

DREISOL GmbH & Co KG, Systeme für den Oberflächenschutz, Pr. Oldendorf-Holzhausen
in Kooperation mit
Lott-Lacke Produktions- und Handels-GmbH, Bielefeld,
Fachhochschule Osnabrück, Institut für Technisch-wissenschaftliche Innovation
Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg, Fachbereich Chemie

Strahlenpolymerisierbare lösemittelfreie Schutz- und Dekorationsbeschichtungen für Holz und Holzwerkstoffe auf Basis nachwachsender heimischer Rohstoffe

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt

gefördert unter dem Az. 08150
von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr.rer.nat. Dietrich Bartmann (Projektkoordinator)
Dipl.-Ing. Horst Peters und Dipl.-Ing.(FH) Urs Lübker (für DREISOL)
Dipl.-Biologin Alexandra Lott (für Lott-Lacke)
Dr.rer.nat. Wieland Sack (für die Fachhochschule Osnabrück, Abt. ITI)
Prof. Dr.rer.nat. Jürgen O. Metzger
(für den Fachbereich Chemie der Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg)

Ökobilanz:

Dipl.-Ing.(FH) Achim Diehlmann und Prof. Dr.rer.nat. Günther Kreisel
(für das Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena)

Juli 2000

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	08150	Referat	21/2	Fördersumme	814.000,00
Antragstitel	Strahlenpolymerisierbare lösemittelfreie Schutz- und Dekorations-beschichtungen für Holz und Holzwerkstoffe auf Basis nachwachsender heimischer Rohstoffe				
Stichworte	Schwerpunkt Holz; Lacke; UV-Behandlung; nachwachsende Rohstoffe				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
24 Monate	01/97	01/99	2		
Zwischenberichte:	alle 6 Monate Kurzbericht				
Bewilligungsempfänger	DREISOL GmbH & Co. KG Industriestraße 4 32361 Preußisch Oldendorf			Tel	05742/9300-0
				Fax	05742/9300-59
				Projektleitung	Dr. D. Bartmann
				Bearbeiter	U. Lübker
Kooperationspartner	Lott-Lacke, Produktions- und Handels-GmbH, Bielefeld Institut für Technisch-wissenschaftliche Innovation, Osnabrück Universität Oldenburg				

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Entwicklung, Produktion und Vertrieb organischer Beschichtungsmaterialien für Holz- und Holzwerkstoffe aus heimischen nachwachsenden Rohstoffen, die durch UV- oder Elektronenstrahlen gehärtet werden können. Anlaß: Eigene Aktivitäten auf dem Gebiet der strahlenhärtenden Lacke und Ausschreibung des Förderschwerpunktes „Holz“.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

- Synthese und Präparation der Bindemittel aus nativen Ölen und Fetten
- Strahlenpolymerisation der neuen Bindemittel im Labormaßstab. (UVH und ESH)
- Optimierung der Vernetzung und der anwendungsrelevanten Eigenschaften
- Erarbeitung und Test von praxistauglichen Lackformulierungen auf Basis der neu entwickelten Bindemittel
- Untersuchung der Umweltverträglichkeit
- Energie- und Ökobilanz
- Pilotproduktion
- Probeweise Belieferung interessierter Abnehmer
- Publikation der Projektergebnisse

Ergebnisse und Diskussion

Native Fette und Öle sind grundsätzlich als Rohstoffe für strahlenpolymerisierbare Lackbindemittel geeignet, wenn sie folgende Eigenschaften aufweisen:

- Sie müssen preiswert und leicht zugänglich sein.
- Sie müssen mehrfache C-C-Doppelbindungen oder freie Hydroxylgruppen enthalten, an denen die Einführung polymerisationsfähiger Molekülgruppen möglich ist.
- Sie sollten möglichst homogen aufgebaut sein, d.h. überwiegend sollte das Triglycerid aus einer definierten Fettsäure und nicht aus einem Fettsäuregemisch bestehen.
- Die chemische Umwandlung zu einem Lackbindemittel sollte aus ökonomischen Gründen möglichst in einem Syntheseschritt erfolgen. Daraus ergibt sich, dass keine Fettsäure-Isolierung erforderlich wird, die chemische Modifizierung folglich direkt am Triglycerid stattfindet.

Unter diesen Voraussetzungen ergab sich im Laufe des Projektes eine Beschränkung auf folgende native Öle: Lein-, Soja-, und Rizinusöl sowie Glycerin, das als Zwangs- bzw. Abfallprodukt bei der Fetalkohol-Produktion und der Biodieselherstellung anfällt. Das heimische Rüb- bzw. Rapsöl sowie das Sonnenblumenöl schieden u. a. wegen ihres geringen Gehaltes an mehrfach ungesättigten Fettsäuren aus. Mit der Synthese des radikalisch UV-härtenden *Glycerintriacrylates* gelang die Darstellung eines sehr reaktionsfreudigen Reaktivverdünners – allerdings ein anmeldepflichtiger „Neustoff“ i.S. des Chemikaliengesetzes. Aus Zeit- und Kostengründen wurde daher dieser Weg nicht weiter verfolgt.

Als Alternative wurde daraufhin das kationisch UV-härtende **Leinölepoxid** untersucht, ein physiologisch unbedenklicher Altstoff, der als Weichmacher und Stabilisator in der Kunststoffindustrie in großen Mengen verwendet wird. Der für die kationische Härtung erforderliche, kommerziell erhältliche, allerdings sehr teure Photoinitiator kann bei Leinölepoxid in solch geringen Konzentrationen eingesetzt werden, dass ein fertig formulierter Lack – im Vergleich zu den üblicherweise sehr viel preiswerteren radikalisch härtenden Systemen – konkurrenzfähig bleibt und deren gesundheitlich bedenklichen Nachteile nicht aufweist: **Leinölepxidlacke enthalten keine allergenen Monomere**, sind nach der Gefahrstoffverordnung nicht kennzeichnungspflichtig und können in der Regel auf allen üblichen industriellen Beschichtungsanlagen problemlos verarbeitet werden.

Die Ökobilanz (Leinölepoxid im Vergleich zu UV-Bindemitteln auf petrochemischer Basis) untermauert eindrucksvoll die ökologische und makroökonomische Überlegenheit dieses neuartigen Lackbindemittels.

Da allein in Deutschland auf ca. 150.000 ha Öllein bei einem Nettoertrag von rund 600 kg Öl/ha angebaut wird, kann die Rohstoffbasis des Leinölepxids als nachhaltig gesichert angesehen werden. Nicht nur deswegen räumen die gewerblichen Partner in diesem Projekt dem Produkt gute Marktchancen ein.

Wie der nachfolgende Bericht zeigt, können auf der Grundlage des Leinölepxids strahlenhärtende Lacke für eine Vielzahl von Substraten formuliert werden. Für Holz- und Holzwerkstoffe (z.B. Parkette) lassen sich glänzende, seidenglänzende und matte Filme mit einer sehr ansprechenden Optik, vorzüglicher Haftung, guter mechanischer Belastbarkeit und ausreichender Chemikalienresistenz erzeugen. Im Beschichtungstest waren außerdem Substratmaterialien, wie Papier und Pappe, Linoleum und Kork (als alternative PVC-Fußbodenbeläge) sowie Leder für die Automobil- und Möbelindustrie. Bei Herstellern von ökologisch unbedenklichen bzw. nativen Substratmaterialien trifft der Lack auf besonderes Interesse, da dort die Aussage, dass nicht nur das Material selbst, sondern auch seine Beschichtung nativen Ursprungs seien, als wichtiges Werbeargument gilt.

Bei der Entwicklung vergleichbar reaktiver, jedoch ökologisch verbesserter kationischer Photoinitiatoren (als Ersatzsubstanzen für das handelsübliche teure Produkt) wurden deutliche Fortschritte erzielt; Der Schwermetallgehalt des Initiators konnte spürbar gesenkt, die Vergilbungsneigung der Lacke reduziert werden. Bei Projektende waren diese Arbeiten noch nicht abgeschlossen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Auf der HannoverMesse 1999 und in drei Vorträgen wurden die Ergebnisse dieses Forschungsprojektes vorgestellt. Die Printmedien berichteten darüber in mehreren Publikationen. Ein Kurzfassung dieses Abschlussberichtes soll Ende 2000 in einer Fachzeitschrift erscheinen.

Fazit

Mit Abschluss diese Vorhabens steht ein hochwertiger, preislich konkurrenzfähiger und ökologisch unbedenklicher UV-Lack für die kationische Strahlenhärtung zur Verfügung, der die Beschichtung unterschiedlicher Substratmaterialien erlaubt. Erste Kontakte zu potenziellen Kunden bestehen bereits. Insbesondere bei Herstellern umweltfreundlicher Erzeugnisse war die Resonanz sehr positiv.

Wir bedanken uns !

Viele haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Allen sei Dank !

Die Verfasser danken besonders:

Dr. Manfred Bischoff,
Dr. Michael Blumenstein,
Frau Jessica Reimer,

alle vom FB Chemie (Institut für Organische Chemie) der Universität Oldenburg,

Herrn Dipl.-Ing. (FH) Dirk Bröker ,
Frau Dipl.-Ing. (FH) Andrea Menke,

von der Fachhochschule Osnabrück, Abt. ITI,

Herrn Dipl.-Ing. (FH) Achim Diehlmann und
Herrn Prof. Dr.rer.nat. Günter Kreisel

vom Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Ein herzlicher Dank geht auch an

Herrn Dr. Kay Schwarzkopf, Synlab GmbH, Bösel, und an

Herrn Dipl.-Ing. Erhardt Schmidt, Universitätsbibliothek der TU Clausthal.

Ihre profunden und ergiebigen Literatur-Recherchen und -Nachweise haben uns sehr geholfen.

Im Namen des Autoren-Teams

Dr. D. Bartmann

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen	III
Zusammenfassung	4
Einleitung	5
1.0 Projektorganisation, Aufgabenverteilung und Durchführung	9
2.0 Kurze Einführung in die Strahlenhärtung	11
3.0 Vorbereitende Untersuchungen:	
Synthese und Charakterisierung geeigneter Bindemittel	11
3.1 Synthese neuartiger Bindemittel für die radikalische Strahlenhärtung:	
Einführung von Acrylgruppen in Pflanzenöle	11
3.1.1 Ritter-Reaktion	11
3.1.2 Acylierung von Rizinusöl	15
3.1.3 Veresterung von Acrylsäure mit Alkoholen aus nachwachsenden Rohstoffen ..	17
3.2 Charakterisierung der neuartigen Bindemittel	19
3.2.1 Erstprüfung und Auswahl	19
3.2.2 Entwicklung prototypischer Lackrezepturen	22
4.0 Photoinitiatoren für die kationische Strahlenhärtung	23
4.1 Das Prinzip der kationischen Polymerisation	23
4.2 Entwicklung verbesserter Photoinitiatoren	25
5.0 Entwicklung und Optimierung von Lackrezepturen	27
5.1 Voruntersuchungen:	
Bindemittelabmischungen von Pflanzenöl-Epoxiden	27
5.2 Generelle Vorgaben für die weitere Rezepturentwicklung	28
5.3 Kationische Photoinitiatoren	28
5.4 Pigmente und Füllstoffe	29
5.5 Mattierungsmittel	30
5.6 Additive	31
5.7 Reaktionsbeschleuniger, Viskositätsregulierer und Reaktivverdünner	31
5.7.1 Polyole als Reaktionsbeschleuniger	31
5.7.2 Glykole und Alkohole als Viskositätsregulierer	32
5.7.3 Niederviskose Epoxide als Reaktivverdünner	33
5.8 Viskosität und Temperatur	33
5.9 Anpassung der Formulierungen an verschiedene Substrate	34
5.10 Farbmetrische Untersuchungen	35
5.10.1 Vergilbungsneigung	35
5.10.2 Indizien zur Nachhärtung	36
5.11 Strahlertechnologie	37
5.12 Besonderheiten des ELO-Systems	38

	Seite
6.0 Technikumsversuche	39
6.1 Vorbemerkungen	39
6.2 Herstellung der Lacke für die Holzbeschichtung	39
6.3 Technikumsversuche bei der Fa. Bürkle	39
6.4 Technikumsversuche bei der Fa. Hymmen	40
6.5 Optimierungen	40
6.6 Beschichtungen von Papier und Pappe	42
6.7 Zusammenfassung	43
7.0 Praxistests	44
8.0 Untersuchungen zur Umweltverträglichkeit	45
8.1 Bioverträglichkeit, biologischer Abbau, Kompostierbarkeit.....	45
8.2 Untersuchungen zum Emissions- und Extraktionsverhalten	47
8.2.1 Emissionen gehärteter Lackfilme	47
8.2.2 Extraktion von Antimon.....	49
9.0 Bewertung des ökonomischen Nutzens.....	50
9.1 Rohstoffverfügbarkeit	50
9.2 Marktchancen	51
10.0 Patentfähigkeit und neue Anwendungen	52
11.0 Öffentlichkeitsarbeit	54
Fazit.....	55
Literaturverzeichnis	56
Anlagen	A 1 – A 14
<u>Anhang: Ökologische Bilanzierung ausgewählter Lackrohstoffe</u>	(90 Seiten)

Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

	Seite
Abbildung 1: Temperaturabhängigkeit der Viskosität	34
Abbildung 2: Farbtonänderungen von kationisch gehärtetem Leinölepoxid.....	35
Abbildung 3: Dunkelvergilbung und Reversibilität	36
Abbildung 4: Hell-Dunkel- und Dunkel-Hell-Vergilbung.....	37
Abbildung 5: Spezifische Abriebfestigkeit verschiedener Parkettlacke	A 1
Tabelle 1: Auszug aus dem Laborjournal der Universität Oldenburg.....	A 2
Tabelle 2: Härtingsversuche mit Pflanzenöl-Derivaten	A 3
Tabelle 3: Neue Photoinitiatoren	A 4
Tabelle 4: Kationisch härtende Systeme: Abmischungen epoxidierter Pflanzenöle	A 5
Tabelle 5: Kationisch härtende Systeme: Optimierung von Lackrezepturen	A 6
Tabelle 6: Prüfergebnisse von Möbellacken auf Basis des Leinölepoxids.....	A 7
Anlage 1: Informationsblatt zur HannoverMesse 1999.....	A 8 1-2
Anlage 2: Pressenotiz „Welt der Farben“, Nr. 4, April 1999, S. 20	A 9
Anlage 3: Pressenotiz „Neue Osnabrücker Zeitung“ vom 07.08.99	A 10
Anlage 4: Techn. Merkblatt der Fa. DREISOL zu »SUNCOAT®«.....	A 11 1-2
Anlage 5: Techn. Merkblatt der Fa. Lott-Lacke zu »NAROLA L-102«.....	A 12 1-2
Anlage 6: Produktbeschreibung der Fa. Lott-Lacke zu »NAROLA L-102«.....	A 13
Anlage 7: Sicherheitsdatenblatt der Fa. Lott-Lacke gem. 92/155/EWG zu »NAROLA L-102«.....	A 14 1-5

Zusammenfassung

Projektziel war die Entwicklung von lösemittelfreien strahlenpolymerisierbaren Beschichtungsmaterialien für Holz und Holzwerkstoffe auf Basis nachwachsender heimischer Rohstoffe. Die dafür erforderlichen Lackbindemittel sind grundsätzlich aus heimischen pflanzlichen Ölen oder Fetten darstellbar.

Mit einem im ersten Teil des Vorhabens synthetisierten Produkt, dem radikalisch härtenden Glycerintriacyrylat konnten – in Kombination mit anderen, bereits kommerziell verfügbaren Lackhilfsmitteln auf nachwachsender Basis – Beschichtungen für Holz und Papier mit zufriedenstellenden Gebrauchseigenschaften hergestellt werden. Eine Optimierung der Lackrezepturen wäre möglich gewesen, erfolgte jedoch nicht, da sich bei den entsprechenden Recherchen ergeben hatte, dass die Substanz ein anmeldepflichtiger Neustoff i. S. des Chemikaliengesetzes ist. Die mit einer Produktanmeldung einhergehenden Prüfungen hätten den zeitlichen und finanziellen Rahmen dieses Projektes gesprengt.

Aus diesem Grunde entschlossen sich die Projektpartner, in der zweiten Projektphase einen handelsüblichen Altstoff auf der Basis von Leinöl – Leinölepoxid – als Bindemittel für die kationische Härtung zu untersuchen. Die damit formulierten UV-Lacke erwiesen sich als vielseitig einsetzbar und ergaben qualitativ hochwertige Beschichtungen auf Holz und Holzwerkstoffen, Papier und Pappe, Fußbodenbelägen wie Linoleum und Kork sowie für die Möbellederzurichtung.

Eingehende Literaturrecherchen und eigene Untersuchungen zeigen ferner eine gute Umweltverträglichkeit des Leinölepoxids, der damit formulierten Flüssiglacke und der beschichteten Substrate aus nachwachsenden Rohstoffen. Sie sind biologisch abbaubar und damit nach der TA Siedlungsabfall zur Kompostierung zugelassen – die preiswertere und ökologisch unbedenklichere Alternative zur Verbrennung. In einer vergleichenden Ökobilanz wurde der überraschend vorteilhafte ökologische und makroökonomische Nutzen gegenüber konkurrierenden petrochemischen Produkten untermauert.

Wie bei allen kationisch härtenden Systemen, sind aber auch gewisse Nachteile gegenüber radikalisch härtenden Systemen erkennbar: die etwas geringere Härtungsgeschwindigkeit, die sich erst allmählich entwickelnde Endhärte der Filme, das etwas schmalere Prozessfenster und der hohe Preis der kommerziell verfügbaren kationischen Photoinitiatoren.

Alternative Initiatoren mit geringerem Schwermetallgehalt, verbesserter Löslichkeit und frei von Benzolemissionen wurden in der zweiten Projektphase entwickelt, kamen aber für Versuche im Technikummaßstab nicht mehr zum Einsatz. Hier ist noch Handlungsbedarf vorhanden.

In diesem F+E-Projekt arbeiteten zusammen:

DREISOL GmbH & Co KG, Systeme für den Oberflächenschutz, Pr. Oldendorf-Holzhausen,
Lott-Lacke Produktions- und Handels-GmbH, Bielefeld,
Fachhochschule Osnabrück, Institut für Technisch-wissenschaftliche Innovation,
Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg, Fachbereich Chemie.

Die Ökobilanz wurde vom Institut für Technische Chemie und Umweltchemie
der Friedrich-Schiller-Universität Jena aufgestellt.

Die Projektpartner danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, die dieses Vorhaben unter dem
AktENZEICHEN 08150 förderte.

Einleitung

Werk- und Hilfsstoffe auf nachwachsender Basis haben sich in den letzten Jahren einen immer stärker beachteten Platz erobert [z.B. 1, 2]. Neben den naheliegenden Vorteilen – Schonung der natürlichen Ressourcen und Verminderung des Abfallaufkommens – wird erwartet, dass bei ihrem Einsatz sehr viel weiterreichende Zielvorstellungen erreicht werden können: Substitution toxischer oder allergener Vor- und Zwischenprodukte, sichere Endprodukte, die während ihres gesamten Lebenszyklus keine gesundheitlichen Gefährdungen hervorrufen und die letztendlich die Möglichkeit des stofflichen Recyclings oder zumindest der schadlosen biologischen Beseitigung eröffnen.

Die Rahmenbedingungen für eine zunehmende Verwendung nachwachsender Rohstoffe wurden u. a. durch folgende Gesetze und Verordnungen geschaffen:

- **Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz**

Sein Zweck ist sowohl die Förderung der Kreislaufwirtschaft zur Schonung der natürlichen Ressourcen als auch die Sicherstellung einer umweltverträglichen Abfallbeseitigung.

- **Die Verpackungsverordnung**

Sie fördert u.a. die Verwendung kompostierbarer Produkte als Packmittel.

- **Die Technische Anleitung (TA) Siedlungsabfall**

Von ihr gehen vermutlich die entscheidenden Impulse zum verstärkten Einsatz nachwachsender kompostierbarer Rohstoffe aus. Die Deponie als Entsorgungsweg für organische Materialien soll zukünftig in Deutschland keine Rolle mehr spielen. Nur noch inerte Stoffe werden damit deponiefähig sein. Zwangsläufig müssten alle organischen Abfälle, die nicht getrennt zur Kompostierung erfaßt werden, thermisch vorbehandelt – d.h. in der Regel verbrannt – werden. Die dabei entstehenden zusätzlichen Entsorgungskosten werden mit ca. 3,00 DM/kg veranschlagt, wohingegen die Kosten für die Kompostierung nur etwa 0,50 DM/kg betragen sollen [2]. Allein aus Kostengründen wäre deshalb zukünftig der verstärkte Einsatz nachwachsender Rohstoffe und die Kompostierung der daraus hergestellten Endprodukte naheliegend.

In der breiten Öffentlichkeit hat die Diskussion um ökologische Fragestellungen wie „biologische Abbaubarkeit“ oder „Einsatz nachwachsender Rohstoffe“ derzeit noch keinen sehr hohen Stellenwert. Allgemein akzeptiert wird zwar der Aspekt einer langfristigen Schonung der natürlichen Ressourcen – damit einhergehend steigt die Akzeptanz für recycelfähige Endprodukte sowie die Bereitschaft zur Vermeidung von überverpackten Produkten. Jedoch die Tatsache, dass beispielsweise die Kompostierung von Erzeugnissen aus nachwachsenden Rohstoffen den geochemischen CO₂-Kreislauf nicht belastet und folglich keine Klimaschädigung auslöst, ist weitgehend unbekannt [2].

Die gesamte deutsche Chemiewirtschaft – und damit auch die Farben- und Lackindustrie – hat sich bereits vor mehreren Jahren zu den Prinzipien der Nachhaltigen Entwicklung bekannt. In der zunehmenden Nutzung nachwachsender Rohstoffe sieht sie einen wesentlichen Beitrag zur Lösung der drängendsten ökologischen Probleme, wie zur Schonung der natürlichen Ressourcen, Verminderung der Schadgasemissionen, Erhöhung des Anteils an recycelfähigen Materialien, Herstellung von biologisch abbaubaren Produkten. Dass sie durch die vermehrte Verwendung heimischer nachwachsender Rohstoffe auch einen Beitrag zur Stabilisierung der agro-ökonomischen Situation leisten kann, sei nur am Rande vermerkt.

Neben anorganischen Pigmenten und Füllstoffen verwendet die Farben- und Lackindustrie gegenwärtig petrochemische Produkte in großem Umfang. Sie bemüht sich jedoch, sofern Verfügbarkeit und Wirtschaftlichkeit es zulassen, bei Bindemitteln (Lackharzen) und Lackadditiven auf native Ressourcen zurückzugreifen, wobei auch die im Zeitalter der Petrochemie längst vergessen geglaubten Produkte und Verfahren eine gewisse Renaissance erleben könnten [3].

