

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 701 065 B1**

(51) Int. Cl.: **C09D** 7/12 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)
C09K 3/16 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 01457/07

(22) Anmeldedatum: 19.09.2007

(30) Priorität: 28.09.2006
DE 10 2006 045 869.9

(24) Patent erteilt: 30.11.2010

(45) Patentschrift veröffentlicht: 30.11.2010

(73) Inhaber:
Evonik Goldschmidt GmbH, Goldschmidtstrasse 100
45127 Essen (DE)

(72) Erfinder:
Cavaleiro, Pedro, Dr., 41749 Viersen (DE)
Hubel, Roland, Dr., 45128 Essen (DE)
Jürgen Kirchner, 45138 Essen (DE)
Petra Lange, 42109 Wuppertal (DE)
Sandra Maslek, 45257 Essen (DE)
Dr. Peter Schwab, 45133 Essen (DE)
Weyershausen, Bernd, Dr., 45127 Essen (DE)

(74) Vertreter:
Schmauder & Partner AG Patent- und Markenanwälte
VSP, Zwängiweg 7
8038 Zürich (CH)

(54) **Antistatika für Beschichtungsstoffe, Druckfarben und Drucklacke.**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur antistatischen Ausrüstung von Beschichtungen, Farben, Druckfarben und/oder Drucklacken, Lacken, Anstrichstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass als Antistatika ionische Flüssigkeiten oder Lösungen von Salzen in ionischen Flüssigkeiten verwendet werden.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung sind Antistatikaformulierungen für Beschichtungsstoffe, Druckfarben und Drucklacke, welche ionische Flüssigkeiten (IL) oder eine synergistische Mischung aus ionischen Flüssigkeiten, Alkalimetallsalzen und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen enthalten.

[0002] In der Regel sind Beschichtungsstoffe, Druckfarben und Drucklacke elektrische Isolatoren, auf denen sich bei der Herstellung, Verarbeitung und dem Gebrauch daraus hergestellter Gegenstände hohe Oberflächenladungen ansammeln können.

[0003] Diese statischen Aufladungen führen zu unerwünschten Effekten und ernststen Gefahrensituationen, welche von der Anziehung von Staub, Haftung von hygienisch bedenklichen Verunreinigungen, Zerstörung elektronischer Bauteile durch Funkenüberschläge, physiologisch unangenehmen elektrischen Schlägen, Entzündung brennbarer Flüssigkeiten in Behältern oder Rohren, in denen diese gerührt, gegossen oder gefördert werden, bis hin zu Staubexplosionen, beispielsweise beim Umfüllen mit Stäuben oder Mehlen gefüllter Grossgebinde, oder dem Gesteins- bzw. Kohleabbau reichen. Die unerwünschte elektrostatische Ansammlung von Staub an der Oberfläche von Beschichtungsstoffen, Druckfarben und Drucklacken kann unter Einwirkung mechanischer Belastungen zu einem schnelleren Zerkratzen und somit einer kürzeren Nutzungsdauer der Gebrauchsgegenstände führen.

[0004] Es besteht daher seit dem Einsatz dieser Beschichtungsstoffe, Druckfarben und Drucklacke die Notwendigkeit, statische Aufladungen zu verhindern oder auf ein ungefährliches Mass zu minimieren.

[0005] Eine allgemein angewandte Methode, das Ableiten von Ladungen zu ermöglichen und die statische Aufladung zu minimieren, ist der Einsatz von Antistatika, d.h. nichtionischen oder ionischen grenzflächenaktiven Verbindungen und insbesondere Ammonium- und Alkalimetallsalzen.

[0006] Heutzutage werden im Wesentlichen äussere und innere Antistatika eingesetzt.

[0007] Äussere Antistatika werden als wässrige oder alkoholische Lösungen durch Sprühen, Aufstreichen oder Tauchen und anschliessender Lufttrocknung auf die Oberfläche der Beschichtungsstoffe, Druckfarben und/oder Drucklacke aufgetragen. Der verbleibende antistatische Film ist auf fast allen Oberflächen wirksam, hat aber den Nachteil, dass er durch Reibung oder Flüssigkeit sehr leicht und ungewollt wieder entfernt wird.

