

Mystisches Leuchten

Fluoreszierende Leichtreinigungs-Schichten auf Sol/Gel-Basis

Jens Harenburg

Sol/Gel-Beschichtungssysteme lassen sich mit einem Spektrum verschiedenster Fluoreszenz-Farbstoffe ausrüsten, ohne dass sie ihre typischen Oberflächencharakteristika, wie Abriebfestigkeit und Leichtreinigungseigenschaften einbüßen. Im dekorativen Bereich lassen sich mit Hilfe dieser neuartigen Systeme funktionale Oberflächen mit reizvollen Fluoreszenz-Effekten kombinieren.

16

Die Sol/Gel-Technologie ist ein chemisches Synthese-Verfahren, mit dessen Hilfe sich anorganische und organische Materialien zu Mischpolymeren, so genannten Hybridpolymeren, kombinieren lassen. Über eine Funktionalisierung der einzelnen Komponenten wird eine breite Palette funktioneller Sol/Gel-Beschichtungssysteme zugänglich, mit denen sich sehr dünne, farblose und transparente Schichten erzeugen lassen. Inzwischen gibt es auch Methoden zur Herstellung von dünnen, transparenten und farbigen Sol/Gel-Schichten bei Erhalt der Funktionalität [1].

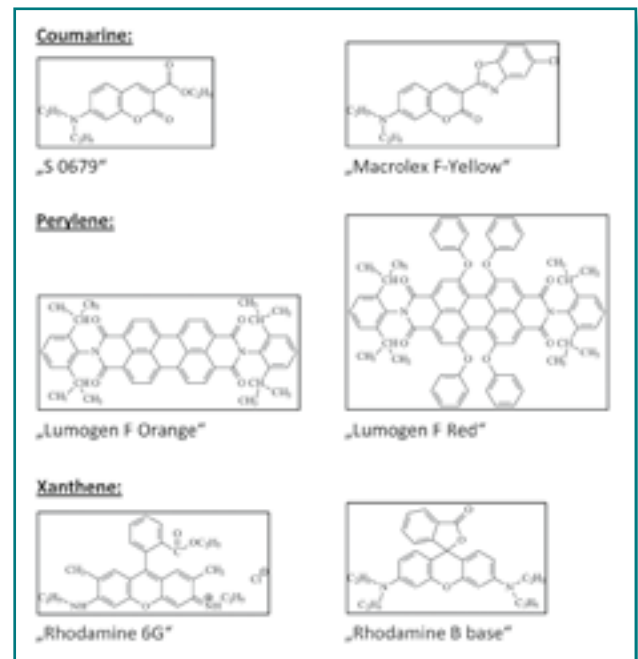
Easy-to-Clean

Der Sol/Gel-Prozess ist ein seit vielen Jahren bekanntes Verfahren, um funktionalisierte Partikel mit definierter Zusammensetzung im Nanometer-Bereich zu synthetisieren [2–5]. Die Vielzahl an positiven Eigenschaften und Modifizierungsmöglichkeiten eröffnen ein breites Anwendungsspektrum für Sol/Gel-Systeme [1, 6]. Ein Haupt-Anwendungsgebiet liegt in der Herstellung so genannter Leichtreinigungsschichten („Easy-to-Clean“).

Die Synthese anti-adhäsiv wirkender Sol/Gel-Systeme erfolgt als Mischkondensation verschiedener Silane unter Zugabe

Kontakt:
Dr. Jens Harenburg
FEW Chemicals GmbH
T +49 3494 638050
few@few.de

Abb. 1: Typische Vertreter der für Sol/Gel-Systeme geeigneten Fluoreszenz-Farbstoffklassen



geringer Mengen eines perfluororganisch modifizierten Silans [7]. Das Ergebnis sind Solpartikel, deren Oberflächen mit Perfluoralkyl-Gruppen funktionalisiert sind. [6] Derartige Sol/Gel-Lösungen verhalten sich analog zu konventionell modifizierten Solen und lassen sich thermisch zu geschlossenen Schichten vernetzen. Die entstehenden Beschichtungen vereinigen die relativ hohe Härte von Sol/Gel-Beschichtungen

(Polysiloxan-Phase) mit einer durch die Perfluororganyl-Gruppen bedingten minimalen Oberflächenspannung. [7] Weitere Vorteile solcher Sol/Gel-Schichten, die im Allgemeinen farblos sind, liegen in der geringen Schichtdicke (0,5–5µm) und völliger Transparenz der Schicht. Optik und Haptik des Substrats bleiben nahezu unverändert.

