

Antistatische Lacke für Parkett- fußböden durch ionische Flüssigkeiten

A. Keiler, A. Rössler, M. Löschl, C. Vetter,
D. Auer, H. Schottenberger, G. Bentivoglio

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

36/2008

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Bestellmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter <http://www.nachhaltigwirtschaften.at>

Antistatische Lacke für Parkett- fußböden durch ionische Flüssigkeiten

Dr. Albert Keiler, DI Dr. Albert Rössler, Michael Löschl,
Mag. Christian Vetter, Daniel Auer
ADLER-Werk Lackfabrik Johann Berghofer GmbH & Co KG

Prof. Dr. Herwig Schottenberger, Mag. Gino Bentivoglio
Universität Innsbruck, Institut für allgemeine,
anorganische und theoretische Chemie

Schwaz, August 2008

Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT. Sie wurde im Jahr 2000 vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie im Rahmen des Impulsprogramms Nachhaltig Wirtschaften als mehrjährige Forschungs- und Technologieinitiative gestartet. Mit der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT sollen durch Forschung und Technologieentwicklung innovative Technologiesprünge mit hohem Marktpotential initiiert und realisiert werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements und der großen Kooperationsbereitschaft der beteiligten Forschungseinrichtungen und Betriebe konnten bereits richtungsweisende und auch international anerkannte Ergebnisse erzielt werden. Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt über den hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien. Anfragen bezüglich internationaler Kooperationen bestätigen die in FABRIK DER ZUKUNFT verfolgte Strategie.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist es, die Projektergebnisse – seien es Grundlagenarbeiten, Konzepte oder Technologieentwicklungen – erfolgreich umzusetzen und zu verbreiten. Dies soll nach Möglichkeit durch konkrete Demonstrationsprojekte unterstützt werden. Deshalb ist es auch ein spezielles Anliegen die aktuellen Ergebnisse der interessierten Fachöffentlichkeit zugänglich zu machen, was durch die Homepage www.FABRIKderZukunft.at und die Schriftenreihe gewährleistet wird.

Dipl. Ing. Michael Paula
Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	5
Summary.....	7
1.) Einleitung	9
2.) Ziele des Projekts	14
3.) Prüfmethode n	15
4.) Ergebnisse des Projektes	17
4.1.) Übersicht	17
4.2.) Screeningphase	18
4.3.) Optimierung.....	19
5.) Angaben in Bezug auf die Ziele der Programmlinie	24
6.) Schlussfolgerungen aus den Projektergebnissen.....	25
7.) Literaturverzeichnis.....	26

Kurzfassung

Gegenstand des beantragten Projekts waren Arbeiten zur Minimierung der elektrostatischen Aufladung von Parkettlackoberflächen mittels ionischer Flüssigkeiten. Statische Aufladungen werden vom Menschen als unangenehm wahrgenommen, dadurch kann antistatisches Verhalten zu einer deutlichen Verbesserung des Wohlbefindens für den Benutzer von Parkettböden führen.

Es gibt sehr viele chemische Verbindungen, deren antistatische Wirksamkeit bereits bekannt ist. Sie sind jedoch nur eingeschränkt mit Lacksystemen verträglich und können daher nur in begrenzter Menge in den Lack eingebaut werden, um die Lackqualität nicht zu beeinträchtigen. Im Gegensatz dazu stellen ionische Flüssigkeiten hochinnovative Stoffe und zugleich Hoffnungsträger einer effizienten Chemie dar. Sie bieten nämlich vor allem die Möglichkeit, maßgeschneiderte und effiziente Lösungen durch Variation und Kombination von verschiedensten Kationen und Anionen zusammenzustellen. Gerade der Rohstoffeinsatz kann durch optimale Kombination minimiert werden. Des Weiteren ermöglichen es ionische Flüssigkeiten sich durch funktionelle Gruppen mit dem Lack chemisch zu verbinden, ohne dabei ihre antistatische Wirkung zu verlieren. Dadurch können Auswascheffekte verhindert werden.

Nach einem Screening diverser Ansätze, sowie einer Optimierung der Strukturen wurden einige Verbindungen identifiziert, mit denen das Ziel eines antistatischen Lacks (Personenaufladung nach EN 1815 < 2 kV) realisierbar ist. Erste Prototypen wurden gefertigt, allerdings konnte im Rahmen der Projektdauer aus Zeitgründen die Erstellung einer hinsichtlich Kosten- und Materialeffizienz optimierten Rezeptur nicht mehr durchgeführt werden. Diesbezüglich sind vor einer kommerziellen Verwertung noch weitere Versuche erforderlich. Die Basis für eine erfolgreiche Umsetzung ist aber gelegt.

Summary

The tendency to electrostatic charge is at least an unpleasant property, which is unfortunately typical for many floors in the living area. This is especially the case with laminate flooring, but also coatings based on UV-cured binders (e.g. acrylates, sometimes also modified with oils based on renewable resources) which are not optimal regarding the antistatic behaviour. Especially the quite often demanded scratch- and abrasion-resistance has induced to several modifications of the coatings, which made the situation even worse. Human beings are oblivious of electric charges but are able to feel occurring electrostatic fields or electric discharge currents. Frequent electric strokes cause insecurity and affect the well-being. Sometimes also technical instruments (e.g. computers) are negatively affected. Problems can only be observed at voltage > 2 kV (EN 1815). These effects are not to be expected at values of the surface resistance $< 10^{10} \Omega$ (EN 1081), but current state-of-the-art coatings have values above this limit. In addition, currently available antistatic additives have very bad long term behaviour due to leaching.

Therefore, the aim of this research project was to find and evaluate ionic liquids as additives in coatings to improve the above mentioned situation. These highly innovative substances offer beside several other advantages the possibility for tailor-made solutions (e.g. by the variation of anion and cation). In addition, they can be cross linked with the binder due to functional groups. Thus, leaching can be prevented.

The development of antistatic floorings with a permanent effect based on VOC-free UV-curing materials is a new and innovative technology for an efficient dealing with resources. The consequent orientation on the wishes of customers is for example pointed out in the significant improvement of well-being and in the easing the burden of maintenances.

