

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

Dieser Bericht wurde auf Recycling-Papier – zu 100 % aus Altpapier hergestellt – gedruckt.

Weitere Exemplare dieses Abschlußberichtes können als komprimierte Diskette bezogen werden von:

DREISOL GmbH & Co KG, Systeme für den Oberflächenschutz
Postfach 21 61
D-32355 Pr. Oldendorf-Holzhausen

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 Fettsäurehydrolyse zur Isolierung der Fettsäuren 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 Fettalkohol-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: **Leinölepoxidlacke 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 Leinölepoxids 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 Leinölepoxids strahlenhärtende Lacke für eine Vielzahl von Substraten formuliert werden. Für Holz- und Holzwerkstoffe (z.B. Parkette) lassen sich glänzende, seidengänzende 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. Eine Kurzfassung dieses Abschlussberichtes soll Ende 2000 in einer Fachzeitschrift erscheinen.

Fazit

Mit Abschluss dieses 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 Bahnware. (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 Starter-substanzen 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].

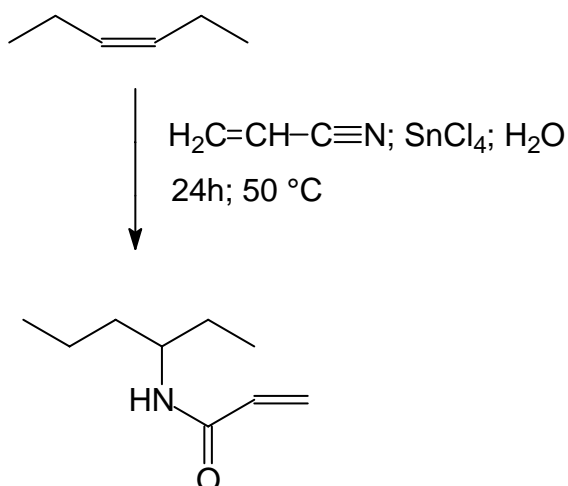


Abb.1: Allgemeines Schema der **Ritter-Reaktion**. Es handelt sich hierbei um eine Lewis-Säure initiierte Addition von Acrylnitril an olefinische Doppelbindungen.

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.

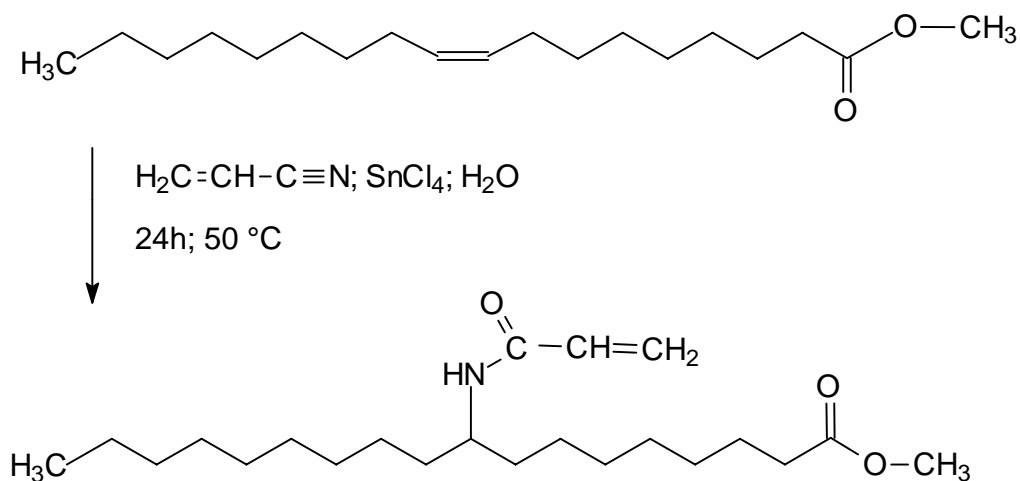


Abb.2: **Ritter-Reaktion** von Acrylnitril und Ölsäuremethylester.

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.

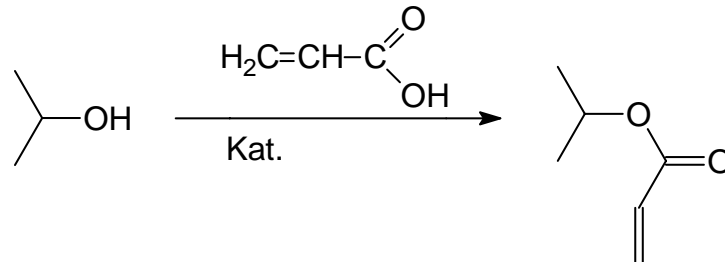


Abb.3: Allgemeines Schema der Veresterung von freien Hydroxylgruppen mit Acrylsäure.

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.

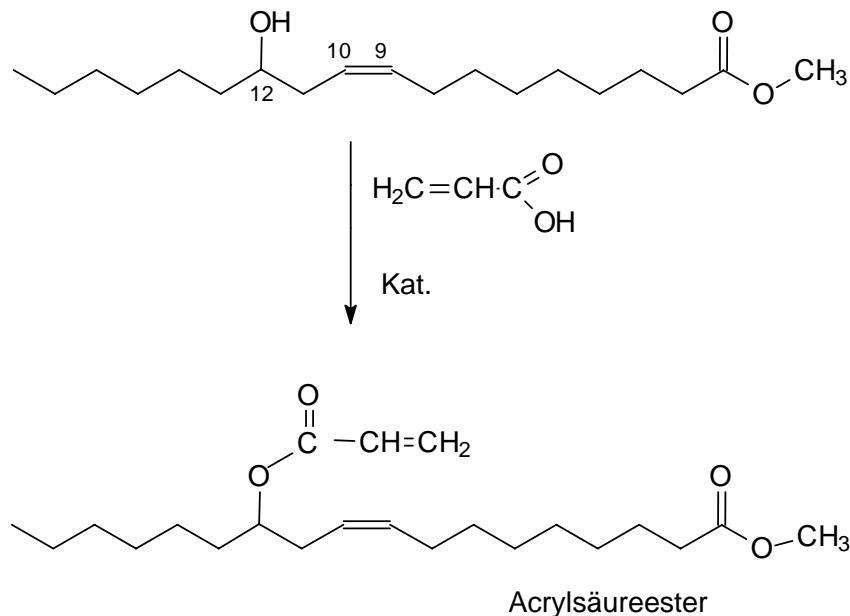
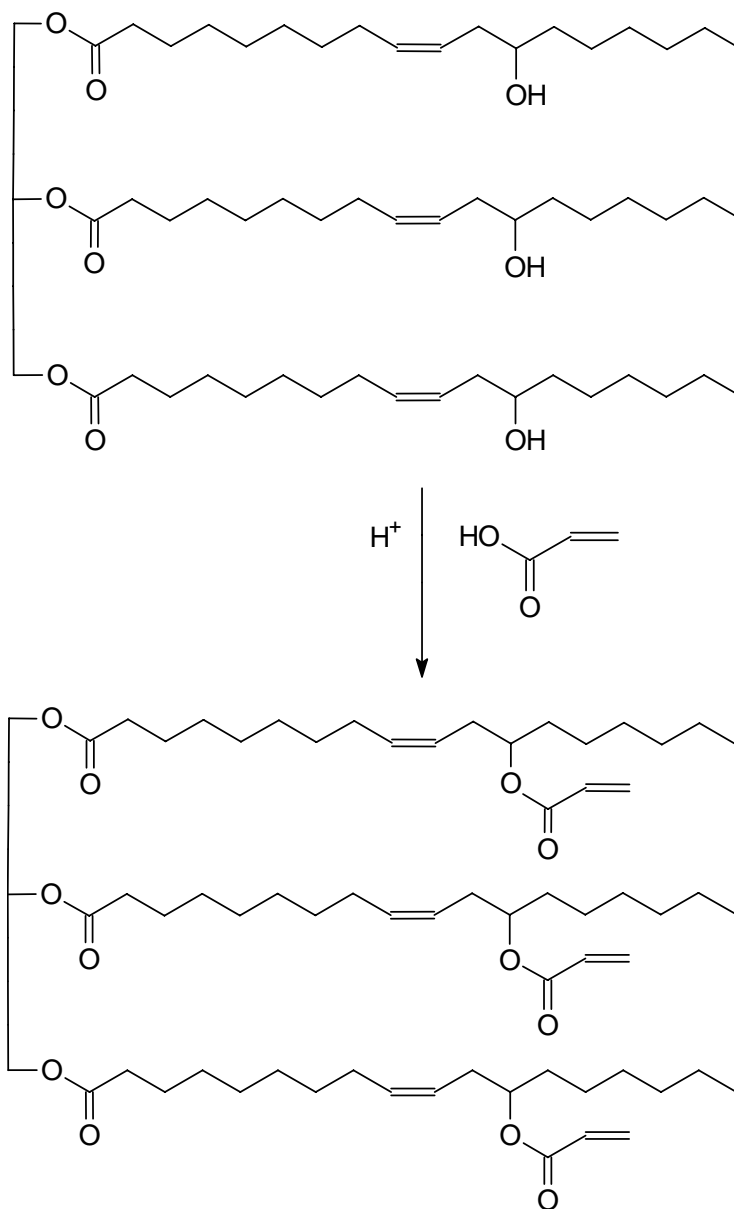


Abb.4: Schema der Veresterung von Rizinolsäuremethylester mit Acrylsäure.

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.

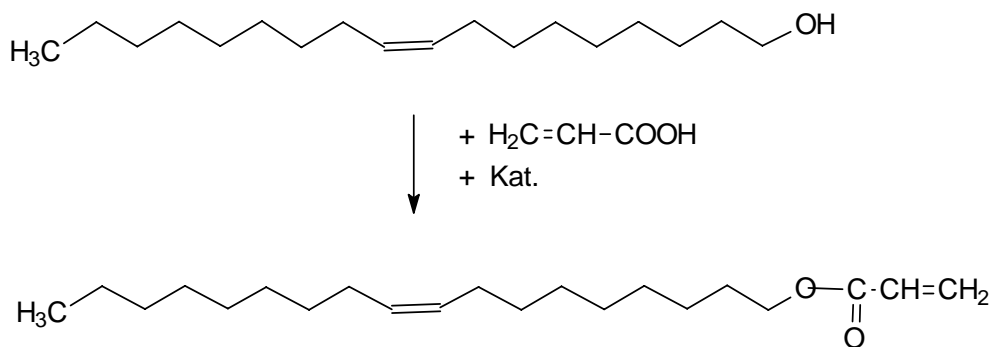


Abb.6: Veresterung von Oleylalkohol mit Acrylsäure.

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.

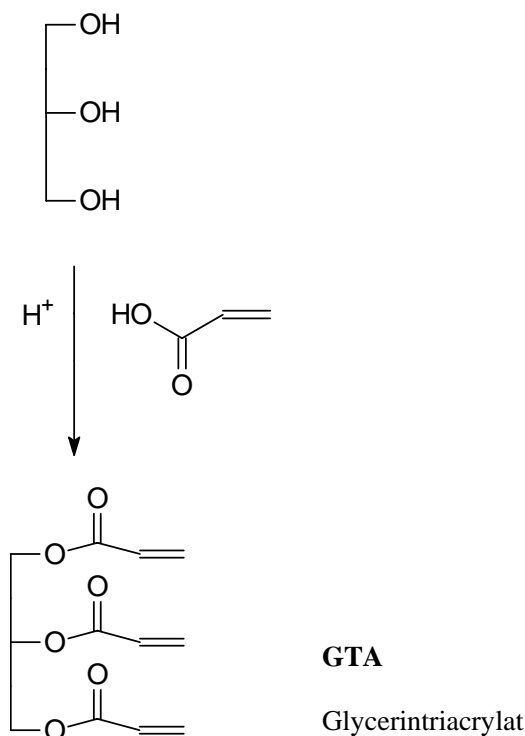


Abb.7: Schema der Veresterung von Glycerin mit Acrylsäure.

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.

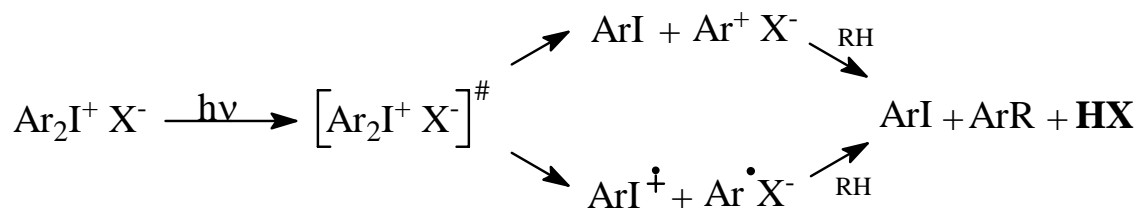


Abb.8: Schema der photochemischen Aktivierung eines kationischen UV-Initiators.

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).

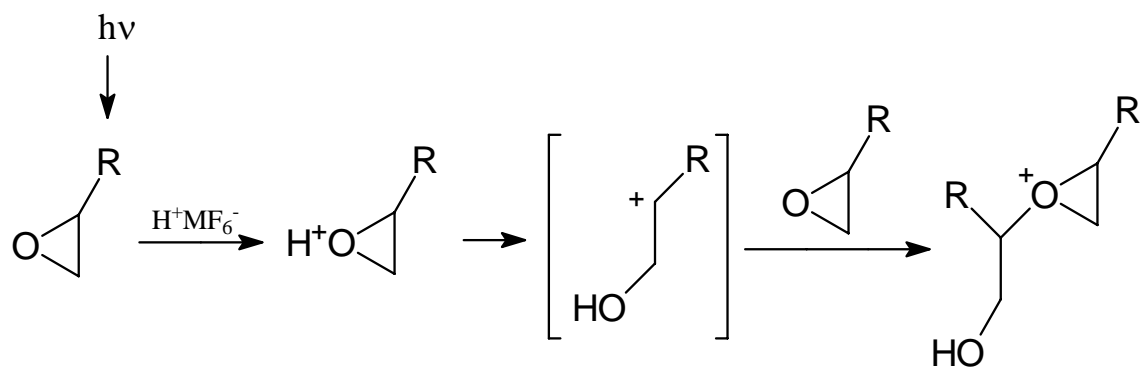


Abb.9: Schema der Initiierung bei der strahlungsinduzierten kationischen Polymerisation

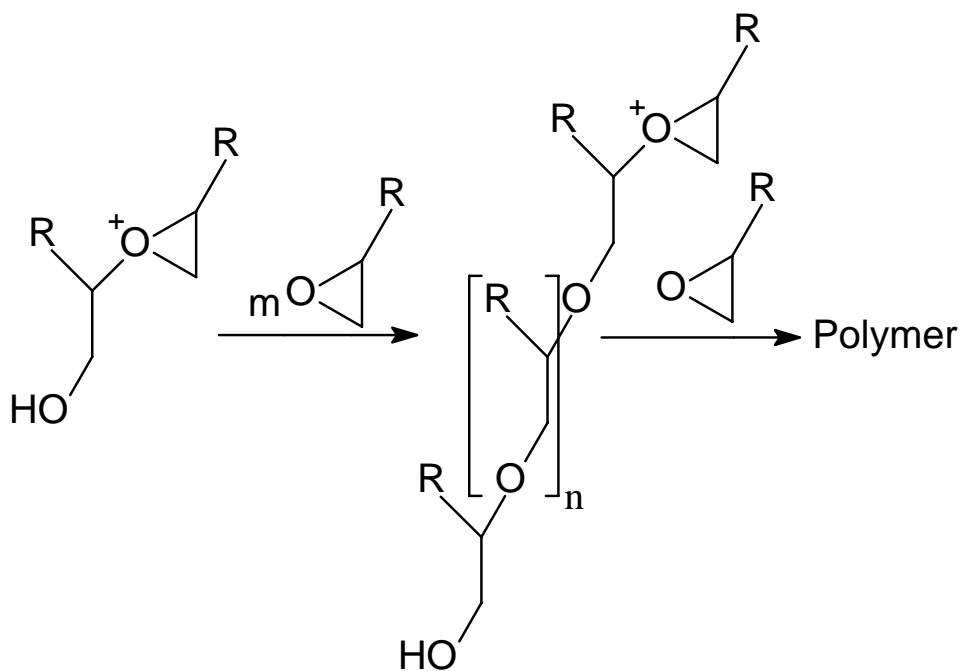


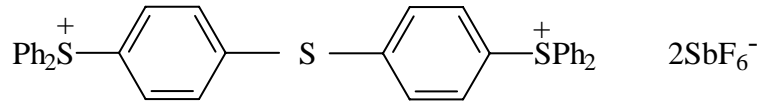
Abb.10: Kettenreaktion bei der strahlungsinduzierten kationischen Polymerisation

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 Härtungseigenschaften, 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 farbmtrische 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.

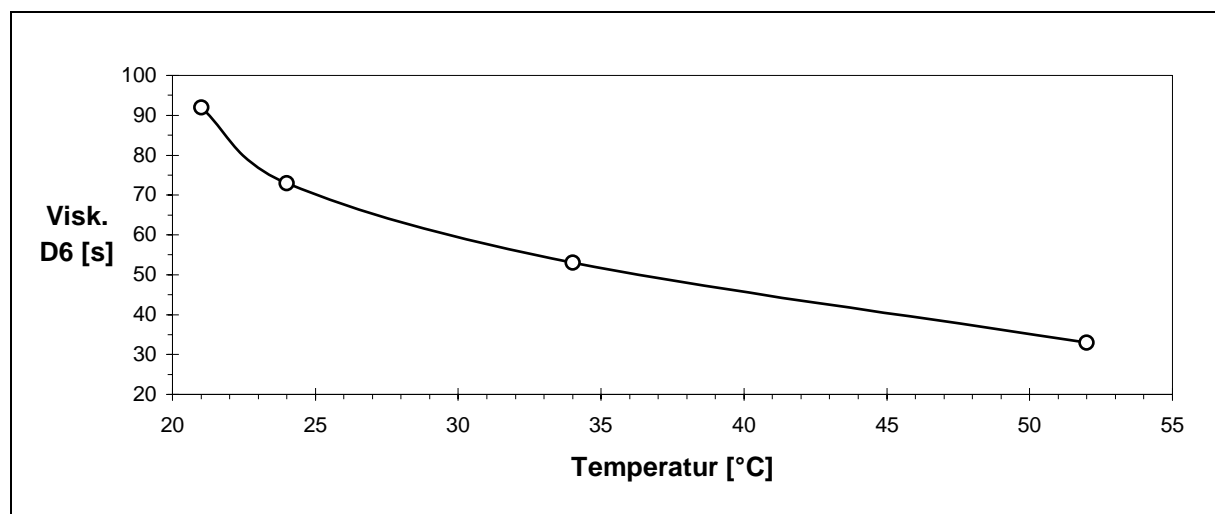


Abbildung 1: Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Formulierung Nr. 51

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 Flüssiglackes 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).

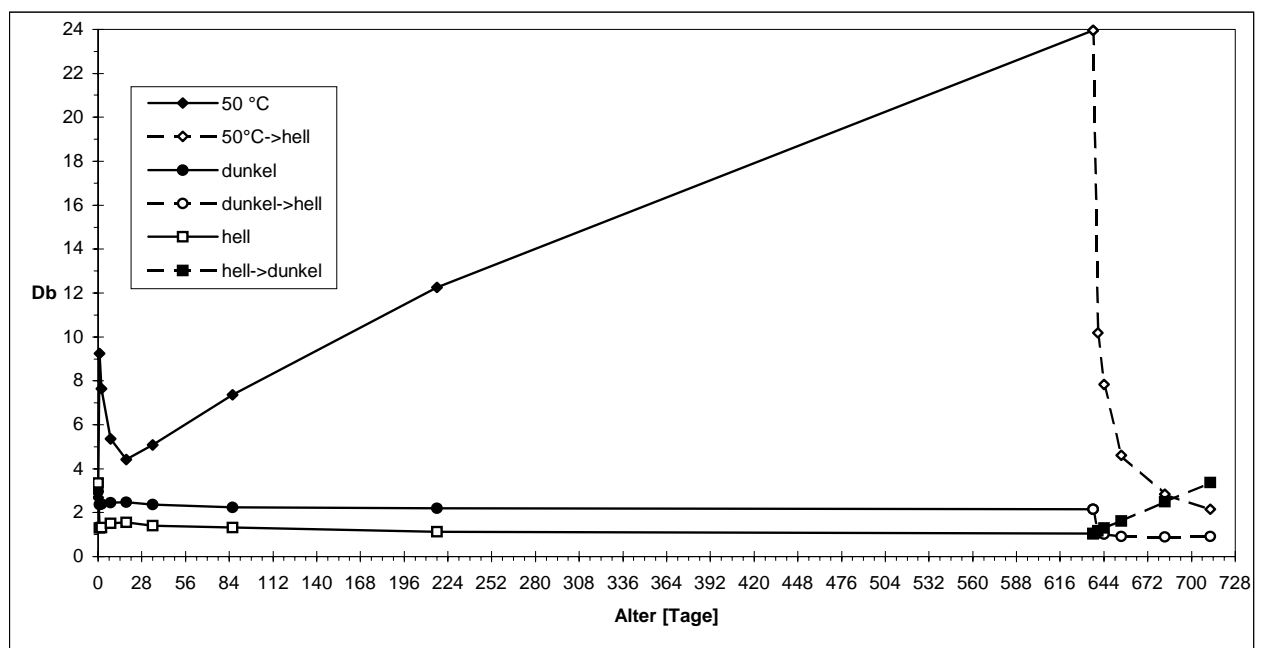


Abbildung 2: Farbtonänderungen von kationisch UV-gehärtetem Leinölepoxid

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).

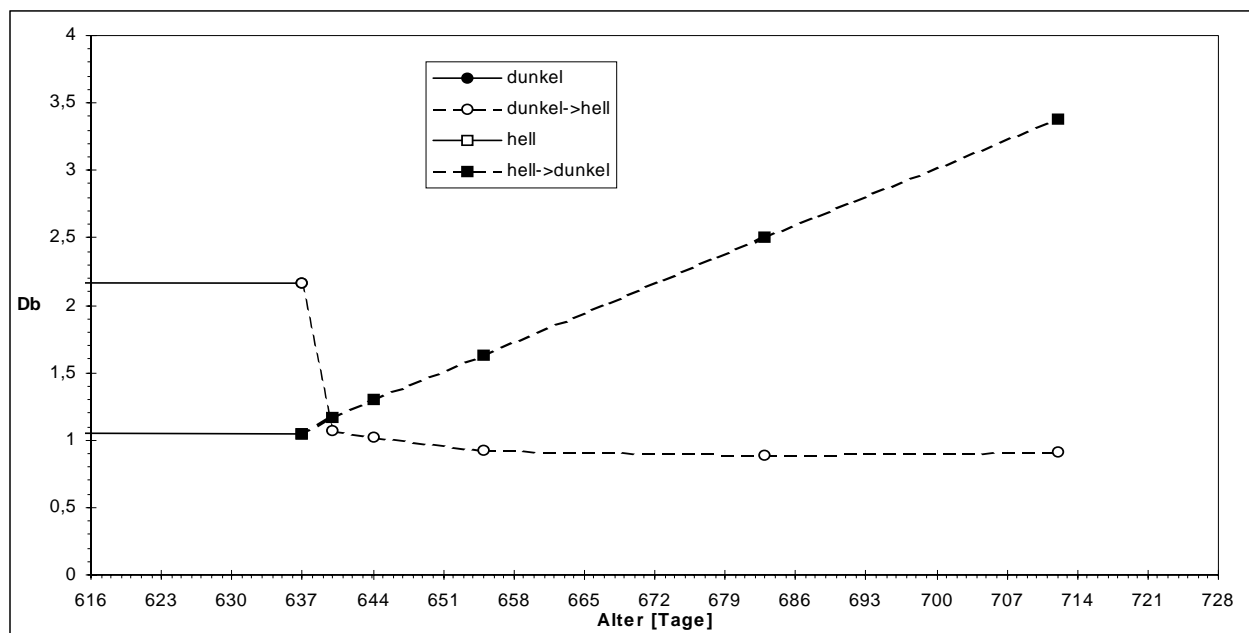


Abbildung 3: Dunkelvergilbung und Reversibilität

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).

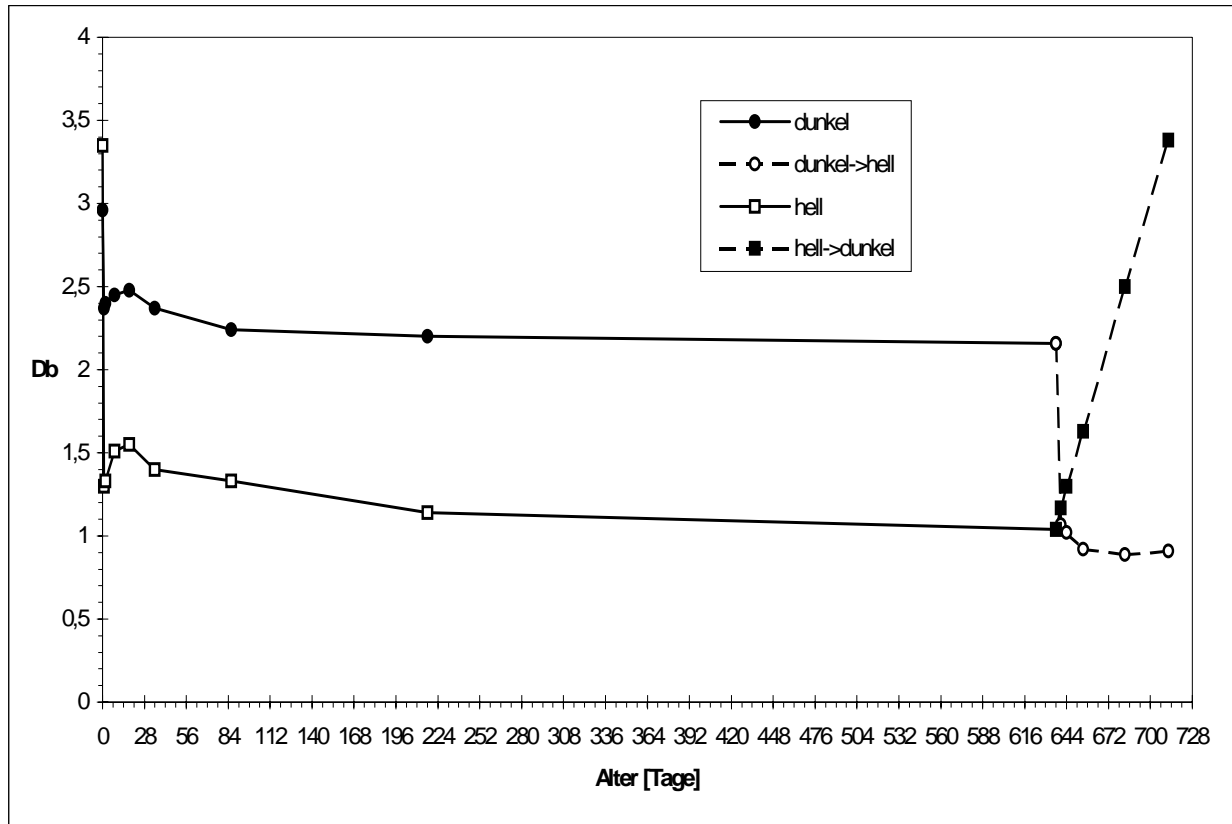


Abbildung 4: Hell-Dunkel und Dunkel-Hell-Vergilbung

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 NA-ROLA

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:		
			Grund-lack	Füller	Deck-lack	Panele, Möbel	Fertig-parkett	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 Erdeingrabeversuch, 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 Verpackungstoff 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.

Fazit

Das Projektziel wurde in vollem Umfang erreicht:

Ein neuartiges strahlenhärtendes Lacksystem – mit einem Lackbindemittel aus heimischen Rohstoffen und einem überaus günstigen ökologischen Profil – wurde erfolgreich entwickelt, ausgiebig getestet und steht jetzt dem Markt zur Verfügung. Substratmaterialien aus nachwachsenden Rohstoffen, in erster Linie Holz und Holzwerkstoffe, aber auch Papier und Pappe sowie Fußbodenbeläge wie Linoleum oder Kork können damit ohne Risiken für Mensch und Umwelt beschichtet werden.

Dass es sich bei diesem Lackbindemittel – Leinölepoxid – um ein Material handelt, das schon seit Jahrzehnten als Additiv zur PVC-Herstellung genutzt und dort für Nahrungsmittel-Verpackungen zugelassen ist, erwies sich als zusätzlicher Vorteil. Das kennzeichnungsfreie Lacksystem bedarf keiner besonderen Zulassung, kann sogar in die Positivliste als „Zugelassener Zusatzstoff für die Herstellung von zertifizierten Produkten aus kompostierbaren Werkstoffen“ aufgenommen werden.

Leinöl als Vorprodukt des Leinölepoxids wird zwar in Deutschland angebaut. Trotzdem ist Deutschland ein Leinöl-Importland. Dies zu ändern, wäre in erster Linie Aufgabe der Agrarpolitik, die hier die notwendigen Rahmenbedingungen zu schaffen hätte: die ökologischen und volkswirtschaftlichen Vorteile des neuen Lackbindemittels Leinölepoxid gegenüber seinen konkurrierenden petrochemischen Produkten sind eindrucksvoll und überzeugend.

Das neue Lacksystem ist kationisch härtend. Heute überwiegen die radikalisch härtenden UV-Lacke – trotz ihres nicht wegzudiskutierenden gesundheitsgefährdenden Potenzials – mit etwa 90% Marktanteil. Gründe für die niedrige Akzeptanz der kationisch härtenden Systeme sind:

- ❖ Das Prozessfenster ist etwas kleiner.
- ❖ Die Reaktivität ist etwas geringer.
- ❖ Die gehärteten Lackfilme erreichen erst nach einiger Zeit ihre Endhärte.
- ❖ Kationische Photoinitiatoren sind sehr teuer und gelten neuerdings als gesundheitlich riskant.

Der hohe Preis der Initiatoren ist vermutlich der Hauptgrund für die geringe Verbreitung der kationischen UV-Härtung.

Kleine Labormuster von neuartigen kationischen Photoinitiatoren, die in geringerer Konzentration einsetzbar sind, ein deutlich verbessertes ökologisches Profil vorweisen und vermutlich preiswerter angeboten werden können, sind in der Schlussphase des Projektes getestet worden. Sie weiterzuentwickeln und zur Marktreife zu bringen, wäre in ökologischem und ökonomischem Sinne erstrebenswert. Hier besteht noch Handlungsbedarf.