Die Verwendung solch neuartiger Produkte für industrielle Beschichtungen stößt allerdings häufig auf einige Skepsis bei den Anwendern – besonders, wenn technischen die Rahmenbedingungen des Beschichtungsprozesses aufgrund der etwas andersartigen Produkteigenschaften modifiziert werden müssen.

Dererlei Vorbehalte sind bereits aus der Vergangenheit bekannt, wurden jedoch häufig erfolgreich überwunden. Eine Vorreiterrolle fiel hierbei der deutschen Automobilindustrie zu. Sie benötigte zwar ca. 10 Jahre, um lösemittelhaltige Lacke, die die Atmosphäre durch sog. VOC-Emissionen (Volatile Organic Compounds) belasten, durch emissionsarme, qualitativ gleichwertige Wasserlacke zu ersetzen. Andere Branchen zogen danach mehr oder minder kurzfristig nach. Ein anderer Weg zur Substitution konventioneller Nasslacke durch umweltverträglichere Materialien ist – zumindest für die Beschichtung von kleinen bis mittelgroßen Metallteilen – die Pulvertechnologie. Ihr Einsatz wird weiter zunehmen, besonders wenn bei einem Ansteigen von VOC-Sommersmog-Vorkommnissen der Gesetzgeber den Betrieb konventioneller Beschichtungsanlagen schärfer als bisher reglementieren dürfte.

Eine Sonderstellung unter den industriellen Lackierverfahren nimmt die Strahlenthärtung ein. Sie gilt als eine sehr umweltverträgliche – wenn nicht gar als die umweltverträglichste – Beschichtungstechnologie. Der geringe Energiebedarf für die Lackhärtung – die praktisch ohne VOC-Emissionen erfolgt – sichert ihr hier einen erstrangigen Platz. Ihre weiteren ökonomischen und ökologischen Vorteile: Die beschichteten Teile sind sofort trocken, können ohne Pause verpackt oder weiterverarbeitet werden. Damit entfallen die bei der Naß- und Pulverlackierung erforderlichen energieaufwendigen Trocknungs- oder Einbrennanlagen mit ihrer z.T. komplexen Frisch- und Abluftaufbereitung.

Ideal einsetzbar ist die Strahlenhärtung für flächenhafte Teile und Bahnenware. (Dreidimensionale, tief gestaffelte Strukturen sind ihr allerdings wegen der kurzen Strahlungsreichweite weniger leicht zugänglich). Stand der Technik ist sie in der Holz- bzw. Möbelindustrie, bei der Beschichtung von Papier und Pappe, bei Folien und Fußbodenbelägen. Ihr Einsatz für die Lederveredelung wird diskutiert. Auch CDs tragen meist eine strahlengehärtete Lackschicht zum Schutz der Tonträger-Prägung.

Man unterscheidet zwei Härtingsverfahren: Die Elektronenstrahl-Härtung (ESH), bei der die Polymerisation des Lackharzes ohne Zusatz weiterer Hilfsmittel direkt durch energiereiche Elektronen ausgelöst wird und die UV-Härtung (UVH), die – wenn auch in geringen Mengen – Photoinitiatoren als Startersubstanzen für die Polymerisation benötigt. Da der apparative und sicherheitstechnische Aufwand bei der ESH nicht ganz unbedeutend ist, blieb bisher ihr Einsatz auf Spezialgebiete beschränkt. In den genannten Industriezweigen wird ganz überwiegend die UV-Härtung angewendet.

Durch die entsprechende Kombination von Lackharz und Photoinitiator lassen sich zwei unterschiedliche Polymerisationsmechanismen erzielen: die radikalisch oder kationisch initiierte Vernetzung.

Strahlenhärtende Lackharze – ihr Anteil an der Lackrezeptur kann bis zu 99 Gew.-% betragen – werden heute ausschließlich aus petrochemischen Vorstoffen synthetisiert. Sieht man von einigen wenigen Lackadditiven nativer Herkunft ab [4 - 6], sind derzeit Produkte auf Basis nachwachsender Rohstoffe für die Strahlenhärtung praktisch bedeutungslos.

An dieser Stelle setzt das hier vorgestellte Forschungsvorhaben an: Auf nachwachsende Produkte wie z.B. Holz und Holzwerkstoffe sollen umweltverträglich mit Hilfe der Strahlenhärtung Schutz- oder Dekorationsbeschichtungen aufgebracht werden. Die dazu erforderlichen Lackharze sollen ebenfalls aus nachwachsenden, bevorzugt heimischen Rohstoffen gewonnen und möglichst geringfügig chemisch modifiziert werden. Wenn dann auch noch der Nachweis gelingt, dass diese Lackharze und die daraus hergestellten Flüssiglacke gesundheitlich unbedenklich sind (z.B. keine allergenen Reaktionen auslösen – wie dies bei zahlreichen herkömmlichen UV-Bindemitteln der Fall ist) und wenn die beschichteten Produkte schadlos biologisch abgebaut werden können, dann gelten sie im ökologischen Sinn als sicher und können das hierfür vorgesehene Prüfsiegel beantragen [nach 2].

Die Aufgabenstellung in diesem Projekt lässt sich kurz wie folgt umreißen:

- Auswahl geeigneter, leicht zugänglicher Substanzen nativen Ursprungs, die sich mit wenigen Syntheseschritten in reaktive Lackharze für die Strahlenhärtung umwandeln lassen. Hierbei erfolgte eine Beschränkung auf pflanzliche Fette und Öle, die technisch bedeutsamste Stoffklasse der nachwachsenden Rohstoffe, die die chemische Industrie einsetzt.

- Untersuchung der synthetisierten Substanzen auf ihre grundsätzliche Eignung für die Strahlenhärtung. Physikalische und physikalisch-chemische Charakterisierung der damit durch ESH oder UVH erzeugten Filme. Vergleich mit Filmen aus handelsüblichen, petrochemischen Lackharzen. Auswahl geeigneter Lackharz-Photoinitiator-Kombinationen für die spätere Entwicklung von Lackrezepturen. Optimierung der Bestrahlungsparameter.
- Auswahl geeigneter handelsüblicher Photoinitiatoren, ggfs. Entwicklung neuartiger Initiatoren mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich ihrer Umweltverträglichkeit und ihres Wirkungsspektrums.
- Entwicklung substratspezifischer Lackrezepturen im Labormaßstab. Erprobung unterschiedlicher Beschichtungsverfahren. Untersuchung und Charakterisierung der erzeugten Filme nach den in der Lackindustrie üblichen Methoden zur qualitativen Beurteilung strahlenhärtender Systeme.
- Beschichtungs- und Härtungsversuche auf unterschiedlichen Substraten, Betriebsversuche auf industriellen Beschichtungsanlagen.
- Praxisnahe Vergleichstests mit Substraten, die mit handelsüblichen Produkten beschichtet wurden. Langzeitversuche zur Bestimmung der Gebrauchseigenschaften wie Kratz-, Abrieb- und Chemikalienfestigkeit.
- Untersuchungen zur Umweltverträglichkeit der neuartigen Lackbindemittel, Tests zu ihrer biologischen Abbaubarkeit sowie Untersuchungen zum Emissions- und Extraktionsverhalten gehärteter Lackfilme, vergleichende Ökobilanz.
- Bewertung ihres ökonomischen Nutzens,
- Überprüfung der neuartigen Produkte und Verfahren auf ihre Patentfähigkeit.
- Publikation der Ergebnisse in geeigneter Form.

1.0 Projektorganisation, Aufgabenverteilung und Durchführung

In diesem Projekt fanden sich vier Arbeitsgruppen zusammen:

- *Der Fachbereich Chemie, Abt. Organische Chemie der Universität Oldenburg*
(Projektleitung: Prof. Dr.rer.nat. Jürgen O. Metzger),
zuständig für die Synthese von neuartigen Lackbindemitteln auf Basis heimischer nachwachsender Fette und Öle sowie – alternativ in der 2. Projektphase – für die Entwicklung neuartiger Photoinitiatoren mit verbesserten Gebrauchs- und Umwelteigenschaften, da sich ein bereits anderweitig genutztes modifiziertes Pflanzenöl überraschenderweise als ein vielseitig einsetzbares Lackbindemittel erwies.
- *Die Fachhochschule Osnabrück, Abt. ITI*
(Projektleitung: Dr.rer.nat. Wieland Sack – der Projektinitiator),
verantwortlich für die Screening-Tests der entwickelten Substanzen mit Hilfe der Elektronenstrahl- und UV-Härtung, für die physikalische und physikalisch-chemische Charakterisierung der erzeugten Lackfilme und deren Beurteilung sowie für die Auswahl der am besten geeigneten Bindemittel auf nachwachsender Basis für die Formulierung von Lackrezepturen durch die gewerblichen Partner.
- *Lott-Lacke, Produktions- und Handels-GmbH, Bielefeld*
(Projektleitung: Dipl.-Biol. Alexandra Lott).
Als Unternehmen, das sich fast ausschließlich auf die Formulierung von strahlenhärtenden Beschichtungen für einen kleinen Kreis technisch höchst anspruchsvoller Kunden spezialisiert hat, oblag es Lott-Lacke, zunächst praxistaugliche Lackrezepturen für die Bereiche Fußbodenbeläge aus nachwachsenden Rohstoffen sowie für Papier und Pappe zu entwickeln.
- *DREISOL GmbH & Co KG, Systeme für den Oberflächenschutz, Pr. Oldendorf*
(Projektleitung: Dr.rer.nat. Dietrich Bartmann, später Dipl.-Ing. Horst Peters).
Als mittelständischer Industrielackhersteller verfügt das Unternehmen über langjährige Erfahrungen bei der Formulierung von UV-Lacken für die Folienbeschichtung. DREISOL übernahm federführend die Rezeptierung von strahlenhärtenden Beschichtungssystemen für Holz und Holzwerkstoffe. Daneben zeichnete DREISOL gegenüber der Deutschen Bundesstiftung Umwelt als Projektkoordinator verantwortlich.

Der Zwischenbericht vom Mai 1998 erläuterte die Ergebnisse der ersten Projektphase. Dessen kritische Diskussion erzwang folgerichtig eine völlige Neuausrichtung der F+E-Aktivitäten des zweiten Projektabschnittes. Das bis dahin favorisierte neuartige Lackbindemittel auf nachwachsender Basis erwies sich als ein anmeldepflichtiger Neustoff im Sinne des Chemikaliengesetzes. Die für seine Prüfung und Zulassung erforderlichen, kaum abschätzbaren finanziellen Vorleistungen hätten den Projektrahmen gesprengt und wären keinem Partner zuzumuten gewesen. Deshalb wurde in der zweiten Projektphase ein handelsüblicher Altstoff mit einem noch höheren „nachwachsenden Anteil“ als Bindemittel gewählt und dazu ein Photoinitiator mit optimierten Gebrauchseigenschaften entwickelt.

Dass am Projektende ein bekannter Altstoff – epoxidiertes Leinöl – als neuartiges Lackbindemittel aus heimischen Ölsaaten mit einem Pflanzenölgehalt von > 90% und ein neuartiger Photoinitiator mit einem verbessertem Härtingsprofil und vermindertem Schadstoffgehalt stehen würden, war bei Projektbeginn überhaupt nicht vorzusehen gewesen. Es ist dies das Ergebnis der Gemeinschaftsleistung aller Beteiligten, die sich in dem angemeldeten Verfahrenspatent (Aktenzeichen 100 01 476.3 des Deutschen Patent- und Markenamtes, München) widerspiegelt.

2.0 Kurze Einführung in die Strahlenhärtung

Abgesehen von einer Anwendung der Strahlenpolymerisation bei der Mumifizierung von Leichnamen bei den Ägyptern im dritten Jahrtausend v.Chr. – unter Verwendung von Nelkenöl und Erdpech und dem UV-Anteil des Sonnenlichtes – beginnt die industrielle Nutzung dieser Art des Trocknens bzw. Aushärtens ca. 1960 bei Ford in Detroit. (Lackierung von PKW-Armaturentafeln).

Seitdem haben sich im wesentlichen zwei Arten von energiereichen Strahlenquellen für den hier in Betracht kommenden Bereich durchgesetzt, Elektronenstrahl- und UV-Lichtquellen.

Die Elektronenstrahler verfügen entweder über eine *punktförmige Glühkathode*, von der Elektronen in einem Hochspannungsfeld im allgemeinen auf 100 – 450 KeV beschleunigt werden, worauf sie aus dem Hochvakuum durch eine dünne Titanfolie in die Raumatmosphäre gelangen und auf die zu bestrahlende Oberfläche auftreffen oder sie besitzen eine eindimensional ausgestreckte *Fadenelektrode*, von der sie in gleicher Art wie im ersten Fall, jedoch in Form eines Vorhanges auf die Oberflächen auftreffen. Die erste Version wird im allgemeinen als „Scanner“-Typ, die zweite dagegen als „Linear-Kathoden“-Typ bezeichnet. Zum Schutz des Bedienungspersonals müssen beide Typen gegen das Austreten von Röntgenstrahlen abgeschirmt werden, oberhalb ca. 300 KeV mit Betonwänden, unterhalb von 250 KeV mit dünnen Bleiblechen.

Die UV –Strahler bestehen aus UV-durchlässigen Quarzglasröhren, in denen unter Hochdruck eine Plasmaentladung gezündet wird. Das Plasma besteht aus ionisiertem Quecksilberdampf, der zur Beeinflussung der emittierten Wellenlänge mit verschiedenen Metallen dotiert sein kann. Man unterscheidet UV-Strahler mit und ohne Elektroden. Bei letzteren wird die benötigte Energie durch elektromagnetische Hochfrequenzwellen eingespeist. Das Strahlungsspektrum marktgängiger UV-Strahler erstreckt sich von ca. 260 nm bis hin in den sichtbaren Bereich bei 560 nm. Seit einigen Jahren sind auch sog. Excimer-Laser als UV-Quellen auf dem Markt, die im Gegensatz zu den o.g. UV-Quellen monochromatisches UV-Licht emittieren. Auch haben sich UV-Blitzlicht-Quellen für Spezialanwendungen bei z.B. kleinflächigen Verklebungen in hoher Stückzahl eine Marktnische erobert.

Treffen diese energiereichen UV- bzw. Elektronenstrahlen auf ein reaktives Harz, dessen Bestandteile über eine genügende Anzahl von polymerisierbaren Doppelbindungen verfügen, so kann durch Energieübertragung eine Vernetzung zwischen den Mono- bzw. Oligomeren des Harzes und damit ein Übergang vom flüssigen zum festen Aggregatzustand ausgelöst werden. Bei der Elektronenstrahlhärtung kann dieser Vorgang durch die energiereichen Elektronenstrahlen selbst ausgelöst werden. Sie müssen, bevor sie die für die Vernetzung benötigten freien Radikale bilden können, zunächst jedoch auf ihrem Weg durch Wechselwirkung mit der Materie von dem ursprünglich hohen Energieniveau von 100 – 450 KeV unter Bildung zahlreicher Sekundärelektronen auf das Energieniveau der für die Polymerisation benötigten Doppelbindungen, das zwischen 4 und 6,3 eV liegt, abgebremst werden.

Bei der UV-Härtung – die Energien der UV-Lichtquanten liegen bereits zwischen 3,1 und 12,4 eV – wird die Polymerisation erst durch die Vermittlung von sog. Photoinitiatoren, die sich im angeregten Zustand in freie Radikale oder Ionen zerlegen, und/oder durch sog. Photosensibilisatoren, die ihre Anregungsenergie an andere Moleküle weiterzugeben vermögen, ausgelöst. Man unterscheidet bei der UV-Härtung radikalbildende oder kationbildende Prozesse, wobei etwa 90 % des europäischen Marktes auf radikalische (Acrylate und ungesättigte Polyester) und ca.10 % auf kationische Systeme entfallen [7].

Es soll noch kurz auf einen wichtigen anwendungstechnischen Unterschied zwischen der ES- und der UV-Härtung hingewiesen werden: Während bei der Elektronenstrahlhärtung die Eindringtiefe ausschließlich von der Beschleunigungsspannung des Strahlers einerseits und der Masse der zu vernetzenden Schicht andererseits abhängt, hängt die Eindringtiefe der UV-Strahlen entscheidend von der Absorption – also der Durchsichtigkeit im UV-Bereich – ab. Mit ersteren können also vorzugsweise dicke und pigmentierte Schichten gehärtet werden (z.B. bei der Lackierung von Türen), letztere werden besonders zur Härtung dünner und/oder nicht pigmentierter Schichten eingesetzt. (wie bei Druckfarben, CD-Schutzbeschichtungen, Folien etc). Außerdem unterschieden sich die Investitionskosten für eine industrielle ESH-Anlage von einer UVH-Anlage in der Vergangenheit um den Faktor 2 – 5. Das führte dazu, dass weltweit 1999 die Zahl der Installationen von UVH-Anlagen auf 60.000 – 70.000 Einheiten geschätzt wird. (Private Mitteilung. der Fa. IST, RadTech Europe Conf., Berlin 1999). Die Zahl der ESH-Anlagen liegt dagegen weit unter 1.000. Dieser Unterschied in den Investitionskosten hat sich in jüngster Vergangenheit allerdings stark verringert.

Die Zahl und Art der mittels Strahlenpolymerisation hergestellten Produkte ist außerordentlich groß und vielfältig, einige wenige Beispiele sollen das demonstrieren: Getränkedosen, Möbelfronten, flexible Verpackungen, selbstklebende Etiketten, elektronische Geräte wie z.B. Handys, Zahnfüllungen, Golfbälle, Parkett, Gebäudefassaden, Tunnelauskleidungen u.v.a.m.

Die stärksten Triebkräfte für die stetige Ausbreitung beider Technologien sind dabei einmal der sparsame Energieverbrauch beim Härten im Vergleich zum konventionellen Trocknen. Eine Studie des RWE von 1994 ergab ein Verhältnis im Energieverbrauch von 1 : 3 : 10 zwischen ES-, UV-Härtung und thermischer Trocknung. Zum anderen erweist sich bei dem immer stärker werdenden Verantwortungsgefühl zur Schonung unserer Umwelt die Tatsache, dass durch Strahlenhärtung eine flüssige organische Beschichtung ohne jegliche Emissionen von flüchtigen organischen Bestandteilen (VOCs) in eine feste Schicht – und das oft im Zeitraum von Sekunden – umgewandelt werden kann als der entscheidende ökologische Vorteil gegenüber anderen Verfahren. Diesen Vorteil besitzt nur noch die Pulverbeschichtung, bei der jedoch die Substraterwärmung thermische Energie verbraucht; die Strahlenhärtung ist dagegen ein kalter Prozess.

Im übrigen sei auf die hervorragende Einführung von Peter G. Garatt in seinem Buch „Strahlenhärtung“ hingewiesen [8].

3.0 Vorbereitende Untersuchungen:

Synthese und Charakterisierung geeigneter Bindemittel

Natürliche Fette und Öle sind ohne zusätzliche Funktionalisierung nicht als Lackrohstoffe einsetzbar, da die vorhandenen C-C-Doppelbindungen zu reaktionsträge sind. Im Verlauf des Projekts wurden zwei grundsätzlich unterschiedliche Möglichkeiten untersucht, Pflanzenöle durch Einführung reaktionsfähiger Gruppen so zu modifizieren, dass sie lösemittelfrei zu einem strahlenpolymerisierbaren Lack verarbeitet werden können. Der Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg synthetisierte diese Substanzen, das Institut für Technische Innovation (ITI) an der Fachhochschule Osnabrück – als Screening-Stelle – überprüfte deren grundsätzliche Eignung für die Strahlenhärtung. Die gewerblichen Projektpartner, Lott-Lacke und DREISOL erhielten erst dann Versuchsmuster, wenn das ITI ihre grundsätzliche Eignung für Lackformulierungen bestätigt hatte. Damit wurde Mehrfacharbeit erfolgreich vermieden. Es wurden – in chronologischer Abfolge – zwei Wege beschrritten:

1. Einführung von Acrylgruppen, die eine *radikalische* Strahlenhärtung ermöglichen.
2. Einführung von Epoxidfunktionen, die eine *kationische* Strahlenhärtung ermöglichen.

Nach einem Jahr Projektlaufzeit wurde die Entscheidung für den aussichtsreicheren Weg 2 getroffen, der in der zweiten Projektphase erfolgreich ausgearbeitet wurde.

3.1 Synthese neuartiger Bindemittel für die radikalische Strahlenhärtung: Einführung von Acrylgruppen in Pflanzenöle

3.1.1 Ritter-Reaktion – Lewis-Säure initiierte Addition von Acrylnitril an ungesättigte Fettstoffe [9].

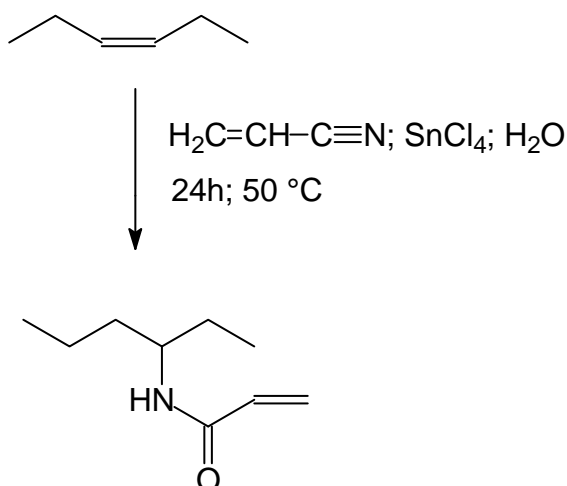


Abb.1: Allgemeines Schema der **Ritter-Reaktion**. Es handelt sich hierbei um eine Lewis-Säure initiierte Addition von Acrylnitril an olefinische Doppelbindungen.

Die Ritter-Reaktion (Abb. 1) wurde zunächst mit Ölsäuremethylester (Abb. 2) untersucht und dabei wurden beachtliche Ausbeuten (ca. 80%) erzielt. Ebenso ließ sich diese Reaktion auf das entsprechende Triglycerid (Rüböl) anwenden. Auch hierbei konnten Ausbeuten von rund 80% erlangt werden. Aufgrund ihrer starken Eigenfärbung, die sich auch durch aufwendige Reinigungsmaßnahmen nicht reduzieren ließ, war allerdings die Verwendung als Lackbindemittel stark eingeschränkt.

Die Einführung von nur einer Acrylamidfunktion in einen Fettsäurerest führt ferner zu nicht hinreichend vernetzungsfähigen Monomeren – wie die Tests am ITI zeigten. Offensichtlich ist die Zahl der radikalisch polymerisierbaren Acrylamid-Gruppen zu gering.

