

MOTIP DUPLI GmbH  
Abt. Forschung und Entwicklung  
Kurt-Vogelsang-Str.6  
74855 Haßmersheim

**Entwicklung der Technologie  
einer nicht kennzeichnungspflichtigen Lackspraydose  
für den umweltschonenden und anwenderfreundlichen  
Einsatz („Grüne Dose“)**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt gefördert unter  
dem Az: 29182 – 21/2 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl-Ing. (FH) Uwe Büttgens & Dipl-Ing. (FH) Roland Voßen

Oktober 2013

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>29182</b>	Referat	<b>21/2</b>	Fördersumme	<b>118.500,00 €</b>
----	--------------	---------	-------------	-------------	---------------------

**Antragstitel**                      **Entwicklung der Technologie einer nicht kennzeichnungspflichtigen Lackspraydose (grüne Dose) für den umweltschonenden und anwenderfreundlichen Einsatz**

**Stichworte**

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>18 Monate</b>	<b>05.07.2011</b>		

Zwischenberichte

<b>Bewilligungsempfänger</b>	<b>MOTIP DUPLI GmbH</b>	Tel	06266 / 75-310
	<b>Kurt-Vogelsang-Straße 6</b>	Fax	06266 / 75-362
	<b>74855 Haßmersheim</b>	<b>Projektleitung</b>	

Roland Voßen

Bearbeiter

**Kooperationspartner**

### ***Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens***

Lackspray muss zur Erfüllung des Einsatzzweckes eine sehr feine Zerstäubung des Lackwirkstoffes garantieren. Aus diesem Grund werden als Treibmittel für Lacke in der Regel ausschließlich Flüssiggase wie Propan, Butan und Dimethylether bzw. Mischungen dieser Flüssiggase eingesetzt, da sie die beste Verträglichkeit mit Lacken aufweisen und auch den notwendigen Innendruck (3,5 bis 4,5 bar) in der Dose erzeugen können. Im Rahmen der geplanten Entwicklung soll eine Dose für ein lösemittelarmes oder lösemittelfreies Lackspray ohne hochentzündliche Treibmittel unter Beibehaltung der hohen Produktionsleistung und breiten Verbraucherakzeptanz entstehen, wobei innovative Lösungen für fast alle wichtigen Inhaltsstoffe und Komponenten, wie Lackwirkstoff, Treibmittel, Dose, Doseventil, Ventil und Sprühkopf zu entwickeln sind.

### ***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

- Definition und Präzisierung der Anforderungsanalyse und der Lösungsansätze
- Durchführung von Markt- und Patentrecherchen
- Prüfung der Lösungsansätze mit Hilfe von Simulationsmodellen (Machbarkeitsprüfungen)
- Auswertung der Versuchsergebnisse und Präzisierung von Lösungsansätzen
- Auswahl von Komponenten und Rohstoffen
- Planung und Bau der Varianten des Prototyps der grünen Dose
- Durchführung von Laborversuchen mit geeigneten Varianten des Prototyps der grünen Dose
- Selektion und Optimierung von geeigneten Varianten des Prototyps nach Auswertung der Laborversuche
- Durchführung von Versuchen zur Bestimmung der Fertigungskriterien für die Varianten des Prototyps
- Selektion und Optimierung der Varianten des Prototyps nach der Bestimmung der Fertigungskriterien
- Durchführung von Anwendungsversuchen mit den Varianten des Prototyps unter realen Bedingungen und mit Hilfe potenzieller Anwender
- Auswertung und Endmodifikation des geeigneten Prototyps der grünen Dose

## ***Ergebnisse und Diskussion***

Zu Beginn des Projektes wurden durch einen interdisziplinär besetzten Arbeitskreis im Rahmen eines mehrstufigen „Brainstormings“ verschiedenste Lösungsansätze erarbeitet. Diese wurden durch Markt- und Patentrecherchen sowie durch Vorversuche auf Mach- bzw. Umsetzbarkeit überprüft.

Dabei erwies sich das Prinzip des Druckaufbaus in der Dose durch chemische Reaktion als erfolgsversprechend. Grundidee war es, eine pulverförmige Substanz in einen Innenbehälter zu deponieren, der von außen geöffnet wird wodurch das Pulver in ein wässriges Medium gelangt. Dabei sollte eine chemische Reaktion ablaufen bei der gasförmiges und in der Flüssigphase gelöstes CO<sub>2</sub> entsteht. Das gasförmige CO<sub>2</sub> sollte für den zum Aufreißen und Austreiben des flüssigen Lackwirkstoffes notwendigen Druck sorgen.

Basierend auf eine Modellrechnung wurde eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen durchgeführt. Dabei gelang es eine Formel zu finden, um die gewünschten Parameter (insb. Druck) zu steuern. Jedoch verschiebt sich der pH-Wert durch die Erzeugung von Kohlendioxid in dem vorherrschend sauren Milieu in einen Bereich < 7,5. Folge ist, dass die wässrige Lacke, die üblicherweise in einem basischen pH Bereich von mehr als 7,5 eingestellt und stabilisiert sind, instabil werden und ausflocken.

Daraufhin wurde eine neue Versuchsreihe mit Gemischen aus Dimethylether und einem fluorierten Treibmittel durchgeführt. Dieser Ansatz musste jedoch wegen neuer Erkenntnisse bezüglich der Enzündlichkeit des fluorierten Treibmittels sowie seiner Klimarelevanz verworfen werden.

Abschließende Versuche mit einem Lack auf Basis eines kationisch stabilisierten Bindemittels und Kohlendioxid als Treibmittel führten zu Verklebungen am Sprühkopf sowie zu unbefriedigenden Sprühbildern.

## ***Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation***

-

## ***Fazit***

Die im Zuge des Projektes durchgeführten Versuchreihen führten zu insgesamt unbefriedigenden Ergebnissen. Als Hauptproblemfelder stellten sich heraus:

- Verträglichkeit Kohlendioxid / Lackwirkstoff
- Umweltrelevanz und Sicherheitstechnische Probleme beim Einsatz des alternativen fluorierten Treibmittels
- Ventil / Sprühkopf

Für künftige Entwicklungsvorhaben werden zwei Ansätze gesehen:

- Entwicklungsarbeit an den Komponenten Ventil / Sprühkopf
- Im Bereich der Treibmittel wird offensichtlich insbesondere in Nordamerika geforscht. Gelänge hier ein weiterer Entwicklungsschritt in Richtung GWP und Entzündlichkeit könnte der Weg hin zur „Grünen Dose“ erheblich verkürzt werden.

# **Inhaltsverzeichnis**

Bilder- und Tabellenverzeichnis

Begriffs- und Definitionsverzeichnis

Zusammenfassung

1 Einleitung

2 Hauptteil

2.1 Definition und Präzisierung der Anforderungsanalyse und der Lösungsansätze

2.2 Durchführung von Markt- und Patentrecherchen

2.3 Prüfung der Lösungsansätze auf Machbarkeit / Auswertung von Vorversuchen

2.4 Präzisierung

3 Fazit

Literaturverzeichnis

## Verzeichnis von Bildern und Tabellen

- |    |           |  |
|----|-----------|--|
| 1  | S. 11     | Schnittzeichnung einer Lackspraydose   |
| 2  | S. 12     | Prinzipskizze Anordnung Vorversuch   |
| 3  | S. 13     | Prinzipieller Aufbau einer 2K-Aerosoldose  |
| 4  | S. 14     | Tabelle: Ergebnisse Vorversuch   |
| 5  | S. 15     | Tabelle: Ergebnisse zweiter Versuch  |
| 6  | S. 16     | Tabelle: Abschätzung CO <sub>2</sub> - Ausbeute  |
| 7  | S. 17, 18 | Tabelle: Versuch Aqua - Klarlack   |
| 8  | S. 21     | Tabelle: Versuche mit HFO  |
| 9  | S. 23     | Tabelle: Druckentwicklung in einer mit Wasser gefüllten Aerosoldose bei Zugabe von CO <sub>2</sub> |
| 10 | S. 24     | Tabelle: Druckentwicklung in einer mit Lack gefüllten Aerosoldose bei Zugabe von CO <sub>2</sub>   |
| 11 | S.25      | Abbildung: Verklebungen am Sprühkopf   |
| 12 | S. 26     | Abbildung: Gegenüberstellung Probebleche   |

## Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

GWP	Global Warming Potential
CO <sub>2e</sub>	Kohlendioxid – Äquivalent
DPMA	Deutsches Patent- und Markenamt
IGA	Industriegemeinschaft Aerosole
FEA	Federation European Aerosol
ODP	Ozone depletion potential
HFO	
LWL	Lower flammability limit (untere Explosionsgrenze)
DME	Dimethylether: weit verbreitetes hochentzündliches Treibmittel

# Zusammenfassung

Zu Beginn des Projektes wurden durch einen interdisziplinär besetzten Arbeitskreis im Rahmen eines mehrstufigen „Brainstormings“ verschiedenste Lösungsansätze erarbeitet. Diese wurden durch Markt- und Patentrecherchen sowie durch Vorversuche auf Mach- bzw. Umsetzbarkeit überprüft.