[0008] Aufgrund des fehlenden Depoteffektes der aus dem Inneren der ausgehärteten Beschichtungsstoffe, Druckfarben und/oder Drucklacke migrierenden Antistatikamoleküle (wie bei den inneren Antistatika vorhanden) weisen externe Antistatika keine Langzeitwirkung auf.

[0009] Daher werden vorzugsweise innere Antistatika verwendet, welche den Beschichtungsstoffen, Druckfarben und/oder Drucklacken so weit wie möglich in reiner Form, ansonsten in Form von konzentrierten Formulierungen, zugesetzt werden und nach der Aushärtung der Beschichtungsstoffe, Druckfarben und/oder Drucklacke möglichst homogen verteilt sind, so dass sie in der resultierenden ausgehärteten Schicht überall zur Verfügung stehen und nicht nur an der Grenzfläche zur Luft vorhanden sind.

[0010] Nach heutigen, durch Versuche belegten Vorstellungen migrieren die Moleküle aufgrund ihrer bedingten Unverträglichkeit kontinuierlich an die Oberflächen der Beschichtungsstoffe, Druckfarben und/oder Drucklacke und reichern sich dort an bzw. ersetzen Verluste. Der hydrophobe Teil verbleibt dabei in den Beschichtungsstoffen, Druckfarben und/oder Drucklacken, der hydrophile Teil bindet in der Atmosphäre befindliches Wasser und bildet eine leitende Schicht, welche Ladungen bereits bei einigen zehn oder hundert Volt und nicht erst bei gefährlichen einigen tausend Volt an die Atmosphäre ableiten kann. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass sich über einen längeren Zeitraum eine wirksame Menge Antistatika an der Oberfläche befindet.

[0011] Die Migrationsrate (Diffusionsgeschwindigkeit) ist jedoch bei diesem Konzept ein kritischer Faktor:

Ist sie zu gross, können sich (z.B. kristalline) Strukturen niedriger Energie ausbilden, welche die Fähigkeit, Feuchtigkeit zu binden, verlieren und dadurch den Antistatikeffekt deutlich reduzieren und an der Oberfläche unerwünschte Schmierfilme erzeugen, mit allen damit verbundenen ästhetischen und verarbeitungstechnischen Nachteilen für beispielsweise die Druck-, Verpackungs- oder Lebensmittelindustrie.

[0012] Ist die Migrationsrate zu gering, wird keine oder keine in praxisgerechten Zeiten ausreichende Wirkung erzielt.

[0013] Es werden daher bereits Kombinationen aus schnell und langsam migrierenden Antistatika eingesetzt, um bei einer ausreichend schnellen Anfangswirkung auch eine über Wochen und Monate anhaltende Langzeitwirkung zu erzielen.

[0014] Typische, ausgehärtete Beschichtungsstoffe, Druckfarben und/oder Drucklacke haben Oberflächenwiderstände im Bereich von 10^{14} bis 10^{11} Ohm und können daher Spannungen von bis zu 15 000 Volt aufbauen. Wirksame Antistatika sollten daher die Oberflächenwiderstände der Beschichtungsstoffe, Druckfarben und/oder Drucklacke auf 10^{10} Ohm oder darunter abbauen können.

[0015] Daneben ist noch zu berücksichtigen, dass Antistatika die physikalischen und technischen Eigenschaften der ausgehärteten Beschichtungsstoffe, Druckfarben und/oder Drucklacke, wie beispielsweise Oberflächenverlauf, Be- oder Überdruckbarkeit, Substratbenetzbarkeit, Substrathaftung, Siegfähigkeit und thermische Stabilität, beeinflussen können. Zur

Minimierung dieser Effekte sollten sie daher bereits in geringen Konzentrationen wirksam werden. Typische Einsatzmengen von heute genutzten Antistatika betragen 0,01 bis 3 Gewichtsprozent.

[0016] Metallsalze sind bekannte und wirksame Antistatika. Sie haben jedoch den Nachteil, dass sie zur homogenen Verteilung in Beschichtungsstoffen, Druckfarben und/oder Drucklacken vor der Anwendung gelöst werden müssen. Übliche Lösungsmittel sind Alkohole, Ether, Ester, Polyether, cyclische Ether, cyclische Ester, Amide, cyclische Amide, aromatische Verbindungen oder ganz allgemein organische Lösungsmittel.