After a screening and a subsequent optimization of the structure some substances could be identified, which are able to realize an antistatic coating (< 2 kV, EN 1815). First prototypes could be produced. However, it was not possible to optimise the composition of the coating regarding cost- and material-efficiency. Therefore, some additional experiments are necessary, before a commercial realisation is possible, but the fundamentals for a successful implementation are available.

1.) Einleitung

Elektrostatische Aufladungen entstehen durch Änderung des Kontaktes zwischen zwei Materialien (Reibung). Sie sind umso stärker, je unterschiedlicher die Materialien sind und je schneller die Kontaktänderungen verlaufen. Die Materie ist aus neutralen Atomen aufgebaut. Die elektrische Neutralität der Atome wird dadurch hervorgerufen, dass sich in ihrem Aufbau die positiven Ladungen des Atomkerns mit den in der Hülle negativen Elektronen gerade kompensieren. Dabei kann das äußerste Elektron entweder in einer lockeren Bindung am übrigen Atomkomplex gebunden sein oder aber fester in diesem Verband eingebettet liegen. Atome der ersteren Art neigen dazu, an Nachbaratome Elektronen abzugeben, die der zweiten Art, jenen Elektronen zu entreißen. Daher lädt sich z.B. Glas beim Reiben mit einem Seidentuch positiv auf (Abb.1a), während Hartgummi nach dem Reiben mit einem Wolllappen eine negative Aufladung zeigt (Abb.1b).



Abb.1: Reibungselektrizität

Das Verhalten von Werkstoffen bezüglich der Ableitung elektrostatischer Ladungen kann durch eine Skala beschrieben werden, deren empirische Abstufung durch den Oberflächenwiderstand in Ohm angegeben werden (Abb.2).

Ladungsableitung möglich		Ladungsableitung begrenzt möglich	Ladungsableitung nicht möglich
Stoffe nicht aufladbar		Übergangsbereich	Stoffe aufladbar
leitend	ableitend		isolierend
10^4	10^5	10^6	10^7
	10^8	10^9	10^{10}
		10^{11}	10^{12}
			10^{13}
			10^{14}

Abb.2: Oberflächenwiderstand in Ohm [1]

Zwischen den Leitern ($< 10^5$ Ohm) und den Isoliermaterialien ($> 10^{11}$ Ohm) befindet sich eine Materialgruppe, die für zahlreiche interessante Anwendungsgebiete (z.B. Bodenbeläge) geeignet ist. Diese Materialien werden als ableitfähige Stoffe bezeichnet.

Auf hochohmigen Stoffen im Bereich 10^9 bis 10^{11} Ohm können sich elektrostatische Ladungen bilden, die auf einer Stelle verharren und sich akkumulieren. Elektrostatische Aufladungen, die auf ableitfähigen Materialien entstehen können, fließen, sofern geerdet worden ist – in Abhängigkeit des Ableitwiderstandes – mehr oder weniger schnell ab.

Das Verhindern von bzw. der Schutz gegen die elektrostatische Entladung kann auf mehreren Ebenen erfolgen:

- Die Bildung von elektrischer Ladung wird beeinflusst z.B. durch
 - die Höhe der relativen Luftfeuchte
 - die Auswahl von Materialien (z.B. für Kleider und Schuhe)
- Die Ableitung von elektrischen Ladungen ist die Aufgabe der Leiter und Ableiter, die je nach Widerstand mehr oder weniger schnell wirken, sofern diese geerdet sind.

Die Neigung zur elektrostatischen Aufladung ist eine unangenehme Eigenschaft, die auch vielen Fußböden im Wohnbereich eigen ist. Reibungselektrizität entsteht dabei beim Begehen der Bodenfläche (Abb. 3).

