

# Bindemittel vom Feld



Quelle: Deyan Georgiev - stock.adobe.com

**ACRYLATERSATZ** // PFLANZLICHE PROTEINE KÖNNEN ALS BIOBASIERTES BINDEMittel KONVENTIONELL EINGESETZTE ACRYLATE IN DISPERSIONSFARBEN ERSETZEN. DURCH DIE MODIFIKATION VON ERBSEN- UND SOJAPROTEINEN WURDEN TOXIKOLOGISCH UNBEDENKLICHE UND NACHHALTIGE PRODUKTE ENTWICKELT, DIE IN UMFANGREICHEN TESTS IHRE FUNKTIONALITÄT BEWIESEN HABEN.

Daniela Leistl, Gabriele Doer, Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, und Anna Peters, G.E. Habich's Söhne

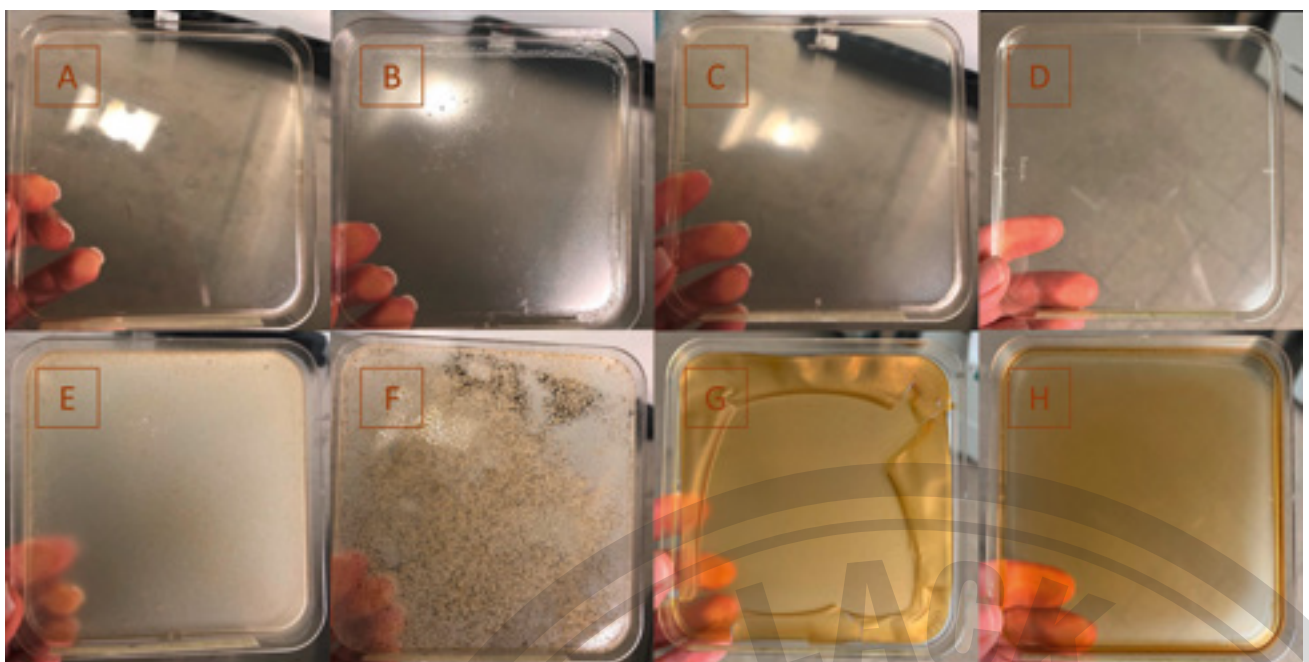
**D**er Einsatz von Proteinen als Bindemittel in Farben und Lacken hat eine lange Geschichte. Schon in der ägyptischen und römischen Kunst wurden pflanzliche Proteine oder Kasein, ein Milchprotein, als Bindemittel für Pigmente in Wandmalereien und anderen künstlerischen Anwendungen eingesetzt. Diese natürlichen Bindemittel boten eine gute Haftung und Stabilität für die Farbpigmente [1].