[0017] Die Löslichkeit ist jedoch zum Teil sehr gering, so dass für ausreichend wirksame Einsatzkonzentrationen grosse Mengen an Lösungsmittel verwendet werden müssen.

[0018] Sofern diese Antistatikaformulierungen in transparenten Beschichtungsstoffen, Druckfarben und/oder klaren Drucklacken eingesetzt werden, haben sie den Nachteil, dass sie die optischen Eigenschaften des Endproduktes nachteilig beeinflussen können.

[0019] In reaktiven Mehrkomponentensystemen, wie beispielsweise bei der Herstellung von reaktiven Polyurethanbeschichtungen, können gegebenenfalls vorhandene reaktive Gruppen des Lösungsmittels bzw. anderer Bestandteile der Antistatikaformulierungen unerwünscht an der Reaktion teilnehmen und so insbesondere die physikalischen Eigenschaften des Endproduktes verändern. In der Praxis werden daher die Metallsalze vorzugsweise in einem der Formulierungsbestandteile gelöst. Bei Polyurethanen ist dies in der Regel die Alkoholkomponente, d.h. in Di- oder Polyolen, die dann mit Isocyanatkomponenten zur Polymermatrix umgesetzt werden. Aufgrund der Vielzahl der einsetzbaren Polyole müsste dann eine entsprechende Vielzahl von Lösungen bereitgestellt werden. Daher werden diese Antistatika/Metallsalze häufig in Lösemitteln gelöst, die Bestandteil sämtlicher Formulierungen sind, wie zum Beispiel Ethylenglykol, Propylenglykol oder aber andere reaktive organische Lösemittel. Nachteilig ist hierbei, dass üblicherweise der Anteil dieser Formulierungsbestandteile, die dann nicht nur als Reaktivkomponente in der Polyurethanformulierung, sondern entweder zusätzlich oder auch ausschliesslich als Lösungsmittel in der Antistatikaformulierung verwendet werden, in der Polyurethanformulierung insgesamt nicht höher sein darf als es ohne den Zusatz der Antistatikaformulierung der Fall wäre, um die physikalischen Eigenschaften des Endproduktes möglichst nicht zu verändern.

[0020] In der Praxis besteht daher ein Bedarf an einem Lösungsmittel für Metallsalze, welches universell einsetzbar ist und ein hohes Lösungsvermögen für eine Vielzahl von Metallsalzen besitzt und gegenüber den Reaktionskomponenten weitgehend inert ist oder aber auch Bestandteil der Formulierung ist bzw. keinen negativen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Endproduktes hat.

[0021] Eine Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Lösungsmittel mit verbesserter Lösungsmittelcharakteristik für Metallsalze zur Verfügung zu stellen, wobei die resultierende Lösung aus Lösungsmittel und Metallsalz – vorteilhafterweise verbesserte – Antistatikeigenschaften in Beschichtungsstoffen, Druckfarben und/oder Drucklacken aufweisen soll.

[0022] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte ionische Flüssigkeiten bessere Lösungsmittel für viele Metallsalze darstellen als die oben angeführten Di- und Polyole und gängigen organischen Lösemittel. Zur Herstellung von wirksamen Antistatikaformulierungen sind daher deutlich geringere Mengen an Lösungsmittel erforderlich, um einen effektiven Gehalt an Metallsalz zur Verbesserung der Leitfähigkeit in Beschichtungsstoffen, Druckfarben und/oder Drucklacken einzubringen.

[0023] Ein Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur antistatischen Ausrüstung von Beschichtungen, Farben, Druckfarben und/oder Drucklacken, Lacken, Anstrichstoffen gemäss Anspruch 1.

[0024] Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Kombination ihrerseits einen synergistischen Effekt hinsichtlich der Verbesserung der antistatischen Wirkung in Beschichtungsstoffen, Druckfarben und/oder Drucklacken hat, d.h. es wurden Absenkungen hinsichtlich des spezifischen Oberflächenwiderstandes gefunden, die sowohl über die Einzelwirkung als auch über eine additive Wirkungsverstärkung deutlich hinausreichen.