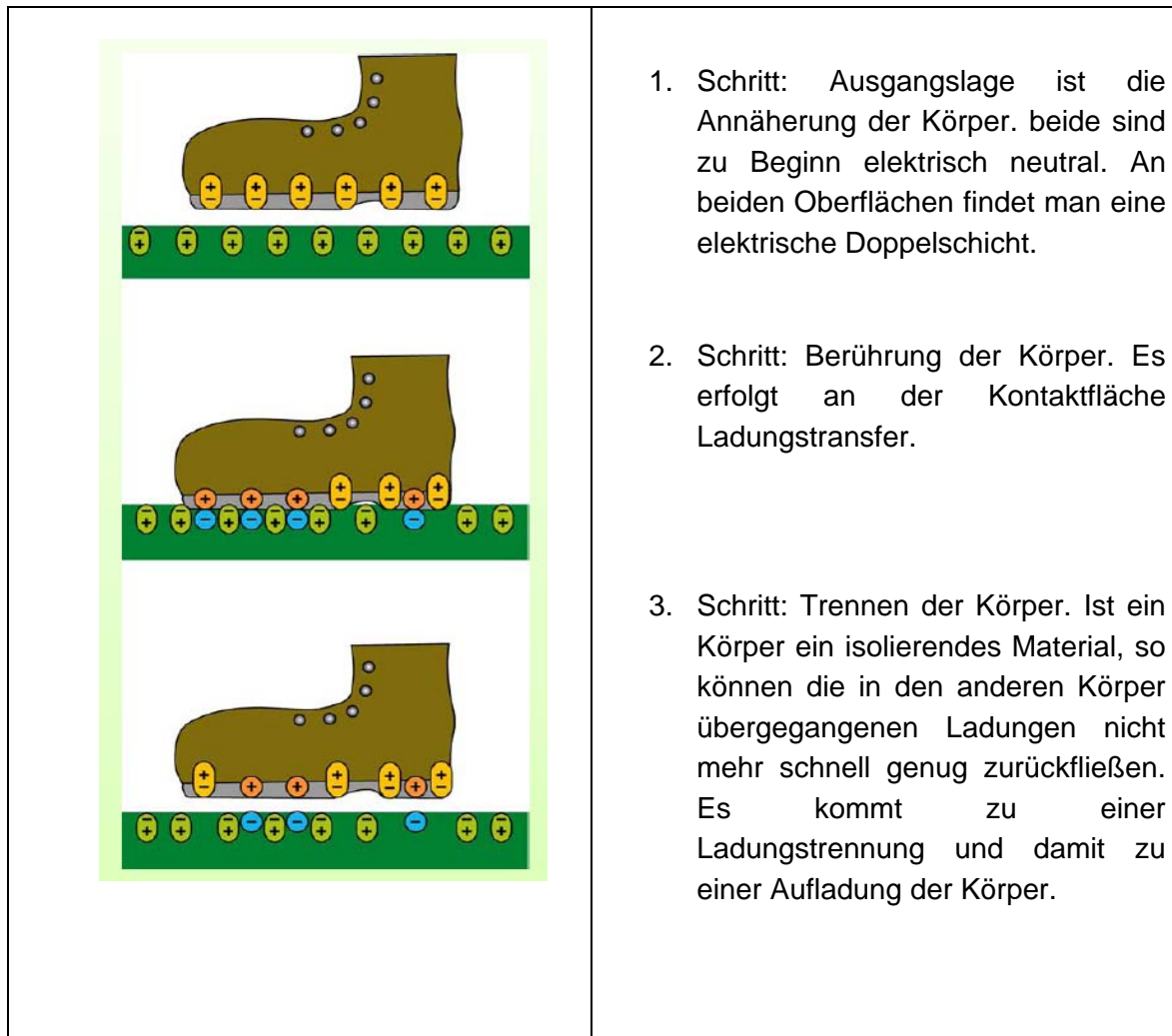


Abb. 3: Vereinfachtes dreistufiges Schema bezgl. Aufladung beim Gehen [2]

Insbesondere betrifft dies Laminatböden, aber auch mit UV-gehärteten Bindemitteln (z.B. ungesättigte Acrylatharze, teilweise auch modifiziert mit Ölen auf Basis nachwachsender Rohstoffe) behandelte Holzfußböden und lackierte Holzoberflächen schneiden in Bezug auf das antistatische Verhalten nicht optimal ab. Vor allem die vermehrt geforderten Kratz- und Abriebfestigkeiten haben im Parkettlackbereich zu Lackmodifikationen geführt, die in jüngster Zeit sogar eine Verschlechterung des elektrostatischen Verhaltens feststellen lassen [3]. Probleme treten bei Personenaufladungen mit $> 2 \text{ kV}$ Personenspannung nach EN 1815 auf. Derartige Werte wären zwar bei Oberflächenwiderständen nach EN 1081 $< 10^{10} \Omega$ nicht zu erwarten [3]. Aktuelle Lacke liegen allerdings über dieser Grenze.

Die elektrischen Ladungen selbst können mit Sinnesorganen zwar nicht wahrgenommen werden, der Mensch fühlt aber die auftretenden elektrischen Felder (Kraftwirkung auf Haare) oder den Stromimpuls der Entladung. Häufige elektrische Schläge können ein

Gefühl der Unsicherheit auslösen, beeinträchtigen aber in jedem Fall das Wohlbefinden erheblich und stören teilweise auch die Funktionstüchtigkeit von technischen Einrichtungen (z.B. computerisierte Arbeitsumgebungen). Statische Aufladung fördert u.a. die Staubadhäsion und ist daher unerwünscht. Dieser Aspekt ist gerade im Zusammenhang mit Allergikern von großem Interesse. Einen tiefergehenden Einblick bieten hier die Studien von Fischer, et al. [4], sowie zentral sind auch die Studien am IHD Dresden von Prof. Dr. Bauch zum Thema „Antistatisches Verhalten von Fußböden“ im Rahmen eines vom Deutschen Ministerium für Wirtschaft und Arbeit geförderten Projekts (Reg.-Nr. 251/04; [3]).

Es gibt sehr viele chemische Verbindungen, deren antistatische Wirksamkeit bereits bekannt ist. Sie sind jedoch nur eingeschränkt mit Lacksystemen verträglich und können daher nur in begrenzter Menge in den Lack eingebaut werden, um die Lackqualität nicht zu beeinträchtigen. Bislang kommen in dauerhaften Antistatik-Beschichtungen vor allem Rußpartikel zum Einsatz, mit dem sich jedoch keine transparenten oder beliebig farbige Beschichtungen formulieren lassen. Die Alternative Indiumzinnoxid (ITO) ist zudem viel zu teuer, um jemals in klassischen Lacken eingesetzt zu werden [5 - 8].

Transparente Lacke können zwar heute bereits mit speziellen Additiven modifiziert werden, das Langzeitverhalten der zum Einsatz kommenden organischen Salze ist aber schlecht (Auswaschung im Reinigungsprozess) und die geringe Verträglichkeit ermöglicht nur geringste Einsatzmengen [9].

Die Entwicklung von antistatischen Böden mit dauerhafter Wirkung auf Basis strahlenhärtender Lacke ohne Lösemittellemission stellt somit eine innovative Produktionsmethode und eine neue Technologie für einen effizienten Ressourceneinsatz dar. Eine wesentliche Verbesserung des menschlichen Wohlbefindens sowie eine merkbare Entlastung in der Raumpflege werden dadurch erzielt [10].

Basis der geplanten Arbeiten ist das Einbringen von ionischen Flüssigkeiten in die Lackmatrix, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen. Ionische Flüssigkeiten - oft auch flüssige Salze genannt - stellen organische Verbindungen dar, die wie Kochsalz aus positiv und negativ geladenen Teilchen bestehen. Sie zeichnen sich aber dadurch aus, dass sie bei niedrigen Temperaturen unterhalb 100°C, meist sogar schon bei Raumtemperatur schmelzen. Kochsalz braucht dazu indes mehr als 800°C [11]. Ein Einsatz in der Lackindustrie ist bisher nur im Bereich von Pigmentpasten als Dispergierhilfsmittel [12] beschrieben. Teilweise gibt es auch Arbeiten, hauptsächlich von universitären Quellen, im Bereich der Kunststoffe [13], relativ wenig ist über den Einsatz als Antistatika bekannt [14]. Durch den Zusatz von ionischen Flüssigkeiten kann antistatisches Verhalten realisiert werden, da die Leitfähigkeit des Stoffes erhöht wird.