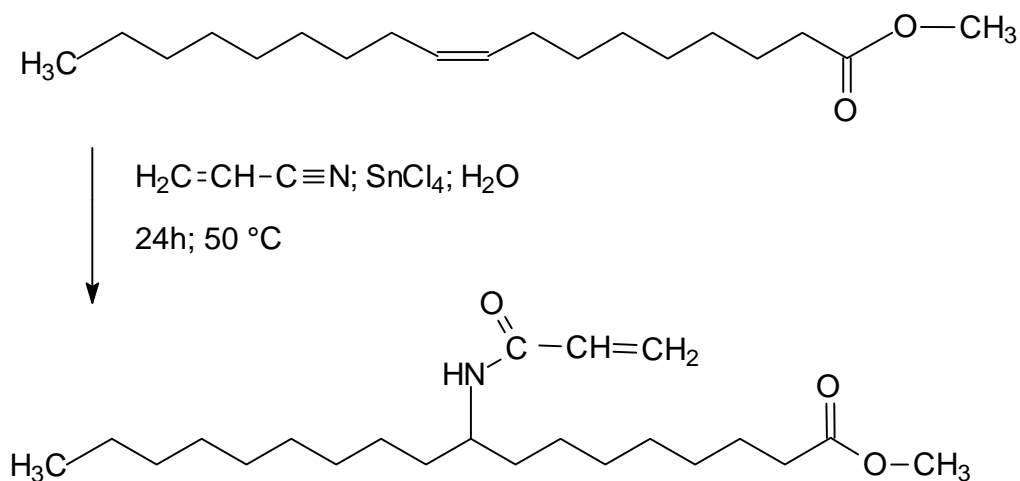


Abb.2: **Ritter-Reaktion** von Acrylnitril und Ölsäuremethylester.

Bei unseren Versuchen zur Einführung von mehreren Acrylamidgruppen in Linolsäuremethylester oder Linolensäuremethylester beziehungsweise in die entsprechenden Triglyceride – Sonnenblumenöl, Sojaöl und Leinöl – führte zu keiner Verbesserung dieser Situation. Denn es stellte sich bei unseren Versuchen heraus, dass in den Fällen, in denen eine Fettsäure mehr als eine Doppelbindung trägt, nur ein Moläquivalent Acrylnitril addiert wird, während die restlichen Doppelbindungen der Fettsäure hydriert werden. Eine Erklärung für dies unerwartete Ergebnis können wir derzeit noch nicht geben. Jedoch bedeutet dies, dass die Ritter-Reaktion zur Funktionalisierung von Fettstoffen als Bindemittel für Lackrohstoffe nicht geeignet ist, da sich nicht hinreichend viele polymerisierbare Gruppen in das Molekül einführen lassen.

3.1.2 Acylierung von Rizinusöl

Die Veresterung von freien Hydroxylgruppen in Fetten, Ölen beziehungsweise hydroxylierten Ölen und Alkoholen mit Acrylsäure (Abb. 3) und Methacrylsäure wurde intensiv untersucht.

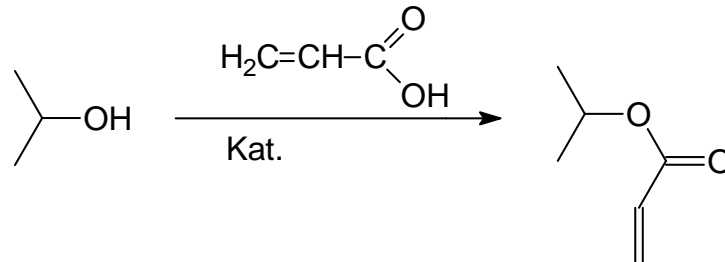


Abb.3: Allgemeines Schema der Veresterung von freien Hydroxylgruppen mit Acrylsäure.

Acylierter Rizinolsäuremethylester (Abb. 4) ist durch Veresterung von Rizinolsäuremethylester mit Acrylsäure in quantitativer Ausbeute leicht zugänglich. Hier sind die Weichmachereigenschaften sehr stark ausgeprägt, so dass acylierter Rizinolsäuremethylester für unsere Zwecke nicht brauchbar ist. Allerdings gibt es mit Sicherheit andere Anwendungsbereiche (Haftvermittler, Weichmacher) in der Kunststoffindustrie, wo diese leicht zugängliche Substanz einsetzbar sein sollte.

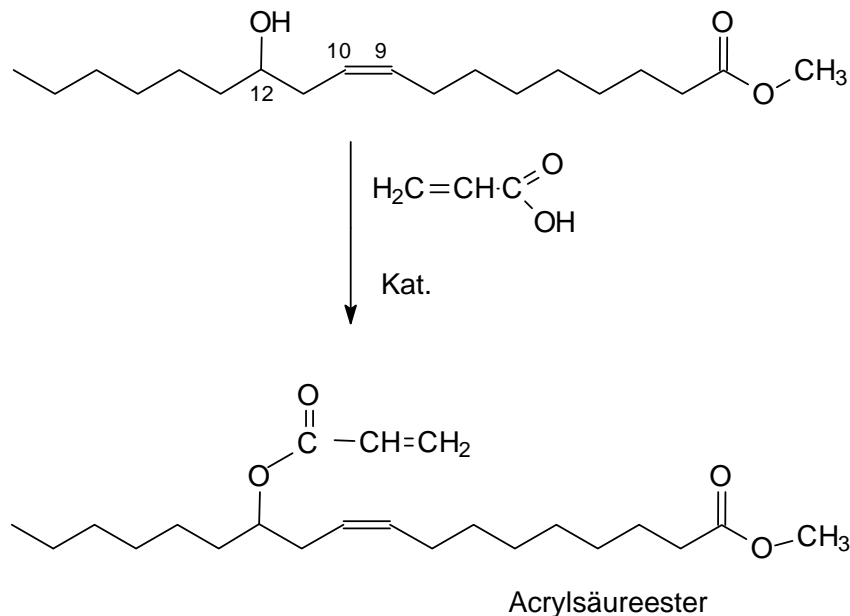
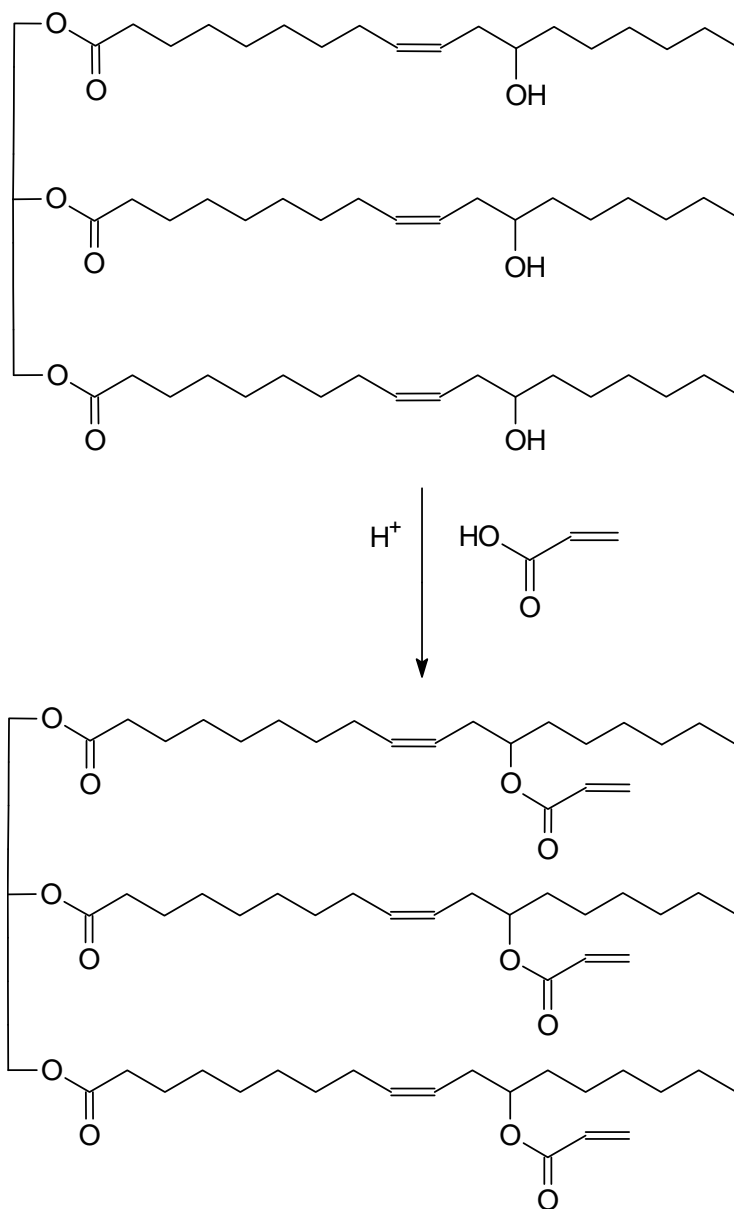


Abb.4: Schema der Veresterung von Rizinolsäuremethylester mit Acrylsäure.

Ebenfalls gut gelingt die Veresterung von Rizinusöl zum Triacrylat (Abb.5). Die Ausbeuten betragen bis 98%. Der Rizinusölacrylsäureester ist ein niedrig viskoses Öl und daher gut für Lackanwendungen geeignet. Anwendungstests zeigten, daß er allerdings allein nicht strahlenpolymerisierbar ist. Die Weichmachereigenschaften des Rizinusölacrylsäureesters sind sehr ausgeprägt, wenngleich die Moleküle auf Grund ihrer Trifunktionalität gut vernetzbar sein sollten. Der Rizinusölacrylsäureester muss mit einem Reaktionspartner umgesetzt werden, der einen harten Lack ergibt. Einen solchen Reaktionspartner aus nachwachsenden Rohstoffen gibt es bislang noch nicht im Handel.



Rizinusöltriacrylat

Abb.5: Schema der Veresterung von Rizinusöl mit Acrylsäure.

Wie wir zeigen konnten, ist Glycerintriacrylat, das nachfolgend noch beschrieben wird, ein Reaktionspartner, der diesen Anforderungen entspricht.

3.1.3 Veresterung von Acrylsäure mit Alkoholen aus nachwachsenden Rohstoffen

Zunächst wurde die Veresterung von Oleylalkohol mit Acrylsäure durchgeführt (Abb. 6). Die Reaktion läuft gut und mit hohen Ausbeuten (>90%). Das Produkt ist sehr gering viskos und daher gut als Reaktivverdünner für hochviskose Bindemittel geeignet. Auf Grund der Monofunktionalität bei recht hoher Kettenlänge ist die Verbindung möglicherweise als Weichmacher beziehungsweise Flexibilisator für spröde Acryllacke geeignet.

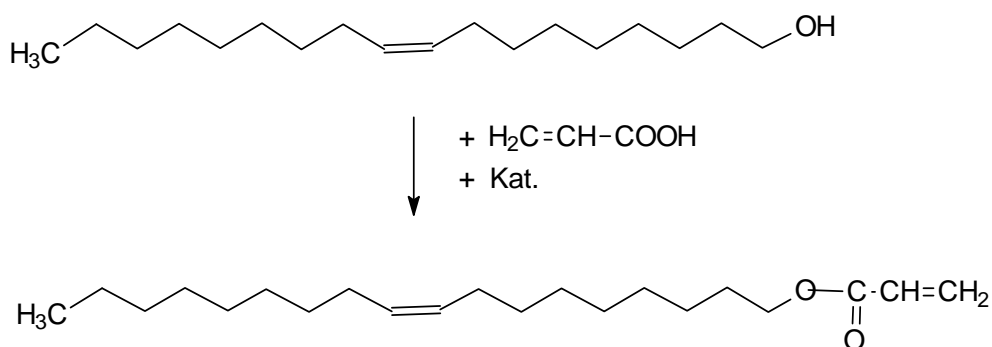


Abb.6: Veresterung von Oleylalkohol mit Acrylsäure.

Bei der Veresterung von Glycerin mit Acrylsäure gelangt man prinzipiell zu Glycerintriacrylat (Abb.7). Die Synthesebedingungen wurden optimiert. Die Verarbeitungseigenschaften von Glycerintriacrylat sind brauchbar. Es ist vergleichsweise ausreichend niedrig viskos und gut für die UV- als auch für die Elektronenstrahl-Härtung geeignet. Die gebildeten Lacke sind klar, farblos und hart. Bedingt durch diese Härte sind die Lackfilme allerdings auch spröde. Somit kann das Glycerintriacrylat einen idealen Reaktivverdünner in Verbindung mit anderen weichmachenden Lackbindemitteln für radikalisch polymerisierbare Lacke auf Basis nachwachsender Rohstoffe darstellen.

Die typische Labor-Synthesevorschrift für Glycerintriacrylat sieht folgendermaßen aus:

120 g Glycerin werden mit 540 ml Acrylsäure versetzt. Dann werden 100 mg Hydroxyanisol und 8 g p-Toluolsulfonsäure zugegeben. Durch das Reaktionsgemisch wird dann feinverteilt Luft oder

Sauerstoff geleitet. Bei einer Sumpftemperatur von ungefähr 90°C destilliert dann ein Wasser/Acrylsäuregemisch ab. Nach Abdestillation eines Großteils der im Überschuß eingesetzten Acrylsäure, wird die Reaktion abgebrochen und mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen. Man erhält eine klare, schwach gelbe Flüssigkeit.

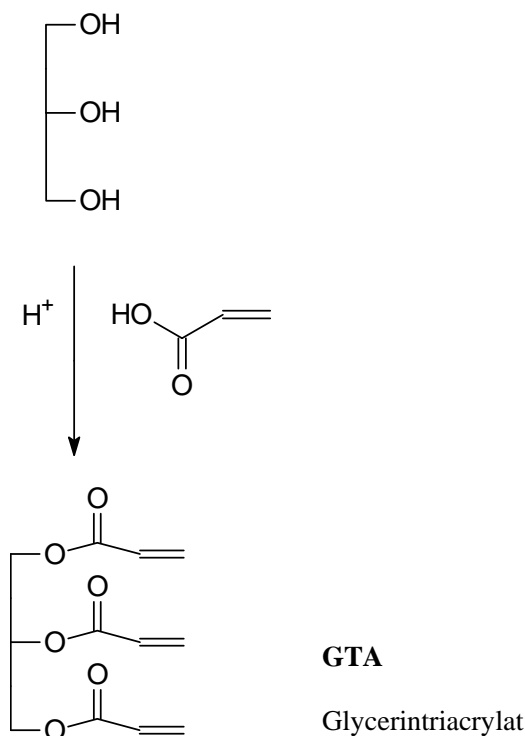


Abb.7: Schema der Veresterung von Glycerin mit Acrylsäure.

Mischungen von Glycerintriacrylat mit ca. 50% Ricinusöltriacylat ließen sich zu passablen Lackschichten strahlenhärten, ebenso mit kommerziell erhältlichen acrylierten Lein- und Sojaölepxiden [4 - 6].

Glycerin, als Edukt zur Synthese dieser Verbindung, ist als Koppelprodukt der Rapsmethylester- und Fettalkoholproduktion billig und in großen Mengen auf dem Markt verfügbar. Auch sollte eine toxikologische Bewertung, die für den Neustoff Glycerinacrylat nach dem Chemikaliengesetz zwingend vorgeschrieben ist, in diesem Fall mit etwas geringerem Aufwand als üblich möglich sein, da eine Clusteranalyse vorliegt [10], die aussagt, dass Glycerintriacrylat dem Cluster 5 zuzuordnen ist. Zum Cluster 5 sind zum Beispiel Pentaerythrittriacylat und Trimethylolpropantriacylat gehörig, die – als Altstoffe im Sinne des Chemikaliengesetzes – im Handel bereits eingeführt sind. Trotzdem blieb ein nicht unerhebliches und nicht kalkulierbares finanzielles Risiko für alle beteiligten Partner, weswegen einvernehmlich beschlossen wurde, diesen Weg nicht weiter zu verfolgen.

3.2 Charakterisierung der neuartigen Bindemittel

3.2.1 Erstprüfung und Auswahl

An den synthetisierten Versuchssubstanzen der Universität Oldenburg führte das ITI/NATI an der Fachhochschule Osnabrück die zunächst erforderlichen, grundlegenden Eignungsuntersuchungen durch.

Da nicht unbedingt zu erwarten war, dass gleich im ersten Anlauf die Synthese eines voll funktionsfähigen Bindemittels auf Basis nachwachsender Rohstoffe für die industrielle Strahlenhärtung gelingen würde, sollte es in dieser vorgeschalteten Screening-Phase den beiden Industriepartnern erspart bleiben, aus zahlreichen noch nicht optimierten Bindemittelsystemen fertige Lacke zu formulieren und auszuprüfen. Durch die enge Rückkopplung zwischen der Universität Oldenburg und Fachhochschule Osnabrück und dem sehr raschen Informationsrückfluss wurde außerdem erreicht, dass in kurzer Zeit aus ca. 250 verschiedenen Laboransätzen in ca. 700 Einzelversuchen zur Härtung und Ausprüfung 14 verschiedene Bindemittel-Rohstoffe untersucht werden konnten, ohne dass in jedem Fall ein gebrauchsfertiger Lack hätte hergestellt und getestet werden müssen. Eine Übersicht der untersuchten Bindemittel liefern die Tabellen 1 und 2.

Diese Aufgabe wurde durch eine geschickte Auswahl weniger, aber aussagekräftiger Prüfmethoden bewerkstelligt. Zudem wurden von Anfang an insgesamt 15 handelsübliche – bis auf zwei Ausnahmen immer petrochemisch basierte – strahlenvernetzbare Monomere und Oligomere als Vergleichssubstanzen in die Untersuchungen mit einbezogen. Auf diese Weise konnte das Eigenschaftsprofil der neu entwickelten Bindemittel mit dem derzeitigen Stand der Technik objektiv und kritisch verglichen werden, ohne dass in jedem Einzelfall nach den meist äußerst zeitaufwendigen und peniblen DIN-Normen für z. B. Möbel- oder Parkettschutzschichten geprüft werden musste. Folgende Prüfungen wurden zur Auswahl der späteren Favoriten angewandt:

- I. Pendelhärte nach König (PH), gem. DIN 53157
- II. Bleistifthärte, gem. ECCA-T4 (1995)
- III. Buchholzhärte, gem. DIN 53157
- IV. Aceton-Rubbeltest, Industrie-üblich
- V. Abriebtest, gem. EN 438 und DIN 68861, jeweils TL2
- VI. Gitterschnitt-Test, gem. DIN 53157
- VII. Chemikalienbeständigkeit, gem. EN 438-2 und DIN 12720
- VIII. Zigarettengluttest, gem. EN 438-2

Über die Resultate wurde bei den regelmäßig stattfindenden Projektstatus-Besprechungen ausführlich berichtet. Sie wurden in zwei Zwischenberichten zusammengefasst dargestellt.

In dieser Phase wurden ausschließlich radikalisch härtende Bindemittel untersucht, weil nur bei dieser Bindemittelgruppe sowohl durch UV- als auch durch Elektronenstrahlung gehärtet werden kann. Das hatte in der ersten Projektphase den Vorteil, die Eigenschaften des reinen Bindemittels nach Härtung durch Elektronenstrahlung – also ohne UV-Initiator und dadurch frei von möglichen Einflüssen verschieden gut geeigneter Initiatoren – zu prüfen und mit den handelsüblichen Produkten zu vergleichen.

Als wesentliches Qualitätskriterium für die generelle Eignung eines neuen Bindemittels diene, neben dem einfach durchführbaren Aceton-Rubbeltest für klebfreie und vollständige Vernetzung, die in der Lackindustrie akzeptierte und routinemäßig angewandte Messung der Pendelhärte (PH) nach König gem. DIN 53157. Es gelang, die PH-Werte von anfänglich 30-40 s auf über 100 s zu steigern. Unter gleichen Bedingungen erreicht man mit handelsüblichen Acrylaten auf Basis nachwachsender Rohstoffe (Photomere 3005 und 3082 [4, 5], acrylierte Leinöle der Fa.Henkel) ca. 30-40 s.

Bei den Industriepartnern waren Lackrezeptur-Formulierungen für die Beschichtung von Holz und Holzwerkstoffen im ersten Projektabschnitt nur sehr eingeschränkt möglich, da kaum ausreichend Material zur Verfügung gestellt werden konnte.

Wie bereits dargestellt, war im Rahmen der Arbeitsteilung in diesem Projekt der Universität Oldenburg zunächst die Aufgabe zugefallen, aus nachwachsenden heimischen Rohstoffen Bindemittel und Reaktivverdünner für die radikalische Strahlenhärtung zu synthetisieren. Ausgangsprodukte waren die Glycerinester der Fettsäuren pflanzlicher Herkunft als auch das Glycerin selbst.

Mit der Synthese des Glycerintriacylates gelang die Darstellung eines sehr reaktionsfreudigen Reaktivverdünners, der allerdings als Partner ein zweites Bindemittel mit flexibilisierenden Eigenschaften benötigt. Solch ein Bindemittel konnte die Universität Oldenburg im Zeitrahmen des ersten Projektabschnittes nicht zur Verfügung stellen.

Abmischungen von Glycerintriacylat mit handelsüblichen acrylierten Lein-, Soja- oder Rizinusölen ergaben zwar Bindemittelsysteme, die wahrscheinlich industrietaugliche Lacke und Beschichtungen ermöglicht hätten, allerdings war der „nachwachsende Anteil“ dieser Systeme – nach unseren eigenen Vorgaben mindestens 80% – nicht hoch genug.

Die Suche nach einem besser geeigneten Bindemittelpartner wurde endgültig eingestellt, als sich herausstellte, dass Glycerintriacrylat im Sinne des Chemikaliengesetzes als Neustoff einzustufen ist, der – falls diese Substanz für eine spätere Produktion von Interesse sein sollte – entsprechend angemeldet werden muss. Die erste Stufe der Anmeldung umfasst die Prüfnachweise der Grundprüfung nach § 7 des Chemikaliengesetzes. Diese Prüfnachweise sind bereits relativ aufwendig, d.h. sie sind auch sehr teuer. Nach unserer Erfahrung scheidet daran meist schon eine ins Auge gefasste Produktionsaufnahme; denn Neustoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe – wie in unserem Fall das Glycerintriacrylat – zeigen ja im allgemeinen Eigenschaften die vergleichbar zu eingeführten Produkten auf petrochemischer Basis sind und die als Altstoffe bereits produziert werden, wie hier z.B. das Pentaerythrittriacrylat. Unter ökonomischen Gesichtspunkten ist es dann häufig nicht sinnvoll, den Neustoff wegen der aufwendigen Prüfverfahren überhaupt in Betracht zu ziehen. Das wird man erst tun, wenn er eine völlig neue Qualität bringt oder preislich sehr vorteilhaft ist.

In diesem Projektstadium, das ungefähr im Mai 1998 erreicht und im ersten Zwischenbericht ausführlich erläutert wurde, ist auch erstmalig die Verwendung des kationisch härtenden Bindemittels Leinölepoxid ernsthaft in Betracht gezogen worden. Der Vergleich des Anteils nachwachsender Rohstoffe in beiden Systemen zeigt zudem, dass ein Acrylatsystem nur zu etwa 50%, das Leinölepoxidsystem hingegen bis zu 90% aus Pflanzenöl besteht.

