

Beschützte Baudenkmäler

EU-Projektgruppe entwickelt neuartige Schutzbeschichtung gegen Graffiti

Bernd-Reiner Paulke*, Oihana Garcia Mercero und Krzysztof Manczyk

Im Rahmen des EU-Projekts Graffitiage wurde eine neuartige atmungsaktive semi-permanente Anti-Graffiti-Beschichtung für die europäische Denkmalpflege entwickelt und umfangreich getestet. Durch einen pH-Sprung lässt sie sich von dauerhaft auf entfernbar schalten.

Die Bewahrung des Weltkulturerbes stellt eine hochrangige gesellschaftliche Aufgabe dar. Das „Alte Europa“ mit seiner Vielzahl an wertvollen historischen Bauten ist hier besonders gefordert. Auf länderübergreifende, aktuelle Probleme, wie Graffiti, sollte dabei auch international reagiert werden. Die Europäische Kommission hat daher im Rahmen ihrer Forschungsförderung Projektmittel für ein multinationales Konsortium aus Baumaterialexperten, Denkmalschützern, Polymerchemikern und Anstrichformulierern bewilligt. Diesen Experten ist es gelungen, im Rahmen des EU-Projekts „Graffitiage“ ein neuartiges semi-permanentes, atmungsaktives Schutzsystem für porösen Naturstein und Ziegel zu entwickeln und zu testen. Beim Wirkprinzip wurde an traditionelle Konzepte angeknüpft [1].

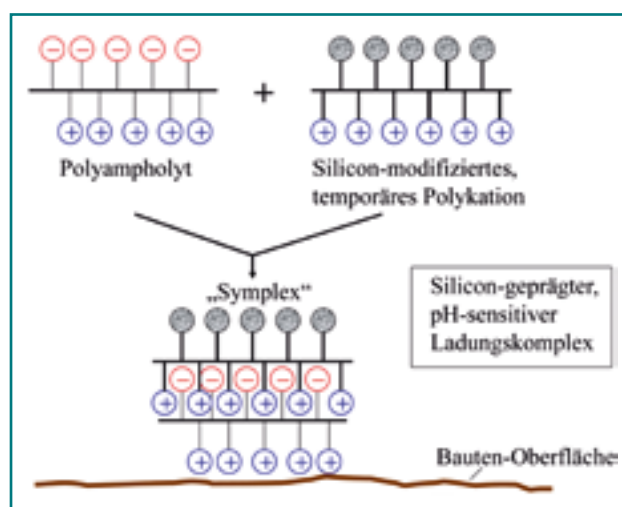
Hohe Ansprüche

Die Anforderungen an eine Anti-Graffiti-Beschichtung für poröse, traditionelle Baumaterialien sind hoch: Ein Graffiti-Farblack soll möglichst schlecht auf der

* Korrespondierender Autor.

Kontakt:
Dr. Bernd-Reiner Paulke
Fraunhofer-Institut
T: +49 331 568-1159
bernd-reiner.paulke@iap.fraunhofer.de

Abb. 1: Konzept für die neue Anti-Graffiti-Beschichtung: Eine ampholytische oder amphotere Basis-komponente wird mit einem Silicon-modifizierten temporären Polykation kombiniert



Schutzschicht haften und damit leicht entfernbar sein. Die Beschichtung soll verhindern, dass Farbstoffe tief ins Baumaterial eindringen. Gleichzeitig soll aber ein Wasserdampf-Austausch nahezu uneingeschränkt möglich sein, da sonst z.B. Frostschäden entstehen können. Anwendungsseitig wichtig ist die Nicht-Unterscheidbarkeit beschichteter und unbeschichteter Oberflächenareale, sowohl für den wohlmeinenden Betrachter als auch für den Graffiti-Sprüher. Die Beschichtung soll einerseits dauerhaft haltbar sein, andererseits fordert der Denkmalschutz, dass

die Schicht jederzeit vollständig und rückstandsfrei entfernbar ist.