[0025] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur antistatischen Ausrüstung von Beschichtungen, Farben, Druckfarben und/oder Drucklacken, Lacken, Anstrichstoffen gemäss Anspruch 2.

[0026] Weitere Gegenstände der Erfindung sind gekennzeichnet durch die Ansprüche.

[0027] Das erfindungsgemäss bevorzugte Verfahren basiert demgemäss auf der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel (Compatibilizer) für Metallsalze (Leitsalze), insbesondere Alkalimetallsalze, wobei diesen Mischungen weitere organische Lösungsmittel oder Dispergiermittel zugesetzt werden können, um einen möglichst hohen Leitsalzgehalt einzustellen.

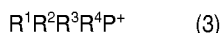
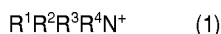
[0028] Als ionische Flüssigkeiten («ionic liquids») bezeichnet man allgemein bei niedrigen Temperaturen (< 100 °C) schmelzende Salze, die eine neuartige Klasse von Flüssigkeiten mit nichtmolekularem, ionischem Charakter darstellen. Im Gegensatz zu klassischen Salzschnmelzen, die hochschmelzende, hochviskose und sehr korrosive Medien darstellen, sind ionische Flüssigkeiten bereits bei niedrigen Temperaturen flüssig und relativ niedrig viskos (K.R. Seddon J. Chem. Technol. Biotechnol. 1997, 68, 351 bis 356).

[0029] Ionische Flüssigkeiten bestehen in den meisten Fällen aus Anionen wie zum Beispiel Halogeniden, Carboxylaten, Phosphaten, Thiocyanat, Isothiocyanat, Dicyanamid, Sulfat, Alkylsulfaten, Sulfonaten, Alkylsulfonaten, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat oder auch Bis(trifluormethylsulfonyl)imid kombiniert mit zum Beispiel substituierten Ammonium-,

Phosphonium-, Pyridinium- oder Imidazolium-Kationen, wobei die vorgenannten Anionen und Kationen eine kleine Auswahl aus der grossen Zahl möglicher Anionen und Kationen darstellen und damit kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben oder gar eine Einschränkung vorgegeben werden soll.

[0030] Die erfindungsgemäss mitverwendeten ionischen Flüssigkeiten setzen sich aus mindestens einer quartären Stickstoff- und/oder Phosphorverbindung und mindestens einem Anion zusammen und ihr Schmelzpunkt liegt unterhalb ca. + 250 °C, vorzugsweise unterhalb ca. + 150 °C, insbesondere unterhalb ca. + 100 °C. Die erfindungsgemäss bevorzugten Mischungen aus ionischen Flüssigkeiten und darin gelösten Salzen sind bei Raumtemperatur flüssig.

[0031] Die in dem erfindungsgemässen Verfahren bevorzugt eingesetzten ionischen Flüssigkeiten bestehen aus mindestens einem Kation der allgemeinen Formeln:



in denen

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich oder unterschiedlich sind und Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein durch ein oder mehrere Heteroatome (Sauerstoff, NH, NR', worin R' ein gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender C_1 - C_{30} -Alkylrest, insbesondere $-CH_3$ sein kann) unterbrochener linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein durch eine oder mehrere Funktionalitäten, ausgewählt aus der Gruppe $-O-C(O)-$, $-(O)C-O-$, $-NH-C(O)-$, $-(O)C-NH-$, $-(CH_3)N-C(O)-$, $-(O)C-N(CH_3)-$, $-S(O_2)-O-$, $-O-S(O_2)-$, $-S(O_2)-NH-$, $-NH-S(O_2)-$, $-S(O_2)-N(CH_3)-$, $-N(CH_3)-S(O_2)-$, unterbrochener linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein endständiger OH, OR', NH_2 , $N(H)R'$, $N(R')_2$ (worin R' gleich oder verschieden ein gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender C_1 - C_{30} -Alkylrest sein kann) funktionalisierter linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein blockweise oder statistisch aufgebauter Polyether gemäss $-(R^5O)_n-R^6$ sein kann, wobei

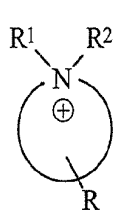
R^5 ein 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltender linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest,

n 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 60, ist und

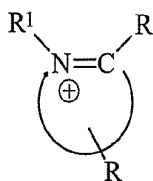
R^6 Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen sein kann oder ein Rest $-C(O)-R^7$, wobei

R^7 ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen sein kann.