Zudem sind ionische Flüssigkeiten in ihrer Verwendung aus gesundheitlichen Aspekten besser geeignet, wie aktuell eingesetzte antistatische Additive. Diese bestehen meist

aus Ammoniumsalzen, sind teuer, ihre Wirkung ist begrenzt und sie sind wegen der Abgabe von Dämpfen gesundheitlich bedenklich [15]. Das kann bei Ionischen Flüssigkeiten vermieden werden. Ionische Flüssigkeiten besitzen des weiteren keinen Dampfdruck. Sie gelangen also weder in die Atmosphäre noch in die Luft am Arbeitsplatz und sind ferner nicht brennbar. Gerade diese Aspekte sind für den/die MitarbeiterIn von Bedeutung, denn sie dienen der Verbesserung der Arbeitsbedingungen und der Sicherheit am Arbeitsplatz. Des Weiteren ermöglichen es Ionische Flüssigkeiten sich durch funktionelle Gruppen mit dem Lack chemisch zu verbinden, ohne dabei ihre antistatische Wirkung zu verlieren. Dadurch können die bereits zuvor erwähnten Auswascheffekte verhindert werden.

2.) Ziele des Projekts

Gegenstand des beantragten Projekts war es auf Basis strahlenhärtender Lacke ohne Lösemittlemission eine neue Technologie zu entwickeln, durch welche eine signifikante Reduktion der elektrostatischen Aufladung bei Parkettböden erzeugt werden kann. Es sollte ein spezieller Lack hergestellt werden, welcher zusammengefasst folgende qualitative Eigenschaften aufweist:

- **antistatisches Verhalten** (Personenaufladung nach EN 1815 $< 2 \text{ kV}$ und der Oberflächenwiderstand nach EN 1081 $< 10^{10} \Omega$)
- Haltbarkeit
- Pflegeleichtigkeit

Der Nutzen, der daraus resultiert, zeigt sich in einer deutlichen Verbesserung des Wohlbefindens für den/die BenutzerIn von Parkettböden, einer dauerhaften Haltbarkeit und einer Vereinfachung der Bodenpflege. Zudem kommen folgende bereits bekannten Produktvorteile aufgrund der Verwendung von strahlenhärtenden Systemen hinzu [16]:

- schnelle Härtung, dadurch kostengünstige Produktion
- keine Verwendung von Lösemitteln
- gute chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit

Abnehmer des Endprodukts sind zum einen die Parkettindustrie und das Gewerbe (hauptsächlich KMU) sowie zum anderen der gehobene Fachhandel, der die Produkte den Endverbrauchern (den BenutzerInnen von Parkettböden) direkt anbietet.

3.) Prüfmethode

Bei der Ausprüfung kamen insbesondere zwei spezielle Methoden zur Anwendung:

- Messung des Oberflächenwiderstands nach EN 1081: Hierbei wird der elektrische Widerstand zwischen zwei Dreifußelektroden auf der Oberfläche gemessen (Abb. 4).
- Messung der elektrostatischen Aufladung nach EN 1815: Hierbei wird die Aufladung durch einen Begehtest beurteilt, in dem eine Prüfperson, die ein Paar festgelegte Sandalen trägt, über einen auf einer geerdeten Grundplatte liegenden Bodenbelag geht (Abb. 5, 6).

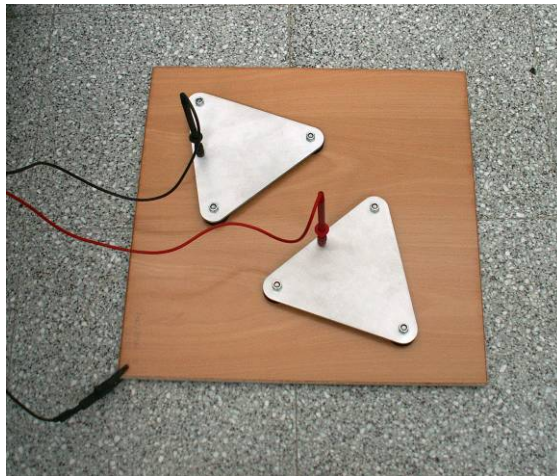


Abb. 4: Messung des Oberflächenwiderstands nach EN 1081 im Klimaraum (25°C, 50% r.f.) auf einer Gummiunterlage.



Abb. 5: Messung der Begehtspannung nach EN 1815 im Klimaraum (25°C, 50% r.f.).

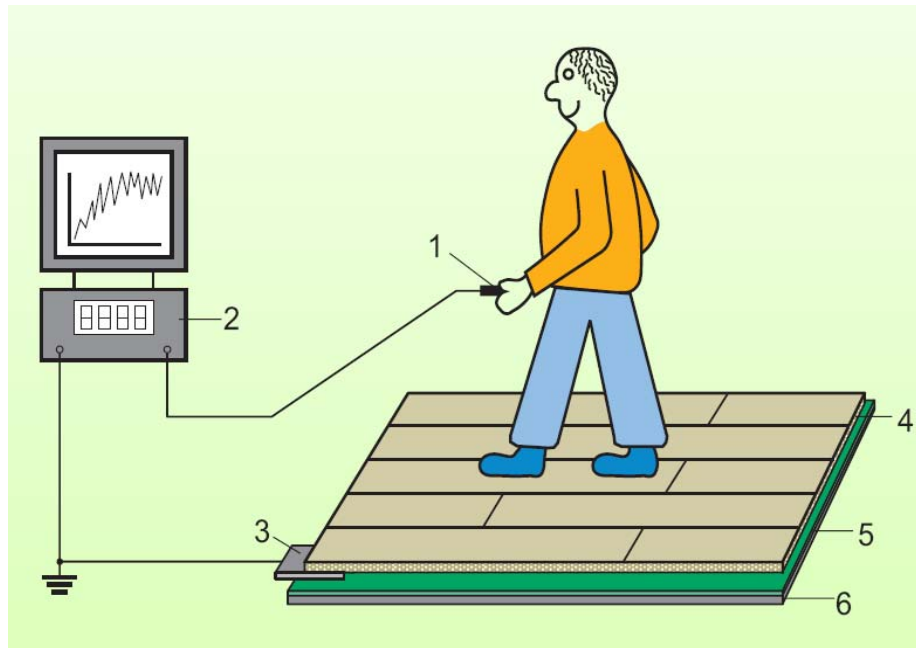


Abb. 6: Messung der Begehschpannung nach EN 1815 im Klimaraum (25°C, 50% r.f.). Schematische Darstellung: (1) Handelektrode, (2) PC-Auswertung, Detektor, (3) Erdungselektrode, (4) Probe (2 m x 1 m), (5) Unterlage, (6) Isolierende Grundplatte. [2]

- Prüfung auf antistatische Wirkung mittels Staubtests (Eigenentwicklung) in Anlehnung an die Literatur [17]. Die Lackoberfläche wird dabei einer Atmosphäre aus aufgewirbelten Staub ausgesetzt (2 l Becherglas mit Magnetrührstab und 20 g Aktivkohle, 7 s Verwirbelung). Die Beurteilung der Staubanlagerung erfolgt visuell.