In [1] wurde die Möglichkeit der Synthese von dünnen, transparenten und farbigen

► Ergebnisse auf einen Blick

- Die vorgestellten Fluoreszenz-Farbstoffe können sowohl in „klassischen“ als auch speziell modifizierten Sol/Gel-Lacksystemen, wie raum- bzw. niedertemperaturvernetzenden, besonders abriebfesten oder hydrolysebeständigen Systemen, in einem weiten Konzentrations-Bereich eingesetzt werden.
- Die über mehrere Wochen stabilen Sol/Gel-Systeme können mit allen bekannten Lack-Applikationsmethoden auf verschiedenste Substrate aufgetragen und thermisch bei Raumtemperatur oder oberhalb von 100 °C vernetzt werden.
- Dabei entstehen die für Sol/Gel-Lacke typischen dünnen Schichten im Bereich von 0,5 bis 5 µm, die unter Schwarzlicht intensiv fluoreszieren.
- Weder das „Easy-to-Clean“-Verhalten von Leichtreinigungsschichten noch deren Abrieb-Beständigkeit wird durch die Farbstoffe signifikant verändert.
- Viele Farbstoffe, insbesondere Rhodamine, verbessern die Abrieb-Beständigkeit sogar.



Abb. 2: Farbige Sol/Gel-Lösungen, links: unter Tageslicht, rechts: unter Schwarzlicht



Abb. 3: Farbige Sol/Gel-Schichten auf Aluminium, links: unter Tageslicht, rechts: unter Schwarzlicht

Leichtreinigungs-Schichten bei Erhalt ihrer Funktionalität beschrieben. Für das Einfärben von Sol/Gel-Systemen eignet sich eine Vielzahl der als „Solvent Dyes“ bekannten Farbstoffe. Die wesentlichen Schicht-Eigenschaften, wie Anti-Adhäsivität und Abrieb-Beständigkeit, werden durch diese Farbstoffe nicht beeinträchtigt. Die wichtigsten Anwendungsgebiete für solche farbigen Sol/Gel-Schichten sind die Qualitätskontrolle und der Design-bereich.

Fluoreszierende Sol/Gel-Beschichtungssysteme

Bei den Basis-Sol/Gel-Systemen handelt es sich um sauerkatalysierte (pH < 3),

niedrigviskose (< 5mPas) Einkomponenten-Systeme mit einem Feststoffgehalt unterhalb 10 % auf Basis organischer Lösungsmittel. Ihre Oberflächen-Funktionalisierung erfolgt durch Zusatz eines Perfluoralkyl-Silans [1]. Nach Applikation und thermischer Vernetzung resultieren farblose funktionelle Sol/Gel-Schichten mit Trocken-Schichtdicken von 1 bis 2 µm. Ihre wesentlichen Schicht-Eigenschaften sind:

- hohe Abrieb-Beständigkeit (Glanzverlust nach Taber Abraser < 10-15 %)
- anti-adhäsive Oberfläche (Wasser-Kontaktwinkel > 100°, Hexadecan-Kontaktwinkel > 50°)
- Haftung

- Transparenz
- Rissfreiheit.

Unter den in [1] vorgestellten Farbstoffen waren bereits zwei Fluoreszenz-Farbstoffe, die zu sehr guten Ergebnissen führten: der Coumarin-Farbstoff „S 0679“ und der Rhodamin-Farbstoff „Solvent Red 49“. Im Einsatz zeigen sie leuchtende Farben bei Tageslicht und fluoreszierende Farben bei Bestrahlung mit Schwarzlicht. Aufbauend auf diesen vielversprechenden Resultaten wurde nach weiteren Fluoreszenz-Farbstoffen für funktionalisierte Sol/Gel-Systeme gesucht. Als besonders effektive und in einem weiten Bereich einsetzbare Fluoreszenz-Farbstoffe gelten Coumarine, Perylene und Xanthen-Farbstoffe (Abb. 1). Viele Vertreter dieser

So weit. So gut.