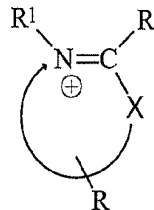
[0032] Als Kationen kommen ferner Ionen in Betracht, die sich von gesättigten oder ungesättigten cyclischen Verbindungen sowie von aromatischen Verbindungen mit jeweils mindestens einem dreibindigen Stickstoffatom in einem 4- bis 10-, vorzugsweise 5- bis 6-gliedrigen, heterocyclischen Ring ableiten, der gegebenenfalls substituiert sein kann. Solche Kationen lassen sich vereinfacht (d. h. ohne Angabe von genauer Lage und Zahl der Doppelbindungen im Molekül) durch die nachstehenden allgemeinen Formeln (5), (6) und (7) beschreiben, wobei die heterocyclischen Ringe gegebenenfalls auch mehrere Heteroatome enthalten können.



(5)



(6)



(7)

R^1 und R^2 haben dabei die vorgenannte Bedeutung,

R ist ein Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender

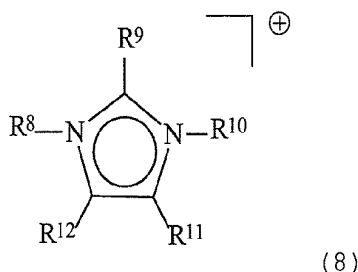
Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen oder ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen.

X ist ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder ein substituiertes Stickstoffatom ($X = O, S, NR^1$).

[0033] Beispiele für cyclische Stickstoffverbindungen der vorgenannten Art sind Pyrrolidin, Dihydropyrrol, Pyrrol, Imidazolin, Oxazolin, Oxazol, Thiazolin, Thiazol, Isoxazol, Isothiazol, Indol, Carbazol, Piperidin, Pyridin, die isomeren Picoline und Lutidine, Chinolin und iso-Chinolin. Die cyclischen Stickstoffverbindungen der allgemeinen Formeln (5), (6) und (7) können unsubstituiert ($R = H$), einfach oder auch mehrfach durch den Rest R substituiert sein, wobei bei einer Mehrfachsubstitution durch R die einzelnen Reste R unterschiedlich sein können.

[0034] Als Kationen kommen weiterhin Ionen in Betracht, die sich von gesättigten acyclischen, gesättigten oder ungesättigten cyclischen Verbindungen sowie von aromatischen Verbindungen mit jeweils mehr als einem dreibindigen Stickstoffatom in einem 4- bis 10-, vorzugsweise 5- bis 6-gliedrigen, heterocyclischen Ring ableiten. Diese Verbindungen können sowohl an den Kohlenstoffatomen als auch an den Stickstoffatomen substituiert sein. Sie können ferner durch, gegebenenfalls substituierte, Benzolringe und/oder Cyclohexanringe unter Ausbildung mehrkerniger Strukturen aneliert sein. Beispiele für solche Verbindungen sind Pyrazol, 3,5-Dimethylpyrazol, Imidazol, Benzimidazol, N-Methylimidazol, Dihydropyrazol, Pyrazolidin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, Pyrimidin, 2,3-, 2,5- und 2,6-Dimethylpyrazin, Cimolin, Phthalazin, Chinazolin, Phenazin und Piperazin. Insbesondere vom Imidazol und seinen Alkyl- und Phenylderivaten abgeleiteten Kationen der allgemeinen Formel (8) haben sich als Bestandteil ionischer Flüssigkeit bewährt.