Im Gegensatz zu Glycerintriacrylat ist Leinölepoxid überdies ein offensichtlich völlig unbedenklicher Altstoff, der ohne Probleme verarbeitet und in den Handel gebracht werden kann. Auch die für die Härtung benötigten kommerziell erhältlichen Photoinitiatoren sind Altstoffe. Weiterhin ist Leinölepoxid bereits ein industriell hergestelltes, kommerzielles Produkt, dessen Verfügbarkeit gesichert ist.

Unter Abwägung aller Gesichtspunkte wurde daher beschlossen, im Interesse einer schnellstmöglichen Produkteinführung, alle Anstrengungen auf das Leinölepoxid zu konzentrieren, da hier keine großen Risiken bei der Produkteinführung zu erwarten sind.

3.2.2 Entwicklung prototypischer Lackrezepturen

Bereits bei den Vorarbeiten hatte es sich ergeben, dass epoxidiertes Leinöl, das zunächst auf saugfähigem Untergrund wie beispielsweise MDF-Platten (mitteldichte Faserplatten) lediglich als vorübergehender Sperrgrund gegen das Eindringen nachfolgender Lackschichten gedacht war, durchaus auch selbst einer kationischen Vernetzung zugänglich ist.

Dank der bisher gewonnenen Erfahrungen beim Prüfen und Vergleichen der Vorläufersubstanzen, konnte mit dem epoxidierten Leinöl als Hauptkomponente zügig eine Standard-Bindemittel-Rezeptur entwickelt werden, die von den Industriepartnern für den jeweilig endgültigen Anwendungszweck durch Zugabe spezieller Füllstoffe und sonstiger Hilfsmittel optimiert wurde.

Diese Basisrezeptur – Arbeitstitel STL wie Stamm-Lösung – setzt sich aus

97,91 Gew.-% epoxidiertem Leinöl,
1,99 Gew.-% handelsüblichem Photoinitiator
0,10 Gew.-% Anthracen als Photosensibilisator

zusammen.

Rezepturentwicklungen, die sich diese Basisformulierung zunutze machten, werden ausführlich in Kap. 5 dieses Berichtes dargestellt.

4.0 Photoinitiatoren für die kationische Strahlenhärtung

Epoxidierte Pflanzenöle sind kommerziell erhältliche Produkte. Die Möglichkeit ihrer strahleninduzierten kationischen Polymerisation wurde grundsätzlich von Crivello beschrieben.

Der Einsatz von epoxidierten Pflanzenölen in der strahleninduzierten kationischen Härtung ist sehr attraktiv, da sie im Verhältnis zu herkömmlichen petrochemischen Epoxiden sehr preiswert sind. Außerdem ist der „nachwachsende Anteil“ bei ihnen sehr hoch, da nur Sauerstoff zusätzlich in das natürliche Öl eingebracht werden muss.

4.1 Das Prinzip der kationischen Polymerisation

Im folgenden soll kurz das noch wenig bekannte Prinzip der strahlungsinduzierten kationischen Polymerisation dargestellt werden [11, 12].

Im ersten Schritt wird der kationische UV-Initiator durch Bestrahlung aktiviert. Bei diesem Prozeß entsteht ein Arylkation, welches mit einer Alkylverbindung unter Freisetzung von Protonen reagiert. Diese bilden zusammen mit den Gegenion des kationischen UV-Initiators eine „Supersäure“ (Abb.8), die dann in der Lage ist, die Polymerisation zu starten.

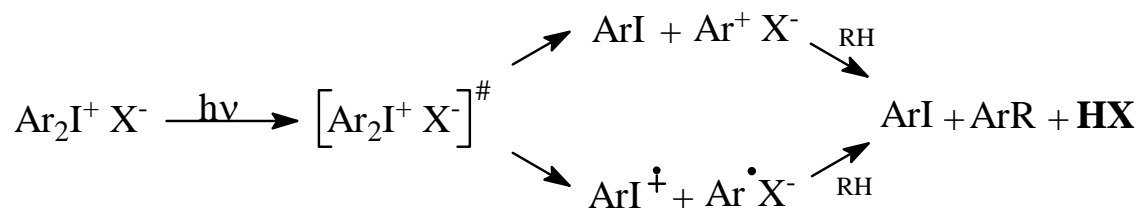


Abb.8: Schema der photochemischen Aktivierung eines kationischen UV-Initiators.

Die so gebildete „Supersäure“ protoniert den Sauerstoff des Epoxidringes, der dadurch geöffnet wird und ein weiteres Molekül des Epoxids addiert (Abb.9). Hierbei wird wieder eine kationische Spezies gebildet, so daß ein Kettenmechanismus gestartet wird und der Initiator katalytisch wirksam ist. Dies führt dann zur Polymerisation des Epoxids (Abb.10).

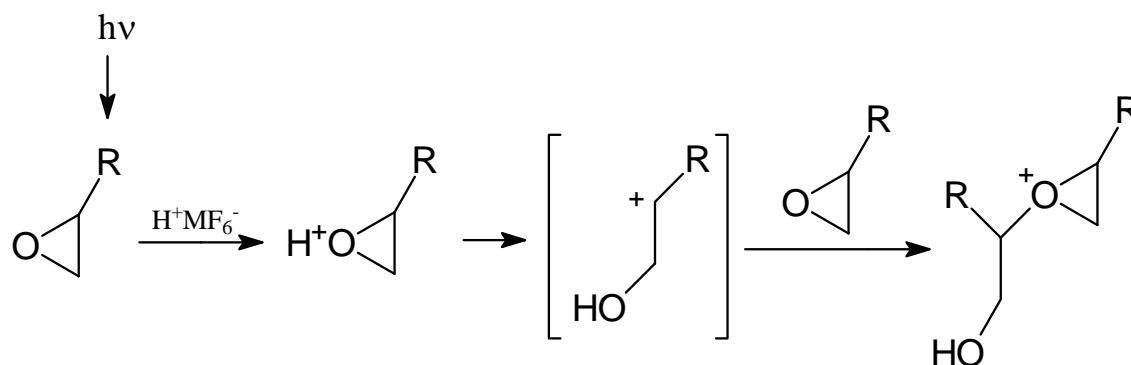


Abb.9: Schema der Initiierung bei der strahlungsinduzierten kationischen Polymerisation

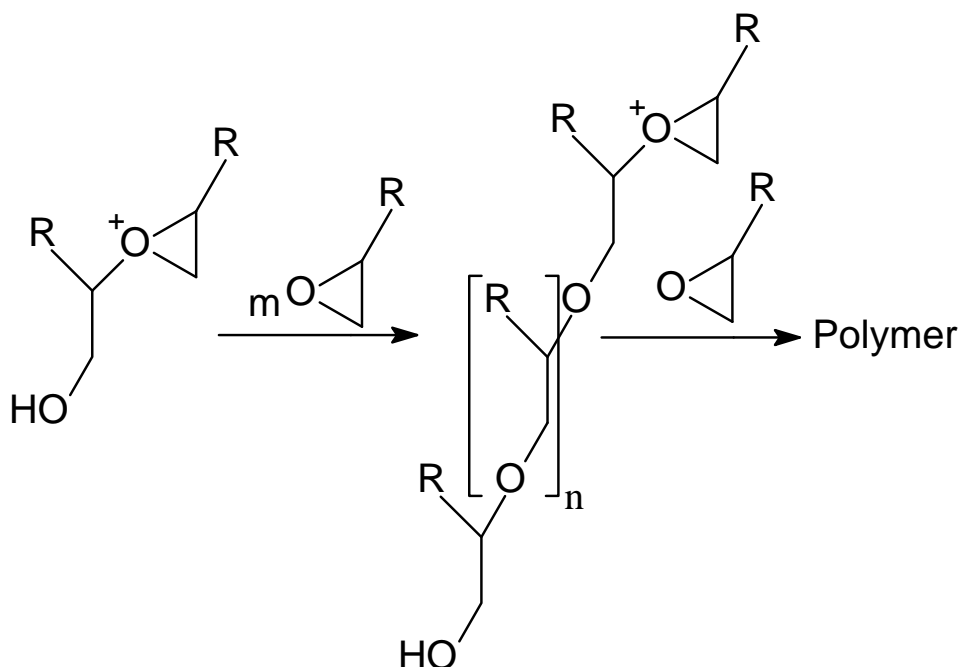


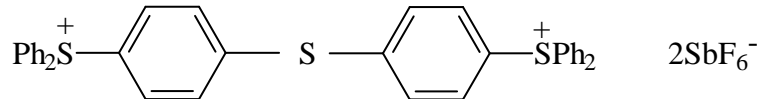
Abb.10: Kettenreaktion bei der strahlungsinduzierten kationischen Polymerisation

Tests mit dem handelsüblichen Photoinitiator zeigten, dass Leinölepoxid, nicht jedoch Sojaölepoxid gehärtet werden kann.

Von großem Vorteil ist die sehr gute Haftung dieses Lackes auf Holz, da freie Hydroxylgruppen des Holzes mit an der Polymerisation beteiligt und dadurch kovalent gebunden werden. Es ist bekannt, dass Hydroxylgruppen die Polymerisation beschleunigen, so dass üblicherweise Alkohole oder Diöle zugesetzt werden [13]. Bei unserer Anwendung sollten die freien Hydroxylgruppen des Holzwerkstoffes den gleichen Effekt erzielen.

4.2 Entwicklung verbesserter Photoinitiatoren

Als Photoinitiator für die Härtung von Leinölepoxid hat sich bisher ein kommerziell erhältliches Produkt auf Basis des Antimonhexafluorids am besten bewährt.



Dieser Initiator hat jedoch gewisse Nachteile:

1. Es müssen ca. 1 – 1,5 Gew.-% des Initiators zugesetzt werden, der in einer 50%igen Lösung in Ethylencarbonat vorliegt. Bei > 1 Gew.-% Initiator wird das System kennzeichnungspflichtig i.S. der Gefahrstoffverordnung. (Gefahrsymbol Xi – Reizend).
2. Er ist sehr teuer.

Der Oldenburger Gruppe war deshalb in der 2. Projektphase die Aufgabe zugefallen, neue Initiatoren bzw. Initiatorsysteme bereitzustellen, die

- in geringen Mengen, möglichst deutlich unter 1 Gew.-%, zugesetzt werden können,
- deren Anteil an Antimonhexafluoridgruppen möglichst niedriger liegt als im kommerziellen Initiator,
- ohne zusätzliches Lösungsmittel angewandt werden können, die also in Leinölepoxid eine genügende Löslichkeit zeigen,
- möglichst preiswerter sind als der gegenwärtig benutzte kommerzielle Initiator.

Nach einer ausführlichen Patentrecherche – diese wurde von Dr. Kay Schwarzkopf, Synlab GmbH, erstellt und steht auf Anfrage zur Verfügung – wurden in Analogie zu Crivello (United States Patent 5.274.148) zahlreiche neue Initiatoren synthetisiert und getestet (Tabelle 3); davon erreichen einige die Härtungseigenschaften des kommerziellen Initiators und zeigten folgende Vorteile:

- die neuen Initiatoren können ohne Lösungsmittel angewandt werden,
- die Anteile an Antimonhexafluoridgruppen ist geringer.
- die Vergilbungsneigung konnte beträchtlich reduziert werden.

In der letzten Phase des Projekts – im Dezember 1999 – gewann ein völlig neuer Gesichtspunkt an Bedeutung und wurde zum Schwerpunkt der Syntheseanstrengungen des letzten Quartals. Es war bekannt geworden, dass ein mit dem handelsüblichen Initiator gehärteter Epoxidlack unter bestimmten Bedingungen Benzol – eine kanzerogene Substanz – freisetzt. Da ein Lack, der möglicherweise Benzol abgibt, für zahlreiche Anwendungen nicht in Frage kommt, konzentrierte die Oldenburger Gruppe ihre Aktivität auf die Synthese von Initiatoren, die auf Grund ihrer Struktur kein Benzol abspalten bzw. bilden können. Bisher wurden bereits vier dieser Initiatoren bereitgestellt (Tabelle 3). Sie zeigten im Test gute Härteigenschaften, vergleichbar dem kommerziellen Initiator. Leider wiesen sie einen stärkeren Geruch auf. Die Anstrengungen konzentrieren sich nun zum Schluss darauf, auch noch diesen Nachteil zu eliminieren.

5.0 Entwicklung und Optimierung von Lackrezepturen

Nachdem sich die Projektpartner am Ende der ersten Projektphase aus den bekannten Gründen darauf verständigt hatten, die Formulierung radikalisch härtender Systeme nicht weiter zu verfolgen, war es Aufgabe der beiden industriellen Teammitglieder, Lott-Lacke und DREISOL, kationisch härtende UV-Lacke bis zur Marktreife zu entwickeln, die den Anforderungen der Industrie entsprechen und gleichzeitig möglichst weitgehend den Kriterien "ressourcenschonend" und "umweltfreundlich" genügen.

5.1 Voruntersuchungen: Bindemittel-Abmischungen von Pflanzenöl-Epoxiden

Um die Einsatzmöglichkeiten kommerziell erhältlicher Pflanzenöl-Epoxide für die kationische UV-Härtung zu testen, wurde Leinölepoxid mit Soja- und Rizinusölepoxid sowie mit epoxidiertem Leinölmethylester in verschiedenen Mengenverhältnissen abgemischt und gehärtet. Außerdem wurde die Wirkung von Anthracen als Photosensibilisator untersucht.

Die Lacke wurden zunächst auf drei unterschiedlichen Substratmaterialien bei 15 µm Schichtdicke (Spiralrakelaufzug) geprüft:

- Sheenprüfkarten Lackierte Kontrasttonprüfkarten (schwarz-weiß) als "inertes" Substrat,
- Papier gestrichen, 80 g/m²,
- MDF-Platten mitteldichte Faserplatten als Holzwerkstoff, und bei Folgeversuchen auch auf
- Massivholz Buchen-Fertigparkett.

Die Aushärtung erfolgte auf einer herkömmlichen elektrodenlosen Fusion-Anlage mit Quecksilberlampe bei einer Leistung von 80 W/cm und einer Bahngeschwindigkeit (Vorschub) von 10 m/min.

Zur Charakterisierung der gehärteten Lackfilme wurden folgende Merkmale ausgewertet:

- Reaktivität Geschwindigkeit der Härtung bis zur Klebfreiheit als Anzahl der Durchläufe,
- Verlauf / Benetzung optische Beurteilung,
- Härungsvergilbung optische Beurteilung und farbmimetrische Untersuchungen,
- Kratzfestigkeit Fingernageltest,
- Haftung Gitterschnitt Gt nach DIN 53151 mit Tesa-Abriss,
- Geruch subjektive Beurteilung nach der Härtung,
- Chemikalienbeständigkeit Acetontest (Anzahl der Doppelhübe DH) als Maß für die Vernetzung.

Als Ergebnis dieser Voruntersuchungen kann festgehalten werden:

- Die Bindemittel-Mischungen mit den übrigen epoxidierten Pflanzenölen zeigten keinerlei Vorteile gegenüber dem reinen Leinölepoxid.
- Zur Viskositätsreduzierung des Leinölepoxids können bis 10 Gew.-% des epoxidierten Leinölmethylesters zugemischt werden.
- Bei Fusion-Strahlern mit einer Leistung von 80 Watt/cm kann durch die Zugabe von sehr kleinen Mengen Anthracen (ca. 0,1 Gew.-%), die Reaktivität gesteigert werden. Bei Quecksilber-Hochdruckstrahlern mit Leistungen > 120 W/cm ist dieser Effekt nicht nachweisbar.

Die Versuchsparameter und die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigt die Tabelle 4. Die dort wiedergegebene Formulierung Nr. 11 diene als Ausgangsbasis für die weitere Rezeptoptimierung.

5.2 Generelle Vorgaben für die weitere Rezeptentwicklung

Ein strahlenhärtendes System besteht im einfachsten Fall aus einem Bindemittel und dem passenden Photoinitiator. Weitere Bestandteile der Rezeptur können Pigmente, Füllstoffe, Mattierungsmittel und Lackadditive sein. Nach den entsprechenden o.g. Voruntersuchungen, wurde als Bindemittel ausschließlich das epoxidierte Leinöl der Harburger Fettchemie Brinckmann & Mergell GmbH, Hamburg, mit dem Handelsnamen "Merginat ELO" (kurz: ELO) verwendet [36]. Je nach Epoxidierungsgrad liegt sein "nachwachsender Anteil" bei ca. 90%. (Der Rest ist Sauerstoff, der aus der Atmosphäre "entliehen" und beim Bioabbau an sie zurückgegeben wird). Um den nachwachsenden Anteil möglichst hochzuhalten, wurde der Zusatz nicht nachwachsender Komponenten – z.B. zur Viskositätsreduzierung – auf das unbedingt erforderliche Maß beschränkt.

5.3 Kationische Photoinitiatoren

Die Auswahl an kommerziell erhältlichen Photoinitiatoren für die kationische UV-Härtung ist begrenzt. Neben Ferroceniumsalzen, die wegen geringer Reaktivität und starker Vergilbung für das ELO-System nicht in Frage kommen, sind zwei Triarylsulfoniumsalze im Handel. Ein Typ ist in ELO schlecht löslich, der zweite, besser geeignete Typ liegt als 50 %ige Lösung im Propylencarbonat vor. Davon können nur < 2 % zugesetzt werden, wenn der Lack kennzeichnungsfrei sein soll. Zu beachten ist außerdem, dass der Preis dieses Photoinitiators sehr hoch ist und somit praktisch den Preis des fertig formulierten Lackes bestimmt. Auch daher ist seine Einsatzmenge beschränkt. Somit sind fast alle Versuche mit Zugaben von 1,99 % Initiatorlösung durchgeführt worden. Die damit zu erzielenden Reaktivitäten sind in den meisten Fällen für den industriellen Einsatz ausreichend. So erhält man z. B.

beim Einsatz eines Quecksilber-Hochdruckstrahlers mit einer Leistung von 120 W/cm und mit einer Bahngeschwindigkeit (Vorschub) von 10 m/min eine für die Weiterverarbeitung genügend gehärtete Lackschicht, die nach wenigen Stunden völlig kratzfest ist. (Bei schwächeren Strahlerleistungen, wie etwa bei 80W/cm wird dasselbe Ergebnis mit zwei Durchläufen bei 10 m/min erreicht).

Um einen für das ELO-System noch besser geeigneten und auch preiswerteren Photoinitiator zu finden, hat die Universität Oldenburg in dieser Richtung geforscht und verschiedene selbstentwickelte Photoinitiatoren für Tests zur Verfügung gestellt. Einer dieser neuen Initiatoren erreicht die Eigenschaften des kommerziell verfügbaren bei einem geringeren Gehalt an Antimon, geringerer Vergilbung der gehärteten Filme und verminderter Geruchsentwicklung während des Härtungs-vorgangs. Für Technikumsversuche im Rahmen dieses Projektes reichten die gelieferten Mengen allerdings nicht aus.

Auf die "Benzolproblematik" des kommerziellen Initiators, die bei Projektende festgestellt wurde, wurde bereits in Kap. 4 dieses Berichtes hingewiesen. Sie wird nochmals eingehender in Kap. 8 bei den Untersuchungen zur Umweltverträglichkeit des ELO-Systems diskutiert.

5.4 Pigmente und Füllstoffe

Farbgebende Pigmente kamen nicht zum Einsatz. Es wurden ausschließlich transparente Klarlacke mit unterschiedlichem Glanzgrad rezeptiert.

Füllstoffe werden in Lacken sowohl zur Senkung der Rezepturkosten eingesetzt, können aber auch dazu dienen, andere Eigenschaften wie Abriebbeständigkeit und Deckkraft zu verbessern. Kriterien für die Auswahl eines geeigneten Füllstoffes für das ELO-System waren u. a. Beeinflussung der Reaktivität, Glanz, Viskosität, Oberflächenrauigkeit, Abriebbeständigkeit, Filmtrübung, Absetzverhalten, Schaumstabilität und Preis.

Folgende Füllstoffe wurden untersucht:

- Talkum
- PTFE-Wachs
- Kreide
- Kieselerde
- PE-Wachs
- Wachs
- Korund
- Aluminiumhydroxid

Talkum ist gut geeignet in einem Spachtelmaterial für Holzoberflächen.

Mit Korund als funktionellem Füllstoff (zur Erhöhung der Abriebfestigkeit) konnten keine lagerstabilen Flüssiglacke formuliert werden, sie neigen zum Absetzen. Kreide hat den Vorteil der nativen Herkunft, zeigt einen relativ geringen viskositäts erhöhenden Einfluss und ergibt Flüssiglacke mit guter Lagerstabilität. In Kombination mit PE-Wachs wird ein ausgeglichenes Eigenschaftsspektrum, z.B. für Applikationen auf Holz, erreicht (Formulierung Nr. 41.inTab. 5).

Den besten Kompromiss für Applikationen auf Papier und Pappe stellt feines Aluminiumhydroxid dar, das außerdem für seine flammhemmende Wirkung bekannt ist. Sinnvolle Einsatzmengen liegen zwischen 20 und 30 Gew.-Prozenten. Es handelt sich bei diesem Füllstoff nicht um ein rein natürliches Produkt, sondern um gereinigten Bauxit. Durch die Reinigung wird eine sehr hohe Reinheit und damit Schwermetallfreiheit erreicht, wodurch ein physiologisch völlig unbedenklicher Stoff entsteht – ein wichtiges Kriterium für Beschichtungen von Nahrungsmittel-Verpackungen.

5.5 Mattierungsmittel

In vielen Einsatzbereichen verlangt der Kunde matte oder seidenmatte Oberflächen. Die Mattierung wird normalerweise durch den Zusatz von Kieselsäuren oder feingemahlene Kunststoffen erreicht. Solche Mattierungsmittel erzeugen nach der Filmtrocknung eine durch ihre Rauigkeit eine optisch matt wirkende Oberfläche. Die Mattierung wird erschwert, wenn aus dem Lacksystem während der Trocknung kein Lösungsmittel entweicht und somit die Filmschrumpfung sehr gering ist. Wenn dazu noch wie beim ELO-System durch die schon recht hohe Bindemittel-Viskosität der mengenmäßige Einsatz der Mattierungsmittel begrenzt ist, ist das System auf diese Weise schwer mattierbar. Weitere Möglichkeiten zur Mattierung wäre der gezielte Einsatz von Unverträglichkeiten. So ist z. B. Glycerin zu einem gewissen Grade in Leinölepoxid unverträglich.

Es wurden zwei handelsübliche synthetische Kieselsäuren untersucht:

- Kieselsäure-Mattierungsmittel I (gecoated),
- Kieselsäure-Mattierungsmittel II (ohne Coating).