Dabei erwies sich das Prinzip des Druckaufbaus in der Dose durch chemische Reaktion als erfolgsversprechend. Grundidee war es, eine pulverförmige Substanz in einen Innenbehälter zu deponieren, der von außen geöffnet wird wodurch das Pulver in ein wässriges Medium gelangt. Dabei sollte eine chemische Reaktion ablaufen bei der gasförmiges und in der Flüssigphase gelöstes CO<sub>2</sub> entsteht. Das gasförmige CO<sub>2</sub> sollte für den zum Aufreißen und Austreiben des flüssigen Lackwirkstoffes notwendigen Druck sorgen.

Basierend auf eine Modellrechnung wurde eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen durchgeführt. Dabei gelang es eine Formel zu finden, um die gewünschten Parameter (insb. Druck) zu steuern. Jedoch verschiebt sich der pH-Wert durch die Erzeugung von Kohlendioxid in dem vorherrschend sauren Milieu in einen Bereich < 7,5. Folge ist, dass die wässrige Lacke, die üblicherweise in einem basischen pH Bereich von mehr als 7,5 eingestellt und stabilisiert sind, instabil werden und ausflocken.

Daraufhin wurde eine neue Versuchsreihe mit Gemischen aus Dimethylether und einem fluorierten Treibmittel durchgeführt. Dieser Ansatz musste jedoch wegen neuer Erkenntnisse bezüglich der Enzündlichkeit des fluorierten Treibmittels sowie seiner Klimarelevanz verworfen werden.

Abschließende Versuche mit einem Lack auf Basis eines kationisch stabilisierten Bindemittels und Kohlendioxid als Treibmittel führten zu Verklebungen am Sprühkopf sowie zu unbefriedigenden Sprühbildern.

# 1. Einleitung

## Ausgangssituation

Die MOTIP DUPLI GmbH ist gehört seit vielen Jahrzehnten zu den weltweit führenden Produzenten von Lacksprays. Diese müssen zur Erfüllung Ihres Einsatzzweckes eine sehr feine Zerstäubung des Lackwirkstoffes garantieren. Aus diesem Grund werden aktuell als Treibmittel für Lacke in der Regel ausschließlich Flüssiggase wie Propan, Butan und Dimethylether bzw. Mischungen dieser Flüssiggase eingesetzt, da sie die beste Verträglichkeit mit Lacken aufweisen und auch den notwendigen Innendruck (3,5 bis 4,5 bar) in der Dose erzeugen können.

Diese hochentzündlichen Treibgase werden größtenteils (Propan, Butan) aus fossilen Energieträgern gewonnen, deren Reserven permanent abnehmen und die dadurch anderen Anwendungen nicht mehr zur Verfügung stehen, bzw. werden synthetisch hergestellt (DME). Das gewaltige Volumen von jährlich rund 1,3 Mrd. hergestellten Aerosoleinheiten in Deutschland [IGA 1] bzw. 5,5 Mrd. in Europa [FEA 1] zeigt das enorme Einsparpotential an fossilen Energieträgern. Wenn es gelänge, bei nur 50% der aktuell abgefüllten Aerosolprodukte auf den Einsatz von Flüssiggas verzichten zu können, würden deutschlandweit über 60.000 Tonnen bzw. europaweit 230.000 Tonnen Flüssiggas eingespart werden und somit anderen Anwendungen zur Verfügung stehen. Legt man für ein Passivhaus (Reihenhaus 120m<sup>2</sup>) einen jährlichen Heizenergiebedarf von ca. 144 kg fossilen Brennstoffen zugrunde [Off 1], würden durch die Einsparung von 60.000 t knapp 420.000 Haushalten mit Heizenergie versorgt werden können.

Weiterhin verfügen die in den aktuell eingesetzten Treibmitteln enthaltenen Kohlenwasserstoffverbindungen über ein unterschiedlich hohes Treibhauspotential. Das (relative) Treibhauspotential GWP (engl. Global Warming Potential oder Greenhouse Warming Potential) oder CO<sub>2</sub> – Äquivalent (CO<sub>2e</sub>) gibt an, wieviel eine festgelegte Menge einer chemischen Verbindung zum Treibhauseffekt beiträgt. Insgesamt könnte die GWP-Emission der MOTIP DUPLI GmbH um den Faktor 2,7 (1700 CO<sub>2e</sub> anstatt aktuell 4.850 CO<sub>2e</sub>) gesenkt werden.



Darüber hinaus birgt der Einsatz von Flüssiggasen leider auch Risiken bei Herstellung, Lagerung, Transport, Anwendung und Entsorgung von Aerosolprodukten. Diese Risiken betreffen sowohl die Sicherheit und Gesundheit von Mitarbeitern und Anwendern als auch die Umwelt.

Ebenso kann die Entwicklung einer kennzeichnungsfreien Lackspraydose nur mit lösemittelfreien, bzw. –reduzierten Lackwirkstoffen gelingen. Insofern würden sich auch Lösemittlemissionen bei der Produktion und der Anwendung erheblich reduzieren, wenn sie kennzeichnungsfreie Produkte an den Märkten etablieren würden.

### Zielsetzung

Im Rahmen der geplanten Entwicklung soll eine Dose für ein lösemittelarmes oder lösemittelfreies Lackspray ohne hochentzündliche Treibmittel unter Beibehaltung der hohen Produktionsleistung und breiten Verbraucherakzeptanz entstehen.

Im Einzelnen gilt es dabei

- Ressourcen zu schonen und gleichzeitig die Freisetzung von Treibhausgasen zu senken, um damit langfristig schädliche Auswirkungen auf Klima- und Umweltbedingungen zu vermeiden durch den Ersatz von Treibmitteln aus fossilen Energieträgern durch alternative Treibmittel
- Lösemittlemissionen zu senken durch den Einsatz lösemittelfreier bzw. lösemittelarmer Lackrezepturen die
- Sicherheits- und Umweltrisiken bei Herstellung, Lagerung, Transport, Anwendung und Entsorgung zu minimieren
- Verbraucher durch die kennzeichnungsfreie Lackspraydose vom umweltbewussten Umgang mit Chemikalien im Allgemeinen und Lacksprays im Besonderen zu überzeugen

### Aufgabenstellung

Dafür sollten innovative Lösungen für fast alle wichtigen Inhaltsstoffe und Komponenten, wie Lackwirkstoff, Treibmittel, Dosentechnik, Ventil und Sprühkopf entwickelt werden.

Das Entwicklungsvorhaben soll mit folgenden Arbeitsschritten bzw. Methoden realisiert werden:

- Definition und Präzisierung der Anforderungsanalyse und der Lösungsansätze
- Durchführung von Markt- und Patentrecherchen
- Prüfung der Lösungsansätze durch Machbarkeitsprüfungen
- Auswertung der Versuchsergebnisse und Präzisierung von Lösungsansätzen
- Auswahl von Komponenten und Rohstoffen
- Planung und Bau der Varianten des Prototyps der grünen Dose
- Durchführung von Laborversuchen mit geeigneten Varianten des Prototyps der grünen Dose
- Selektion und Optimierung von geeigneten Varianten des Prototyps nach Auswertung der Laborversuche
- Durchführung von Versuchen zur Bestimmung der Fertigungskriterien für die Varianten des Prototyps der grünen Dose
- Selektion und Optimierung der Varianten des Prototyps der grünen Dose nach der Bestimmung der Fertigungskriterien
- Durchführung von Anwendungsversuchen mit den Varianten des Prototyps der grünen Dose unter realen Bedingungen und mit Hilfe potenzieller Anwender
- Auswertung und Endmodifikation des geeigneten Prototyps der grünen Dose

## 2. Hauptteil

### 2.1 Definition und Präzisierung der Anforderungsanalyse und der Lösungsansätze

Zu Beginn des Projektes wurde durch einen interdisziplinär besetzten Arbeitskreis ein mehrstufiges „Brainstorming“ durchgeführt. Dabei wurden durch einzelne Arbeitskreismitglieder auch völlig fachfremde Personen hinzugezogen.