Die Beschichtung soll also

- eine niedrige Oberflächenenergie haben,
- im Freien dauerhaft Umwelteinflüssen standhalten,
- mithilfe schonender Reinigungsverfahren vollständig zu entfernen,
- durchlässig für Wasserdampf,
- undurchlässig für kondensiertes Wasser sowie
- optisch transparent, matt und somit unsichtbar für das Auge sein.

► Ergebnisse auf einen Blick

- Im Rahmen des EU-Projekts Graffitiage wurde eine neuartige, atmungsaktive, semi-permanente Anti-Graffiti-Beschichtung für die europäische Denkmalpflege entwickelt.
- Die Beschichtung basiert auf einem Symplex aus einer ampholytischen oder amphoteren Komponente mit einem Silicon-modifizierten temporären Polykation.
- Der kationische Ladungsüberschuss sorgt für eine feste Haftung am mineralischen Untergrund, die Silicon-Komponente für eine Hydrophobierung und Absenkung der Oberflächenenergie in der Grenzschicht zur Luft.
- Die im neutralen bis sauren Bereich dauerhafte Beschichtung lässt sich durch alkalische Reinigungsmittel leicht entfernen.

Das Konzept

All diese teilweise gegensätzlichen Forderungen erfüllt ein ein neuartiges semi-permanentes Anti-Graffiti-Schutzsystem. Das Konzept dazu basiert auf einem traditionellen Ansatz: In den Klöstern des europäischen Hochmittelalters experimentierten Mönche erfolgreich mit Quark und Hühnereiweiß, die sie dem Kalkmörtel als Zusätze beifügten. Sie erreichten damit eine verstärkte Adhäsion gegenüber porösem Ziegel-Material oder Naturstein und somit eine verbesserte Standfestigkeit und Beständigkeit gotischer Hochbauten. (Polymer-)Chemisch betrachtet wurde hier eine grenzflächenaktive, ampholytische Komponente zwischen anionisch aufgeladenen silikatischen oder karbonatischen Grundstrukturen eingebracht. Über die Ladungswechselwirkung konnten Haftung und Zusammenhalt im Materialverbund verbessert werden.

Dauerhaft aber entfernbar

Dieser Ansatz wurde im neuen Konzept aufgegriffen (Abb. 1). Das Material-Design wurde am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung in Potsdam-Golm sowie am Zentrum für Karbon- und Polymer-Materialien der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Gliwice / Zabrze realisiert. Potsdam entwickelte die Polymerkomponenten, Gliwice die wässrigen Anstrichformulierungen.

Herzstück der neuen Formulierung ist ein polymerer Ladungskomplex, ein so genannter Symplex, der bei typischen Außenbedingungen – d.h. pH-neutral oder schwach sauer – stabil ist. Dieser Symplex besteht aus einer ampholytischen oder amphoteren Basis-Komponente, die mit einem temporären Polykation kombiniert wird (Abb. 1). Das Polykation ist ein Silicon-modifizierter kationischer Polymer-Baustein, der je nach pH-Wert geladen oder ungeladen vorliegt. In einem Selbstorganisationsprozess ordnen sich die zwei polymeren Bausteine zu einer Beschichtung an. Der kationische Ladungsüberschuss im Symplex sorgt dabei für eine feste Haftung am mineralischen Untergrund, die Siliconkomponente für eine Hydrophobierung und Absenkung der Oberflächenenergie in der Grenzschicht zur Luft.

Auf ein Bauwerk aufgetragen entsteht daraus eine Dauerbeschichtung. Ein spezieller Schaltmechanismus sorgt gleichzeitig dafür, dass die Schutzschicht, wie gefordert, jederzeit wieder vollständig entfernt werden kann. Dazu bedarf es lediglich eines pH-Sprungs: Beim Einsatz alkalischer Reinigungsmittel trennt sich der Symplex durch die Entladung des temporären Polykations, und die Dauer-Beschichtung lässt sich unter milden Bedingungen entfernen.

