

steigt der Salzsäuregehalt der Dampfphase schneller und erreicht schon bei einer 42%igen Säure 100% HCl. Die eigenen Versuche ergaben jedoch, daß der Dampf der 42%igen Säure 97,9% HCl und 2,1% H<sub>2</sub>O enthält. Erst weit höher konzentrierte Säuren mit über

62,7% HCl-Gehalt stehen mit 100%igem Dampf im Gleichgewicht.

Übereinstimmend mit früheren Arbeiten wurde der eutektische Punkt bei einer Temperatur von 110° entsprechend einer 20,17%igen Salzsäure gefunden.

[A. 115.]

## Über Farbpasten.

Von Dr.-Ing. W. DROSTE, I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen, Materialprüfungsamt.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Frankfurt a. M. am 13. Juni 1930.

(Engeg. 4. August 1930.)

(Fortsetzung aus Heft 46, S. 1006.)

### Verbesserung schlechter Pasten durch Zusätze.

Für die Anreibbarkeit der Pasten spielen die Farbkörper eine größere Rolle als die Bindemittel. Treffen

einem solchen Material eine Paste mit der Zähigkeit 180 cm g/cm<sup>3</sup> herzustellen, ist ein so großer Ölgehalt erforderlich, daß die Pasten für viele Zwecke unbrauchbar werden. Auch ist der Arbeitsaufwand zur Herstellung sehr groß. Man versucht, solche Pasten durch Zusätze zu verbessern, die die Benetzbarkeit durch die Öle erhöhen sollen, wie z. B. Standöl, Aluminiumstearat oder Fettsäuren (Jolly<sup>14</sup>).

Standölzusatz bewirkt bei guten Materialien eine übermäßige Verlängerung des Fadenziehens (mehr als 40 mm), Vergrößerung der elastischen Eigenschaften, keine Herabsetzung der Zähigkeit und keine Verbesse-

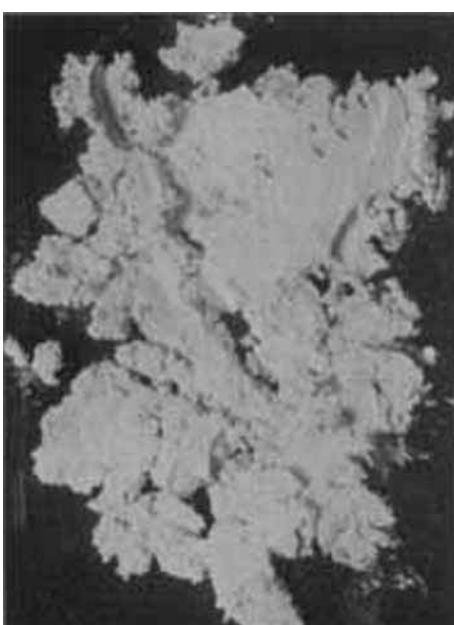


Abb. 8.

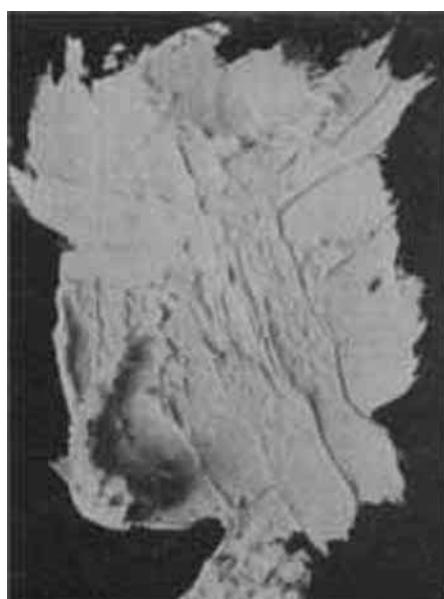


Abb. 9.

bei beiden ungünstige Umstände zusammen, so erhält man bröcklige Pasten, wie sie Abb. 8 zeigt. Um aus



Abb. 10.

zung der Anreibbarkeit. Bei schlechten Pasteneigenschaften erfolgt zwar eine merkliche Verbesserung des Zusammenhalts, die Zähigkeit wird aber nur wenig vermindert. Auf Abb. 9 ist die Wirkung eines 10%igen Standölzusatzes zu einer Paste wiedergegeben, die mit den gleichen Rohstoffen hergestellt wurde wie die in der vorigen Abbildung gezeigte Paste.