[0035] Als Kationen kommen ferner Ionen in Betracht, welche zwei Stickstoffatome enthalten und durch die allgemeine Formel (8) wiedergegeben sind



in denen

$R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ gleich oder unterschiedlich sind und Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein durch ein oder mehrere Heteroatome (Sauerstoff, NH, NR' , worin R' ein gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender C_1-C_{30} -Alkylrest sein kann), unterbrochener linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein durch ein oder mehrere Funktionalitäten, ausgewählt aus der Gruppe $-O-C(O)-$, $-(O)C-O-$, $-NH-C(O)-$, $-(O)C-NH-$, $-(CH_3)N-C(O)-$, $-(O)C-N(CH_3)-$, $-S(O_2)-O-$, $-O-S(O_2)-$, $-S(O_2)-NH-$, $-NH-S(O_2)-$, $-S(O_2)-N(CH_3)-$, $-N(CH_3)-S(O_2)-$, unterbrochener linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein endständig OH , OR' , NH_2 , $N(H)R'$, $N(R')_2$ (worn RA gleich oder verschieden ein gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender C_1-C_{30} -Alkylrest sein kann), funktionalisierter, linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein blockweise oder statistisch aufgebauter Polyether, aufgebaut aus $-(R^5-O)_n-R^6$, bedeuten, wobei

R^5 ein 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltender Kohlenwasserstoffrest, n 1 bis 100 ist und

R^6 Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen sein kann oder ein Rest $-C(O)-R^7$, wobei

R^7 ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen sein kann.

[0036] Die erfindungsgemäss bevorzugt eingesetzten ionischen Flüssigkeiten bestehen aus mindestens einem der vorgenannten Kationen, kombiniert mit jeweils einem Anion. Bevorzugte Anionen werden ausgewählt aus der Gruppe – ohne Anspruch auf Vollständigkeit – der Halogenide, Bis (perfluoralkylsulfonyl)amide bzw. -imide wie zum Beispiel Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Alkyl- und Aryltosylate, Perfluoralkyltosylate, Nitrat, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkyl- und Arylsulfate, Polyethersulfate und -sulfonate, Perfluoralkylsulfate, Sulfonat, Alkyl- und Arylsulfonate, perfluorierte Alkyl- und Arylsulfonate, Alkyl- und Arylcarboxylate, Perfluoralkylcarboxylate, Perchlorat, Tetrachloroaluminat, Saccharinat. Weiter-

hin sind Dicyanamid, Thiocyanat, Isothiocyanat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat, Polyetherphosphate und Phosphat bevorzugte Anionen.

[0037] Entscheidend ist, dass in der gebrauchsfertigen Mischung, die erfindungsgemäss bevorzugt als Antistatikum in Beschichtungsstoffen, Druckfarben und Drucklacken eingesetzt wird, die Komponenten (ionische Flüssigkeit(en) + Leitsalz(e) + Lösungsmittel) in einer ausreichenden Menge vorhanden sind, so dass die Mischung einen möglichst hohen Anteil an Leitsalz(en) enthält und vorzugsweise bei $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur, flüssig ist.

[0038] Erfindungsgemäss bevorzugt sind solche ionischen Flüssigkeiten bzw. deren Mischungen, die eine Kombination eines 1,3-Dialkylimidazolium-, 1,2,3-Trialkylimidazolium-, 1,3-Dialkylimidazolinium- und 1,2,3-Trialkylimidazoliniumkations mit einem Anion, ausgesucht aus der Gruppe der Halogenide, Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Perfluoralkyltosylate, Alkylsulfate und -sulfonate, perfluorierte Alkylsulfonate und -sulfate, Perfluoralkylcarboxylate, Perchlorat, Dicyanamid, Thiocyanat, Isothiocyanat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat darstellen. Darüber hinaus können auch einfache, kommerziell erhältliche, acyclische quaternäre Ammoniumsalze wie zum Beispiel Rezol Heqams oder TEGO® IL T16ES, TEGO® IL K5MS (TEGO®-Produkte der Goldschmidt GmbH) eingesetzt werden.

[0039] Im Allgemeinen werden mit Mischungen, bestehend aus einem Mischungsverhältnis von ionischer Flüssigkeit zu Alkalimetallsalz im Bereich von 1:10 bis 10:1, Erniedrigungen der Oberflächenwiderstände erhalten. In einer solchen Mischung sollte das Alkalimetallsalz mit einem Anteil von 0,1 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise mit einem Anteil von 0,5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mit einem Anteil von 5 bis 30 Gew.-%, enthalten sein.