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

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

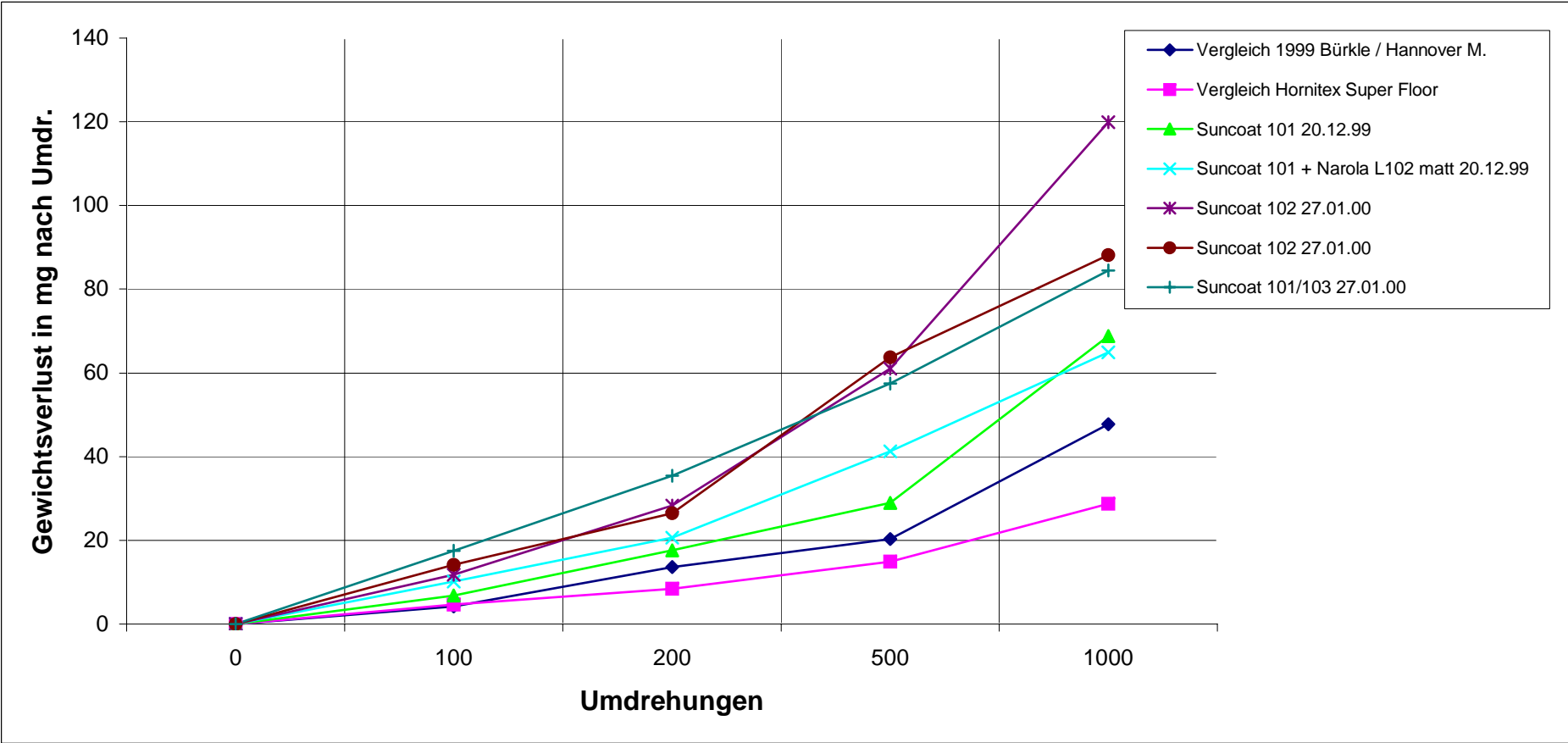


Tabelle 2: Härtungsversuche mit Pflanzenöl-Derivaten

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 epoxidierter 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	
epoxidierter 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 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

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

**„Ökologische Bilanzierung ausgewählter Lackrohstoffe:
Vergleich von Bindemitteln auf
nativer und petrochemischer Basis“**

Anhang zum Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt,
gefördert unter dem Aktenzeichen 08150 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Achim Diehlmann und Prof. Dr. Günter Kreisel

Danksagung

Wir danken der **Deutschen Bundesstiftung Umwelt** für die Förderung dieses Vorhabens.

Unser besonderer Dank gilt unseren Kooperationspartnern

- **Herrn Prof. Dr. Metzger (Universität Oldenburg)**
- **Herrn Dr. Sack (Fachhochschule Osnabrück)**
- **Herrn Dr. Bartmann**
- **DREISOL GmbH &CO. KG**
- **LOTT-LACKE Produktions- und Handels GmbH**

für die überaus konstruktive Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	9
1.1	Ziele und Untersuchungsmethode	9
1.2	Datenerhebung und Auswertung	9
1.3	Ergebnisse	10
2	Einführung	11
2.1	Hintergrund und Problemstellung	11
2.2	Zielstellungen des Projektes	11
2.3	Beschreibung des Untersuchungsgegenstandes	12
2.4	Beschreibung der Methode der Ökobilanzierung	12
3	Beschreibung der angewandten Methode	14
3.1	Ziel und Untersuchungsrahmen	14
3.1.1	Ziel der Bilanz	14
3.1.2	Funktion und funktionelle Einheit	14
3.1.3	Systemgrenzen	15
3.1.4	Gliederung des Bilanzraumes	15
3.2	Hilfsmittel und Konventionen	16
3.2.1	Abschneidekriterien	16
3.2.2	Allokationsverfahren	16
3.2.3	Gutschriften	17
3.2.4	EDV-Programm zur Unterstützung der Datenaufbereitung	17
4	Vorgehensweise bei der Bilanzerstellung	18
4.1	Sachbilanz - Bilanzraum Leinölepoxid	18
4.1.1	Anbau	21
4.1.1.1	Bearbeitung	21
4.1.1.2	Düngemittel	25
4.1.1.3	Düngemitteltransport	26
4.1.1.4	Vorkette Saatgut	28

4.1.1.5	Vorkette Pflanzenschutzmittel	28
4.1.1.6	Weitere Emissionen	28
4.1.1.7	Leinsaat Erträge	28
4.1.2	Ölgewinnung und Raffination	29
4.1.2.1	Zentrale Verarbeitung	29
4.1.2.2	Dezentrale Verarbeitung	32
4.1.2.3	Kuppelprodukt Schrot	32
4.1.3	Epoxidierung	32
4.1.4	Transportprozesse	35
4.2	Sachbilanz - Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel	35
4.2.1	Tripropylenglykoldiacrylat	37
4.2.1.1	Propylenoxid	37
4.2.1.2	Tripropylenglykol	41
4.2.1.3	Tripropylenglykoldiacrylat	43
4.2.2	Bisphenol-A-diglycidetheracrylat	45
4.2.2.1	Epoxidharz DGEBA	45
4.2.2.2	Bisphenol-A-diglycidetheracrylat	45
4.2.3	Transportprozesse	47
4.3	Primär- und Sekundärenergieträger	47
4.3.1	Erdgas	47
4.3.2	Steinkohle	48
4.3.3	Heizöl EL	48
4.3.4	Heizöl S	49
4.3.5	Dieselmotortreibstoff	49
4.3.6	Bunker C (Treibstoff für Hochseeschiffe)	50
4.3.7	Energie, elektrisch	50
4.3.8	Energie, thermisch	51
5	Ergebnisse	52
5.1	Kumulierter Energieaufwand KEA	52
5.1.1	Kumulierter Energieaufwand - Bilanzraum Leinölepoxid	52
5.1.2	Kumulierter Energieaufwand - Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel	54
5.1.3	Kumulierter Energieaufwand - Vergleich der Bilanzräume	56
5.2	Kohlendioxid-Emissionen	56
5.2.1	Kohlendioxid-Emissionen - Bilanzraum Leinölepoxid	57
5.2.2	Kohlendioxid-Emissionen - Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel	58
5.2.3	Kohlendioxid-Emissionen - Vergleich der Bilanzräume	59
5.3	Stickoxidemissionen (NO_x)	59

5.3.1	Stickoxidemissionen - Bilanzraum Leinölepoxid	60
5.3.2	Stickoxidemissionen - Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel	62
5.3.3	Stickoxidemissionen - Vergleich der Bilanzräume	63
5.4	Ressourcenverbrauch (Verbrauch Primärenergieträger)	63
5.4.1	Ressourcenverbrauch - Bilanzraum Leinölepoxid	63
5.4.2	Ressourcenverbrauch - Bilanzraum "petrochemisches Lackbindemittel"	65
5.4.3	Ressourcenverbrauch - Vergleich der Bilanzräume	66
6	Diskussion	68
6.1	Schwachstellen Herstellung Leinölepoxid	69
6.2	Schwachstellen Herstellung petrochemisches Lackbindemittel	70
7	Empfehlungen	71
8	Ergebnisse der Sachbilanz	72
8.1	Sachbilanz petrochemisches Lackbindemittel	72
8.1.1	Input	72
8.1.2	Output	74
8.2	Sachbilanz Leinölepoxid	78
8.2.1	Szenario zentrale Verarbeitung - Input	78
8.2.2	Szenario dezentrale Verarbeitung - Input	83
8.2.3	Szenario dezentrale Verarbeitung - Output	85
9	Literaturverzeichnis	88

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Idealtypischer Abbildungsraum einer Ökobilanz (nach //)	13
Abb. 2 Gliederung des Bilanzraumes Leinölepoxid	15
Abb. 3 Gliederung des Bilanzraumes petrochemisches Lackbindemittel	16
Abb. 4 Stoffstromnetz - Leinölepoxid, Szenario „Zentrale Verarbeitung“	19
Abb. 5 Stoffstromnetz - Leinölepoxid, Szenario „Dezentrale Verarbeitung“	20
Abb. 6 Konstruierter Modellschlag für den Leinanbau	21
Abb. 7 Stoffstromnetz – Bearbeitungsschritte/Pflegemaßnahmen Leinsaat.....	24
Abb. 8 Stoffstromnetz – Herstellung von Düngemitteln und Transporte	27
Abb. 9 Stoffstromnetz „Zentrale Verarbeitung“ von Leinsaat.....	31
Abb. 10 Stoffstromnetz – Epoxidierung Leinöl	34
Abb. 11 Stoffstromnetz –petrochemisches Lackbindemittel	36
Abb. 12 Stoffstromnetz – Produktion Propylenoxid.....	40
Abb. 13 Stoffstromnetz – Produktion Tripropylenglykol	42
Abb. 14 Stoffstromnetz – Produktion Tripropylenglykoldiacrylat.....	44
Abb. 15 Stoffstromnetz Herstellung Bisphenol-A-diglycidetheracrylat.....	46
Abb. 16 KEA – Bilanzraum Leinölepoxid.....	53
Abb. 17 KEA – Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel	54
Abb. 18 KEA - Produktion Propylenoxid.....	55
Abb. 19 KEA - Vergleich der Bilanzräume	56
Abb. 20 Kohlendioxid-Emissionen – Bilanzraum Leinölepoxid	57
Abb. 21 Kohlendioxid-Emissionen – Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel	58
Abb. 22 Kohlendioxid-Emissionen – Vergleich der Bilanzräume	59
Abb. 23 NO _x Emissionen – Bilanzraum Leinölepoxid	60
Abb. 24 NO _x Emissionen – Produktion/Transport Düngemittel	61
Abb. 25 NO _x Emissionen - Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel	62
Abb. 26 NO _x Emissionen – Vergleich der Bilanzräume	63
Abb. 27 Ressourcenverbrauch – Bilanzraum Leinölepoxid	65
Abb. 28 Ressourcenverbrauch - Vergleich der Bilanzräume	66
Abb. 29 Gesamt-Ressourcenverbrauch – Vergleich der Bilanzräume	67

Tabellenverzeichnis

Tab. 1 Durchzuführende Arbeiten und verwendete Maschinen beim Leinanbau	22
Tab. 2 Düngemittelentzug und Düngemittelgaben Leinsaat	25
Tab. 3 Transportentfernungen für Düngemittel	26
Tab. 4 Transportentfernungen zur Ölmühle	29
Tab. 5 Emissionsfaktoren - Brennen von Kalk –	39
Tab. 6 Kenngrößen Erdgas	47
Tab. 7 Kenngrößen Heizöl EL	48
Tab. 8 Kenngrößen Heizöl S	49
Tab. 9 Kenngrößen Dieselkraftstoff	50
Tab. 10 KEA – Bilanzraum Leinölepoxid	52
Tab. 11 KEA – Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel	54
Tab. 12 KEA - Vergleich der Bilanzräume	56
Tab. 13 Kohlendioxid-Emissionen – Bilanzraum Leinölepoxid	57
Tab. 14 Kohlendioxid-Emissionen - Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel	58
Tab. 15 Kohlendioxid-Emissionen – Vergleich der Bilanzräume	59
Tab. 16 NO _x Emissionen – Bilanzraum Leinölepoxid	60
Tab. 17 NO _x Emissionen – Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel	62
Tab. 18 NO _x Emissionen – Vergleich der Bilanzräume	63
Tab. 19 Ressourcenverbrauch – Bilanzraum Leinölepoxid	64
Tab. 20 Ressourcenverbrauch – Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel	66
Tab. 21 Gesamt-Ressourcenverbrauch - Vergleich der Bilanzräume	67

Legende der Stoffstromnetze



P2

Input-Stellen

An dieser Stelle werden dem Prozess Stoffe und/oder Energien zugeführt



P1

Output-Stellen

An dieser Stelle verlassen Stoffe und/oder Energien den Prozess



T1

Transitionen

An dieser Stelle wird im Prozess ein Gut umgewandelt oder transportiert



P3

Connection

Verbindet zwei Transitionen miteinander

1 Zusammenfassung

1.1 Ziele und Untersuchungsmethode

In einem durch die Bundesumweltstiftung geförderten Projekt wurde vom Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC) der Friedrich-Schiller-Universität Jena eine Untersuchung der Umweltauswirkungen der Herstellung eines durch die Projektpartner entwickelten Lackbindemittels auf Basis des nachwachsenden Rohstoffes Leinöl durchgeführt.

Als Referenz für die Herstellung von UV-härtenden Lacken aus dem nachwachsenden Rohstoff Leinöl wurde ein auf petrochemischer Basis produziertes Lackbindemittel¹ bestehend aus einem Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA) und Bisphenol-A-diglycidetheracrylat (DGEABA) Gemisch (50:50) herangezogen. Es wurde bei der Untersuchung davon ausgegangen, dass die anwendungstechnischen Eigenschaften des neuen Lackbindemittels (Reaktivität, Kratzfestigkeit, Haftung, Acetontest, etc.) mit den Eigenschaften des auf herkömmlichem Wege produzierten Bindemittels vergleichbar sind.

Die zur Untersuchung verwendete Methode lehnte sich weitgehend an das Verfahren der Ökobilanzierung auf Grundlage der DIN 14040 an. Dabei wurden, wenn die Datenlage dies zuließ auch immer die Vorketten der einzelnen Prozesse in die Untersuchung mit aufgenommen. Als Nutzeinheit bei der Bilanzierung wurde die Herstellung einer Tonne des verarbeitungsfähigen Lackbindemittels definiert. Die Werktoere der Hersteller der Lackbindemittel bildeten die festgelegte Systemgrenze für die Betrachtung.

Neben dem Vergleich des Herstellungsweges der beiden Lacktypen war die Hauptzielstellung der Studie, mögliche ökologische Schwachstellen im Produktionsweg beider Lacke aufzudecken.

1.2 Datenerhebung und Auswertung

Das Untersuchungssystem wurde in die Bilanzräume *Petrochemisches Lackbindemittel* und *Leinölepoxid* gegliedert.

Die Datenerhebung für den Bilanzraum *Petrochemisches Lackbindemittel* erfolgte, wo möglich, direkt über die Hersteller der einzelnen Intermediate. Auf Literaturdaten wurde nur zurückgegriffen, wenn kein Unternehmen als Datenlieferant gefunden werden konnte. War auch dies nicht möglich, wurden Sachbilanzdaten möglichst berechnet. Vom Produktionsstandort unbeeinflusste Daten, wie die Bereitstellung von elektrischem Strom, sind durch Durchschnittsdaten beschrieben.

¹ Beinhaltet der verarbeitungsfähige Lack keine Zusätze (Pigmente, Füllstoffe etc.) ist dieser mit dem Lackbindemittel identisch.

Für den Bilanzraum *Leinölepoxid* wurden, neben den für den Anbau der Leinsaat gemachten Angaben der Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft und der Landwirtschaftskammer Hannover, vor allem auf die bereits veröffentlichten und mit der Leinölgewinnung vergleichbaren Daten der Rapsölherstellung zurückgegriffen.

1.3 Ergebnisse

Beim Vergleich von Leinölepoxid (ELO) mit dem petrochemisch erzeugten Lack ergaben sich in den ausgewerteten Kategorien jeweils deutliche Vorteile für Leinölepoxid.

So lag der Energieverbrauch der Produktion des petrochemischen Lackbindemittels (Kumulierter Energieaufwand, KEA) um ein vielfaches höher als der Energieaufwand für Leinölepoxid.

Da die für die einzelnen Prozesse benötigte Energie mehrheitlich aus der Verbrennung fossiler Energieträger gewonnen wird, zeigte sich ein ähnliches Bild bei den Kohlendioxid- und den Stickoxidemissionen. Hier wurden im Vergleich zum auf Leinöl basierenden Bindemittel deutlich höhere Emissionen berechnet.

In Bezug auf den Ressourcenverbrauch gab es ebenfalls Vorteile für Leinölepoxid. Vor allem beim Verbrauch der Primärenergieträger Erdgas und Erdöl zeigten sich wesentliche Unterschiede.

2 Einführung

2.1 Hintergrund und Problemstellung

Lacke werden hauptsächlich zum Schutz der damit behandelten Oberflächen sowie aus Gründen der Optik und Ästhetik verwendet. Um die bei der Verarbeitung von herkömmlichen Lacken frei werdenden Lösemitteldämpfe zu vermeiden, wurden neben den auf Wasser als Lösemittel basierenden Systemen spezielle UV- und elektronenhärtende Lacke entwickelt, durch deren Einsatz Lösemitteldämpfe nahezu vermieden werden können. Ein weiterer Vorteil einer solchen Härtung liegt im technischen Bereich. So sind z.B. die beschichteten Produkte nach ihrer Härtung sofort trocken und können ohne Pause verpackt, gestapelt oder weiterverarbeitet werden. Damit entfallen die in der industriellen Nasslackierung erforderlichen geheizten Trockenräume mit ihrer aufwändigen Frischluftaufbereitung zur Reduzierung der Staubpartikel sowie die Abluftreinigung sofern noch mit konventionellen lösemittelhaltigen Lacken gearbeitet wird. Ein Nachteil der Elektronenhärtung ist die Beschränkung der Anwendung auf flächenhafte Teile und Bahnenware wie flache Möbelteile, Paneelen, Parketttafeln, etc., da aufgrund der kurzen Reichweite der Strahlen eine Verarbeitung dieser Lacke an dreidimensionalen Strukturen nicht möglich ist.

Aufgrund ihrer breiten Anwendungspalette (UV-härtende Systeme werden z.B. für Auto- und Möbelfolien, Fußbodenbeläge und zur Beschichtung von Massenartikeln wie CD's eingesetzt), können Lacke zur UV-Härtung als Stand der Technik angesehen werden. Die Lackharze sind allerdings überwiegend auf petrochemischem Wege entstanden und damit nicht erneuerbaren Ursprungs. Das vom Projektpartner des ITUC entwickelte Lackharz wird aus dem nachwachsenden Rohstoff Leinöl hergestellt und kann somit den Verbrauch von Ressourcen minimieren.

2.2 Zielstellungen des Projektes

Ziel des Projektes ist der Vergleich der Umweltlasten eines auf Leinölbasis hergestellten UV-härtenden Lackharzes mit einem als Stand der Technik geltenden, auf petrochemischen Wege hergestellten Lacksystems.

Zur Beurteilung der Umweltlasten wurden für das Produkt typische Wirkkategorien ausgewählt². Es werden Aussagen erwartet, die vor allem eine Schwachstellenanalyse (und damit einen unmittelbaren Eingriff in die Produktetablierung) und den Vergleich des neuen Stoffes mit dem Stand der Technik zulassen.

² Aufgrund der ähnlichen chemischen Natur der Zielprodukte und ihrem vergleichbaren Verwendungszweck und Anwendungstechnologien, steht der Aufwand einer komplexeren und vollständigen Ökobilanz nicht im Verhältnis zum dann notwendigen Aufwand.

2.3 Beschreibung des Untersuchungsgegenstandes

Untersuchungsgegenstand sind die beiden Verfahren zur Herstellung der UV-härtenden Lackbindemittel. Dabei wird vereinfachend davon ausgegangen, dass die aus unterschiedlichen Rohstoffen gewonnenen und in unterschiedlichen Verfahren hergestellten Lacksysteme funktionell äquivalent sind.

2.4 Beschreibung der Methode der Ökobilanzierung

Die Ökobilanzierung ist eine wissenschaftliche Methode, um Umweltlasten, die mit einem Produkt, einem Verfahren oder einer Dienstleistung verknüpft sind, ganzheitlich zu erfassen, zu quantifizieren und im Kontext der gegebenen Fragestellung auszuwerten.

Nach langjährigen Entwicklungsarbeiten liegt seit 1997 eine breit anerkannte Rahmenmethodik für Ökobilanzen vor (ISO 14040 /1/). Durch intensive internationale Normungsbestrebungen wurde mittlerweile Konsens über die Konkretisierung einzelner Teilbereiche (Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens sowie Sachbilanz ISO 14041 /2/) erzielt, während sich andere Teilbereiche (Wirkungsabschätzung ISO 14042 /3/ und Auswertung ISO 14043 /4/) noch in der Diskussion befinden.

Produkt-Ökobilanzen („Life Cycle Assessment“) zeichnen sich dadurch aus, dass der gesamte Lebensweg von Produkten oder Produktsystemen von der Herstellung, über die Nutzungsphase bis zur Verwertung/Beseitigung („von der Wiege bis zur Bahre“) betrachtet wird. Dies bedeutet, dass nicht nur die Umweltauswirkungen an der Produktionsstätte, sondern die gesamte Herstellung des Produktes, ausgehend von der Förderung der Rohstoffe aus der Lagerstätte, über die Distribution und die Nutzung bis zur Verwertung/Beseitigung erfasst werden.

Die Bilanzierung und Auswertung erfolgt medienübergreifend für die Kompartimente Luft, Boden und Wasser. Dabei werden in allen Lebenswegabschnitten die maßgeblichen Input- (Energie, Rohstoffe, Wasser) und Outputströme (Abwasser, Abfälle, Emissionen) erfasst (*Abb. 1*) und auf eine den Nutzen quantifizierende Größe (Nutzeneinheit) bezogen.

Das Instrument Ökobilanz ermöglicht damit, die Umweltauswirkungen von Systemen in ihrer Gesamtheit zu erfassen. Das untersuchte System wird dabei durch die Systemgrenzen zur Umwelt festgelegt.

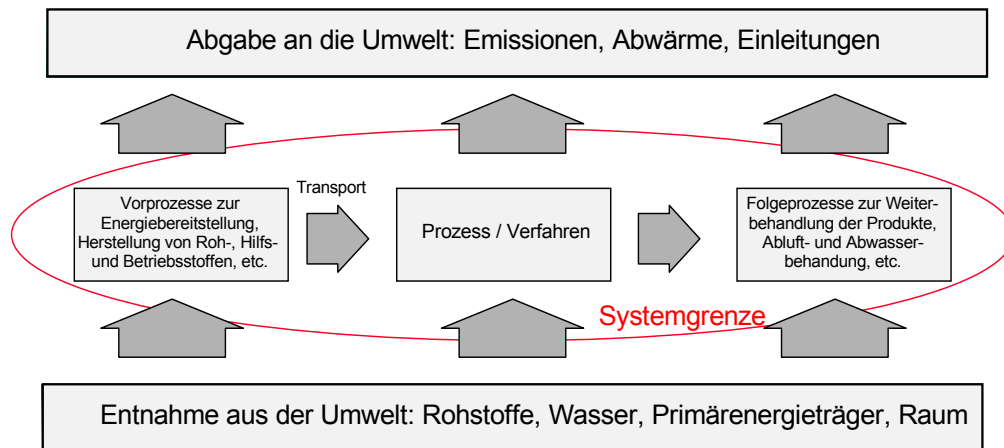


Abb. 1 Idealtypischer Abbildungsraum einer Ökobilanz (nach /5/)

Die Methode kann prinzipiell auch für technische Verfahren angewendet werden, allerdings existieren für die Ökobilanzierung von technischen Verfahren noch keine umfassenden methodischen Vorgaben. Aufbauend auf dem Stand des Wissens zur Produkt-Ökobilanzierung wurde beispielsweise in /6/ die bestehende Methode für den Bereich der technischen Verfahren weiterentwickelt.

3 Beschreibung der angewandten Methode

In der vorliegenden Arbeit wurde die Vorgehensweise bei der Bilanzerstellung an die Vorgaben der ISO 14040 /1/ angelehnt. Die wesentlichen Vorgaben einer Ökobilanz,

- ▶ Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens,
- ▶ Sachbilanz,
- ▶ Auswertung,

wurden erfüllt. Nur teilweise durchgeführt wurde der Schritt der Wirkungsabschätzung. Eine vollständige Wirkungsabschätzung ist auf der Grundlage der in der Sachbilanz ermittelten Daten allerdings relativ leicht möglich.

3.1 Ziel und Untersuchungsrahmen

3.1.1 Ziel der Bilanz

Ziel der Studie ist, die Umweltlasten, die aus der Herstellung des auf dem nachwachsenden Rohstoff Leinöl basierenden Leinölepoxids resultieren, ganzheitlich zu erfassen. Als Referenz wurde ein auf petrochemischer Basis produzierter Lack bestehend aus einem Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA) und Bisphenol-A-diglycidetheracrylat (DGEABA) Gemisch (50:50) herangezogen.

3.1.2 Funktion und funktionelle Einheit

Die Funktionen oder der Nutzen der untersuchten Produktsysteme muss nach /1/ eindeutig festgelegt werden. Für die Quantifizierung der angegebenen Funktionen muss eine funktionellen Einheit definiert werden. Sie dient als Bezugsgröße für alle Input- und Outputströme.

Als Funktion wurden in der vorliegenden Arbeit die Herstellungswege der untersuchten Lackbindemittel betrachtet. Es wurde davon ausgegangen, dass die anwendungstechnischen Eigenschaften der Bindemittel (Reaktivität, Kratzfestigkeit, Haftung, Acetontest, etc.) gleich sind und diese im gleichen Bereich zum Einsatz kommen können. Nutzeneinheit ist eine Tonne des verarbeitungsfähigen Lackbindemittels.

3.1.3 Systemgrenzen

Entsprechend dem Ziel der vorliegenden Arbeit, die aus der Herstellung der Bindemittel resultierenden Umweltlasten zu beurteilen, wurden alle Prozesse, die mit der Produktion in Verbindung stehen, erfasst.

Ausgehend vom jeweils betrachteten Verfahren wurden alle mit der Erfüllung des technischen Nutzens des Verfahrens in Zusammenhang stehenden Vor- und Nachprozesse, d.h. auch die nicht anlagegebundenen Bereiche wie Rohstoff- und Energiebereitstellung etc., betrachtet.

Die innerhalb der Systemgrenzen auftretenden Stoff- und Energieströme wurden in der Regel von ihrer Entnahme aus bzw. bis zu ihrer Abgabe in die Umwelt verfolgt und inventarisiert. Die Umwelt dient als Quelle (z.B. Entnahme von Rohöl aus der Lagerstätte) bzw. als Senke (z.B. CO₂-Emissionen in die Atmosphäre) von Stoffströmen. Systemgrenze stellt das Werktor des jeweiligen Herstellers des verarbeitungsfähigen Lackbindemittels dar.

3.1.4 Gliederung des Bilanzraumes

Um dem Ziel der Studie, dem Vergleich der Lackbindemittel nach der Umweltauswirkung ihrer Produktionsprozesse, gerecht zu werden, wird der Bilanzraum in den Bereich *Leinölepoxid* und den Bereich *petrochemisches Lackbindemittel* gegliedert. Weitere Untergliederungen richten sich nach der logischen Abfolge der Wertschöpfungskette des jeweiligen Bilanzraumes. So wurde der Bilanzraum *Leinölepoxid* entsprechend der Wertschöpfungskette in folgende Teilprozesse unterteilt (Abb. 2):

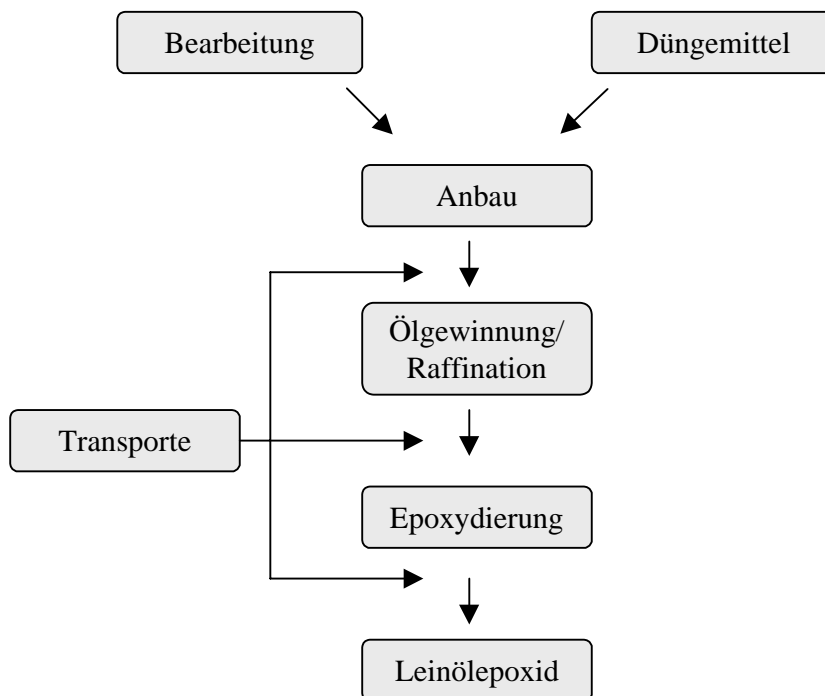


Abb. 2 Gliederung des Bilanzraumes Leinölepoxid

Der Bilanzraum *petrochemisches Lackbindemittel* wurde ebenfalls entsprechend des Produktionsweges unterteilt. Es ergibt sich damit folgende Einteilung (Abb. 3):

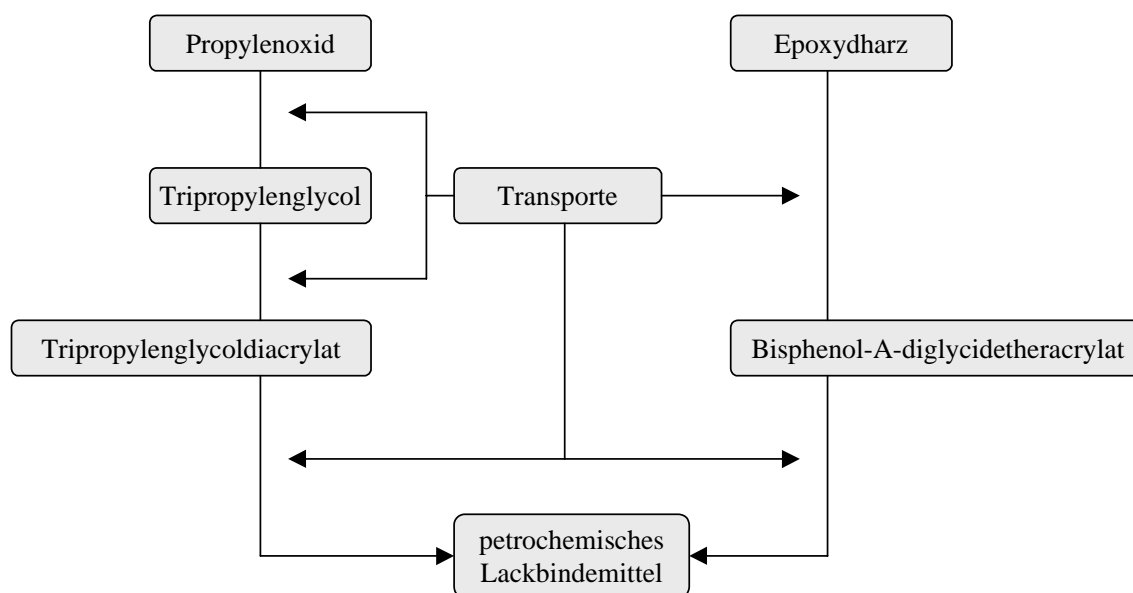


Abb. 3 Gliederung des Bilanzraumes petrochemisches Lackbindemittel

3.2 Hilfsmittel und Konventionen

3.2.1 Abschneidekriterien

In der Regel wurde in der vorliegenden Arbeit keine Stoffströme abgeschnitten. Bei ausreichender Datenlage wurden alle für die Auswertung benötigten Ströme bis zum Verlassen des Bilanzraumes verfolgt und bewertet.