Tests im Konsens

An den Applikationstests, der Charakterisierung der neuartigen, semi-permanenten Beschichtung sowie der auf definierter Bewitterung und Analytik fußenden Bewertung der Anti-Graffiti-Schutzschicht waren fünf europäische Bauinstitute beteiligt (Tab. 1). Zusätzlich flossen Beiträge des SP Proving-Forskning in Boras (Swedish National Testing and Research Institute) ein. Damit erstreckten sich die Außenbewitterungstests der beschichteten Baumaterialien von Mittelschweden über Brüssel, Berlin und Gliwice in der mitteleuropäisch-gemäßigten Zone bis nach Bilbao, Rom und Ljubljana in der Mittelmeer-Region.

Am Anfang dieses Arbeitspakets stand die repräsentative Auswahl für die Denkmalpflege relevanter Naturstein- und Ziegelmaterialien. Erwartungsgemäß ergaben sich starke regionale Unterschiede. Koordiniert durch die BAM Berlin einigte man sich auf zwei Natursteine (Baumberger Sandstein und Balegem Kalksandstein) und einen Ziegel als Standard-Materialien im Projekt. Darüber hinaus stand es jedem Bauinstitut frei, regionale Spezifika, wie Travertin in Rom, in die Untersuchungen einzubeziehen. In analoger Weise wurde bei den Normen für die Bewitterung und



Abb. 2: An der BAM Berlin entwickeltes Reinigungsgerät für Standardproben im Labormaßstab

Testung vorgegangen – von der Bestimmung der Porengrößen-Verteilung über die Wasseraufnahme, die Wasserdampf-Permeabilität und das Trocknungsverhalten bis hin zur UV-Belichtung sowie der simulierten Bewitterung und der Bestimmung von Farbunterschieden oder Glanz: Für das Projekt wurde eine Liste internationaler und nationaler Normen im Konsens fixiert und ausgetauscht (Tab. 2). Auch hier übernahm die BAM Berlin eine Schlüsselrolle. Sie entwickelte zudem Standard-Vorschriften für das Auftragen und Entfernen

► Tab. 1: An den Materialtests beteiligte europäische Bau-Institute

Land	Abkürzung	Bezeichnung
Belgien	BBRI	Belgian Building Research Institute
Italien	CISTeC	Centro Interdipartimentale di Scienza e Tecnica per la Conservazione del Patrimonio Storico-Architettonico
Slowenien	ZAG	Zavod za gradbenistvo Slovenije
Deutschland	BAM	Bundesanstalt für Materialforschung/-prüfung
Spanien	Labein	Fundacion Labein Tecnalia

► Tab. 2: Normen für die Anti-Graffiti-Schutzschicht

Methode	Norm	Methode	Norm
Mineralogie/Petrographie	EN 12407	Farbmessung	ISO 7724-2,3
Raster-Elektronen-Mikroskopie (SEM-EDX)	Porosität	Glanzbestimmung	EN ISO 2813
Porosität	EN 1936	Salzkristallisation	EN 12370
Porengrößenverteilung	ISO 15901-1	Beschleunigte UV-Alterung	UNE 48251-92 ASTM G53
Wasser-Absorption	EN 13755	Alterung durch saure Beregnung	DIN 50018
Kapillaritäts-Wasseraufnahme-Koeffizient	EN 1925	Biologischer Bewuchs	EN ISO 846
Wasserdampf-Permeabilität	EN ISO 7783-1,2	Frei-Bewitterung	EN ISO 2810
Trocknungsverhalten	RILEM 25 PEM		



mahltechnik

Glas, Keramik, Stahl: Kugeln für jede Anwendung

Auszug aus unserem Produktprogramm:

- ▶ Zirkon Yttrium stab.
- ▶ Zirconox Cerium stab.
- ▶ Zirkonmischoxid
- ▶ Glas (bleifrei)
- ▶ Aluminiumoxid
- ▶ Stahl
- ▶ Mikroglas
- ▶ Glass Flakes