Das ELO-System lässt sich mit beiden Typen schlecht mattieren. Der viskositäts erhöhende Effekt ist hier stärker als die Mattierungswirkung und lässt sich nur schwer durch Viskositäterniedriger ausgleichen. Der Einsatz von PE-Wachsen zeigt hier bessere Ergebnisse (Formulierung Nr. 31, Tab. 5).

Seidenmatte Lackierungen (Glanz von 30-40%, 60°-Winkel) lassen sich bei mehrschichtigem Aufbau auf Holz durch Aufwalzen eines mit Wachs mattierten Decklackes in 6-10 µm starker Schicht erzielen. Dabei wirkt weniger das Mattierungsmittel als die verlaufsbedingte feine Walzstruktur glanzreduzierend.

Wenn solche dünnen Decklacksschichten nicht möglich sind oder tiefmatte Oberflächen gewünscht werden, kann mit wenigen Prozenten expandierter Kunststoff-Mikrohohlkugeln gearbeitet werden. Die Oberfläche wird softig und rutschhemmend, Glanzgrade von < 15% sind möglich. Nach bisherigen Erkenntnissen werden die Abriebwerte nicht verschlechtert.

5.6 Additive

Es gibt für die verschiedensten Problemlösungen Additive, die sich alle durch ihre geringe Einsatzmenge in der Formulierung auszeichnen. Nach diversen Versuchsreihen wurde zur Verbesserung der Kratzfestigkeit ein Wachs ausgewählt und zur Entschäumung des Flüssiglackes beim Lackauftrag ein Silikonentschäumer, der gleichzeitig noch etwas die Oberflächenglätte erhöht. Wegen des guten Verlaufs des Bindemittels erübrigt sich der Zusatz eines Verlaufsmittels. Gegen das Absetzen von Füllstoffen hilft ein auf nachwachsenden Rohstoffen basierendes Lecithin.

5.7 Reaktionsbeschleuniger, Viskositätsregulierer und Reaktivverdünner

5.7.1. Polyole als Reaktionsbeschleuniger

Aus der Literatur [14] ist bekannt, dass bei der kationischen UV-Härtung Polyole als Wasserstofftransmitter die Härtung beschleunigen sollen. Zunächst wurden Glycerin und Ricinusöl als Polyole natürlichen Ursprungs getestet. Dabei zeigten sich keine Verbesserungen. Glycerin zeigt eine Unverträglichkeit zum Leinölepoxid, die zu einem merklichen Glanzverlust und geringerer Acetonbeständigkeit führt. Ricinusöl reduziert die Reaktivität merklich.

5.7.2 Glykole und Alkohole als Viskositätsregulierer

Glykole:

Es wurden die folgenden niederviskosen Glykole untersucht:

- Ethylenglykol
- Diethylenglykol
- Triethylenglykol
- Hexylenglykol

Durch den Einsatz von Glykolen ergab sich im Vergleich zur Basisformulierung Nr.11 in Tab.4 grundsätzlich eine niedrigere Acetonbeständigkeit, obwohl anfangs eine höhere Kratzfestigkeit erreicht wurde. Die geringe Beständigkeit ist erklärbar mit einer teilweisen Unverträglichkeit, die sich durch eine Eintrübung des Flüssiglackes bemerkbar macht. Die erreichte Viskositätsreduzierung war nur unwesentlich. Glykole sind offensichtlich für epoxidiertes Leinöl keine geeigneten Formulierungspartner.

Alkohole:

Niedermolekulare monofunktionelle Alkohole lassen eine deutlichere Viskositätsreduzierung erwarten. Dies bestätigen Versuche mit n-Propanol und Ethanol. Ethanol ist wegen seiner Erschließbarkeit aus natürlichen Prozessen und Rohstoffen (Gärung) von höherem Interesse, hat aber den Nachteil eines niedrigen Flammpunktes (FLP = 12°C). Kennzeichnungsfreie Lacke im Sinne der Gefahrstoffverordnung (GefStV) müssen hier über 55°C liegen, was den Einsatz von Ethanol auf maximal 2 % beschränkt. Bei Einsatz bis 8 % werden Flammpunkte über 23°C erreicht, was einer Kennzeichnung von R 10 (entzündlich) nach GefStV entspricht. Dererlei Materialien sind aber nach VbF kennzeichnungsfrei (All).

Solche Systeme zeigen erhöhte Anfangskratzfestigkeit bei kaum verschlechterter Acetonbeständigkeit. Formulierung Nr. 31 in Tab. 5 zeigt hier das beste Eigenschaftsprofil mit niedrigen Taber-Abriebwerten. Sie kann bei ausreichender Viskosität bis 12 % PE-Wachs aufnehmen. Applikationsversuche mit dieser Formulierung auf einer Bürkle-Laborwalze ergaben eine ansprechende Oberfläche auf Buchenholz.

5.7.3 Niederviskose Epoxide als Reaktivverdünner

Folgende Epoxidharze wurden als Reaktivverdünner für epoxidiertes Leinöl getestet:

		Rohstoff- Basis
1. epoxidiertes Sojaöl		nachwachsend
2. Leinölmethylesterepoxid (LME)	Viskosität: 100 mPas	nachwachsend
3. cycloaliphatisches EP-Harz	Viskosität: 150 mPas	petrochemisch
4. Alkylepoxystearat	Viskosität: 60 mPas	petrochemisch

Während das EP-Harz die Beständigkeiten bei reduzierter Viskosität verbessert, zeigen die Harze 1 und 4 deutlich schlechtere Eigenschaften als die Basisformulierung. Interessant, vor allem wegen seiner nativen Herkunft, ist das LME. Als Alleinbindemittel zeigt es kaum eine Härtung. Zusammen mit ELO können bis zu 10 % eingesetzt werden. Überdosiert verschlechtern sich die Eigenschaften sehr stark. In Kombination mit dem EP-Harz wird die niedrigste Viskosität bei gleichzeitig guten Beständigkeiten erreicht.

Formulierung Nr. 41 (Tab. 5) mit zeigt ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum bei einem erreichten Füllstoffanteil von 18 %. Applikationsvorversuche mit Nr. 41 auf einer Bürkle-Laborwalze ergaben eine schöne Oberfläche auf Buche und gute Taberabriebwerte. So gefertigte Parkettmuster überstanden in der Mensa-Testlaufstrecke (Kap. 7 dieses Berichtes) problemlos ca. 0,5 Mio. Begehungen.

In der Tabelle 5 sind wiederum die Versuchsparemeter und die erzielten Ergebnisse dargestellt.

5.8 Viskosität und Temperatur

Für die Formulierung Nr. 51 (Tab. 4) wurde die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ermittelt. Bei 35°C ergibt sich eine für die Walzapplikation günstige Viskosität (Abb. 1). Eine Vorwärmung von Substrat und Flüssiglack wirkt sich günstig auf die Reaktivität des Systems aus. Sie verhindert auch die bei niedrigen Temperaturen beobachtete Ausflockung des Bindemittels. Unter 20°C können ELO-Systeme bei längerer Lagerung eintrüben oder Flocken bilden. Dies kann bei dünnen Schichten auf glatten Untergründen zu sichtbaren Stippen führen. Matte Systeme auf rauen Untergründen wie Holz zeigen dies weniger oder gar nicht. Diese Inhomogenitäten können reversibel durch Aufheizen auf ca. 40°C beseitigt oder durch Lagerung bei 25-30°C vermieden werden. Die oben beschriebenen Alkohol- oder Epoxidharzzusätze bewirken auch eine Stabilisierung des Systems.

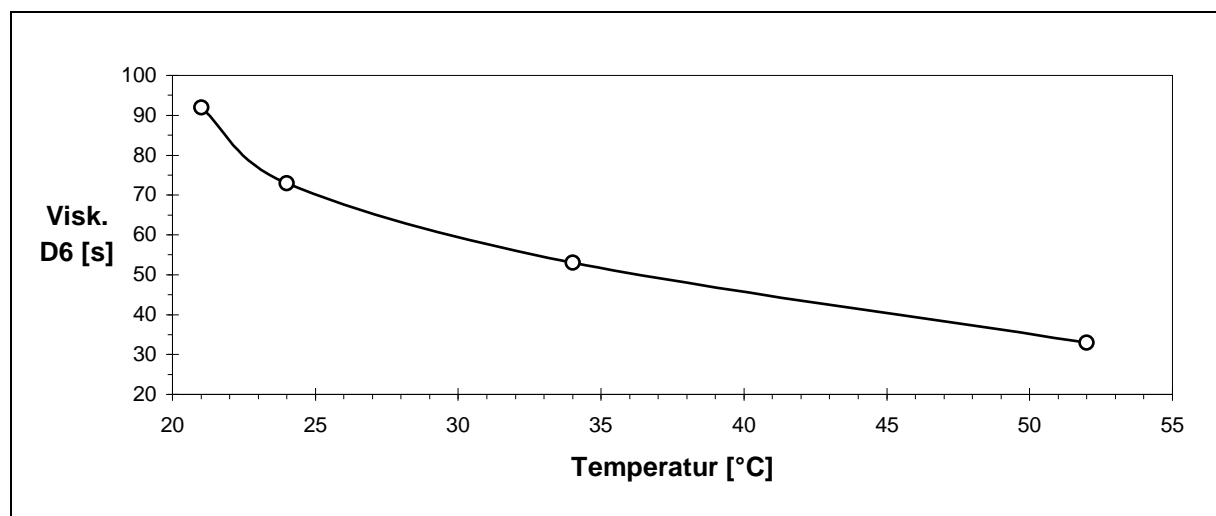


Abbildung 1: Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Formulierung Nr. 51

5.9 Anpassung der Formulierungen an verschiedene Substrate

Im Laufe des Projektes wurden Formulierungen für verschiedene Substratmaterialien entwickelt. Dazu waren meist nur geringfügige Anpassungen nötig. So wird auf Papier und Linoleum einschichtig gearbeitet. Da nicht auf Überlackierbarkeit zu achten ist, können Wachse und Silikone in der Rezeptur enthalten sein. Auf besonders saugfähigen Untergründen wie Papier empfiehlt sich der Einsatz von plättchenförmigen, absperrenden Füllstoffen, um ein Wegsacken des Flüssiglacks in den Untergrund zu vermeiden. Die Teilchengröße von Füllstoffen und Mattierungsmitteln muss an die Filmschichtstärke angepasst werden. Wenn sehr glatte Oberflächen oder sehr klare Filme gefordert werden, muß auf Füllstoffe weitgehend verzichtet werden. Bei mehrschichtigem Aufbau mit Zwischenschliff für Holz und auch Kork müssen die unteren Schichten gut schleifbare Füllstoffe enthalten. Daher werden hier eher Talkum oder Kreide statt Aluminiumhydroxid verwendet.

Wenn zur Abdichtung saugfähiger Substrate ein Primer vorgedruckt wird, ist dessen chemische Zusammensetzung von Bedeutung. Auf verschiedenen Dispersionsprimern wurden deutlich unterschiedliche Aushärtungsgeschwindigkeiten beobachtet. Es muss also darauf geachtet werden, den Anwender darüber zu informieren, dass er nicht nach Belieben sein Substrat ohne Vorversuche wechseln kann.

5.10 Farbmétrische Untersuchungen

5.10.1 Vergilbungsneigung

Zur Prüfung der Vergilbungsneigung wurde ein 15µm-Aufzug der Basisformulierung Nr. 11 auf Papier direkt nach der UV-Härtung im Hellen (am Fenster) und im Dunklen bei Raumtemperatur und bei 50°C gelagert. Gemessen wurde die Abhängigkeit des Gelbwertes dB^* der lackierten gegen die unlackierte Papierfläche in Abhängigkeit von der Lagerdauer. Nach 637 Tagen Lagerung wurde die Probe vom Fenster ins Dunkle gelegt, die Dunkelproben wurden am Fenster exponiert (Abb. 2).

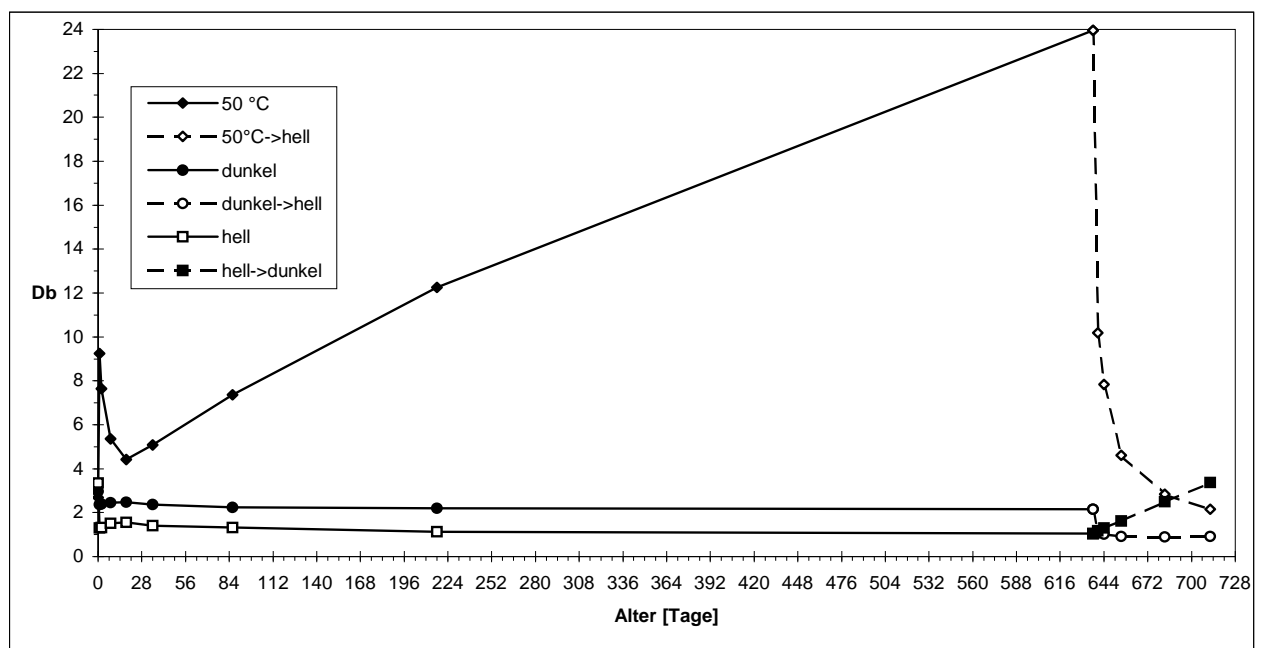


Abbildung 2: Farbtonänderungen von kationisch UV-gehärtetem Leinölepoxid

Das System zeigt den auch für radikalisch härtende UV-Lacke charakteristischen "Gelbsprung" bei der Härtung (Härtungsvergilbung). Beim ELO-System werden hier allerdings höhere dB^* -Werte von 3 bis 3,5 im Vergleich zu 1 bis 2 bei radikalischen Systemen erreicht. Die "Härtungsvergilbung" ist, wie auch für radikalisch härtende Systeme typisch, z. T. reversibel. Innerhalb weniger Tage geht der Gelbwert am Licht stärker, im Dunklen weniger stark, zurück. Später nähern sich die Gelbwerte jeweils einem Endwert. Am Licht wird dabei ein Niveau von $dB^* \approx 1$, im Dunklen von $dB^* \approx 2$ erreicht. Der Unterschied zwischen beiden Kurven ist die eigentliche Vergilbung. Diese Differenz von $dB^* \approx 1$ ist zwar mit dem Auge sichtbar, aber für natürliche Werkstoffe wie Holz mit ihrer eigenen Farbtoninstabilität durchaus vertretbar. Exponiert man die dunkel-gelagerte Probe im Hellen, erholt sich der Wert innerhalb von 1 Woche und erreicht den Farbton der am Fenster gelagerten Probe. Legt man die am Fenster gelagerte Probe ins Dunkle, beginnt eine kontinuierliche Dunkelvergilbung mit einer Steigung von ca. 1 dB^*/Monat (Abb. 3).

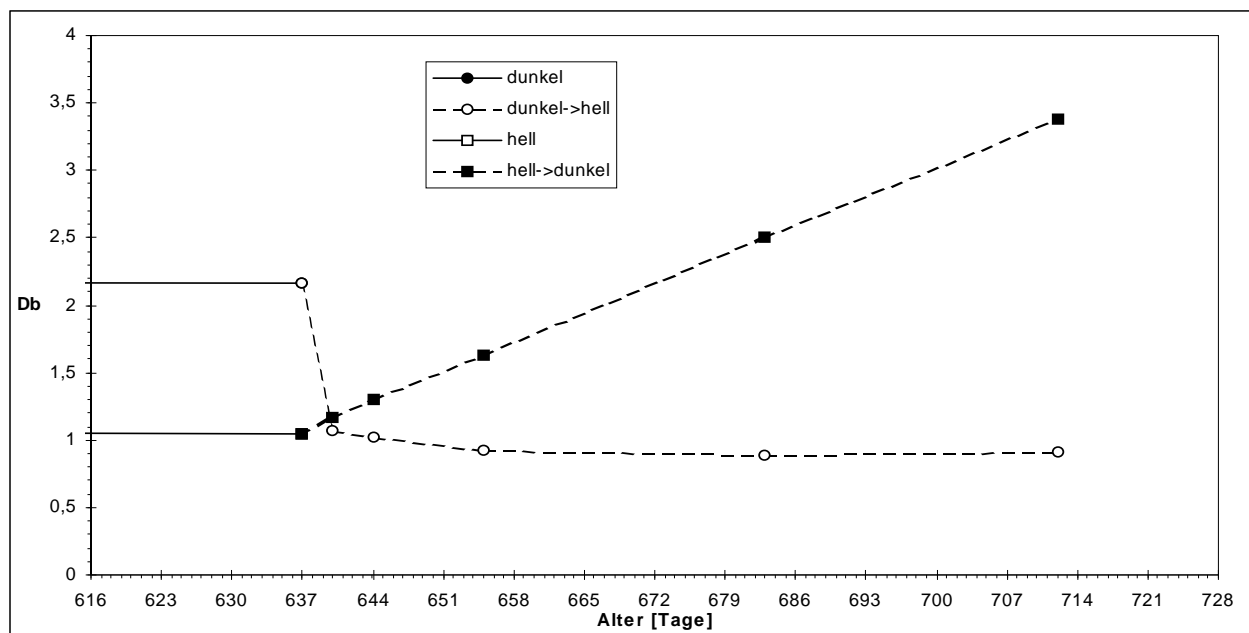


Abbildung 3: Dunkelvergilbung und Reversibilität

Viel stärker verändert sich der Farbton in der Wärme. Bei 50°C im Dunklen nimmt die Vergilbung nach der Härtingsvergilbung zunächst allerdings sehr stark zu ($\text{dB}^* \approx 9$) bevor sie innerhalb von 2 bis 3 Wochen auf ein Minimum von $\text{dB}^* \approx 4$ abnimmt. Danach erfolgt eine kontinuierliche Dunkelvergilbung auf sehr hohe Werte mit einer Steigung von ebenfalls 1 dB^*/Monat . Auch diese sehr starke Wärmevergilbung ist wieder reversibel. Die nach 637 Tagen Wärmebelastung am Fenster exponierte Probe erholt sich innerhalb weniger Wochen auf den Wert der hell-gelagerten Probe (Abb. 2).

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass sich das kationisch härtende ELO-System ähnlich verhält wie ein radikalisch härtender UV-Lack, wobei die UV-lacktypischen Farbtonänderungen auf einem insgesamt etwas höheren Niveau stattfinden. Die Wärmevergilbung ist erheblich aber reversibel. Ein Nachhärten durch Tempern, wie bei kationischen Systemen oft empfohlen, sollte vermieden werden. Eine Unterstützung der Härtung durch Temperatur sollte vielmehr vor bzw. bei der Härtung erfolgen (IR-Strahlung, warmes Substrat, warme Verarbeitung). Die Wärmevergilbung könnte bei Bodenbelägen für Fußbodenheizungen wichtig sein. Bei Massivholz-Parkettfußböden ist allerdings nur eine Erwärmung auf 23°C zulässig, eine Temperatur, die vom ELO-System toleriert wird.

5.10.2 Indizien zur Nachhärtung

Bezüglich der nach der kationischen UV-Härtung ablaufenden Umlagerungs- und Vernetzungsprozesse im Polymer ("Nachhärtung") ergab die farbmetrische Untersuchung interessante Hinweise. So erreicht die Farbtonverschiebung der bei 50°C gelagerten Probe nach 2 - 3 Wochen ein Minimum (Abb. 2). Nach exakt der gleichen Zeit erreichen die bei Raumtemperatur sowohl hell, als auch dunkel gelagerten Proben ein Maximum. Dies könnte ein Hinweis auf die Nachhärtungsdauer sein (Abb. 4).

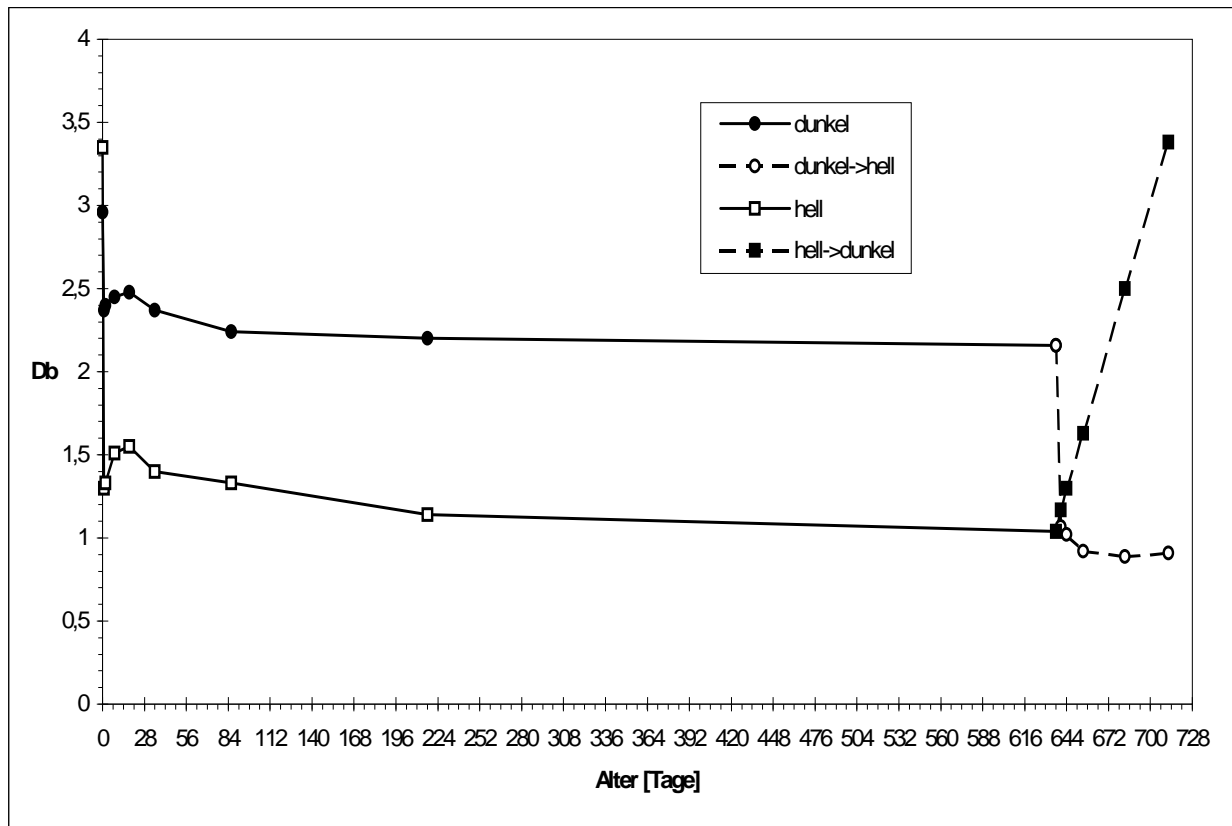


Abbildung 4: Hell-Dunkel und Dunkel-Hell-Vergilbung

5.11 Strahlertechnologie

Auf dem Markt sind verschiedene UV-Strahler, die nicht nur durch ihre Leistung und Anzahl, sondern auch durch ihre Bauart und ihr Emissionsspektrum einen starken Einfluss auf die Aushärtung des Lacksystems haben. Die Versuche wurden mit Standard-Quecksilber-Strahlern normaler Bauart sowie elektrodenlosen Fusion-Strahlern durchgeführt. Bei gleicher Leistung war die Reaktivität des ELO-Systems unter Fusion-Strahlern leicht geringer, vermutlich wegen eines geringeren Anteils an IR-Strahlung.