3.2.2 Allokationsverfahren

Unter Kuppelproduktionen werden Produktionsprozesse verstanden, in denen neben dem gewünschten Produktoutput weitere Produkte, die genutzt werden, - sogenannten Kuppelprodukte - entstehen. Die Umweltbeeinflussungen, die durch einen solchen Prozess verursacht werden, sind allen Kuppelprodukten des Prozesses anteilig zuzurechnen. Abfälle sind keine Kuppelprodukte.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Grundsätze der Allokation aus der ISO 14040 /1/ beachtet. Die gesamte Prozessenergie wurde, dem Anteil der jeweiligen Produkte an der Gesamtproduktion entsprechend, auf diese verteilt. Ebenso wurde mit den bei der Produktion entstehenden Emissionen und Abfällen verfahren. Auch diese wurden dem Anteil am Gesamtoutput des Prozesses entsprechend auf die Produkte verteilt.

3.2.3 Gutschriften

Kann bei einem Prozess die Abwärme genutzt werden oder werden Nebenprodukte eines Prozesses weiterverwertet, sind Gutschriften möglich, die die Umweltlast des eigentlichen Verfahrens minimieren können. Es wurde in diesem Projekt davon ausgegangen, dass die einzelnen Intermediate nicht an einem Verbundstandort produziert werden und es zu keiner Nutzung der Abwärme kommt. Nur für die Herstellung von Acrylsäure (4.2.1.3) (4.2.2.2) wurden in dieser Arbeit aufgrund der guten Datenlage Gutschriften berücksichtigt. Auch für die Nutzung oder Verwertung von Kuppelprodukten wurde kein Bonus gutgeschrieben, sondern jeweils nur auf die Möglichkeit hingewiesen.

3.2.4 EDV-Programm zur Unterstützung der Datenaufbereitung

Für die Erstellung von Ökobilanzen stehen spezielle Software-Programme zur Verfügung, die Unterstützung bei der Verarbeitung des umfangreichen Datenmaterials bieten. In diesem Projekt wurde die Sachbilanz mit Hilfe des Programms Umberto 3.2 /13/ erstellt. Umberto basiert auf dem Konzept der Stoffstromnetze, die nach den Prinzipien der Petri-Netztheorie aufgebaut werden. Die relevanten Zusammenhänge in einem untersuchten System werden als Netz von miteinander verbundenen Transitionen (Umwandlungsprozesse) und Stellen (Stoff- und Energielagern) modelliert.

Mit dem Programm kann sowohl die Sachbilanz erstellt, als auch die Wirkungsabschätzung nach eigenen Festlegungen berechnet werden. In der grafischen Darstellung kann das untersuchte System mit einer einfachen Symbolik übersichtlich veranschaulicht werden.

4 Vorgehensweise bei der Bilanzerstellung

In diesem Abschnitt wird die Vorgehensweise bei der Erstellung der Sachbilanz für die beiden Teilbilanzräume *Leinölepoxid* und *petrochemisches Lackbindemittel* beschrieben. Dabei wird auf jeden Schritt in der Produktionskette eingegangen und das Vorgehen bei der Datenermittlung beschrieben.

4.1 Sachbilanz - Bilanzraum *Leinölepoxid*

Wie bereits beschrieben, müssen entsprechend jeder Wertschöpfung auch bei der Herstellung des Leinölepoxids zur Verwendung als Lackharz mehrere Produktions- und Veredelungsschritte durchlaufen werden. Um den auf dem nachwachsenden Rohstoff Leinöl basierenden Lack zu bilanzieren, wurde eine der Wertschöpfungskette entsprechende Gliederung des Herstellungsprozesses vorgenommen. Danach wurde der Bilanzraum Leinölepoxid in folgende Prozessabschnitte unterteilt:

- ▶ Anbau
 - Anbau/Bearbeitung
 - Düngemittelproduktion und Düngemitteltransportprozesse
- ▶ Ölgewinnung und Raffination
- ▶ Epoxidierung des Leinöls
- ▶ Transportprozesse

Für den Schritt Ölgewinnung und Reinigungsprozesse wurden zwei denkbare Szenarien berechnet, die zentrale und die dezentrale Verarbeitung der Leinsaat zu Leinöl. Die Unterschiede beider Szenarien werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit erklärt und diskutiert. Für die Herstellung von Leinölepoxid ergeben sich demnach folgende Produktionsketten (*Abb. 4*)(*Abb. 5*).

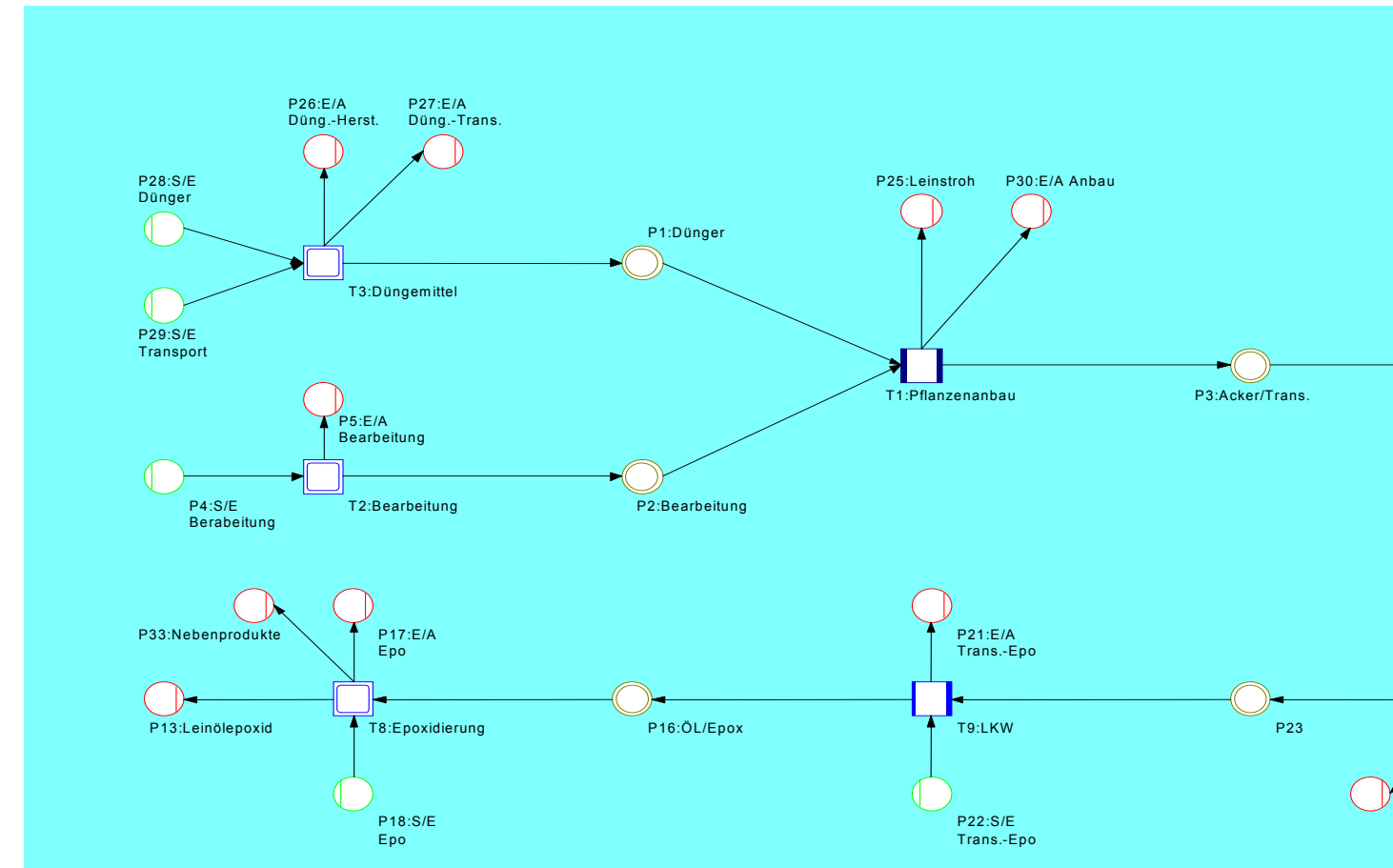


Abb. 4 Stoffstromnetz - Leinölepoxid, Szenario „Zentrale Verarbeitung“

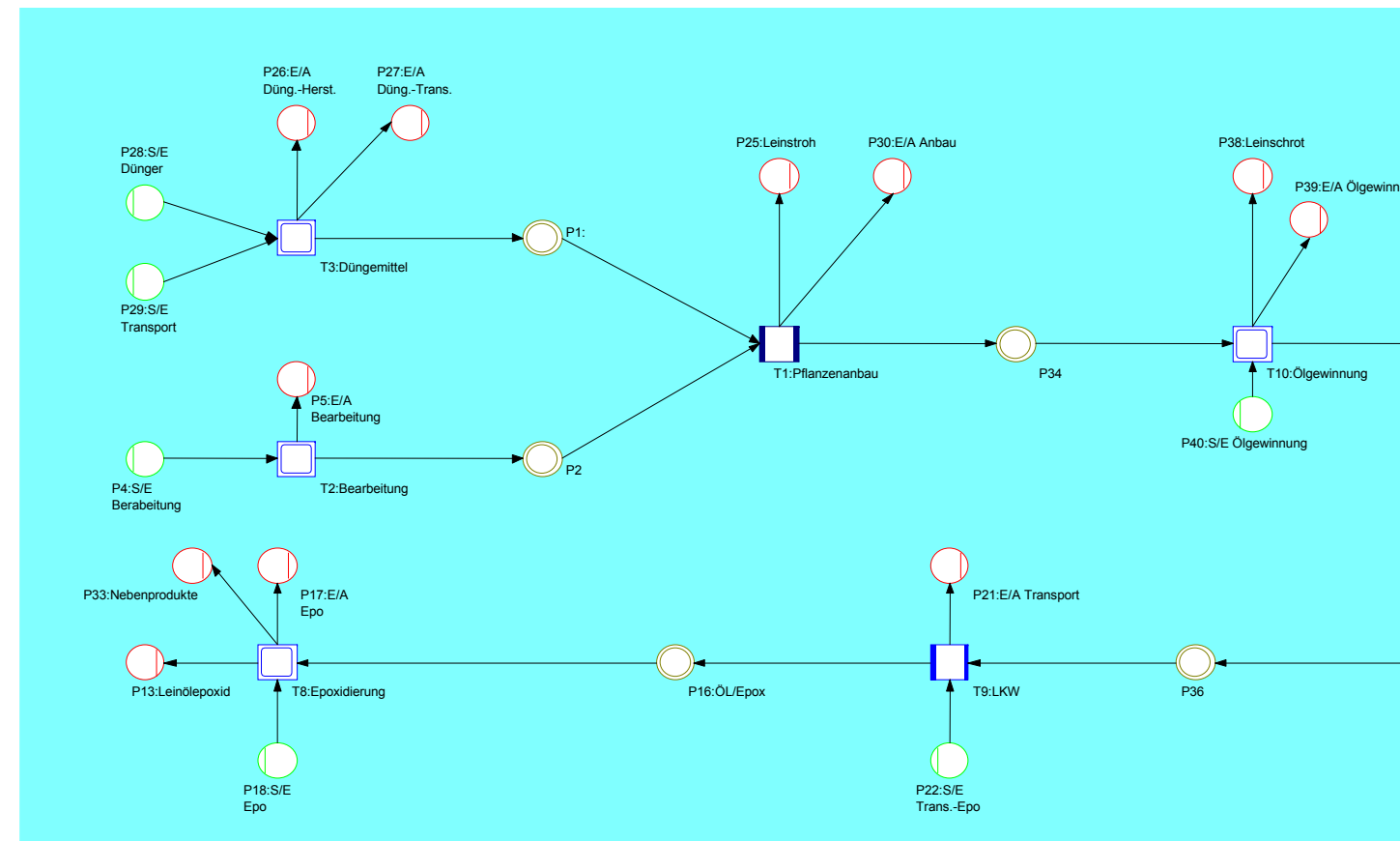


Abb. 5 Stoffstromnetz - Leinölepoxid, Szenario „Dezentrale Verarbeitung“

Für die Beschreibung der Vorgehensweise bei der Untersuchung wird entsprechend der Wertschöpfungskette zunächst auf den Bereich des Anbaus von Leinsaat eingegangen.

4.1.1 Anbau

Durch den Anbau von Leinsaat hervorgerufene Emissionen, entstehen im wesentlichen durch die für Pflegemaßnahmen benötigten Maschinen. Vorketten, wie etwa die Herstellung und der Transport von Düngemitteln, oder die Herstellung von Dieselmotoren dürfen allerdings nicht vernachlässigt werden, da auch in diesen Bereichen Umweltlasten hervorgerufen werden.

4.1.1.1 Bearbeitung

Maschinelle Feldarbeit wird von vielen Faktoren beeinflusst, die sich auf den Kraftstoffverbrauch der Bearbeitungsmaschinen auswirken. So ist die Art der durchzuführenden Arbeiten ein für den Kraftstoffverbrauch wichtiger Faktor. Andere, die Bearbeitungszeit beeinflussende Größen, sind die vorherrschenden Bodenverhältnisse, die Witterungsverhältnisse sowie Ackerfläche und Ackerzuschnitt, die Auswirkungen auf die zur Bearbeitung verwendeten Maschinen haben.

Um eine einheitliche Berechnungsgrundlage zu schaffen, wurde für diese Studie ein Modellschlag definiert. Danach soll die Schlagfläche eine Größe von 18 Hektar und einen Zuschnitt von 450 Meter Länge und 400 Meter Breite besitzen. Auf- und Abfahrten von der Ackerfläche sind nur an einer Stelle möglich. Der Acker soll von den Bearbeitungsmaschinen über einen befestigten Feldweg erreicht werden können (Abb. 6).

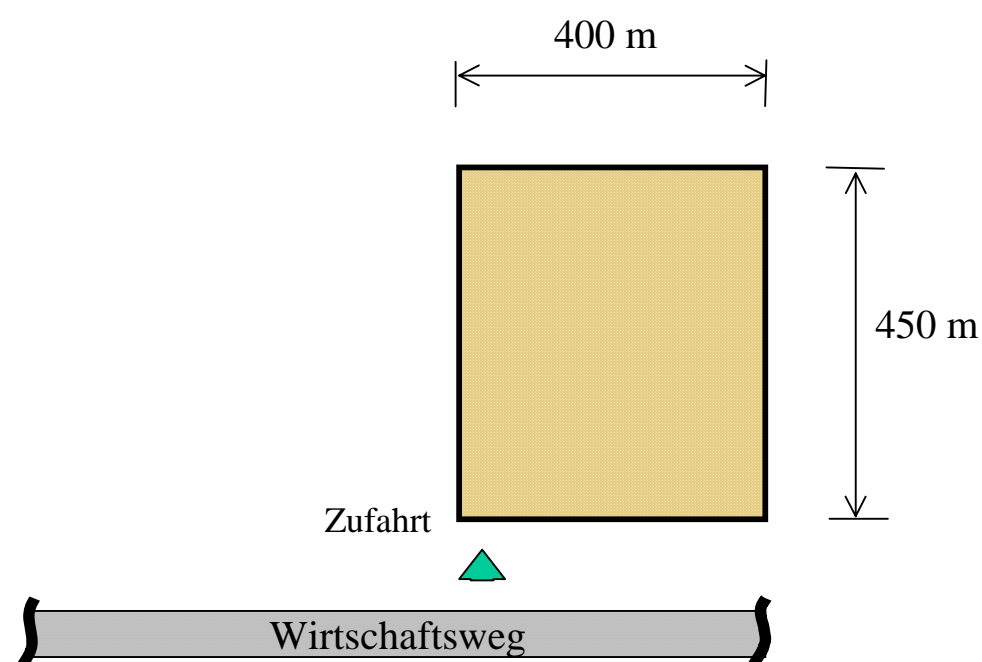


Abb. 6 Konstruierter Modellschlag für den Leinanbau

Die Entfernung der Ackerfläche vom Hof des Landwirtes wurde mit 5 Kilometern angenommen. Wie beschrieben wird der Kraftstoffverbrauch auch von Boden- und Witterungsverhältnissen beeinflusst. Für die verschiedenen Bearbeitungsschritte wurde in der Studie jeweils von optimalen Bedingungen (d.h. die gemachten Annahmen bezüglich Kraftstoffverbrauch, Bearbeitungsgeschwindigkeit etc. treffen zu) ausgegangen. Entsprechend der verschiedenen Pflegemaßnahmen werden während der Anbauphase verschiedene Zugmaschinen eingesetzt. In der Studie wurde vereinfachend davon ausgegangen, dass die eingesetzten Schlepper immer eine Motorleistung von 140 kW besitzen. Für die verwendete Erntemaschine wurde eine Leistung von 225 kW angenommen. Die Geschwindigkeit des Straßentransports wurde für Schlepper mit 25 km/h und für die Erntemaschine mit 15 km/h festgelegt. Nach Angaben der Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft (TLL) /7/ und der Landwirtschaftskammer Hannover (LKH) /8/ müssen beim Anbau von Leinsaat die folgenden Bearbeitungsschritte vorgenommen werden. Die zur Arbeit verwendeten Maschinen sind dort ebenfalls aufgeführt (Tab. 1):

Arbeitsgang	Arbeitsgerät/Arbeitsbreite
Herbst- oder Frühjahrsfurche	Schlepper + 6-Schar-Pflug; 2,2 Meter
Saatbettbereitung	Schlepper + Eggenträger; 6 Meter
Bestellung	Schlepper + Drillmaschine + Kreiselegge; 6 Meter
Stickstoff - Düngung	Schlepper + Schleuderdüngerstreuer; 18 Meter
Unkrautbekämpfung	Schlepper + Pflanzenschutzspritze; 18 Meter
Ernte	Mähdrescher; 5,6 Meter
Übernahme/Abfuhr Erntegut	Schlepper + Anhänger
Abfuhr Leinstroh	Schlepper + Anhänger

Tab. 1 Durchzuführende Arbeiten und verwendete Maschinen beim Leinanbau

Weitere Bearbeitungsschritte sind bei einem Befall der Leinsaat durch Pflanzenschädlinge oder beim Einsatz von Totalherbiziden als Ernteerleichterer denkbar. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Möglichkeiten allerdings nicht mit einbezogen.

Der Gesamtkraftstoffverbrauch des Leinanbaus wurde aus dem spezifischen Kraftstoffverbrauch der Schlepper bei den einzelnen Laststufen (Art der durchzuführenden Arbeit) und der Zeit in der die Arbeitsmaschinen in den einzelnen Laststufen arbeiten berechnet (Abb. 7).

Die einzelnen Arbeitsgänge wurden zur Ermittlung der Bearbeitungszeit dazu weiter unterteilt in:

- ▶ Zeit für den gewünschten Arbeitsgang (pflügen, düngen, ernten etc.)
- ▶ Rüstzeit Hof/Feld
- ▶ Wendezeit auf dem Feld
- ▶ Straßentransport

Die Bearbeitungszeit für den gewünschten Arbeitsgang ermittelt sich dann aus der bei der Bearbeitung auf dem Feld zurückgelegten Wegstrecke

$$Wegstrecke = \left(\frac{\text{Schlagbreite}}{\text{Arbeitsbreite}} \right) * \text{Schlaglänge}$$

und der für den Arbeitsschritt angenommenen Bearbeitungsgeschwindigkeit. Da der Schlag nur von einer Stelle aus befahren werden soll, können noch Transporte auf dem Feld notwendig werden, die ebenfalls in die Berechnungen einfließen. Spezifischer Kraftstoffverbrauch, Bearbeitungsgeschwindigkeit sowie Wende- und Rüstzeiten entstammen der Literatur /9/ /10/.

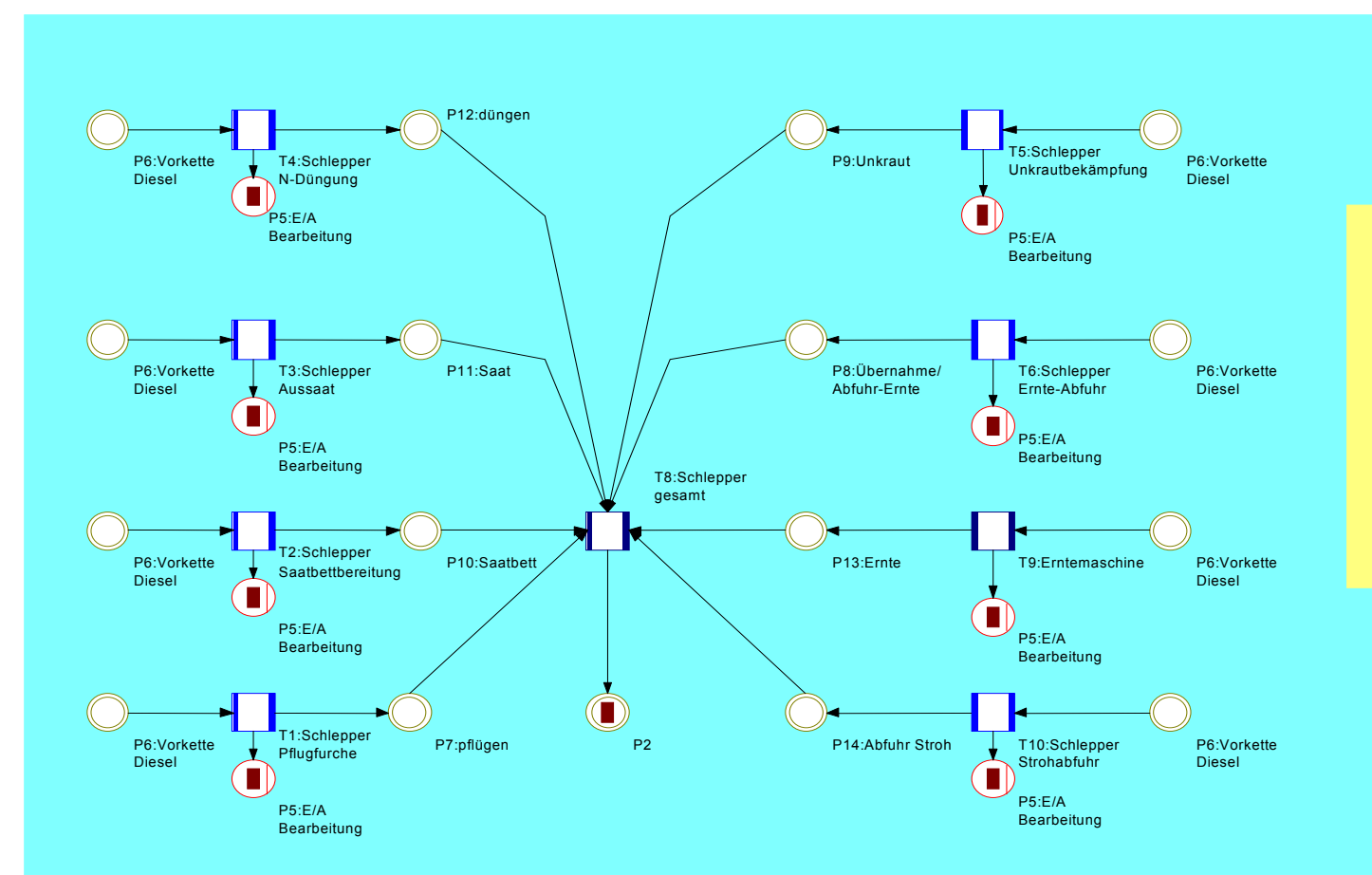


Abb. 7 Stoffstromnetz – Bearbeitungsschritte/Pflegemaßnahmen Leinsaat

4.1.1.2 Düngemittel

Pflanzen benötigen für ihr Wachstum Nährstoffe, die sie dem Boden über Ihre Wurzeln entziehen. Um eine Verarmung des Bodens und damit schlechte Erträge zu vermeiden, müssen diese Nährstoffe dem Boden in Form von Düngemitteln wieder zugeführt werden. Die Menge der benötigten Düngemittel ist abhängig vom Bodennährstoffgehalt und vom Nährstoffbedarf der anzubauenden Kultur. Bei der Bilanzierung des Leinanbaus müssen die Umweltlasten, die durch diese Düngemittel entstehen (Herstellung und Transport) einbezogen werden. Um die Menge an benötigtem Dünger zu berechnen, wurde der Nährstoffentzug von Öllein als Grundlage herangezogen /11/. Es wurden für die Nährstoffe Stickstoff (als N), Phosphat (als P_2O_5) und Kalium (als K_2O) Berechnungen durchgeführt (Tab. 2). Die Nährstoffe sollen dem Boden in Form von Calciumammoniumnitrat (N), Triplesuperphosphat (P_2O_5) und Kaliumchlorid (K_2O) zugeführt werden. Für den Nährstoff Magnesium (MgO) wurden aufgrund fehlender Angaben keine Bewertung vorgenommen.

Nährstoff	Entzug [kg/ha]	Düngemittel	Düngemittelgabe [kg/ha]
N	30	Calciumammoniumnitrat (N = 26,8 %)	112
P_2O_5	45	Triplesuperphosphat (P_2O_5 = 48,5 %)	93
K_2O	100	Kaliumchlorid (K_2O = 60 %)	167

Tab. 2 Düngemittelentzug und Düngemittelgaben Leinsaat

Bevor diese Dünger auf dem Feld ausgebracht werden können durchlaufen sie ihren Herstellungsprozess, dessen Input- und Outputströme in diese Bilanz aufgenommen wurden. Auch die verschiedenen Transportschritte, denen Düngemittel unterworfen werden, wurden in dieser Arbeit berücksichtigt. Die für die Berechnungen der verschiedenen Schritte benötigten Daten entstammen der Literatur /12/. Dabei wurden für die einzelnen Düngemittel folgende Produktionsweisen vorausgesetzt.

Calciumammoniumnitrat

Zur Herstellung von Calciumammoniumnitrat (CAN) wird Ammoniak in Salpetersäure eingeblasen und die dabei entstandene wasserhaltige Ammoniumnitratschmelze mit Kalk versetzt. Das entstandene CAN wird dann granuliert und, um ein Zusammenbacken zu vermeiden, mit einer Wachsschicht überzogen.

Triplesuperphosphat

Triplesuperphosphat (TSP) wird aus Phosphorsäure und Rohphosphat hergestellt. Anschließend wird das Produkt granuliert und mit einem Konditionierungsreagenz gegen Feuchtigkeit geschützt.

Kaliumchlorid

Kalium-Dünger werden durch Abbau und Aufbereitung kaliumsalzhaltiger Gesteine (Kali) hergestellt. Die größten Lagerstätten befinden sich in der Bundesrepublik, Frankreich, GUS, USA und Kanada. In den meisten Lagerstätten treten die Kalisalze in unreiner Form gemeinsam mit anderen Salzen auf. Nach dem Abbau muss Kaliumchlorid (KCl) angereichert werden, dazu gibt es im Wesentlichen drei Verfahren: Flotation, Heißlöse- und elektrostatische Trennverfahren /12/ /13/.

4.1.1.3 Düngemitteltransport

Wie bereits erwähnt, spielt auch der Transport von Düngemitteln eine Rolle bei den durch den Anbau von Lein verursachten Umweltlasten. Aus technischen Gründen ist der Düngemitteltransport nicht im Prozessschritt Transportprozesse berechnet, sondern im Prozessschritt Anbau (Abb. 8).

Der Transport von Düngemitteln wird mit den Verkehrsträgern Binnenschiff, Bahn und LKW abgewickelt. Für Phosphatdüngemittel wird zusätzlich noch der Transport des Rohphosphats auf dem Seeweg in die Arbeit aufgenommen. Der Transport von Rohphosphat nach Europa erfolgt mit Massengutfrachtern mit einer Nutzlast von 40.000 Tonnen. Für den Binnenschifftransport wird von einer Schiffsgröße von 1.500 Tonnen ausgegangen, der Auslastungsgrad soll 60 % betragen, der Schifffahrtsweg sei nicht staureguliert und es liegt keine Talfahrt vor. Der Bahntransport der Düngemittel wird mit einem Ganzzug für Schüttgüter durchgeführt, der durch eine dieselgetriebene Lok gezogen wird. Der Transport der Düngemittel auf der Straße erfolgt durch einen LKW mit einer Nutzlast von 28 Tonnen. Es wird sowohl die Hinfahrt als auch eine Rückfahrt mit einer Auslastung von je 50 % angenommen. Der Autobahnanteil beträgt für den Straßentransport 51 %, der Transport auf Landstrassen 30 % und Fahrten innerhalb von Ortschaften werden mit 19 % angesetzt /9/.