Nach mehren Arbeitskreistreffen wurde beschlossen konkret folgende Lösungsansätze zu verfolgen:

- **Druckaufbau durch chemische Reaktionen**

Der Lösungsansatz zum Druckaufbau durch eine chemische Reaktion soll das Versprühen des Wirkstoffs bzw. des Füllgutes Farbe ermöglichen, ohne dass herkömmliche hochentzündliche und explosive Treibmittel im Gasraum eingesetzt werden.

- **Injektorprinzip**

Nach dem Injektorprinzip bzw. dem Prinzip einer Strahlpumpe entsteht die gewünschte Pumpwirkung durch einen Fluidstrahl („Treibmedium“), der durch Impulsaustausch ein anderes Medium („Saugmedium“) erstens ansaugt, zweitens beschleunigt und drittens verdichtet bzw. fördert, sofern es unter ausreichendem Druck steht.

- **Lackspender mit Gaspatronen**

Auf die Sprühdose wird eine Gaspatrone „aufgeschraubt“, womit das Versprühen ähnlich einem in der Gastronomie verwendeten Sahnspender mit Gaspatronen funktioniert.

- **Sonstige Technologien und Verfahren**

Natürliche Gase und/oder Prozesse aus dem Umfeld der Bionik bieten ebenfalls Potenzial für Lösungsansätze, wobei diese Lösungsansätze allerdings besonders hinsichtlich ihrer technischen Umsetzung geprüft werden müssen. Die Herstellung von Popcorn zeigt zum Beispiel, dass Wasser und Eiweiß, das bei Erhitzung „aufgeht“, aufgrund der Volumenverdrängung einen Druck erzeugen und somit als Druckaktivator dienen können.

Das Konservendosengericht aus dem Survival-Bereich repräsentiert ein Beispiel für die Druckerzeugung durch Hitze in Folge einer exothermen Reaktion. Nach dem Durchbohren der Dose oder dem Abziehen eines Aufklebers erfolgt eine chemische Reaktion, die für Erhitzung sorgt. Hier muss zunächst die Frage geklärt werden, ob sich diese Reaktion auf die Lacksprühdose übertragen lässt und kontrolliert zum permanenten Druckaufbau genutzt werden kann.

Ein weiterer interessanter Lösungsansatz ergibt sich durch die Nutzung des Vakuums. Bei der Anwendung des Venturiprinzips wird aufgrund einer Querschnittsverengung ein Unterdruck erzeugt. Der Unterdruck entsteht durch die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit an der Verengungsstelle und dient zum Absaugen von Luft, um damit ein Vakuum zu erzeugen. Im einfachsten Fall wird Lack in die Spraydose eingefüllt, eine Spritzpistole auf die Spraydose aufgesetzt und an einen Kompressor angeschlossen.

Elektrostatik und Magnetismus bilden die Grundlage für den Einsatz eines Kleinmotors mit Solarantrieb zum Druckaufbau über eine Pumpe im Inneren der Sprühdose.

Schalldruck, Farbauftrag mit Laser oder ein Membran-Sprühsystem stehen für weitere Ansatzpunkte.

## 2.2 Durchführung von Markt- und Patentrecherchen

Unter Zuhilfenahme von Veröffentlichungen des deutschen Deutschen Patent- und Markenamtes (DPMA), Datensammlungen der Industriegemeinschaft Aerosole (IGA) sowie diverser Sucheinrichtungen im Internet wurde eine umfangreiche Markt- und Patentrecherche durchgeführt.

Insgesamt haben die Recherchen, insbesondere bei den Patenten, zu folgenden Ergebnissen geführt:

- Die meisten Entwicklungen finden im Bereich des Wirkstoffes statt. D. h. in erster Linie Rezepturen für wasserbasierende Lackmaterialien, bzw. umweltfreundliche, kennzeichnungsfreie Lackmaterialien.
- zahlreiche Entwicklungen befassen sich mit alternativen Treibgas-Rezepturen.
- die meisten Patente, die eine Spraydose ohne Flüssiggas als Treibmittel betreffen, sind im Bereich der medizinischen Aerosole - der Bronchial-, Asthma-Sprays anzutreffen. Diese Systeme sind für die Lack-Zerstäubung ungeeignet.

Darüber hinaus ergab die Recherche das keine bzw. kein bestehendes Patent die technische Lehre des Projektes beschreibt.

Die für eine nähere Analyse aufgefundenen, geeigneten Patente wurden in einer kleineren Experten-Runde noch einmal interdisziplinär besprochen. Hieraus resultierten einige Hinweise und Ideen als mögliche Lösungsansätze für das weitere Vorgehen.

Diese relevanten Patente waren:

- Elektromotor
- Komprimierter KS-Schaum
- Druckfeder
- Druckkapsel
- CO<sub>2</sub> mit Polyethylenglycol
- Trockeneis mit Polyethylenglycol
- Silikon-Bag

## **2.3 Prüfung der Lösungsansätze auf Machbarkeit / Auswertung von Vorversuchen**

Bei näherer Betrachtung der durch den Arbeitskreis erwiesen sich einige der Lösungsansätze als zu wenig aussichtsreich um weiterverfolgt zu werden:

**Injektorprinzip:** Der Ansatz hier war es, in einer 2-Kammer Dose den Wirkstoff und das Treibmittel voneinander getrennt zu halten. Über ein spezielles Ventil sollte der Wirkstoff von dem Treibmittel „mitgerissen“ und zerstäubt werden. Es wurde eine Prinzipzeichnung für ein solches Ventil gefertigt und bei einschlägigen Ventilherstellern angefragt. Es stellte sich heraus, dass ein solches Ventil derzeit nicht verfügbar ist und keiner der angefragten Ventilhersteller bereit war in diese Richtung zu entwickeln.

**Lackspender mit Gaspatronen:** Eine Gaspatrone, die i.d.R. mit CO<sub>2</sub> gefüllt ist führt nach dem Auslösen zu einem schlagartigen Druckanstieg. Dadurch entsteht neben Problemen bei der Anwendung auch ein unakzeptables Sprühbild.

### **Sonstige Technologien und Verfahren:**

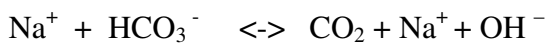
Bei dem Ansatz aus der Bionik konnte kein Gas gefunden werden, das einen konstanten, kontinuierlichen Druckaufbau gewährleistet.

Auch der Ansatz „Druckerzeugung durch Hitze“ in Folge einer exothermen Reaktion erwies sich als Sackgasse, da die hier genutzte exotherme Reaktion sich nicht auf ein Lacksystem übertragen lässt.

Bei der Nutzung des Vakuums entsteht lediglich eine stationäre Lösung mit einem Aufbewahrungs- und Sprühsystem, das sich wie der Lösungsansatz „Lackspender mit Gaspatronen“ zum Wiederbefüllen eignet. Daher wurde aus Zeit- und Kapazitätsgründen auch dieser Ansatz wie auch die übrigen unter Nr. 2.3 aufgeführten Lösungsansätze nicht weiter verfolgt.

## 2.4 Präzisierung des Lösungsansatzes „Druckaufbau durch chemische Reaktion“

Grundidee hierfür war es, eine pulverförmige Substanz in einem Behälter zu deponieren. Beispielhaft hierfür sei zunächst ein Gemisch von Natriumhydrogencarbonat plus Zitronensäure genannt. Öffnet man diesen Innenbehälter und läßt den Inhalt in ein wässriges Medium gelangen, so erfolgt eine chemische Reaktion



Das dabei entstehende Kohlendioxid löst sich zum Teil im wässrigen Medium (theoretisch löst ca. 1 Liter Kohlendioxid in einem Liter Wasser). Da es sich um ein geschlossenes System handelt, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen gasförmigem und gelöstem Kohlendioxid ein, wobei der sich im Gasraum aufbauende Druck durch das gasförmige Kohlendioxid entsteht.