Ein Versuch mit einem 308 nm-Excimer-Strahler brachte keine Vorteile, obwohl das Absorptionsspektrum des Photoinitiators besonders gut zu diesem Strahler passen sollte und einige kationische Systeme eine Reaktivitätssteigerung erfahren, wenn dieser Strahler verwendet wird.

Ein anderer Excimer (172 nm) wird als Vorstrahler zur Mattierung eingesetzt. In unserem System trat aber eine mattierende Wirkung erst nach unwirtschaftlich langen Bestrahlungszeiten auf.

Ein Härtingsversuch unter Stickstoff-Atmosphäre brachte keine Vorteile, was auch zu erwarten war. Denn im Gegensatz zu radikalischen Systemen wird der kationische Härtingsmechanismus durch die Anwesenheit von Sauerstoff nicht gestört.

Ebenso wie für die Applikationstechnik gilt auch für die Strahler, dass in den meisten Fällen die beim Anwender vorhandenen Strahler für das ELO-System ausreichen. Sollte die für die Weiterverarbeitung nötige Aushärtung nicht erreicht werden, muss die Strahlerleistung erhöht oder die Bahngeschwindigkeit gedrosselt werden.

5.12 Besonderheiten des ELO-Systems

Untergrundbeschaffenheit: Im Gegensatz zu radikalischen UV-Systemen ist das ELO-System in Bezug auf die Aushärtungsergebnisse sehr von der Untergrundbeschaffenheit abhängig. Wasser ist ein Inhibitor der kationischen Härtung, und sobald das Substrat nicht ausreichend trocken ist, wird die Aushärtung gestört. Das fällt besonders auf bei saugfähigen Substraten wie Holz oder Papier. In diesen Fällen ist eine Vortrocknung vor der Beschichtung, z. B. über ein IR-Feld, zu empfehlen.

Tageslichthärtung: Ein interessanter Aspekt des ELO-Systems ist seine relativ schnelle Aushärtung an Sonnen- bzw. Tageslicht. So ist z. B. eine 10 µm dicke Schicht auf Prüfkarte nach weniger als 2 min im Sonnenlicht kratzfest. Ein reaktives radikalisches System mit Standard-Photoinitiator ist dagegen unter gleichen Bedingungen nach über 10 min nur leicht angehärtet. Eine Erklärung ist sicherlich die mehr im langwelligen Bereich liegende Absorption des Photoinitiators im kationischen ELO-System. Ein Nutzen dieser Eigenschaft könnte in der Verwendung im Do-it-yourself-Bereich bei Außenanwendungen liegen. Dazu muss das System aber etwas unreaktiver eingestellt werden, um eine Aushärtung am Pinsel zu vermeiden.

6.0 Technikumsversuche

6.1 Vorbemerkungen

Auf Grund der recht hohen Viskosität des ELO-Systems ist ein Verspritzen des Lackes nicht möglich. Die bisher als mögliche Substrate untersuchten Werkstoffe werden jedoch alle standardmäßig durch Aufwalzen des Lackes beschichtet, so dass Walzen auch das am besten geeignete Beschichtungsverfahren für das ELO-System ist. Die Applikation unterscheidet sich im Grunde nicht von der Verarbeitung herkömmlicher UV-Lacke. Daher können in den meisten Fällen die vorhandenen Beschichtungsanlagen ohne Modifizierung verwendet werden.

6.2 Herstellung der Lacke für die Holzbeschichtung

Es wurden mehrere Versuchserien auf industriellen Beschichtungsanlagen durchgeführt. Das dafür benötigte Lackmaterial – kennzeichnungsfreier Klarlack mit < 2% Initiator und einer Viskosität von ca. 1700 mPas, ähnlich Formulierung Nr.41 (79% nachwachsend, 90% nativ) – wurde auf den in der Lackindustrie üblichen Anlagen hergestellt. Es lässt sich unter den in üblichen Dispergieraggregaten (Dissolvern) ansetzen. Bei der Dispergierung sollte durch Scherkräfte eine Temperatur von 40-45 °C angestrebt werden, um Inhomogenitäten des Bindemittels (s. Kap. 5.8 dieses Berichtes) zu vermeiden.

Zwischen zwei Versuchen lag ein Zeitraum von 10 Monaten. Das 10 Monate alte Material wurde vor dem zweiten Versuch nochmals warmgerührt. Sowohl das frische, als auch das gelagerte Material ließen sich so problemlos verarbeiten.

6.3 Technikumsversuche bei der Fa. Bürkle

Die Firma Bürkle ist spezialisiert auf den Bau von Beschichtungsanlagen für die Möbelindustrie und stellte für Lackierversuche ihr Technikum zur Verfügung.

Im Walzverfahren konnten dort buchenholz furnierte Spanplatten beschichtet werden. Durch die Wahl der richtigen Auftragswalze (10 g/m²) ließen sich hier, auf einer für die Möbelindustrie üblichen Großanlage, großflächige Musterteile mit einer sehr ansprechenden seidenglänzenden Optik herstellen.

Die Acetonbeständigkeit (200 Doppelhübe) war mit einer typischen Bahngeschwindigkeit von 10 m/min. mit 2 Strahlern (80 und 120 W/cm) zu erreichen. Für die zwei Grundierungsschritte reichte eine Lampenpassage aus, das Finish benötigte zwei Passagen zur Härtung. Die richtige Oberflächen-Vorbehandlung war für das Beschichtungsergebnis entscheidend:

Vor der ersten Grundbeschichtung muss das Substrat fein geschliffen und anschließend vorgewärmt werden (Austreiben der Restfeuchte). Zwischen der 1. und 2. Grundbeschichtung muss mit 400er Schliff eine ebene Oberfläche geschaffen werden. Der letzte 400er Schliff nach der 2. Grundbeschichtung soll nur noch die Oberfläche für die Finishbeschichtung glätten. Es darf nicht bis zum Holz

„durchgeschliffen“ werden. Der Lackfilm der Grundbeschichtung muss vollständig intakt bleiben. Unter diesen Voraussetzungen wurde bei einer Gesamtschichtdicke von 30 µm das beste Ergebnis erzielt. Haftung und Zwischenhaftung waren mit Gt o/o in Ordnung. Die Anfeuerung der Holzstruktur war sehr ansprechend.

Die so erstellten Muster wurden in ersten Dauerversuchen getestet. Eine nach zwei Monaten geprüfte Probeplatte zeigte mit Taberabriebwerten < 80 mg (CS17, 1kg, 1000 Umdrehungen) Eigenschaften, wie sie bei Fertigparkett üblich sind. In der in Kap. 7 beschriebenen Testlaufstrecke überstanden die Mustertafeln ca. 0,5 Mio. Begehungen. Als Schreibtischunterlage zeigten sie auch nach ca. 1 Jahr noch keine nennenswerten Abnutzungserscheinungen.

Der erzielbare Glanzgrad hängt stark von den Applikationsbedingungen ab. Selbst mit einem normal glänzenden System sind unter geeigneten Voraussetzungen seidenglänzende Oberflächen möglich. Die wünschenswerte weitere Reduzierung des Glanzes auf seidenmatt wurde bei den Folgeversuchen erreicht.

6.4 Technikumsversuche bei der Fa. Hymmen

Auch die Firma Hymmen ist auf die Herstellung von Holzbeschichtungsanlagen spezialisiert. Eine für kleinere Verarbeiter interessante Anlage ist der sogenannte ProfiCoater, der als Ein-Mann-Maschine eine wirtschaftlich sinnvolle UV-Lackverarbeitung, auch bei kleineren Stückzahlen ermöglicht.

Die Versuche wurden auf dem im ProfiCoater integrierten Walzwerk CombiCoater mit einer Gummivalze bei üblichen Bahngeschwindigkeiten von 8 - 12 m/min. durchgeführt. Bei einer Gesamtschichtdicke von ca. 60 g/m² wurde durch einen sehr dünnen Finishauftrag von 5 g/m² mit dem Lack ein akzeptabel niedriger Glanz von 40 EH (60° Winkel) erreicht. Auf ahorn- und buchenholz furnierten Spanplatten wurde dabei unter folgenden Bedingungen eine verkaufsfähige Oberflächenqualität erreicht.

Beschichtungsparameter für Möbelfurniere

Schleifen:	Korn 400,
Absperren:	15 g/m ² walzen, 2 x mit 120 W/cm härten,
Schleifen:	Korn 400,
Lackieren:	3 x 15 g/m ² walzen, 2 x angelieren mit je 120 W/cm, aushärten mit 2 x 120 W/cm,
Schleifen:	Korn 400,
Finish:	2 x 5 g/m ² walzen, zwischengelieren bei 120 W/cm, aushärten mit 2 x 120 W/cm.

6.5 Optimierungen

Dem ersten Lackauftrag kommt eine besondere Bedeutung zu. Hier muss eine vollständige Absperrwirkung erreicht werden, da sich sonst Oberflächenstörungen durch Holzporen (Pinholes) bemerkbar machen. Diese können dann nur durch erhöhten Schleif- und Lackieraufwand beseitigt werden. Für die angestrebte Fertigparkettanwendung war deshalb eine weitere Optimierung des ELO-Systems notwendig. Dabei sollte der Glanz im Finish weiter reduziert (matt) und durch die Grundierung eine bessere Füll- und Absperrwirkung erreicht werden.

Folgende optimierte Lacksysteme wurden in weiteren Technikumsversuchen bei Hymmen und Bürkle auf Buche, Ahorn, Fichte, Eiche, Bambus und Kork getestet:

Formulierung	Grundierung	Decklack	Viskosität	Bemerkung
00-102 sglzd.	X	X	1500 mPas	modifizierte Formulierung der Nr. 41
00-106 sglzd.	X		2500 mPas	bessere Fülleigenschaften als 00-102
00-107 smatt		X	4000 mPas	grobes Mattierungsmittel für matte Oberflächen

Beschichtungsparameter für Massivholz-Fertigparkett:

Insgesamt wurde mit dem nachfolgend beschriebenen Beschichtungsaufbau ein ähnlich gutes Ergebnis wie bei den Versuchen auf Möbelfurnier erreicht. Mit der Formulierung 00-107 ließ sich der Glanz nochmals reduzieren (15 EH bei 60°).

- Schleifen: Korn 180 bzw. 220 (bei verzogenen Platten: Vorschleif mit Korn 100),
- Absperren: Formulierung 00-102 oder 00-106:
15 g/m² walzen, 2 x mit 120 W/cm härten,
- Schleifen: Korn 400,
- Lackieren: Formulierung 00-102 oder 00-106:
3 - 4 x 15 g/m² walzen, 2 - 3 x angelieren bei je 120 W/cm und aushärten bei 2 x 120 W/cm,
- Schleifen: Korn 400,
- Finish: **seidenglänzend:**
Formulierung 00-102:
2 - 3 x 5 g/m² walzen, 1 - 2 x angelieren bei je 120 W/cm und aushärten bei 2 x 120 W/cm,
seidenmatt:
Formulierung 00-107:
2 x 7 g/m² walzen, angelieren bei 120 W/cm und aushärten bei 2 x 120 W/cm.

Die Holzarten lassen sich wegen ihrer verschiedenen Oberflächenstrukturen allerdings unterschiedlich gut lackieren. Dies kann dazu führen, dass z.B. bei Eiche mehr Schichten und mehr Schleifaufwand notwendig ist als bei Buche, Ahorn und Bambus. Die meist als Grundbeschichtung eingesetzte Formulierung 00-102 füllt die unterschiedlich stark vorhandenen Poren nicht gut genug. Als stärker füllende Grundierung kann Formulierung 00-106 Ungleichmäßigkeiten der Holzoberfläche mit weniger Beschichtungsaufwand besser überdecken. Für die wegen der Glanzreduzierung notwendige dünn-schichtige Finishlackierung ist die Gleichmäßigkeit, die durch den vorherigen Lackaufbau und das Schleifen erreicht wird, von entscheidender Bedeutung.

Unebenheiten der Oberfläche (verzogene Teile) mussten durch Vorschleif (Korn 100, dann 220 und 400) ausgeglichen werden. Bessere Ergebnisse lassen sich durch den Einsatz einer Siegelwalze (Spachtelmaschine) erzielen. Dabei zieht eine der Auftragswalze nachfolgende verchromte Glättwalze überschüssigen Lack im Gegenlauf von der Oberfläche ab und sorgt damit für ein besseres Auffüllen der Holzporen.

Speziell mit der Formulierung 00-106 zeigte sich, dass sich durch den Einsatz der Siegelwalze der Schleifaufwand und die Anzahl der aufzutragenden Schichten reduzieren lässt. Auf Eiche und astiger Buche wurden damit die besten Ergebnisse erzielt.

Beschichtungsparameter für Kork-Fertigparkett

Bei Kork müssen weniger, dafür aber dickere Schichten aufgewalzt werden, um eine ansprechende und dichte Oberfläche zu erzielen:

Lackieren:	Formulierung 00-102: 2 x 30-35 g/m ² walzen, angelieren mit 120 W/cm und aushärten mit 2 x 120 W/cm,
Schleifen:	Korn 400,
Finish:	Formulierung 00-102: 2 x 6 g/m ² walzen, angelieren mit 120 W/cm und aushärten mit 2 x 120 W/cm.

Durch den glänzenderen Charakter der Formulierung 00-102 wird eine insgesamt gefälligere Optik erreicht als mit der seidenmatten Formulierung 00-107. Mit der niedrigeren Viskosität der Formulierung 00-102 lassen sich auch die im Kork vorhandenen Kavitäten besser füllen und dies lässt eine bessere Sperrwirkung erwarten.

Zwei Parameter sind bei der Korkbeschichtung besonders zu beachten:

1. Eine zu „dicke“ Erstbeschichtung über 35 g/m² kann zu Haftungsverlust führen.
2. Zu hohe Temperaturen bei der Härtung scheinen aus dem Kork oder dem Kleber Inhaltsstoffe zu mobilisieren, die aus dem Untergrund gegen die Beschichtung drücken und so stellenweise zu Blasen, Verfärbungen und zu Haftungsverlust führen. Dies kann durch bessere Kühlung bzw. schnellere Bahngeschwindigkeiten (>10 m/min.) verhindert werden.

6.6 Beschichtungen von Papier und Pappe

Im Bereich Papierbeschichtung (Wellpappe) wurden mehrere Versuche bei einem Kunden durchgeführt. Je nach Wassergehalt der Pappen war die Durchhärtung aber unterschiedlich. Außerdem konnten nicht die geforderten hohen Bahngeschwindigkeiten von über 50 m/min erreicht werden.

6.7 Zusammenfassung

Die von Lott-Lacke und DREISOL durchgeführten Entwicklungen von UV-Lackformulierungen auf Basis des kennzeichnungsfreien ELO-Systems sowie die zahlreichen Labor- und Technikumsversuche führten zum Ende dieses Projektes zu verkaufsfähigen Produkten die unter der Bezeichnung NAROLA

L-102 von Lott, bzw. unter dem Warenzeichen SunCoat[®] von DREISOL am Markt eingeführt werden sollen. Ein nativer Anteil von über 80 % in der Lackrezeptur konnte in der Regel realisiert werden. Wie gezeigt wurde, lassen sich für Holz, Holzwerkstoffe und Fußbodenbeläge aus Kork die Materialien unter industriellen Bedingungen verarbeiten.

Zur SunCoat[®]-Familie zählen inzwischen drei verschiedene Basisformulierungen:

Formulierung Nr.	Anteil natürlicher Bestandteile	Glanz	Einsatz als:			Empfohlen für:		
			Grundlack	Füller	Decklack	Panele, Möbel	Fertigparkett	Kork
SunCoat 102	88 %	sglzd.	X		X		X	X
SunCoat 106	95 %	sglzd.		X		X	X	
SunCoat 107	68 %	smatt			X	X	(X)	

Trotz aller inzwischen gesammelter Erfahrungen bei der Verarbeitung dieser Lacke, kundenspezifische Applikationsversuche bleiben in jedem Fall unerlässlich. Die gilt besonders für Papierbeschichtungen bei unterschiedlich feuchten Substraten.

7.0 Praxistests

Die aus der STL-Basisrezeptur (gem. Kap. 3 dieses Berichtes) entwickelte Formulierung Nr. 41 (s. Kap. 5.7) wurde im Labormaßstab auf verschiedene Holzwerkstoffe aufgetragen und zusätzlich zu den o. e. Prüfungen auch einem Praxistest unterzogen. Zu diesem Zweck wurden zunächst buchenholz furnierte Leimholzplatten im Format 100 x 200 cm auf einer Industrielackier- und UV-Härtungsanlage der Fa. Bürkle, Rheda-Wiedenbrück, unter üblichen Produktionsbedingungen lackiert. Aus dieser Pilotproduktion wurden Muster gemeinsam mit handelsüblichen Fußbodenbelägen zu einer ca. 100 x 300 cm Testparkettstrecke zusammengefügt und am **1. März 1999** vor der Essensausgabe der Osnabrücker Hochschulmensa am Westerberg ausgelegt. Bei einer Zwischenprüfung nach Begehung durch ca. 245.000 Mensagäste waren die Oberflächen der beschichteten Muster bis auf eine geringe Glanzfleckigkeit noch lückenlos intakt. Geprüft wurde die Anfärbbarkeit des Holzuntergrundes durch eine gefärbte Acetonlösung. Nach Begehung durch insgesamt 495.000 Mensagäste wurde der Test am **14. März 2000** abgebrochen und alle Muster im Labor mikroskopisch auf Beschädigung untersucht.

Damit erweist sich eine auf Basis der STL-Rezeptur aufgebaute Holzschutzlackierung, ohne dass sie zu diesem frühen Stand der Entwicklungsarbeiten bereits auf hohe Abriebfestigkeit optimiert war, als durchaus vergleichbar mit handelsüblichen Parkettlacken.

Dieser unüblich harte Praxistest bestätigte auch die im Zwischenbericht vom September 1999, Seite 17, Abb. 1, dargestellten Laborprüfungen nach Norm EN 438-2. Solche Holzlackierungen können sich in ihrer mechanischen Belastbarkeit mit Handelsprodukten auf petrochemischer Basis durchaus messen lassen.

Zur Absicherung dieser Ergebnisse wurden lackierte Holzmuster außerdem noch nach der vom Deutschen Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung V. (RAL) und nach den von der Deutschen Gütegemeinschaft Möbel empfohlenen Prüfnormen DIN 68861 und DIN EN 12720 untersucht. Diese und weitere Prüfergebnisse sind in der Tabelle 6 (Anlage A-7) zusammengestellt. Die dort wiedergegebenen Werte erfüllen bzw. übertreffen die wesentlichen Basisbedingungen für Holzschutzlacke, wie sie in der Richtlinie RAL-RG 430 für Möbel und Schulmöbel niedergelegt sind:

Mindest-Ritzhärte: Soll: 0,5 N, Ist: > 1.0 N,

Mindest-Abriebbeanspruchbarkeit: Soll: 2F für Stühle, 2E für Tische,

Ist: 2C – in der Skala von 2A (höchste Stufe) bis 2F (niedrigste Stufe),

Chemikalienbeständigkeit: die höchste Beanspruchungsklasse wird erfüllt.

Die spezifische Abriebfestigkeit liegt in der Nähe guter, handelsüblicher UV-gehärteter Fertigparkettlacke, erreicht aber nicht die hohen Werte melaminharz-imprägnierter Laminat-Fußbodenbeläge. Alle übrigen Prüfwerte liegen in der oberen Hälfte des von Industrie und Handel akzeptierten Qualitätsspektrums.

Vergleichende Ergebnisse von Taber-Abriebprüfungen zeigt die Abb. 5 (Anlage A-1. dieses Berichtes).

8.0 Untersuchungen zur Umweltverträglichkeit

8.1 Bioverträglichkeit, biologische Abbaubarkeit, Kompostierbarkeit

Um einen ersten Überblick über das mögliche Gefährdungspotential des verwendeten Bindemittels Leinölepoxid (CAS-Nr. 8016-11-3) zu gewinnen, wurden im Internet die für den Themenkreis »Umwelt, Toxikologie und Gefahrstoffe« relevanten chemischen Datenbanken [15] abgefragt:

Die *Hazardous Substance Release and Health Effects Database* [66]

(diese Datenbank der US-amerikanischen Agency for Toxic Substances and Disease Registry gilt als eine der umfangreichsten Sammlungen zu Gefahrstoffen),

die *Hazardous Chemical Database* [17] der University of Akron (Ohio),

die *TOXIX – Database of Toxic Properties of Chemical Substances* [18]

der State University of New York,

der *Chemical References Index* [19]

der Environmental Protection Agency (EPA) der US-Regierung,

die *Chemical Toxicity Database* [20] der japanischen Gesundheitsbehörde.

In keiner dieser Banken führte die Suche nach einem möglichen Gefährdungspotential durch Leinölepoxid zu irgendwelchen Verweisen oder Ergebnissen. Die Substanz gilt offenbar als sicher.

Einen wichtigen Hinweis zur *Bioverträglichkeit* liefern die Verfügungen (Regulations) der Food and Drug Administration (FDA), der US-amerikanischen Zulassungsbehörde für Produkte der Pharma- und Nahrungsmittelindustrie. Danach ist epoxidiertes Leinöl als Weichmacher und Stabilisator für Lebensmittelverpackungen aus polymeren Kunststoffen zugelassen [21].