Neben den rein durch den Transport verursachten In- und Outputströmen werden auch die Vorketten für Diesel und Bunker C (Brennstoff für Hochseeschiffe) in der Sachbilanz berücksichtigt /12/. Folgende Transportentfernungen wurden für den Transport von Düngemitteln angenommen (Tab. 3)

		N	P2O5	K2O
LKW	km	182	182	79
Bahn	km	520	520	291
Binnenschiff	km	607	607	141
Seeschiff	km	-	6350	-

Tab. 3 Transportentfernungen für Düngemittel

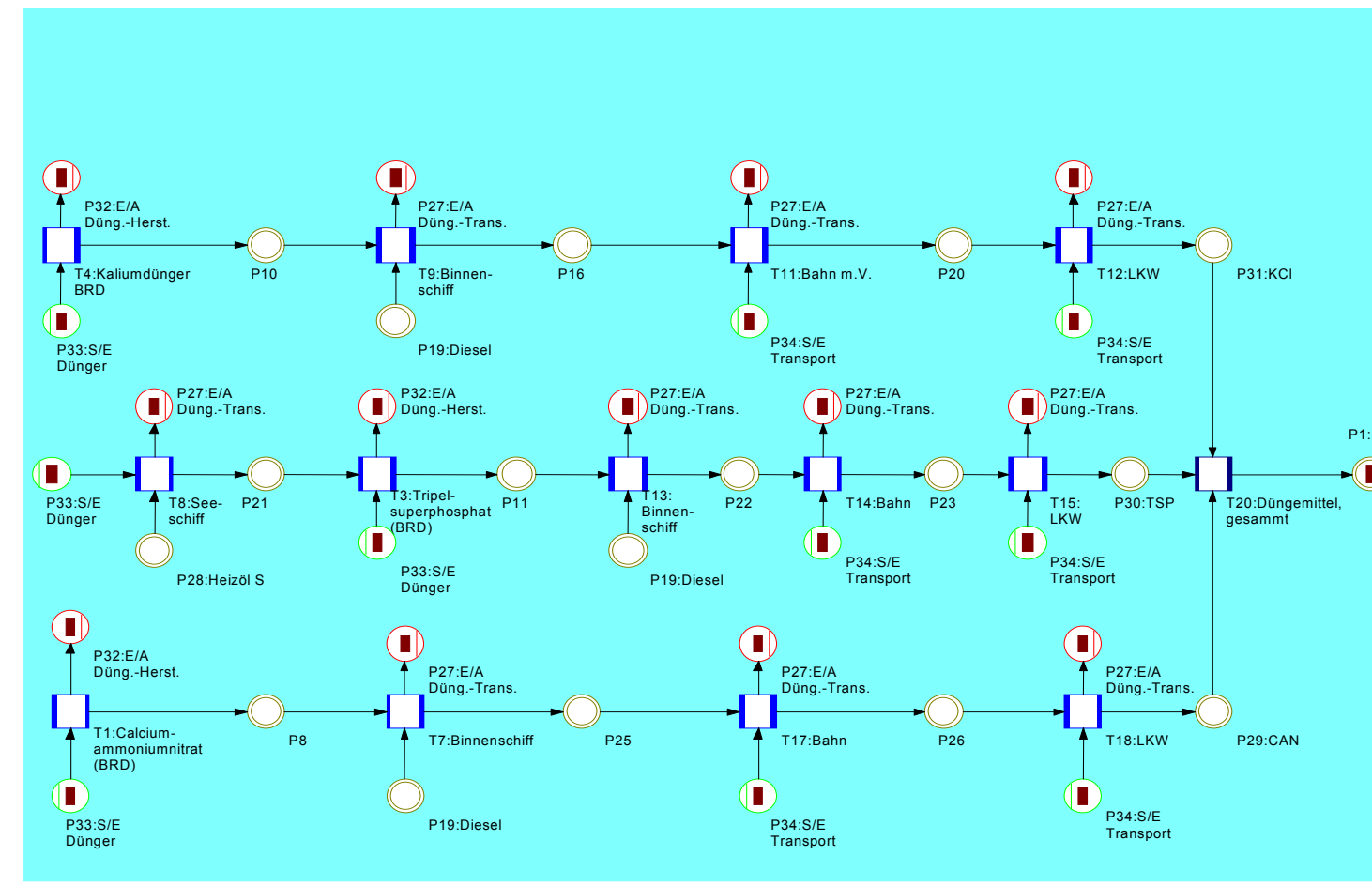


Abb. 8 Stoffstromnetz – Herstellung von Düngemitteln und Transporte

4.1.1.4 Vorkette Saatgut

In der vorliegenden Arbeit wird die Vorkette Saatgut aufgrund fehlender Daten nicht betrachtet. Allerdings muss erwähnt werden, dass auch durch die Gewinnung von Saatgut Umweltlasten hervorgerufen werden.

4.1.1.5 Vorkette Pflanzenschutzmittel

Pflanzenschutzmittel werden wegen der schlechten Datenlage in der Bilanz ebenfalls nicht berücksichtigt, aber auch sie rufen bei Ihrer Produktion und bei der Anwendung Umweltlasten hervor.

4.1.1.6 Weitere Emissionen

Neben den durch maschinelle Bearbeitung und Düngemittelherstellung/-transport entstehenden Emissionen, kann es beim Anbau von Leinsaat zu weiteren Umweltlasten kommen. So können Düngemittel ins Grundwasser ausgewaschen werden oder über den Oberflächenabfluss in Flüsse und Seen gelangen. Der mikrobielle Abbau von Stickstoffdünger zu Distickstoffmonoxid ist eine weitere Umweltlast. In der vorliegenden Studie wurde die Auswaschung von Düngemitteln ins Grundwasser und die Verfrachtung in oberflächennahe Gewässer nicht berücksichtigt. Das durch mikrobiellen Abbau von Stickstoffdüngern entstehende N_2O wurde in die Bilanzrechnungen mit aufgenommen. Bei der Ermittlung der pro Hektar Anbaufläche frei werdenden Menge Lachgas wurde davon ausgegangen, dass rund 3 % des eingesetzten Düngestickstoffs zu N_2O umgesetzt werden /14/. Bei einer zu düngenden Stickstoffmenge von 30 kg/ha ergeben sich daraus 2,1 kg N_2O /ha Emission.

4.1.1.7 Leinsaat Erträge

Leinsaat erlangte erst in den vergangenen Jahren wieder größere Beachtung. Die in früherer Zeit geringeren Erträge konnten durch Züchtungserfolge und optimierte Anbaumethoden auf Werte zwischen 1,5 und 2,5 Tonnen pro Hektar gesteigert werden. In dieser Arbeit wird von einem Ertragsniveau von 2 Tonnen (20 dt) Leinsaat pro Hektar Anbaufläche ausgegangen. Der Wassergehalt der Leinsaat wurde mit 11 % angesetzt. Neben der Leinsaat fallen als Kuppelprodukt auch ca. 2-3 Tonnen Leinstroh an. Dieses Stroh kann als Brennstoff einer Verbrennung in einem Strohkraftwerk zugeführt werden und so zu Gutschriften führen /15/. Der faserige Aufbau des Halmes lässt jedoch eine Zerkleinerung mit in Strohkraftwerken bereits installierten Zerkleinerungstechniken nicht zu. Weiterhin ist zu beachten, dass die Anzahl der Strohkraftwerke in Deutschland sehr gering ist (2 Anlagen) und mit der räumlichen Verteilung (beide in Thüringen) die Voraussetzungen für eine Nutzung des Leinstrohs als Brennstoff schlecht sind /16/. Die Option „Energetische Nutzung“ wird aus diesem Grund im vorliegenden Projekt nicht beachtet, eine mögliche Gutschrift unterbleibt.

Neben der energetischen Nutzung besteht die Möglichkeit, Leinstroh im Baubereich zu verwenden /17/. Da sich aber einschlägige Produkte noch im Entwicklungsstadium befinden, soll auch dieser potentielle Verwertungsweg nicht berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass Leinstroh vom Landwirt als Streu im Stallbereich verwendet wird, eine Gutschrift für die Substitution anderer Streu erfolgt jedoch nicht.

4.1.2 Ölgewinnung und Raffination

Die Herstellung von Leinöl verläuft analog der Gewinnung vieler anderer Pflanzenöle, z.B. der Gewinnung von Rapsöl. Aufgrund der schwierigen Datenlage wurde für die Berechnung des Bilanzabschnitts Ölgewinnung auf die Werte der Gewinnung von Rapsöl zurückgegriffen. Der nach Angaben verschiedener Mühlen geringfügig höhere Energieaufwand beim Mahlen von Leinsaat, die im Vergleich zu Raps härter ist, wurde in dieser Arbeit außer Acht gelassen. Prinzipiell sind nach der Ernte der Leinsaat zwei mögliche Szenarien der Weiterverarbeitung denkbar, die zentrale und die dezentrale Ölgewinnung. In der vorliegenden Arbeit wurden beide Szenarien berechnet.

4.1.2.1 Zentrale Verarbeitung

Bei der zentralen Verarbeitung wird die Leinsaat direkt vom Feld zu einem Zwischenlager, entweder bei einem Händler oder auf dem Hof, transportiert. Die Saat wird entladen und einem Reinigungsschritt zugeführt. Hier werden mit Hilfe von unterschiedlichen Sieben Pflanzenreste, Staub, Sand, Holz, Metallstückchen und andere Stoffe aus der Saat entfernt. Nach der Entfernung von Verunreinigungen wird die Saat getrocknet. Der mit 11 % Feuchte angelieferten Saat werden dabei rund 2 % Wasser entzogen. Nach dem Trocknungsschritt wird die Saat kühl und trocken gelagert.

Für den Transport der Leinsaat vom Zwischenlager zur zentral gelegenen Ölmühle werden die Verkehrsträger LKW, Bahn und vor allem Binnenschiffe /18/ in Anspruch genommen. Entsprechend den Literaturdaten für die Bilanzierung von Rapsölmethylester wurden folgende Transportentfernungen (Gesamttransportentfernung 240 km) für die einzelnen Verkehrsträger angesetzt (Tab. 4).

Transportmittel	Binnenschiff	Bahn	LKW
Transportentfernung	168 km	36 km	36 km

Tab. 4 Transportentfernungen zur Ölmühle

In der Ölmühle wird die Saat gepresst und dabei zu rund 80 % entölt. An den Pressvorgang schließt sich eine Extraktion an, in der mithilfe von Hexan das im Leinschrot verbliebene Öl herausgelöst wird. In einem weiteren Aufarbeitungsschritt wird das Leinöl vom Extraktionsmittel Hexan getrennt. Pro Tonne Saat tritt ein Verlust von 1 kg Hexan ein (Abb. 9).

Das durch Pressen und Extraktion gewonnene Rohleinöl enthält noch eine Reihe von Begleitstoffen, die aus Gründen der Haltbarkeit, des Aussehens bzw. der technischen Weiterverarbeitung unerwünscht sind. Diese Begleitstoffe müssen aus dem Öl entfernt werden. Aus diesem Grund schließt sich an die Ölgewinnung ein Raffinationsprozess an, der sich in der Regel aus folgenden Verfahrensstufen zusammensetzt:

- I. Vorreinigung zur Entfernung von Schleimstoffen und Phosphatiden.
- II. Entsäuerung oder Neutralisation durch Behandlung mit Alkalien, durch Destillation oder andere Verfahren.
- III. Entfärben durch Verwendung von Adsorptionsmitteln oder andere Verfahren.
- IV. Desodorierung oder Dämpfung durch Vakuumdampfbehandlung /19/.

Vorketten Phosphorsäure und Bleicherde

Für die Aufbereitung des Rohleinöls müssen die Hilfsstoffe Phosphorsäure und Bleicherde in den Prozess eingeführt werden. Aufgrund der geringen Masse und fehlender bzw. unzureichender Daten wird die Vorkette der beiden Hilfsstoffe nicht in die Bilanz aufgenommen.

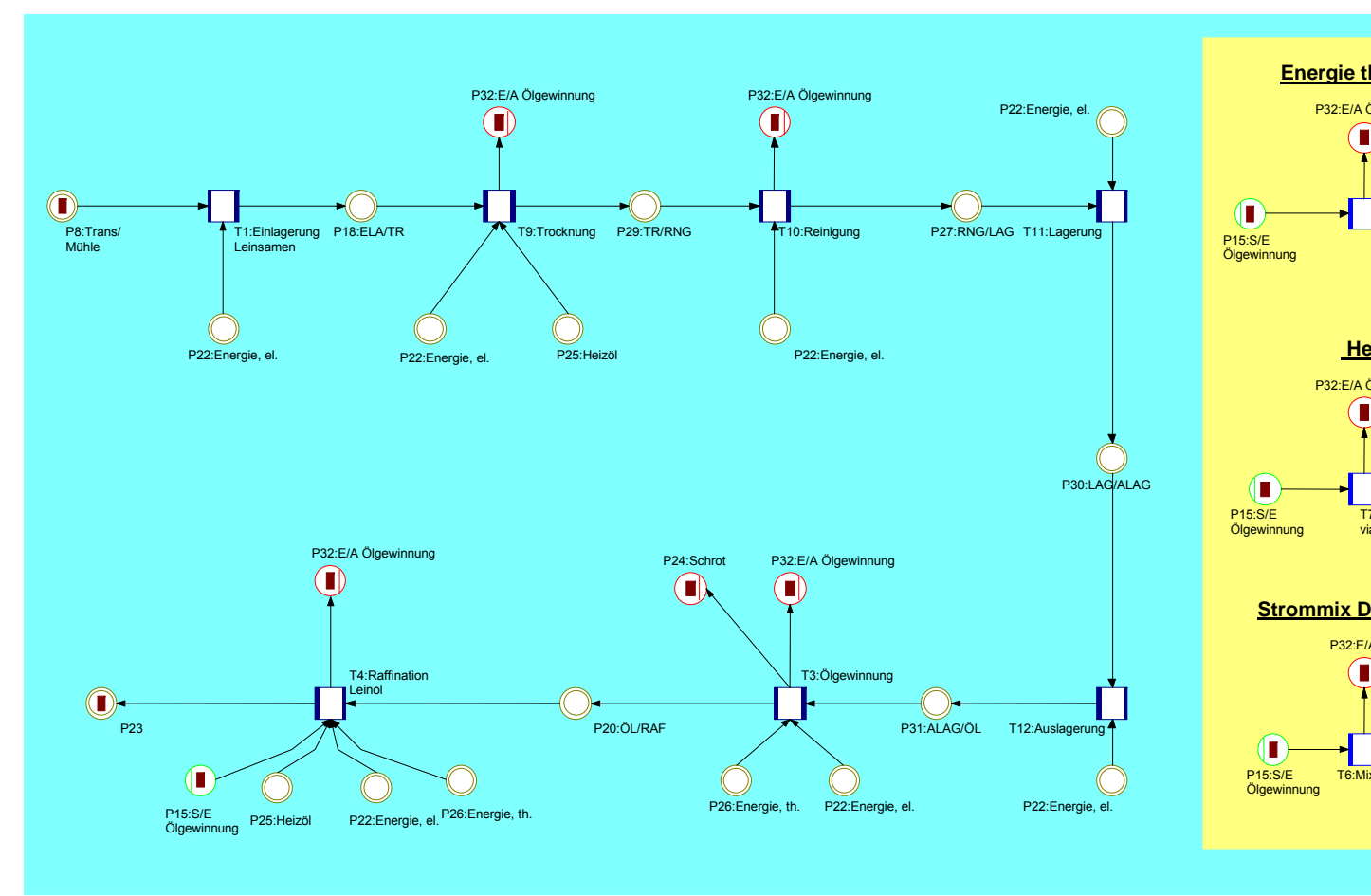


Abb. 9 Stoffstromnetz „Zentrale Verarbeitung“ von Leinsaat

4.1.2.2 Dezentrale Verarbeitung

Im Gegensatz zum Szenario „Zentrale Verarbeitung“ (4.1.2.1) wird die Saat nicht in einer zentralen Mühle, sondern in einer kleineren, in der Nähe der Anbaufläche gelegenen Ölmühle gemahlen. Nach der Ernte wird die Saat zunächst eingelagert. An die Einlagerung schließt sich ein Reinigungsschritt an. Hier werden Pflanzenteile, Holz und andere Stoffe von der Saat getrennt. Entsprechend der zentralen Verarbeitung folgt auf die Reinigung die Trocknung, bei der die Saat von 11 % Feuchte auf eine Feuchte von 9 % getrocknet wird. Bis zur weiteren Verarbeitung wird die Saat nun kühl gelagert.

Im Szenario „Dezentrale Verarbeitung“ wird das Öl im Kaltpressverfahren gewonnen. Dabei wird ein Entölungsgrad von 81 % des Gesamtölgehaltes erreicht. Über verschiedene Filtersysteme wird das Rohleinöl nun vorgereinigt. Im Gegensatz zur zentralen Ölmühle kommt es zu keiner Extraktion, das restliche Öl verbleibt im Schrot.

Um die optimale Weiterverarbeitung zu ermöglichen, wird das Rohleinöl in einem weiteren Schritt raffiniert. Dazu wird es im Straßentransport zu einer entsprechenden Anlage verbracht.

4.1.2.3 Kuppelprodukt Schrot

Bei der Gewinnung von Leinöl fällt Leinschrot als Kuppelprodukt an. Generell ist eine Verwertung dieses Produktes denkbar. So wäre eine energetische Nutzung in einem Kraftwerk möglich /14/. Vor allem aber der Einsatz in der Futtermittelindustrie ist als Verwertungsweg geeignet /20/ /21/. Hier allerdings würden die Produkte Sojaschrot und Rapsschrot als Futtermittel substituiert. Da auch diese als Kuppelprodukte der Ölgewinnung anfallen, ist die Substitution jedoch keine wirkliche Lösung. In der vorliegenden Arbeit wurde keine der Verwertungsmöglichkeiten berücksichtigt, es soll aber an dieser Stelle erwähnt werden, dass durch eine Integration des Kuppelproduktes Schrot in die Bilanz, eine energetische Gutschrift erfolgen kann /9/ /14/.

4.1.3 Epoxidierung

Um eine für die UV-Härtung geeignete Reaktivität zu erreichen, werden die Doppelbindungen der Fettsäureester epoxidiert. Dies geschieht mithilfe von in situ gebildeter Perameisensäure. Für die Berechnungen der Bilanz wurde angenommen, dass durchschnittlich 5 Doppelbindungen³ pro Molekül Leinöl epoxidiert werden.

Für die Reaktion werden dem raffinierten Leinöl Ameisensäure und Wasserstoffperoxid (70 %) zugegeben (1 Mol Leinöl : 5 Mol Ameisensäure/H₂O₂) und die Mischung von 20 °C auf 40 °C erhitzt.

Ab dieser Temperatur verläuft die Reaktion exotherm, d.h. es muss Energie abgeführt werden. In der vorliegenden Arbeit wird davon ausgegangen, dass die frei werdende Wärmeenergie

³ Unterschiede in der Zahl der epoxidierten Doppelbindungen (± 2) führen zu keiner wesentlichen Änderung der Ergebnisse.

über Kühlwasser abgeführt wird und es zu keiner Nutzung der thermischen Energie in anderen Prozessen oder zur Nutzung als Heizenergie in Gebäuden kommt (*Abb. 10*).

Vorkette Ameisensäure

Für die Darstellung der für die Epoxidierung benötigten Ameisensäure sind verschiedene Synthesewege möglich:

- ▶ Hydrolyse von Methylformiat
- ▶ Oxidation von Kohlenwasserstoffen
- ▶ Hydrolyse von Formamid
- ▶ Herstellung freier Ameisensäure aus Formiaten

Der größte Teil der Ameisensäure wird über die Methode der Hydrolyse von Methylformiat hergestellt, da hier keine unerwünschten Nebenprodukte entstehen. Die Herstellung nach diesem Verfahren besteht aus 2 Schritten. Zuerst wird Methanol mit Kohlenmonoxid zu Methylformiat umgesetzt, dann wird das Methylformiat zu Ameisensäure und Methanol hydrolysiert /22/.

Vorkette Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid wird nach dem Anthrachinonverfahren hergestellt. Im Gegensatz zu dem älteren rein elektrolytischen Verfahren wird dabei Wasserstoffperoxid katalytisch gebildet. Die Bilanzierung erfolgt inklusive aller energetischer und stofflicher Vorketten. Beim Anthrachinonverfahren kommt es neben dem Zielprodukt noch zu Nebenprodukten (Wasserstoff, Aceton, Brenzcatechin u.a.). Diese Nebenprodukte sind ebenfalls am Markt absetzbar. Die Allokation der Stoffe und Energien für die verschiedenen Produkte wurde nach dem Masseverhältnis durchgeführt.

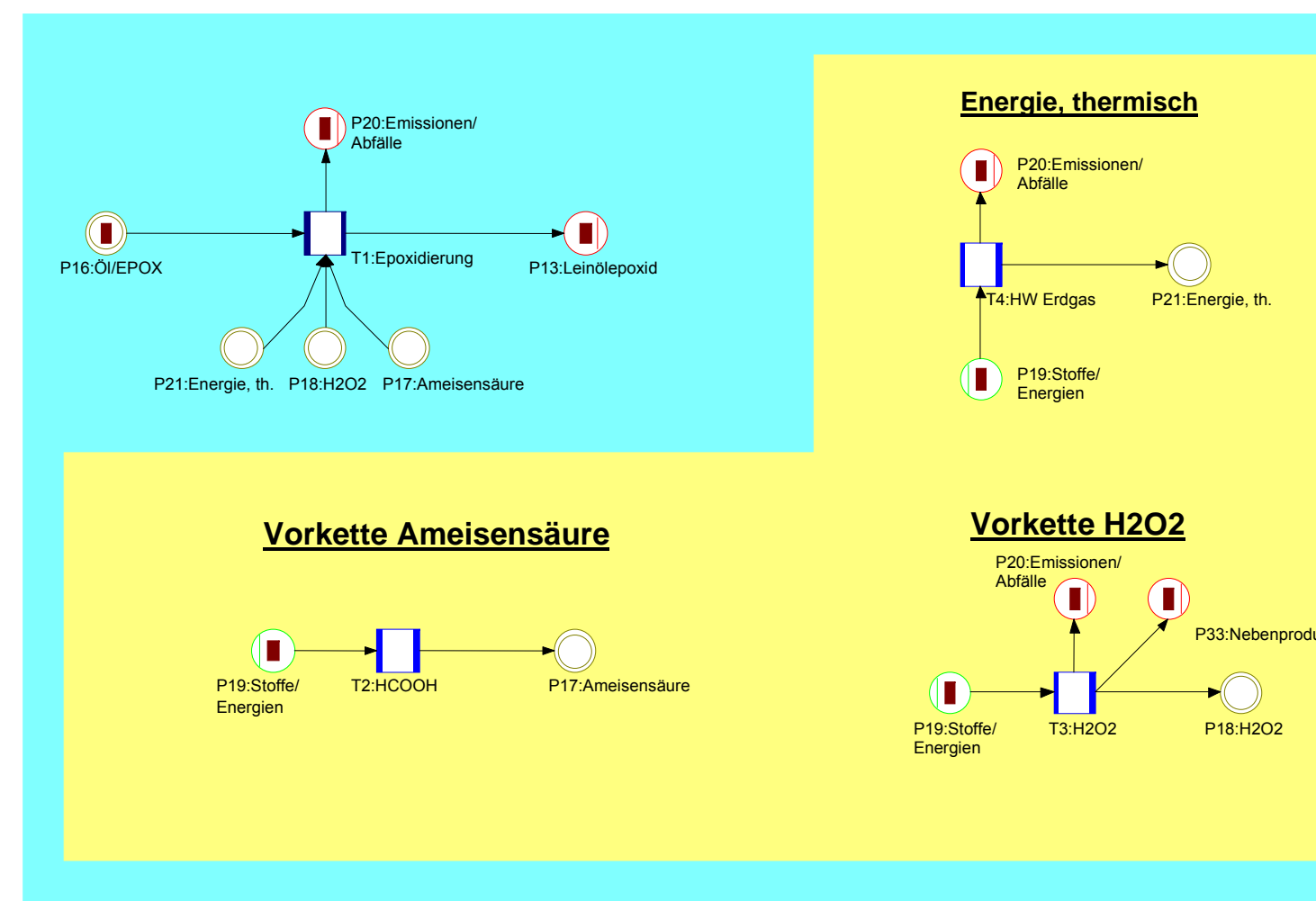


Abb. 10 Stoffstromnetz – Epoxidierung Leinöl

4.1.4 Transportprozesse

In der Regel werden die verschiedenen Prozesse in der Wertschöpfungskette eines Produktes nicht von nur einem Hersteller durchgeführt. Dies bedingt, dass die Intermediate zwischen den einzelnen Prozessabschnitten transportiert werden müssen. Dabei sind Transporte mit allen Verkehrsträgern, also Straßentransport, Bahntransport, Binnenschifftransport, Seeschifftransport und Lufttransport denkbar. Für den Bilanzraum Leinölepoxid werden vorwiegend Straßen-, Bahn-, und Binnenschifftransporte berücksichtigt, Seeschifftransporte werden nur für den Transport von Rohphosphat miteinbezogen. Um eine Vergleichbarkeit des Bilanzräume Leinölepoxid und petrochemisches Lackbindemittel zu erzeugen, wurden, wo keine konkreten Daten vorlagen, für die Entfernung und Transportparameter bei allen Transportschritten gleiche Werte angenommen.

Der LKW-Transport soll demnach mit Fahrzeugen, die 28 Tonnen Zuladung und eine Auslastung von 50 % sowohl bei der Hin- als auch bei der Rückfahrt haben, durchgeführt werden. Die Streckenanteile, die der LKW auf den unterschiedlichen Straßentypen zurücklegt, betragen 51 % Autobahn, 30 % Landstraße und 19 % innerörtlicher Verkehr. Für die durchschnittliche Fahrstrecke bei LKW-Transporten wurden 300 Kilometer unterstellt.

Bahntransporte sollen mit einem Ganzzug für Schüttgüter, gezogen von einer dieselgetriebenen Lok durchgeführt werden.

Für den Verkehrsträger Binnenschiff wurde eine Nutzlast von 1.500 Tonnen und eine Auslastung von 60 % angenommen. Weiterhin soll das befahrene Binnengewässer nicht staureguliert sein und es soll keine Talfahrt vorliegen /13/.

4.2 Sachbilanz - Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel

Das als Stand der Technik angesehene und deshalb für den Vergleich mit Leinölepoxid verwendete Lackharz setzt sich aus zwei Stoffen, Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA) und Bisphenol-A-diglycidetheracrylat (DGEABA) im Massenverhältnis 50 : 50 zusammen. Der Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel wurde in die Herstellung der beiden Vorprodukte gegliedert. Der abschließende Schritt des Bilanzraumes ist das Mischen der beiden Vorprodukte (*Abb. 11*).

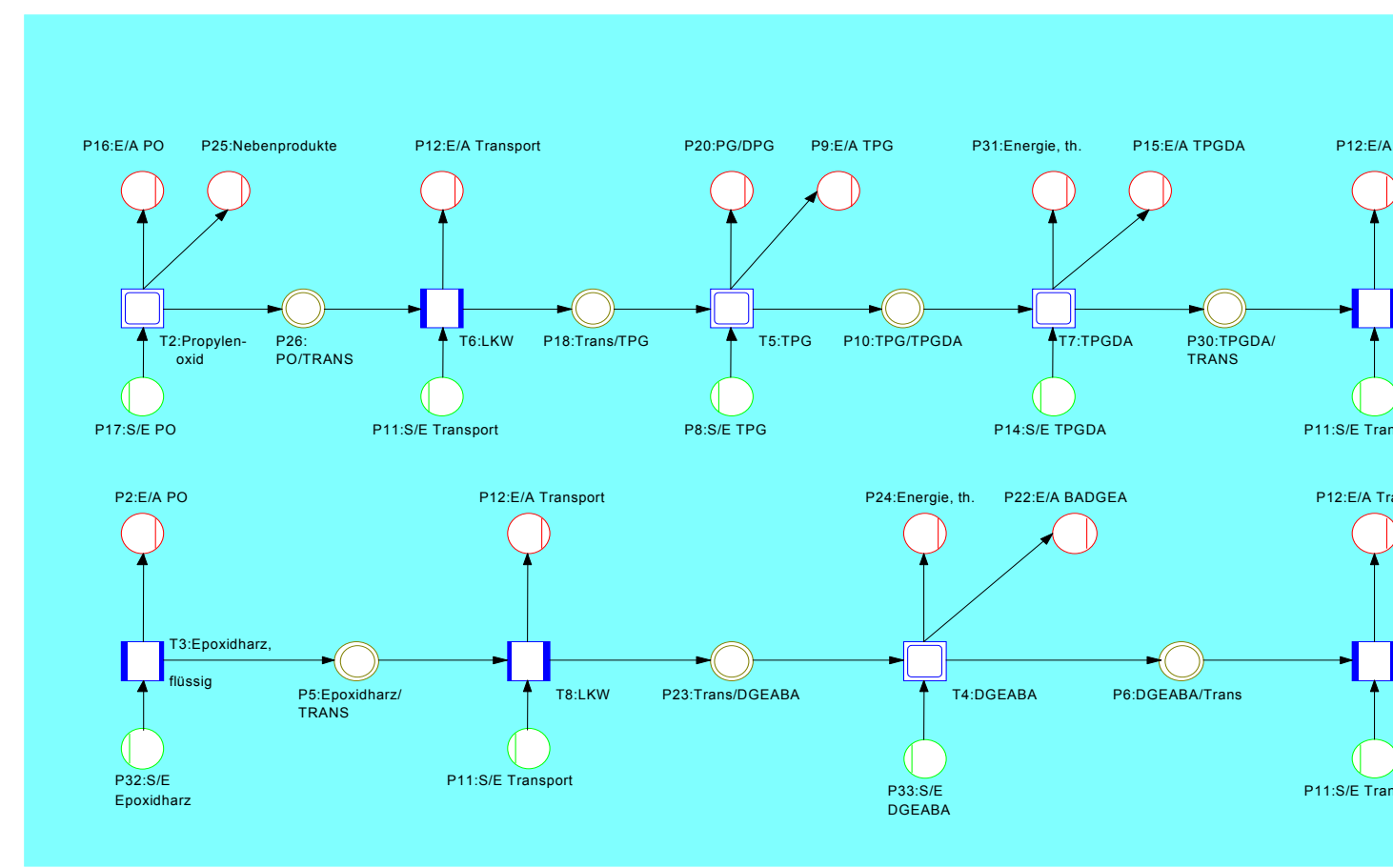


Abb. 11 Stoffstromnetz –petrochemisches Lackbindemittel

4.2.1 Tripropylenglykoldiacrylat

Tripropylenglykoldiacrylat wird auf petrochemischem Wege über die Kette Propen, Propylenoxid, Tripropylenglykol und TPGDA hergestellt. Dabei soll Propylenoxid mittels Chlorhydrin-Synthese gewonnen werden. In einem weiteren Schritt wird in einer Reaktion Propylenoxid mit Wasser zu Tripropylenglykol (TPG) umgesetzt. In einer letzten Stufe reagiert das hergestellte TPG mit Acrylsäure zu TPGDA.

4.2.1.1 Propylenoxid

Das über den Erdölcrackprozess gewonnene Propen wird in der Chlorhydrin-Synthese zu Propylenoxid (PO) umgesetzt. Dabei reagieren in einer ersten Stufe Propen und Chlorgas zu Chlorpropanol und anderen Intermediaten. Chlorpropanol wird nun in einem zweiten Schritt in einen Verseifer geleitet und mit Calciumhydroxid zu PO umgesetzt. Über das Abwasser wird das als Kuppelprodukt entstehende Calciumchlorid in einen Vorfluter abgegeben (*Abb. 12*). Die zur Reaktion benötigte Energie wird in Form von Dampf zugeführt. Unter anderem aufgrund dieser großen Salzfrachten wurden Verfahren entwickelt, die Propylenoxid auf anderem Wege synthetisieren, jedoch besitzt das Chlorhydrinverfahren in Deutschland noch immer die größte Verbreitung /23/. Zur Berechnung der Input-/Outputströme der Propylenoxidproduktion wurden Literaturdaten herangezogen /24/.