Zusatz von Aluminiumstearat bewirkt, wie aus Abb. 10 ersichtlich ist, ebenfalls eine Verbesserung des Zusammenhalts der Paste, ohne daß dabei eine Verbesserung der Anreibbarkeit und eine Zähigkeitsabnahme eintreten. Die Fadenlänge wird durch Aluminiumstearat dagegen nicht beeinflußt.

<sup>14</sup>) Farbe u. Lack 34, 40 u. 65 [1929].

Größere Wirkung haben Zusätze von Leinölsäuren (Abb. 11). Pasten aus schlechten Materialien bekommen einen glatten Zusammenhang, allerdings wird das Fadenziehen in vielen Fällen um einen geringen Betrag

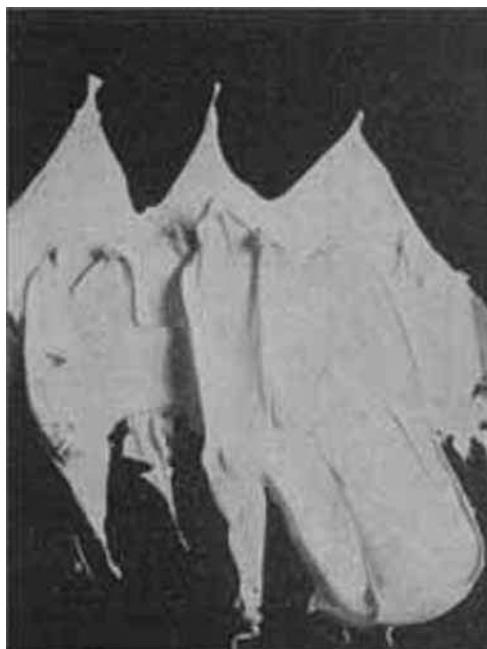


Abb. 11.

verkleinert, dagegen wird die Zähigkeit erhöht, während eine Verbesserung der Anreibbarkeit nicht stattfindet. In Abb. 12 ist die Abhängigkeit der Zähigkeit verschiedener Pasten vom Säuregehalt des Leinöls wiedergegeben. Mit steigendem Säuregehalt steigt die Zähigkeit, bei der Zinkweißpaste (Kurve 3) mehr als bei dem

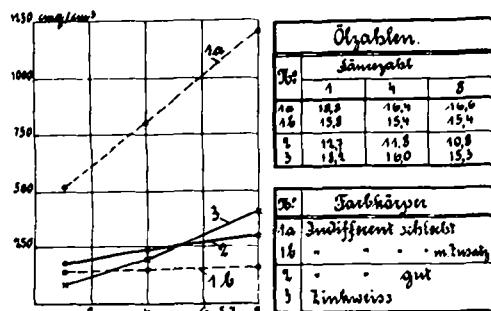


Abb. 12.

indifferenten Farbkörper mit guten Eigenschaften (Kurve 2). Auch hier steht die Zähigkeit in keinem Zusammenhang mit der Ölzahl, denn diese sinkt im Gegensatz zur Zähigkeit mit steigendem Säuregehalt. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Williamson<sup>10</sup>) bei den Viscositätsbestimmungen verdünnter Pasten gemacht. Im Gegensatz zu den Williamson'schen Untersuchungen machen die vorliegenden Befunde wahrscheinlich, daß durch Erhöhung der Säurezahl nicht das Benetzungsvermögen des Leinöls verbessert wird, sondern andere Eigenschaften bedingt werden, auf die noch eingegangen werden soll. Das beim Zinkweiß durch die Erhöhung der Säurezahl hervorgerufene Ansteigen der Zähigkeit kann nicht vollständig durch Seifenbildung erklärt werden, denn auch die Zähigkeit des schlechten indifferenten Farbkörpers (Kurve 1a) steigt mit der Säurezahl. Man muß daraus schließen, daß der Säurezusatz eine Herabsetzung des