4.) Ergebnisse des Projektes

4.1.) Übersicht

Für das zu lösende Problem wurde zu Beginn des Projekts ein Screening durchgeführt, um diverse Wege hinsichtlich ihrer Effizienz zu prüfen. Allen geprüften Ionischen Flüssigkeiten lag dabei folgende Struktur zu Grunde:

A B - C

A ... Anion (z.B. Chlorid)

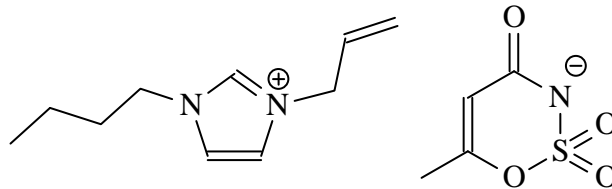
B ... Kationischer Teil

C ... Doppelbindungsfunktionalität (z.B. Allylgruppe)

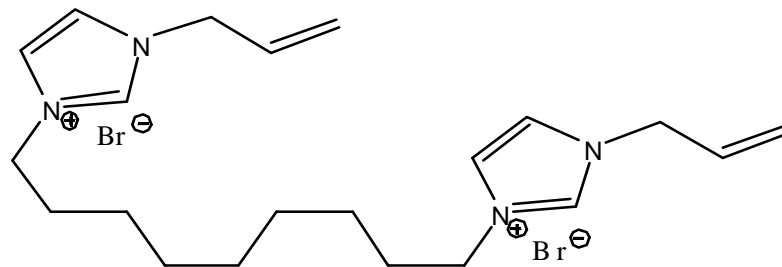
Im Rahmen der Screeningphase wurden alle drei Strukturelemente variiert, um möglichst breit potentielle Verbindungen für eine nachfolgende Optimierung zu identifizieren.

Folgende Wege wurden geprüft:

- einfache Ionen z.B. auf Basis des Imidazoliums oder der Pyrrol-Chemie

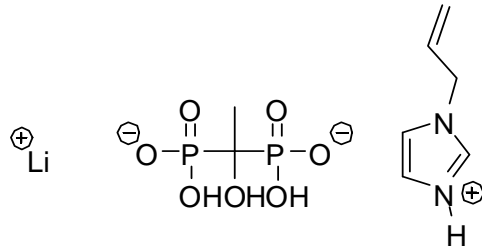


- binäre Kationen auf Basis der Imidazoliumchemie



3,3'-(nonane-1,9-diyl)bis(1-allyl-1*H*-imidazol-3-ium) bromide

- Zwitterionen [22]



- Physikalische Mischungen diverser Ionischer Flüssigkeiten
- Immobilisierung der ionischen Flüssigkeiten auf einem Trägermaterial (z.B. Silica oder Aluminiumoxid). Dieser Weg ist insbesondere aus dem Bereich der Li-Ionen bekannt [18].
- Pigmente auf Basis von Antimon-Zinn-oxid, welche bereits seit längerer Zeit in antistatischen Betonfußbodenbeschichtungen eingesetzt werden.

4.2.) Screeningphase

Nach erfolgter Synthese diverser Ionischer Flüssigkeiten, wobei dabei modernste Methoden der Synthesechemie zur Anwendung kamen und insbesondere Aspekte wie eine spätere kommerzielle Verfügbarkeit berücksichtigt wurden, erfolgte die Formulierung der Parkettlacke. Gerade im Bereich der Synthese von ionischen Verbindungen liegen zahlreiche Arbeiten vor [19, 20]. Insbesondere zum Grundgerüst der Imidazolium-Verbindungen gibt es durchaus bereits in der Literatur beschriebene Synthesestrategien, die für das Projekt herangezogen und adaptiert werden konnten. Die Herstellung derartiger Verbindungen auf nachwachsender Rohstoffbasis ist in der Literatur ebenfalls grundsätzlich beschrieben [14 – 26]. Hinsichtlich der Lackformulierung wurden lediglich die übliche Technik des Dispergierens zur Anwendung gebracht. Da ionische Flüssigkeiten als flüssiges Additiv den ebenfalls (zäh-)flüssigen Lackharzen zugegeben werden, erscheint diese Technik ausreichend. Sehr feinteilige feste Komponenten sind ebenfalls auf diese Weise gut in die Lackmatrix einzuarbeiten. Anschließend wurde eine erste Lackausprüfung (z.B. Härte, Abrieb, Viskosität, etc.) und insbesondere die Prüfung der antistatischen Eigenschaften durchgeführt.

Insgesamt wurden ca. 30 Verbindungen synthetisiert und ca. 60 Lackformulierungen geprüft. Die hinsichtlich Reduktion des Oberflächenwiderstands effizientesten Stoffe wurden anschließend einer Optimierung zugeführt.

Nicht weiter verfolgt wurde das Konzept der Immobilisierung, da keine Reduktion des Oberflächenwiderstands beobachtbar war, im Gegenteil, die Immobilisierung auf Silica führte zu einer Verschlechterung der Leitfähigkeit. Dies liegt allerdings bereits in der

Verschlechterung der Nullprobe mit reinem Silica begründet. Die eingebrachten Ionischen Flüssigkeiten können den Widerstand maximal wieder auf den Ausgangswert reduzieren.

Mit Pigmente auf Basis von Antimon-Zinn-oxid (z.B. MINATEC 51 CM oder 60 CM von Fa. Merck) konnte die für Holz erforderliche Transparenz in den normalerweise nötigen hohen Einsatzmenge von bis zu 30% nicht erzielt werden. Geringere Einsatzmengen führen leider zu keiner ausreichenden Reduktion des Widerstandes (siehe Tabelle 1). Daher wurden auch diese Arbeiten nicht weiter verfolgt.

Tabelle 1: Einsatz leitfähiger Pigmente auf den Oberflächenwiderstand.

