprozess wird die vier- bis fünffache Menge an CO₂ emittiert wie bei natürlich aufbereitetem Bariumsulfat (Abb. 2). Blanc Fixe hat einen PCF von ca. 2200kg CO₂-e/t, während ähnlich feine natürliche Bariumsulfate einen Wert von ungefähr 400 bis 600 kg CO₂-e/t aufweisen. Dieser große Unterschied lässt sich hauptsächlich auf die bei Blanc Fixen nötige Reduktion des Spats zu Bariumsulfid zurückführen. Die Art der Nachbehandlung hat einen eher

geringen Einfluss auf die CO₂-Emissionen. So unterscheiden sich unterschiedlich nachbehandelte natürliche Typen nur um etwa 150 kg CO₂-e/t.

Nachhaltigkeit ist heute ein wichtiges Thema für Unternehmen, und der PCF kann bei der Wahl oder beim Austausch von Rohstoffen ein wichtiges Kriterium sein. Somit bieten die natürlichen Bariumsulfat-Typen in Bezug auf den CO₂-Fußabdruck einen deutlichen Vorteil im Vergleich zu den synthetischen Bariumsulfaten.

Teilchenform und Teilchengrößenverteilung

Über Teilchengrößenverteilung und Teilchenform von Füllstoffen lassen sich viele Eigen-

schaften der Beschichtung beeinflussen. Die Form von Baryt ist vor allem durch das natürliche Bruchverhalten und untergeordnet durch das Mahlverfahren geprägt. Bei der synthetischen Herstellung bilden sich tendenziell gleichförmigere Teilchen mit weniger Bruchkanten.

Abb. 3 zeigt Aufnahmen von natürlichem, nachbehandeltem und synthetisch hergestelltem Bariumsulfat. Die Aufnahmen wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie am Karlsruher Institut für Technologie mit einem Rasterelektronenmikroskop, Typ Leo 1530, Firma Zeiss, aufgenommen. Unterschiede in der Form und der Beschaffenheit der Oberfläche beider Typen sind gut erkennbar.

Die raue Struktur der natürlich aufbereiteten Typen unterscheidet sich grundlegend von der glatteren, gleichmäßigeren Oberfläche des synthetischen Bariumsulfats. Anwendungstechnisch haben diese Unterschiede erfahrungsgemäß wenig Einfluss auf die Eigenschaften des Endprodukts.

Abb. 4 zeigt die Teilchengrößenverteilung der Bariumsulfate. In Tab. 1 sind zusätzlich die d50- und d98-Werte der unterschiedlichen Bariumsulfattypen gezeigt.

Helligkeit

Da Bariumsulfat aufgrund seiner hohen Helligkeit genutzt wird, spielt diese eine wichtige Rolle für den Anwender. Die Helligkeit wird über den L*-Wert (im Lab-Farbraum) oder den R_y-Wert bewertet.

Synthetisch hergestelltes Bariumsulfat ist nahezu frei von farbgebenden Verunreinigungen und besitzt einen hohen R_y-Wert. Durch eine geeignete Nachbehandlung kann auch natürliches Bariumsulfat hohe R_y-Werte erreichen. Tab. 1 zeigt die unterschiedlichen R_y-Werte und die Teilchengrößenverteilung (d50) von unterschiedlichen Bariumsulfaten.

Das natürliche, unbehandelte Produkt ist etwas dunkler als das nachbehandelte und das synthetische Produkt. Um Verunreinigungen möglichst vollständig aus dem natürlichen Mineral zu entfernen, müssen die Körner mechanisch zerkleinert werden; der Bergmann spricht hier vom Aufschluss. Je kleiner die Körner sind, desto besser ist der Aufschluss. Mechanische Trennverfahren nach der Dichte oder nach anderen Trennmerkmalen haben jedoch Grenzen in der Selektivität bei sehr kleinen Teilchengrößen.

Die abschließende Mahlung reduziert die Teilchengröße erneut und sorgt für ein helleres Produkt. Je nach Qualität des eingesetzten Rohstoffs ist das Ergebnis schon mit dem bloßen Auge deutlich sichtbar.

Den größten Effekt zeigt das Bleichen des gemahlenen, natürlichen Spates und eine erneute Mahlung. Für derartig nachbehandelte Produkte lässt sich in Bezug auf die Helligkeit

Tab. 1 // Eigenschaften verschiedener Bariumsulfattypen.

Teilchengröße in µm	natürliches Bariumsulfat		synthetisches Bariumsulfat
	unbehandelt	nachbehandelt	
d50	0,99	1,02	0,93
d98	2,95	3,01	2,93
Helligkeit R _y	92,4	95,5	98
Gelbstich	2,2	-0,5	0,4
pH-Wert	7,5	7,3	9,3
Leitfähigkeit in µS/cm	100	40	170

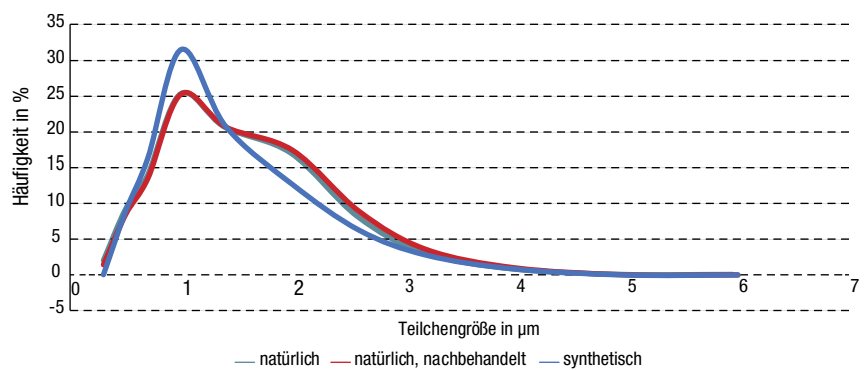


Abb. 4 // Teilchengrößenverteilung der Bariumsulfate.

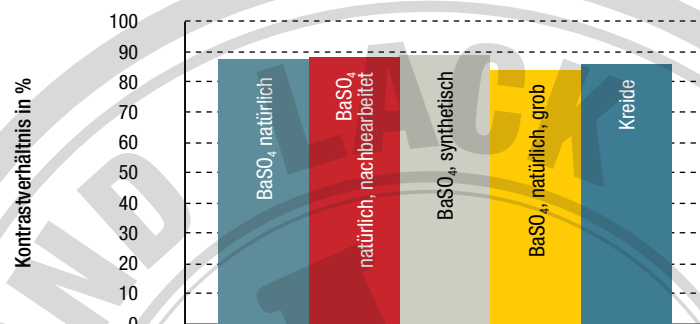


Abb. 5 // Kontrastverhältnisse der geprüften EP-Systeme.

kaum noch ein Unterschied von natürlichem zu synthetischem Bariumsulfat feststellen [Vgl. 3].

Deckvermögen

Ein Lack soll die Oberfläche vor äußeren Einflüssen abschirmen und das Substrat vor Korrosion oder Alterung schützen. Zusätzlich

erfüllt eine Beschichtung diverse funktionelle Aufgaben und soll u. a. die optische Wirkung verändern. Hierfür muss eine Beschichtung den Untergrund möglichst gut überdecken. Letztere Eigenschaft lässt sich über das Deckvermögen quantifizieren. Das Deckvermögen gibt an, wie gut eine Beschichtung Farbunterschiede des Untergrunds überdecken kann.