Der sicherste Reisebegleiter: Metallverpackungen

Egal wie anspruchsvoll Ihre Logistik ist – Verpackungen aus Metall sind stabil, dicht und sicher beim Transport und bei der Lagerung. Das ist entscheidend. Denn gerade bei mechanischen Beanspruchungen oder besonders hohen und tiefen Temperaturen ist es wichtig, dass Inhalte und Umgebung zuverlässig geschützt bleiben. Mehr zum Thema Sicherheit erfahren Sie unter: www.Pro-Metallverpackungen.de



Farbstoffklassen lassen sich in einem Konzentrationsbereich von 0,025 g bis 0,25 g pro 100 g Sol/Gel einsetzen. So entsteht eine bunte Vielfalt farbiger Systeme (Abb. 2).

Sol/Gel-Systeme, ob „klassisch“ oder modifiziert, ob farblos oder farbig, können mit allen gängigen Lackier-Methoden auf verschiedenste Substrate, wie Metalle, Glas und Kunststoffe, appliziert werden. Abb. 3 zeigt eine Auswahl an neuen farbigen Sol/Gel-Schichten auf Aluminium-Prüfblechen, die, vergleichbar zu [1], mittels HVLP-Sprühtechnik hergestellt wurden.

Wesentliche Schicht-Eigenschaften wurden an mittels Rakeln auf flexibler Polyester-Folie hergestellten Sol/Gel-Beschichtungen bestimmt: UV/Vis-spektrales Verhalten, Transparenz, Riss-Anfälligkeit und vor allem die funktionellen Oberflächen-Eigenschaften Anti-Adhäsivität und Abrieb-Beständigkeit. Die Basis stellten zwei verschiedene Sol/Gel-Lacksysteme, ein „klassisches“ und ein modifiziertes, hydrolysebeständiges Einkomponenten-Sol/Gel-System.

Der Kontaktwinkel gegen Wasser wurde als Maß für die Hydrophobie, der Kontaktwinkel gegen n-Hexadecan als Maß für die Oleophobie herangezogen. Wie sich zeigte, werden die anti-adhäsiven Oberflächen-Eigenschaften durch die eingesetzten Farbstoffe nahezu nicht beeinflusst, der „easy-to-clean“-Effekt der farblosen Basis-Sol/Gel-Beschichtung bleibt auch im farbigen und fluoreszierenden Zustand erhalten (Tab. 1).

Von besonderem Interesse ist der Einfluss der Fluoreszenz-Farbstoffe auf die Abrieb-Beständigkeit. Gemessen wurde der normierte Glanzverlust nach 100 bzw. 500 Zyklen Taber-Abraser als indirekt proportionales Maß für die Abrieb-Beständigkeit. Sowohl bei den „klassischen“ als auch bei den hydrolysebeständigen Lacksystemen wurde sogar eine leichte bis signifikante Verbesserung dieses Wertes bei Farbstoffzugabe beobachtet (Tab. 1).

Die Haupt-Anwendungsgebiete dieser neuen, nicht nur farbigen sondern auch fluoreszierenden Sol/Gel-Beschichtungen sind, wie bereits in [1] vorgestellt, die Qualitätskontrolle und der Design-Bereich. Insbesondere der Aspekt der Qualitätskontrolle bei der Sol/Gel-Applikation und der Überwachung der Abnutzung rückt mehr und mehr in den Fokus des Interesses. Fluoreszierende Schichten

► Tab. 1: Schicht-Eigenschaften der fluoreszierenden Sol/Gel-Beschichtungen auf Polyester-Folie (Rakel-Beschichtung – thermische Vernetzung: 15min / 130 °C)

	Anti-Adhäsivität		Abrieb-Beständigkeit	
	KW [°] (Wasser)	KW [°] (Hexadecan)	Glanzverlust [%] (100 Zyklen TA)	Glanzverlust [%] (500 Zyklen TA)
<i>Klassisches Sol/Gel</i>	111	69	7,0	10,0
„S 0679“	111	68	6,5	10,0
„Macrolex F-Yellow“	111	68	7,1	10,2
„Lumogen F Orange“	111	68	5,5	9,5
„Lumogen F Rot“	111	68	4,6	7,8
„Rhodamine 6G“	111	68	2,9	6,6
„Rhodamine B base“	111	68	3,5	7,9
<i>Hydrolysebeständiges Sol/Gel</i>	110	69	12,8	23,9
„S 0679“	110	68	9,5	19,3
„Macrolex F-Yellow“	111	68	12,2	24,2
„Lumogen F Orange“	110	68	9,6	20,4
„Lumogen F Rot“	110	68	8,2	19,6
„Rhodamine 6G“	111	69	8,3	14,1
„Rhodamine B base“	112	69	6,7	12,7

bieten dabei im Vergleich zu den rein farbigen Schichten einen bedeutenden Zusatznutzen.