In einer schwedischen Studie wurden 24 Weichmacher petrochemischen Ursprungs mit fünf Weichmachern aus derivatisierten Naturstoffen in zytotoxikologischen Tests verglichen. Epoxidiertes Lein- und Sojaöl zeigten hierbei die geringste Zellgiftigkeit. Die Autoren vermuten, daß auch ihr akutes humantoxisches Potential sehr niedrig sein sollte [22].

Auf Substraten, wie Papier, Pappe oder Holz erzeugt Leinölepoxid nach der Strahlenhärtung hochvernetzte Polymerfilme. Werden derart beschichtete Teile der normalen Verwitterung oder der Kompostierung ausgesetzt, wird zwangsläufig ein Abbau, sowohl der Beschichtung als auch des Substrates einsetzen.

Dass Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen, wie Packpapier oder Stärke, die zur Verbesserung ihrer Gebrauchseigenschaften mit Lein- oder Sojaölderivaten beschichtet oder getränkt wurden, problemlos biologisch abbaubar sind, wird in einigen Publikationen [23 - 25] nachgewiesen.

Bei den Abbaumechanismen ist zwischen physikalisch-chemischen und biologischen Prozessen zu unterscheiden. Bioabbau findet nur statt, wenn Mikroorganismen, Substrat und Umgebungsbedingungen zueinander in einem ausgewogenen Verhältnis stehen.

Bei der Depolymerisation des vernetzten Leinölepoxidfilms werden vermutlich als erstes die Triglyceride hydrolysiert. Die Anwesenheit von Lipasen katalysiert diesen Abbau, der sich stufenweise vollzieht [26]. Es folgt die β -Oxidation am Carboxylende und an den Etherbindungen. Da die Filme sehr hoch vernetzt sind – der hydrolytische, oxidative und enzymatische Angriff entsprechend langsam erfolgen wird – sind diese Vorgänge vermutlich die geschwindigkeitsbestimmenden Abbauschritte.

Weitere Hinweise zur *biologischen Abbaubarkeit* von derivatisierten nativen Fetten und Ölen findet man in der einschlägigen oleochemischen Fachliteratur [z.B. 27]. Danach wird der Kettenabbau durch die ω -Oxidation von Alkylende her fortgesetzt. Schließlich entstehen α -Hydroxysäuren – wie Wein- oder Apfelsäure – die in der Natur weit verbreitet sind und vermutlich intrazellulär zu den Endprodukten Wasser, Kohlendioxid und Biomasse metabolisiert werden [28].

Da Leinölepoxid ein registrierter Altstoff im Sinne des Chemikaliengesetzes ist, entfallen die nach den einschlägigen OECD-Richtlinien [29] für Neustoffe erforderlichen umfangreichen und teuren Prüfverfahren zum Nachweis der biologischen Abbaubarkeit.

Für biologisch abbaubare Werk- und Hilfsstoffe ist nach der TA Siedlungsabfall die Kompostierung als Entsorgungsweg akzeptiert [2]. Zur Beurteilung der *Kompostierbarkeit* können zwei DIN-Richtlinien herangezogen werden. DIN 53 739 beschreibt die Parameter für einen Erdeingraveversuch, während der Entwurf der DIN 54 900 bereits die Vorgaben der TA Siedlungsabfall berücksichtigt und vorsieht, daß die Prüfung in einem kompostähnlichen inerten Festbett zu erfolgen hat.

Bei eigenen Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit [30] wurde in Anlehnung an die OECD-Richtlinien der fertig formulierte Flüssiglack, der bereits den Photoinitiator für die UV-Härtung enthält, mit Klärschlammorganismen versetzt und inkubiert. Schon über Nacht war ein deutliches Zellwachstum zu beobachten. Die Bakterien waren somit in der Lage, den Lack als einzige Kohlenstoff- bzw. Energiequelle zu nutzen.

Zur Beurteilung des Zellwachstums auf ausgehärteten Lacksschichten wurden Petrischalen mit Nährboden zur Hälfte mit Lack beschichtet und unterschiedlich langer UV-Bestrahlung ausgesetzt. Danach wurden die Klärschlammorganismen auf den Petrischalen ausgestrichen und anschließend inkubiert. Es wurde keine Wachstumshemmung beobachtet; allerdings wurde der Lackfilm auch nicht sichtbar angegriffen. (Dieses Ergebnis war zu erwarten: Sichtbarer Bioabbau kann erst dann stattfinden, wenn durch die enzymatisch unterstützte Hydrolyse die Depolymerisation eingeleitet wurde).

Bei einem parallel durchgeführten Kompostierungsversuch über mehrere Monate deuten Rissbildung und Mattfleckigkeit der ursprünglich hochglänzenden Lackoberflächen auf einen langsam einsetzenden Bioabbau hin.

Sämtliche Literaturdaten und die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen lassen somit den Schluß zu, dass Flüssiglack und damit beschichtete Substrate aus nachwachsenden Rohstoffen bioverträglich sind, nach Gebrauch – wenn auch nach längerer Zeit – biologisch abgebaut werden und somit die Kompostierung als geeigneter Entsorgungsweg nach der TA Siedlungsabfall zulässig ist, wobei dem stofflichen Recycling natürlich Vorrang eingeräumt werden sollte.

Für den Flüssiglack kann somit die Zertifizierung als

*»Zugelassener Zusatzstoff
für die Herstellung von zertifizierten Produkten aus kompostierbaren Werkstoffen«*

und die Aufnahme in die zugehörige Positivliste beantragt werden. Die „Interessengemeinschaft für biologisch abbaubare Werkstoffe e.V.“ vergibt für zertifizierte Produkte ein geschütztes Kennzeichen [nach 2].

8.2 Untersuchungen zum Emissions- und Extraktionsverhalten

8.2.1 Emissionen gehärteter Lackfilme

Mit dem strahlenhärtenden System auf Basis des nachwachsenden Rohstoffes Leinöl liegt ein Material vor, das zum einen praktisch lösemittel- und monomerfrei ist, zum anderen – aufgrund seiner Rohstoffbasis – erwarten lässt, dass kaum gesundheitlich oder ökologisch relevante Emissionen auftreten. Dieser Punkt wurde durch Untersuchungen des Instituts für Lacke und Farben, Magdeburg [31] weitestgehend bestätigt.

Zu erwarten ist bei der Untersuchung eines Basislackes der Zusammensetzung

97,95 %	Leinölepoxid,
1,98 %	handelsüblicher Photoinitiator,
0,07 %	Anthracen als Photosensibilisator

eine Emission von etwa 1 % Propylencarbonat, da der Initiator 50 %ig in diesem Lösemittel vorliegt. Weiterhin ist typischerweise Diphenylsulfid zu erwarten, das bei der UV-Initiierung aus dem Triphenylsulfonium-Kation gebildet wird.

Am Ende der Projektlaufzeit wurde weiterhin bekannt, dass unter bestimmten Umständen – insbesondere bei höherer Temperatur – auch Benzol als Abbauprodukt des Initiators gebildet werden kann. Daher wurde dem Nachweis von Benzol besondere Bedeutung zugemessen.

Die Untersuchungen wurden durchgeführt, indem Basislackfilme auf inerte Aluminiumfolie appliziert und gehärtet wurden. Mittels Extraktion mit geeigneten Lösemitteln und anschließender gaschromatographischer Untersuchung wurde nach emittierbaren Stoffen gesucht. Dabei wurde der Zeitpunkt der Extraktion variiert, um herauszufinden, wie lange noch nach der Härtung mit möglichen Emissionen zu rechnen sei.

Weiterhin wurde die Härtung des Basislackes im verschlossenen Head-space-Gefäß durchgeführt, um mögliche Emissionen während der Härtung zu erfassen.

Es zeigte sich, dass direkt nach der Härtung die oben prognostizierten Stoffe nachgewiesen wurden, insbesondere natürlich Propylencarbonat, aber auch Diphenylsulfid. Filme, die nach der Härtung 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert wurden, zeigen dagegen diese Emittenten nur noch unterhalb der Nachweisgrenze.

Bei der Härtung im verschlossenen Head-space-Gefäß wurde außerdem noch Benzol mittels GC-MS-Kopplung nachgewiesen; die Menge lag bei 0,01 – 0,05 % der Menge des Basislackes. Andere Stoffe als die genannten wurden nur in sehr geringen Menge gefunden, so dass deren Identifizierung nicht sinnvoll erschien.

Als Ergebnis bleibt festzuhalten, dass der Basislack im Wesentlichen bei oder kurz nach der Härtung die o.g. Stoffe freisetzt; nach 24 Stunden treten keine Emissionen mehr auf. Der ganz überwiegende Teil dürfte bei der Härtung freierwerden und damit von der obligatorischen Absaugung / Belüftung jeder UV-Anlage erfasst werden. Die Emissionen, die im Rahmen der Untersuchung festgestellt wurden, stellen kein Problem für eine Applikation solcher Beschichtungen auf Möbel- oder Parkettoberflächen dar.

Dessen ungeachtet haben diese Ergebnisse dazu geführt, dass bei unserem Projektpartner, der Universität Odenburg, mit der Suche nach Initiatoren begonnen wurde, die substituierte Phenyle enthalten und somit nicht Benzol, sondern andere, weniger toxische aromatische Kohlenwasserstoffe bei der Initiierung abspalten. Dort wird auch versucht, durch entsprechende chemische Modifikationen des Initiators die Emission von Diphenylsulfid zu reduzieren.

8.2.2 Extraktion von Antimon

Der Initiator enthält Antimon als Antimon-Hexafluorid. Im Laufe der Entwicklungsarbeiten ergab sich, dass antimonfreie Initiatoren keine brauchbaren Härtungseigenschaften aufwiesen. Es stellte sich also die Frage nach einer möglichen toxikologischen Relevanz des im Lackfilm enthaltenen Antimons.

Dazu wurden Extraktionsuntersuchungen nach der Europäischen Norm EN 71 „Sicherheit von Spielzeug, Teil 3, Migration bestimmten Elemente: Nachweis von Antimon“, durchgeführt. Es wurden getrocknete Filme unterschiedlichen Alters untersucht, denn es hatte sich bereits bei der Prüfung verschiedener technischer Eigenschaften gezeigt, dass stets eine deutliche Nachhärtung auftritt: Eigenschaften wie Härte, Abriebverhalten oder chemische Beständigkeit zeigen auch Wochen nach der Härtung noch merkliche Änderungen. Zu untersuchen war also, wie stark das in jedem Fall in der Beschichtung enthaltene Antimon in den Film eingebunden wird oder einer Extraktion zugänglich ist.

Erwartungsgemäß stellt man bei frischen Filmen einen Sb-Wert oberhalb des Grenzwertes der EN 71/3 fest; dieser liegt bei 60 mg/kg Beschichtungsstoff. Bei drei Monate alten Proben wird der Grenzwert bereits unterschritten (ca. 50 mg/kg), nach einem Jahr findet sich ein noch geringerer Wert (35 mg/kg). Es bleibt festzuhalten, dass bei hinreichend nachgehärteten Beschichtungen der Grenzwert der EN 71/3 eingehalten wird. Damit ist das Material nach entsprechend langer Zwischenlagerung unbedenklich als Beschichtung für Spielzeug (für Kinder ab 3 Jahre) geeignet.

Die von der Oldenburger Arbeitsgruppe in der Schlußphase des Projektes synthetisierten Photoinitiatoren sind in Leinölepoxid löslich und zeichnen sich bei vergleichbarer Reaktivität durch einen deutlich reduzierten Antimongehalt aus (vgl. Kap. 4). Propylencarbonat-Emissionen können somit nicht mehr auftreten. Der verringerte Antimongehalt lässt außerdem den Schluss zu, dass der Grenzwert der EN 71/3 bereits nach einer kürzeren Lagerzeit von wenigen Wochen unterschritten werden dürfte.

Bei Projektende waren diese Arbeiten noch nicht abgeschlossen.

9.0 Bewertung des ökonomischen Nutzens

9.1 Rohstoff-Verfügbarkeit

Weltweit werden jährlich etwa 650.000 to Leinöl aus Leinsaatenerzeugt. Bei einer Anbaufläche von ca. 220.000 ha (1997) und Durchschnittserträgen von ca. 500 kg Leinöl/ha ist die EU allerdings nicht in der Lage, ihren Bedarf aus heimischer Produktion zu decken. Trotz züchterischer Erfolge ist die Ertragsrechnung für den EU-Landwirt meist nicht positiv. Ein wesentlicher Grund ist eine noch fehlende zeitgemäße Technologie zur Verwertung des Leinstrohs und seine kostendeckende Vermarktung [32]. Die EU deckt ihren Importbedarf hauptsächlich aus den USA und Canada.

Nach einer Mitteilung der Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Jena, wird in Deutschland gegenwärtig auf ca. 100.000 ha Öllein angebaut [1]. An anderer Stelle werden die deutschen Öllein-Kulturen mit etwa 150.000 ha angegeben [33]. Die deutsche Leinölproduktion liegt somit derzeit bei ca. 60.000 to p.a., der Bedarf etwa bei dem doppelten Wert.

Leinöl wird wieder zunehmend zur Herstellung von Linoleum – als Alternative zu PVC-Bodenbelägen – verwendet. In der Farben- und Lackindustrie hat natives Leinöl als Rohstoff nur noch bei Nischenprodukten eine gewisse Bedeutung. Chemisch modifiziertes Leinöl ist hingegen ein häufig eingesetztes Bindemittel für Beschichtungsstoffe [3]. Als Nahrungsmittel wird natürliches Leinöl bisher nur per Internet und in Bioläden dem alternativ orientierten Publikum angeboten.

Ein nicht unbeträchtlicher Teil des Leinöls wird epoxidiert. Leinölepoxid wird gegenwärtig hauptsächlich als ein von der FDA zugelassener, physiologisch unbedenklicher Weichmacher bzw. Stabilisator in Kunststoffen – hauptsächlich bei PVC – verwendet (z.B. in der Medizintechnik für Infusionsschläuche, Beutel für Blutkonserven etc. sowie als Verpackungsmittel in der Nahrungsmittelindustrie). Hinzu tritt die in diesem Bericht beschriebene neuartige, ökologisch sinnvolle Verwendung von Leinölepoxid als Lack-Bindemittel für die Strahlenhärtung.

Würde das hierzulande produzierte Leinöl ausschließlich zur Herstellung von Leinölepoxid als Lackbindemittel genutzt, wäre die heimische Rohstoffbasis für die nächsten Jahre in ausreichendem Umfang gesichert. Nach Angabe eines führenden deutschen Herstellers von epoxidierten Pflanzenölen [34], können die derzeit für die Lackherstellung benötigten Mengen ohne zusätzliche Importe bereitgestellt werden – wahrscheinlich eine Folge des abnehmenden Bedarfs von PVC-Erzeugnissen im nichtgewerblichen Bereich.

9.2 Marktchancen

So überzeugend und vorteilhaft die ökologischen und makroökonomischen Aussagen der Ökobilanz (im Anhang dieses Berichtes) zu unserem neuen Bindemittel auch seien mögen, über das Für und Wider eines neuen Produktes entscheidet in der Regel die betriebliche Kostenrechnung des potentiellen Anwenders. Stimmen bei einem Vergleich mit einem herkömmlichen UV-Bindemittel auf petrochemischer Basis alle technologischen Parameter gut überein, ist neben der Verfügbarkeit der Produktpreis nach wie vor eine ausschlaggebende Größe.

Zunächst gilt es, ein landläufiges Argument zu widerlegen [s. z.B. 35]: Kationisch härtende Systeme seien viel zu teuer, um damit nachwachsende Rohstoffe wie Holz und dergl. zu beschichten. Vordergründig ist das richtig. Die herkömmlichen kationischen Systeme scheiden aus Preisgründen hierfür aus; sie sind gegenüber den radikalisch härtenden Bindemitteln bei der Holzbeschichtung überhaupt nicht konkurrenzfähig. Das ist sicherlich ein entscheidender Grund, weswegen bis heute kationisch härtende Bindemittel nur einen bescheidenen Marktanteil von etwa 8 - 10% am Gesamtmarkt der UV-Bindemittel erringen konnten (In Zahlen ausgedrückt: Wenn in Europa gegenwärtig ca. 32.000 to/a UV-Lacke verarbeitet werden [7], werden hierfür jährlich nur etwa 2.500 – 3.000 to kationische Bindemittel eingesetzt.)

Das kationisch härtende ELO-Lacksystem auf Basis nachwachsender Rohstoffe hat jedoch das Potenzial, um mindestens 16.000 to/a radikalisch härtende UV-Lacke auf petrochemischer Basis zu ersetzen. Das ist die Menge, die allein für die Holzbeschichtung benötigt wird – von anderen Anwendungsfeldern wie Papier, Pappe, Linoleum etc. und jährlichen Wachstumsraten von 10 - 15 % einmal ganz abgesehen.

Eine breitflächige Vermarktung ist allerdings nur dann möglich, wenn sich Preisgestaltung für das Lackmaterial und Applikationskosten den konventionellen UV-Beschichtungssystemen anpassen.

Aufgrund der Verfügbarkeit und der guten Verarbeitungsbedingungen des Leinölepoxids ergeben sich Einstandspreise für das Beschichtungsmaterial, die nur geringfügig über vergleichbaren Systemen auf petrochemischer Basis liegen. Auch die Herstellkosten für das Lackmaterial dürften kaum höher ausfallen. Weiterhin zeigen die Ergebnisse der Technikumsversuche (Kap. 6 dieses Berichtes), dass das Lackmaterial auf die Applikationsparameter der marktüblichen Beschichtungsanlagen ausgerichtet werden kann. Nur in Einzelfällen werden Umstellungen oder Anpassungen durch den Verarbeiter erforderlich sein.

Wir treten mit der Erwartung an den Markt, die neuentwickelten Beschichtungsstoffe auf pflanzlicher Basis zu einem Mehrpreis von bis zu 10 % gegenüber herkömmlichen petrochemischen UV-Lacken vermarkten zu können. Damit dürfte sich ein in etwa vergleichbares Betriebsergebnis erzielen lassen.

10.0 Patentfähigkeit und neue Anwendungen

In der 2. Hälfte der Projektarbeit wurden weitere Anwendungsgebiete für das neu entwickelte Bindemittelsystem gesucht und gefunden. Zahlreiche Kontakte zu potentiellen Interessenten wurden geknüpft. Dabei erwies es sich als vorteilhaft, sich die grundlegende Idee – epoxidiertes Leinöl mit UV-Strahlen zu vernetzen – patentrechtlich schützen zu lassen. Zu diesem Zweck wurden mit zunehmender Vertiefung nacheinander drei Patentrecherchen durchgeführt. Das Ergebnis war zunächst niederschmetternd: Crivello et al. hatten in der Zeit von 1980 bis 1995 auf diesem Gebiet intensiv gearbeitet, die Ergebnisse veröffentlicht und sie sich teilweise auch patentrechtlich schützen lassen. (u.a. US Patent 971770) Bei den Recherchen wurden über 2000 Titel von Patentschriften auf ihre Relevanz geprüft und daraufhin aus 450 Abstracts über 200 Patentschriften und Artikel analysiert.

Die Crivello-Arbeiten hatten jedoch fast ausschließlich das Ziel, die Grundlagen zur Synthese verbesserter kationischer Photoinitiatoren zu erarbeiten. Keine der erwähnten Substanzen hat je den Zugang zum Markt gefunden. Mögliche praktische Anwendungen wurden nur beispielhaft erwähnt. Die besonders vorteilhafte Anwendung eines strahlenvernetzbaren Bindemittels als Schutz- und Dekorationsschicht auf nachwachsenden Unterlagen wie z. B. Holz, Papier, Karton – wie es das Ziel dieses Projektes ist – und auch Leder, wie es sich bei der Suche nach weiteren Anwendungsgebieten ergab – wurde dabei nicht bedacht. Es wurde daher ein Anwendungspatent für diese Substrate formuliert und unter dem AZ. 100014763 mit dem Titel: „*Neuartige Anwendungen für nachhaltige Beschichtungsmaterialien aus modifizierten Pflanzenölen, die durch Strahlung gehärtet werden*“ zunächst als deutsches Patent angemeldet. Ein Prüfungsantrag wurde gestellt. Die Aussichten auf eine Erteilung werden dank der gründlichen Eigenrecherche vom beauftragten Patentanwalt als günstig beurteilt.

Damit war der Weg frei für intensivere Kontaktgespräche mit ausgewählten Firmen.

Überraschend und „vom Fachmann nicht erwartet“ (Standardfloskel in Patentschriften, wenn es um die Beurteilung der erfinderischen Höhe geht) war das Ergebnis, dass das als Weichmacher für PVC weit verbreitete epoxidierte Leinöl nach einer Vernetzung durch energiereiche Strahlung einen kratzfesten, hochbelastbaren und chemikalienbeständigen Fußbodenschutzlack herzustellen gestattet. Ein günstiges Verhältnis von zähelastischen und harten Eigenschaften führt wohl dazu, dass die Basisformulierung beim Praxistest noch besser abschneidet, aber dort schlecht zu quantifizieren ist – als bei den genormten Abriebfestigkeitsprüfungen, die sogar Baumarkt-gängige Maßzahlen („Taberggröße 12000!“) liefern. Der Gedanke lag daher nahe, auch für den zähelastischen Anteil am Eigenschaftsprofil des Bindemittelsystems neue Anwendungsgebiete bzw. Märkte zu suchen.

Es wurden daher Kontakte zum Forschungsinstitut für Leder und Kunstleder (FILK) in Freiberg und zum Lederforschungsinstitut in Reutlingen aufgenommen. Ersteres bestätigte sehr günstige Eigenschaften als Zurichtung für Polstermöbel. Insbesondere Haftfestigkeit, Dauerfaltverhalten und Reibechtheit nach DIN 53339, 53351 und 53333 wurden als gut bewertet. Die weit schärferen Anforderungen der Kfz.-Industrie konnten annähernd, bei weitem aber noch nicht ausreichend befriedigt werden. Weiterführende Arbeiten sind geplant.

Besonders große Akzeptanz fand das neu entwickelte Bindemittelsystem auch bei Herstellern von Naturstoff-basierten Fußböden (Linoleum), bei Herstellern von Konstruktionswerkstoffen aus Naturfasern, bei Herstellern von Verpackungsmaterialien, die besonderen Wert auf Bioverträglichkeit legen und bei Veredlern und Druckern, die mit Biopolymeren arbeiten, die sie auf möglichst umweltfreundliche Art veredeln oder bedrucken wollen. Die Ergebnisse dieser Kontaktaufnahmen werden aber wohl erst nach Abschluss des Projektes evident werden können.