Aus der Gleichung ist erkennbar, dass es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, deren Lage durch mehrere Faktoren bestimmt wird. Es spielt die Menge des gelösten Kohlendioxids eine Rolle, denn derjenige Anteil, der in den Gasraum gelangt kann an der Rückreaktion nicht mehr teilnehmen. Des weiteren spielt die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen eine Rolle, also der pH-Wert. Hier war in einer Versuchsreihe festzustellen, welche Zugabemenge an Zitronensäure zu welchem pH-Wert führt.

Aus dem oben Beschriebenen folgt, dass sich in der Sprühdose ein wässriges Medium (zumindest ein flüssiges) befinden muß. Um die chemische Reaktion ablaufen zu lassen, ist es erforderlich, dass der Wirkstoff vom Reaktionsraum getrennt wird. Diese Technologie ist im Ansatz vorhanden, es handelt sich um sogenannte „Beutelventile“. Hierbei befindet sich der Wirkstoff in einem dichten Kunststoffbeutel, der mit dem Ventil durch das der Wirkstoff austreten soll, verbunden ist.

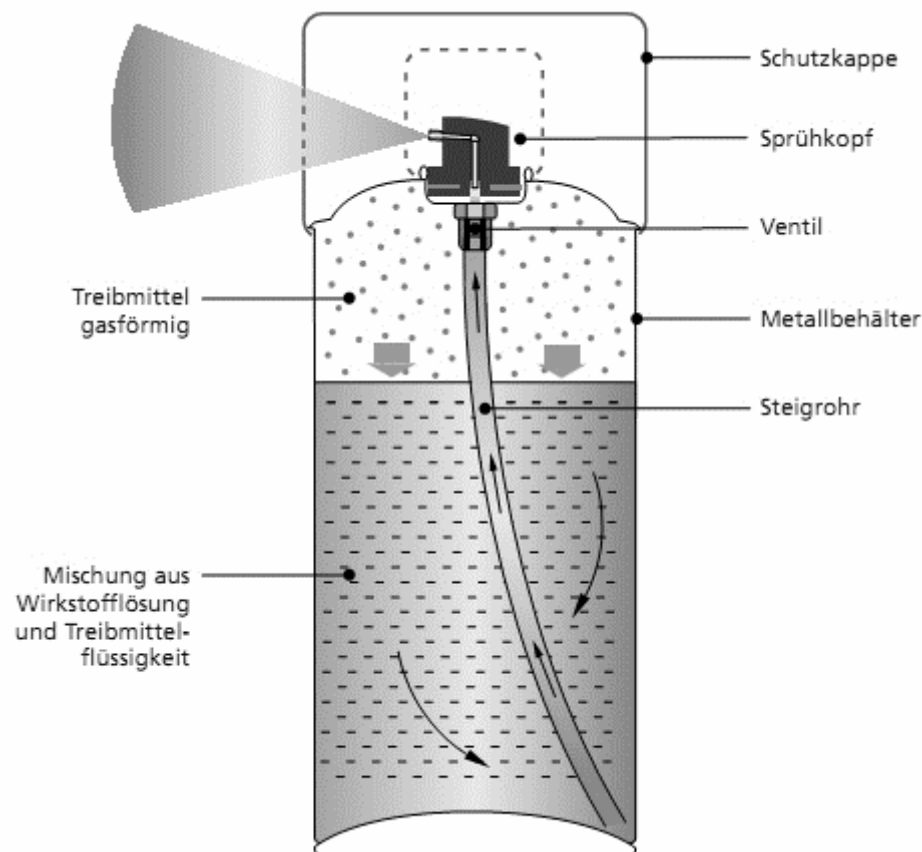
Während des Sprühvorganges vergrößert sich das Volumen des Gasraumes und entsprechend sinkt der Druck ab. Um einen konstanten Druck aufzubauen, der für ein gleich bleibendes Sprühbild notwendig ist, muß Kohlendioxid aus der Flüssigkeit austreten können

und in die gasförmige Phase übergehen. Da die Löslichkeit von Kohlendioxid in der Flüssigkeit abhängig vom Druck ist, stellt sich im Umkehrschluß ein bestimmter Druck ein, solange Kohlendioxid aus dem flüssigen Medium nachgeliefert werden kann. Anders ausgedrückt, sinkt der Druck im Gasraum, tritt gasförmiges Kohlendioxid aus, bis der Gleichgewichtszustand wieder erreicht ist. Voraussetzung für diesen Vorgang ist eine ausreichende Menge gelösten Kohlendioxids. Dies wird entweder dadurch erreicht, dass man das Flüssigkeitsvolumen so groß wählt, dass genügend gelöstes Kohlendioxid aufgenommen werden kann oder indem man eine geeignete flüssige Substanz (z. B. Glykol oder Glykolyther) wählt, die ein großes Kohlendioxid-Aufnahmevermögen besitzt. Näheres war im Verlauf des Projektes zu eruieren.

Eine Modellrechnung soll diese Zusammenhänge verdeutlichen. Bei einem System aus Natriumhydrogencarbonat plus Zitronensäure muss so viel Natriumhydrogencarbonat zugegeben werden, dass sich während der chemischen Reaktion der Gasraum der Dose mit Kohlendioxid füllt und dort den erforderlichen Druck aufbaut. Aus der bereits genannten Reaktionsgleichung können folgende Proportionen abgeleitet werden: 1 Mol Hydrogencarbonat bildet ein Mol Kohlendioxid. 100 ml Wasser binden beispielhaft 100 ml Kohlendioxid. Weiterhin wird angenommen, dass der Gasraum der Dose ein Leervolumen von 100 ml besitzt.

Unter den genannten Voraussetzungen müssen mindestens 200 ml Kohlendioxid erzeugt werden, um den Gasraum zu füllen. Für den angestrebten Überdruck im Gasraum sollten sogar 300 ml Kohlendioxid angestrebt werden. 1 Mol Kohlendioxid besitzt ein Volumen von etwa 22,4 Liter. 300 ml Kohlendioxid entsprechen danach etwa  $1/75$  Mol Kohlendioxid. Es sind also (theoretisch) 1,1 g Hydrogencarbonat für die Bildung von 300 ml Kohlendioxid einzusetzen, was einem 75-igstel der Masse eines Mols an Hydrogencarbonat entspricht.





1: Schnittzeichnung Lackspraydose (Quelle: Industriegemeinschaft Aerosole, IGA)

Durchführung:

### **Grundidee:**

Es soll in einer Sprühdose durch eine chemische Reaktion Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  erzeugt werden, das den notwendigen Gasdruck erzeugt, um den in der Sprühdose befindlichen Wirkstoff sprühen zu können.

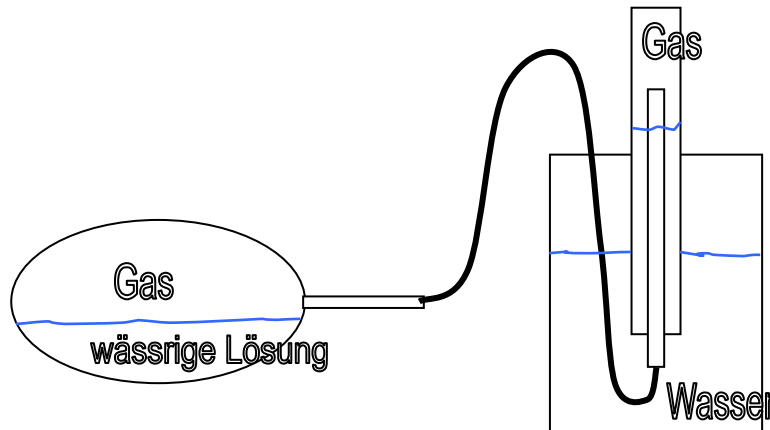
### **Ausgangssubstanzen für erste Versuche:**

1. Natriumhydrogencarbonat  $\text{NaHCO}_3$  als Kohlendioxidquelle
2. Zitronensäure als Säure, um Kohlensäure aus dem Hydrogencarbonat zu erzeugen, wobei die Kohlensäure zu einem großen Teil in Wasser und Kohlendioxid zerfällt.

### Erster Vorversuch:

Es sollte festgestellt werden, welches Gasvolumen eine definierte Menge Natriumhydrogencarbonat erzeugt, die in zitronensaurem Wasser eines gemessenen pH-Wertes gelöst wird.

Prinzipskizze der Versuchsanordnung:



2: *Prinzipskizze Anordnung Vorversuch*

### Ergebnis:

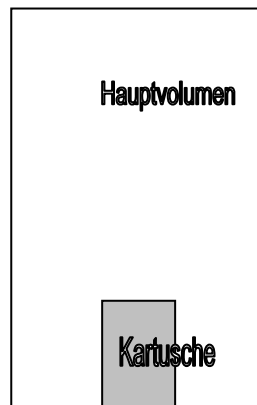
Wässrige Lösung von 10,03g Zitronensäure und 0,71g  $\text{NaHCO}_3$  in 200g demineralisiertem Wasser ergaben ca. 110ml  $\text{CO}_2$ .

Nicht berücksichtigt ist dabei u.a. die Menge an  $\text{CO}_2$ , die im Wasser gelöst bleibt.

Verschiedene Faktoren wie die Konzentrationen von Zitronensäure und Hydrogencarbonat; der Partialdruck von Kohlendioxid, die Menge und Zusammensetzung der wässrigen Lösung, in der sich Kohlendioxid lösen kann, können die Bildung von Kohlendioxid beeinflussen. Der Einfluß dieser und anderer Faktoren, die bei komplexeren System zusätzlich auftreten, auf die Größe des sich entwickelnden Überdrucks in der Sprühdose ist in der oben skizzierten Versuchsanordnung nur sehr grob abzuschätzen.

Daher erscheint es zielführender zu sein, Versuche direkt in einer Sprühdose durchzuführen und bei Bedarf bei gelungenen Versuchen die vorherrschenden Parameter in der Dose abzuschätzen bzw. experimentell zu bestimmen, um so möglicherweise empirische Zusammenhänge zu erkennen, die im Idealfall gezielte Weiterentwicklungen ermöglichen.

Daher werden weitere Vorversuche mit einer 2K-Sprühdose durchgeführt:



### *3: Prinzipieller Aufbau einer 2K-Aerosoldose*

#### Prinzipielles Vorgehen:

Im Hauptvolumen der Dose werden der Wirkstoff, in den ersten Versuchen demineralisiertes Wasser, und eine der beiden kohlendioxid erzeugenden Komponenten, Natriumhydrogencarbonat  $\text{NaHCO}_3$  oder Zitronensäure, gegeben.

In die Kartusche wird die andere der beiden Komponenten gegeben, zusammen mit Wasser oder in reiner Form.

Weil eine wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung alkalisch wirkt (pH 8,6 bei 50 g/l  $\text{NaHCO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , 20 °C; Technisches Datenblatt, Merck KGaA, Darmstadt), wird in den ersten Versuchen das Hydrogencarbonat in das Hauptvolumen gegeben, in dem später der voraussichtlich ebenfalls basische wasserbasierte Lack sein wird. Die Zitronensäure kommt in die Kartusche, mit oder ohne Zugabe von demineralisiertem Wasser.

In den ersten Versuchen sollen die Mengen von Kaliumhydrogencarbonat und Zitronensäure allmählich gesteigert werden, um sich so an den gewünschten Gasdruck schrittweise anzunähern. Dabei werden weitere Parameter variiert, wie z.B. das Massenverhältnis von Zitronensäure zu Hydrogencarbonat.

Zur ungefähren Ermittlung der benötigten Substanzmengen wird die ideale Gasgleichung herangezogen. Faktoren wie pH-Wert oder die Menge an gelöst verbleibendem  $\text{CO}_2$  im Wirkstoff bleiben dabei unberücksichtigt. Es wird ausschließlich die aus dem vorliegenden  $\text{NaHCO}_3$  gebildete, maximal mögliche Menge an  $\text{CO}_2$  als Berechnungsgrundlage verwendet, d.h. ein  $\text{CO}_2$ -Molekül pro  $\text{NaHCO}_3$ -Einheit.

#### Anmerkung:

Die Löslichkeit von  $\text{NaHCO}_3$  in Wasser und bei 20°C liegt bei ca. 96 g/l (Technisches Datenblatt, Merck KGaA, Darmstadt). Mit 96g  $\text{NaHCO}_3$  kann bei vollständigem Umsatz des Hydrogencarbonats zu  $\text{CO}_2$  bei 20°C und einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 4 bar ein Volumen von ungefähr 7 Liter ausgefüllt werden, ideales Verhalten des Gases vorausgesetzt. Oder: Um bei 20°C ein Volumen von 100ml mit dem Gas  $\text{CO}_2$  auf einen Druck von 4 bar zu füllen benötigt man bei idealem Verhalten des Gases ca. 1,36g  $\text{NaHCO}_3$ .

### Erste Ergebnisse:

Der erste Vorversuch mit einer 2K-Dose ergab keinen messbaren Gasüberdruck:

	Einwaage /g	Stoffmengenverhältnis zu Na HCO <sub>3</sub>	(theoretisches) Volumen V / cm <sup>3</sup>
Na HCO <sub>3</sub>	<b>0,68</b>		0,30
Zitronensäure wasserfrei	0,52	1/3	0,31
Volumina V			
V gesamt			<b>270</b>
V Kartusche			<b>25</b>
V Hauptvolumen			245
V Gas Hauptvolumen			170
V Flüssigkeit Hauptvolumen			75
V Einwaage in Kartusche			24
Freivolumen Kartusche			1
V Gas gesamt			<b>171</b>
V gesamt, ohne Gas			<b>99</b>
Drücke p			
theoretischer Partialdruck p / bar, Gas: CO <sub>2</sub>			1,16
theoretischer Partialdruck p / bar, Gas: N <sub>2</sub>			1
theoretischer Gesamtdruck p gesamt / bar			<b>2,16</b>
experimenteller Doseninnendruck /bar			<b>0</b>
Temperatur t /°C			<b>20</b>

### **Abfüllung:**

**270ml**

	Komponente	Menge /g
In Hauptvolumen:		
Wirkstoff	Wasser, demineralisiert	75
„latentes“ Treibmittel	Na HCO <sub>3</sub>	0,68
Kartusche:		
Säure	Zitronensäure, wasserfrei	0,52
Lösemittel	Wasser, demineralisiert	24

4: Tabelle: Ergebnisse Vorversuch

Beim zweiten Versuch konnte bereits ein messbarer Überdruck von 2,2 bar erreicht werden:

	Einwaage /g	Stoffmengenverhältnis zu Na HCO <sub>3</sub>	(theoretisches) Volumen V / cm <sup>3</sup>
Na HCO <sub>3</sub>	<b>2,33</b>		1,05
Zitronensäure wasserfrei	3,18	1/1,69409	1,91
Volumina V			
V gesamt			<b>270</b>
V Kartusche			<b>25</b>
V Hauptvolumen			245
V Gas Hauptvolumen			170
V Flüssigkeit Hauptvolumen			75
V Einwaage in Kartusche			24
Freivolumen Kartusche			1
V Gas gesamt			<b>171</b>
V gesamt, ohne Gas			<b>99</b>
Drücke p			
theoretischer Partialdruck p / bar, Gas: CO <sub>2</sub>			4
theoretischer Partialdruck p / bar, Gas: N <sub>2</sub>			1
theoretischer Gesamtdruck p gesamt / bar			<b>5</b>
experimenteller Doseninnendruck /bar			<b>3,2</b>
Temperatur t /°C			<b>20</b>

**Abfüllung:**

**270ml**

	Komponente	Menge /g
In Hauptvolumen:		
Wirkstoff	Wasser, demineralisiert	74
„latentes“ Treibmittel	Na HCO <sub>3</sub>	2,33
Kartusche:		
Säure	Zitronensäure, wasserfrei	3,18
Lösemittel	Wasser, demineralisiert	22

5: Tabelle: Ergebnisse zweiter Versuch

Es wurde auch versucht grob abzuschätzen, wieviel Prozent des maximal erzeugbaren Kohlendioxids tatsächlich zur Ausbildung des experimentell bestimmten Dosenüberdrucks beitragen (ideales Verhalten vorausgesetzt):

NaHCO <sub>3</sub> Einwaage /g	Zitronensäure wasserfrei Einwaage /g	Wasser Einwaage gesamt	Wasser Volumen gesamt	Maximal mögliche Gesamtmasse CO <sub>2</sub> /g	Maximale Gesamt- Anzahl Mole CO <sub>2</sub>	Verhältnis Gesamtmasse CO <sub>2</sub> / Masse Wasser	Verhältnis Gesamtanzahl Mole CO <sub>2</sub> / Mole Wasser
2,33	3,18	96	96	1,24	2,81·10 <sup>-02</sup>	1,29·10 <sup>-02</sup>	5,26·10 <sup>-03</sup>

Anzahl Mole gasförmiges (idea- les) CO <sub>2</sub> bei 20°C und einem experi- mentellen Parti- aldruck von	Anzahl Mole gasförmiges (idea- les) CO <sub>2</sub> bei 20°C und dem experimentellen Partialdruck	Anzahl Mole CO <sub>2</sub> nicht in Dosengasvo- lumen	Anzahl Mole CO <sub>2</sub> im Gas- volumen / maximale Gesamt- Anzahl Mole CO <sub>2</sub>	Anzahl Mole CO <sub>2</sub> in Gasvo- lumen / Anzahl Mole CO <sub>2</sub> nicht in Gasvolumen	Verhältnis Anzahl Mole CO <sub>2</sub> nicht im Dosengasvo- lumen/ Mole Wasser
2,2 bar:	1,54·10 <sup>-02</sup>	1,26·10 <sup>-02</sup>	<b>0,55</b>	1,22	2,37·10 <sup>-03</sup>

*6: Tabelle: Abschätzung CO<sub>2</sub> - Ausbeute*

Im oben aufgeführten Fall befinden sich nur etwa 55% der maximal erzeugbaren Kohlendioxid-Menge im Gasvolumen der Sprühdose und erzeugen dabei den gemessenen Dosenüberdruck von 2,2bar. Ungefähr 0,002 Kohlendioxidmoleküle pro Wassermolekül (bzw. 2 Kohlendioxidmoleküle pro 1000 Wassermoleküle) befinden sich noch in wässriger Lösung, entweder in Form von gelöstem CO<sub>2</sub> –Gas (d.h. auch als Kohlensäure) oder als Hydrogencarbonat (oder auch Carbonat).

Der Sprühstrahl ist erwartungsgemäß schwach und nur kurz anhaltend. Nach einiger Zeit des Stehens baut sich in der Sprühdose erneut Überdruck auf, sodass erneut kurz gesprüht werden kann.

**Versuch:****Aqua Klarlack:**

Bei einem weiteren Versuch wurde ein basischer wasserbasierter Klarlack statt Wasser ins das Dosenhauptvolumen gefüllt. In die Kartusche wurde ausschließlich Natriumhydrogencarbonat gegeben:

Statt der Zugabe des bisher verwendeten Treibmittels nun Zugabe von  $\text{Na HCO}_3$ :

	Einwaage /g	(theoretisches) Volumen / $\text{cm}^3$
Na HCO <sub>3</sub>	<b>2,55</b>	1,15
Volumina V		
V gesamt		<b>270</b>
V Kartusche		25
V Hauptvolumen		245
V Gas Hauptvolumen		163
V Flüssigkeit Hauptvolumen		<b>82</b>
V Masse in Kartusche		1
Freivolumen Kartusche		24
V Gas gesamt		<b>187</b>
Drücke p		
theoretischer Partialdruck p / bar Gas: CO <sub>2</sub>		4
theoretischer Partialdruck p / bar Gas: N <sub>2</sub>		1
theoretischer Gesamtdruck p gesamt / bar		<b>5</b>
experimenteller Dosenin- nendruck /bar		<b>0</b>
Temperatur t /°C		<b>20</b>

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass für den angestrebten Doseninnendruck von 5 bar im Idealfall 2,55g Na HCO<sub>3</sub> eingesetzt werden müssen. Daher folgende Dosenabfüllung:

**Abfüllung:**

**200 ml**

	Teilenummer	Bezeichnung	Menge /g
Hauptvolumen:			
Wirkstoff	60430	Aqualine Klarlack	81,14
Lösemittel		Butylacetat	6,86
Kartusche:			
Carbonat		Na HCO <sub>3</sub>	2,55

(Analog, Aqua Klarlack gl. 350)

*7: Tabelle: Versuch Aqua - Klarlack*

Bei diesem Versuch konnte erwartungsgemäß keine Ausbildung eines Überdrucks beobachtet werden. Unter anderem ist der pH-Wert in der Dose offenbar zu hoch, um eine ausreichende Bildung von CO<sub>2</sub> zu ermöglichen.

Verträglichkeitstest von Aluminium-Kartusche und wässriger Zitronensäurelösung:

Um die Verträglichkeit der aus Aluminium gefertigten Kartusche mit Zitronensäure zu testen wurde eine Kartusche in eine hochkonzentrierte wässrige Zitronensäurelösung gelegt (107,6g Zitronensäure-Monohydrat in 130,1g demineralisiertes Wasser, entspricht ca. 0,5 mol oder 98g Zitronensäure in ca. 140g Wasser). Die Kartusche wurde auch an einigen Stellen eingeschnitten, um neu gebildete Metalloberflächen zu erzeugen.

Beobachtung:

Auch nach zwei Wochen Lagerung bei Raumtemperatur konnten keine sichtbaren Korrosionserscheinungen oder Gasbildung festgestellt werden.

Dieser Ansatz, die gesteuerte Reaktion von Natriumhydrogencarbonat mit einem wässrigen, sauren Medium dazu zu nutzen, den Doseninnendruck, der zum Versprühen des Füllgutes notwendig ist, zu erzeugen, erlitt einen Rückschlag.

Es war gelungen, durch Versuchsreihen eine Formel zu finden, um die gewünschten Parameter (Druck und pH-Wert) zu steuern.

Üblicherweise sind wässrige Lacke in einem basischen pH Bereich von mehr als 7,5 eingestellt und stabilisiert. Durch die Erzeugung von Kohlendioxid in dem vorherrschenden sauren Milieu verschiebt sich der pH-Wert in einen Bereich < 7,5. Folge ist, dass die Lacke instabil werden und ausflocken.



Um dennoch den Untersuchten Lack abfüllen zu können und gleichzeitig eine Nichtkennzeichnung zu erreichen, werden Versuche mit einem fluoriertem Treibmittel unternommen.

Bei dem Treibmittel handelt es sich um eine Neuentwicklung von Honeywell.

Auszug aus dem Technischen Merkblatt von Honeywell [Hon1]:

#### **trans – 1,3,3,3-tetrafluorpropene**

Honeywell HFO-1234ze(E) blowing agent is the Honeywell trade name for trans – 1,3,3,3-tetrafluorpropene, Honeywell's new low global warming potential (GWP), fourth generation blowing agent and propellant. The low GWP molecule is the first hydrofluoroolefin (HFO) to be commercialised into these industries. This molecule has low environmental impact, as measured by its ultra-low global warming potential and zero ozone depletion potential (ODP). In view of its negligible GWP, Honeywell

HFO-1234ze(E) blowing agent is not covered by the current EU F-Gas regulation. As a gas material at room temperature, this molecule has diverse applications including as a blowing agent for polyurethanes, polystyrene and other polymers; as well as an aerosol propellant.

Honeywell HFO-1234ze(E) blowing agent has received Notification VIII, Level 1 by the EU Competent Authority for quantities to 1000 tonnes/annum, allowing commercialisation in the EU, as of October 2008. Honeywell remains committed to developing new innovative low environmental impact technology to meet ever exacting market needs for products that have low GWP and zero ODP properties, plus are safe to use and impart energy saving benefits due to thermal conductivity performance in insulation foams. Honeywell HFO-1234ze(E) blowing agent is non-flammable by ASTM E-681 and EU A11 test methods. However, the material does exhibit flame limits at elevated temperatures.

#### **HEALTH, SAFETY AND ENVIRONMENTAL**

Honeywell HFO-1234ze(E) blowing agent has progressed through a battery of toxicity testing for human health effects (data required for EU notification purposes). The Honeywell material safety data sheet (MSDS) for HFO-1234ze(E) contains comprehensive and the most current detail for the health, safety and environmental aspects and considerations. EU ELINCS Number: 471 – 480 – 0

##### *Flammability Characteristics*

HFO-1234ze(E) blowing agent is a non-flammable gas by ASTM E-681 and EU A-11 test methods. Flammability characterization of HFO-1234ze(E) blowing agent was performed by Chilworth Technologies Ltd – UK, with the finding "It has been concluded beyond reasonable doubt that the material [HFO-1234ze(E)] will not possess oxidizing or explosive properties". This result has separately been confirmed by a second, independent laboratory. Flammability characterization for gaseous materials are evaluated as per the referenced procedures at room temperature, approximately 21°C. HFO-1234ze(E) exhibits vapour flame limits at elevated temperatures (> 28°C). At 100 °C, HFO-1234ze(E) exhibits flame limits LFL/UFL at 7.0/12.0 volume percent in air.

Safe handling practices for the process use of HFO-1234ze(E) blowing agent include avoiding ignition sources (e.g.: open flame, electrical arc, smoking, hot surfaces) and maintaining adequate ventilation to keep HFO-1234ze(E) blowing agent concentrations below the lower flammability limit (LFL). Additional risk mitigation considerations include static elimination technologies and use of electrically classified equipment.

### Versuche mit HFO:

Es wurde eine Versuchsreihe gestartet, bei der verschiedene Gasmischungen verwendet werden.

Es wird das HFO mit anderen Gasen gemischt, um einerseits ein nicht brennbares Treibmittel zu erhalten und andererseits ein optimiertes Sprühbild zu erreichen.

Ausgangspunkt ist der Standard Aqualack im Verhältnis 9:1 mit Wasser gemischt

Nummer	HFO	DME	Propan Butan	Bemerkung
1	5 g	-	-	Sehr konzentrierter Sprühstrahl, starkes Schäumen
2	10 g	-	-	Sehr konzentrierter Sprühstrahl, starkes Schäumen
3	10 g	10 g	-	naß, schaumiges Sprühen.
4	3 g	17 g	-	dies ist eine nicht brennbare Variante, bestes Sprühbild
5	3 g	-	17 g	Starkes Schäumen, nicht geeignet, das Propan-Butan Gemisch ist in diesem System nicht einsetzbar.

### *8: Tabelle: Versuche mit HFO*

Es wurden 5 Abfüllrezepturen eingesetzt. Jeweils wurden 100 g Aqualack mit 10 g Wasser gemischt. Diese Mischung kam in eine 150 ml Aerosoldose und wurde mit unterschiedlichen Treibmitteln begast.

Einerseits unterschiedliche Mengen pures HFO, hier zeigte sich, dass das bessere Sprühbild bei der Dose mit mehr HFO resultierte (Dosen 1 + 2). Die Zugabe von Propan Butan erhöht die Tendenz zum Schäumen, dies ist eine nicht geeignete Abfüllung.

Diese Ergebnisse entsprechen den bisherigen Erfahrungen der Abfüllung von wasserbasierenden Lacken in Aerosoldosen. Beide Treibmittel, sowohl das 1,2,3,4 – Tetrafluorpropan, als auch die Mischung aus Butan und Propan sind unpolar. Der polare Aqualack bildet mit diesen Treibmitteln keine einheitliche Phase aus, sondern es treten zwei nicht miteinander mischbare Phasen aus Treibmittel- und Wirkstoffphase auf. Beim Sprühen werden die beiden Medien „zwangsgemischt“ und es bildet sich Schaum.

Dem entgegen bildet Dimethylether als polares Molekül eine Phase mit der wässrigen, so dass hier die Schaumbildung deutlich geringer ist.

Die ideale Mischung ist nun eine geringe Menge HFO (so wenig, dass wenig Schaum auftritt) mit einer größeren Menge DME, der zu feiner Zerstäubung und glatter Oberfläche führt.

Steigende HFO Zugabe führt zu zunehmendem Schäumen des Systems, senkt aber die Brennbarkeit. DME ist das konventionelle Sprühsystem, das eine feine Zerstäubung garantiert und ein optimales Sprühbild garantiert. Die Zugabemenge darf jedoch ein gewisses Maß nicht überschreiten.

Diejenige Rezeptur, die sowohl etwas HFO als auch DME beinhaltet wäre nun im weiteren Verlauf des Projektes optimiert worden. Nun gab es aber eine neue Entwicklung, das HFO betreffend.

Bei der ungesättigten, fluorierten Verbindung haben Versuche der Daimler AG [Aut 1] sowie des Bundesverbandes der Berufsfeuerwehren [BVW 1] aufgezeigt, dass jene ein Sicherheitsrisiko ins sich bergen. Offensichtlich bestehen doch Entzündungsgefahren sowie das Risiko Fluorwasserstoffbildung im Brandfalle.

Aufgrund dieser Erkenntnisse sowie der im Vergleich zu den herkömmlichen Treibmitteln doch gegebenen Klimarelevanz wurden mit dieser Qualität keine weiteren Versuche durchgeführt.

Nachdem die Versuche mit fluorierten Treibmittel eingestellt worden sind, wurden abschließende Versuche mit Kohlendioxid durchgeführt.:

Zum Einsatz sollten wässrige Lacke kommen. Üblicherweise sind diese anionisch stabilisiert, was durch den Einbau von carboxy-funktionellen Gruppen geschieht, die das Polymer mit einer negativen Ladung ausstatten. Der pH-Wert solcher Systeme liegt um 8. Dies macht den Einsatz von CO<sub>2</sub> als Treibmittel unmöglich. Die Zugabe von CO<sub>2</sub> würde zu einer Verringerung des pH –Wertes führen, Kohlendioxid löst sich im Wasser und bildet die sogenannte Kohlensäure, die einen pH-Wert von ca. 6 hervorruft.

Die Versuche sollten demzufolge mit einem kationisch stabilisiertem Bindemittel erfolgen. Diese sind durch den Einbau von z. B. Methylethanolamin stabilisiert. Das ist ein Amin, das zur Bildung quater- närer Amoniumionen führt, das Polymer ist dadurch bei einem pH von 6 eingestellt.

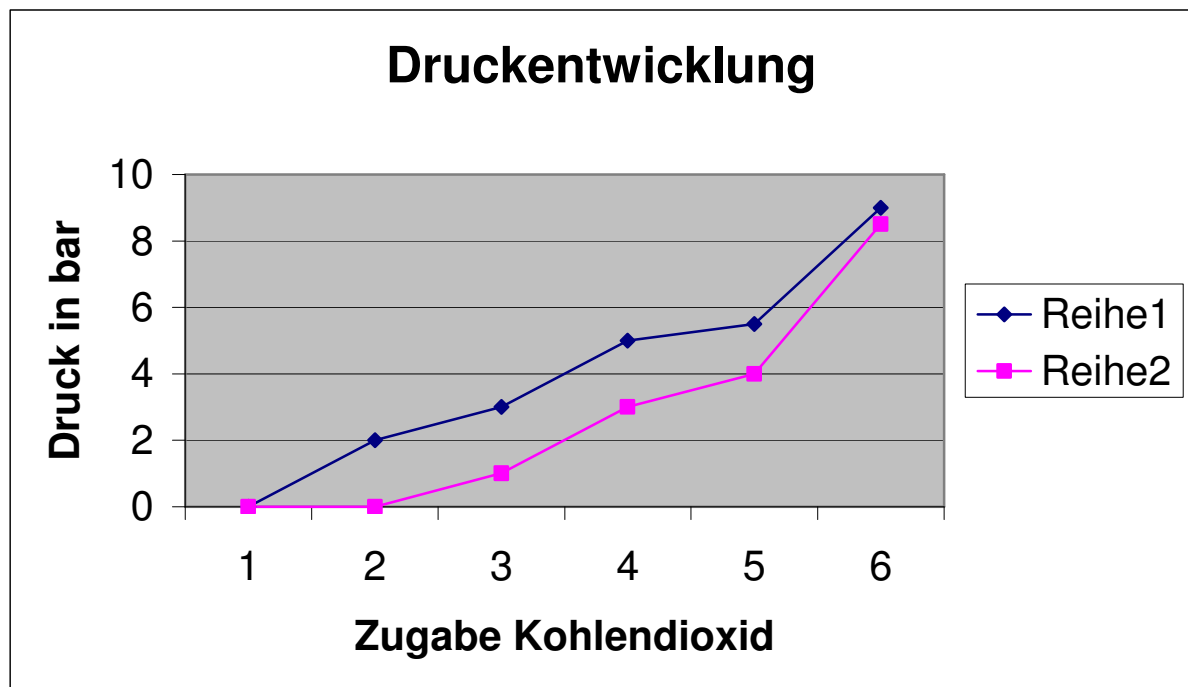
Üblicherweise werden diese Bindemittel bei sogenannten Isoliergründen eingesetzt. Bei der Formulierung solcher Lacke ist man naturgemäß bei der Auswahl der zu verwendenden Rohstoffe etwas eingeschränkt. Pigmente und Füllstoffe, die den pH-Wert anheben sind zu vermeiden, damit keine Destabilisierung des Produktes resultiert.

Ausgangspunkt war ein Lack, der bereits einen sauren pH-Wert aufweist, in eine Sprühdose zu bringen und mit Kohlendioxid zu beaufschlagen, um ihn versprühbar zu machen.

## Versuchsdurchführung

Um die Reaktion von Kohlendioxid in einem wässrigen Lack zu bewerten, wurden zunächst Versuche mit Wasser durchgeführt.

In eine 400 ml Sprühdose wurden 300 g Wasser gegeben. Mit einem Ventil verschlossen wurde nun Kohlendioxid portionsweise zugeführt.



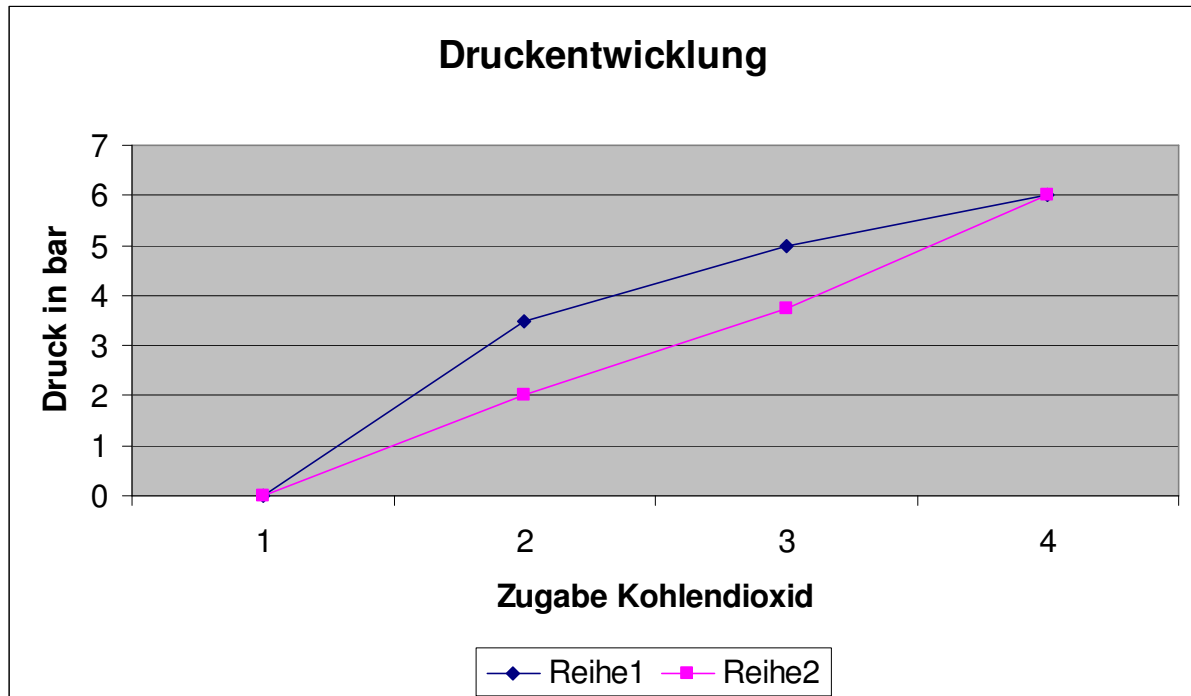
9: Tabelle Druckentwicklung in einer mit Wasser gefüllten Aerosoldose bei Zugabe von CO<sub>2</sub>

Die „Reihe 1“ zeigt den Druck in der Dose vor dem Schütteln, die „Reihe 2“ zeigt den Druck nachdem 30 Sekunden geschüttelt wurde und somit eine Sättigung der Flüssigkeit mit Kohlendioxid erfolgt ist (Die Details sind weiter unten beschrieben).

## Versuche mit Isoliergrund

Es wurde eine Sprühdose hergestellt, indem der Isoliergrund „Aarisola 509“ abgefüllt wurde. Dazu wurden 264 g des Lacks mit 36 g Wasser gemischt in eine 400 ml Sprühdose verbracht. Die Dose wurde verschlossen und mit CO<sub>2</sub> versetzt. Dabei wird das CO<sub>2</sub> portionsweise zugeführt, man gibt jeweils 40 ml gasförmiger Substanz über das Ventil zu. Es wird der Innendruck der Dose gemessen. Desweiteren wird die Dose 30 s lang geschüttelt. Durch das Schütteln wird die Solvatisierung des CO<sub>2</sub> im flüssigen Medium beschleunigt. Es folgt eine weitere Druckmessung. Solange eine Differenz zwischen Druck vor dem Schütteln und dem Druck nach dem Schütteln meßbar ist, geht noch gasförmiges Kohlendioxid in Lösung. Die portionsweise Zugabe wird wiederholt, bis eine gesättigte Lösung hergestellt ist und der Druck stabil bleibt. In den aufgeführten Versuchen wurde 3g Kohlendioxid zugegeben und ein Druck von 6,5 bar erreicht.

## Druckentwicklung mit Isoliergrund



10: Tabelle Druckentwicklung in einer mit Lack gefüllten Aerosoldose bei Zugabe von CO<sub>2</sub>

Ab vier Gramm Zugabe zeigt sich Druckkonstanz, man kann nun davon ausgehen, dass eine gesättigte Lösung vorliegt.

### Sprühversuche

Beim Sprühen mit den Dosen zeigte sich ein sehr stark konzentrierter Sprühstrahl, der Lack neigte extrem zum Abfließen. Auch Modifikationen des Sprühkopfes führten zu keiner Verbesserung. Das Problem liegt ursächlich in der notwendigen Verdünnung des Lacks. Es wurden auch nach den Sprühversuchen Verklebungen an der Düse des Sprühkopfes festgestellt.



*11: Abbildung: Verklebungen am Sprühkopf*



*12: Abbildung Gegenüberstellung Probebleche*

## Fazit

Die im Zuge des Projektes durchgeführten Versuchreihen führten zu insgesamt unbefriedigenden Ergebnissen. Als Hauptproblemfelder stellten sich heraus:

- Verträglichkeit Kohlendioxid / Lackwirkstoff
- Umweltrelevanz und Sicherheitstechnische Probleme beim Einsatz des alternativen fluorierten Treibmittels
- Ventil / Sprühkopf

Für künftige Entwicklungsvorhaben werden zwei Ansätze gesehen:

- Entwicklungsarbeit an den Komponenten Ventil / Sprühkopf
- Im Bereich der Treibmittel wird offensichtlich insbesondere in Nordamerika geforscht. Gelänge hier ein weiterer Entwicklungsschritt in Richtung GWP und Entzündlichkeit könnte der Weg hin zur „Grünen Dose“ erheblich verkürzt werden.



## Literaturverzeichnis

[IGA 1]	Industriegemeinschaft Aerosole IGA: Jahresbericht 2012, Frankfurt 2013
[FEA 1]	European Aerosol Federation FEA: Statistic Report 2012, Brüssel 2013
[Off 1]	Tobias Offel: <a href="http://www.energiesparen-im-haushalt.de">www.energiesparen-im-haushalt.de</a> , Köln
[Mer1]	Merck KGaA: Technisches Datenblatt, Darmstadt
BVF 1]	Bundesverband der Berufsfeuerwehren: Pressemitteilung, Spetember 2011
[Aut1]	Vogel Medien: Automobilindustrie, Würzburg September 2012
[Hon1]	Honeywell: Technisches Merkblatt HFO-1234ze (1,2,3,4 – Tetrafluorpro- pen), Amsterdam, 2009