Neben diesem eher funktionellen Bereich eröffnen auch rein ästhetische Aspekte interessante Einsatzgebiete für die neuen Systeme – als „Eye-Catcher“ und für Oberflächen mit speziellen Effekten.

Geheimnisvolle Sol/Gel-Beschichtung

Interessante Effekte lassen sich beispielsweise in einem Mehrschicht-Verband erzielen, bestehend aus Grund- und Zwischenschichten sowie einer Deckschicht. Dabei kann die Grundschicht die Funktion eines Primers erfüllen, während die Deckschicht für die Oberflächen-Funktion des Schichtverbandes verantwortlich ist.

Damit sich eine Sol/Gel-Lackschicht überlackieren lässt, darf sie allerdings nicht anti-adhäsiv sein. Bei den bisher eingesetzten Sol/Gel-Systemen handelte es sich in allen

Fällen um fluorhaltige Basissysteme, da die Anti-Adhäsivität eine der gewünschten Oberflächen-Eigenschaften darstellte. Natürlich ist es möglich, sowohl die hier vorgestellten Fluoreszenz-Farbstoffe als auch die in [1] beschriebenen Farbstoffe in fluorfreien Sol/Gel-Lösungen zu verwenden. Die Einsatzbedingungen sind im Wesentlichen identisch, und die Verträglichkeit der Farbstoffe in derartigen Lösungen ist vergleichbar.

Somit besteht die Möglichkeit, eine fluorfreie Grund- bzw. Zwischenschicht mit einem Fluoreszenz-Farbstoff und eine fluorhaltige Deckschicht mit einem „normalen“ Farbstoff oder farbstofffrei auszurüsten. Abb. 4 zeigt eine derartige Doppelschicht auf einem Aluminium-Blech. Als Grundschicht wurde ein fluorfreies Sol/Gel-System eingesetzt, das den bei Tageslicht farblosen Fluoreszenz-Farbstoff Lumogen F Violett enthält. Diese Grundschicht kann problemlos mit einem anti-adhäsiv ausgerüsteten Sol/Gel-Decklack, der im konkreten Fall keinen Farbstoff enthält, überschichtet und ebenfalls thermisch vernetzt werden. Das Ergebnis ist eine bei Tageslicht farblos erscheinende, transparente Beschichtung auf Aluminium. Sehr gut ist das Abperlen des Wassers auf der anti-adhäsiven Oberfläche zu erkennen (Abb. 4).

Wird dieser Schichtverband mit Schwarzlicht bestrahlt, fluoresziert der in der Grundschicht befindliche Farbstoff. Unter Schwarzlicht wird so ein zuvor in dieser Grundschicht erzeugtes Bild oder Muster sichtbar (Abb. 5).



• **Jens Harenburg,**

Few Chemicals GmbH, studierte Chemie an der TH Leuna-Merseburg und promovierte 1996 an der MLU Halle-Wittenberg über „Die Wirkung von Farbstoffen und Heterocyclen auf die photochemischen Eigenschaften von Silberbromid-Mikrokristallen“. Seit 1997 ist er bei der FEW Chemicals GmbH tätig, wo er sich mit der Entwicklung von Sol/Gel-Beschichtungssystemen beschäftigt.



Abb. 4: Anti-adhäsive Sol/Gel-Beschichtung auf Aluminium unter Tageslicht

Wesentliche Voraussetzung für einen derartigen Schichtverband ist, dass der Fluoreszenz-Farbstoff in der fluorfreien Sol/Gel-Grundschrift enthalten ist, da dieser Farbstoff für den Effekt erforderlich ist. Die darüber applizierte fluorhaltige Deckschicht bildet eine Schutzschicht für die darunterliegende fluoreszierende Schicht. Auf diese Weise kann eine geschlossene anti-adhäsiv wirkende Oberschicht geschaffen werden, welche die ausgezeichneten Oberflächen-Eigenschaften von Sol/Gel-Schichten garantiert.