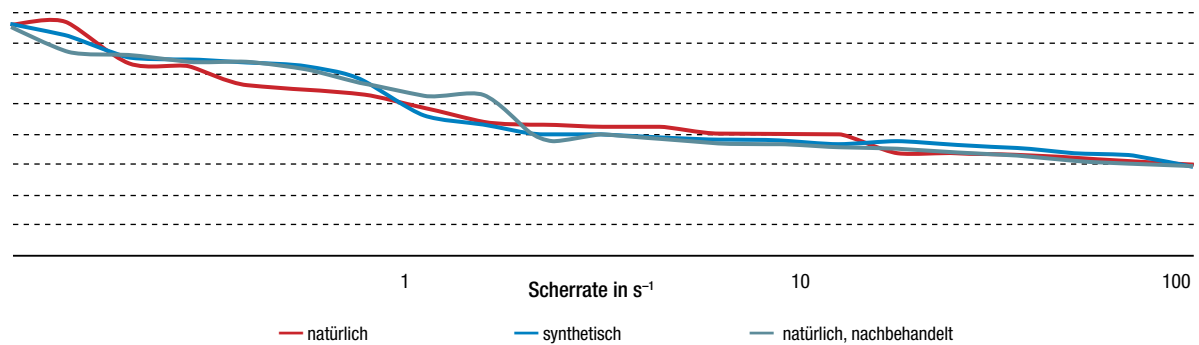


Abb. 6 // Viskositäten von Bariumsulfaten bei unterschiedlicher Scherrate.

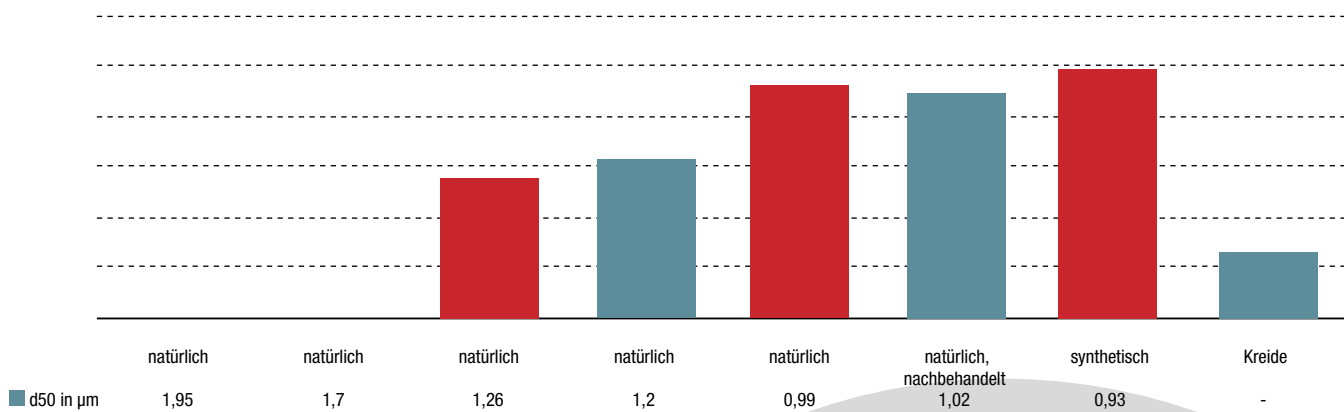


Abb. 7 // Glanz unterschiedlicher Bariumsulfate und Kreide in einer EP-Rezeptur.

Um die verschiedenen Bariumsulfate hinsichtlich ihres Deckvermögens zu vergleichen, wurden alle in ein 2K-EP-System zu gleichen Massenanteilen eingearbeitet und mit einer identischen Schichtdicke von 200 µm auf eine Prüfkarte appliziert. Anschließend konnte das Kontrastverhältnis von schwarzem und weißem Untergrund bestimmt werden. Abb. 5 zeigt die Kontrastverhältnisse der geprüften Typen. Zwischen den Typen gleicher Teilchengröße gibt es nur geringe Unterschiede. Das natürliche, nachbehandelte Bariumsulfat deckt ähnlich gut wie das synthetische Bariumsulfat. Im Vergleich zu Kreide und natürlichem unbehandeltem Bariumsulfat mit einem d50-Wert von ca. 16 µm sind die feinen Typen deutlich effektiver, was die Deckkraft angeht. Dieser Effekt zeigt sich auch in mit Titandioxid pigmentierten Systemen. Mit feinen Bariumsulfattypen lässt sich Titandioxid

in den meisten Rezepturen zu einem großen Teil ersetzen, ohne einen Verlust von Deckkraft in Kauf nehmen zu müssen.