Benetzungsvermögens bewirkt. Wird dem zum Anreiben verwandten Leinöl ein Stoff zugesetzt, der das Benetzungsvermögen in erheblichem Maße erhöht, so sinken die Zähigkeiten ganz beträchtlich, wie der Vergleich der Kurven 1a und 1b zeigt, die Säurezahl bleibt hier praktisch ohne Einfluß.

Die in diesem Beispiel angewandte Vergrößerung des Benetzungsvermögens ist durch einen neuen, in Leverkusen gefundenen und im folgenden als „Benetzer“ bezeichneten Stoff erzielt worden, der, in der Menge von nur 0,5% dem Leinöl zugesetzt, dessen Anreibeeigenschaften außerordentlich verbessert, ohne dabei seine sonstigen Eigenschaften merklich zu verändern. In Abb. 13 ist die Wirkung des Benetzerzusatzes bei der



Abb. 13.

in Abb. 8 gezeigten schlechten Paste wiedergegeben. Dieser Zusatz wandelte die schlechte Paste vollständig in eine mit guten Eigenschaften um, welches Ziel mit Hilfe der anderen Zusätze immer nur für Einzeleigenschaften erreicht werden konnte.

In der Zahlentafel 4 sind die Zähigkeiten gleich hergestellter Pasten mit und ohne Benetzerzusatz miteinander verglichen worden. Bei gleichem Ölgehalt sinkt die Zähigkeit beträchtlich, nur beim Zinkweiß ist die Differenz geringer. Infolgedessen kann man beim An-

gutes Öl Nr. 1				
Farbkörper	Ölgehalt %	Zähigkeit ohne mit %	Δ %	Δ
Bleweiß	11	65	40	49
Lithopone	15	172	85	51
Zinkweiß	27	256	124	12
Titanweiß	21	194	63	49
Kreide	23	77	48	38
Mennige	7,5	235	145	38
Bisenrot	23	242	146	40

Zahlentafel 4.

1. gutes Öl				
Eigenschaft des Farbkörpers	Ölgehalt %	Zähigkeit ohne mit %	Δ %	Δ
a) gut	15	165	111	48
b) schlecht	17	208	111	47

2. schlechtes Öl				
Eigenschaft des Farbkörpers	Ölgehalt %	Zähigkeit ohne mit %	Δ %	Δ
a) gut	15	115	75	35
b) schlecht	17	1300	101	92

Zahlentafel 5.

reiben von Pasten durch die Verwendung des Benetzers zu Ölersparnissen gelangen. Der Hauptvorteil des Benetzers liegt darin, daß aus Materialien mit schlechten Anreibeeigenschaften einwandfreie Farbpasten und Anstrichfarben bei gleichzeitiger Arbeitsersparnis während des Anreibens angefertigt werden können. In der Zahlentafel 5 sind die durch Benutzerzusatz erzielten Verbesserungen der Zähigkeit bei Verwendung von guten und schlechten Materialien wiedergegeben. Die durch Benutzerzusatz beim Anreiben schlechter Materialien zu erzielende Arbeitsersparnis ist aus dem Vergleich der Kurven 1 und 2, Abb. 5, ersichtlich.

Die günstige Wirkung des Benetzers macht sich auch noch bei Pasten mit höherem Ölzusatz bemerkbar und auch dann wieder am meisten, wenn das Leinöl sich ohne Zusatz schlecht zur Pastenherstellung eignet, wie Abb. 14 zeigt. Bei gutem Leinöl ist die Wirkung des Benetzers gering, bei schlechtem Leinöl dagegen bis zu 30% Ölgehalt (Streichbarkeit) beträchtlich.