Das Potential des Einsatzes von Farbstoffen, speziell von Fluoreszenz-Farbstoffen, in Sol/Gel-Beschichtungssystemen ist noch nicht ausgeschöpft. Weitere Arbei-

ten werden sich mit der Erweiterung der Fluoreszenz-Farbpalette sowie den Mischfarben (Mischen von Farbstoffen im Sol/Gel) und der Lösung technischer Fragen befassen.

► Literatur

- [1] *Harenburg, J.*: Jetzt auch in Farbe – Farbige Leichtreinigungsschichten auf der Basis der Sol-Gel-Technologie, FARBE UND LACK, 2010, Vol. 1, S. 28.
- [2] *Brinker, C.J.; Scherer, G.W.*: Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc., 1990.
- [3] *Schmidt, H. K.*: Das Sol-Gel-Verfahren, Chemie in unserer Zeit, 2001, Vol. 35, S. 176.
- [4] *Bradley, D.C.; Mehrotra, R.C.; Gauer, D.P.*: Metal Alkoxides, Academic Press, London, 1978.
- [5] *Mehrotra, R.C.*: Structure and Bonding, Springer Verlag, Berlin, 1992, Vol. 77, S. 1.
- [6] *Weigt, W.; Auer-Kanellopoulos, F.*: Nichthaften erwünscht – Leichtreinigungsschichten auf der Basis der Sol-Gel-Technologie, FARBE UND LACK, 2004, Vol. 10, S. 20.
- [7] *Auer, F.; Harenburg, J.; Roth, Ch.*: Funktionelle Schichten auf Metallen: Maßgeschneiderte Eigenschaften durch Sol-Gel-Technologie, Materialwissenschaften und Werkstofftechnik, 2001, Vol. 32, S. 767.

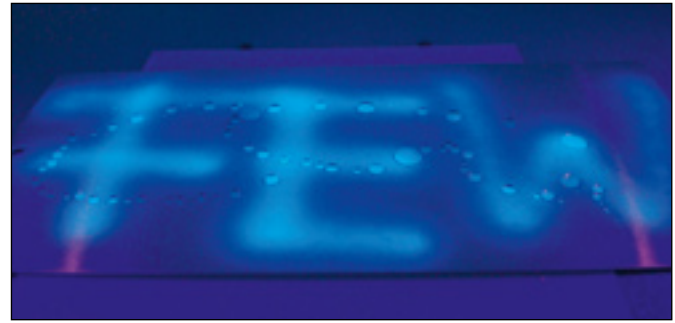


Abb. 5: Anti-adhäsive Sol/Gel-Beschichtung auf Aluminium unter Schwarzlicht

Mit dem Erschließen der Farbstoff-Chemie für die Sol/Gel-Chemie offenbart sich ein weites Entwicklungsfeld, und es ergeben sich zahlreiche neue Möglichkeiten für den Einsatz der Sol/Gel-Lacksysteme. ◀

FRICKE VolFill

DOSIERANLAGEN
ABFÜLLTECHNIK

FRICKE

Höchste Geschwindigkeit – auch für kleine Chargen und Gebinde



 **FachPack 2010**

Halle 3, Stand 3-201
28.-30.9.2010
Nürnberg

► **Die schnelle, volumetrische Abfüllanlage.** Füllt dünnflüssige oder viskose Flüssigkeiten bis zu viermal schneller als gravimetrische Anlagen in Kleingebinde wie Dosen, Flaschen und Kanister. Die automatische volumetrische Doppelkopf-Abfüllanlage mit zwei Förderstrecken und zwei Füllplätzen ist sehr schnell umrüstbar und so auch für kleine Chargen bestens geeignet. Dass die neue **FRICKE** VolFill höchste Zuverlässigkeit und Bedienerfreundlichkeit zu einem fairen Preis-/Leistungsverhältnis bietet, wird Sie nicht überraschen: Das zeichnet alle **FRICKE** Abfüllanlagen – ob mit oder ohne Waage – aus.