Korrosionsschutz

Eine der wichtigsten Eigenschaften von modernen Beschichtungen ist der Korrosionsschutz. Speziell auf metallischen Substraten muss die Beschichtung die Bildung von Rost effektiv verhindern. Bei der Korrosion von Eisen beispielsweise wird Eisen in Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff oder Säuren zu Eisenoxid umgewandelt. Dieser Prozess ist aus chemischer Sicht die Umkehrreaktion der Eisenherstellung, bei der sehr viel CO₂ emittiert wird. Die Entwicklung von Korrosionsschutzbeschichtungen hat damit auch eine umweltschützende Wirkung, da Ressourcen geschont werden.

Um die Lebensdauer von beschichteten Produkten deutlich zu erhöhen, werden Lacke speziell an die geforderten Bedingungen angepasst und entsprechend formuliert. Es kommen aktive Korrosionsschutzpigmente, Additive oder Pigmente mit Barrierewirkung zum Einsatz. Die meisten Füllstoffe bieten ohne entsprechende Nachbehandlung keine aktive Wirkung zur Verbesserung des Korrosionsschutzes. Sie können jedoch als eine Art Barriere wirken. Der Transport von Wasser oder Sauerstoff wird durch den von den Füllstoffen verlängerten Weg deutlich verlangsamt. Somit verringert sich auch die Korrosionsgeschwindigkeit. Da es sich bei Korrosionsvorgängen um elektrochemische Reaktionen handelt, wird die Korrosionsgeschwindigkeit zusätzlich von der Leitfähigkeit beeinflusst. Je mehr leitfähige Ionen vorhanden sind, desto schneller ist der

Korrosionsprozess. Natürliche Bariumsulfate zeigen in der Leitfähigkeit deutliche Vorteile gegenüber synthetischen Bariumsulfaten. Speziell die nachbehandelten Typen weisen eine niedrige Leitfähigkeit auf, da Fremdsalze sehr sorgfältig entfernt werden und nicht mehr zur Leitfähigkeit beitragen können. Allein durch diese Verringerung der Leitfähigkeit kann die korrosionsschützende Wirkung im Lack verbessert werden. In Tab. 1 sind die Unterschiede in der Leitfähigkeit gelistet [Vgl. 1].

Rheologie

Die Ansprüche an die Rheologie einer flüssigen Beschichtung sind in der Regel stark von der Anwendung abhängig. Im Digitaldruck werden Tinten mit Viskositäten von wenigen Millipascalsekunden verwendet, während bei Anwendungen wie dem Spritzlackieren oder Streichen deutlich höhere Viskositäten gefordert sind.

Da die Viskosität meistens stark abhängig von der Scherrate ist, bei der sie gemessen wird, werden Fließkurven aufgenommen. Diese Diagramme zeigen den Verlauf der Viskosität (oder Schubspannung) gegenüber der Schergeschwindigkeit. Die Schergeschwindigkeit ist für verschiedene Prozesse relevant. Bei der Lagerung beispielsweise treten sehr geringe Schergeschwindigkeiten auf. Beim Fördern und Pumpen betrachtet man die Viskosität bei mittleren Schergeschwindigkeiten und beim Applizieren misst man die Viskosität bei sehr hohen Scherraten [Vgl. 4]. Füllstoffe und Pigmente haben einen großen Einfluss auf die Rheologie einer flüssigen Be-