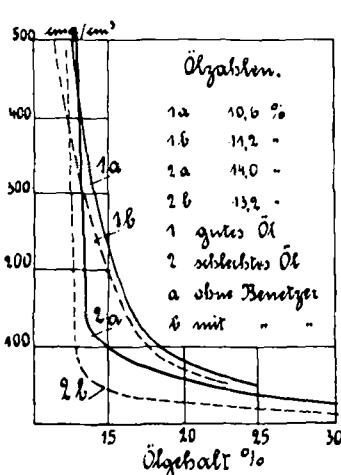


Abb. 14.

Ölart.	Ölgehalt%	Zähigkeit	Δ%
" schlechtes Farbkörper			
gutes Öl Nr. 1.	17,3	208	-
- - + Benutzer	17,3	111	47
90% - - + 10% Standöl	17,3	208	0
80 - - - + 10 -	17,3	157	24
70 - - - + Benutzer	17,3	90	57
" guter Farbkörper			
schlechtes Öl Nr. 2	17,3	1300	-
- - + Benutzer	17,3	97	93
90% - - + 10% Standöl	17,3	482	63
99 - - - + 1% Öl-stearat	17,3	422	69

Zahlentafel 6.

In der Zahlentafel 6 sind Zähigkeitsänderungen, die durch verschiedene Zusätze bewirkt werden, miteinander verglichen. Der Benutzer zeigt in allen Fällen die größte Wirksamkeit.

#### Erklärung der Wirkungsweise der Zusätze.

Das unterschiedliche Verhalten verschiedener Farbkörper und Leinöle findet durch das unterschiedliche Oberflächenverhalten seine Erklärung. Hierfür werden sowohl die chemischen Eigenschaften wie auch die Korngrößenverteilung, Strukturverhältnisse u. a. m. maßgebend sein. Am nächstliegenden ist, die verschiedene Benetzungsfähigkeit auf Unterschiede in der Oberflächenspannung zurückzuführen. Nun hat Gardner<sup>10</sup>) gezeigt, daß die Oberflächenspannung Bindemittel/Luft bei den verschiedensten Leinölen gleich ist, während die Grenzflächenspannungen Bindemittel/Wasser Unterschiede aufweisen. Da an allen festen Oberflächen dünne Feuchtigkeitshäutchen sitzen, ist es wahrscheinlich, daß der Anreibeprozess durch die zur Benetzung und Durchdringung dieser Feuchtigkeitsschichten aufzuwendende Arbeit beeinflußt wird. Dabei werden aber auch noch die Spannungen an den Grenzflächen fest/Bindemittel und fest/Wasser mitwirken.

Die leicht auszuführende Bestimmung der Grenzflächenspannung Bindemittel/Wasser ermöglicht die Feststellung der unterschiedlichen Benetzungeigenschaften der Bindemittel. In der Zahlentafel 7 sind die Grenzflächenspannungen, Oberflächenspannungen und

Viscositäten eines Leinöls mit verschiedenen Mengen Benutzerzusatz angegeben. Während sich die Oberflächenspannung nur bei den höchsten Zusammensetzungen um einen geringen Betrag ändert, sinkt die Grenzflächenspannung bereits nach einem Benutzerzusatz von nur 0,1% und nimmt bei etwa 0,5% den niedrigsten Wert an. Diese Ergebnisse stimmen gut mit dem beim Anreiben beobachteten Verhalten überein, der Zusatz von 0,5% Benutzer ergibt nicht nur die kleinste Grenzflächenspannung, sondern zeigt auch beim praktischen Versuch das günstigste Verhalten.

Die Grenzflächenspannung kann aber nicht allein die Eignung für Pastenanreibungen bestimmen, denn wie die Zahlentafel 8 zeigt, hat das gute Leinöl 1 eine größere Grenzflächenspannung als das schlechte Leinöl 2. Ferner ergibt ein Zusatz von Standöl in beiden Fällen eine Erhöhung, während Zusatz von Aluminiumstearat bei Leinöl 1 eine Verminderung, bei Leinöl 2 eine Erhöhung der Grenzflächenspannung herbeiführt.

Zusatz	Spannungs-	Oberflä-	Viskosi-
Benutzer	an-	spannung	zität
	Dyn/cm	Dyn/cm	°6 90°
0	90	32	6,5
0,1	9	32	6,5
0,25	8	32	6,5
0,5	6	32	6,5
0,75	6	32	6,9
1,0	6	32	7,0
2,0	6	31	7,4
5,0	1,5	29	8,1

Zahlentafel 7.

Bindemittel	Benutzerzusatz
obne	mit
Benzol	34,6
Lackbenzin	53
Leinöl 1 d. 2.5	19,5
90% Leinöl + 10% Standöl	30,5
80% " + 10 -	37
99% " + 1% Öl-stearat	17,5
halböl aus Leinöl 1	44
Leinöl 2 d. 2.1	9,2
90% Leinöl + 10% Standöl	14,5
99% " + 1% Öl-stearat	11
Leinöl 2 d. 2.4	12,5
" " " " 8	12,5
halböl aus Leinöl 2	9

Zahlentafel 8.

Auffallend ist ferner, daß Zusatz von Lackbenzin bei Leinöl 1 eine starke Erhöhung, bei Leinöl 2 dagegen eine geringe Verminderung der Grenzflächenspannung bewirkt. Zusatz von Benutzer führt in allen Fällen zu einer ganz beträchtlichen Verminderung der Grenzflächenspannungen.

Der Zusatz von Fettsäuren zum Öl zieht, wie auch Gardner<sup>17)</sup> beschrieben hat, eine Herabsetzung der Grenzflächenspannung nach sich (Bubanović<sup>18)</sup>). Dieses Verhalten konnte im allgemeinen bestätigt werden. Es scheint aber, als wenn durch die Vorbehandlung, insbesondere die Entsäuerung des Leinöls, Veränderungen bewirkt werden können, die zu einer Abweichung von dem bekannten Verhalten führen. So zeigt z. B. das als schlecht bezeichnete Leinöl 2, welches mit einer Säurezahl 1 aus dem Handel bezogen wurde, eine Zunahme der Grenzflächenspannung mit steigendem Fettsäurezusatz (Abb. 15, Kurve 2). In den Kurven 1, 3 bis 5 sind die Grenzflächenspannungsände-

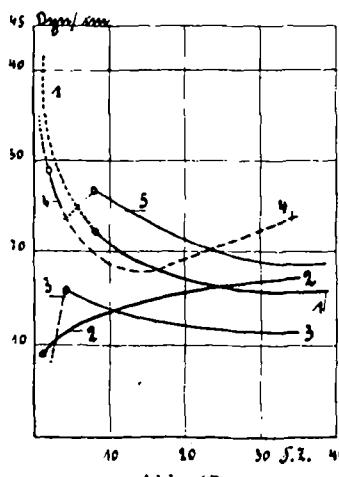


Abb. 15.

<sup>10</sup> l. c. S. 171.<sup>17</sup> l. c. S. 173.<sup>18</sup> Freundlich, Kapillarchemie, S. 120. 3. Auflage. (Akadem. Verl.-Gesellsch., Leipzig 1928.)

rungen weiterer Leinöle bei verschiedenem Säuregehalt wiedergegeben. Bei 3 und 5 macht sich die Entsäuerung (punktierte Linie) durch ein Fallen der Grenzflächenspannung bemerkbar, während sich 1 und 4 regelmäßig verhalten. Aus dem Verlauf der Kurven in diesem Bilde ist ferner zu ersehen, welche unterschiedlichen Benetzungseigenschaften bei den handelsüblichen Leinölen auftreten können.