Probe	Oberflächenwiderstand nach EN 1081 in Ohm
0-Probe	$1,1 * 10^{11}$
2 % MINATEC 60 CM	$1,2 * 10^{11}$
8 % MINATEC 60 CM	$8,3 * 10^{10}$

Parallel wurden auch einige am Markt erhältliche antistatische Additive untersucht. Keines konnte aber bezüglich antistatischer Wirkung überzeugen.

4.3.) Optimierung

Die hinsichtlich Reduktion des Oberflächenwiderstands effizientesten Stoffe wurden bezüglich ihrer Struktur optimiert. In dieser Phase erfolgte die systematische Variation der Schlüsselstrukturelemente:

- Anion (z.B. NTf₂ (Trifluoromethylsulfonylamide oder Triflimid), Methosulfat, PF₆, BF₄, Acesulfamat, etc.)
- Kettenlänge der Alkylgruppen
- Variation der Doppelbindungsfunktionalität

Insgesamt wurden dabei nochmals ca. 20 Verbindungen synthetisiert und in Lackformulierungen geprüft (als Beispiel ist der Einfluss des Anions auf den Oberflächenwiderstand in Tabelle 2 dargestellt).

Tabelle 2: Einfluss des Anions diverser ionischer Flüssigkeiten auf den Oberflächenwiderstand

Probe	IL-Typ	Messwert in Ω
Referenz 19526/124	Lack ohne Ausrüstung, Probe 1	2.4E10
Referenz 19526/521	Lack ohne Ausrüstung, Probe 2	2.4E10
19526/123	IL 1 Cl, 1%	1.8E10
19526/527	IL 1 Cl, 3%	1.7E10
19526/522	IL 2 Cl, GB470	9.8E9
19526/523	IL 2 BF ₄ , GB485	1.7E10
19526/524	IL 3 PF ₆ , GB486	1.7E10
19526/525	IL 3 NTf ₂ , GB487	1.6E10
19526/526	IL 3 PF ₆ , GB488	2.2E10
19526/528	IL 3 Methosulfat, GB491	1.7E10
19526/532	IL 4 NTf ₂ , GB494	2.2E10
19526/531	IL 5	2.8E10
Tf ... Trifluormethansulfonyl		

Die hinsichtlich Reduktion des Oberflächenwiderstands effizientesten Stoffe wurden anschließend einer weiteren Optimierung zugeführt und erste Prototypen gefertigt, welche die Zielvorgaben erfüllen (Personenaufladung nach EN 1815 < 2 kV und der Oberflächenwiderstand nach EN 1081 < 1010 Ω). Die erforderlichen Einsatzmengen sind mit 3% allerdings zu hoch (Tabelle 3), um die realisierbaren Effekte am Markt bei den gegebenen Mehrkosten rechtfertigen zu können. Diesbezüglich sind daher vor einer kommerziellen Verwertung noch weitere Versuche erforderlich und es gilt ein Optimum zu finden. Leider war dafür im Rahmen des Projekts aber keine Zeit mehr vorhanden. Ebenso konnte keine vollständige anwendungstechnische Ausprägung der Lacke durchgeführt werden.

Tabelle 3: Einfluss der Konzentration an ionischer Flüssigkeit auf den Oberflächenwiderstand

Einsatzmenge an Ionischer Flüssigkeit in %	Oberflächenwiderstand nach EN 1081 in Ohm
0%	$1,1 * 10^{11}$
1%	$2,3 * 10^{10}$
2%	$2,3 * 10^{10}$
3%	$1,9 * 10^{10}$
4%	$1,0 * 10^{10}$
6%	$0,12 * 10^{10}$

Das Potential für Verbesserungen ist allerdings gegeben, zumal ein erheblicher Einfluss der Einsatzmenge besteht. Ab 3 – 4 % kommt es meist zu einer signifikanten und ab 4 % zu einer extremen Reduktion des Oberflächenwiderstands. Grundsätzlich zeigt auch die Personenaufladung eine entsprechende Konzentrationsabhängigkeit (siehe Tabelle 3 + 4).

Tabelle 4:

	Oberflächenwiderstand nach EN 1081 in Ohm	Begehspannung nach EN 1815 in kV ¹⁾
Nullprobe	1,10E11	1,9
Nullprobe + 3% Ionische Flüssigkeit A	1,70E10	0,6
Nullprobe + 1,5% Ionische Flüssigkeit A	8,10E10	1,0
Nullprobe + 2% Ionische Flüssigkeit B	1,10E11	0,9
1) Grenzwert gemäß ÖNORM B 5220 für antistatische Böden 2 kV		

Wie Tabelle 4 allerdings auch zeigt, bedingen höhere Widerstände als 1010 Ohm offenbar nicht zwangsläufig auch höhere Aufladungen. Daher besteht offenbar nicht immer eine direkte Korrelation zwischen Oberflächenwiderstand und Personenspannung. Somit ist die Forschung eher durch den Test der Personenaufladung zu steuern, als durch den Oberflächenwiderstand. Leider wurde dies erst gegen Ende des Projekts realisiert. Zudem ist dieser Test aufwendiger und kann nur an Prüfinstituten durchgeführt werden. Insofern konnten die noch offenen Optimierungsarbeiten nicht mehr im Rahmen des Projekts durchgeführt werden.

Zu bedenken ist für die weiteren Versuche außerdem, dass die Resultate nur bei einem matten Glanzgrad erreicht wurden. Es ist aber unbedingt erforderlich, auch die Effekte im Falle stumpfmatter oder lediglich seidenmatter Lacke zu realisieren.