schichtung oder Suspension. Hauptsächlich spielen die Teilchengrößenverteilung, die Dichte und die Partikelform eine Rolle. Da sich natürliche und synthetische Bariumsulfate weder in Partikelgröße noch in der Teilchengrößenverteilung wesentlich unterscheiden, verhält sich auch die Rheologie sehr ähnlich. In Abb. 6 sind die Viskositäten bei bestimmten Scherraten dargestellt. Mit allen Bariumsulfat-Typen lassen sich gleichwertige, in der Viskosität gut einstellbare Rezepturen formulieren. Alle Bariumsulfate wurden in ein Epoxidharzsystem eingearbeitet und anschließend bei 20 °C bei einer Scherrate von 1 bis 1000 s⁻¹ vermessen.

Glanz

Als Glanz wird ein visueller Eindruck bezeichnet, der entsteht, wenn Licht an der Oberfläche der Beschichtung reflektiert wird. Ist die Oberfläche rau, wird Licht diffus reflektiert und der erhaltene optische Eindruck wird matter. Ist die Oberfläche jedoch glatt und eben, entsteht ein glänzender Eindruck, das Licht wird gerichtet reflektiert. Maßgeblich für den Glanz ist die Oberfläche einer Beschichtung, da hier das Licht auftritt.

Der Glanz wird durch die Pigmentkonzentration, die Teilchengrößenverteilung und den Dispergiergrad im Lack bestimmt. Mit steigender Füllstoff-/Pigmentkonzentration steigt auch die Anzahl an Teilchen, die sich an der Oberfläche zeigen, und der Glanz nimmt ab. Ebenso führt eine schlechte Dispergierung oder eine breite Teilchengrößenverteilung zu einem verringerten Glanz.

Bariumsulfat ist mit einer Dichte von 4,5 g/cm³ sehr schwer und setzt sich bei ungenügender Stabilisierung selten an der Oberfläche ab. Der Glanz wird in Glanzeinheiten angegeben und kann bei unterschiedlichen Betrachtungswinkeln gemessen werden. Abb. 7 zeigt die Glanzwerte der verschiedenen Bariumsulfattypen in einem Epoxidharz-System bei einer Schichtdicke von 150 µm appliziert auf Glas. Zum Vergleich wurden auch natürliche Bariumsulfate mit einem höheren d50-Wert geprüft, um die Abhängigkeit des Glanzes von der Teilchengröße darzustellen [Vgl. 2].

Je kleiner die Teilchengröße ist, desto höher ist der Glanz. Zwischen synthetischem und natürlichem Bariumsulfat lassen sich kaum Unterschiede erkennen. Mit der synthetischen Variante lassen sich etwas glänzendere Lacke formulieren. Dies kann unter anderem auf die engere Teilchengrößenverteilung zurückgeführt werden.

Literatur

- [1] Müller, B.; Poth, U., Lackformulierung und Lackrezeptur, Vincentz, 2017, 14, 35, 44
- [2] Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P., Lehrbuch der Lacktechnologie, Vincentz, 1998, 135, 159, 158-162
- [3] Griebeler, W.-D., Baryt, ein natürlicher, mineralischer Füllstoff, Papierflieger Verlag GmbH, 2015, 59-73
- [4] Mende, S.: Netzsch Kompendium – Zerkleinerung & Charakterisierung von Partikeln, 2014

Kontakt // Lukas.Goetz@baryt.com

Mehr zum Thema!



29 Ergebnisse für Bariumsulfat!
Jetzt testen: www.farbeundlack.de/360

LUKAS GÖTZ

Jahrgang 1988, hat Chemieingenieurswesen an der Hochschule Esslingen studiert. Seit dem Jahr 2021 arbeitet er für die Deutsche Baryt-Industrie, ein Unternehmen der Sachtleben Minerals in Anwendungstechnik und Produktentwicklung von Schwespatprodukten.