Im 19. und 20. Jahrhundert wurden pflanzliche Proteine in der Farb- und Lackindustrie zunehmend durch synthetische Polymere, wie Acrylate, ersetzt, da diese kostengünstiger zu produzieren und einfacher zu verarbeiten waren. Darüber hinaus erwiesen sie sich häufig auch als stabiler und somit langlebiger. Die chemische Industrie entwickelte syn-

thetische Bindemittel, die spezifisch auf die Bedürfnisse der modernen Massenproduktion abgestimmt waren [2].

In den letzten Jahren ist das Interesse der Verbraucher und der Industrie an umweltfreundlicheren Farben und Beschichtungen jedoch wieder enorm gestiegen. Auch die Lack- und Druckfarbenindustrie beteiligt sich an der Erreichung der globalen Nachhaltigkeitsziele im Rahmen der Agenda 2030. Hierbei wurde die industrielle Anwendung von nachwachsenden Rohstoffen als ein wesentliches Ziel der Branche definiert [3]. Die Hersteller versuchen durch Weiterentwicklungen kontinuierlich den höheren Anforderungen des Marktes und den immer strengeren rechtlichen Regulierungen gerecht zu werden, indem sie fossile oder toxikologisch bedenkliche Stoffe ersetzen.

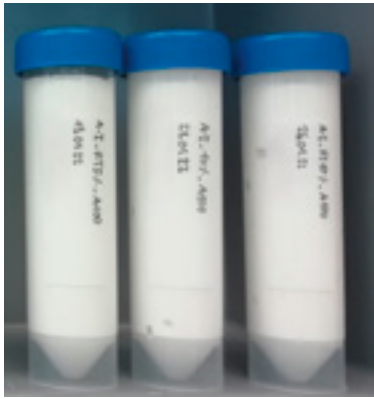
Mit einem Anteil von knapp 30% dominieren wässrige Dispersionsfarben den Markt für Lacke, Farben und Druckfarben in Deutschland [4]. Bei wässrigen Dispersionsfarben handelt es sich um Anstrichmittel, bei



**Abb. 1** // Gießfilme der acht untersuchten Proteinmuster unter Zusatz von 35 Gew.-% Glycerin (bezogen auf den Proteingehalt). A: Sojaprotein-Isolat, B: Sojaprotein-Hydrolysat, C: Erbsenprotein-Isolat, D: Ackerbohnenprotein-Isolat, E: Sonnenblumenprotein-Konzentrat, F: Hanfprotein-Konzentrat, G: Rapsprotein-IEF, H: Rapsprotein-UF.

## Ergebnisse auf einen Blick

- Pflanzliche Proteine können als toxikologisch unbedenkliche und nachhaltige Bindemittel in Dispersionsfarben eingesetzt werden.
- Erbsen- und Sojaproteine haben sich als vielversprechende Ausgangsmaterialien erwiesen.
- Über eine Modifikation der Proteine lassen sich die gewünschten anwendungsspezifischen Eigenschaften gezielt optimieren: Phosphorylierte Proteine zeigen ein großes Potenzial für den Einsatz in Dispersionsfarben.
- Der 50%ige Ersatz konventioneller Acrylate in Dispersionsfarben durch modifizierte Proteine war in einem ersten Up-Scaling ohne Rezepturanpassung problemlos möglich.



**Abb. 2 //** Lagertest der Farbformulierungen für Ackerbohnenproteine: Konventionelles Bindemittel vollständig durch Ackerbohnenprotein ersetzt; Lagerung über ein Jahr bei RT: links: 5 % Ackerbohnenprotein nativ, Mitte: 10 % Ackerbohnenprotein denaturiert, rechts: 10 % Ackerbohnenprotein nativ.



**Abb. 3 //** Herstellung der Dispersionsfarbe: Einstellung des Doughnut-Effekts mit den zur Untersuchung bereitgestellten Proteinbindemittel-Mischungen.