Vorketten:

a) Propen

Bilanziert wurde die Produktion von Propen ab der Entnahme der Rohstoffe aus der natürlichen Ressource inklusive der damit verbundenen Prozesse. Nach der Förderung von Erdöl erfolgt dessen Reinigung und Aufarbeitung in der Raffinerie. Dabei wird Erdöl durch fraktionierte Destillation in verschiedene Fraktionen (schweres Heizöl, Benzin, verschiedene Mitteldestillate, Flüssiggase, Naphta und Raffineriegase) zerlegt. Die Naphta-Fraktion (Siedebereich zwischen 65 °C und 200 °C) wird anschließend im Steam-Cracker weiterverarbeitet. Dabei wird die Fraktion mit Wasserdampf in mehreren Schritten von 500 – 650 °C auf 750 – 875 °C erhitzt. Hauptbestandteile des Prozesses, der zur Spaltung größerer Moleküle führt, sind Ethen, Propen, Buten sowie weitere Olefine und Diolefine. Durch rasches Abkühlen der Gase und Waschen mit Wasser werden unerwünschte Neben- und Rückreaktionen verhindert. Aus der entstandenen Gasmischung kann schließlich Propen abgetrennt werden /25/.

b) Chlor

Die Produktion von Chlor wurde inklusive der Entnahme der Rohstoffe aus der natürlichen Ressource und der damit verbundenen Prozesse bilanziert. Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Chlor ist die Chloralkali-Elektrolyse mit den drei Prozessvarianten: Amalgam-Verfahren, Diaphragma-Verfahren und Membran-Verfahren. Allen gemein ist die Elektrolyse

einer Natriumchlorid-Lösung unter paralleler Produktion von Wasserstoff, Chlor und Natriumhydroxid. Im Amalgam-Verfahren findet die Elektrolyse in einer Quecksilber-Zelle mit einer Titan- oder Graphit-Anode und einer Quecksilber-Kathode statt. An der Anode bildet sich gasförmiges Chlor während das Natrium an der Kathode mit dem Quecksilber als Amalgam abgezogen wird. In einem Amalgam-Zersetzer reagiert das Natrium mit Wasser an einer Katalysatoroberfläche (Graphit) zu Wasserstoff und Natriumhydroxid.

Im Diaphragma-Verfahren sind Anoden- und Kathoden-Raum durch ein Diaphragma getrennt. Die Natriumchlorid-Lösung reagiert im Anodenraum zu Chlor, durchströmt das Diaphragma und bildet an der Kathode Wasserstoff bzw. Natriumhydroxid. Durch das Diaphragma wird eine Vermischung von Wasserstoff und Chlor verhindert, was die spätere Aufarbeitung der Produkte erleichtert.

Beim Membran-Verfahren sind Anoden- und Kathodenraum durch eine wasserundurchlässige, jedoch ionendurchlässige Membran getrennt. Die Natriumchlorid-Lösung reagiert im Anodenraum zu Chlor, während Wasser im Kathodenraum zu Wasserstoff und Hydroxid zerlegt wird. Die Natrium-Ionen diffundieren durch die Membran in den Kathodenraum, wo sie als Natronlauge abgezogen werden /26/ /27/ /28/. Die Allokation im Mehrproduktsystem Chloralkalielektrolyse wurde entsprechend der in (3.2.2) beschriebenen Grundsätze durchgeführt.

c) Calciumhydroxid

Zur Herstellung von Calciumhydroxid muss Kalkstein gebrannt werden. In einem zweiten Schritt wird das entstandene Calciumoxid mit Wasser zu Calciumhydroxid abgelöscht. Kalkstein wird im Tagebau gefördert. Dabei wird zuerst eine Erdschicht abgetragen. Mit entsprechenden Steinbruchmaschinen wird anschließend der Kalkstein abgebaut /29/.

Unter dem Prozess des Kalkbrennens versteht man die Zersetzungsreaktion des Kalksteins durch die Zufuhr thermischer Energie: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. In der Technik wird die Zersetzung bei 900-1100°C durchgeführt. Das Brennen des Kalks kann in verschiedenen Formen von Öfen erfolgen. In dieser Arbeit wurde das Brennen von Kalk in einem mit Steinkohle befeuerten Drehrohrofen mit einem Energiebedarf von 5200 MJ/t Branntkalk bilanziert. Pro Tonne stückigen Branntkalks müssen 1755 kg Kalkstein in den Brennprozess eingebracht werden. Neben dem Bedarf an Steinkohle besteht für den Betrieb des Ofens noch ein Strombedarf von ca. 130 MJ/t Branntkalk. Als prozessbedingte Luftemissionen sind im Prozess des Kalkbrennens die CO₂-Emissionen zu bilanzieren, die bei der so genannten Entsäuerung des Kalks auftreten. Die Ofensteinmasse enthält 767 kg gebundenes Kohlendioxid, von denen während des Brennprozesses 755 kg/t Branntkalk freigesetzt werden. Für die beim Brennen entstehende Staubmenge wird ein Wert von 0,17 kg/t Branntkalk angenommen /30/. Die brennstoffbedingten Prozessemissionen sind für Steinkohle in der folgenden Tabelle (Tab. 5) wiedergegeben:

Schadstoff	Emissionen in kg/t Branntkalk
CO ₂	479,4
CO	30,6
CH ₄	0,0765
NM _{VOC} ⁴	0,0765
NO _x	0,7905
N ₂ O	0,0204
SO ₂	0,1683

Tab. 5 Emissionsfaktoren - Brennen von Kalk –

d) Dampf

Die für die Herstellung von PO benötigte Energie wird in Form von Dampf bei 40 – 60 bar bereitgestellt. Eine Tonne Dampf entspricht dabei einer Primärenergie von 3150 MJ. Diese Energie wird durch einen Energieträgermix aus 31,1 % Kohle, 4,1 % Heizöl EL, 18,3 % Heizöl S und 46,5 % Erdgas erzeugt /29/.

⁴ Non methane volatile organic carbons

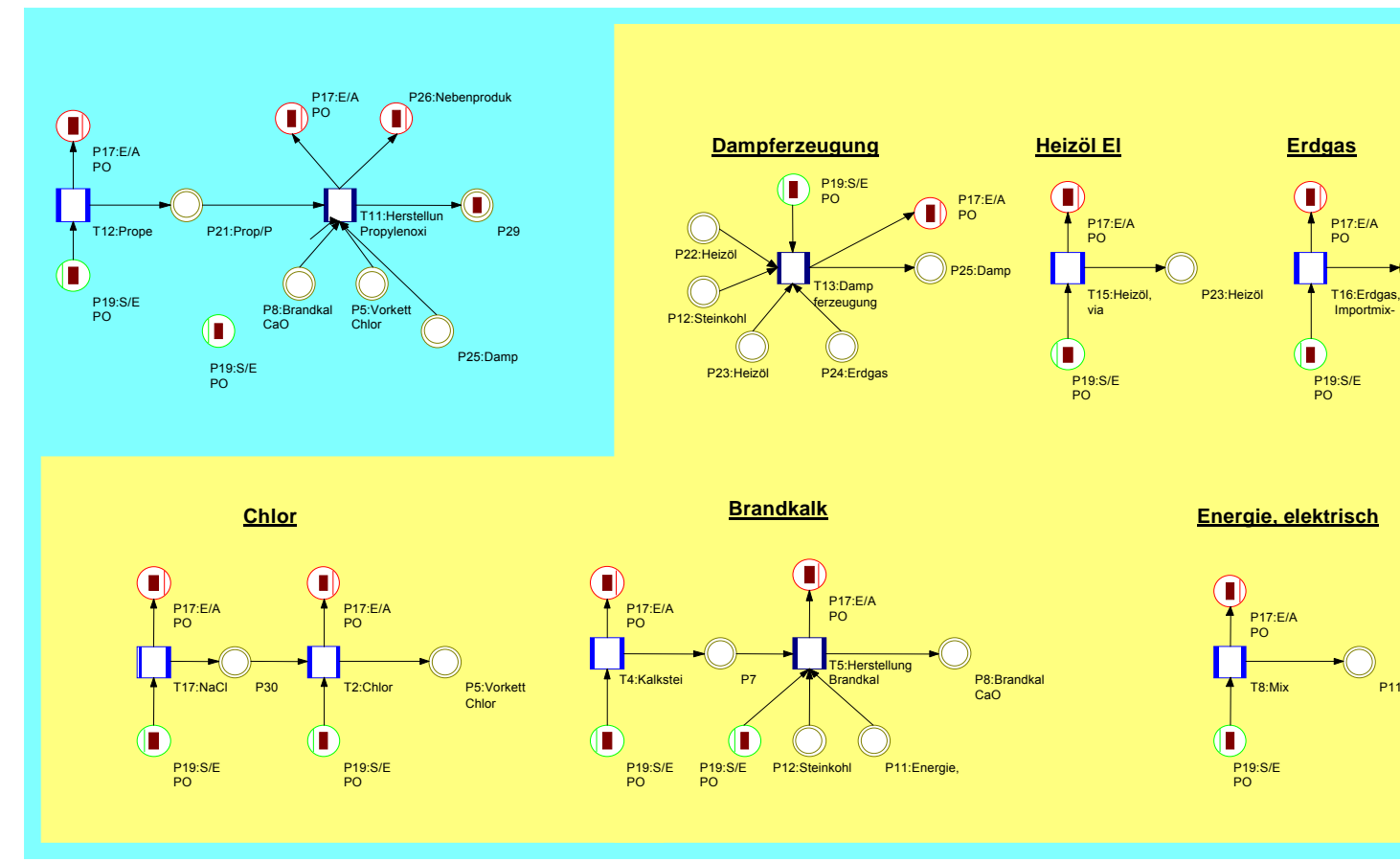


Abb. 12 Stoffstromnetz – Produktion Propylenoxid

4.2.1.2 Tripropylenglykol

Das im Chlorhydrinverfahren gewonnene Propylenoxid (PO) wird in einer Druckreaktion umgesetzt. Dabei reagiert ein Mol PO mit einem Überschuss von 14 Mol Wasser bei 200 °C und 15 bar Druck zu Propylenglykol und Dipropylenglykol. Als Nebenprodukt der Reaktion entstehen zu einem Prozent Tripropylenglykol (TPG) und zu zwei Prozent höhere Propylenglykole. In einem ersten Destillationsschritt werden aus der Reaktionsmischung Wasser, Propylenglykol und Dipropylenglykol abdestilliert. Für die Berechnungen wurde sowohl für die Destillation als auch für die Umsetzung ein quantitativer Übergang angenommen. In einem zweiten Destillationsschritt wird das Sumpfprodukt bestehend aus rund 1/3 Tripropylenglykol und 2/3 höheren Propylenglykolen aufgetrennt. Auch hier werden quantitative Übergänge vorausgesetzt. Um die Energieverluste bei der Destillation und der Umsetzung zu berücksichtigen, wurden der benötigten Gesamtenergie 10 % Verluste zugeschlagen (*Abb. 13*). Bei der Herstellung von Tripropylenglykol kommt es, wie bei der Produktion von Chlor und Wasserstoffperoxid, zum Problem der richtigen Allokation. Für den Prozess der TPG- Herstellung wurden die in Abschnitt (3.2.2) genannten Vorgaben angewendet. Dies bedeutet, dass rund 3 % des gesamten Energieverbrauches (für TPG und höhere Propylenglykole) in die Bilanz einfließen.

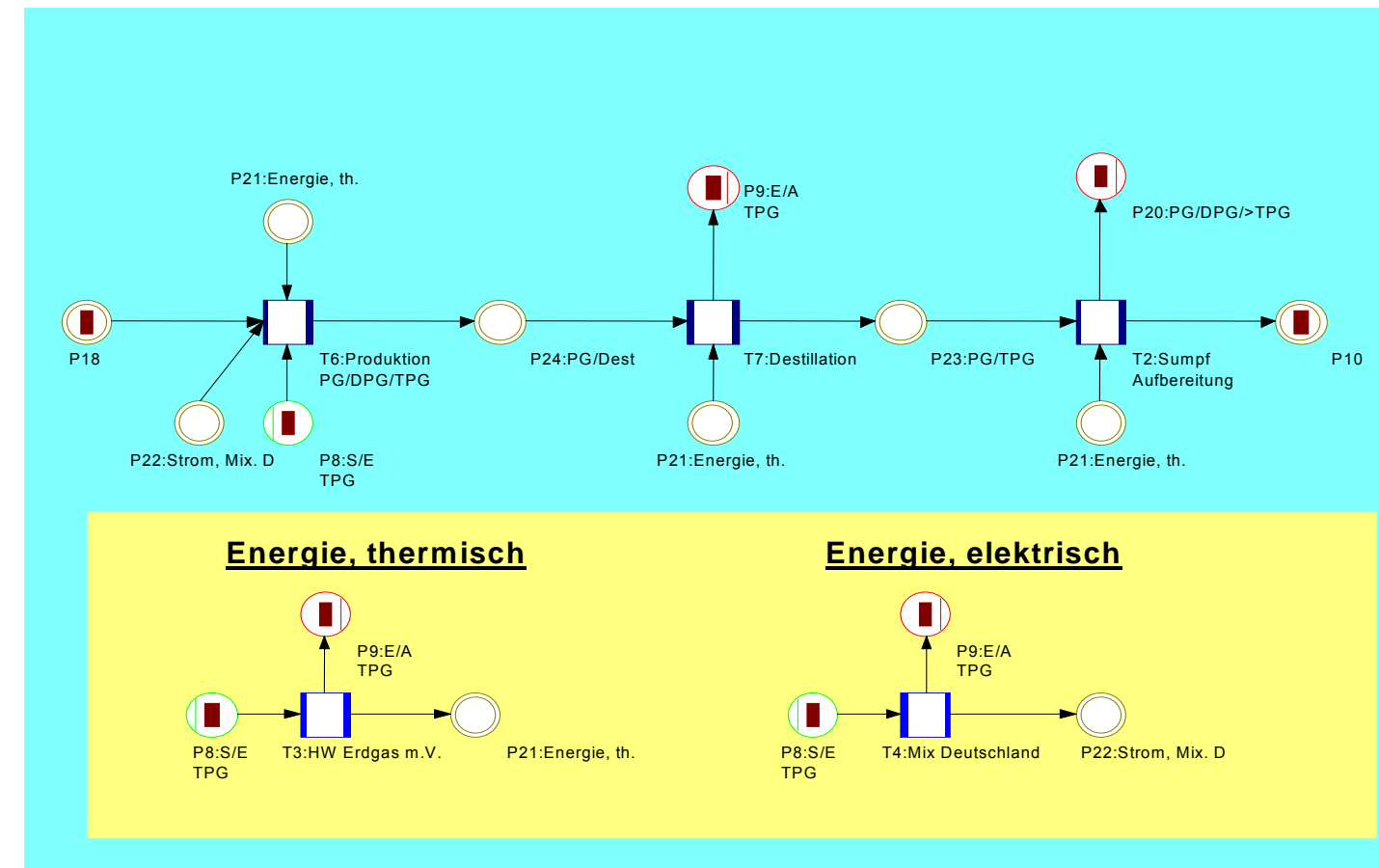


Abb. 13 Stoffstromnetz – Produktion Tripropylenglykol

4.2.1.3 Tripropylenglykoldiacrylat

Tripropylenglykoldiacrylat geht aus der Reaktion von Tripropylenglykol und Acrylsäure hervor (Abb. 14). Dabei wird TPG in einem Behälter von 20 °C auf 90 °C aufgeheizt. Die Acrylsäure wird nun portionsweise zugegeben und die Temperatur für die Dauer der Reaktion zwischen 90 °C und 120 °C gehalten. Neben dem Zielprodukt Tripropylenglykoldiacrylat entsteht auch Wasser im stöchiometrischen Verhältnis, das nicht aus dem Produkt entfernt wird. Das verarbeitungsfähige TPGDA hat dadurch einen Wassergehalt von 10,7 % /31/. Bilanziert wurde die zum Aufheizen der Reaktanten benötigte Energie. Die während der Reaktion auftretenden Energieverluste wurden pauschal mit 20 % des Gesamtenergieeinsatzes angenommen.

Vorkette Acrylsäure

Zur Herstellung des TPGDA wird TPG mit Acrylsäure umgesetzt. Wie bereits erwähnt liegen viele Umweltlasten von Produkten in deren Vorketten, weshalb auch diese bilanziert werden müssen. Zur Herstellung von Acrylsäure werden in der Industrie verschiedene Prozesse eingesetzt. Für die vorliegende Arbeit wird als Produktionsverfahren von Acrylsäure die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation des Propens betrachtet. Die Synthese erfolgt bei Temperaturen zwischen 300 °C und 350 °C in der Stufe 1 (Propen zu Acrolein) und zwischen 230 °C und 300 °C in Stufe 2 (Acrolein zu Acrylsäure). Der Druck im Syntheseteil beträgt rund 1,2 bar. Als Katalysatoren der Reaktion kommen Systeme auf Basis Mo-Fe-Bi-Co bzw. Mo-V-W zum Einsatz. Die Aufarbeitung der Acrylsäure erfolgt durch Absorption aus der Gasphase mit einem Lösungsmittel. Die Acrylsäure wird durch eine anschließende Destillation bei vermindertem Druck aus dem Lösungsmittelgemisch gewonnen. Zur Vermeidung der Polymerisation der Acrylsäure in der Aufarbeitung wird ein Polymerisationsinhibitor eingesetzt. Bei der Herstellung der Acrylsäure fallen Nebenprodukte an, die alle zusammen mit dem Reaktionswasser in einer Verbrennungsanlage unter Zusatz von Erdgas verbrannt werden /32/. Die bei der exothermen Reaktion der Acrylsäure-Herstellung freiwerdende Energie kann an anderer Stelle weiterverwendet werden. Sie substituiert damit thermische Energie, die in Heizwerken aus Primärenergieträgern gewonnen werden muss. In der vorliegenden Arbeit wurden Gutschriften auf der Grundlage eines Erdgasheizwerkes vorgenommen. Die durch die Abwärmenutzung vermiedenen Emissionen und der vermiedene Ressourcenverbrauch wurden dem Prozess gutgeschrieben.

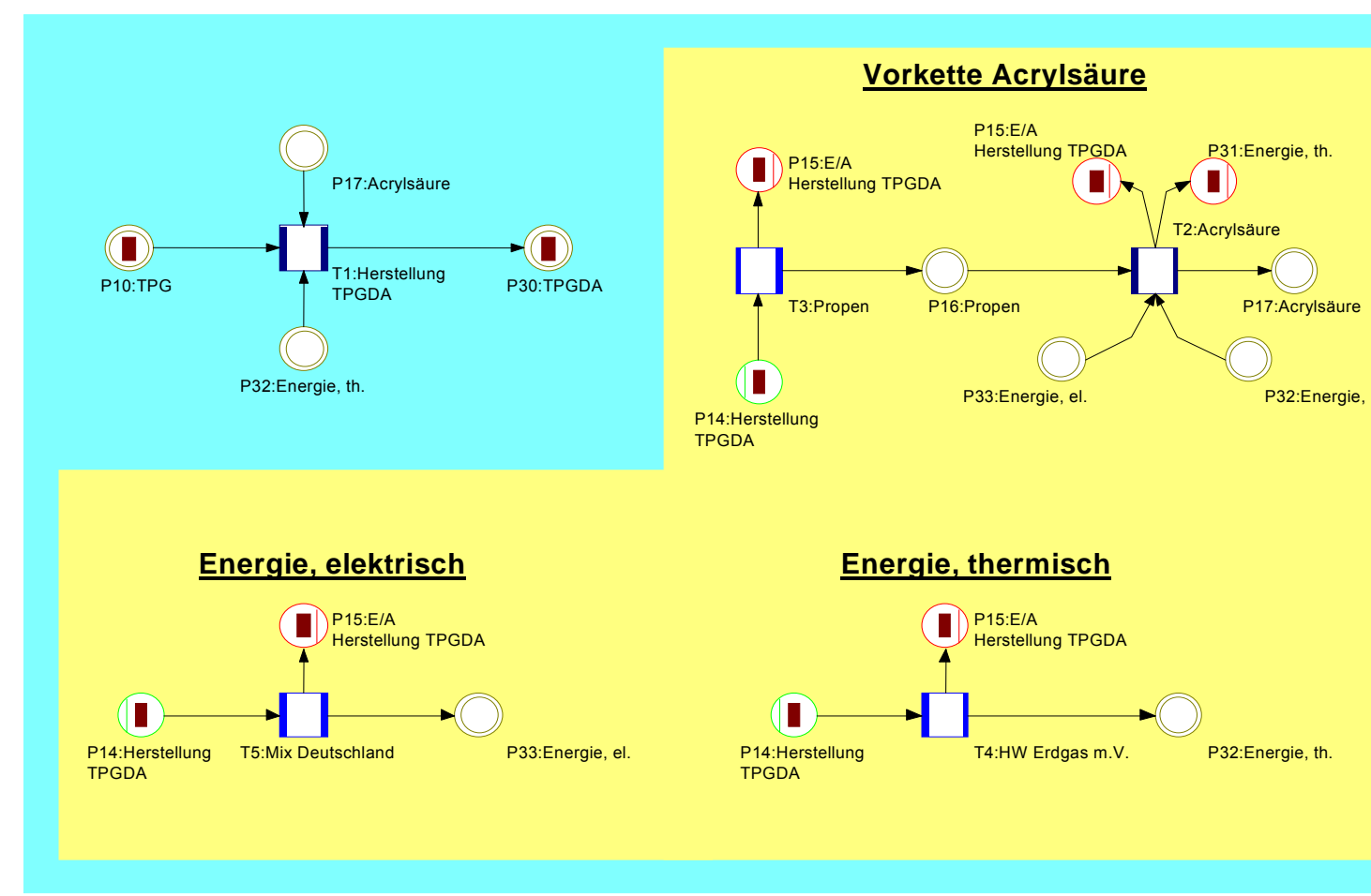


Abb. 14 Stoffstromnetz – Produktion Tripropylenglykoldiacrylat

4.2.2 Bisphenol-A-diglycidetheracrylat

Die zweite Komponente zur Darstellung des verarbeitungsfähigen UV-Lackes auf Basis nachwachsender Rohstoffe benötigt ebenfalls mehrere Prozessabschnitte zu Ihrer Herstellung.

4.2.2.1 Epoxidharz DGEBA

Das für die Herstellung von DGEBA benötigte Epoxidharz wurde bereits in einer Studie des APME (Verband der europäischen Kunststoffproduzenten) untersucht. Danach wird aus Bisphenol-A und Epichlorhydrin das flüssige Epoxidharz hergestellt. Neben den Prozessen der Epoxidharzherstellung sind auch die Vorketten der Ausgangsmaterialien in dieser Bilanz mit eingeschlossen /33/.

4.2.2.2 Bisphenol-A-diglycidetheracrylat

Bisphenol-A-diglycidetheracrylat bildet sich bei der Reaktion von Bisphenol-A-diglycidether und Acrylsäure (Abb. 15). Entsprechend der Herstellung von TPGDA wird DGEBA für die Reaktion von 20 °C auf 90 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wird Acrylsäure portionsweise zugegeben und die Temperatur bis zum Ende der Reaktion zwischen 90 °C und 120 °C gehalten /9/. Bilanziert wurde die zum Aufheizen der Reaktanten benötigte Energie. Die während der Reaktion auftretenden Energieverluste wurden pauschal mit 20 % des Gesamtenergieeinsatzes angenommen.

Vorkette Acrylsäure

Zur Herstellung des DGEBA wird DGEBA mit Acrylsäure umgesetzt. Acrylsäure als Vorprodukt muss wie bereits erwähnt, ebenfalls in die Bilanz aufgenommen werden. Es wird dabei der gleiche Produktionsweg unterstellt, wie er bereits bei der Herstellung von Tripropylenglykoldiacrylat (Abb. 14) angenommen wurde.

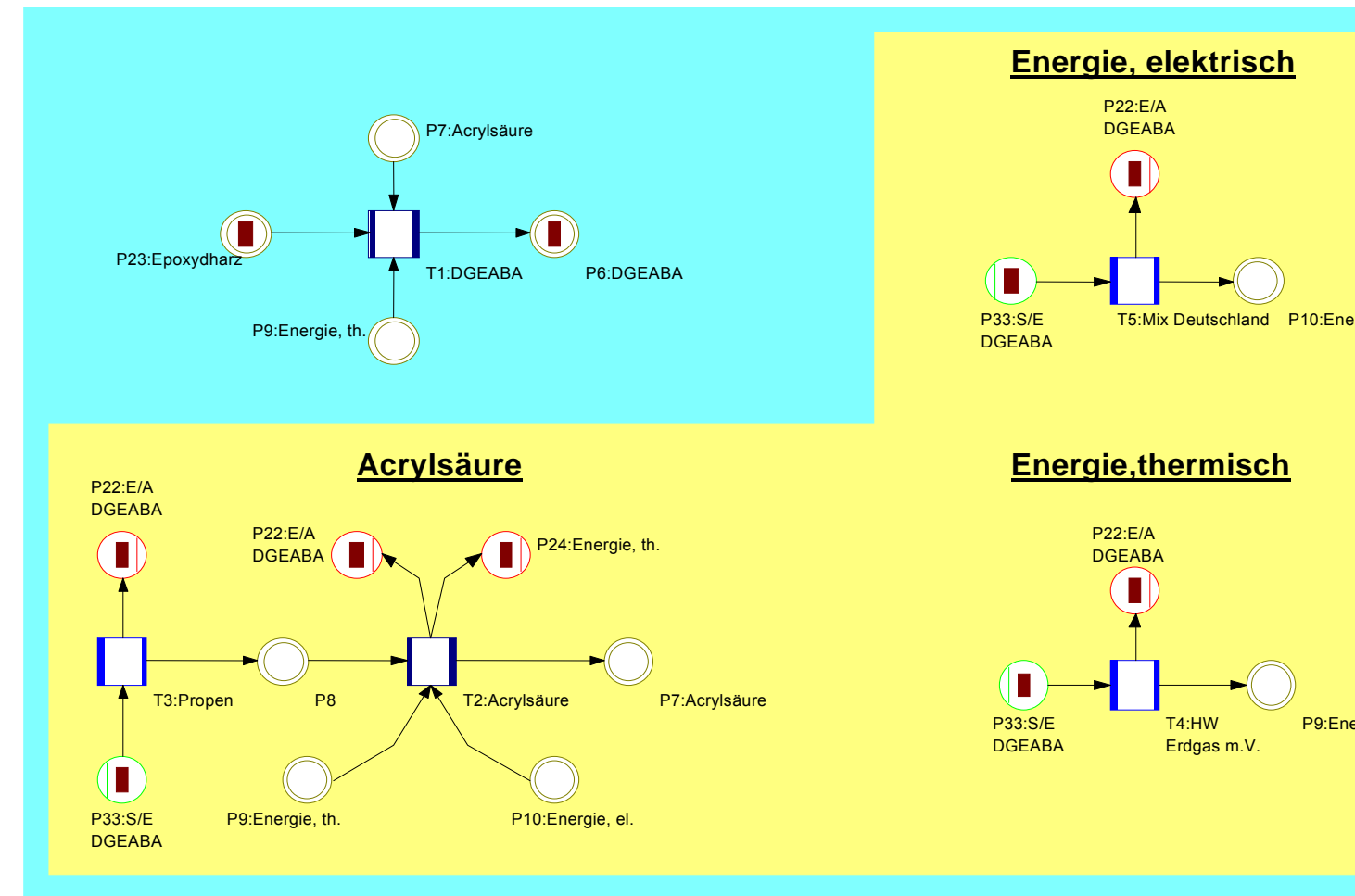


Abb. 15 Stoffstromnetz Herstellung Bisphenol-A-diglycidetheracrylat

4.2.3 Transportprozesse

Entsprechend der Produktion von epoxidiertem Leinöl fallen auch bei der Herstellung des petrochemischen Lackes Transporte an. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass die Transporte mehrheitlich auf der Strasse durchgeführt werden und der LKW-Transport deshalb der alleinige mit einzubeziehende Transportprozess ist. Die Transportentfernungen wurden vereinfachend jeweils mit 300 km angenommen. Der LKW-Transport soll mit Fahrzeugen durchgeführt werden, die eine Zuladung von 28 Tonnen haben. Die Auslastung des LKW wurde mit 50 % angenommen. Es wurde für jeden Transportschritt sowohl eine Hinfahrt als auch eine Rückfahrt bilanziert. Die Streckenanteile, die der LKW auf den unterschiedlichen Straßentypen zurücklegt betragen 51 % Autobahnen, 30 % Landstrasse und 19 % innerörtlicher Verkehr /13/.

4.3 Primär- und Sekundärenergieträger

In den verschiedenen Produktionsprozessen der Wertschöpfungskette werden sowohl für die Herstellung des auf dem nachwachsenden Rohstoff Leinöl basierenden Lackbindemittels als auch für den petrochemischen Lack verschiedene Energieträger benötigt.

4.3.1 Erdgas

Für die Bilanzierung der deutschen Erdgasversorgung wird ein Durchschnitt angesetzt. Der Durchschnitt setzt sich aus dem Importsplit aus Norwegen, den Niederlanden und der GUS sowie dem im Inland geförderten Erdgas zusammen. Der Bilanzraum geht vom Erdgas als Rohstoff in der Lagerstätte (RiL) bis hin zum geförderten und aufbereiteten Erdgas. Die deutsche Erdgasversorgung geht von einem Importanteil von 85 % aus. Dieser setzt sich zusammen aus 45 % GUS, 30 % Niederlande und 25 % Norwegen.

Heizwert (Erdgas RiL):	34.000 kJ/m ³
Dichte (Erdgas RiL):	0,84 kg/m ³
Heizwert (Erdgas):	35.084 kJ/kg
Dichte (Erdgas):	0,78 kg/m ³
Primärenergiefaktor:	1,07

Tab. 6 Kenngrößen Erdgas

Der Primärenergiefaktor gibt den Quotienten aus dem geförderten Erdgas (RiL) und dem daraus gewonnenen nutzbaren Erdgas, jeweils auf den Heizwert bezogen, an /30/.

4.3.2 Steinkohle

Bilanziert wird der Abbau, die Förderung und der Transport von in Deutschland verwendeter Steinkohle. Der Bilanzraum geht von der Steinkohle als Rohstoff in Lagerstätten (RiL) bis zur angelieferten Steinkohle am Kraftwerk oder am Industriebetrieb. Der Datensatz stellt einen Mischdatensatz aus den verschiedenen Importsteinkohlen aus Australien, den USA, Polen, der GUS und Südafrika sowie der einheimischen Steinkohle Anfang der 90er Jahre dar. Insgesamt werden ca. 15 % der in Deutschland verwendeten Steinkohle importiert. Die restlichen 85 % stammen aus deutscher Förderung. Der Steinkohlensplit setzt sich aus BRD 85 %, Australien/USA 8,25 %, GUS 1,5 %, Polen 1,5 % und Südafrika 3,75 % zusammen /30/.

4.3.3 Heizöl EL

Bilanziert wird die Förderung, der Transport und die Raffination des in Deutschland verwendeten Heizöls EL (Erdöl leicht) nach Energieverbrauch und den damit verbundenen Emissionen. Der Bilanzraum geht vom Erdöl in der Lagerstätte bis zum mittels Tankfahrzeugen transportierten Heizöl EL im Haushalt oder der Tankstelle (Transportentfernung 100 km).

Heizöl EL wird sowohl direkt importiert als auch aus importiertem Erdöl in heimischen Raffinerien hergestellt. Die Herkunft wird nach den Herstellern GUS, EU und OPEC unterschieden. In der Raffinerie wird das Erdöl gereinigt und über diverse Verfahren destillativ in verschiedene Fraktionen zerlegt, welche weiter zu den Produkten u.a. Benzin, Diesel, Heizöl EL, Heizöl S und Kerosin verarbeitet werden. Im Anschluss an die Raffinerie wird das Heizöl EL über nationale bzw. regionale Verteilungsstrukturen mittels Tankfahrzeugen zur Tankstelle gebracht.

Die Anteile der verschiedenen Erdölquellen entsprechen den Verhältnissen zu Beginn der 90er Jahre. Die Raffinerien werden entsprechend dem Standort nach GUS, OPEC und EU unterschieden. Dafür wurden verschiedene Modellraffinerien entwickelt. Für eine Raffinerie in der EU wird der Eigenbedarf an Prozesswärme mit 5,5 % bzw. an Strom mit 0,5 % angenommen. Die stofflichen Verluste der Raffinerie durch Tankverdunstung, Leckagen und Fackeln werden mit 0,5 % des Erdöleinsatzes angesetzt. Für Raffinerien der OPEC wird von einem Strombedarf von 0,45 % bzw. Prozesswärmebedarf von 10 % ausgegangen. Die stofflichen Verluste werden mit 5 % angesetzt. Die Modellraffinerie für die GUS geht von einem Strombezug von 1 %, einem Prozesswärmebedarf von 5 % sowie einem stofflichen Verlust von ebenfalls 5 % aus. Der Raffinerie-Prozess stellt eine Kuppelproduktion dar. Für die verschiedenen Produkte werden jeweils produktspezifische Gewichtungsfaktoren (Heizöl EL = 0,5) bzgl. des Raffinerieeigenbedarfs abgeschätzt.

Heizwert (Heizöl EL):	42610 kJ/kg
Primärenergiefaktor:	1,11

Tab. 7 Kenngrößen Heizöl EL

Der Primärenergiefaktor gibt das Verhältnis von gefördertem Erdöl (RiL) zu produziertem Heizöl EL bezogen auf den Heizwert an /30/.

4.3.4 Heizöl S

Bilanziert wird die Förderung, der Transport und die Raffination des in Deutschland verwendeten Heizöls S (schweres Heizöl) nach Energieverbrauch und den damit verbundenen Emissionen. Der Bilanzraum geht vom Erdöl in der Lagerstätte bis zum mittels Bahn transportierten Heizöl S im Industriebetrieb oder dem Kraftwerk (Transportentfernung 100 km). Heizöl S wird sowohl direkt importiert als auch aus importiertem Erdöl in heimischen Raffinerien hergestellt. Die Herkunft wird nach den Herstellern GUS, EU und OPEC unterschieden. In der Raffinerie wird das Erdöl gereinigt und über diverse Verfahren destillativ in verschiedene Fraktionen zerlegt, welche weiter zu den Produkten u.a. Benzin, Diesel, Heizöl EL, Heizöl S und Kerosin verarbeitet werden. Im Anschluss an die Raffinerie wird das Heizöl S über nationale bzw. regionale Verteilungsstrukturen mittels Bahn zum Kraftwerk oder dem Industriebetrieb gebracht.

Die Anteile der verschiedenen Erdölquellen entsprechen den Verhältnissen zu Beginn der 90er Jahre. Die Raffinerien werden entsprechend dem Standort nach GUS, OPEC und EU unterschieden. Dafür wurden verschiedene Modellraffinerien entwickelt. Für eine Raffinerie in der EU wird der Eigenbedarf an Prozesswärme mit 5,5 % bzw. an Strom mit 0,5 % angenommen. Die stofflichen Verluste der Raffinerie durch Tankverdunstung, Leckagen und Fackeln werden mit 0,5 % des Erdöleinsatzes angesetzt. Für Raffinerien der OPEC wird von einem Strombedarf von 0,45 % bzw. Prozesswärmebedarf von 10 % ausgegangen. Die stofflichen Verluste werden mit 5 % angesetzt. Die Modellraffinerie für die GUS geht von einem Strombezug von 1 %, einem Prozesswärmebedarf von 5 % sowie einem stofflichen Verlust von ebenfalls 5 % aus. Der Raffinerie-Prozess stellt eine Kuppelproduktion dar. Für die verschiedenen Produkte werden jeweils produktspezifische Gewichtungsfaktoren (Heizöl S = 1,0) bzgl. des Raffinerieeigenbedarfs abgeschätzt.

Heizwert (Heizöl S):	40.700 kJ/kg
Primärenergiefaktor:	1,15

Tab. 8 Kenngrößen Heizöl S

Der Primärenergiefaktor gibt das Verhältnis von gefördertem Erdöl (RiL) zu produziertem Heizöl S bezogen auf den Heizwert an /30/.

4.3.5 Dieselkraftstoff

Bilanziert wird die Förderung, der Transport und die Raffination des in Deutschland verwendeten Dieselkraftstoffes nach Energieverbrauch und den damit verbundenen Emissionen. Der Bilanzraum geht vom Erdöl in der Lagerstätte bis zum Diesel an der Tankstelle.

Diesel wird sowohl direkt importiert als auch aus importiertem Erdöl in heimischen Raffinerien hergestellt. Die Herkunft wird nach den Herstellern GUS, EU und OPEC unterschieden. In der Raffinerie wird das Erdöl gereinigt und über diverse Verfahren destillativ in verschiedene Fraktionen zerlegt, welche weiter zu den Produkten u.a. Benzin, Diesel, Heizöl EL, Heizöl S und Kerosin verarbeitet werden. Im Anschluss an die Raffinerie wird das Diesel über nationale bzw.

regionale Verteilungsstrukturen mittels Tankfahrzeugen zur Tankstelle gebracht (Transportentfernung 100 km).

Die Anteile der verschiedenen Erdölquellen entsprechen den Verhältnissen zu Beginn der 90er Jahre. Die Raffinerien werden entsprechend dem Standort nach GUS, OPEC und EU unterschieden. Dafür wurden verschiedene Modellraffinerien entwickelt. Für eine Raffinerie in der EU wird der Eigenbedarf an Prozesswärme mit 5,5 % bzw. an Strom mit 0,5 % angenommen. Die stofflichen Verluste der Raffinerie durch Tankverdunstung, Leckagen und Fackeln werden mit 0,5 % des Erdöleinsatzes angesetzt. Für Raffinerien der OPEC wird von einem Strombedarf von 0,45 % bzw. Prozesswärmebedarf von 10 % ausgegangen. Die stofflichen Verluste werden mit 5 % angesetzt. Die Modellraffinerie für die GUS geht von einem Strombezug von 1 %, einem Prozesswärmebedarf von 5 % sowie einem stofflichen Verlust von ebenfalls 5 % aus. Der Raffinerie-Prozess stellt eine Kuppelproduktion dar. Für die verschiedenen Produkte werden jeweils produktspezifische Gewichtungsfaktoren (Diesel = 0,5) bzgl. des Raffinerieeigenbedarfs abgeschätzt.

Heizwert (Diesel):	42.610 kJ/kg
Primärenergiefaktor:	1, 11

Tab. 9 Kenngrößen Dieselkraftstoff

Der Primärenergiefaktor gibt das Verhältnis von gefördertem Erdöl (RiL) zu produziertem Dieselkraftstoff bezogen auf den Heizwert an /30/.

4.3.6 Bunker C (Treibstoff für Hochseeschiffe)

Bunker C als Treibstoff für Hochseeschiffe wurde in dieser Arbeit entsprechend Heizöl S bewertet.

4.3.7 Energie, elektrisch

Die Bereitstellung von elektrischem Strom für die verschiedenen Prozesse erfolgt über den Deutschen Stromnetzverbund. Die Energieerzeugung erfolgt in Steinkohle-, Braunkohle-, Heizöl-, Gas-, Kern- und Wasserkraftwerken. In den Gaskraftwerken wird neben Erdgas auch Hochofen- und Kokereigas eingesetzt. Beim Transport von den Kraftwerken zum Verbraucher erfährt der Strom Umspann- und Leitungsverluste. Die Höhe dieser Verluste hängt vom Spannungsniveau des nachgefragten Stroms ab. Der Bilanzrahmen umfasst die Herstellung von Strom in Steinkohle-, Braunkohle-, Schweröl- und Gaskraftwerken, die Bereitstellung der jeweiligen Brennstoffe inklusive Förderung, Aufbereitung und Transport und den Stromtransport bis zum Abnehmer. Vorprozesse wie Brennstoffförderung und -aufbereitung, Herstellung von Kalkstein, Kalk und Ammoniak für die Emissionsminderungssysteme wurden in die Bilanzierung aufgenommen. Ebenso wurden die Transporte der Energieträger und Rohstoffe aus den Förderländern nach Europa in dieser Arbeit berücksichtigt. Die Bereitstellung der in der Raffinerie benötigten thermischen Energie erfolgt mit einem Erdgasheizkraftwerk.

Die einzelnen Energieträger tragen mit folgenden Anteilen zur Gesamtstromproduktion bei: Steinkohle 28 %, Braunkohle 26 %, Heizöl 2 %, Erdgas und weitere Gase 9.5 %, Kernenergie 30 % und Wasserkraft 4.5 %. Importe aus anderen Ländern werden nicht betrachtet. Die Energieerzeugung in Kern- und Wasserkraftwerken wird nicht näher betrachtet. Die Wirkungsgrade in diesen Kraftwerken betragen für Wasserkraft 80 % und für Kernenergie 30 %.

Die Verluste beim Stromtransport zum Abnehmer belaufen sich auf Hochspannungsniveau (mehr als 24 kV, Anteil 20 % der Gesamtstrommenge) auf 0.6 %. Auf Mittelspannungsniveau (zwischen 1 und 24 kV, Anteil 30 % der Gesamtstrommenge) gehen 1.8 % der Energie verloren. Der Teil des Stroms, der bis auf Niederspannung (unter 1 kV, Anteil 50 % der Gesamtstrommenge) transformiert wird, hat Verluste von 13.4 % /13/ /30/.

4.3.8 Energie, thermisch

Die Bereitstellung thermischer Energie für die verschiedenen Prozessschritte wurde in dieser Arbeit mit einem Erdgasheizkessel mit einer Leistung von 10 MW (thermische Leistung) inklusive der Vorketten aus Produktion und Transport der Energieträger und Hilfsstoffe bilanziert. Der Bilanzraum erstreckt sich vom Rohstoff in der Lagerstätte bis zur thermischen Energie sowie dem Transport der Reststoffe. Der Kessel stellt einen durchschnittlichen Industriekessel zur Bereitstellung von Prozess- und Fernwärme dar /13/ /30/.

5 Ergebnisse

Für den Vergleich des Herstellungsweges der beiden Lacke nach Ihrer Umweltauswirkung wurden vier Bewertungskategorien herangezogen. Es wurden sowohl die einzelnen Prozessabschnitte innerhalb eines Bilanzraumes gegeneinander als auch die beiden Produkte miteinander verglichen. Nach folgenden Kategorien wurde ausgewertet:

- ▶ Kumulierter Energieaufwand (KEA)
- ▶ Kohlendioxid-Emissionen (CO₂)
- ▶ Stickoxidemissionen (NO_x)
- ▶ Ressourcenverbrauch (Energieträger).

5.1 Kumulierter Energieaufwand KEA

Der Kumulierte Energieaufwand KEA gibt die Gesamtheit des primärenergetisch bewerteten Aufwandes an, der in Zusammenhang mit der Herstellung, Nutzung und Beseitigung eines ökonomischen Gutes entsteht bzw. diesem ursächlich zugewiesen werden kann.

5.1.1 Kumulierter Energieaufwand - Bilanzraum Leinölepoxid

Bilanziert wurden die unterschiedlichen Prozessbestandteile der Herstellung von epoxidiertem Leinöl. Die in der Sachbilanz gegliederten Werte für KEA aus KEA fossil, KEA Wasserkraft, KEA Kernenergie und KEA unspezifiziert wurden zu KEA gesamt zusammengefasst. Der Prozessschritt Transporte beinhaltet alle im Stoffstromnetz ausgewiesenen Transportschritte. Die Transporte von Düngemitteln wurden jedoch dem Bereich Düngemittel zugeordnet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Werte des Szenarios „zentrale Verarbeitung“ und die des Szenarios „dezentrale Verarbeitung“ nebeneinander gestellt (Tab. 10).

KEA ELO Zentral/Dezentral		
	ELO Zentral KEA in GJ	ELO Dezentral KEA in GJ
Bearbeitung	2,15	2,62
Düngemittel	4,94	6,01
Ölgewinnung	3,81	2,75
Epoxidierung	7,26	7,26
Transporte	0,77	0,87
Gesamt	18,93	19,50

Tab. 10 KEA – Bilanzraum Leinölepoxid

In der graphischen Darstellung ergibt sich für die beiden Szenarien folgendes Bild (Abb. 16):

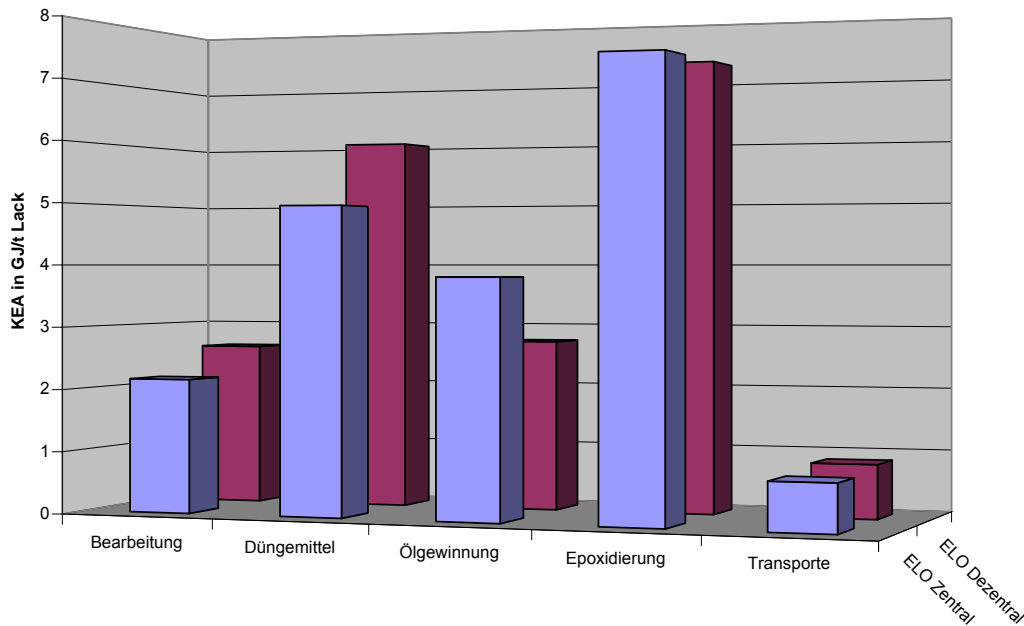


Abb. 16 KEA – Bilanzraum Leinölepoxid

Wie ersichtlich ist, liegen die Werte des Kumulierten Energieaufwands bei der Bearbeitung und beim Prozessabschnitt Düngemittel im Szenario „dezentrale Verarbeitung“ leicht über den Werten der „Zentralen Verarbeitung“. Diese Unterschiede werden durch die Art der Ölgewinnung hervorgerufen. Die Ölgewinnung verläuft bei der „dezentralen Verarbeitung“ ohne einen Extraktionsschritt. Bei einem Entölungsgrad von 81 % verbleiben damit pro Tonne Saat rund 76 kg Öl im Leinkuchen. Es muss somit mehr Saat angebaut werden, um die zur Weiterverarbeitung benötigten Mengen Rohleinöl zu erzeugen, somit wird mehr Energie benötigt.

Ein höherer Energieaufwand bei der zentralen Ölgewinnung lässt sich über die Tatsache erklären, dass hier eine Extraktion durchgeführt wird für die thermische Energie benötigt wird. Der Schritt der Extraktion fehlt beim Szenario „dezentrale Verarbeitung“.

Auch bei den Transportprozessen gibt es Unterschiede im Energieaufwand. Diese lassen sich dadurch erklären, dass der angenommene Transportanteil der Binnenschifffahrt /18/ bei der Weiterverarbeitung der Saat in einer zentral gelegenen Ölmühle sehr hoch ist, während bei einer dezentral gelegenen Ölmühle das dort gewonnene Leinöl über die Straße zur Weiterverarbeitung befördert wird.

5.1.2 Kumulierter Energieaufwand - Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel

Entsprechend der Bearbeitung des Bilanzraumes Leinölepoxyd wurden auch hier die unterschiedlichen Arten des Kumulierten Energieaufwands zu KEA gesamt zusammengefasst (Tab. 11)(Abb. 17). Die im Prozessabschnitt Transporte zusammengefassten Transportschritte entsprechen den im Stoffstromnetz ausgewiesenen Beförderungsprozessen. Die Prozessabschnitte Tripropylenglykoldiacrylat und Bisphenol-A-diglycidetheracrylat beinhalten bereits die Energiegutschrift aus der Produktion Acrylsäure.

KEA Gesamt petrochemischer Rohstoff	
	KEA in GJ
Propylenoxid	123,15
Tripropylenglycol	31,41
Tripropylenglykoldiacrylat	8,25
Epoxydharz	47,14
Bisphenol-A-diglycidetheracrylat	5,74
Transporte	1,14
Gesamt	216,83

Tab. 11 KEA – Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel

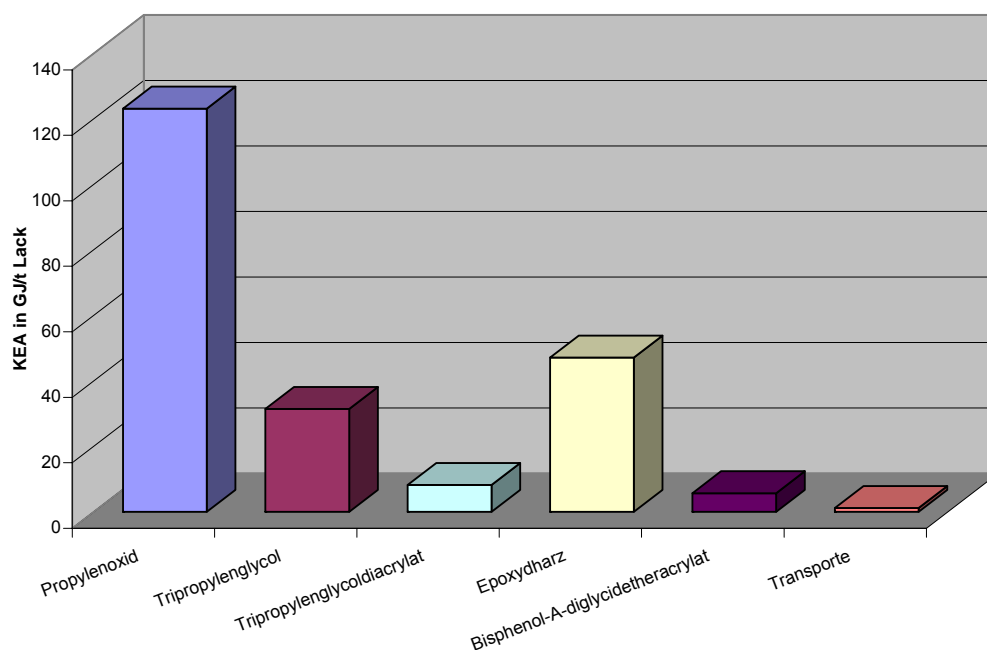


Abb. 17 KEA – Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel

Der Energieaufwand für die Produktion von Tripropylenglykoldiacrylat wird bestimmt durch die Herstellung von Propylenoxid. Auch die gesamte Energieaufwendung zur Produktion von einer Tonne des verarbeitungsfähigen Lackes wird durch die hohen KEA Werte der Propylenoxidproduktion dominiert. Es sind vor allem die Prozesse der Gewinnung der Vorprodukte Propen und Chlor für die sehr hohe Energiemengen bereitgestellt werden müssen. Zur Veranschaulichung

wurden die Werte des Kumulierten Energieaufwandes der PO-Produktion nebeneinander gestellt (Abb. 18).

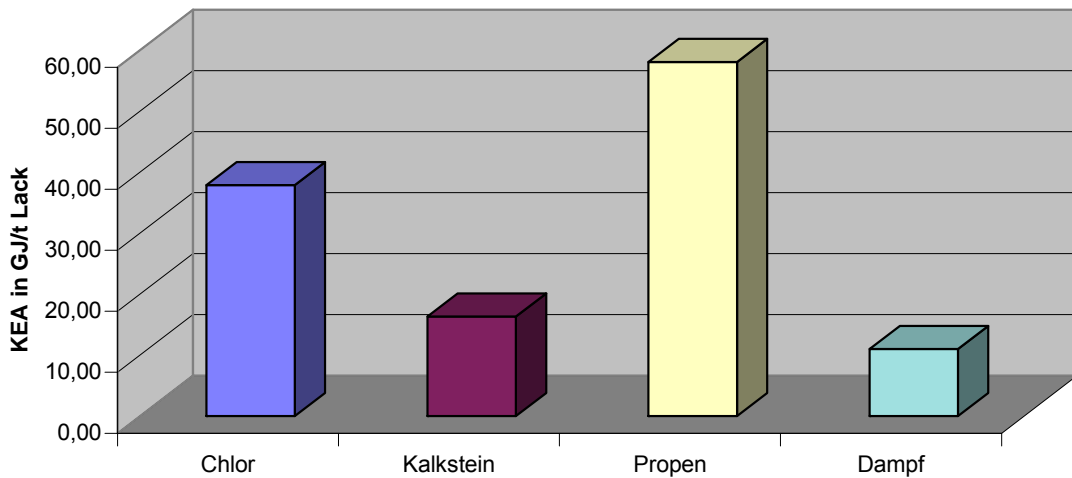


Abb. 18 KEA - Produktion Propylenoxid

Auch die Produktion von Tripropylenglykol weist einen hohen Energiebedarf aus. Dies ist auf den großen Überschuss Wasser zurückzuführen. Es werden große Energiemengen benötigt, um dieses Wasser in die Dampfphase zu überführen und den für die Reaktion benötigten Druck bereitzustellen.

Mit rund 8 GJ ist die Herstellung von TPGDA ein Prozessabschnitt, der im Vergleich zur für die Lackproduktion benötigten Gesamtenergie wenig Energie verzehrt. Unter anderem entsteht dieser Wert durch eine Gutschrift, die aus der Produktion der Acrylsäure herrührt. Dort werden pro Tonne Acrylsäure 18,8 GJ thermische Energie gutgeschrieben, die an andere Abnehmer weitergeleitet wird und so die Einsparung von Primärenergieträgern ermöglicht.

DGEBA wird über mehrere Syntheschritte aufgebaut, die alle im Prozessabschnitt Epoxidharz zusammengefasst sind. Neben der Propylenoxidproduktion ist dies ein weiterer energieintensiver Arbeitsschritt.

Die Produktion von DGEABA aus dem Epoxidharz erfolgt unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die Herstellung von TPGDA. Auch hier kommt Acrylsäure zum Einsatz und die bei der Acrylsäureherstellung entstehende thermische Energie kann dem Prozess gutgeschrieben werden. Diese Gutschrift führt zu einem geringen Energieverbrauch des Teilprozesses im Vergleich zur, für die Herstellung des Lackbindemittels verbrauchten, Gesamtenergie.

Transportprozesse sind offensichtlich eine für den Kumulierten Energieaufwand des petrochemisch hergestellten Lackes nicht ins Gewicht fallende Größe. Gleichwohl tragen sie zu einem hohen Gesamtenergieverbrauch bei.

5.1.3 Kumulierter Energieaufwand - Vergleich der Bilanzräume

In der abschließenden Bewertung des Kumulierten Energieverbrauchs wurden die verschiedenen Bilanzräume einander gegenübergestellt (Tab. 12). Hierbei zeigen sich für den auf Basis petrochemischer Rohstoffe hergestellten Lack wesentlich höhere KEA Werte als für ELO.

KEA gesamt der Bilanzräume	
Bilanzraum	KEA in GJ
petrochemisch	216,83
nachwachsend zentrale Verarbeitung	18,93
nachwachsend dezentrale Verarbeitung	19,50

Tab. 12 KEA - Vergleich der Bilanzräume

In der graphischen Darstellung (Abb. 19) werden die Unterschiede des Energieverbrauchs in den Bilanzräumen noch deutlicher hervorgehoben:

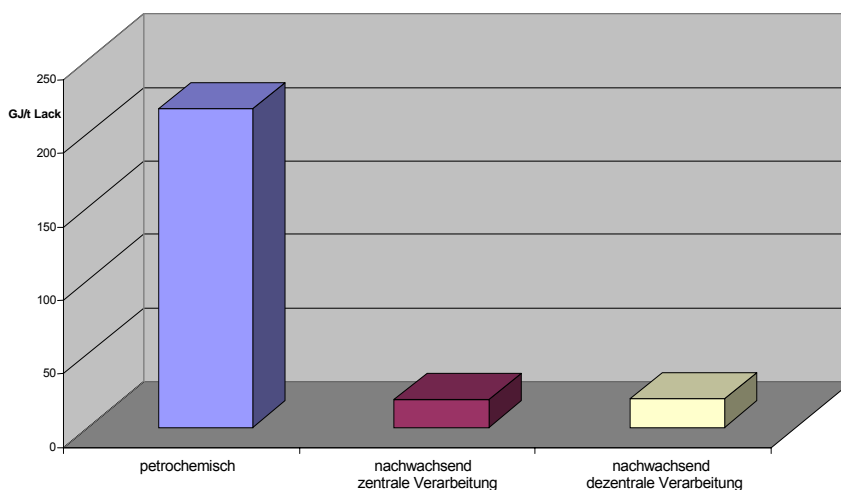


Abb. 19 KEA - Vergleich der Bilanzräume

5.2 Kohlendioxid-Emissionen

Nach der Auswertung der Sachbilanz bezüglich des Kumulierten Energieaufwands wurde die Kategorie CO₂-Emissionen ausgewertet. Als Stoff mit Beitrag zum Treibhauseffekt ist CO₂ als wichtige Größe anzusehen.

5.2.1 Kohlendioxid-Emissionen - Bilanzraum Leinölepoxid

Im Bilanzraum nachwachsender Rohstoff ist der Energieverbrauch überwiegend an die Verbrennung fossiler Energieträger gekoppelt. So wird Dieselkraftstoff für den Betrieb der Bearbeitungsmaschinen und für LKW aus Rohöl hergestellt. Thermische Energie für die verschiedenen Prozesse wurde in dieser Arbeit mit erdgasbetriebenen Heizwerken bilanziert. Es verwundert deshalb nicht, dass die Verteilung der CO₂-Emissionen der Verteilung des Kumulierten Energieaufwandes folgt (Tab. 13).

CO ₂ ELO Zentral/Dezentral		
	ELO Zentral CO ₂ in kg	ELO Dezentral CO ₂ in kg
Bearbeitung	160,43	195,11
Düngemittel	300,29	365,18
Ölgewinnung	224,65	172,85
Epoxidierung	426,56	426,56
Transporte	57,10	64,50
Gesamt	1169,03	1224,20

Tab. 13 Kohlendioxid-Emissionen – Bilanzraum Leinölepoxid

In der graphischen Auswertung (Abb. 20) zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der Auswertung des Kumulierten Energieaufwandes (5.1.1). Im Bereich der Bearbeitung, der Düngemittelherstellung/ Düngemitteltransport und der gesamten Transportprozesse schneidet die zentrale Ölgewinnung besser ab. Vorteile gibt es auf Seiten der dezentralen Verarbeitung aus bereits genannten Gründen beim Prozessabschnitt der Ölgewinnung.

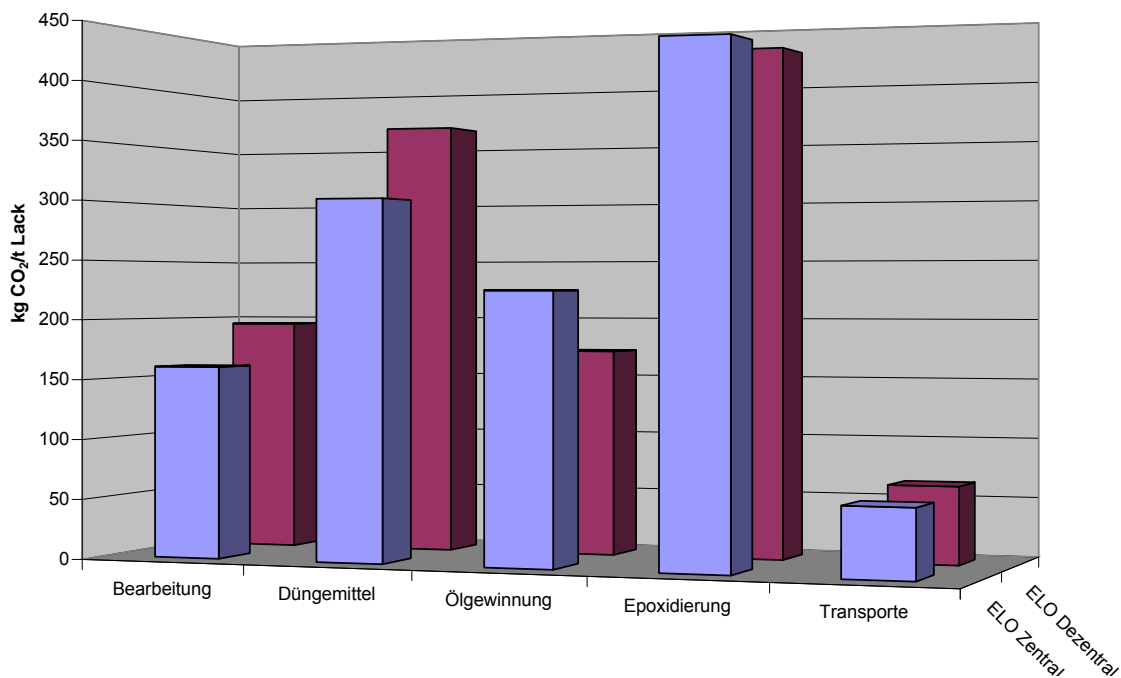


Abb. 20 Kohlendioxid-Emissionen – Bilanzraum Leinölepoxid

5.2.2 Kohlendioxid-Emissionen - Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel

Auch bei der Herstellung des petrochemischen Rohstoffs werden mehrheitlich Primärenergie-träger für die Bereitstellung von Prozessenergie genutzt. Aus diesem Grund folgen auch hier die CO₂-Emissionen dem Kumulierten Energieaufwand. Die Kohlendioxidwerte im Prozessabschnitt TPGDA und DGEABA sind bereits mit einer CO₂-Gutschrift versehen (Tab. 14) (Abb. 21) Diese resultiert aus der Vorkette der Acrylsäureproduktion. Die dort in einer exothermen Reaktion entstehende thermische Energie wird an weitere Verbraucher abgegeben. Dadurch substituiert sie Energie, die ansonsten durch die Verbrennung fossiler Energieträger bereitgestellt werden müsste. Die CO₂-Lasten, die aus dieser Verbrennung resultieren würden, wurden den Prozes-sen gutgeschrieben.

CO ₂ petrochemischer Rohstoff	
	CO ₂ in kg
Propylenoxid	5547,57
Tripropylenglycol	1698,54
Tripropylenglycoldiacrylat	251,25
Epoxydharz	2072,56
Bisphenol-A-diglycidetheracrylat	175,10
Transporte	84,75
Gesamt	9829,78

Tab. 14 Kohlendioxid-Emissionen - Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel

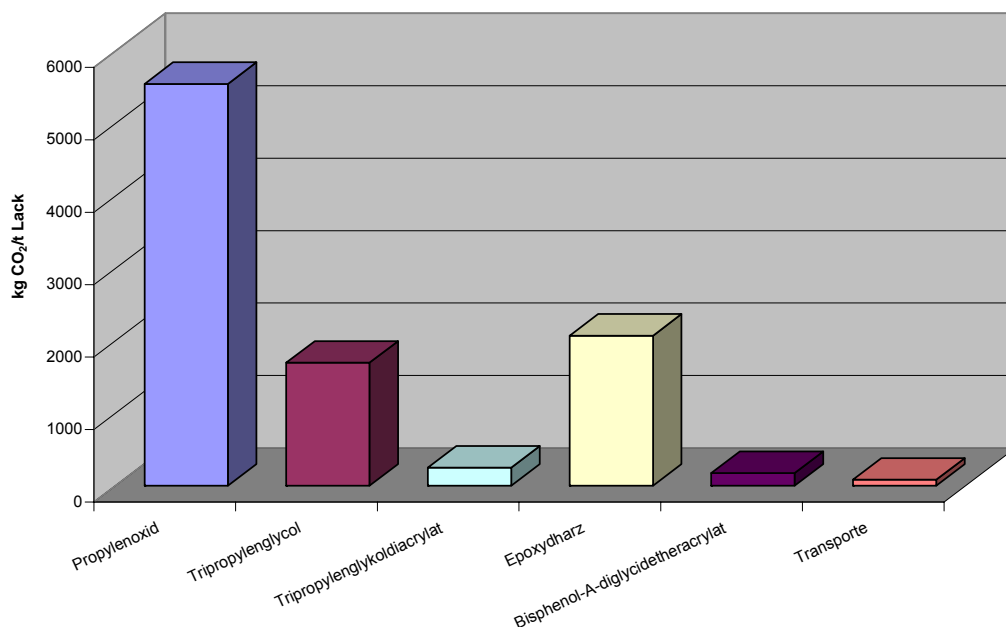


Abb. 21 Kohlendioxid-Emissionen – Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel

5.2.3 Kohlendioxid-Emissionen - Vergleich der Bilanzräume

Wie bereits in den einzelnen Bilanzräumen beschrieben, hängen die CO₂-Emissionen unmittelbar mit dem Energieverbrauch zusammen, wenn nicht ein hoher Anteil an regenerativer Energie bzw. Kernenergie in einzelne Prozesse einfließt oder Gutschriften gewährt werden können. Dies wird im Vergleich der Kohlendioxid-Emissionen der Bilanzräume deutlich (Tab. 15) (Abb. 22). So kommt es bei der Herstellung des aus petrochemischen Grundstoffen aufgebauten Lackes zu weitaus höheren Emissionen als bei der Produktion von Leinölepoxid.

CO ₂ Emissionen der Bilanzräume	
Bilanzraum	CO ₂ in kg
petrochemisch	9829,78
nachwachsend zentrale Verarbeitung	1169,03
nachwachsend dezentrale Verarbeitung	1224,20

Tab. 15 Kohlendioxid-Emissionen – Vergleich der Bilanzräume

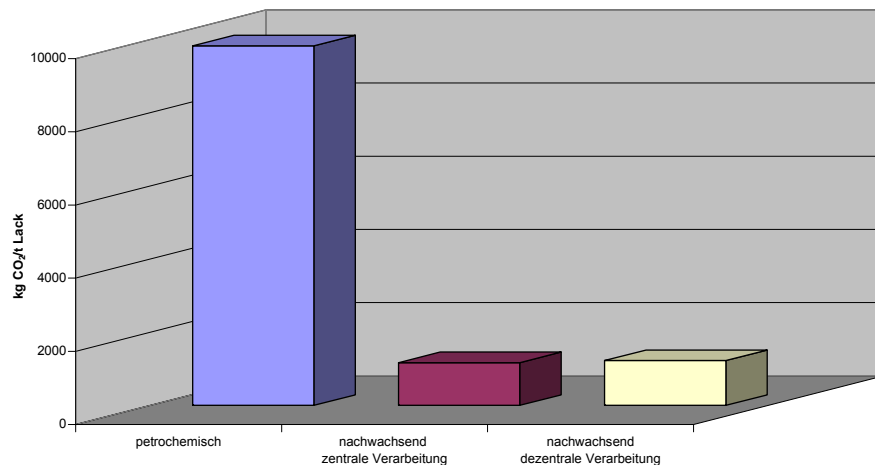


Abb. 22 Kohlendioxid-Emissionen – Vergleich der Bilanzräume

Zurückzuführen sind diese hohen CO₂-Emissionen auf den hohen Energieeinsatz der Produktion des petrochemisch hergestellten Lackes.

5.3 Stickoxidemissionen (NO_x)

Stickoxidemissionen wurden in der vorliegenden Arbeit ausgewertet, um die NO_x-Lasten der verschiedenen Verbrennungsprozesse zu begutachten. Für den Bilanzraum Leinölepoxid ist zusätzlich eine Begutachtung der NO_x-Emissionen aus der Düngemittelproduktion und der Verwendung der Düngemittel auf dem Feld interessant.

5.3.1 Stickoxidemissionen - Bilanzraum Leinölepoxid

Generell liegen die NO_x-Emissionen auf einem vergleichsweise niedrigem Niveau. Stickoxidlasten aus den Prozessabschnitten Bearbeitung, Ölgewinnung, Epoxidierung und Transporte stammen überwiegend aus der Verbrennung fossiler Energieträger. Aus diesem Grund zeigt sich in der Grafik ein mit den Kohlendioxid-Emissionen relativ vergleichbares Bild. Einen Unterschied gibt es nur bei den Transportprozessen. Dort verschiebt sich der Vorteil zugunsten der dezentralen Ölgewinnung. Dies lässt sich wohl auf die Nutzung unterschiedlicher Transportmittel zurückführen lässt (Tab. 16).

NO _x ELO Zentral/Dezentral		
	ELO Zentral NO _x in kg	ELO Dezentral NO _x in kg
Bearbeitung	1,32	1,60
Düngemittel	1,02	1,24
Ölgewinnung	0,20	0,18
Epoxidierung	0,32	0,32
Transporte	0,66	0,61
Gesamt	3,51	3,94

Tab. 16 NO_x Emissionen – Bilanzraum Leinölepoxid

In der graphischen Darstellung zeigt sich folgendes Bild (Abb. 23):

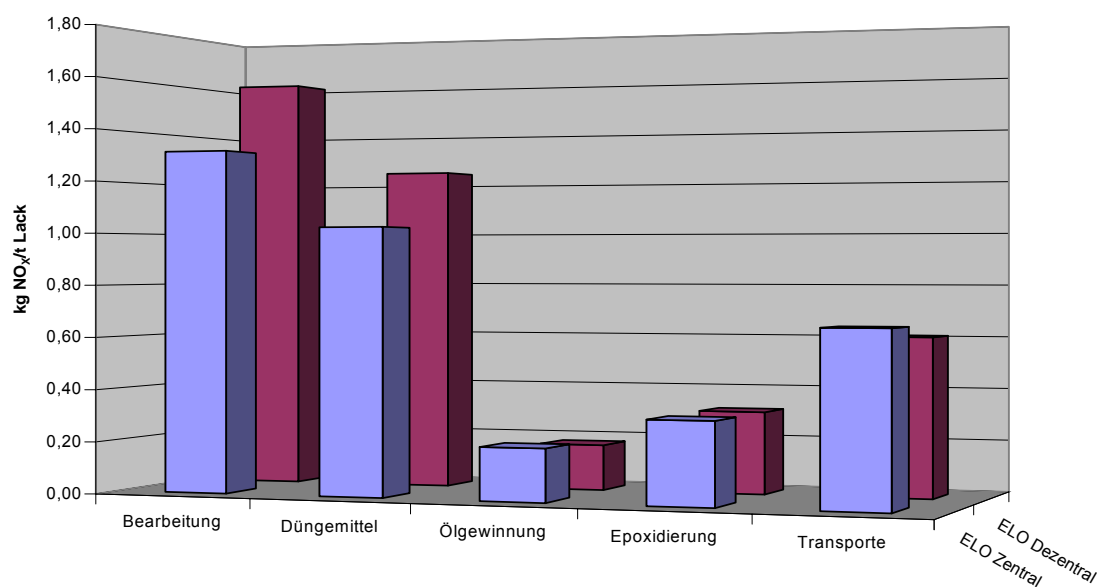


Abb. 23 NO_x Emissionen – Bilanzraum Leinölepoxid

Der Prozessabschnitt Düngemittelproduktion/ -transport verdient bei der Auswertung eine besondere Begutachtung, da eine erhöhte NO_x -Emission bei der Produktion von Stickstoffdünger vermutet werden kann. Exemplarisch soll nun die Verteilung der NO_x -Emissionen des Prozessabschnittes Düngemittel aus dem Szenario „Zentrale Verarbeitung“ dargestellt werden (Abb. 24).

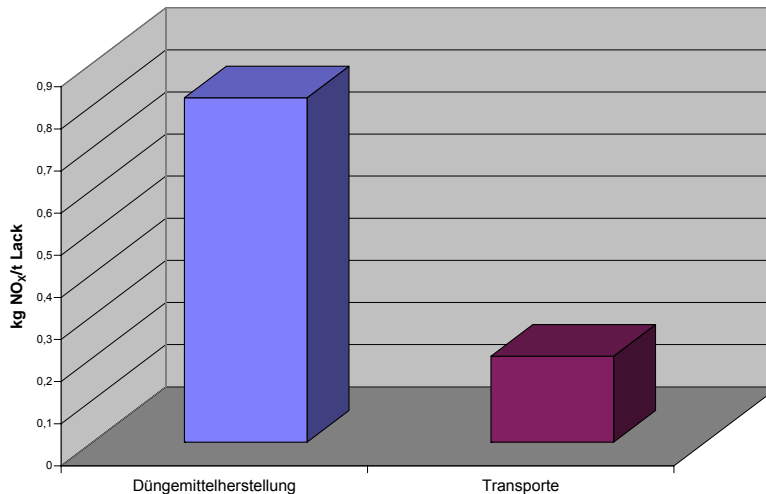


Abb. 24 NO_x Emissionen – Produktion/Transport Düngemittel

Aus der Grafik ist ersichtlich, dass der größere Anteil der Stickoxidemissionen im Bereich der Düngemittelherstellung frei wird. Eine Aussage darüber, ob die Emissionen durch undichte Stellen im Produktionsprozess frei werden oder aber durch die Verbrennung fossiler Energieträger generiert werden, ist aufgrund der Datenlage nicht möglich. Da allerdings ein großer Teil

der gesamten Stickoxidemissionen der Herstellung Leinölepoxid aus dem Bereich der Düngemittel stammt, ist eine sinnvolle und kontrollierte Nährstoffzufuhr beim Leinanbau wünschenswert. Auch im Hinblick auf die Entstehung des treibhauswirksamen Lachgases (N_2O) durch mikrobiellen Abbau von Stickstoffdünger, sollte der Einsatz von Dünger auf ein gerade notwendiges Maß reduziert werden.

5.3.2 Stickoxidemissionen - Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel

Wie bereits bei den ausgewerteten Kategorien „Kumulierter Energieaufwand“ (5.1.2) und „Kohlendioxid-Emissionen“ (5.2.2) beobachtet, liegen auch die Probleme der Stickoxid-Emissionen des Bilanzraumes petrochemisches Lackbindemittel mehrheitlich bei der Produktion des Propylenoxids und bei der Herstellung des Epoxidharzes. Auch im Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel kann davon ausgegangen werden, dass NO_x überwiegend aus der Verbrennung fossiler Energieträger stammt (Tab. 17) (Abb. 25).

NO _x petrochemischer Rohstoff	
Prozessschritt	NO _x in kg
Propylenoxid	19,43
Tripropylenglycol	1,16
Tripropylenglycoldiacrylat	1,11
Epoxidharz	12,29
Bisphenol-A-diglycidetheracrylat	0,77
Transporte	0,80
Gesamt	35,57

Tab. 17 NO_x Emissionen – Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel

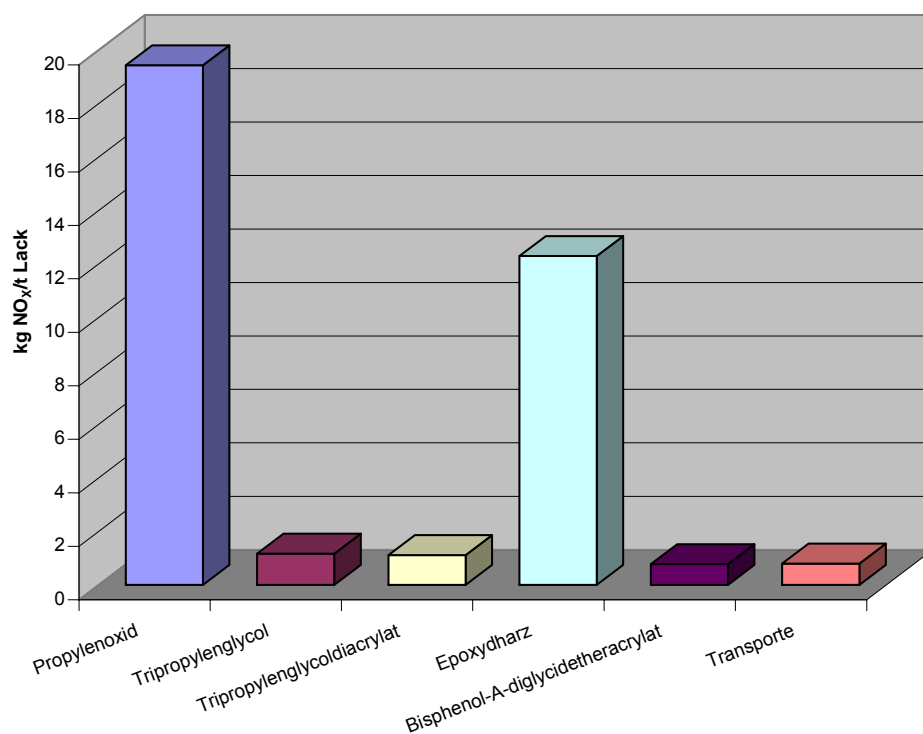


Abb. 25 NO_x Emissionen - Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel

5.3.3 Stickoxidemissionen - Vergleich der Bilanzräume

Im Vergleich der beiden Bilanzräume nach den Stickoxidemissionen zeigt der petrochemisch hergestellte Lack gegenüber Leinölepoxid höhere Stickoxidemissionen (Tab. 18) (Abb. 26).

NO _x Emissionen der Bilanzräume	
Bilanzraum	NO _x in kg
petrochemisch	35,57
nachwachsend zentrale Verarbeitung	3,51
nachwachsend dezentrale Verarbeitung	3,94

Tab. 18 NO_x Emissionen – Vergleich der Bilanzräume

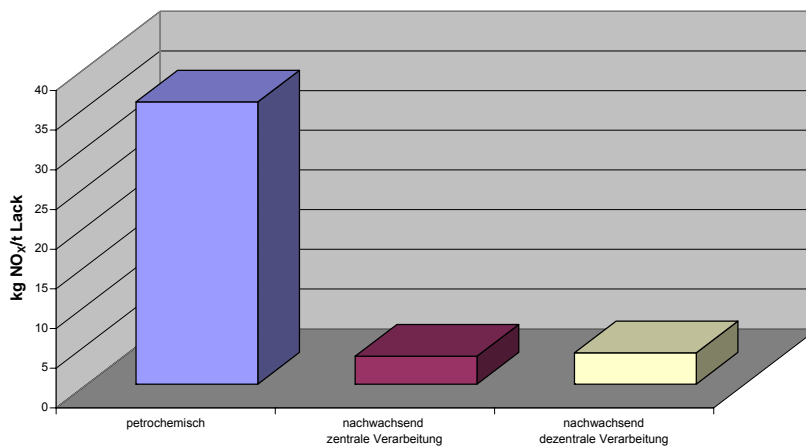


Abb. 26 NO_x Emissionen – Vergleich der Bilanzräume

5.4 Ressourcenverbrauch (Verbrauch Primärenergieträger)

Der Vorrat fossiler Energieträger ist endlich und im Sinne einer nachhaltigen Wirtschaft muss die Entnahme von Erdöl, Ergas und festen fossilen Brennstoffen begrenzt sein. Ausgewertet wurde der Verbrauch an Primärenergieträgern in der vorliegenden Arbeit, um mögliche Unterschiede der beiden Herstellverfahren im Ressourcenverbrauch aufzuzeigen.

5.4.1 Ressourcenverbrauch - Bilanzraum Leinölepoxid

Im Bilanzraum Leinölepoxid wird Energie überwiegend durch Verbrennen fossiler Energieträger bereitgestellt. Weiterhin ist der Energieträger Erdöl Rohstoff für den in den Prozessabschnitten Transport und Bearbeitung notwendigen Dieselkraftstoff. Dem Muster des ausgewerteten Kohlendioxidverbrauchs folgend, ist der Ressourcenverbrauch im Szenario „Dezentrale Verarbeitung“ leicht höher als im Szenario „zentrale Verarbeitung“. Für die einzelnen Energieträger ergeben sich damit folgende Werte (Tab. 19) (Abb. 27):

	ELO Zentral Erdöl in kg	ELO Dezentral Erdöl in kg	ELO Zentral Erdgas in kg	ELO Dezentral Erdgas in kg	ELO Zentral Steinkohle in kg	ELO Dezentral Steinkohle in kg	B
Bearbeitung	53,84	65,47	0,00	0,00	0,00	0,00	
Düngemittel	27,35	33,26	75,51	91,83	11,43	13,90	
Ölgewinnung	9,81	11,40	50,49	8,45	16,22	23,00	
Epoxidierung	53,13	53,13	52,78	52,78	29,04	29,04	
Transporte	19,15	21,63	0,00	0,00	0,00	0,00	
Gesamt	163,28	184,90	178,78	153,06	56,70	65,94	

Tab. 19 Ressourcenverbrauch – Bilanzraum Leinölepoxid

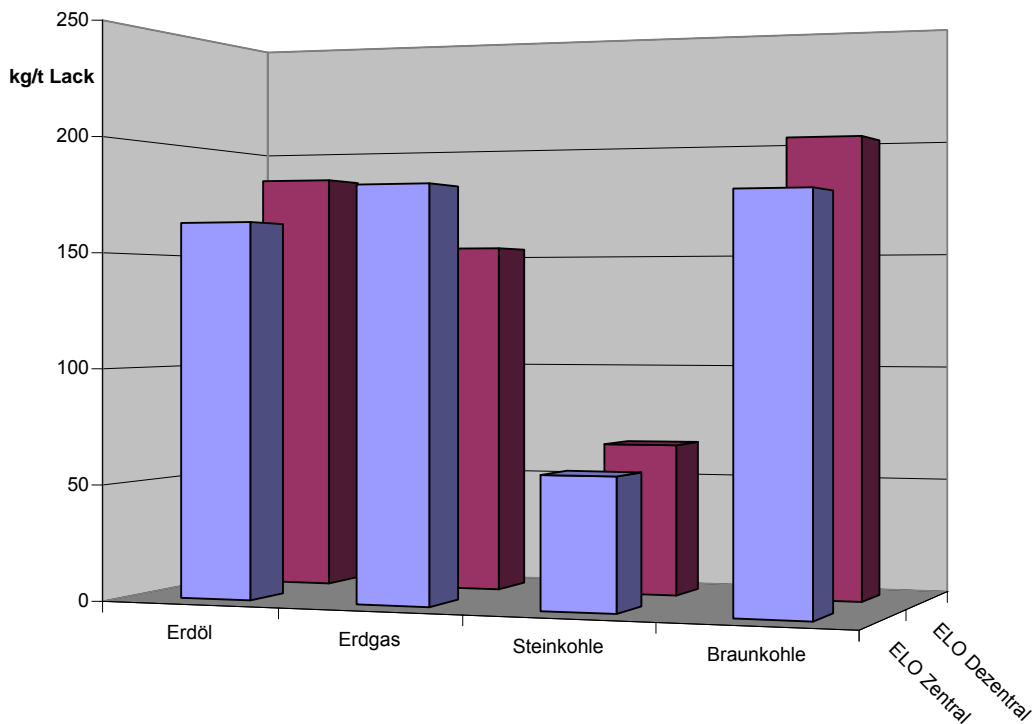


Abb. 27 Ressourcenverbrauch – Bilanzraum Leinölepoxid

Der höhere Erdölverbrauch des Szenarios „dezentrale Bearbeitung“ hängt mit dem in (5.1.1) beschriebenen Umständen zusammen. Höhere Verluste an Rohleinöl aufgrund eines fehlenden Extraktionsschrittes bedingen eine größere Menge Leinsaat und damit ein mehr an Bearbeitung und Verbrauch von Dieselkraftstoff. Im Prozessabschnitt Ölgewinnung ist der Anteil an Erdgas für die zentrale Verarbeitung höher als für die dezentrale Ölmühle. Dieser höhere Verbrauch steht im Zusammenhang mit dem Einsatz von Erdgas für die Erzeugung thermischer Energie. Die Unterschiede der beiden Szenarien im Verbrauch von festen fossilen Brennstoffen lässt sich mit dem unterschiedlichen Verbrauch an elektrischer Energie erklären für dessen Herstellung Kohle in Kraftwerken verbrannt wird.

5.4.2 Ressourcenverbrauch - Bilanzraum “petrochemisches Lackbindemittel”

Neben den für die Bereitstellung von thermischer bzw. elektrischer Energie benötigten Energieträgern werden fossile Energieträger auch als Rohstoff für den Lack benötigt. Alleine dadurch ist im Vergleich mit dem Bilanzraum Leinölepoxid ein höherer Verbrauch dieser Rohstoffe gegeben. In (Tab. 20) ist der Verbrauch der unterschiedlichen Primärenergieträger aufgelistet. Auf eine grafische Darstellung wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Ressourcenverbrauch petrochemischer Rohstoff Primärenergieträger				
Prozessschritt	Erdöl in kg	Erdgas in kg	Steinkohle in kg	Braunkohle in kg
Propylenoxid	918,82	822,97	735,80	19,93712805
Tripropylenglycol	0,04	773,73	1,03	3,005246303
Tripropylenglycoldiacrylat	111,86	32,43	19,77	50,21072648
Epoxydharz	238,87	597,18	133,49	87,820375
Bisphenol-A-diglycidetheracrylat	77,66	22,82	13,72	34,85757519
Transporte	28,42	0,00	0,00	0
Gesamt	1375,67	2249,13	903,81	195,831051
Summe Primärenergieträger				4724,44

Tab. 20 Ressourcenverbrauch – Bilanzraum petrochemisches Lackbindemittel

Die in (Tab. 20) aufgeführten Werte für den Verbrauch an Erdgas beinhalten bereits die aus der Acrylsäureproduktion stammenden Gutschriften. Dazu wurde die Menge an Erdgas ermittelt, die zur Bereitstellung der gutgeschriebenen thermischen Energie benötigt wird.

5.4.3 Ressourcenverbrauch - Vergleich der Bilanzräume

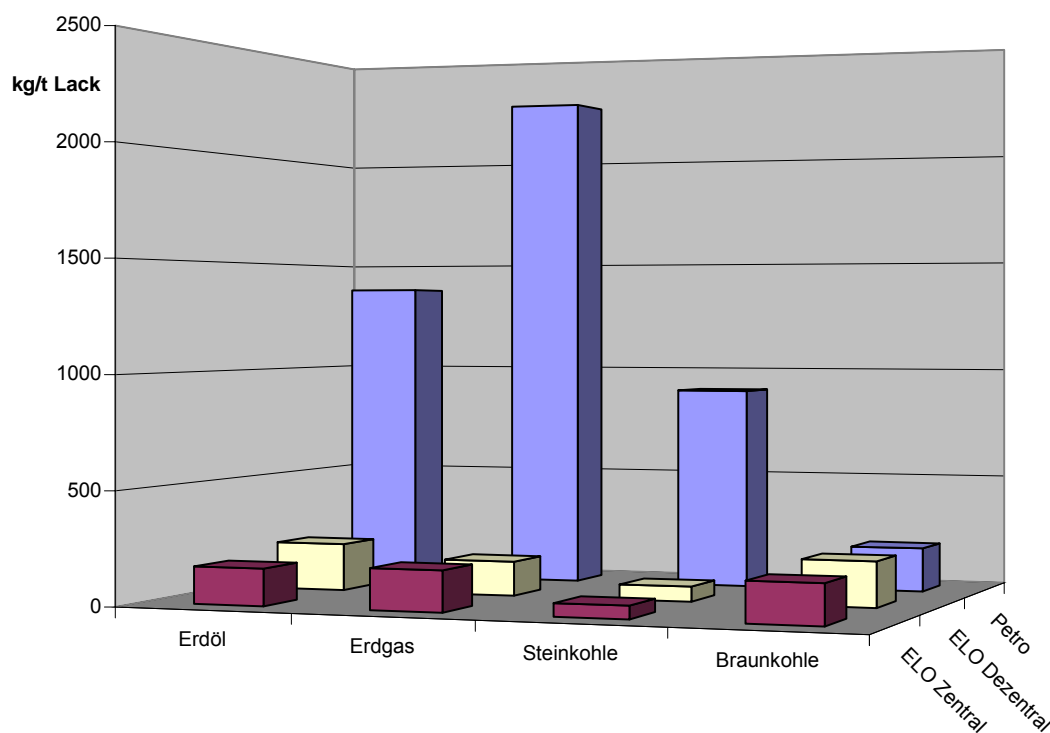


Abb. 28 Ressourcenverbrauch - Vergleich der Bilanzräume

Der Ressourcenverbrauch des Bilanzraumes petrochemisches Lackbindemittel (Tab. 21) ist weitaus größer als der Verbrauch von Primärenergieträgern bei der Herstellung von Leinölepoxyd. Erdgas nimmt unter den verschiedenen Primärenergieträgern den ersten Platz ein. Dies lässt sich auf den Einsatz von Erdgas zur Bereitstellung thermischer Prozessenergie erklären.

An zweiter Stelle der verbrauchten Energieträger steht Erdöl, das mehrheitlich als Rohstoff für die Lackherstellung und für Dieselkraftstoffe verwendet wird. Steinkohle und Braunkohle werden überwiegend für die Herstellung von elektrischem Strom benötigt.

Ressourcenverbrauch der Bilanzräume	
Bilanzraum	kg
petrochemisch	4724,44
Leinölepoxid zentrale Verarbeitung	573,43
Leinölepoxid dezentrale Verarbeitung	629,20

Tab. 21 Gesamt-Ressourcenverbrauch - Vergleich der Bilanzräume

Die Bilanzräume im graphischen Vergleich (Abb. 28):

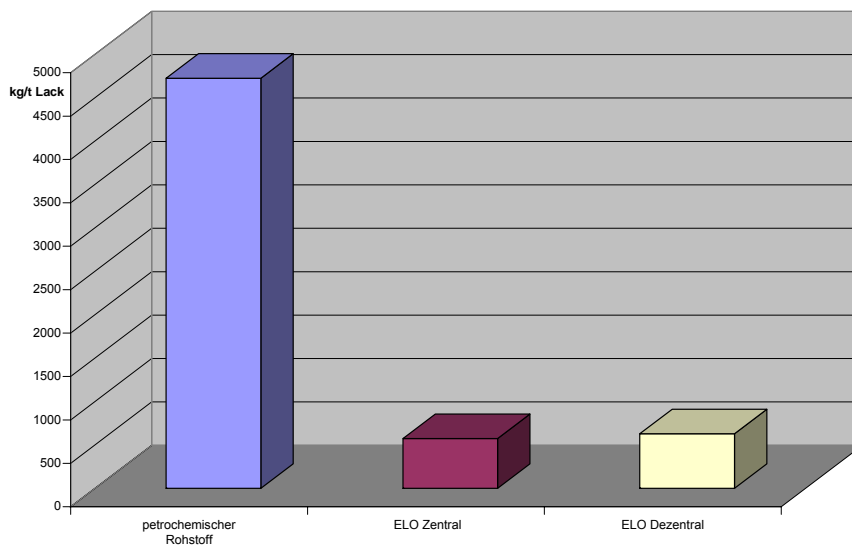


Abb. 29 Gesamt-Ressourcenverbrauch – Vergleich der Bilanzräume

6 Diskussion

Anhand der Ergebnisse lässt sich ableiten, dass unter den gegebenen Randbedingungen und den ausgewerteten Kategorien der Einsatz von Leinölepoxid als UV-härtbarer Lack sinnvoll ist.

Die Ergebnisse sind jedoch nicht als absolut und endgültig anzusehen. Im vorliegenden Projekt wurden, wie in der Bilanzierung üblich, auf Literaturdaten und Angaben von Herstellern zurückgegriffen und eigene Berechnungen und Schätzungen in die Sachbilanz aufgenommen. Aufgrund dieser Methodik ist ein größerer Fehlerbereich der Ergebnisse möglich. Mit sich ändernden Randbedingungen ist ebenfalls eine Änderung der Ergebnisse wahrscheinlich. So könnten Neuerungen im Syntheseweg des petrochemischen Lackbindemittels starke Verbesserungen der Werte dieses Bilanzraumes mit sich bringen. Schon die Substitution der Propylenoxidproduktion durch ein weniger energie- und stoffintensives Verfahren könnte die Umweltlast des petrochemischen Lackbindemittels deutlich senken. Auch die Nutzung der Abwärme von Prozessabschnitten an einem Verbundstandort, hätte eine Reduktion der Emissionen und des Ressourcenverbrauches zur Folge.

Unter den gegebenen Bedingungen sind die Unterschiede in den beiden Bilanzräumen jedoch teilweise so deutlich, dass eine Umkehrung der beschriebenen Vorteile in ihr Gegenteil wenig wahrscheinlich ist.

Mit der Studie konnte gezeigt werden, dass nachwachsende Rohstoffe umso vorteilhafter sind, je komplexer das petrochemische Konkurrenzprodukt ist bzw. je mehr Syntheseschritte zu dessen Herstellung benötigt werden. Das wird besonders dann deutlich, wenn die Pflanze ein chemisch anspruchsvolles, "hochveredeltes" Produkt bereitstellt. Hier zeigt sich auch sehr schön, dass eine "chemische" Nutzung von Bioprodukten den ökologischen Vorrang vor deren thermischer Nutzung haben sollte. Die durch eine industrielle Nutzung der nachwachsenden Rohstoffe eingesparte Primärenergie scheint höher, als die durch die Nutzung nachwachsender Rohstoffe als Energiepflanzen bereitstellbare Energie.