MÜHLMEIER
mahltechnik

95667 Bärnau-Germany
phone +49 9635 9202-31
fax +49 9635 9202-73
mahltec@muehlmeier.de
www.muehlmeier.de



RM RAIMUND MÜLLER
GMBH & CO. KG

EC European Coatings
51 000 2011
Halle 7 Stand 506

Pigmente
Harze
Additive
und mehr

Seit 28 Jahren
Rohstoffe für
Farben und Lacke

www.raimund-mueller.de

FARBE UND LACK EDITION



Lehrbuch der Lacktechnologie

3. Auflage

Die bereits dritte Neuauflage dieses Buches beinhaltet den gesamten chemischen und verfahrenstechnischen Kenntnisstand, über den man heutzutage in der Lackindustrie verfügen sollte. Die hohe Aktualität in allen Fragen der Lackkomposition, Applikationsmethodik und Qualitätssicherung ermöglicht Auszubildenden und Fachleuten eine stetige Wissensanreicherung.

» Lehrbuch der Lacktechnologie

3. Auflage
Brock, Groteklaes, Mischke
2009, 444 Seiten, gebunden
129,- €, Bestell-Nr. 15398

Bestellung unter: farbeundlack.de/shop

Versandkostenfrei

Vincenz Network
Postfach 6247 · 30062 Hannover · Deutschland
Tel. +49 511 9910-033 · Fax +49 511 9910-029
bestellung@vincenz.net · www.farbeundlack.de/buecher



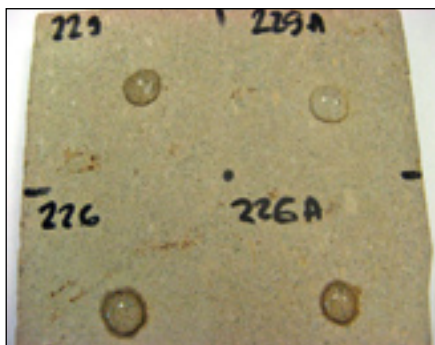


Abb. 3: Effekt der Verfilmung auf Sandstein, oben: exzellent, unten: unzureichend

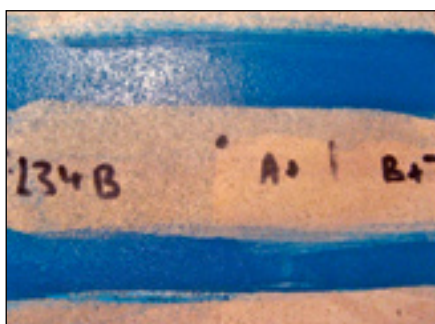


Abb 4: Verfilmung auf Sandstein, links: unzureichend, rechts: ausreichend

der Anti-Graffiti-Schutzschicht sowie ein Reinigungsgerät für Standardproben im Labormaßstab (Abb. 2) [2]. Das Testgerät vereinheitlicht die angewandte Kraft und die überstrichene Fläche beim Bürsten der Steinoberfläche. Zur Anzahl der Zyklen gab es jeweils Vorgaben.

Für die anwendungsspezifische Bewertung der neuartigen Schutzbeschichtung wurden kommerziell verfügbarer Anti-Graffiti-Produkte für Beton oder Spritzputz als Referenzen herangezogen, die anhand einer eigens angefertigten Marktstudie ausgewählt wurden. Die Wirkkomponenten waren hier Polyurethan, Silicon, Polyacrylat oder Fluorwachs.

Die Laborexperimente begannen mit dem ersten testreifen Beschichtungsmaterial und erstreckten sich über das gesamte Projekt. Die Freiluft-Bewitterungsstudien waren jeweils für zwölf Monate ausgelegt, zum Teil wurden sie darüber hinaus fortgesetzt.

Getestet und für gut befunden

Für Anstrichstoffe spielt neben der Auftragsqualität und den Beschichtungseigenschaften auf unterschiedlichem Untergrund auch die Lagerfähigkeit der heute vorzugsweise wässrigen Formulierung eine entscheidende Rolle. Ausgehend vom Materialdesign wurde unter Variation der stöchiometrischen Verhältnisse zwischen Polyampholyt und Polykation eine 1-komponentige, wässrige Anstrichformulierung mit einer Lagerfähigkeit von über 16 Monaten entwickelt. Dabei halfen branchentypische Additive [3].

In Labor- und Freiluft-Studien wurden die Charakteristika der neuen Formulierung beim Auftrag, unter Bewitterung und bei der Entfernung untersucht. Bedingt durch das Tester-Feld, mindestens drei Standard-Untergründe, häufig ergänzt durch mindestens ein regionales Unikat und durch die Anzahl der Test-Normen wurde im EU-Projekt ‚Graffitiage‘ ein umfangreiches Feld stoffspezifischer Daten erzeugt und weitgehend zugänglich dokumentiert. [4] Den 14 aufgeführten Testnormen folgend, wurden die darin beschriebenen 14 + x Parameter an jedem Bauinstitut jeweils für drei Standard- plus y regionale Stein-Materialien ermittelt, oft in Wiederholungsserien.

Das gewonnene Datenmaterial lässt folgende prinzipielle Schlussfolgerungen über das neuartige Graffiti-Schutzsystem zu:

- Während die marktüblichen Referenzprodukte die zu schützende Oberfläche komplett versiegeln, bietet das neue System eine atmungsaktive, also für Wasserdampf durchlässige Beschichtung. Bei üblicher Auftragung wird die Wasserdampf-Permeation lediglich um 20 % bis maximal 30 % eingeschränkt.
- In der Folge verändert sich das Trocknungsverhalten des Untergrundes. Aber die Trocknungsrate wird maximal um 40 % reduziert.
- Die neuartige Beschichtung mindert die Farbstoffpenetration in den mineralischen Untergrund um 85 % bis 100 %, sie wird also weitgehend ausgeschlossen. (Abb. 3 bis 5) Wie die Bilder zeigen, verhindert eine gut verfilmende Schutzbeschich-

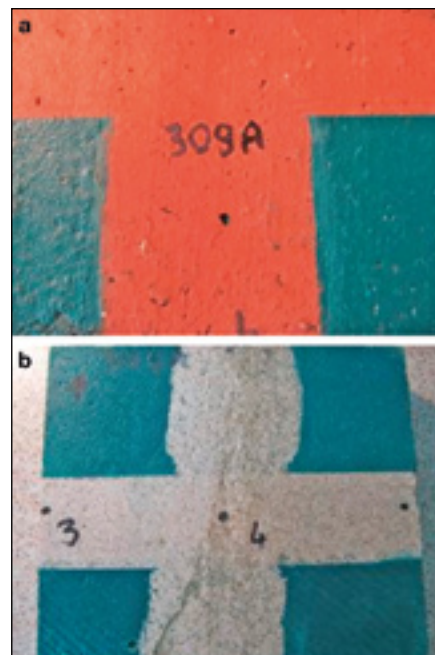


Abb. 5: Entfernbarkeit von Graffiti (blau) auf a) Tonziegel (rot) und b) Strtenica-Sandstein (weiß)

ung das Eindringen von Flüssigkeit in den porösen, mineralischen Untergrund. Dadurch wird in der Folge die Entfernung von Graffiti deutlich erleichtert: Mit einer wirksamen Beschichtung versehene Oberflächen lassen sich vollständig reinigen. Bei den nicht beschichteten Proben verblieb dagegen Farbstoff im Porensystem des Natursteins bzw. des Ziegels.

Nur bei einigen außergewöhnlichen, regional vorkommenden Untergründen, wie Travertin in der Umgebung von Rom, wurden teilweise abweichende Beobachtungen dokumentiert (Abb. 6 und 7). So ist eine besonders ausgefeilte Beschichtungstechnik dafür notwendig, den ungewöhnlich großporigen Travertin genauso wirksam vor Graffiti zu schützen wie die anderen betrachteten Natursteine. Dazu erfolgen derzeit weitere Untersuchungen.

Die Formulierung

Im Arbeitspaket „Material-Entwicklung“ wurde dann das Basis-Konzept für die neuartige Anti-Graffiti-Beschichtung polymerchemisch realisiert. Für die beiden konzipierten makromolekularen Wirkbausteine musste eine geeignete Monomer-Auswahl getroffen, Co-Monomer-Verhältnisse vorgegeben, getestet und optimiert werden und es galt vor allem, die geeignete Polymermodifikation für die Wirkkomponenten im Ladungskomplex herauszufinden: Polymerlösung, Hydrogel oder Dispersion?

Aus den Synthesereihen und Auswahlverfahren kristallisierte sich sowohl auf der Seite der polyampholytischen Basiskomponente als auch auf der des hydrophoben, temporär-

► Tab. 3: Charakteristika der wässrigen Anstrichformulierung

Eigenschaft	Formulierung AP - 473
Erscheinungsbild	Milchige, niedrigviskose Flüssigkeit
Dichte	1,01 g/ml
Viskosität (DIN-Becher 4mm)	10 – 12 s
Feststoffgehalt (trocken)	7,5 %
pH-Wert	10,22
Stabilität der Formulierung	> 16 Monate



Abb. 6: Graffiti-Bürsten-Reinigung von Römischen Travertin

ren Polykationen eine wässrige, konzentrierte Polymerdispersion als Favorit heraus.

Die Basis-Komponente stellt ein amphoterer, bereits zwischen 0 °C und 20 °C gut verfilmender Latex mit präzise eingestelltem Gleichgewicht zwischen schwach sauren und schwach basischen Gruppen dar. Die weich verfilmenden Latexteilchen weisen eine Kern-Schale-Struktur auf: Den hydrophoben, weichen Kern umgibt eine Corona aus wasserlöslichen Polymerketten, die dicht mit den hydrophilen, funktionellen Gruppen besetzt sind. Der Latex-Feststoffgehalt liegt hier bei 30 bis 35 %, die mittlere Partikelgröße bei enger Größenverteilung um 150 nm.

Das temporäre Polykation ist ein Copolymer-Latex mit einem Feststoffgehalt um 20 % und einer mittleren Partikelgröße um 300 nm. Die Teilchen bestehen aus ei-

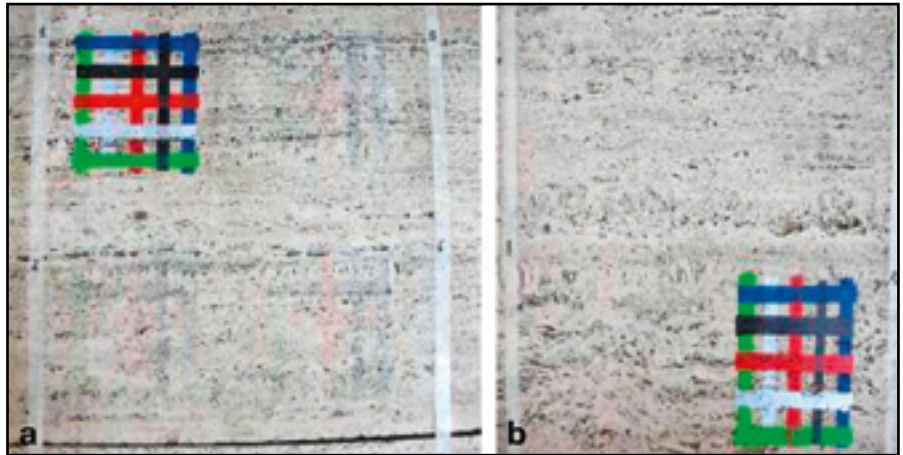


Abb. 7: Vergleich von unbehandeltem a) und behandeltem Travertin b) nach Farbauftrag und Reinigung unterschiedlicher Art

ner aminischen und einer weichen, hydrophobisierenden Wiederholungseinheit in einem eingestellten Verhältnis.

Diese beiden polymeren Wirkkomponenten aus dem Fraunhofer-IAP bilden die Hauptbestandteile der wässrigen Anstrichformulierungen, die von Lackspezialisten am Zentrum für Karbon- und Polymermaterialien der Polnischen Akademie der Wissenschaften entwickelt worden sind. Eine spontane Symplexbildung wird verhindert, indem Basis- und Co-Komponente in Gegenwart eines wasserlöslichen, (später) flüchtigen Amins in einem definierten, stöchiometrischen Verhältnis zusammengeführt werden. Außerdem werden ein Tensid, ein UV-Stabilisator sowie ein zu-

sätzliches Hydrophobierungssagens als Additive beigegeben. Die Eigenschaften der Formulierungen gibt Tab. 3 wieder.

Ausblick

Sowohl die beiden polymeren Wirkkomponenten (IAP), als auch die wässrigen Anstrichformulierungen (PAN) des Schutzsystems wurden zum Patent angemeldet.

In Folgearbeiten ist die Labor-Technologie bis zur Musterbereitstellung an industrielle Erfordernisse anzupassen. Dazu zählt eine Steigerung der Polymergehalte, sowohl bei den Wirkkomponenten als auch in den Anstrichformulierungen. Diese Teilschritte sollten in eine umfassende Maßstabsübertragungsstudie eingebettet sein. ◀

► Literatur

- [1] *García Mercero, O.*: Design and study of the behaviour of a new anti-graffiti concept specific for its application in Cultural Heritage, Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Bilbao, Spain, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Ph.D. Thesis, 2008.
- [2] *Gardei, A.; García, O. M.; Riedl, I.; Vanhelmond, J.; Strupi Suput; Santarelli, M.-L.; Rodríguez-Maribona, I.; Müller, U.*: Performance and Durability of a New Antigrffiti System for Cultural Heritage – The EC Project GRAFFITAGE, 11th International Congress on Conservation and Deterioration of Stone. Torun, Poland, 2008, 889-897.
- [3] *Manczyk, K.; Manczyk, K.; Trzebiecka, B; Dworak, A.*: Anti-graffiti protective coatings, *Polymer* 2008, Vol. 53, S. 830-835.
- [4] www.graffitage.com

Danksagung

Der EU-Kommission sei für die Bewilligung des Projektes Graffitage im 6. Rahmenprogramm (Förder-Kennzeichen: 513718) gedankt.
Frau Prof. Birgit Meng, BAM Berlin, sei Dank für ihre Unterstützung.



• Bernd-R. Paulke

studierte Chemie und promovierte am Institut für Polymerenchemie der Akademie der Wissenschaften der DDR in Teltow-Seehof. Bis 1995 war er als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck- Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung tätig, bevor er 1996 an das Fraunhofer- Institut für Angewandte Polymerforschung in Potsdam wechselte.



• Krzysztof Mańczyk

promovierte an der Schlesischen Technischen Universität im Bereich Physikalische Chemie und Technologie der Polymere. 1977 begann er seine berufliche Tätigkeit am Forschungsinstitut der Farben- und Kunststoff-Industrie. Seit 2005 ist er am Zentrum für Karbon- und Polymer-Materialien der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Gliwice / Zabrze tätig.



• Oihana Garcia

studierte Chemie und promovierte am Technologie-Institut Labein Tecnalia nahe Bilbao (2004-08) innerhalb des im Artikel beschriebenen EU-Projekts. Seit 2002 arbeitet sie auf dem Gebiet der Konstruktionsmaterialien. Sie ist jetzt als Projektleiterin in der Tecnalia-Sektion für innovative und nachhaltige Materialien tätig.