Um die verschiedenen Konsistenz-eigenschaften der Anreibungen von Farbkörpern und Bindemitteln eindeutig erklären zu können, fehlen heute noch die experimentellen Unterlagen, so daß man sich hier zunächst durch Aufstellen von Arbeitshypothesen weiterhelfen muß. Green<sup>19)</sup> hat eine Theorie aufgestellt, die in gewissem Umfang den in diesen Untersuchungen beobachteten Erscheinungen gerecht wird. Er bezeichnet die kurze ungeschmeidige Beschaffenheitsform von Farbanreibungen als „plastischen“ Zustand, den er sich durch Ausflockung entstanden denkt. Hierbei wird unter Ausflockung eine Aggregation von Farbkörperteilchen im Bindemittel verstanden im Gegensatz zu einer Zusammenballung der Farbkörperteilchen, die infolge schlechter Dispergierung beim Anreiben nicht beseitigt wurde.

Im Gegensatz zu dem plastischen Zustand steht der von Davidsohn<sup>20)</sup> als „kolophoniumartig“ bezeichnete, der durch große Geschmeidigkeit und hohes Fließvermögen gekennzeichnet ist, und als dessen typischer Vertreter Standöl gilt. Der kolophoniumartige Zustand scheint im wesentlichen durch die Viscosität des Bindemittels bedingt zu werden.

Flockungen werden durch die Eigenschaften des Farbkörpers und des Bindemittels verursacht. So können z. B. ausgesprochen adsorptive Eigenschaften des Farbkörpers, hoher Wasser- und Salzgehalt die Ausflockung begünstigen. Über die die Flockung verursachenden Eigenschaften des Bindemittels ist nichts bekannt. Nach Schlick<sup>21)</sup>, Vollmann<sup>22)</sup> und anderen wirkt Leinöl auf den Farbkörper in bestimmtem Maße als Schutzkolloid. Diese Eigenschaft scheint aber bei den handelsüblichen Leinölen verschieden stark ausgebildet zu sein und fehlt vielleicht bei einzelnen Sorten gänzlich, so daß bei Verwendung solcher Leinöle die Entstehung eines plastischen Zustandes begünstigt wird. Durch Zusätze von Fettsäuren, Standöl und Aluminiumstearat lassen sich in diesen Leinölen die fehlenden Schutzkolloide ersetzen. Die entflockende Wirkung eines solchen Schutzkolloidzusatzes konnte Green<sup>23)</sup> an einer stark plastischen Paste aus Zinkoxyd und Mineralöl zeigen, die durch Zusatz von eingedicktem Mohnöl in einen flüssigen Zustand überging. Auch der Einfluß des Benetzers kann durch Entflockung erklärt werden.

Rhodes und Wells<sup>24)</sup> haben festgestellt, daß alle Farbkörper in Anreibung mit sauren Leinölen Fettsäuren adsorbieren, und zwar soll die Menge der pro Flächeneinheit adsorbierten Fettsäure von der Basizität der Farbkörper abhängen. Diese Ergebnisse konnten durch ähnliche Untersuchungen nicht voll bestätigt werden. So veränderte sich z. B. die Säurezahl des Leinöls von Anreibungen indifferenter Farbkörper nicht und fiel bei Bleiweiß und Bleimennige innerhalb von drei Tagen nur von 8,0 bis auf 7,4 bzw. 7,1. Dagegen fiel

<sup>19)</sup> Ind. Engin. Chem. 15, 122 [1923].

<sup>20)</sup> Paint, Oil Chem. Rev. 1925, 10.

<sup>21)</sup> Farben-Ztg. 27, 1511 [1921/22].

<sup>22)</sup> Vollmann, Kolloidchemie der nichtwässrigen Anstrichstoffe. In Kolloidchemische Technologie, S. 373. Herausgegeben von E. Liesegang. (Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927.)