11.0 Öffentlichkeitsarbeit

Über das Projekt und die erzielten Ergebnisse wurde wie folgt informiert:

- DBU/DGfH-Transferworkshop:
„Biologischer/biotechnologischer Holzschutz“ am 09.09.98 in Kassel
Präsentation der Ergebnisse der 1. Projektphase. Vortragender: Dr. Bartmann.
- Hannover Messe 1999:
Vorstellung des Projektes auf dem Gemeinschaftsstand der niedersächsischen Hochschulen mit Exponaten, Postern und Handzetteln mit Kurzinformationen.
Repräsentant: Dr. Sack. Anlage 1
- Vortrag auf der NAROSSA 2000 am 06.06.00 in Magdeburg; Thema:
„Strahlenpolymerisierbare lösemittelfreie Schutz- und Dekorationsbeschichtungen für Holz, Holzwerkstoffe, Papier und Leder auf Basis nachwachsender heimischer Rohstoffe“
Vortragender: Dr. Sack.
- Vortrag anlässlich des Workshops „Farben und Lacke in der Kreislaufwirtschaft“
(im Rahmen des EXPO 2000-Projektes „Kreislaufwirtschaft – Resource Management“) am 04.07.00 in Wolfsburg,
Thema: „Emissionsfreie Industrielacke aus nachwachsenden Rohstoffen“
Vortragender: Dr. Sack.

Auch in den Printmedien fand das Projekt Beachtung:

- Welt der Farben 4/99, S. 20:
„Neue Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen“ Anlage 2
- Westfälisches Tageblatt vom 23.04.99 (Nr. 94):
„Oberflächenversiegelung ohne Lösemittel“
- Neue Osnabrücker Zeitung vom 07.08.99:
„Schlurfen Sie mal über die Teststrecke:
Mensa als Härte-test für einen neuen Lack“ Anlage 3

Die industriellen Projektpartner Lott-Lacke und DREISOL haben für ihre Kunden Technische Merkblätter, Produktbeschreibungen und Sicherheitsdatenblätter vorbereitet (Anlagen 4 –7). DREISOL hat sich für die neue Produktfamilie den Namen SunCoat® schützen lassen und bereitet gegenwärtig eine Image-Broschüre vor.

Für die 2. Hälfte 2000 ist eine Publikation der Ergebnisse in einer Fachzeitschrift ins Auge gefasst worden.

Literaturverzeichnis

- [1] ÖHMI-CONSULTING GMBH (Hrsg.): *Tagungsband zum BUGA-NAROSSA-Symposium*. Magdeburg, **1999**
- [2] TÄNZER, W.: *Biologisch abbaubare Polymere*. Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, **2000**
- [3] PETERS, H. G. und JENTZSCH, R.: *Machbarkeitsstudie zum Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen in der Lackindustrie*. Institut für Lacke und Farben e.V., Magdeburg, **1999**
- [4] HENKEL KGAA, Produktinformation: *Photomer 3000 Serie – Epoxidacrylate*. Düsseldorf, **1997**
- [5] HENKEL KGAA, Produktinformation: *Photomer 4000 Serie*. Düsseldorf, **1997**
- [6] CRODA RESINS LTD., Produktinformation: *Crodamer UVE- 160*, Kent/UK, **1994**
- [7] BANKOWSKY, H.H. et.al. in: *RadTech. Conf. Proc.*, S.9, Lyon, **1997**
- [8] GARRAT, P. G.: *Strahlenhärtung*. Vincentz-Verlag, Hannover, **1996**
- [9] a) BIERMANN, U. und METZGER, J.O.: *Fat Sci. Technol.*, 92, 133-134, **1990**
b) BIERMANN, U. und METZGER, J.O.: *Fat Sci. Technol.*, 95, 326-328, **1993**
- [10] LAWSON, R.G. und JURIS, P.C.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 30, 137-144, **1990**
- [11] CRIVELLO, J.V. und NARAYAN, R.: *Chem. Mater.*, 4, 692-699, **1992**
- [12] DOWLING, J.P., PAPPAS, P., MONROE B. und CARROY, A.: *Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints*, SITA Technology, London, S. 70-76 und 100-126., **1994**
- [13] CHAKRAPANI, S., und CRIVELLO, J.V.: *J. Macromolecular Sci.: Part A Pure App. Chem.*, 35, 1-20, **1998**
- [14] CRIVELLO, J.V.: *Farben und Lacke*, 93, 803, **1987**
- [15] HEMMER, M. C. und OELLIEN, F.: *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 47, 820, **1999**
- [16] www.atsdr.cdc.gov/hazdat.html
- [17] ull.chemistry.uakron.edu/erd
- [18] www.rfsuny.org/tto/software/C1005-210.htm
- [19] www.epa.gov/enviro/html/emci/chemref
- [20] www.db.mhw.go.jp/ginc/html/db1.html
- [21] UNION CARBIDE Produktinformation: *Flexol Plasticisers*. Danbury CT, **1998**
- [22] EKWALL, B., NORDENSTEN, CHR. und ALBANUS, L.: *Toxicity of 29 Plasticisers to HeLa Cells in the MIT-24-System*. *Toxicology* 24, 199, **1982**

- [23] ONTENIENTE, J. P. et al.: *Fully Biodegradable Lubricated Thermoplastic Starches*. Starch/Stärke **48**, 10, **1996**
- [24] YASIN, M. et al.: *Biodegradable Polymer Blends for Packaging Application*. Proc.4th International Symposium on Advanced Materials, 331, Islamabad, **1995**
- [25] SHOGREN, R. L.: *Preparation and Characterisation of a Biodegradable Mulch: Paper Coated with Polymerized Vegetable Oils*. J. Appl. Polymer Sci. **73**, 2159, **1999**
- [26] LEUTHARDT, F.: *Intermediär-Stoffwechsel*. Walter-de-Gruyter-Verlag, Berlin, **1977**
- [27] STEBER, J. und BERGER, H. in: *Biodegradability of Surfactants*, (Hrsg.: Karas, D.R. und Porter, M. R.), Blackie Academic & Professional, London, **1995**
- [28] HOLT, M. S., MITCHELL, G. C. und WATKINSON, R. J. in: *The Handbook of Environmental Chemistry*. (Hrsg.: Hutzinger, O.), Vol. 3, Part F, Springer, Berlin, **1992**
- [29] ORGANISATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT: *OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Section 3 – Degradation and Accumulation*. (yellow pages), **1995**
- [30] HAMANN-STEINMEIER, A.: Untersuchungsbericht. Fachhochschule Osnabrück, Fachbereich Werkstoffe und Verfahren, **1999**
- [31] JENTZSCH, R.: Prüfbericht: *Untersuchungen zum Emissions- und Extraktionsverhalten eines UV-Lackes auf Basis nachwachsender Rohstoffe (NAROLA)*. Institut für Lacke und Farben e.V., Magdeburg, **2000**
- [32] GRAF, T., VETTER, A. und BIERTÜMPFEL, A.: *Maßgeschneiderte Fettsäuren aus alternativen Ölpflanzen*. In: Tagungsband Oil 1999, 1. Symposium Öl- und Faserpflanzen, Wittenberg, **1999**
- [33] HAUTHAL, G.: Nachr. Chem. Techn. Lab., **47**, 685, **1999**
- [34] ZECH, W. H., Harburger Fettchemie Brinckmann & Mergell GmbH: *Persönliche Mitteilung*, Hamburg, **1999**
- [35] TAVAKOLI, M. et. al.: *New Coating Technologies for Wood Products*. Europ. Coating J., **12**, 911, **1996**
- [36] HARBURGER FETTCHÉMIE BRINCKMANN & MERGELL GMBH., Produktspezifikation: *Merginal ELO*, Hamburg, **1999**

**Strahlenpolymerisierbare lösemittelfreie Schutz- und
Dekorationsbeschichtungen für Holz und Holzwerkstoffe
auf Basis nachwachsender heimischer Rohstoffe**

Abschlussbericht

Anlagen

Tabelle 1: Auszug aus dem Laborjournal der Universität Oldenburg

Tabelle 2: Härtungsversuche mit Pflanzenöl-Derivaten

Nr.	Startmaterialien für die Synthese (Univ.Oldenburg)	Chargen-Nr. der Universität Oldenburg	Funktionalität	Farbe Aussehen	ITI-Serien-Nr.	Härtungsbedingungen	Kommentare
1	Rüböl + Acrylnitril	35, 41, 51, 75, 78	3	braun	1, 2, 3, 6, 8, 9, 17, 27, 40	ESH	träge (> 100 kGy) weich (PH < 40)
2	Oleylalkohol + Acrylsäure	36, 70, 77	1	braun	1, 3, 8, 9	ESH	träge, steigert PH > 40
3	Ricinusöl + Acrylsäure	39, 50, 69, 70, 74, 76, 80, 187: a, b, c, d, 202, 203	3	gelb-orange	1, 6, 18, 22, 23, 24, 26, 29, 38, 41, 42, 43, 47	ESH	träge, nicht stabil, weich (PH < 40)
4	Ölsäuremethylester + Acrylnitril	55	1	braun	34	ESH	weich bei 200 kGy
5	10-Undecen 1-ol + Acrylsäure	109, 112, 132, 155	2	hellgelb	25, 27, 30	ESH	PH 070 bei 200 kGy
6	Ricinusöl + Methacrylsäurechlorid	156	3	braun	35, 39	ESH	nicht polymerisiert bei 200 kGy
7	Ricinolsäure + Methacrylsäure	157	1/(1)	gelb	35, 39	ESH	nicht polymerisiert bei 200 kGy
8	Hydrox. Leinöl + Methacrylsäure	159	6	braun	39	ESH	nicht polymerisiert bei 200 kGy
9	Rüböl + Methacrylsäurenitril	160	3	braun	35, 39	ESH	nicht polymerisiert bei 200 kGy
10	Ricinusöl + Pyridin + Methacrylsäurechlorid	164, 178	3	braun	35, 36	ESH	nicht polymerisiert bei 200 kGy
11	Glycerin + Undecensäure	185, 188	3	gelb	41, 42, 45	UV radikalisch	nicht polymerisiert bei 15 x 80 W/cm
12	Glycerin + Acrylsäure	189, 192, 1098, 211, 213, 244	3	hellgelb	48, 49, 50, 54, 59	ESH UV radialisch	ESH: hart bei 200 kGy UV: hart bei 4 x 80 W/cm Acetontest > 200 DH
13	Hydrox. Leinöl + Acrylsäure	245	3	dunkel-braun	56	ESH	Weich, anpolymerisiert
14	Epoxidiertes Leinöl	-	-	hellgelb, etwas trüb	49	ESH UV kationisch	ESH: nicht polymerisiert bei 200 kGy UV: hart bei 4 x 80 W/cm

Funktionalität: Anzahl der **theoretisch möglichen**, radikalisch polymerisierbaren Acrylgruppen
PH: Pendelhärte, DH: Doppelhübe.

Tabelle 3: Neue kationische Photoinitiatoren

Bezeichnung	Typ ^{a)}	Löslichkeit in ELO ^{b)}	Anfangs- härte ^{c)}	Vergilbung ^{c)}	Geruch ^{c)}	Gew. % SbF ₆ ^{d)}
012	1	+	=			34.6
018	1	+	=			30.6
A1/012	1	-	-			47.0
A1/018	1	-	-			40.0
A1/016	1	-	-			42.0
A4/012	1	=	-			37.7
A4/018	1	+	-			33.2
N-/016	1	+	=			29.8
N1-012	1	+	=			32.1
I-02-8	2	+	-	+	+	35.5
I-016	2	+	-			31.0
I-02-12	2	+	=	+	+	32.7
I-M02-12	2	+	=	+	-	32.1
I-E02-12	2	+	=	+	-	31.5

a) Sulfoniumhexafluoroantimonat **1**; Iodiniumhexafluoroantimonat **2**.

b) In epoxidiertem Leinöl bei leichtem Erwärmen;

c) Im Vergleich zu dem verwendeten Handelsprodukt

d) Das Handelsprodukt enthält 45.7 Gew.% SbF₆

(+) besser, (-) schlechter, (=) vergleichbar

Tabelle 4: Kationisch härtende Systeme: Abmischungen epoxidierte Pflanzenöle
 Einfluss von Anthracen als Photosensibilisator

Rohstoffbasis		Nr. 2	3	4	5	6	7	8	4+8	7+6	10	11
Leinölepoxyd	2000 mPas	100		100			50	80	90	45	45	100
Sojaölepoxyd	1200 mPas		100									
Rizinusölepoxyd	6000 mPas				100		50			45	45	
epoxidierte Lein- ölmethylester	100 mPas					100		20	10	10	10	
Kationischer Photoinitiator 1	(50% SbF ₆ - Salzlösung)	2,7	2,7	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Kationischer Photoinitiator 2	(50% PF ₆ - Salzlösung)	1,3	1,3									
Anthracen											0,15	0,1
Sheenkarte:	Reaktivität	3x	>10x	2x	10x	>30x	6x	4x	5x	10x	6x	2x
	Verlauf / Benetzung	+	-	o-	o-	-	-	+	+	+	+	+
	Acetontest	50							<50			50
			klebt		weich	klebt						
Papier:	Reaktivität	3x							5x			
	Verlauf / Benetzung	+							+			+
	Vergilbung	-										-
	Kratzfestig- keit	+							+			+
	Haftung Gt	0/1							0/0			
	Geruch	-							-			
	Acetontest	30							30			
MDF (3x15µm):	Reaktivität	5x							5x		10x	
	Verlauf / Benetzung	+							+		-	
	Kratzfestig- keit	+							+		- weich	
	Haftung Gt	0/0							0/0			
	Geruch	-							-			
	Acetontest nach 3 Wochen	60 >200							<50			

(+ = gut; - = schlecht; o = mittel)

Tabelle 5: Kationisch härtende Systeme:
Optimierung von Lackrezepturen

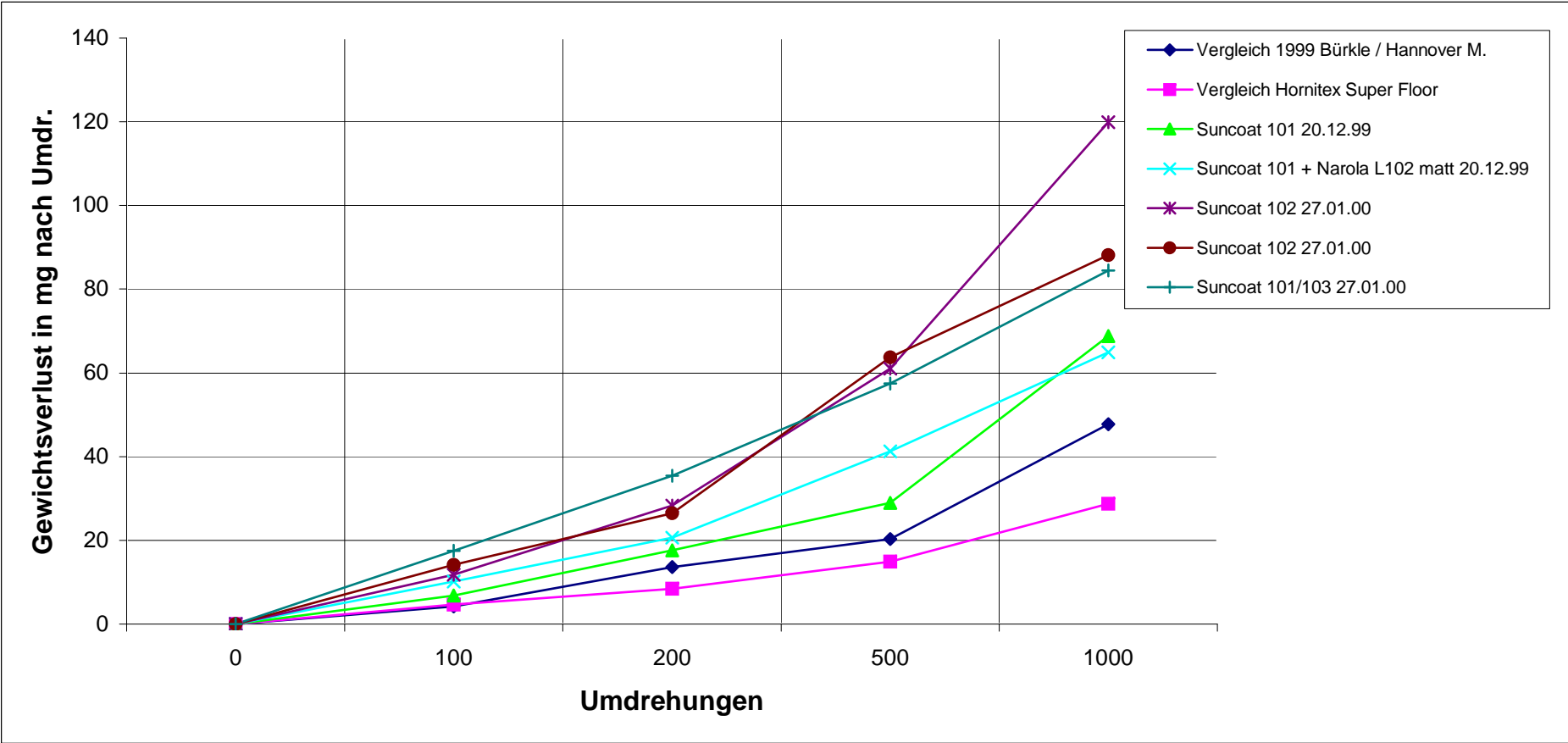
Rohstoff		Nr. 11	31	41	51
epoxidiertes Leinöl		100	77	61,5	60
LME				8	6,65
cycloaliph. EP-Harz				10	
Alkohol			8		1
Kationischer Photoinitiator 1		3	3	2,5	1,98
Anthracen		0,10			0,07
Kreide				10,5	25
Synthetische Kieselsäure				3,5	
PE-Wachs			12	4	5,3
Anteil nachwachsend / natürl.	[%]	97	85	80	93
Viskosität Haake VT 181 E100	[mPas]	1400-2200	700-900	1500-1800	
Viskosität DIN 6 mm	[s]	74	30	60	73
Flammpunkt (Flp.) EN 456	[°C]		31		> 78°C
Sheenprüfkarte					
15µm-Spiralrakel, 10m/min., 3x80		W/cm		W/cm	
Verlauf / Oberfläche		+	+	+	+
Glanz 60°	[EH]	90-95	76	78	80
Kratzfestigkeit		+	+	+	+
Acetontest (> 3d)	[DH]	40-60	50	50-60	50-60
Sheenprüfkarte					
K-Lox-Rasterwalze 100/18, 10 m/min., 3x80 W/cm					
Verlauf / Oberfläche			o		
Glanz 60°	[EH]		51		
Kratzfestigkeit			+		
Acetontest (> 3d)	[DH]		50-60		
Buchenparkett					
4 x Bürkle-Walze Gleichlauf, 10 m/min., je 5x80					
W/cm					
Verlauf / Oberfläche		o-	o		
Glanz 60°	[EH]	86	48		
Buchenparkett					
4 x Bürkle-Walze revers, 10 m/min., je 5x80 W/cm					
Verlauf / Oberfläche		++	+	++	
Glanz 60°	[EH]	88	73	74	
Acetontest (> 3d)	[DH]	200	150	150	
Haftung (> 3d)	[Gt]	o/o	o/o	o/1	
Taber (CS17, 1 kg, 1000 Umdr.)	[mg]	110	80	110	

(+ = gut; - = schlecht; o = mittel)

Tabelle 6: Prüfergebnisse von Möbellacken auf Basis des Leinölepoxids (Stand 31.03.2000)

Produkteigenschaft	Dimension	Messergebnisse	Kommentar
Chemikalienbeständigkeit (Acetontest)	Anzahl Doppelhübe	>150-200 Doppelhübe	Praxistest
Härte	Bleistift-Härtegrad	HB-F	Nach Wolff-Wilborn Gem. CHM 05-64
Ritzhärte	N	>1	EN 438 ISO1518
Eindrückwiderstand	1/Länge	80 – 140	Nach Buchholz, DIN 53153 / 350 2815
Pendelhärte	Zahl der Schwingungen	ca. 100 – 115 / min.	Nach König, DIN 53157/ 350 1522
Spez. Abriebfestigkeit	(mg/Umdr.)x1000	50>100	DIN 53 754
Abriebbeanspruchbarkeit	Dauer bis Durchrieb	Beanspr. Gruppe 2C: in. Skala von 2A -2F	DIN 68 861-2
Zigarettenglutfestigkeit	Visuelle Begutachtung	In Ordnung	EN 438
Hell-Dunkel-Vergilbung	db	<1,0	Verschiebung des Gelbwertes b im Lab-Farbsystem nach 220 Tagen/20°C
Haftung auf Holz	Gt-Note	0 – 1	Gitterschnitt-Test DIN 53151 bzw. 350 245
Erichsentiefung	mm	Ca. 4,5-5 mm	Gemessen 15 µm auf Alu/Bonder
Chemikalienbeständigkeit	Visuelle Beurteilung	Höchste Beanspruchungsstufe	DIN EN 12 720

Abbildung 5: Spezifische Abriebfestigkeit (Taber-Abrieb) verschiedener Parkettlacke



Anlage 2

WELT DER FARBEN

4/99, S. 20:

**Neue Bindemittel
aus nachwachsenden Rohstoffen**

☛☉☉äßlich der diesjährigen HannoverMesse stellt die Fachhochschule Osnabrück in der „Forschungs- und Entwicklungshalle“ der HannoverMesse ein neues Bindemittel, synthetisiert aus nachwachsenden Rohstoffen, vor. Das Bindemittel lässt sich mittels UV- oder Elektronenstrahlen wirtschaftlich und umweltfreundlich härten. „Ähnliche Produkte sind zwar bereits auf dem Markt, sind aber noch relativ teuer, auch ausgehärtet noch relativ weich und vor allem in der Praxis nur zusammen mit chemischen Produkten einsetzbar“, erklärt Dr. Wieland Sack, Fachbereich Werkstoffe und Verfahren an der Fachhochschule Osnabrück. Das Projekt, an dem neben der Fachhochschule die Universität Oldenburg, Lott-Lacke (Bielefeld) und Dreisol GmbH & Co. KG (Holzhausen) beteiligt sind, wird von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert; es befindet sich zur Zeit am Ende der ersten Halbzeit: Das Bindemittel ist noch nicht verkaufsfähig. Es müssen noch für den jeweiligen Anwendungszweck optimierte Formulierungen erarbeitet werden. Von der Präsentation des vorläufigen Entwicklungsstandes auf der HannoverMesse erhofft man sich nun Anregungen, für welche potentiellen Anwendungszwecke mit den Partnern gemeinsam dieses Basis-Bindemittel weiter entwickelt und in funktionstüchtige Formulierungen eingebunden werden kann. Das Bindemittel ist kennzeichnungsfrei, UV-härtend, besteht zu rund 90 Prozent aus nachwachsenden Bestandteilen, emittiert keine VOCs, und besitzt eine befriedigende Abriebfestigkeit bei hoher Flexibilität und eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit.