

Schlussbericht

zum Verbundvorhaben

WIR! – GRAVOmer noFOUL

„Mikrostrukturbasierte Oberflächenfunktionalisierung für die großflächige, biozidfreie Biofilm- und Bewuchshemmung auf Architektur-, Schwimmbad- und Schutzfolien“

Teilvorhaben 3: Erarbeitung von Additivsystemen für die gezielte Funktionalisierung von Folienbeschichtungen

Laufzeit des Vorhabens: 01.11.22-31.01.25

Teilprojektleiter:

Karin Rauch
se ma Gesellschaft für Innovationen mbH
Industriestraße 12, 06869 Coswig
Tel: +49 34903 30 464
Fax: +49 34903-30465
info@sema-gmbh.de

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

I. Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung

Viele "feuchteexponierte" Anwendungen haben ein großes Problem: Biofilme bilden sich und werden von Mikroorganismen und Wasserlebewesen besiedelt. Dies gilt beispielsweise für:

- Architekturfolien, bei denen grüne oder braune Verfärbungen die Lichtdurchlässigkeit oder die Optik beeinträchtigen,
- oder Schwimmbad- und Teichfolien fungieren oft unerwünscht als Inkubatoren für Veralgung und
- Boots- und Schiffsrümpfe, deren Strömungseigenschaften sich signifikant verschlechtern, was zu Problemen und erhöhtem Kraftstoffverbrauch führen kann.

Bisher ist die einzige Möglichkeit, dem mit einer bioziden Oberflächenbehandlung bzw. einer hohen Reinigungsintensität zu begegnen. Das hat jedoch für die Anwender in der Regel vielschichtige Umwelt- und Kostennachteile.

In diesem Forschungsprojekt verfolgten die Partner das Ziel, neuartige Architektur-, Schwimmbad- und Schutzfolien mit einer effektiven, biozidfreien Antifouling-Ausrüstung zu realisieren. Dafür sollten deren Oberflächen erstmals mit definierten Mikrostrukturen ausgestattet werden. Diese hemmen eine mikrobiologische Bekeimung und nachfolgende Besiedlung nachhaltig und erhalten die primär gewünschten Optik- und Funktionseigenschaften der Folie dauerhaft.

Die hier adressierten Anwendungen setzten allesamt großflächige Mikrostrukturierungen voraus, die in bestehenden Rolle-zu-Rolle-Fertigungsprozessen umgesetzt werden können. Daher zielte das Vorhaben insbesondere auf geeignete Prägeverfahren ab. Zunächst mussten jedoch die struktur-, werkzeug- und abformspezifischen Grundlagen erarbeitet werden. So lassen sich letztendlich effektiv wirksame Funktionsstrukturen in der Folienoberfläche abbilden.

Die antimikrobiellen Effekte definierter Mikrostrukturen sind ein wichtiges Forschungsfeld an der TU Dresden. In einem neuen Vorhaben wurden nun die konkreten Strukturgeometrien und -muster untersucht, die typische Primärbekeimungen sowie die mechanische Anhaftung eines pflanzlichen oder tierischen Aufwuchses aus der wässrigen Phase heraus effektiv erschweren. Ziel war es, Gravurparameter für die exakte Umsetzung der funktionspezifischen Strukturvorgaben in zylindrischen Prägewerkzeugen zu definieren. Es wurden biozidfreie bzw. umweltfreundliche Ansätze für die materialimmanente Funktionsverstärkung sowie technische und substratspezifische Voraussetzungen und Anforderungen für eine großflächige, funktionsoptimierte Strukturabformung auf der Folienoberfläche erforscht.

Die vorliegenden Erkenntnisse zu den antibakteriellen Effekten verschiedener Oberflächenmorphologien ließen sich für die gezielte Umsetzung von Antifoulingoberflächen zwar orientierend verwenden. Man konnte sie jedoch nicht 1:1 übertragen. Der Grund: Die mit dem Fouling verbundenen Besiedlungsprozesse sind nicht mit der quantitativen Keimbelegung auf Oberflächen gleichzusetzen. Zudem müssen die strukturellen Abwehrmechanismen mehrstufig wirksam sein.

Ziel war es daher, Folien mit haftungsmindernden Oberflächenmorphologien auszurüsten, welche sich durch periodische Strukturabfolgen, Strukturgrößen im unteren Mikrometerbereich bzw. abgestimmte Aspektverhältnisse auszeichnen, und auf

dieser Basis die Anhaftung initialer Eiweißablagerungen sowie nachfolgender Mikro- und Makroorganismen deutlich hemmen.

Damit diese auch mit industrietauglichen Lasergravursystemen und Prägeprozessen umgesetzt werden können, mussten im Vorhaben spezielle Verfahrensansätze betrachtet werden. Diese Verfahrensansätze umfassten unter anderem

- die Erzeugung von sehr kleinen Riblet-/LIPPS-Strukturen mithilfe von definierten Fokusüberlagerungen bzw. Laserdefokussierungen,
- lokale Variation des Materialabtrags über spezielle Schaltverläufe des Lasers sowie
- gezielte Beeinflussung der Prägeparameter für eine funktionsoptimierte Strukturabformung (z. B. thermische Unterstützung zur Erzeugung von Strukturüberhöhungen).

Zur nachhaltigen Unterstützung der mikrostrukturbasierten Effekte waren insbesondere auch kombinatorische Oberflächenfunktionalisierungen zu bewerten. Hierfür sollten hierarchische Prägestrukturen untersucht werden, mit denen die oberflächennahen Strömungseigenschaften (Haifischhaut o. ä., insb. für Schwimmbad- und Bootsfolien) bzw. die optimierte Oberflächenbenetzung (z. B. hydrophilierende / hydrophobierende Strukturen) prinzipiell verbessert und die Biofilmbildung erschwert werden. In diesem Sinne sollten auch materialspezifische Ansätze betrachtet werden, die u. a. auf die spezifische Additivierung der Foliencompounds abzielen. Dabei wurden die Einstellung der Oberflächenspannung, photokatalytische (TiO₂) oder umweltfreundliche Partikelzusätze auf Si-, Al- und Fe-Basis mit stochastischer und (auf die Prägemorphologie abgestimmter) strukturierter Anordnung adressiert. Im Ergebnis des Vorhabens sollten auf dieser Basis praktikable Wege für die gezielte und anwendungsspezifische Antifoulingausrüstung von Folien sowie deren prozesstechnische Umsetzung von der Folienchemie über die Werkzeugherstellung bis hin zur Folienprägung aufgezeigt werden.

2. **Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

Herkömmliche Verfahren die Besiedlung von Oberflächen durch bakterielle Beläge und Algenbewuchs zu verhindern sind technisch nicht in jedem Falle realisierbar:

- mechanische Entfernung durch regelmäßiges Bürsten oder Abspritzen, um Algen zu entfernen,
- UV-Desinfektion, um Algenwachstum zu hemmen,
- biologische Methoden durch Verwendung von natürlichen Feinden oder speziellen Mikroorganismen, die Algen kontrollieren,
- sehr starke Wasserzirkulation durch Pumpen und Filter, die die Bildung von Algen erschweren sowie
- die Reduktion von Nährstoffen im Wasser, da diese Algenwachstum fördern.

Mikrostrukturierte Oberflächen hemmen effektiv die bakterielle Besiedlung und den Algenbewuchs. Frühe Untersuchungen zur Verhinderung von Fouling auf maritimen und industriellen Oberflächen wurden an der Technischen Universität München durchgeführt.

In diesen Studien wurde die Gestaltung von Oberflächen mit speziellen Mikrostrukturen untersucht, die die Anhaftung von Organismen durch physikalische Barrieren oder reduzierte Haftflächen minimieren. Dabei wurden oft biomimetische Ansätze genutzt, die von natürlichen Oberflächen wie Haifischhaut^{1a} oder Lotusblättern^{1b} inspiriert sind. Vor allem die TU Dresden leistete Pionierarbeit im Bereich mikrostrukturierter Antifouling-Oberflächen. Zahlreiche Veröffentlichungen beschäftigten sich mit der Herstellung und Charakterisierung von mikrostrukturierten Materialien, die durch ihre spezifische Oberflächenmorphologie die Ansiedlung von Organismen reduzieren^{1c}. Es wurden sowohl experimentelle Studien als auch theoretische Modelle entwickelt, um die Wirkung verschiedener Mikrostrukturen zu verstehen. Auch an der Universität Tokio gab es bereits früh Untersuchungen zu biomimetischen Oberflächenstrukturen, die sich auf die Nachahmung natürlicher Oberflächen konzentrierten, um Fouling zu verhindern. Besonders interessant waren dabei Studien zu mikro- und nanostrukturierten Oberflächen, die mittels spezieller Herstellungsverfahren wie Lithografie oder Selbstassemblierung erzeugt wurden. Am MIT (Massachusetts Institute of Technology) wurden in den Anfangsjahren ebenfalls innovative Ansätze zur Nutzung von Mikrostrukturen für Antifouling entwickelt. Frühere Veröffentlichungen zeigten, wie Mikrostrukturen die Oberflächenenergie beeinflussen und somit die Haftung von Organismen verringern können. Mit lithographischen Verfahren, mit selbstorganisierten Oberflächenstrukturen aber insbesondere mit direkter Laserstrahlinterferenzstrukturierung (DLIP) gelingt es sehr kontrastreiche, scharf konturierte Details im Bereich unterhalb von 10 µm abzubilden, was durch herkömmliche Verfahren nicht möglich ist.

Um den Kontrastverlust bei der Übertragung durch Prägung zu kompensieren haben wir uns mit der Entwicklung von Additiven befasst, welche die Haftpunkte auf Oberflächen schwächen. Nachdem zunächst die Wirksamkeit, eines als algizid bekannten Strukturelements, das kovalent an eine lineare Polyethyleniminstruktur gebunden ist, untersucht wurde und als ungenügend eingestuft werden musste, haben wir auch die isolierte Wirkstruktur (Monolinuron) in der Matrix getestet.

Das vordergründige Anliegen bei der Auswahl dieser Materialien war es, in jedem Falle eine Abgabe dieser als biozid einzustufenden Additive sicher auszuschließen. Bei konsequenter Anwendung dieser Maßgabe erweisen sich aber auch kommerzielle Algizide als unwirksam.

Bei der Verwendung von antifouling-Additiven in Fassadenfarben und kunststoffvergütetem Putz wird aufgrund der Rezeptur eine starke Auswaschung der Biozide beobachtet. So wurden diese Inhaltstoffe (z.B. Diuron und Terbutryn) saisonunabhängig nach Starkregen vermehrt im Abwasser nachgewiesen. Für deren Wirksamkeit ist Diffusion und eine moderate Löslichkeit in der wässrigen Phase auf Beschichtungen zum Bautenschutz eine notwendige Bedingung.

3. **Planung und Ablauf des Teilvorhabens**

Es gab aus unserer Materialsicht zwei Möglichkeiten Antifoulingeffekte zu realisieren. Zum einen kann durch die Verwendung von Materialien mit besonders niedriger Oberflächenenergie die Haftung von Biofilmen vermindern und zum anderen kann man Materialien einsetzen, die die Integrität von Zellen unmittelbar physikalisch aufheben.

Polymer	Oberflächenenergie mJ/m ²
Poly-(tetrafluoroethylen) (PTFE)	18.6
Poly-(dimethylsiloxan)(PDMS)	23.0
Poly-(vinylidenfluorid) (PVDF)	25.0
Poly-(ethylen) (HDPE)	33.7
Poly-(styren) (PS)	40.0
Poly-(methylemethacrylat) (PMM)	41.2
Nylon 66 (PA 6.6)	45.9

Tab.1

Zur Erzielung eines ausgeprägten Antifouling-Effekts durch Destabilisierung von Zellmembranen sind möglichst hochmolekulare Verbindungen mit hoher Oberflächenladung geeignet, was dem ersten Konzept scheinbar konträr begegnet. Die Gefahr einer bioziden Wirkung in der Umwelt durch Abrasion der Oberfläche lässt sich durch eine geeignete Strukturierung der Oberfläche vermeiden. Durch spezielle Mikrorippen (Riblets / Haie) kann man die Abtragung der Oberfläche durch turbulente Strömungen erheblich vermindern.

In Bezug auf das erste Konzept einer niedrigen Oberflächenenergie kann man durch die Oberflächenstruktur die Wirksamkeit von Strömungseffekten zur Verminderung der Haftung auch verstärken.

Es ist beabsichtigt durch Additive an der Oberfläche der Folie oder Beschichtung kationische Oligomere zu integrieren sowie Lokalelemente zu erzeugen und durch die Potentialunterschiede eine Ansiedlung von Mikroorganismen deutlich zu vermindern. Diese Additive sollen dauerhaft in der Beschichtungsmatrix verankert sein und im Idealfall kovalent eingebunden werden. Die Beschaffenheit der Matrix soll auf die Minimierung der Abrasion ausgelegt werden, was durch geeignete Strukturierung unterstützt werden soll.

Es wurden Meilensteine als Kriterium für etwaige Planänderungen formuliert:

MS1: Nach 10 Monaten liegt mindestens eine Kombination aus Matrix und funktionalisiertem Partikelmaterial vor, dass die Prozessvorgaben aus HAP 1 erfüllt.

MS2: Nach 16 Monaten liegen Folienmuster vor, welche bereits die Beurteilung (z.B. Veralgung) der Oberflächeneffekte ohne Mikrostruktur gestatten.

4 Wissenschaftlich und technischer Stand

Es gibt zahlreiche Produkte auf dem Markt, die biozide Substanzen enthalten und diese verzögert über ihre Oberfläche abgeben. Diese Materialien haben bisher die höchste Akzeptanz beim Endanwender. Die Abgabe der folgenden biogefährdenden Substanzen an die Umwelt ist hierbei unvermeidbar: Tributylzinnoxid (bis 2000), N-(Dichlorfluormethylthio)-N',N'-dimethyl-N-phenylsulfamid (bis 2003), Cybutryn (bis 2016), 2,4,5,6-Tetrachlorbenzol-1,3-dicarbonitril (bis 2020), Zn-Pyrithion und 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff (derzeit noch erlaubt). Aufgrund der Auswirkungen in der Biosphäre werden diese Substanzen zunehmend verboten, weshalb die Suche nach alternativen Wirkprinzipien viele Arbeitsgruppen antreibt und sich in zahlreichen Patentanmeldungen niederschlägt.

CN 104892946 beschreibt die Herstellung von Polysiloxan-modifiziertem Poly(amidoamin). Dabei wird ein Poly(amidoamin) der ersten Generation mit einem einfach funktionalisierten Epoxypolysiloxan umgesetzt.

WO 2004/046452 A2 beschreibt Formulierungen, die mindestens eine stickstofffreie Polysiloxanverbindung, mindestens eine Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxan-Verbindung und/oder mindestens eine Amino- und/oder Ammonium-Polysiloxan-Verbindung sowie gegebenenfalls ein silikonfreies kationisches Tensid, einen Koazervatphasenbildner und Trägersubstanzen enthalten. Ebenfalls beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen und deren Verwendung zur Behandlung von natürlichen und synthetischen, faserartigen Materialien.

WO 2014/164202 A1 beschreibt Beschichtungs- und Bodenbelagszusammensetzungen auf Epoxy-Polysiloxan-Basis. Diese sollen nach dem Aushärten eine verbesserte Flexibilität sowie eine ausgezeichnete Witterungs- und Korrosionsbeständigkeit zeigen. Die Epoxy-Polysiloxan-Polymer-Beschichtungszusammensetzung kann durch das Vereinigen eines Polysiloxans, eines Epoxidharzes und eines Härtungssystems, das eine Mischung von Verbindungen enthält, die aus einem dialkoxifyfunktionellen Aminosilan, einem trialkoxifyfunktionellen Aminosilan und einem aminfunktionellen Polysiloxanharz ausgewählt sind, hergestellt werden.

In WO 03/093352 A1 wird ebenfalls eine Epoxy-Polysiloxan-Zusammensetzung beschrieben, die unter Verwendung eines definierten Polysiloxans, eines Epoxyharzes und eines Aminopolysiloxanhärters erhalten wird. Eine derartige Zusammensetzung kann in umgesetzter bzw. gehärteter Form beispielsweise als Beschichtung, wie in DE102018114018A1 vom 12.12.2019 beschrieben, als Schutzschicht Verwendung finden. Bevorzugte Eigenschaften sind beispielsweise eine verbesserte Härte, Glanzbeständigkeit und Witterungsbeständigkeit.

US 2002/0156187 A1 beschreibt epoxifyfunktionalisierte Organopolysiloxanharze, die als Beschichtungen für industrielle Ausrüstung oder Überwasseranwendungen dienen. Die Organosiloxanharze werden mit Härten umgesetzt. Unter den genannten Beispielen befindet sich eines mit Polyamidoaminen.

In „Poly(amidoamine-organosilicon) (PAMAMOS) multi-arm star polymers“ von Petar R. Dvornic et al.² (<https://link.springer.com/article/10.1023/A:1021203611376>) sowie in US 6,350,384 B1 werden außerdem Polymere (PAMAMOS) beschrieben, die beispielsweise durch das Anbinden von Polydimethylsiloxan (PDMS) an Polyamidoamin (PAMAM) erzeugbar sind.

US 6,812,298 B2 beschreibt hyperververzweigte Polymere, wie etwa Polyamidoamide, die aus multifunktionellen Carboxylsäuren und multifunktionellen Aminen hergestellt werden können.

US 6,350,384 B1 beschreibt Polymere mit einem hydrophilen, dendritischen Kern und hydrophoben, silikonhaltigen Armen.

Poly(amidoamine) (PAMAM) sind eine Klasse synthetischer Dendrimere, die sich durch ihre präzise kontrollierte Größe, Form und Positionierung funktioneller Gruppen auszeichnen. PAMAM-Dendrimere haben eine kugelförmige Struktur und eine baumartige innere Molekülarchitektur, bei der sich mit jeder äußeren „Schicht“ oder Generation die Anzahl der Verzweigungspunkte exponentiell erhöht.

Es ist bekannt, dass kationische Makromoleküle die Zellmembran im Allgemeinen destabilisieren, was zur Lyse und zum Zelltod führen kann. Diese Beobachtung spiegelt sich auch in den allgemeinen Schlussfolgerungen aktueller Arbeiten wider: Eine Erhöhung des Molekulargewichts und der Oberflächenladung von Dendrimern (beides generationsabhängig) verstärkt ihr zytotoxisches Verhalten. Es gibt Hinweise darauf,

dass sich die Dendrimere nach der Aufnahme in die Zelle von ihrer umhüllenden Membran (Endosom) lösen. Dies schädigt die Mitochondrien der Zelle und führt schließlich zum Zelltod. Der genaue Mechanismus der PAMAM-Zytotoxizität ist allerdings noch nicht vollständig geklärt.

In WO 2008/148568 A2 werden Nanopartikel (Nanotransporter) mit einer Kern-Hülle-Struktur offenbart. Diese umfasst ein einschaliges oder doppelschaliges System zum nichtkovalenten Einbringen und/oder Transportieren von einwertigen Metallionen, vorzugsweise Silberionen. Die Nanopartikel weisen einen dendritischen Kern und mindestens eine Schale auf. Die erfindungsgemäßen Nanopartikel, die eingebaute Silberionen enthalten, ermöglichen es, bereits bei sehr geringen Konzentrationen eine hohe mikrobizide Wirkung zu erzielen. Somit können diese Nanopartikel vorteilhaft als Mikrobizid oder Bakterizid in verschiedenen Bereichen eingesetzt werden.

In „N. Misdan et al.³, Recent advances in the development of (bio)fouling resistant thin film composite membranes for desalination“ wird eine Behandlung von Entsalzungsmembranen zur Reduzierung von Biofouling beschrieben. Dabei können Dendrimere unmittelbar an eine Polyamidoberfläche der Membran angebunden werden. Zur Reduzierung von Biofouling können wiederum Nanopartikel, wie etwa Silberpartikel, verwendet werden.

In EP 28 18497 A2 wird ein Verbundstoff beschrieben, der ein Substrat, eine Bindemittelschicht, die auf einer Oberfläche des Substrats angeordnet ist, und eine Nanofüllerschicht, die Nanographen umfasst und auf einer Oberfläche der Bindemittelschicht gegenüber dem Substrat angeordnet ist, umfasst. Eine Nano-Beschichtungsschicht zum Beschichten eines Substrats umfasst zusätzlich mehrere abwechselnde Schichten der Bindemittelschicht und der Nanofüllstoffschicht. Die Bindemittelschicht kann beispielsweise Dendrimer Polyamidoamin (PAMAM) umfassen.

In „Curing of Epoxy Resin by Hyperbranched Poly(amidoamine)-grafted Silica Nanoparticles“ von Masayoshi et al.⁴ werden Additive vorgestellt, die als Nanopartikel und Pigmente für Polymermaterialien dienen. Diese Additive werden als Dendrimere (z. B. Polyamidoamin) kovalent in Epoxidharze integriert.

In EP 3170872 A1 werden Epoxidharze mit Härtern in Form hydrophober Nanopartikel vorgestellt, die aus einem Dendrimer mit einer lipophilen Gruppe (Ammoniumgruppe) bestehen.

Qiang Wei untersucht im Rahmen seiner Dissertation „Mussel-Inspired Polyglycerols as Universal Bioinert and Multifunctional Coatings“ hypervverzweigte Polyglycerole als Antifoulingmittel.

All diese Publikationen befassen sich mit dendritischen Polymeren auf der Basis von Polyamidoamin. Uns ist kein vergleichbares Prinzip bekannt, das weltweit und seit mehreren Jahren so intensiv behandelt wird, aber bisher nicht zu konkurrenzfähigen Produkten gegenüber den etablierten biozidfreesetzenden Antifouling-Erzeugnissen geführt hat.

In den ersten fünf Wochen des Jahres 2022 wurden bereits 19 neue Patente zum Thema Antifouling angemeldet.

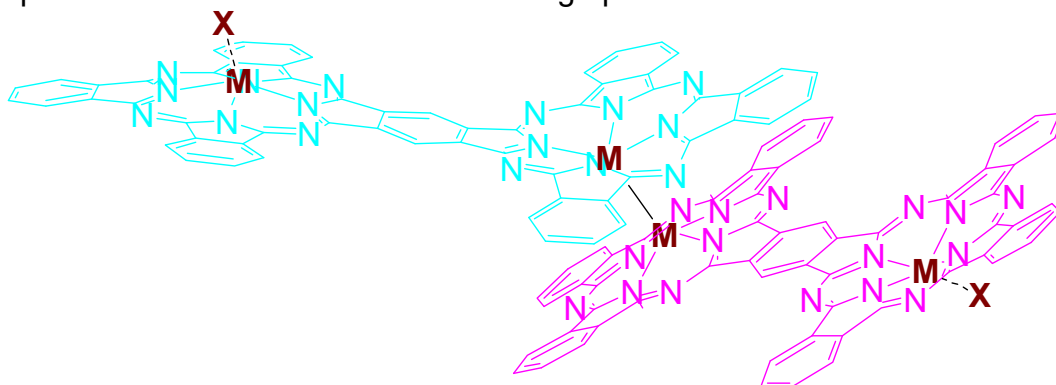
Titel	Veröffentlichungs-#	Datum
ANTIFOULING COATING FILM AND METHOD OF MANUFACTURING SAME, WATER CONTACTING STRUCTURE WITH ANTIFOULING COATING FILM, AND ANTIFOULING TAPE AND METHOD OF MANUFACTURING SAME	EP3778811 (A4)	2022-01-05
ANTIFOULING PAINT COMPOSITION	EP3805327 (A4)	2022-01-05
ANTIFOULING STRUCTURE AND AUTOMOBILE COMPONENT PROVIDED WITH SAID ANTIFOULING STRUCTURE	EP3666517 (B1)	2022-01-05
PHOTOELECTRIC SENSOR AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME	EP3933872 (A1)	2022-01-05

CARPET	US2022010486 (A1)	2022-01-13
ANTI-FOULING AND FOUL-RELEASING COMPOSITIONS AND METHODS OF MAKING AND USING SAME	WO2022016131 (A1)	2022-01-20
ANTIFOULING LAYER-EQUIPPED OPTICAL FILM	WO2022014573 (A1)	2022-01-20
LAMINATE	WO2022014566 (A1)	2022-01-20
LAMINATE BODY	WO2022014577 (A1)	2022-01-20
METHOD FOR PRODUCING OPTICAL MULTILAYER BODY	WO2022014701 (A1)	2022-01-20
MULTILAYER BODY	WO2022014576 (A1)	2022-01-20
OPTICAL FILM PROVIDED WITH ANTIFOULING LAYER	WO2022014567 (A1)	2022-01-20
OPTICAL LAMINATE, ARTICLE, AND METHOD FOR PRODUCING OPTICAL LAMINATE	WO2022014696 (A1)	2022-01-20
PREPARATION METHOD FOR AND USE OF PTFE-BASED MEMBRANE FOR PREVENTING MARINE FOULING ORGANISMS FROM ADHERING TO OFFSHORE WIND POWER SINGLE PILE	WO2022011958 (A1)	2022-01-20
SELF-ASSEMBLED ACTIVE AGENTS	US2022015367 (A1)	2022-01-20
LAMINATE HAVING FUNCTIONS THAT VARY BETWEEN TWO SURFACES	WO2022019310 (A1)	2022-01-27
MULTI-FUNCTIONAL FIBER HAVING HEAT SHIELDING PROPERTY ANTIFOULING PROPERTY AND FLAME RETARDANCY MANUFACTURING METHOD OF THE SAME AND MULTI-FUNCTIONAL INTERIOR PRODUCTS INCLUDING THE SAME	KR20220011235 (A)	2022-01-28
EPOXY RESIN-BASED ANTICORROSIVE COATING COMPOSITION, ANTICORROSIVE COATING FILM, LAMINATED ANTIFOULING COATING FILM, ANTIFOULING SUBSTRATE, AND METHOD FOR MANUFACTURING ANTIFOULING SUBSTRATE	WO2022025096 (A1)	2022-02-03
NANO ANTIBACTERIAL AND ANTIFOULING PLASTIC PARTICLES FOR TABLES AND CHAIRS AND PREPARATION METHOD	WO2022021908 (A1)	2022-02-03
NON-INVASIVE CONTINUOUS IN LINE ANTIFOULING OF ATR-MIR SPECTROSCOPIC SENSORS	US2022034789 (A1)	2022-02-03

Tab. 2 Antifouling-Patente im Januar 2022

Zur Additivierung sollen neben klassischen substituierten Kieselgelen und anderen Metalloxiden auch metallorganische Gerüstverbindungen^{5a}, wobei hierbei jeweils verschiedene Metalle kombiniert werden, eingesetzt werden. Besondere Erwartungen assoziieren wir auch mit der Oberflächenmodifizierung durch unterschiedliche Phthalocyanine^{5b,c}. Beachtung finden hierbei insbesondere jene Metallkomplexverbindungen, welche sich beispielsweise von den toxikologisch weitgehend unkritischen Elementen wie Fe^{6,7,8}, Ti⁹, La¹⁰, Y¹¹, W^{12,13}, Mo^{12,13,14}, Si¹⁵, Al^{16,17}, Bi^{18,19,20,21,22} und Zr²³. Während dessen Sn^{24,25}, Mn^{26,27}, Cr^{28,8}, Sb²⁹, Co^{30,31,32,8,33,34,35,36,37,38,39}, Cu⁴⁰ nur zu Vergleichszwecken und für Analogiebetrachtungen von Interesse sind. Durch axiale Substitution soll die kovalente Anbindung an die Schichtmatrix und durch die Kombination verschiedener Metallzentren in Dimeren bzw. mehrkernigen Makrozyklen^{26,41,10,42,7,43,18,19,44,22} sollen an der mikrostrukturierten Oberfläche zusätzlich große Potentialunterschiede erzeugt werden. Durch Dotierung bzw. Redoxreaktionen lässt die Ladungsträgerbeweglichkeit in Phthalocyaninen^{28,8,20,33,36,39} deutlich erhöhen.

Die Herstellung dieser Materialien soll in Hinblick auf Ressourcenschonung unter Einsatz geringer Lösungsmittelmengen⁴⁵ erfolgen, wobei diese Verfahren durch Berücksichtigung einer umfassenden Literaturübersicht und mit der Maßgabe einer späteren Skalierbarkeit bereits frühzeitig optimiert werden sollen.

Abb. 1 Mehrkerniger Komplex⁴² und axiale Verknüpfung¹⁴

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben war ein Projekt des Bündnisses „GRAVOmer“, welches die Entwicklung, industrielle Umsetzung und Anwendung von Mikrostrukturen für die Funktionalisierung von Oberflächen in Mitteldeutschland verfolgt. Dafür wurden die in der Bündnisregion vorhandenen Kompetenzen aus der Material- und Maschinenbau- bzw. Verfahrenstechnik und den verschiedensten Anwendungsbereichen zusammengeführt. Ziel des Bündnisses war es, auf diesem Weg diese Oberflächentechnik als verbindende Querschnitts- und Zukunftstechnologie in der Region zu etablieren, als Plattform für eine neue Innovationskultur auszubauen sowie als Kompetenzbasis für die Erschließung nachhaltiger Wertschöpfungs- und Wachstumseffekte zu nutzen.

Wir konnten durch die enge Zusammenarbeit mit anderen Fachdisziplinen neue Impulse für unsere eigene Produktentwicklung erwerben und Kontakte zu Dienstleistern knüpfen, die uns ihrerseits beratend und durch ihre Infrastruktur zukünftig bei der Verwertung unserer Produktentwicklung unterstützen.

II. Eingehende Darstellung

1. *Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele.*

Arbeitsgrundlagen

In der ersten Phase stand die Erarbeitung der Projektgrundlagen im Vordergrund. Dies bedeutet in erster Linie, dass sowohl die adressierten Referenzapplikationen hinsichtlich ihrer maßgebenden Produktanforderungen analysiert als auch die damit verbundenen Eigenschaftsprofile definiert werden mussten.

- 3.1.1 Eingrenzung und Bewertung der Referenzapplikationen · Literaturrecherche und Produktanalyse an Materialmustern und auf Basis von TDS und MSDS
- 3.1.4 Definition der spezif. Struktur- bzw. Beschichtung- u. Werkzeuganforderungen · Erhebung von physikalischen Kennzahlen · Abgleich technischer Prozessanforderungen und materialtechnischer Realisierbarkeit

Lack	Lösungsmittel	Anwendung
1K-Acrylatsystem ROWAKRYL® G-35039	MEK, MPA, Aceton	Zelte, Pool-Liner
Fluorpolymer-Lacksystem ROWAFLON® G-74924	MEK, DMF	Pool-Liner, Schwimmbadfolien
PVC-Lösung SEMA-PO1251	Cyclohexanon, MEK	UV-Schutz für PVC-Folien

Tab. 3 Lacksysteme

Die übergeordnete Zielstellung wurde an konkrete technische Zielparameter gekoppelt, anhand derer sich die letztendlich erreichten Arbeitsergebnisse bewerten ließen:

- Auflösung: $\geq 5 \mu\text{m}$
- Tiefe: $\geq 1 \mu\text{m}$
- Abformgenauigkeit Prägung: $\geq 90 \%$
- Prägung in Foliensubstrat und Beschichtung möglich
- Druckbeständigkeit: 100 N/cm^2 (Belastungsminimierung über immanente Schutzstrukturen)
- umweltunkritische Partikelsysteme mit einem oberflächenenergetisch, reaktiv und/oder photokatalytisch bedingten Wirkeffekt
- homogen dispergier- und stabilisierbar in kommerziellen 1K, 2K und UV-härtenden Beschichtungssystemen
- Partikelgröße: $\leq 5 \mu\text{m}$
- keine Beeinträchtigung der Druckeigenschaften des Beschichtungssystems
- Foliensubstrate: PVC als favorisierte Basisfolie und ETFE als Referenz
- deutliche Verlangsamung der Bekeimungs-/ Bewuchsdynamik, Verlängerung der durchschnittlichen Dauer bis zur Entstehung eines sichtbaren Biofilms:
- keine maßgebenden Einschränkungen der optischen und mechanischen Eigenschaften ggf. der jeweils unstrukturierten Referenzfolie

Erarbeitung der Funktionsadditive

In HAP 4 stand die komplementäre chemische Oberflächenfunktionalisierung im Mittelpunkt. Hierfür sollten funktionale Partikelsysteme identifiziert und „nutzbar“ gemacht werden, die eine Verstärkung der strukturbasierten Antifoulingeffekte ermöglichen. Dafür boten sich sowohl Fe- bzw. Al-Partikel für biologisch wirksame Ionenaustauschprozesse, Si-Oxide zur Einstellung der Oberflächenenergie und/oder TiO_2 als photokatalytisch wirksame Funktionszusätze an, die zunächst hinsichtlich ihrer funktionellen und verarbeitungsspezifischen Voraussetzungen untersucht, im Hinblick auf funktional relevante Konzentrationen und Partikelanforderungen spezifiziert und hinsichtlich ihrer Dispergierung, Stabilisierung und definierten Aufkonzentration in einem geeigneten Transfermatrixsystem zu untersuchen waren. Letzteres musste im Hinblick auf die Einarbeitung in die spezifizierten Druckstoff- und Beschichtungssysteme sowie eine exakte Verarbeitbarkeit entwickelt werden, so dass sich z. B. Aerogele anboten. Im Ergebnis der Untersuchungen konnten erste Muster der Funktionsadditive zur Verfügung gestellt werden. Diese wurden in den HAP 5 – 7 hinsichtlich ihrer Verarbeitungs- und Funktionseigenschaften fortlaufend evaluiert und dementsprechend schrittweise „nachjustiert“.

- 3.4.1 Untersuchung Funktionalisierungs- und Verarbeitungsanforderungen sowie Auswahl der betrachteten Druckstoff-/ Beschichtungssysteme· Entwicklung sowie Test der Kompatibilität von neuen Matrixmaterialien und Substraten
- 3.4.6 Untersuchung und Bewertung der funktionalen sowie verarbeitungsspezifischen Voraussetzungen relevanter Funktionspartikel; Auswahl, prognostizierte Kosten und Unbedenklichkeit für das Anwendungsfeld
- 3.4.6 Versuche zur gezielten Partikelfunktionalisierung·Entwicklung und Konfektionierung von Additiven für die Schicht- und Substratfunktionalisierung
- 3.4.6 Erarbeitung geeigneter Transfermatrixsysteme für die definierte Partikeleinbindung (Aerogele o.a.)·Untersuchung und Abstimmung von Zusammensetzung und Lagerstabilität der Additiv-/Matrixmischungen
- 3.4.5 Herstellung von Musterchargen für die Versuche zur Schichtfunktionalisierung· Untersuchungen zur funktionsoptimierten Additivkonzentrationen und – eigenschaften
- 3.4.6 Iterative Abstimmung der Additiv- und Prozessparameter·Test von Beschichtungsmustern (Bewitterung, Wirksamkeit und Stabilität)

Als Metallkomplexe wurden mehrkernige Phthalocyanine (Abb. 2) auf Basis von Al, Bi, Fe, La, Mo, Ti, V und Zn hergestellt. Die Farben der Koordinationsverbindungen variieren zwischen grün, blau und violett und zeigen in einigen Matrices eine überraschend gute Löslichkeit. Für das durch die Fa. FILK ausgearbeitete Testsystem und die stereomikroskopische Auswertung des Flächenbewuchses mit Grün- und Blaualgen war diese intensive Färbung von großem Nachteil, weshalb wir uns zunächst intensiver auf die farblosen Additive konzentrieren mussten.

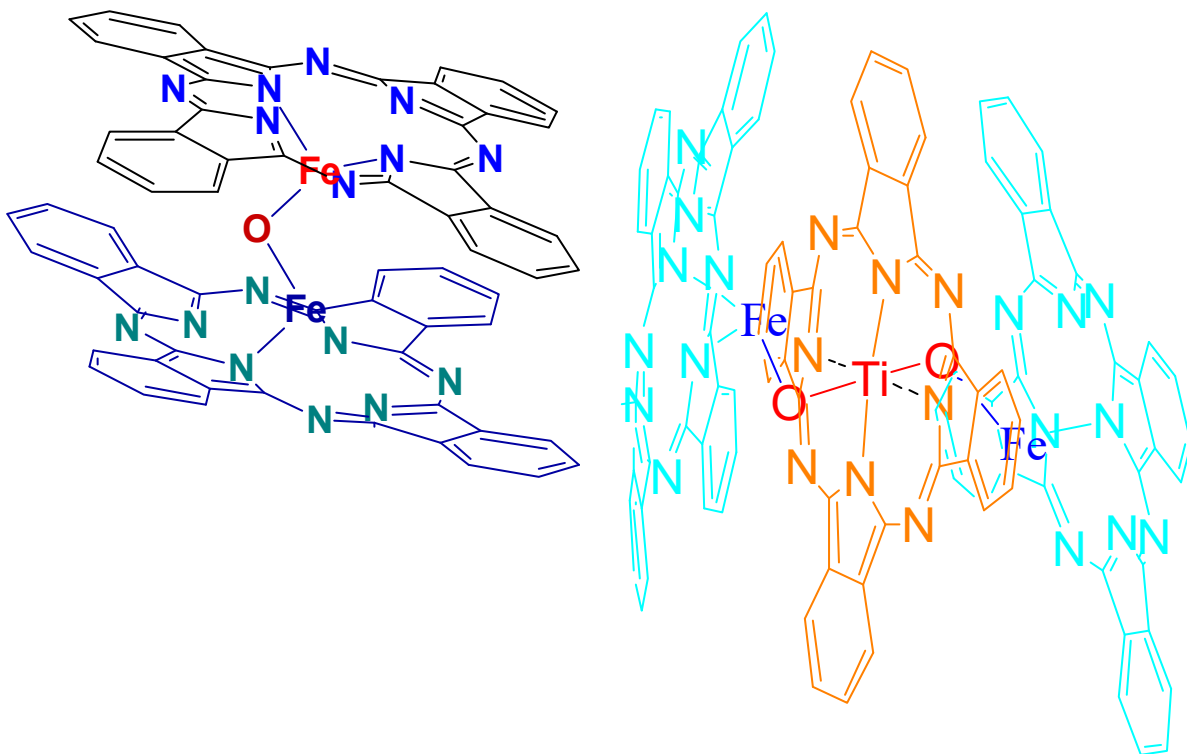


Abb. 2 Mehrkernige Phthalocyanine

Wegen ihrer guten Modifizierbarkeit wurden lineare Polyethylenimine hergestellt und zur Erzielung bakterizider und algizider Effekte substituiert. In die filmbildenden Polymere wurden durch Umsetzung mit entsprechenden Isocyanaten Strukturelemente bekannter Algizide eingebaut (Abb. 3). Die stöchiometrischen Verhältnisse wurden so gewählt, dass maximal 5% der Iminogruppen substituiert werden. Nur so resultieren Polymere, die sich noch ausreichend in unseren lösungsmittelbasierten Lacken und in Acrylatmonomeren lösen. Deutlich höher substituierte Polymere waren gänzlich unlöslich in polaren protischen und aprotischen Lösungsmitteln.

Die bakteriziden Eigenschaften wurden durch Biguanidid-Elemente (Abb. 4) in Analogie zu Alexidin eingeführt. Dies gelingt durch Reaktion des PEI-Hydrochlorids mit 1-Cyano-3-octylguanidin. Hier ist der Substitutionsgrad variabel, da auch über das Anion die Löslichkeit beeinflussbar ist. Es war aber nicht möglich mehr als 53% der Iminogruppen umzusetzen.

Lack	Feststoff	algizid	bakterizid	algi+bakterizid	ohne
ROWAKRYL G-35039	18,6% (14,6)	A1	B1	C1	D1
ROWAFLON G-74924	17% (16,5)	A2	B2	C2	D2
SEMA-PO1251	12,5% (11,4)	A3	B3	C3	D3

Tab. 4 Lacke

Für die Beschichtungstests wurden drei Basislacke (Tab. 4) ausgewählt, die später auch auf dem Zielsubstrat, einer weichmacherhaltigen geprägten PVC-Folie applizierbar sind. Für die Vorversuche wurden zunächst auch Muster verschiedener Schwimmbadfolien (Tab. 5) verwendet, wobei lediglich das ungeprägte Walzfell ohne Zusätze und Beschichtungen verfügbar war, so dass man Algenbewuchs zu beobachten konnte. Das Fluorpolymer-Lacksystem war komplett durchlässig, das Acrylatssystem ROWAKRYL G-35039 war geringfügig durchlässig und die PVC-Beschichtung SEMA-PO1251 war komplett undurchlässig für das biozide Additiv der Schwimmbadfolien (Tab. 6).

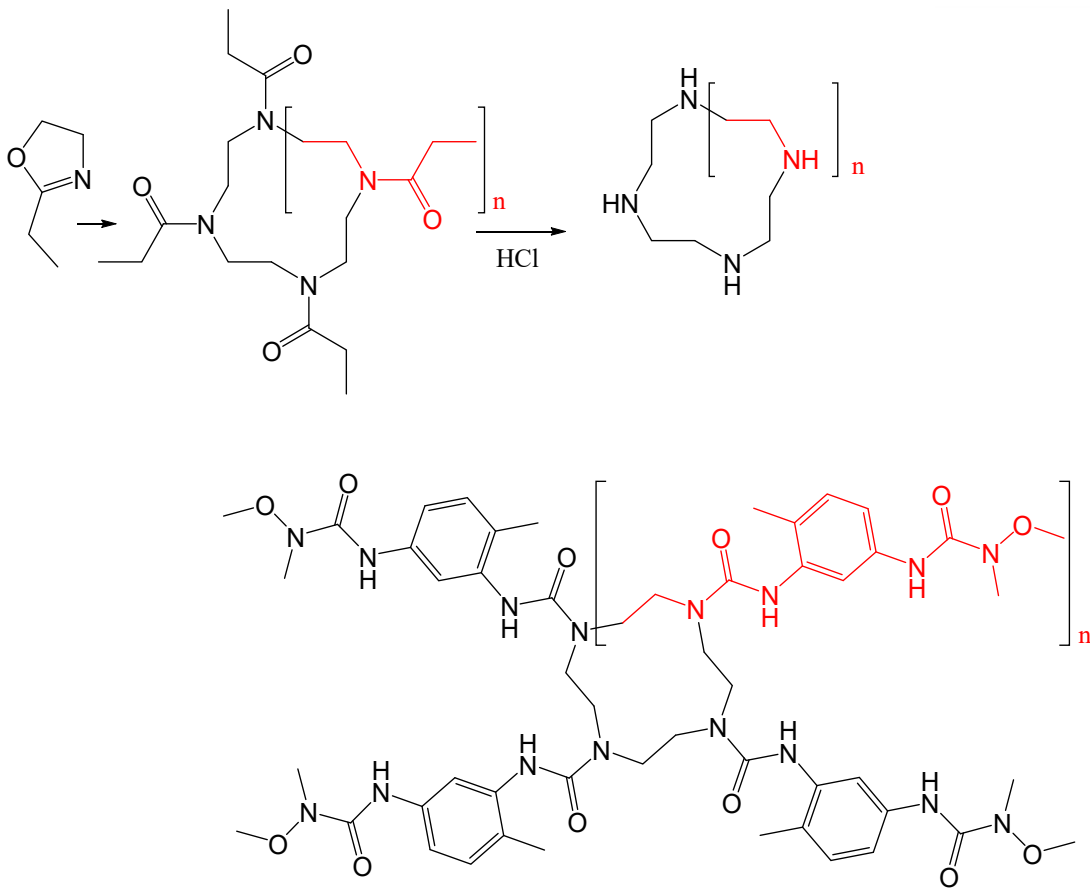


Abb. 3 Algenhemmende Polymerstruktur

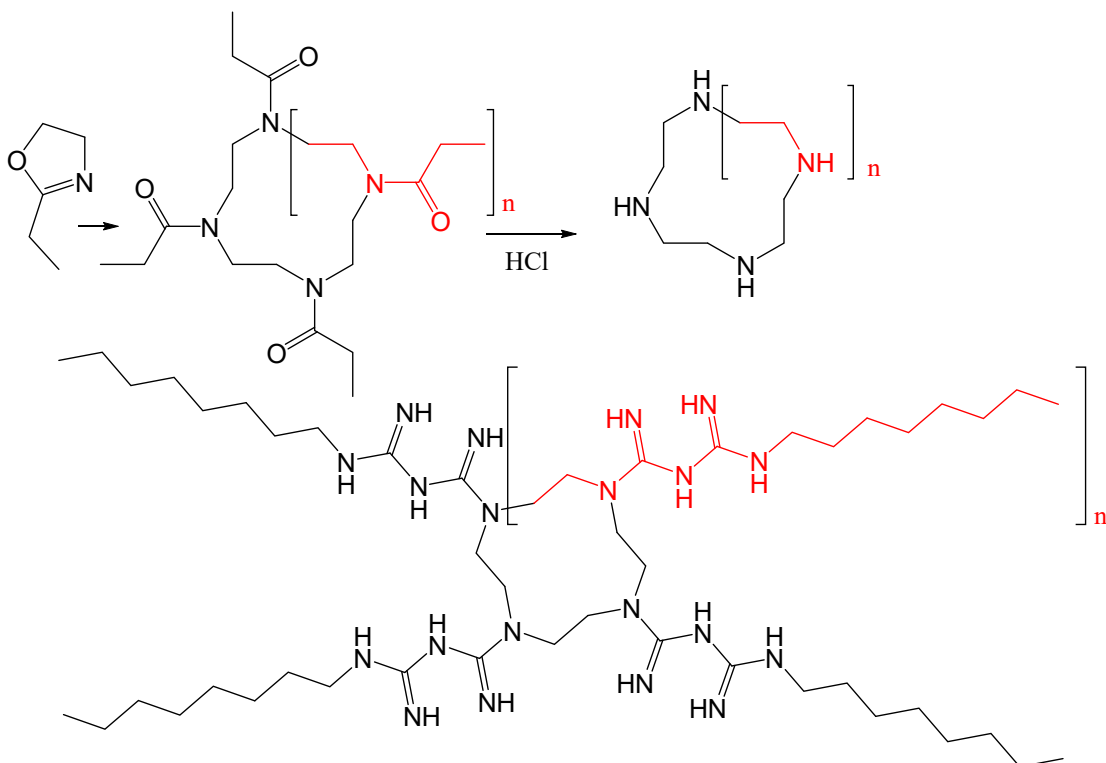


Abb. 4 Bakterienhemmende Polymerstruktur analog zu Octenidin

	ROWAKRYL G-35039	ROWAFLOX G-74924	SEMA-PO1251
Pool Surface Classic - hellblau	einseitig beschichtet	einseitig beschichtet	einseitig beschichtet
Natural Supra Sand - beige	einseitig beschichtet	einseitig beschichtet	einseitig beschichtet
Walzfell – beige	einseitig beschichtet	einseitig beschichtet	einseitig beschichtet
PET-Folie - transparent	beidseitig beschichtet	beidseitig beschichtet	beidseitig beschichtet

Tab. 5 Folientypen und Lacke

Schwimmbadfolien (beige) & Biozid-Lack (0,5% lineares Ethyleniminpolymer mit 4-tolyl-N-methoxy-N-methylharnstoff substituiert als Algizid bzw. mit octylsubstituiertem Biguanidid-Seitengruppen als Bakterizid)

	D1 - D3 (ohne)		A1 - A3 (Algizid)		C1 - C3 (Algizid & Bakterizid)	
Probe	Aufwuchs in %		Aufwuchs in %		Aufwuchs in %	
	VS	RS	VS	RS	VS	RS
ROWAKRYL G-35039	0	0	10	0	0	0
	20	0	0	0	20	0
	10	0	5	0	10	0
ROWAFLOX G-74924	0	5	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0
	0	3	0	0	0	0
SEMA-PO1251	90	0	80	5	90	5
	100	5	20	0	30	0
	95	3	50	3	60	3

Tab. 6 Schwimmbadfolien (beige) & Biozid-Lack

Auf dem biozidfreien Walzfell (Tab. 7) wurde dann nur noch SEMA-PO1251 mit algizidem und einer Mischung aus algizidem und bakteriziden Additiv getestet, wobei festgestellt wurde das 0,5% Additiv bzgl Feststoff (Polymer ohne Lösungsmittel) nicht ausreichen, um einen Algenbewuchs zu verhindern.

	D3 (ohne)		A3 (algizid)		C3 (algi-u. bakterizid)	
Probe	Aufwuchs in %		Aufwuchs in %		Aufwuchs in %	
	VS	RS	VS	RS	VS	RS
SEMA-PO1251	100	100	100	100	100	100
	100	100	100	100	100	100

Tab. 7 Walzfelle & Biozid-Lack

- Das Biozid der Schwimmbadfolien wird von den ROWA-Lacken nur schwach abgeschirmt.
- Das Walzfell ist biozidfrei.
- Die Additive zeigten keinerlei Effekt.

Für die weiteren Versuche wurde Monolinuron (Abb. 5), das sehr selektiv den Elektronentransport beim ersten Schritt der Lichtreaktion im Photosystems II hemmt, eingesetzt. Selbst 3% diese Harnstoffderivats reichen nicht aus, um den Algenbewuchs (Abb. 6) zu beeinflussen.

Das Monolinuron ist diffusionsstabil in das Polymer eingebunden. Auch die Laserablation einer dünnen Schicht konnte keine ausreichende Menge Aktivmaterial freilegen, so dass wir dazu übergehen müssen, das Additiv selbst als Hauptbestandteil

der filmbildenden Schicht einzusetzen oder zumindest das Additiv als polyadditions- oder polykondensationsfähiges Monomer in ein Acrylat-, Vinyl- oder Urethansystem einzubringen. Hierzu sind weitere Anpassungen notwendig.

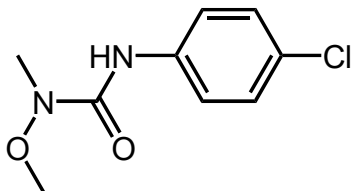


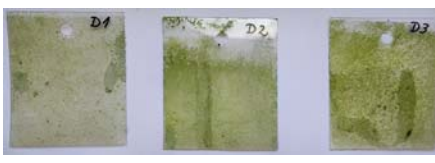
Abb. 5 Monolinuron

	ROWAKRYL G-35039	ROWAFLOX G-74924	SEMA-PO1251
Lack beidseitig mit 3% Mono- linuron			
Lack beidseitig ohne Wirkstoff			

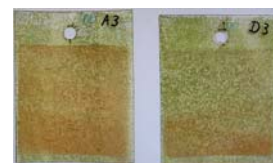
Abb. 6 Monolinuron in PVC auf PET



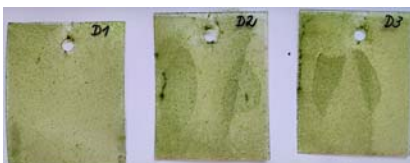
A29_SEMA_A1-3



A29_SEMA_D1-3

A29_TU_A3, D3
bestrahlt

A30_SEMA_A1-3



A30_SEMA_D1-3

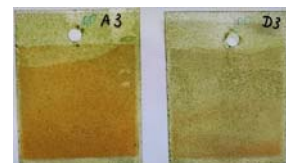
A30_TU_A3, D3
bestrahlt

Abb. 7 Schwimmbadfolien (beige) & Biozid-Lack - Laserablation

Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen:

- Das Biozid der Schwimmbadfolien wird von den ROWA-Lacken nur schwach abgeschirmt.
- Das Walzfell ist biozidfrei.
- Die Additive (0,5% lineares Ethyleniminpolymer mit 4-tolyl-N-methoxy-N-methylharnstoff substituiert als Algizid bzw. mit octylsubstituiertem Biguanidid-Seitengruppen als Bakterizid) zeigen keinerlei Effekt.

PET mit	3 % Monolinuron (Algizid)	ohne Algizid	3 % Phthalocyanin (Fe-O-Ti-O-Fe)	3 % Ag- Komplex (JSD768)
ROWAKRYL G-35039	A1	D1	-	-
ROWAFLO G 74924	A2	D2	-	-
SEMA-PO1251	A3	D3	P3	Ag3
SEMA-PO1251-UV-aktiv	A3-UV-aktiv	D3-UV-aktiv	-	-

Tab 8 PET & Lacksysteme (15 µm) ± Biozid & Laseraktivierung (beidseitig)

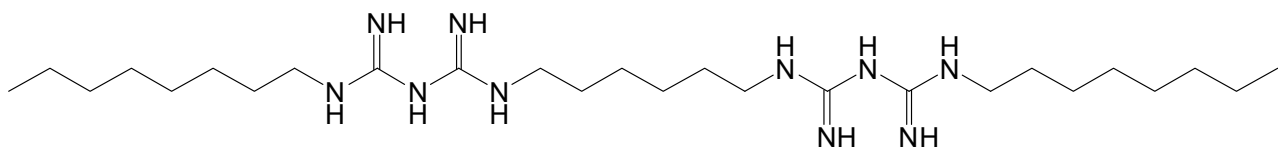


Abb.8 Bisbiguanid 1075

Neben Monolinuron wurden als antimikrobielle Substanzen JSD1075, JSD1078, JSD1079 mit Biguanidin hergestellt und getestet.

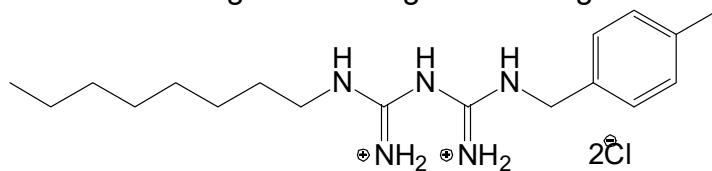


Abb.9 JSD1078

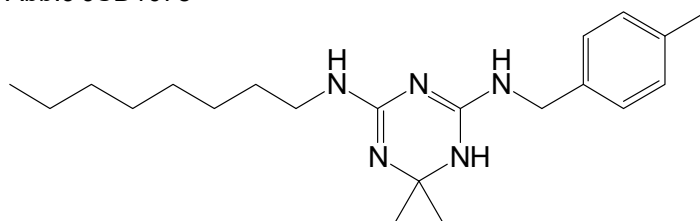


Abb.10 JSD1079

PET & Lacksystem (15 µm, beidseitig)	5 % PTFE	5% B2SiTiO7
PVC-Lack SEMA-PO1251	PTFE	TiO ₂

Tab. 9 8 h bei RT getrocknet & 12 h bei 50°C, 150 mbar

Es wurden mehrfach die Trägerfolien gewechselt, da kommerziell erhältliche Folien oftmals ohne Deklaration bereits biozid ausgerüstet sind.

Für die folgenden Versuche wurde eine klare sehr weiche Folie verwendet, die biozidfrei ist. Die Schichtdicke liegt etwa zwischen 20 und 50 µm, war aufgrund der Folienbeschaffenheit aber nicht exakt bestimmbar.

Wirkstoff – Gehalt (%) bezogen auf Polymer	Polymergehalt (%) der Lösg. SEMA-PO1251	dynamische Viskosität (mPa*s)
JSD1225B – 3%	9,1	62

Tab. 10 optimierte Beschichtungslösung

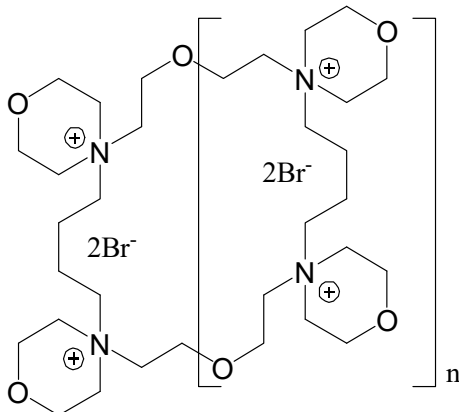


Abb.11 JSD1225B

Insbesondere für geprägte Folien wäre eine sehr dünne Beschichtung der Folien wünschenswert gewesen, deshalb wurden unterschiedliche Viskositäten für SEMA-PO1251 getestet:

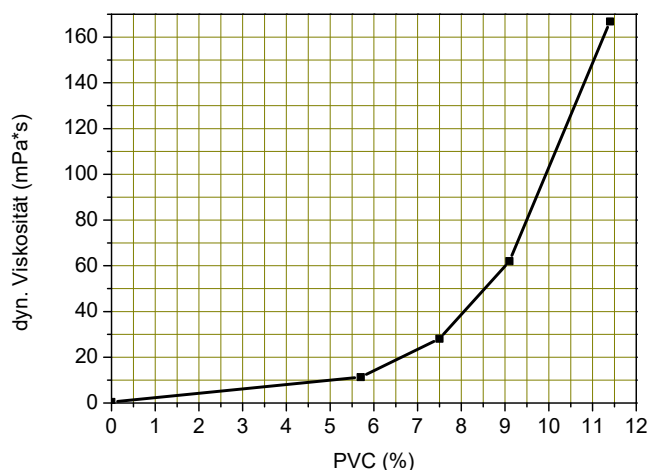


Abb.12 Viskosität / Polymergehalt

Polymergehalt (%)	dynamische Viskosität (mPa*s)
5,7	11,3
7,5	28,1
9,1	62

Tab. 11 Viskosität von PO1251

Als weitere Trägerfolie wurde EVA (Ethylen-Vinylacetat) mit JSD1225 getestet. Die EVA-Folien wurden auch mit dem Wirkstoff 20107, die den Wirkstoff jeweils in der PVC-Formulierung enthalten und

EVA-Folie mit ca. 5µm PVC-Beschichtung ohne Wirkstoff (Referenz) <i>beidseitig</i>	EVA-Folie mit ca. 5µm PVC-Beschichtung mit 3% JSD1225B <i>beidseitig</i>	PVC-Folie (4) mit ca. 5µm PVC-Beschichtung mit 3% JSD1225B <i>einseitig</i>	EVA-Folie mit ca. 5µm PVC-Beschichtung mit 3% 20107 <i>beidseitig</i>
--	--	---	---

Tab. 12 PVC-Beschichtung auf EVA und PVC4

die gleichen Folien mit einer angepassten PVC-Lösung beschichtet, wobei sich der Wirkstoff 20107 unmittelbar an der Oberfläche befindet.

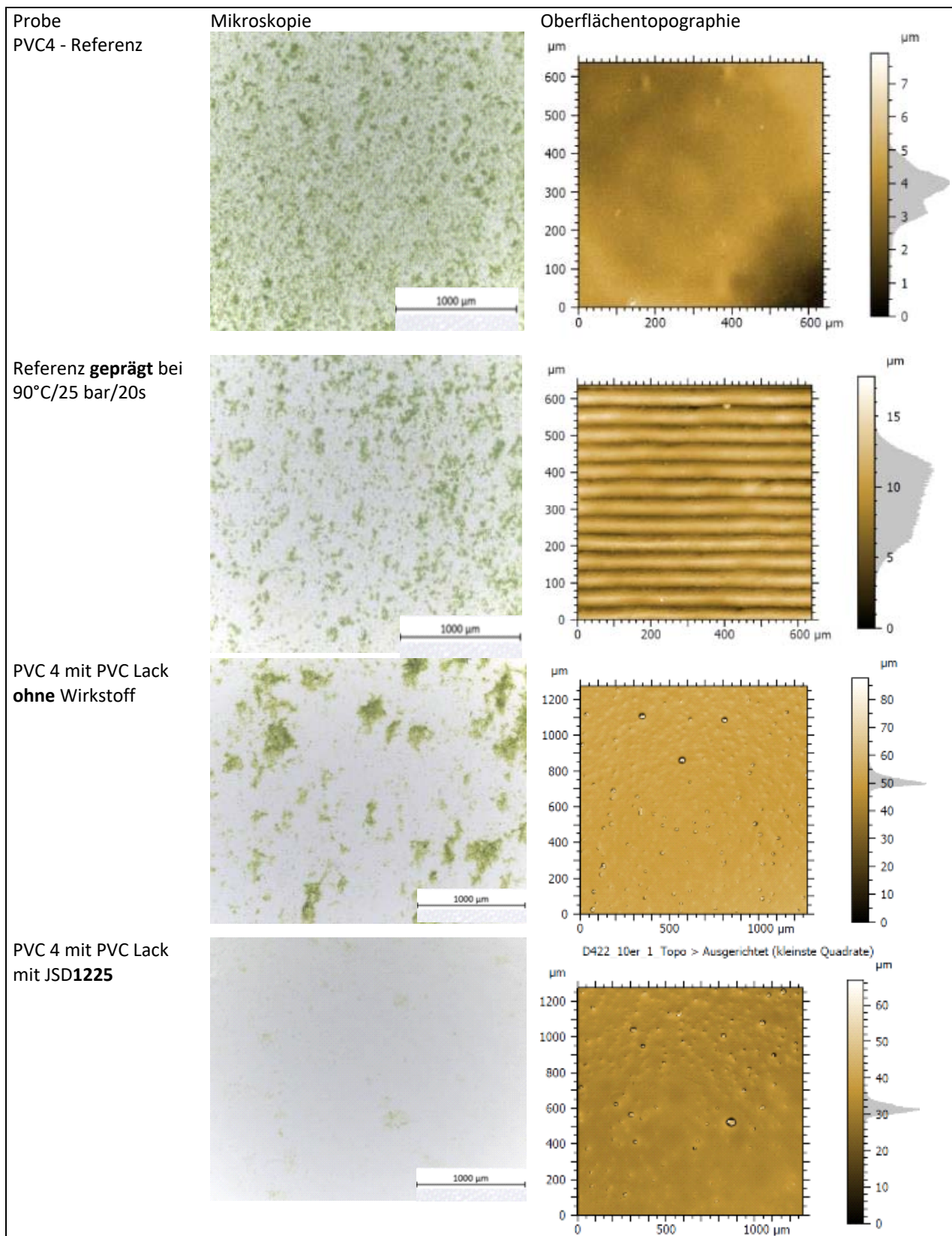


Abb. 13 PVC4-Folie – Vergleich Prägung und Lack

PVC-Folie (4) mit ca. 5µm PVC-Beschichtung (DT) Referenz <i>einseitig</i>	PVC-Folie (4) mit ca. 5µm PVC-Beschichtung (DT) mit 5% UV20107 <i>einseitig</i>
--	--

Tab. 13 Oberflächennahe Beschichtung

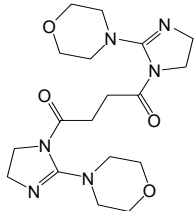
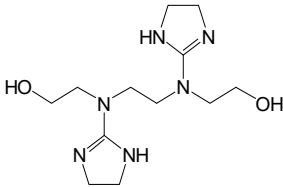
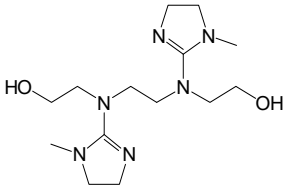
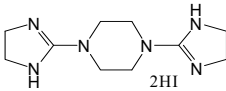
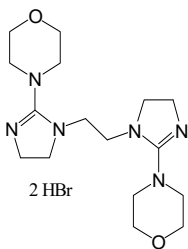
JSD1229/1	
JSD1230	
JSD1233	
JSD1244/1	
JSD1255/1	

Abb. 14 Precursorsubstanzen für biozide Polymere

Funktionalisierung Druck-/ Beschichtungssystem

In HAP 5 ging es schwerpunktmäßig darum, die Funktionsadditive aus HAP 4 in die spezifizierten Druckstoff- bzw. Schichtungssysteme einzubinden. Hierbei handelte es sich im Wesentlichen um kommerzielle Tiefdruckfarben auf UV- und Lösemittelbasis, deren optimierte Rheologie, Farb-, Farbspaltungs-, Benetzungs- und Penetrationseigenschaften möglichst nicht beeinträchtigt werden sollten. Es war absehbar, dass deren Additivierung für eine effektive Antifouling-Funktionalisierung technisch zu „kompensieren“ sein wird, wobei kaum Möglichkeiten für einen erfolgsversprechenden Eingriff in die Formulierungen

gesehen wurden. Abstimmungsoptionen werden daher vor allem in den Druckrastern gesehen, so dass konventionelle Rastergeometrien hinsichtlich ihrer Voraussetzungen für den Druckstoffübertrag bewertet und neue, auf die funktionalisierten Druckstoffe abgestimmte Rastergravuren zu erarbeiten sind. Zur Umsetzung dieser Ziele war eine intensive Rückkopplung unsere Projektpartner erforderlich.

3.5.1 Untersuchungen zur Verarbeitung/ Einarbeitung der Funktionsadditive·
Charakterisierung der konventionellen Matrixsysteme·Untersuchung der
Additiveffekte auf technologisch relevante Eigenschaften

3.5.4 Herstellung und Bewertung von Druck-/Beschichtungsmustern·Herstellung und
Bereitstellung der Additive

Um die Wirksamkeit weiterer Metallionen zu testen, wurden Cyclophanstrukturen als Tris(spiroborat), abgeleitet vom 2,3-Dihydroxynaphthalen, hergestellt (Abb. 15). Dieser Ligand eignet sich zum Test einiger dreiwertiger Metallionen (Tab. 14) wie Al, Ti, Fe, Mo und Bi auf ihre biozide Wirksamkeit, wie man sie von Au, Ag, Cu und Zn kennt.

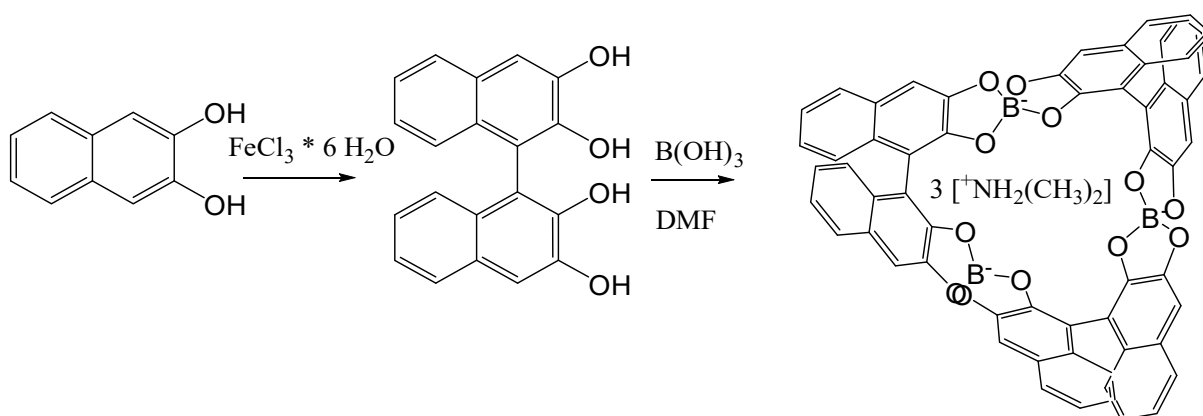


Abb. 15 Tris(spiroborat)

Die Kavität (vgl. Dimethylammonium Abb. 16) des Cyclophans ist etwa 5 Å groß, so dass der Ligand in der ersten Koordinationssphäre zusätzliche Komplexbildner binden kann.

Metall	Ladung	KZ 4	KZ 5	KZ 6	KZ 8	KZ 10	KZ 12
Al	+3	39	48	54	–	–	–
Ti	+3	–	–	67	–	–	–
V	+3	–	–	64	–	–	–
Mn	+3	–	–	58 ls	–	–	–
Mn	+3	–	–	65 hs	–	–	–
Fe	+3	49	–	55 ls	78	–	–
Fe	+3	–	–	65 hs	–	–	–
Mo	+3	–	–	69	–	–	–
La	+3	–	–	103	116	127	136
Gd	+3	–	–	94	105	–	–
Tb	+3	–	–	92	104	–	–
Bi	+3	–	96	103	117	–	–

Tab. 14 Ionenradien in pm

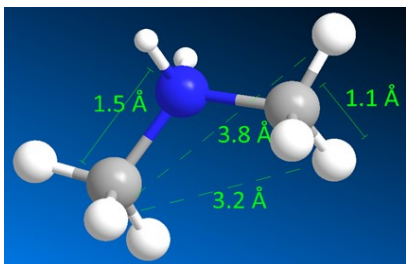


Abb. 16 Dimethylammonium-Kation

Zur Initiierung der Polymerisation der vinylsubstituierten Monomere ist ein kationischer Photoinitiator notwendig. Um in das Spektralbereich des eingesetzten Lasers und unserer Testsysteme (405 nm) zu gelangen, wurde ein Naphthalsäurederivat (6 (2-Methoxyethoxy)-1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-yl trifluormethansulfonat) gewählt. Der Austausch von Brom am Aromaten durch eine Ethergruppe erfolgte wegen der geringen Löslichkeit des Brom-Edukts in NMP und in Gegenwart von Cu(I)-Ionen. Die umgekehrte Reaktionssequenz mit primärer Einführung der Hydroxylamingruppe und nachfolgender Veretherung (Abb. 17) gelingt nicht.

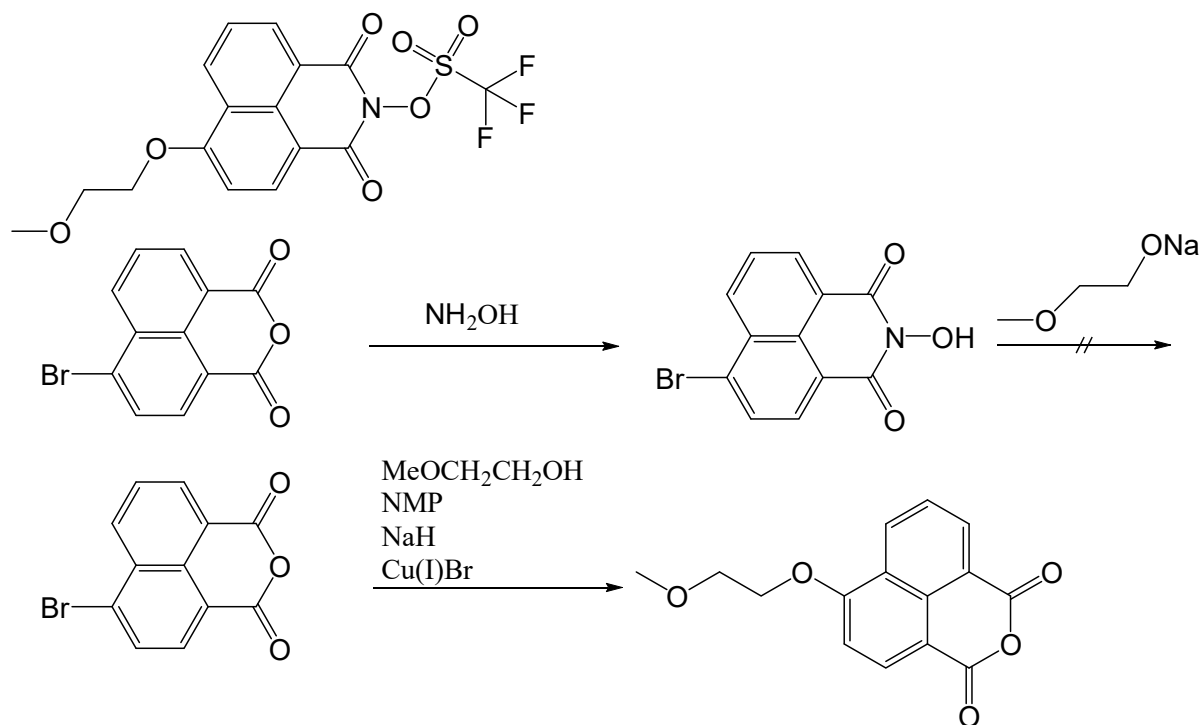


Abb. 17 Herstellung eines Photoinitiators zur kationischen Polymerisation

2. *Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises*

Die Anteile der verschiedenen Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind in Abbildung 30 dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass der mit Abstand größte Teil der Kosten durch Personalausgaben entstanden ist. Die Ausgaben entsprachen zu fast 100% dem Finanzierungsplan, was sowohl die Förder- als auch die Eigenmittel betrifft.

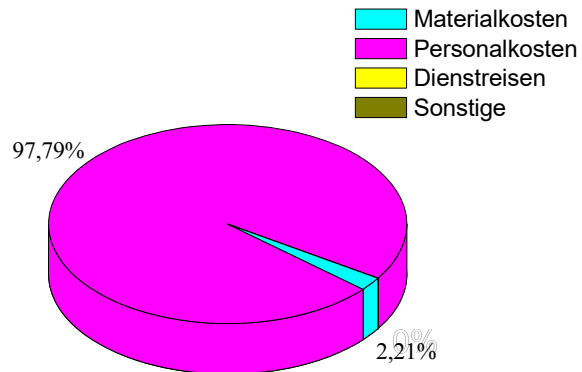


Abb.18: Anteile der Finanzierungspositionen an den Gesamtausgaben

Voraussetzung für die zeitnahe Projektrealisierung war die ausgezeichnete Kooperation mit den Projektpartnern.