Vorraussetzung für Vorteile bei der Nutzung nachwachsender Rohstoffe ist eine ertragreiche Pflanze mit einer pro Anbaufläche hohen Ausbeute am gewünschten Stoff. Der Vorteil der nachwachsenden Rohstoffe minimiert sich oder kann sich in das genaue Gegenteil verkehren, wenn die Erträge pro Anbaufläche gering sind. Wichtig ist also der Aufwand und die Zahl der Arbeitsschritte für die Produktion eines Stoffes.

Neben der getroffenen allgemeinen Aussage lassen sich aus der Bilanz auch noch speziellere Aussagen bezüglich der Verbesserung der für die Lackbindemittel angenommenen Herstellwege ableiten, die im folgenden kurz dargestellt werden sollen.

6.1 Schwachstellen Herstellung Leinölepoxid

Durch die Verbesserung der Motorentechnik könnte der Verbrauch an Dieselmotorkraftstoff gesenkt werden. Dies hätte verminderte Kohlendioxid- und Stickoxidemissionen zur Folge. Da sich diese allerdings schon auf einem niedrigen Niveau bewegen, wäre eine Verbesserung in den energieintensiven Bereichen sinnvoll. Züchtungserfolge, d.h. eine Pflanze mit höherem Ölgehalt würden eine weitere Verbesserung des Bereichs Anbau darstellen. Dadurch wäre pro Fläche ein höherer Ölertrag möglich und eine Reduzierung des Bearbeitungsaufwandes pro Tonne Leinöl erreichbar.

Bei der Herstellung und dem Transport von Düngemitteln wären Verbesserungen sinnvoll. Allerdings wird z.B. für die Herstellung von Stickstoffdüngern das klassische Verfahren nach Haber-Bosch angewendet /12/, für das Verbesserungen mit hohen energetischen oder stofflichen Einsparungen kaum zu erwarten sind.

Im vorliegenden Projekt wird davon ausgegangen, dass dem Boden nur die durch den Lein entzogenen Nährstoffe in Form von Düngemitteln wieder zugeführt werden. Da der Prozessabschnitt Düngemittel ein sehr energieintensiver Bereich mit relativ großen Umweltlasten ist, muss die Düngemittelmenge auf das notwendige Maß beschränkt werden. Dies wäre auch in Hinblick auf in diesem Projekt nicht ausgewertete Kategorien wie die Eutrophierung von Gewässern, die Verfrachtung von Düngemitteln ins Grundwasser und nicht zuletzt wegen der treibhauswirksamen N_2O -Emissionen eine Verbesserung.

Im Bereich der Ölgewinnung sind offensichtlich kaum Verbesserungen durchzuführen. Es zeigte sich, dass unter den angenommenen Randbedingungen eine zentrale Verarbeitung der Saat und die Extraktion des im Pressschrot verbleibenden Öls sinnvoll ist. Dieser Weg sollte weiter beschränkt werden.

Einen weiteren Prozess mit hohem Energieverbrauch stellt der Schritt der Epoxidierung des Leinöls dar. Hier wäre die Entwicklung von Katalysatoren denkbar, die den Energieeinsatz merklich reduzieren könnten. Eine enzymatische Epoxidierung des Öls wäre eine weitere Option, die zur Reduktion des Verbrauchs an Primärenergieträgern beitragen könnte /34/. In dieser Arbeit wurde davon ausgegangen, dass die bei der exothermen Reaktion zum Leinölepoxid frei werdende thermische Energie vor Ort nicht weiter verwendet wird. Eine sinnvolle Nutzung dieser Wärme, zum Beispiel in einem Verbundsystem, würde den Prozess weiter verbessern.

Die für die Überstellung der Intermediate zum nächsten Prozessabschnitt notwendigen Transportprozesse spielen in der Bilanz eine untergeordnete Rolle. Hier scheinen kaum Verbesserungen möglich, da der Hauptteil der Verfrachtung mit den im Verbrauch günstigen Binnenschiffen durchgeführt wird.

6.2 Schwachstellen Herstellung petrochemisches Lackbindemittel

Die Herstellung des petrochemischen Lackbindemittels wird geprägt durch die Prozesse der Propylenoxid- und Epoxidharz-Produktion. Verbesserungen sollten an diesen Stellen angesetzt werden.

PO wird heute schon über andere Synthesewege produziert und die dazu eingesetzten Verfahren werden langfristig die Chlorhydrin-Route verdrängen. Wenn die neuen Verfahren auch nicht frei von Kuppel- und Nebenprodukten sind, so vermeiden sie doch den Einsatz von Chlor und die enormen Salzfrachten, die mit der PO-Produktion über den Weg der Chlorhydrin-Synthese einhergehen.

Die Herstellungsweise des Epoxidharzes kann aufgrund der schwachen Datenlage hier nicht weiter beurteilt werden. Die verwendeten Daten wurden in stark verdichteter Form in die Arbeit eingebracht und können nicht zu ihrem Ursprung zurückverfolgt werden.

Einer Diskussion ist die Herstellung von Tripropylenglykol und TPGDA zugänglich. Da TPG bei der Herstellung von Propylenglykol nur Nebenprodukt ist, lassen sich diesbezüglich keine Verbesserungsvorschläge machen. Aufgrund der hohen Wasseranteile in der Reaktionslösung muss sehr viel Energie für die Destillation aufgewendet werden. Möglicherweise lässt sich durch Änderungen in der Propylenglykolproduktion oder durch den Einsatz von Schlepptmitteln bei der Destillation der Energieeinsatz reduzieren.

Die im Vergleich zur Propylenoxidproduktion moderaten Emissionen der Herstellung von TPGDA und DGEABA kommen nicht zuletzt durch die Produktion von Acrylsäure zustande. Durch die Gutschriften thermischer Energie reduziert sich die Umweltlast der beiden Prozess-Schritte weiter.

7 Empfehlungen

In dieser Arbeit wurden die wichtigen Parameter, Kumulierter Energieverbrauch, Kohlendioxid-Emissionen, Stickoxidemissionen und der Verbrauch an Primärenergieträgern verglichen.

Die in der Sachbilanz berechneten Kohlendioxidemissionen stellen den bei weitem größten Anteil der in der Wirkungskategorie Treibhauseffekt zusammengefassten Stoffe. Auch die übrigen in dieser Kategorie vertretenen Stoffe (N_2O und Methan) wurden in der Sachbilanz berechnet. Die Auswertung der Wirkungskategorie Treibhauseffekt inklusive Distickstoffoxid und Methan wäre interessant. Aufgrund der großen Unterschiede der Teilbilanzräume bezüglich der CO_2 -Emissionen, hätte dies jedoch keine Auswirkungen auf die Gesamtaussage dieser Studie, weshalb eine solche Auswertung nicht verhältnismäßig erscheint.

Die Wirkungskategorien Humantoxizität und Ökotoxizität, Abfall und Ressourcenverbrauch (inklusive der Nichtenergieträger) könnten in einer ergänzenden Untersuchung berechnet werden. Damit ließe sich eine genauere Darstellung der Umweltauswirkungen der beiden Produktionswege erreichen. Grundvoraussetzung dafür ist ein Zugang zu detaillierteren Daten, möglicherweise durch Kooperation mit einem Hersteller der Intermediate.

Eine sehr wichtige Kategorie wäre neben den bereits genannten Kategorien der Flächenverbrauch. Der Anbau nachwachsender Rohstoffe ist limitiert durch die zur Verfügung stehende Anbaufläche und steht in Konkurrenz zu anderen angebauten Kulturpflanzen und zu natürlichen Flächen. Diese Tatsache begrenzt somit die mögliche Produktionsmenge bzw. verschiebt die Bilanz zu ungünstigeren Daten in der Kategorie Flächenverbrauch. Im Zusammenhang mit dem Flächenverbrauch wäre eine Untersuchung bezüglich der Kategorien Naturraum, Artenvielfalt etc. ebenfalls nützlich.

Die in dieser Arbeit untersuchten Lackbindemittel sind Systeme auf einem sehr hohen technologischen Niveau. Das in den ausgewerteten Kategorien unter den gegebenen Randbedingungen ermittelte Ergebniss sollte, auch wenn das petrochemische Lackbindemittel offensichtlich größere Umweltlasten mit sich bringt, immer im Zusammenhang mit der Marktsituation gesehen werden. Lösemittelhaltige Lacke nehmen nach wie vor einen vorderen Platz in den Verkaufszahlen ein. Ein Vergleich der in dieser Arbeit untersuchten Lacksysteme mit einem lösemittelhaltigen Lack wäre sehr interessant und könnte die auf den ersten Blick schlechten Ergebnisse des petrochemischen Lackbindemittels relativieren. Zudem würde eine solche Untersuchung eine "ökologische Reihenfolge" verschiedener Systeme ermöglichen.

8 Ergebnisse der Sachbilanz

8.1 Sachbilanz petrochemisches Lackbindemittel

8.1.1 Input

Item	Quantity	Unit
Kumulierter Energieaufwand (KEA)		
KEA (Kernenergie)	1.418367E7	kJ
KEA (Wasserkraft)	1891014.47	kJ
KEA, fossil gesamt	2.040399E8	kJ
KEA, un spez.	1650065.46	kJ
Rohstoffe in Lagerstätten (RiL)		
Energieträger (RiL)		
Erdgas	2371.04	kg
Erdöl	1375.67	kg
Holz	0.70	kg
Kohlen (RiL)		
Braunkohle	195.83	kg
Steinkohle	903.81	kg
Nichtenergieträger (RiL)		
Metalle (RiL)		
Blei	0.00	kg
Eisen	2.31	kg
Ferromangan	0.00	kg
Mineralien (RiL)		
Baryt	0.14	kg
Bauxit	1.41	kg
Bentonit	0.15	kg
Calciumsulfat	0.01	kg
Dolomit	0.11	kg

Flußspat	0.01	kg
Kaliumchlorid	10.19	kg
Kalkstein	2711.24	kg
Kies	0.00	kg
Natriumchlorid	2666.36	kg
Olivin	0.01	kg
Sand	0.94	kg
Schiefer	0.04	kg
Schwefel	3.97	kg
Ton	0.03	kg
Wasser		
Kühlwasser	227190.27	kg
Wasser (Prozess)	552.32	kg
Wasser, unspez.	64931.21	kg

Sum	Quantity	Unit
kJ	2.217646E8	kJ
kg	302917.79	kg

8.1.2 Output

Item	Quantity	Unit
Abfälle		
Abfälle zur Beseitigung (AzB)		
Abfälle, hausmüllähnlich	18.83	kg
Abfälle, unspezifiziert	53.96	kg
Abraum	268.36	kg
Aschen u. Schlacken	44.28	kg
Klärschlamm	0.00	kg
Kunststoffe (AzB)		
Kunststoffe, unspez.	0.17	kg
Metalle	0.01	kg
Polypropylenglycole (AzB)	857.33	kg
Sondermüll	7.62	kg
Abfälle zur Verwertung (AzV)		
Aschen u. Schlacken	4.08	kg
Wertstoffe, gemischt	0.04	kg
Abfälle, unspezifiziert	0.02	kg
Emissionen (Luft)		
Partikel	0.48	kg
Staub	185.73	kg
Verbindungen, anorg. (L)		
Ammoniak	0.00	kg
Chlor	0.00	kg
Chlorwasserstoff	0.48	kg
Distickstoffmonoxid	0.07	kg
Fluorwasserstoff	0.01	kg
Kohlendioxid (L)		
Kohlendioxid, fossil	10096.53	kg
Kohlenmonoxid	46.53	kg

Metalle (L)		
Arsen	0.00	kg
Cadmium	0.00	kg
Chrom	0.00	kg
Metalle, un spez.	0.01	kg
Nickel	0.00	kg
NO _x	35.75	kg
Schwefeldioxid	37.07	kg
Schwefelwasserstoff	0.00	kg
Stickstoffoxide, un spez.	1.95	kg
Wasserstoff	7.38	kg
VOC (L)		
Methan	28.58	kg
NMVOC (L)		
Benzol	0.00	kg
NMVOC, aromat., un spez.	0.02	kg
NMVOC, halog. (L)		
NMVOC, chlor. (L)		
NMVOC, chlor, aromat. (L)		
PCDD, PCDF	0.00	kg
NMVOC, chlor., un spez.	0.00	kg
NMVOC, fluorchlor. (L)		
NMVOC, fluorchlor., un spez.	0.00	kg
NMVOC, sauerstoffh. (L)		
Aldehyde, un spez.	0.02	kg
Formaldehyd	0.01	kg
NMVOC, un spez.	0.27	kg
PAK (L)		
Benzo(a)pyren	0.00	kg
PAK ohne B(a)P	0.00	kg
PAK, un spez.	0.00	kg

VOC (Kohlenwasserstoffe)	16.97	kg
VOC, unspez.	0.24	kg
Emissionen (Wasser)		
Emissionen (W)		
2,2-Dichlordiisopropylether	32.28	kg
Calciumchlorid (CaCl ₂)	2268.03	kg
Calciumhydroxid	148.29	kg
Carbonat	5.39	kg
Chlor	0.01	kg
Chlorid	474.97	kg
Feststoffe, gelöst	6.30	kg
Feststoffe, suspendiert	35.02	kg
Metalle (W)		
Calcium	18.97	kg
Eisen	0.00	kg
Kalium	0.29	kg
Magnesium	0.01	kg
Metalle, unspez.	0.45	kg
Natrium	138.23	kg
Phosphate (als P ₂ O ₅)	0.08	kg
Salze, anorg.	0.00	kg
Säuren als H(+)	0.61	kg
Stickstoffverbindungen (W)		
Ammonium	0.01	kg
Nitrat	0.00	kg
Stickstoffverb., unspez.	0.01	kg
Stickstoffverbindungen als N	0.00	kg
Sulfat	27.60	kg
Verbindungen, organisch (W)		
Detergenzien, Öl	0.15	kg
Dichlorpropan	140.44	kg

Diol	65.42	kg
Kohlenwasserstoffe (W)		
Kohlenwasserstoffe, un spez.	0.19	kg
Phenole	0.01	kg
Propylenoxid	7.16	kg
Verbindungen, org., halog. (W)		
Verbindungen, org., chlor., un spez.	0.03	kg
Verbindungen, org., un spez.	1.83	kg
Indikatorparameter		
AOX	0.00	kg
BSB-5	0.45	kg
CSB	19.59	kg
Energieträger, sekundär		
Energie, thermisch	3919758.78	kJ
Feinchemikalien		
Lack	1000.00	kg
Mineralien		
Gips (REA)	2.62	kg
Wasser		
Abwasser (Kühlwasser)	226891.17	kg
Abwasser (Prozess)	45189.53	kg
Abwasser, un spez.	19385.67	kg
<hr/>		
Sum	Quantity	Unit
kJ	3919758.78	kJ
kg	307573.61	kg

8.2 Sachbilanz Leinölepoxid

8.2.1 Szenario zentrale Verarbeitung - Input

Item	Quantity	Unit
Chemische Grundstoffe		
Chem. Grundstoffe, anorg.		
Bleicherde	5.73	kg
Kohlenmonoxid (Synthesegas)	179.77	kg
Natriumhydrogensulfit	0.00	kg
Natriumhydroxid	0.08	kg
Natriumpyrophosphat	0.18	kg
Perchlorsäure	0.00	kg
Phosphorsäure	0.96	kg
Schwefelsäure	0.01	kg
Wasserstoff	10.68	kg
Chem. Grundstoffe, org.		
Isopropylether	0.00	kg
Methanol	17.98	kg
Feinchemikalien		
Cyclohexylpyrrolidon	0.48	kg
Cyclosol 63	1.22	kg
Triocetylphosphat	0.48	kg
Kumulierter Energieaufwand (KEA)		
KEA (Kernenergie)	1874242.94	kJ
KEA (Wasserkraft)	119269.33	kJ
KEA, fossil gesamt	1.689325E7	kJ
KEA, unspez.	45165.00	kJ
Mineralien		
Kalkstein	0.00	kg

Rohstoffe in Lagerstätten (RiL)

Energieträger (RiL)

Erdgas	178.78	kg
Erdöl	163.28	kg

Kohlen (RiL)

Braunkohle	174.67	kg
Steinkohle	56.70	kg

Nichtenergieträger (RiL)

Mineralien (RiL)

Kalkstein	35.40	kg
Rohkali	2164.25	kg
Rohphosphat	230.47	kg
Schwefel	24.36	kg

Stoffe, diverse

Hilfsstoffe

Hilfsstoffe, un spez.	0.00	kg
Luft	2.35	kg
Palladium (Katalysator)	0.07	kg

Wasser

Kühlwasser	9260.97	kg
------------	---------	----

Rohwasser

Oberflächenwasser	332.46	kg
Wasser (Prozess)	6.55	kg
Wasser, un spez.	2702.64	kg

Sum	Quantity	Unit
kJ	1.893192E7	kJ
kg	15550.52	kg

Szenario zentrale Verarbeitung - Output

Item	Quantity	Unit
Abfälle		
Abfälle zur Beseitigung (AzB)		
Aschen u. Schlacken	18.06	kg
Klärschlamm	0.00	kg
Sondermüll	0.01	kg
Abfälle zur Verwertung (AzV)		
Aschen u. Schlacken	6.62	kg
Abfälle, unspezifiziert	54.48	kg
Chemische Grundstoffe		
Chem. Grundstoffe, anorg.		
Wasserstoff	0.05	kg
Chem. Grundstoffe, org.		
Aceton	0.38	kg
Ameisensäure	239.70	kg
Brenzcatechin	0.62	kg
Ethin	0.01	kg
Öle, unspez.	0.06	kg
Emissionen (Luft)		
Partikel	0.19	kg
Staub	0.60	kg
Verbindungen, anorg. (L)		
Ammoniak	0.25	kg
Chlorwasserstoff	0.04	kg
Distickstoffmonoxid	2.49	kg
Fluorwasserstoff	0.00	kg
Kohlendioxid (L)		
Kohlendioxid, fossil	1169.03	kg
Kohlenmonoxid	0.98	kg

Metalle (L)			
Arsen	0.00	kg	
Cadmium	0.00	kg	
Chrom	0.00	kg	
Nickel	0.00	kg	
NOx	3.51	kg	
Schwefeldioxid	2.03	kg	
Stickstoffoxide, un spez.	0.57	kg	
VOC (L)			
Hexan	0.90	kg	
Methan	1.83	kg	
NMVOC (L)			
Benzol	0.00	kg	
NMVOC, halog. (L)			
NMVOC, chlor. (L)			
NMVOC, chlor, aromat. (L)			
PCDD, PCDF	0.00	kg	
NMVOC, sauerstoffh. (L)			
Formaldehyd	0.02	kg	
NMVOC, un spez.	0.25	kg	
PAK (L)			
Benzo(a)pyren	0.00	kg	
PAK ohne B(a)P	0.00	kg	
PAK, un spez.	0.00	kg	
VOC (Kohlenwasserstoffe)	0.05	kg	
VOC, un spez.	0.18	kg	
Emissionen (Wasser)			
Emissionen (W)			
Feststoffe, gelöst	3.82	kg	
Salze, anorg.	0.00	kg	

Stickstoffverbindungen (W)		
Stickstoffverbind. als N	0.00	kg
Sulfat	0.01	kg
Sulfid	0.00	kg
Verbindungen, organisch (W)		
Kohlenwasserstoffe (W)		
Kohlenwasserstoffe, un spez.	0.17	kg
Phenole	0.00	kg
Indikatorparameter		
AOX	0.00	kg
BSB-5	0.00	kg
CSB	0.00	kg
Mineralien		
Gips (REA)	5.33	kg
Naturprodukte		
Leinölepoxid	1000.00	kg
Leinsamen, getrocknet	12.00	kg
Leinsamen, Schrot	1422.79	kg
Leinstroh	3091.16	kg
Wasser		
Abwasser (Kühlwasser)	9301.90	kg
Abwasser (Prozess)	1.46	kg
Abwasser, un spez.	1969.55	kg
Wasser (Prozess)	93.80	kg
Wasser, un spez.	48.96	kg
<hr/>		
Sum	Quantity	Unit
kg	18453.87	kg

8.2.2 Szenario dezentrale Verarbeitung - Input

Item	Quantity	Unit
Chemische Grundstoffe		
Chem. Grundstoffe, anorg.		
Bleicherde	5.73	kg
Kohlenmonoxid (Synthesegas)	179.78	kg
Natriumhydrogensulfit	0.00	kg
Natriumhydroxid	0.08	kg
Natriumpyrophosphat	0.18	kg
Perchlorsäure	0.00	kg
Phosphorsäure	0.95	kg
Schwefelsäure	0.01	kg
Wasserstoff	10.68	
kg		
Chem. Grundstoffe, org.		
Isopropylether	0.00	kg
Methanol	17.98	kg
Feinchemikalien		
Cyclohexylpyrrolidon	0.48	kg
Cyclosol 63	1.22	kg
Trioctylphosphat	0.48	kg
Kumulierter Energieaufwand (KEA)		
KEA (Kernenergie)	2115836,23	kJ
KEA (Wasserkraft)	136717,24	kJ
KEA, fossil gesamt	17203351,76	kJ
KEA, un spez.	45165,12	kJ
Rohstoffe in Lagerstätten (RiL)		
Energieträger (RiL)		
Erdgas	153,06	kg
Erdöl	184,90	kg

Kohlen (RiL)

Braunkohle	200,01	kg
Steinkohle	65,94	kg

Nichtenergieträger (RiL)

Mineralien (RiL)

Kalkstein	42.69	kg
Rohkali	2631.96	kg
Rohphosphat	280.28	kg
Schwefel	29.63	kg

Stoffe, diverse

Hilfsstoffe

Hilfsstoffe, un spez.	0.00	kg
Luft	2.35	kg
Palladium (Katalysator)	0.07	kg

Wasser

Kühlwasser	10529.91	kg
------------	----------	----

Rohwasser

Oberflächenwasser	332.46	kg
Wasser (Prozess)	9.92	kg
Wasser, un spez.	2702.64	kg

Sum	Quantity	Unit
kJ	19501070,35	kJ
kg	17382,77	kg

8.2.3 Szenario dezentrale Verarbeitung - Output

Item	Quantity	Unit
Abfälle		
Abfälle zur Beseitigung (AzB)		
Abfälle, unspezifiziert	44.88	kg
Aschen u. Schlacken	19.83	kg
Klärschlamm	0.00	kg
Sondermüll	0.01	kg
Abfälle zur Verwertung (AzV)		
Aschen u. Schlacken	7.39	kg
Abfälle, unspezifiziert	0.05	kg
Chemische Grundstoffe		
Chem. Grundstoffe, anorg.		
Wasserstoff	0.05	kg
Chem. Grundstoffe, org.		
Aceton	0.38	kg
Ameisensäure	239.70	kg
Brenzcatechin	0.62	kg
Ethin	0.01	kg
Öle, unspez.	0.06	kg
Emissionen (Luft)		
Partikel	0.22	kg
Staub	0.69	kg
Verbindungen, anorg. (L)		
Ammoniak	0.30	kg
Chlorwasserstoff	0.05	kg
Distickstoffmonoxid	3.01	kg
Fluorwasserstoff	0.00	kg
Kohlendioxid (L)		
Kohlendioxid, fossil	1224.20	kg

Kohlenmonoxid	1.08	kg
Metalle (L)		
Arsen	0.00	kg
Cadmium	0.00	kg
Chrom	0.00	kg
Nickel	0.00	kg
NOx	3.94	kg
Schwefeldioxid	2.46	kg
Stickstoffoxide, un spez.	0.71	kg
VOC (L)		
Methan	1.81	kg
NM VOC (L)		
Benzol	0.01	kg
NM VOC, halog. (L)		
NM VOC, chlor. (L)		
NM VOC, chlor, aromat. (L)		
PCDD, PCDF	0.00	kg
NM VOC, sauerstoffh. (L)		
Formaldehyd	0.02	kg
NM VOC, un spez.	0.28	kg
PAK (L)		
Benzo(a)pyren	0.00	kg
PAK ohne B(a)P	0.00	kg
PAK, un spez.	0.00	kg
VOC (Kohlenwasserstoffe)	0.06	kg
VOC, un spez.	0.21	kg
Emissionen (Wasser)		
Emissionen (W)		
Feststoffe, gelöst	3.82	kg
Salze, anorg.	0.00	kg

Stickstoffverbindungen (W)			
Stickstoffverbind. als N	0.00	kg	
Sulfat	0.01	kg	
Sulfid	0.00	kg	
Verbindungen, organisch (W)			
Kohlenwasserstoffe (W)			
Kohlenwasserstoffe, un spez.	0.17	kg	
Phenole	0.00	kg	
Indikatorparameter			
AOX	0.00	kg	
BSB-5	0.00	kg	
CSB	0.00	kg	
Mineralien			
Gips (REA)	5.76	kg	
Naturprodukte			
Leinölepoxid	1000.00	kg	
Leinsamen, Schrot	1992.31	kg	
Leinstroh	3759.20	kg	
Wasser			
Abwasser (Kühlwasser)	10515.50	kg	
Abwasser (Prozess)	2.08	kg	
Abwasser, un spez.	1969.55	kg	
Wasser, un spez.	60.15	kg	
<hr/>			
Sum	Quantity	Unit	
kg	20954.01	kg	

9 Literaturverzeichnis

- /1/ ISO/EN/DIN 14040: Umweltmanagement, Produkt-Ökobilanz, Prinzipien und allgemeine Anforderungen. 1997
- /2/ ISO/EN/DIN 14041: Umweltmanagement, Produkt-Ökobilanz, Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens sowie Sachbilanz. 1998
- /3/ ISO/DIS 14042: Umweltmanagement, Produkt-Ökobilanz, Wirkungsabschätzung. 1998
- /4/ ISO/DIS 14043: Umweltmanagement, Produkt-Ökobilanz, Auswertung. 1998
- /5/ Kunhenn, H.: Ökobilanzen: Ursachen, Ausprägungen und Auswirkungen von Freiräumen auf den Einsatz von Ökobilanzen durch Unternehmen, Institut für angewandte Innovationsforschung, Bochum 1997
- /6/ BMBF-Vorhaben "Ganzheitliche Bilanzierung/Bewertung von Reinigungs-/ Vorbehandlungstechnologien in der Oberflächenbehandlung" (FKZ: 01ZH9410/6 und ZH 941 C1) Endbericht, 1998, TIB Hannover
- /7/ Graf, T., Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Jena, Schreiben vom 03.11.1999 und 19.03.1999
- /8/ Rottmann-Meyer, Landwirtschaftskammer Hannover, Bezirksstelle Nienburg, Schreiben vom 12.01.2000
- /9/ Kaltschmitt, M., Reinhardt, G., (Hrsg.). 1997. Nachwachsende Energieträger – Grundlagen, Verfahren, ökologische Bilanzierung. Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, Wiesbaden.
- /10/ Borken, J., Patyk, A., Reinhardt, G. 1999. Basisdaten für ökologische Bilanzierungen. Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, Wiesbaden.
- /11/ TLL - Anbautelegramm für Öllein. 1998. Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Abteilung Pflanzenproduktion, Jena
- /12/ Patyk, A., Reinhardt, G. 1997. Düngemittel – Energie- und Stoffstrombilanzen. Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, Wiesbaden.
- /13/ IFU und IFEU: umberto 3.2. Ein interaktives Programm zur Erstellung von Ökobilanzen auf der Basis von Stoffstromnetzen. Institut für Umweltinformatik Hamburg GmbH (ifu), Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH (ifeu) (1999): Hamburg, Heidelberg
- /14/ Umweltbundesamt, Ökologische Bilanz von Rapsöl bzw. Rapsölmethylester als Ersatz von Dieselkraftstoff (Ökobilanz Rapsöl). 1993, Umweltbundesamt, Berlin

-
- /15/ Vetter, A. 1997. Energetische Verwertung von Leinstroh in Biomasseheizanlagen, Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Jena
- /16/ Reinhold, Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Zwätzen, Telefonat am 16.01.2000
- /17/ www.landw.uni-halle.de/lfak/inst/iap/homeiap.htm
- /18/ Fischer, J., Ölmühle Leer Connemann GmbH & Co., Leer, Schreiben vom 21.12.1999
- /19/ Thomas, A. 1976. Fette und Öle. **In:** Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 4.Auflage. VCH, Weinheim Bd. 11, S. 455 ff.
- /20/ Salewski, A., 1995. Rapskuchen und Leinkuchen im Schweine- und Wiederkäuerfutter. **In:** Veredlungsproduktion, Verband Deutscher Oelmühlen, Bonn, Heft 1/95. S. 9
- /21/ Franke, 1998. Leinkuchen in der Sauenfütterung. **In:** Veredlungsproduktion, Verband Deutscher Oelmühlen, Bonn, Heft 2/98. S.39
- /22/ Ameisensäure. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 1989, 5. Auflage, VCH, Weinheim. Bd. 12, S. 16ff.
- /23/ C-Ströme: Abschätzung der Material-, Energie-, und CO₂-Ströme für Modellsysteme im Zusammenhang mit dem nichternergetischen Verbrauch, orientiert am Lebensweg - Band 1, Abschätzung für Gesamtsysteme, 1999. Fraunhofer Institut Systemtechnik und Innovationsforschung
- /24/ Elm, R., Bunge, W. 1980. Propylenoxid. **In:** Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 4.Auflage. VCH, Weinheim. Bd. 19, S. 471 ff.
- /25/ Eco-profiles of the European plastics industry, Report 14: Polymethyl Methacrylate. A Report for the Methacrylates Technical Committee, CEFIC, Brüssel, 1997
- /26/ PWMI (European Centre for Plastics in the Environment): Eco-Profiles of the European Plastics Industry. Report 5: Co-Product Allocation in Chlorine Plants, Brüssel, 1994
- /27/ PWMI (European Centre for Plastics in the Environment): Eco-profiles of the European Plastics Industry. Report 6: Polyvinyl Chloride, Brüssel, 1994
- /28/ Chlor. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 1987, 5. Auflage. VCH, Weinheim. Bd. 10
- /29/ Habersatter, K.: Ökobilanzen von Packstoffen, Bern, 1991
- /30/ Gemis 3.08: Fritsche U. R., Rausch L. et al.: Gesamt-Emissions-Modell Integrierter Systeme (GEMIS): Ein Programm zur Analyse der Umweltaspekte von Energie-, Stoff- und Transportprozessen; Im Auftrag des Hessischen Ministeriums für Umwelt, Energie, Jugend, Familie und Gesundheit, 1999
- /31/ Oligomer and reactive dilutents for UV and EB curable formulations **In:** Oldring, P.(Editor), Chemistry and technology of UV & EB formulation for coatings, inks and paints. 1991. Volume 2

/32/ pers. com BASF AG

/33/ Eco-profiles of the European plastics industry, Report 12: Liquid Epoxy Resins, A Report for the Epoxy Resins Committee of the APME, Brüssel, 1997

/34/ Wang, P. 2000. Alken-Epoxidierung enzymatisch..In:, Chemie, Ingenieur, Technik, Heft 1-2, S. 17