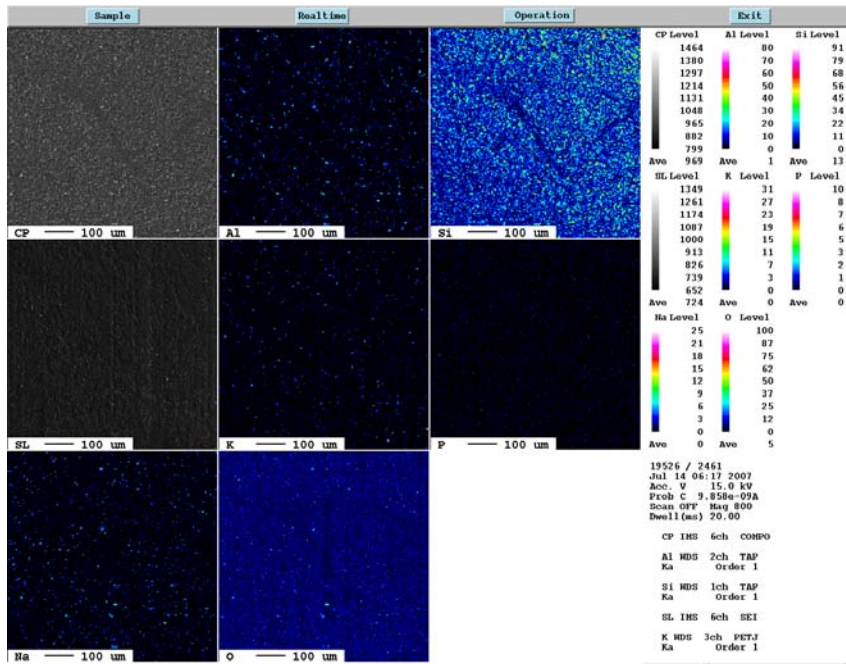
Die Wirkung der antistatischen Additive in den erstellten Prototypen wurde auch mittels Staubtest eindrucksvoll geprüft (Abbildung 7).

Parallel dazu wurde geprüft, ob sich die Ionischen Flüssigkeiten im Lack homogen verteilen. Dazu wurden mittels Elektronenstrahlmikrosonde Aufnahmen der Oberfläche bei Zusatz einer sehr einfach Ionischen Flüssigkeit angefertigt, deren Anionen über das Atom Phosphor identifiziert werden kann. Vergleicht man die Bilder der Nullprobe im Falle des Phosphorsignals mit der ausgerüsteten Variante, so zeigt sich durch das Anion auf Basis von Hexafluorophosphat eine deutliche Blaufärbung, welche zudem relativ homogen ist. Die ionische Flüssigkeit scheint sich daher sehr homogen im Lack zu verteilen (Abbildung 8).



Abbildung 7: Staubtest mit Aktivkohle: links antistatische Fläche, rechts Nullprobe

a.)



b.)

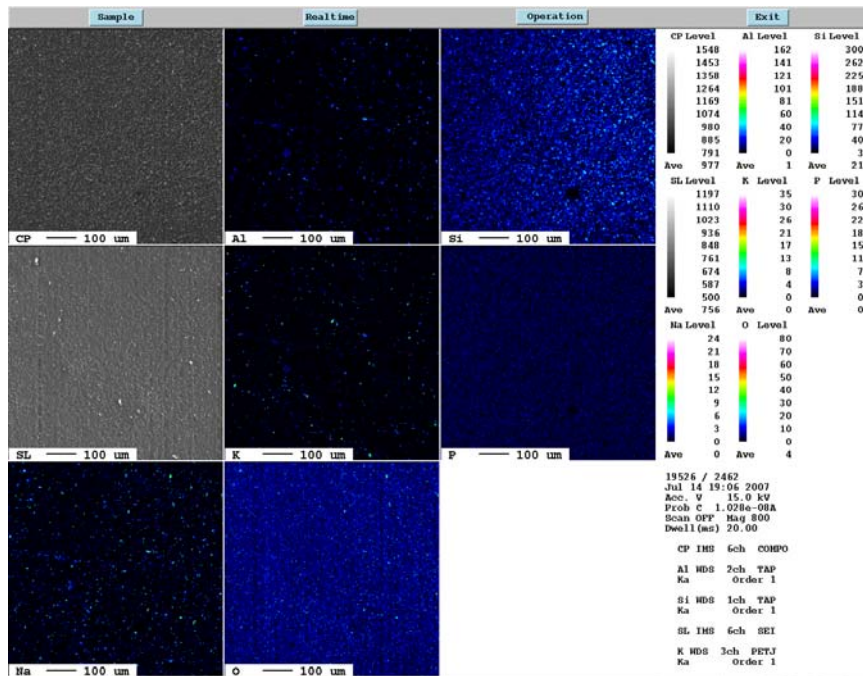


Abbildung 7: Elementverteilung mittels Elektronenstrahlmikrosonde bei a.) Nullprobe und b.) Referenzlack mit 3% Ionischer Flüssigkeit, welche als Anion Hexafluorophosphat enthält

5.) Angaben in Bezug auf die Ziele der Programmlinie

Die Entwicklung auf Basis strahlenhärtender Lacke ohne Lösemittlemission stellt eine innovative Produktionsmethode und eine neue Technologie für einen effizienten Ressourceneinsatz dar. Eine wesentliche Verbesserung des menschlichen Wohlbefindens kann erzielt werden, sowie eine merkbare Entlastung in der Raumpflege (z.B. durch Schmutz und Wasser abweisende Eigenschaften). Statische Aufladung fördert u.a. die Staubadhäsion und ist daher unerwünscht. Dies ist gerade im Zusammenhang mit Allergikern von großem Interesse. Daher zählen auch Allergiker zu den Endverbrauchern, die in dieser Hinsicht zu berücksichtigen sind.

Des Weiteren verspricht gerade die Kombination der Eigenschaften hinsichtlich einer dauerhaften Wirksamkeit und der Pflegeleichtigkeit eine Neuheit am Markt zu sein. Dieser Aspekt wird durch die bisher am Markt üblichen Parkettlacke widergespiegelt und verdeutlicht so den maßgeblichen Vorteil für den Endverbraucher durch den Markteintritt des neuen Produktes. Gerade von der Industrie wurde ein solches Produkt gewünscht und sogar gefordert.

Durch die Einbindung ionischer Flüssigkeiten in bestehende Lacksysteme wird erwartet, dass eine qualitätssteigernde Weiterentwicklung ohne wesentliche Steigerung der Herstellungskosten zu erzielen ist. Solche Produkte mit einem einzigartigen technischen Eigenschaftsprofil stellen sicher, dass wie in der Vergangenheit ein organisches Weiterwachsen des Unternehmens ermöglicht wird und der Exportanteil von derzeit ca. 50 % - insbesondere in Märkten wie Deutschland, Italien, Schweiz, Ungarn, Slowakei, Tschechien und Polen - systematisch weitergesteigert werden kann. Das Marktvolumen für Parkettlacke liegt in Österreich im Bereich von einigen Millionen Euro.