3. *Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit*

Die durchgeführten Arbeiten sowie die dafür aufgewandten Ressourcen waren notwendig und angemessen. Sie entsprachen der im Projektantrag aufgeführten Planung und alle im Arbeitsplan formulierten Aufgaben wurden erfolgreich bearbeitet. Darüber hinaus mussten keine zusätzlichen Ressourcen zur Durchführung des Vorhabens aufgewandt werden.

4. *Der voraussichtliche Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplanes*

Mit der Durchführung des Forschungsprojektes konnte das implizite Verständnis und das technologische Know-how der SEMA - Mitarbeiter auf dem Gebiet der Verarbeitung funktionaler Additive erweitert werden. Die SEMA versteht sich als Wissensträger bei der Nutzung der gewonnenen Erkenntnisse für die Entwicklung weiterer neuer Produkte auf Basis von Acrylaten, Vinylverbindungen und Thiol- / En - Systemen und deren Übertragung in industrielle großtechnische Anwendungen.

Die Ergebnisse zur Materialentwicklung sichern den beteiligten Partnern Alleinstellungsmerkmale am nationalen und internationalen Markt im Bereich der Antifouling-Technologien. Durch die Entwicklung neuer Funktionsadditive und deren Integration in neuartige Antifouling-Prägestrukturen erwarten wir eine

themenübergreifende weitere Verwertung in vielen anderen Anwendungsbereichen. Allein die Technologie zur Herstellung von stabilen Suspensionen, die sich für eine Beschichtung und Erzeugung von Mikrostrukturen eignet, ist für andere Materialentwicklungen z.B. den 3D-Druck interessant.

Am Ende des Projektes liegen Additive vor, die es gestatteten für den entsprechenden Anwendungsfall umgehend schichtbildende Formulierungen mit geeignetem Eigenschaftsprofil wirtschaftlich herzustellen. Die entwickelten Materialien resultieren aus neuen Herstellungsverfahren und dem Einsatz neuer Ausgangsstoffe, wodurch sich gleichzeitig zahlreiche neue Anwendungsfelder eröffnen.

Möglicherweise können diese Materialien auch in Laminaten aus Glas und PET für kapazitive Sensorik oder Touchscreens (PCT) eingesetzt werden. Damit eröffnen sich für unsere Laminatstrukturen neue Anwendungsgebiete mit neuen Absatzmärkten. Die Projektergebnisse sind Basis für zukunftsweisende Produkte und Entwicklungen innovativer Systeme für viele Branchen und Szenarien, wo bisher aufgrund fehlender und nicht ausreichend permanenter Eigenschaften kein Einsatz möglich war.

Um die wirtschaftlichen Aussichten sicherzustellen, werden neben der eigentlichen technisch wissenschaftlichen Arbeit noch nachstehende begleitende und über die Projektlaufzeit hinausreichende Aktivitäten in Angriff genommen, die wiederum die Nachhaltigkeit der Kooperation untersetzen.

Schlussfolgernd aus diesen Aussagen lässt sich ein Entwicklungsbedarf auch nach Projektende erkennen, um erstens die Ergebnisse großtechnisch umzusetzen und zweitens, um Teilergebnisse weiterzuentwickeln, damit sie für alternative Anwendungen nutzbar werden.

Instrument	Beschreibung	Ziele / Märkte	Termin
Informationsmaterial	Produktblätter, Pressemitteilungen, Direktansprache	gezielte Information potentieller Kunden aus der Kunststoff und Textil verarbeitenden Industrie sowie Produzenten von Beschichtungen.	ab 06/2024 laufend
Veröffentlichungen	Fach- und Branchenzeitschriften, wissenschaftliche und populärwissenschaftliche Veröffentlichungen	breite Streuung der patent- und markenrechtlich nicht relevanten Projektergebnisse durch Veröffentlichung in Fach- und Branchenblättern und auf Konferenzen für die oben definierten Märkte.	ab 2025 laufend
Tagung	Fach- und Anwendertagungen	Präsentation der Projektergebnisse vor Fach- und Anwenderpublikum, um den vorhandenen Markt besser erschließen zu können.	laufend
Direktansprache	Vorführbereite Demonstrationssysteme	Ansprache aktueller und potentieller Kunden, Ergebnispräsentation mit Demonstrationssystemen, Nutzung der zur Folienbranche und Textilverarbeitung bestehenden Kooperationsnetzwerke.	ab 2025 laufend

Tab. 15 Geplante Maßnahmen zur Verwertung der FuE-Ergebnisse

Die direkte Auftragsaquisie bei potenziellen Industriepartnern wird durch vorführbare Messen und anwendungsnahe Präsentationen und der Durchführung von geplanten Technikumsversuchen bei potentiellen Kunden unterstützt. Die projektbezogene

Verwertungskonzeption ordnet sich in das neu aufgelegte Schwerpunktthema. Beides ist auf einen Zeitraum von über fünf Jahren angelegt und sichert die kontinuierliche Weiterführung der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten.

Wir schätzen die Umsatzerwartungen auf ca. 50 - 80TEUR/Jahr ein, wobei mit dieser Entwicklung frühestens 24 Monate nach dem Abschluss der wesentlichen Arbeiten zum Projekt zu erwarten ist. Wir erwarten folglich, dass dieser Zeitraum notwendig ist, um die technologischen Voraussetzungen zu schaffen, diese Materialien wirtschaftlich zu produzieren und am Markt bekannt zu machen. Wir werden in dieser Zeit auch versuchen den Einsatz dieser neuen Additive und Rezepturen auf andere Anwendungen ohne Strukturierung auszudehnen. Das Interesse an flexiblen Antifoulingfolien ist in jedem Falle groß.

Folien ohne Mikrostruktur, falls der Antifouling-Effekt dann auch ausreichend stark ist, könnten sicher zuerst vermarktet werden. 24 Monate nach Laufzeitende könnten dann Architekturfolien folgen, die sich zur Nachrüstung von Bestandsbauten eignen. Den höchsten nachgeschalteten Entwicklungsaufwand sehen wir im Falle von Folien für gewölbte Flächen.

5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordene Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Es gibt eine wachsende Zahl von Arbeitsgruppen, die sich mit einem ähnlichen Anliegen befassen.

Quellen:

- /1/ a) Hage, W. (2023): 30 Jahre Riblet-Forschung am Berliner Ölkanal des DLR. Deutsche Gesellschaft für Luft- und Raumfahrt - Lilienthal-Oberth e.V. b) Barthlott, W., Neinhuis, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* 202, 1–8 (1997) c) A.-K. Meinshausen, M. Herbst, C. Zwahr, M. Soldera, A. Müller, T. Halle, A.F. Lasagni, J. Bertrand, Aspect ratio of nano/microstructures determines *Staphylococcus aureus* adhesion on PET and titanium surfaces, *Journal of Applied Microbiology*, Volume 131, Issue 3, 1 September 2021, Pages 1498–1514
- /2/ Petar R. Dvornic et al., *Silicon Chemistry*, Mai 2002, Band 1, Ausgabe 3, S. 177–193
- /3/ *Desalination* 380 (2016) 105–111
- /4/ *Polymer Journal*, Vol. 40, No. 7 (2008), S. 607–613
- /5/ a) *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48, 2535–2565 b) *Chem. Unserer Zeit*, 2012, 46, 12 – 24 c) M. HANACK, H. HECKMANN, R. POLLEY; *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, E 9 d: *Hetarene IV* (1997) 717–842
- /6/ *ACS Omega* 2019, 4, 5076–5082
- /7/ *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* (2011), 15, (4), 277–292
- /8/ *Inorg Chem* 14 (1975) 461–468
- /9/ Axial und peripher funktionalisierte Phthalocyanin- Oxo-, Imido- und Ureatokomplexe des Titans und Verwandter
- /10/ *Dyes and Pigments* Volume 179, August 2020, 108407
- /11/ *CHEMISTRY LETTERS*, pp. 1095–1098, 1986
- /12/ *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 1025–1030
- /13/ *Dalton Trans.*, 2011, 40, 1183–1188
- /14/ *Z. anorg. allg. Chem.* 624 (1998) 634–641
- /15/ *Appl. Phys. A* 76, 177–182 (2003)
- /16/ *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 25, No. 5, 890–897, 2014.
- /17/ *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 15, 4371–4377
- /18/ *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 1771–1779
- /19/ *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 1343–1352

- /20/ Inorganica Chimica Acta 281 (1998) 195-200
- /21/ Polyhedron 18 (1999) 2775–2780
- /22/ Z. anorg. allg. Chem. 622 (1996) 873-880
- /23/ J. Phys. Chem. C 2012, 116, 15867–15877
- /24/ Bioconjugate Chem. 2016, 27, 7, 1574–1578
- /25/ Arabian Journal of Chemistry (2019) 12, 5120–5124
- /26/ Chem. Commun., 2019,55, 6696-6699
- /27/ Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, Vol. 1, (1997) 355–366
- /28/ Chem. Eur. J. 2017, 23, 2323
- /29/ Journal of Porphyrins and Phthalocyanines (2018), 22, (5), 443-453
- /30/ Acta Microscopica Vol. 20, No. 1, 2011, pp. 21-28
- /31/ Chem. Eur. J. 2014, 20, 11318 – 11321
- /32/ Chemistry Letters 40_11 (2011) 1257-1259
- /33/ J. Am. Chem. SOC. 1983, 105, 828-830
- /34/ J. Mater. Chem., 1998, 8(7), 1567–1570
- /35/ Journal of Molecular Structure 1084 (2015) 165–171
- /36/ Journal of Polymer Science Part B_Polymer Physics, Vol. 47 (2009) 366–380
- /37/ Liebigs Ann Chem 1979 278
- /38/ Nat Commun 10, 3602 (2019)
- /39/ WO2008003587A1
- /40/ CrystEngComm, 2010, 12, 2695–2696
- /41/ Dalton Trans., 2015,44, 16553-16564
- /42/ J. Porphyrins Phthalocyanines 13 (2009) 312–321
- /43/ Journal of Porphyrins and Phthalocyanines Vol. 13, No. 03 (2009) pp. 382-389
- /44/ Tetrahedron Letters 48 (2007) 5269–5273
- /45/ New J. Chem., 2005, 29, 686 – 692
- /46/ Macromol. Biosci., 2012, 12, 341