**Abb. 4 //** links: Standardweiß nach dem Nassabrieb-Versuch, Mitte und rechts: Nassabrieb der Dispersionsfarbe bei vollständigem Ersatz der Acrylate durch Erbsenprotein-Isolat.

denen Farbpigmente und Bindemittel in Wasser fein verteilt (dispergiert) sind und die Hauptkomponenten der Farben bilden. Beim Auftragen der Farbe verdunstet das Wasser, wodurch die Bindemittelpartikel zusammenrücken und einen stabilen, durchgehenden Film auf der Oberfläche bilden. Dieser Film hält die Pigmente an Ort und Stelle und sorgt für die Beständigkeit des Anstrichs. Wässrige Dispersionsfarben sind besonders beliebt wegen ihrer einfachen Handhabung, schnellen Trocknung und des geringeren Gehalts an flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs), was sie umweltfreundlicher macht [5].

### Das Potenzial pflanzlicher Proteine

Pflanzliche Proteine sind aufgrund ihrer guten filmbildenden und adhäsiven Eigenschaften potenziell geeignet als nachhaltige und toxi-

kologisch unbedenkliche Bindemittel, um umweltschädliche Acrylate in Dispersionsfarben zu ersetzen. Bislang konnte jedoch noch keine verbraucherfreundliche 1-Eimer-Lösung entwickelt werden, mit der sich eine proteinbasierte Dispersionsfarbe einfach verarbeiten ließe. Bisherige Anwendungslösungen erfordern häufig ein umständliches, aufwendiges und fehleranfälliges Anrühren und Mischen mehrerer Komponenten unmittelbar vor deren Einsatz durch den Endverbraucher.

Um den geänderten Erwartungen der Verbraucher und der Industrie gerecht zu werden, hat sich das Projekt „DisPro“, welches durch das Fraunhofer IVV in Zusammenarbeit mit der Firma Habich's Söhne durchgeführt wurde, zum Ziel gesetzt, ein neuartiges proteinbasiertes Bindemittel zur Anwendung in wässrigen 1K-Dispersionsfarben zu entwickeln. Pflanzliche

Proteine haben aufgrund ihrer funktionellen Eigenschaften, Struktur und Modifizierbarkeit ein sehr großes Potenzial hierfür. In vergangenen Forschungsprojekten wurde die gute Filmbildung von Proteinen bereits nachgewiesen und somit deren Einsatz als Bindemittel grundsätzlich bestätigt [6–8].

Eine Herausforderung bei der Verwendung pflanzlicher Proteine stellt oftmals deren geringe Wasserstabilität dar. In verschiedenen Studien zeigten sich jedoch positive Effekte durch eine Modifikation mittels Phosphorylierung pflanzlicher Proteine [9–12]. Mithilfe von Transglutaminase ließ sich die Wasserbeständigkeit von Proteinfilmen erhöhen. Auch eine Verbesserung der Stabilität und der mechanischen Eigenschaften wurde für eine Reihe unterschiedlicher Proteine aus tierischen und pflanzlichen Quellen beschrieben [z. B. 13–15]. Für den Einsatz von modifizierten Proteinen als Bindemittel lassen sich somit positive Effekte erwarten.

### Von der Pflanze in den Eimer

In einem ersten Schritt erfolgte ein Screening von acht verschiedenen, mehrheitlich kommerziell verfügbaren Proteinpräparaten mit Blick auf Parameter, wie die Proteinlöslichkeit, filmbildende Eigenschaften, Wasserbeständigkeit, Viskosität. Beispielhaft sind in *Abb. 1* Gießfilme aus den acht Proteinpräparaten dargestellt. Sonnenblumen (E)- und Hanfprotein (F)-Konzentrat ergaben keine einheitlich geschlossenen Filme. Zudem waren die Filme sehr spröde und konnten nicht aus der Petrischale gelöst werden. Die Rapsproteine (G, H) bildeten zwar einheitliche Filme, jedoch waren diese ebenfalls sehr spröde. Für die Soja (A, B)-, Erbsen (C)- und Ackerbohnen (D)-Proteinpräparate wurden dagegen einheitliche und flexible Filme erhalten, die sich aus den Petrischalen herauslösen ließen.

Auf Grundlage der Ergebnisse des Screenings wurden Soja-, Erbsen- und Ackerbohnenproteine für erste Anwendungstests in der Dispersionsfarbe ausgewählt. Dabei wurde das konventionelle Bindemittel in der Dispersionsfarbe zu 25 %, 50 %, 75 % und 100 % durch die Proteinpräparate ersetzt. Die Einarbeitung der Proteine in die Dispersionsfarbe war problemlos möglich. Die Lagerstabilität der Farbformulierungen wurde über einen Zeitraum von 12 Monaten bei Raumtemperatur untersucht. Alle Proben waren nach 12 Monaten noch stabil und zeigten bis zu einem 75 %igen Ersatz des konventionellen Bindemittels durch die Proteinpräparate keine Veränderungen. Bei vollständigem Ersatz des Bindemittels war im Falle von Soja- und Erbsenprotein nach drei Monaten eine leichte Wasserabscheidung (< 1 %) zu beobachten, die jedoch in den folgenden neun Monaten nicht zunahm. Die Farbformulierungen mit Ackerbohnenprotein waren auch bei

vollständigem Ersatz des konventionellen Bindemittels stabil (Abb. 2). Basierend auf diesen Erkenntnissen erfolgten weitere anwendungsorientierte Versuche. Hierzu wurden zunächst Standard-Dispersionsfarben mit und ohne Austausch des konventionellen Bindemittelsystems durch pflanzliche Proteinprodukte hergestellt (Abb. 3).

Anschließend wurden u. a. die Wasserbeständigkeit und die Nassabriebklasse (Abb. 4 und 5), die Entwicklung des pH-Werts, der Dichte und der Viskosität über eine Lagerdauer von mehreren Monaten untersucht und Kompatibilitätstests mit anderen Bestandteilen der Dispersionsfarbe durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass vor allem die Haftung der Proteine verbessert werden musste. Die Nassabriebklasse wurde mit steigender Proteinkonzentration immer schlechter, und der Farbauftrag bröckelte nach dem Trocknen von der Prüfkarte ab. Um die technofunktionellen Eigenschaften der Proteine hinsichtlich ihrer Anwendung als Bindemittel zu optimieren, wurden Erbsen- und Sojaproteinisolat über verschiedene physikalische, chemische und enzymatische Methoden modifiziert. Die Modifikate wurden analog zu den acht Proteinpräparaten aus dem Screening analytisch bewertet. Auch der kombinierte Einsatz verschiedener Modifikate wurde untersucht. Aufgrund der eingeschränkteren Verfügbarkeit und des höheren Rohstoffpreises wurden Ackerbohnenproteine nicht in modifizierter Form weiter getestet. Vor allem die phosphorylierten Proteinpräparate sowie ein hitzebehandeltes Erbsenprotein zeigten die vielversprechendsten Eigenschaften mit Blick auf die Anwendung in einer Dispersionsfarbe. Insbesondere Nassabriebklasse und Wasserbeständigkeit konnten durch die Modifikation der Proteine deutlich verbessert werden (Abb. 5). Ergänzend wurde auch der Einfluss verschiedener sekundärer Pflanzenstoffe (SPS) auf die Bindemittelqualitäten der Proteine untersucht. Ihre Bioaktivität zählt zu den wesentlichen Eigenschaften vieler SPS. So sind viele Verbindungen antimikrobiell, antioxidativ oder wirken antifungizid. Darüber hinaus wurde für einige Verbindungen eine Absorption im UV-Bereich sowie eine reduzierende Wirkung beschrieben [16]. Diese vielfältigen Eigenschaften machen SPS auch für wässrige Farbsysteme interessant. Durch Quervernetzung oder Wechselwirkung der SPS mit den Proteinen kann u.U. die Ausbildung eines homogenen Films gefördert werden. Ein Screening von acht verschiedenen SPS sowie eines Rieslingextrakts, die mit unterschiedlichen Proteinprodukten kombiniert wurden, deutete jedoch nicht auf signifikante Verbesserungen der bislang untersuchten Produkteigenschaften hin, z. B. der Filmbildungseigenschaften und der Wasserstabilität. Ausgewählte Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Es könnte dennoch sein, dass der Zusatz von SPS sich positiv auf die mikrobielle Stabilität der Dispersionsfarben auswirkt und durch ihren Zusatz eine Reduktion von Bioziden in der finalen Formulierung möglich ist. Dies wird im weiteren Verlauf der Produktentwicklung noch eingehender geprüft werden.

**Keine Rezepturanpassung nötig**

Vor dem ersten Up-Scaling wurden sechs Richtrezepturen hergestellt und in der Qualitätssicherungsabteilung der Firma Habich's Söhne nach den internen Prüfvorschriften für Dispersionsfarben getestet. Die Prüfungen umfassen u. a. die Parameter Viskosität, pH-Wert, Dichte, farbmessige Messungen, visuelle Bewertungen der Aufstriche und Untersuchungen auf mikrobiellen Befall.

Die in Tab. 2 zusammengefassten Proteinbindemittelmischungen wurden bei der Herstellung der Richtrezepturen verwendet. Als Grundrezeptur diente das Standardweiß „Weiß 514 S neu“. Nach einer qualitativen Ergebnisbewertung wurden die Mischungen 4 und 5 für das Up-Scaling ausgewählt. Es zeigte sich, dass der 50%ige Ersatz der konventionellen Acrylate durch diese Proteinprodukte ohne Rezepturanpassung problemlos möglich war. Die erhaltenen Dispersionsfarben waren (mikrobiell) stabil und in ihren Eigenschaften der konventionellen Dispersionsfarbe vergleichbar (Abb. 6).

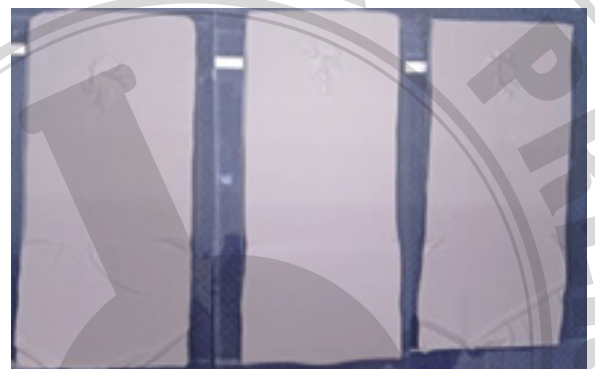
**Tab. 1 //** Quervernetzung verschiedener Proteinmodifikate mit verschiedenen sekundären Pflanzenstoffen. Einfluss auf Farbgebung und Filmbildungseigenschaften der Proteinfilme.

Proteinmodifikat	Sekundärer Pflanzenstoff	Farbe	ΔE <sup>1</sup>	Gesamtpunktzahl Filmbildung
phosphoryliertes Erbsenprotein	ohne		18,552	11
	Benzoessäure		25,241	6
	Rutin		56,209	8
	Gallussäure		45,621	8
	Quercetin		53,285	8
	Ascorbinsäure		25,452	9
	Vanillin		34,766	8
hydrolysiertes Erbsenprotein	ohne		19,937	12
	Benzoessäure		15,820	12
	Rutin		53,425	9
	Gallussäure		45,227	9
	Quercetin		53,417	9
	Ascorbinsäure		19,086	12
	Vanillin		28,216	12

<sup>1</sup> Der L\*a\*b\*- Wert gibt an, ob es sich optisch um einen anderen Farbton handelt oder ob die Unterscheide optisch zu vernachlässigen sind und nicht feststellbar wären. Laut Wang et al. [17] handelt es sich um unterschiedliche Farben, wenn ΔE > 12. Bei Wertunterschieden von 6 < ΔE < 12 handelt es sich um stark zu erkennende Unterschiede der gleichen Farbe.

**Tab. 2 //** Proteinbindemittelmischungen für die Herstellung der Richtrezepturen.

Mischung	Proteinbindemittel	Standardbindemittel
1	25 % Soja phosphoryliert	75 % Standardbindemittel
2	50 % Soja phosphoryliert	50 % Standardbindemittel
3	25 % Erbse phosphoryliert	75 % Standardbindemittel
4	50 % Erbse phosphoryliert	50 % Standardbindemittel
5	25 % (Erbse denaturiert + 30 % Glycerin)	75 % Standardbindemittel
6	50 % (Erbse denaturiert + 30 % Glycerin)	50 % Standardbindemittel



**Abb. 5 //** Wasserbeständigkeit einer konventionellen Dispersionsfarbe (Mitte) im Vergleich zu zwei proteinbasierten Dispersionsfarben (links und rechts) im Tröpfchentest (oberer Teil der Glasplatte) sowie Wasserbadtest (unterer Teil der Glasplatte). Im Tröpfchentest sind keine Unterschiede zwischen Referenz und proteinbasierter Farbe erkennbar. Im Wasserbadtest haften die proteinbasierten Farbdispersionen etwas schlechter als die Referenz.



**Abb. 6** // Wasserbeständigkeit der konventionellen Dispersionsfarbe (links) im Vergleich zu einer proteinbasierten Dispersionsfarbe, in der das Standardbindemittel zu 50 % durch phosphoryliertes Erbsenprotein ersetzt wurde (rechts). Es sind keine Unterschiede zwischen Referenz und proteinbasierter Farbe zu erkennen.

In der weiteren Zusammenarbeit soll auch der vollständige Ersatz der Acrylate durch die Proteinmuster untersucht werden. Aufgrund der sehr vielversprechenden Forschungsergebnisse mit Blick auf die modifizierten Proteinprodukte wurden außerdem bereits zwei weitere Projekte angestoßen, welche sich mit der Entwicklung von pflanzlichen Proteinprodukten für die Holz-/Möbel- und Wellpappen- sowie für die Waschmittelindustrie befassen.

**Kontakt** // [daniela.leistl@ivv.fraunhofer.de](mailto:daniela.leistl@ivv.fraunhofer.de)

#### Literatur

- [1] Derksen, J.T.P., Cuperus, F.P., Kolster, P., Paints and coatings from renewable resources, *Industrial Crops and Products* 1995, 3(4), 225–236, doi: 10.1016/0926-6690(94)00039-2.
- [2] Learner, T., A review of synthetic binding media in twentieth-century paints, *The Conservator* 2000, 24(1), 96–103, doi: 10.1080/01410096.2000.9995156
- [3] Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e.V., 17 Ziele für nachhaltige Entwicklung, <https://www.wirsindfarbe.de/themen/nachhaltigkeit-und-ressourcen/17-ziele-fuer-nachhaltige-entwicklung>, zuletzt aufgerufen am 26.07.2024
- [4] Die deutsche Lack- und Druckfarbenindustrie in Zahlen 2021, Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e.V., Frankfurt am Main, 2021, 2022-08\_VdL\_Wirtschaftsbericht\_2021.pdf ([wirsindfarbe.de](https://www.wirsindfarbe.de)), zuletzt aufgerufen am 09.09.2024
- [5] Löffert Kunststoffe GmbH Altenkirchen, Dispersionsfarbe, <https://www.loeffert-kunststoffe.de/lexikon/dispersionsfarbe/>, zuletzt aufgerufen am 08.10.2024
- [6] Fraunhofer IVV, TeFuProt 1: Innovationsallianz technofunktionelle Proteine, Förderprojekt BMBF, 2014 - 2017
- [7] Fraunhofer IVV, TeFuProt 2: Technofunktionelle Proteine, Förderprojekt BMBF, Dez. 2017-Nov. 2020
- [8] Fraunhofer IVV, ProTann: Proteinbasierte UV-Schutz-Beschichtung für Hölzer, Förderprojekt ZIM des BMWK, FKZ: 16KN054026, Sep. 2021-Aug. 2024
- [9] Guo, Y., Liu, C., Ma, Y., Shen, L., Gong, Q., Hu, Z., Wang, Z., Liu, X., Guo, Z., Zhou, L., Study on the Structure, Function, and Interface Characteristics of Soybean Protein Isolate by Industrial Phosphorylation, *Foods* 2023, 12, 1108, doi:10.3390/foods12051108
- [10] Zhu, D., Damodaran, S., Chemical Phosphorylation Improves the Moisture Resistance of Soy Flour-based Wood Adhesive, *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 131, 40451, doi: 10.1002/app.40451
- [11] Wang X.B., Chi Y.J., Microwave-assisted phosphorylation of soybean protein isolates and their physicochemical properties, *Czech J. Food Sci.* 2012, 30, 99–107, doi:10.17221/91/2011-CJFS
- [12] Hu, Y., Du, L., Sun, Y., Zhou, C., Pan, D., Recent developments in phosphorylation modification on food proteins: Structure characterization, site identification and function, *Food Hydrocolloids* 2023, 137, doi:10.1016/j.foodhyd.2022.108390

- [13] Wu X., Liu Y., A. Liu, Wang, W., Improved thermal-stability and mechanical properties of type I collagen by crosslinking with casein, keratin and soy protein isolate using transglutaminase, *Int. J. Biol. Macromol.* 2017, 98, 292–301, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.01.127
- [14] Masamba, K., Li, Y., Hategekimana, J., Zehadi, M., Ma, J., Zhong, F., Evaluation of mechanical and water barrier properties of transglutaminase cross-linked zein films incorporated with oleic acid, *Int. J. Food Sci. Technol.* 2016, 51(5), 1159–1167, doi: 10.1111/ijfs.13069
- [15] Giosafatto, C.V.L., Fusco, A., Al-Asmar, A., Mariniello, L., Microbial Transglutaminase as a Tool to Improve the Features of Hydrocolloid-Based Bioplastics, *Int. J. Mol. Sci.* 2020, 21(10), doi: 10.3390/ijms21103656
- [16] Watzl, B., Leitzmann, C., *Bioaktive Substanzen in Lebensmitteln*, Georg Thieme Verlag, 2005
- [17] Wang, S., Lin, T., Man, G., Li, H., Zhao, L., Wu, J., Liao, W., Effects of Anti-browning Combinations of Ascorbic Acid, Citric Acid, Nitrogen and Carbon Dioxide on the Quality of Banana Smoothies, *Food Bioprocess Technol.* 2014, 7, 161–173, doi: 10.1007/s11947-013-1107-7

#### DR. DANIELA LEISTL

geb. 1980, studierte an der TU Dortmund Bioingenieurwesen. Anschließend war sie wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer IVV in der Abteilung Verfahrensentwicklung pflanzliche Rohstoffe, wo sie im Bereich Enzymatische Prozesse zur Pflanzenölraffination promovierte. Seit vier Jahren ist sie am Fraunhofer IVV als Geschäftsfeldmanagerin für den Bereich Recycling und Umwelt tätig.



#### DR. GABRIELE DOER

geb. 1987, studierte Lebensmittelchemie an der Universität Würzburg. Seit 2011 ist sie Wissenschaftlerin am Fraunhofer IVV in der Abteilung Verfahrensentwicklung pflanzliche Rohstoffe. Ihr Tätigkeitsschwerpunkt ist die Extraktion, Modifikation und funktionelle Charakterisierung pflanzlicher Roh- und Reststoffe für den Einsatz in technischen Produkten.



#### ANNA PETERS

geb. 1983, studierte nach einer CTA-Ausbildung und einiger beruflicher Erfahrung in der chemischen Industrie an der Georg-August-Universität Göttingen Chemie. Seit dem Abschluss ist sie über zehn Jahre in der chemischen Industrie tätig. Seit 2016 arbeitet sie bei G.E. Habich's Söhne in der Forschungs- und Entwicklungsabteilung und Produktsicherheit. Sie beschäftigt sich mit der regulatorischen Kontrolle der Rohstoffe und der Sicherstellung der Umsetzung neuer Anforderungen der produzierten Produkte.



Mehr zum Thema!



114 Ergebnisse für biobasierte Bindemittel!  
Jetzt testen: [www.farbeundlack.de/360](http://www.farbeundlack.de/360)