6.) Schlussfolgerungen aus den Projektergebnissen

Ziel des Projektes war die Entwicklung einer neuen Technologie auf Basis strahlenhärtender Lacke ohne Lösemittlemission, durch welche eine signifikante Reduktion der elektrostatischen Aufladung bei Parkettböden realisiert werden kann. Statische Aufladungen werden vom Menschen als unangenehm wahrgenommen, dadurch kann antistatisches Verhalten zu einer deutlichen Verbesserung des Wohlbefindens für den Benutzer von Parkettböden führen. Grundsätzlich wurde dieses Ziel erreicht, zumal nach Projektende mehrere Additive auf Basis Ionische Flüssigkeiten vorliegen, mit welchen sich antistatische Lacke (Personenaufladung nach EN 1815 < 2 kV) fertigen lassen. Interessanterweise zeigte sich während der Entwicklung sehr deutlich, dass offenbar nicht immer eine direkte Korrelation zwischen Oberflächenwiderstand und Personenspannung besteht. Höhere Widerstände als 1010 Ohm bedingen offenbar nicht zwangsläufig auch höhere Aufladungen. Daher ist die Forschung eher durch den Test der Personenaufladung zu steuern, als durch den Oberflächenwiderstand. Leider ist dieser Test aber aufwendiger. Die ionische Flüssigkeit sind im Lack homogen im Lack verteilt.

Nicht erreicht wurde im Rahmen der Projektdauer die Erstellung einer hinsichtlich Kosten- und Materialeffizienz optimierten Rezeptur. Diesbezüglich sind vor einer kommerziellen Verwertung noch weitere Versuche erforderlich. Insbesondere ist die Optimierung der Einsatzmenge und eine vollständige anwendungstechnische Ausprüfung des Lacksystems durchzuführen. Zudem ist auch der Einfluss des Mattierungsmittels näher zu untersuchen, da die antistatische Funktionalität im gesamten Glanzgradspektrum angeboten werden muss. Insofern ist derzeit eine kommerzielle Realisierung nicht möglich, die Basis für eine erfolgreiche Umsetzung ist aber grundsätzlich gelegt.

Der Nutzen aus dem Projekt zeigt sich in einer deutlichen Verbesserung des Wohlbefindens für den/die BenutzerIn von Parkettböden, einer dauerhaften Haltbarkeit und einer Vereinfachung der Bodenpflege. Abnehmer des Endprodukts sind zum einen die Parkettindustrie und das Gewerbe (hauptsächlich KMU) sowie zum anderen der gehobene Fachhandel, der die Produkte den Endverbrauchern (den BenutzerInnen von Parkettböden) direkt anbietet. Die gewonnenen Forschungsergebnisse können aber später auch auf andere Lacksysteme übertragen werden. Antistatisches Verhalten ist durchaus auch in anderen Bereichen von Interesse. Daher ist sichergestellt, dass die Technologie später breit eingesetzt und vermarktet werden kann. Zudem kann aufbauend berechnet werden, dass die Technologie der ionischen Flüssigkeiten noch im Zusammenhang mit völlig anderen Themen der Lackindustrie zu positiven Effekten führen wird. Ein Ausstrahlen auf andere Branchen und Bereiche ist ebenso denkbar.

7.) Literaturverzeichnis

- [1] Technisches Merkblatt, Fachgruppe Dekorative Schichtstoffe, 2008
- [2] Bauch, EPLF Meeting, Barcelona, 06.10.2003
- [3] Bauch, Holz Zentralblatt 2006, 21, 648
- [4] Fischer, Gesundheitswesen 1988, 50, 260
- [5] Dechema Monographie, Elektrostatische Aufladung, Bd. 72, Weinheim, Verlag Chemie, 1974
- [6] T. Blyte, D. Bloor, Electrical properties of polymers, 2nd Ed., Cambridge University Press, New York, 2005
- [7] K. Lindner, E. Eichler, Tenside – Textilhilfsmittel – Waschrohstoffe, Band III, Stuttgart 1971
- [8] H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band III, 1976
- [9] Dechema Monographie, Elektrostatische Aufladung, Bd. 72, Weinheim, Verlag Chemie, 1974
- [10] Fischer, Gesundheitswesen 1988, 50, 260
- [11] B. Weyershausen, Chemie in unserer Zeit 2003, 2, 363
- [12] Fa. Goldschmidt GmbH, K. Lehmann, S. Silber, B. Weyershausen, EP 1566413, 2004
- [13] M.P. Scott, M. Rahman, C.S. Brazel, Eur. Polym. J. 2003, 39, 1947
- [14] S. Mori, K. Ida, T. Sato, A. Yonei, JP 10265674, 1998
- [15] Schneider Anton (1982): Gesundes Wohnen, Elektrostatische Aufladung der Baustoffe, Anton, Ausgabe 1982, Prien Verlag Gesundheit + Wohnumwelt
- [16] M. Müller, Farbe und Lack 2001, 107, 145
- [17] DE 100 65 439
- [18] J. Zhou, P.S. Fedkiw, Solid State Ionics 2004, 166, 275.
- [19] W. Ogihara, M. Yoshizawa, H. Ohno, Chemistry Letters 2004, 33, 8
- [20] L. Dai, S. Yu, Y. Shan, M. He, Eur. J. Inorg. Chem. 2004, 237
- [21] Scott T. Chemistry--A European Journal 2003, 9(13), 2938-2944
- [22] Tao, Guo-hong; He, Ling; Liu, Wei-shan; Xu, Lin; Xiong, Wei; Wang, Tao; Kou, Yuan. Green Chemistry 2006, 8(7), 639-646
- [23] Wang, Zhiming; Wang, Qiang; Zhang, Yu; Bao, Weiliang, Tetrahedron Letters 2005, 46(27), 4657
- [24] Fukumoto, Kenta; Yoshizawa, Masahiro; Ohno, Hiroyuki. Journal of the American Chemical Society 2005, 127(8), 2398
- [25] Bao, Weiliang; Wang, Zhiming; Li, Yuxia. Journal of Organic Chemistry 2003, 68(2), 591
- [26] N. Byrne, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, Adv. Mater. 2005, 17, 2497