<sup>23)</sup> I. c. <sup>24)</sup> Ind. Engin. Chem. 21, 1273 [1929].

die Säurezahl beim Zinkweiß innerhalb von drei Stunden von 8,0 auf 0,3. Die durch das Zinkoxyd anscheinend bewirkte Adsorption der Fettsäure konnte durch Benetzerzusatz vermindert werden, und zwar sank hier die Säurezahl nur von 8,0 auf 6,3. Die Wirkung des Benetzers als Schutzkolloid geht so weit, daß streichfähige Zinkweißfarben, deren Bindemittel 15% Fettsäuren enthalten, nicht eindicken, wenn man ihnen 0,5% Benetzer zusetzt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Farbpasten etwa dann die gewünschten Eigenschaften haben, wenn sie sich zwischen den Extrempfählen des plastischen und kolophoniumartigen Zustandes befinden. Das Auftreten eines rein kolophoniumartigen Zustandes wurde bei Farbpasten nicht beobachtet. Mitunter ließ überhoher Zusatz an Standöl Übergangsformen zum kolophoniumartigen Zustand erkennen. Dagegen wurde das Auftreten eines rein plastischen Zustandes häufig durch die Eigenschaften der verwandten Materialien bedingt. Der plastische Zustand konnte durch Zusätze wie Standöl, Fettsäuren, Aluminiumstearat zum Teil beseitigt werden. Bessere Effekte als diese Stoffe zeigte der Zusatz von Benetzer, durch den sich der rein plastische Zustand in allen Fällen beheben ließ. Man kann diese Zusätze als Schutzkolloide auffassen; die große Wirkung des Benetzers läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß er im Gegensatz zu den anderen Mitteln gleichzeitig die Grenzflächenspannung des Leinöls herabsetzt.

#### Zusammenfassung.

1. Die wichtigsten Eigenschaften leinölhaltiger Farbpasten lassen sich praktisch ausreichend durch die Bestimmung der „Zähigkeit“, der „Elastizität“ und des „Fadenziehens“ wiedergeben. Die Zähigkeit wird bestimmt durch die Verformungsarbeit pro Volumeneinheit, die ein in die Paste fallender Kegel leistet. Elastische Eigenschaften der Paste geben sich in überlanger Fallzeit des Kegels zu erkennen. Unter Fadenziehvermögen sind Adhäsionseigenschaften der Paste zu verstehen, die gemessen werden als Länge bis zum Abreißen des Fadens, der beim Herausziehen eines Kegels aus der Paste entsteht.

2. Einwandfreie Pasten müssen glatt und geschmeidig sein, eine Zähigkeit von 80 bis 180 cm g/cm<sup>3</sup> und eine Fadenlänge von 5 bis 20 mm aufweisen. Elastische Eigenschaften sind als nicht vorteilhaft anzusehen.

3. Die durch Bestimmung des Ölverbrauchs bis zur Paste an Farbkörpern erhaltenen „Ölzahlen“ entsprechen nicht gleichen Zähigkeiten und lassen auch keine Rückschlüsse auf ein Verhalten bei höheren Ölgehalten zu.

4. Anreibbarkeit und Charakter der Pasten werden wesentlich von den Eigenschaften der verwandten Farbkörper und Leinöle bestimmt. Die Wirksamkeit von Zusätzen, wie Fettsäure, Standöl, Aluminiumstearat, zur Verbesserung von schlechten Pasten wird bei weitem durch ein neues „Benetzungsmittel“ übertroffen.

5. Die Grenzflächenspannung Öl/Wasser ist bei den handelsüblichen Leinölen verschieden groß, geht aber nicht parallel mit dem Verhalten beim Anreiben. Auch die Wirkung der unter 4 genannten Zusätze läßt sich nicht eindeutig durch eine Herabsetzung der Grenzflächenspannung erklären. Vielmehr scheinen diese Zusätze im wesentlichen als Schutzkolloide gegen eine Ausflockung des Farbkörpers zu wirken, die in vielen Fällen durch die Eigenschaften des Farbkörpers oder des Bindemittels oder beider begünstigt wird. Die besonders große Wirkung des Benetzungsmittels kann durch seine Eigenschaft, als Schutzkolloid zu wirken und gleichzeitig die Grenzflächenspannung außerordentlich herabzusetzen, erklärt werden.

[A. 125.]