[0040] Die erfindungsgemäss mitverwendeten Salze sind die auf diesem Gebiet üblicherweise verwendeten einfachen oder komplexen Verbindungen, wie beispielsweise insbesondere Alkalimetallsalze der Anionen: Bis(perfluoralkylsulfonyl)amid bzw. -imid wie zum Beispiel Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Alkyl- und Aryltosylate, Perfluoralkyltosylate, Nitrat, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkyl- und Arylsulfate, Polyethersulfate und -sulfonate, Perfluoralkylsulfate, Sulfonat, Alkyl- und Arylsulfonate, perfluorierte Alkyl- und Arylsulfonate, Alkyl- und Arylcarboxylate, Perfluoralkylcarboxylate, Perchlorat, Tetrachloroaluminat, Saccharinat, vorzugsweise Anionen der Verbindungen Thiocyanat, Isothiocyanat, Dicyanamid, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat, Phosphat und Polyetherphosphate.

[0041] Bevorzugte Mischungen sind insbesondere solche, die als Alkalimetallsalz NaSCN bzw. $\text{NaN}(\text{CN})_2$ und KPF_6 und ein Imidazolinium- bzw. Imidazoliumsalz, vorzugsweise 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethylsulfat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat und als ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethylsulfat/ $\text{NaN}(\text{CN})_2$ oder 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat/ $\text{NaN}(\text{CN})_2$ enthalten.

[0042] Beispiele für Beschichtungsstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Farben, Lacke, Druckfarben und sonstige Beschichtungsstoffe, wie lösemittelhaltige Lacke und lösemittelfreie Lacke, Pulverlacke, UV-härtbare Lacke, Low-Solids, Medium-Solids, High-Solids, Automobillacke, Holzlacke, Einbrennlacke, 2K-Lacke, Metallbeschichtungsstoffe, Tonerzusammensetzungen. Weitere Beispiele für Beschichtungsstoffe werden in «Bodo Müller, Ulrich Poth, Lackformulierung und Lackrezeptur, Lehrbuch für Ausbildung und Praxis, Vincentz Verlag, Hannover (2003)» und «P.G. Garrat, Strahlenhärtung, Vincent Verlag, Hannover (1996)» genannt.

[0043] Beispiele für Druckfarben und/oder Drucklacke im Sinne der vorliegenden Erfindung sind lösemittelbasierende Druckfarben, Flexodruckfarben, Tiefdruckfarben, Buchdruck- bzw. Hochdruckfarben, Offsetdruckfarben, Litho-Druckfarben, Druckfarben für den Verpackungsdruck, Siebdruckfarben, Drucktinten, wie Drucktinten für Tintenstrahl-drucker, Ink-Jet-Tinte, Drucklacke, wie Überdrucklacke.

[0044] Beispiele für Druckfarben- und/oder Drucklackformulierungen werden in «E.W. Flick, Printing Ink and Overprint Varnish Formulations – Recent Developments, Noyes Publications, Park Ridge NJ (1990)» und nachfolgenden Auflagen genannt.

[0045] Die Beschichtungsstoffe, Druckfarben und/oder Drucklacke müssen jedoch nicht notwendigerweise eine flüssige Phase enthalten, sondern können auch sogenannte Pulverlacke sein.

[0046] Ebenso können die Beschichtungsstoffe, Druckfarben und/oder Drucklacke, die dem üblichen Stand der Technik entsprechende Zusatzstoffe enthalten, wie zum Beispiel Netzmittel, Dispergiermittel, Verlaufshilfsmittel oder Entschäumer etc. und nach unterschiedlichen, dem Stand der Technik gemässen Verfahren aushärten, vernetzen und/oder trocknen.

[0047] Die erfindungsgemässen Mischungen können in Beschichtungsstoffen, Druckfarben und/oder Drucklacken in einer Konzentration von 0,01 bis 40,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 20 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 0,5 bis 25 Gew.-% mitverwendet werden. Gegebenenfalls können sie in Mischung mit Netz- und Dispergiermitteln des Standes der Technik eingesetzt werden.

Darstellung erfindungsgemässer Beispiele

Eingesetzte Materialien

[0048]

KPF_6 Kaliumhexafluorophosphat

NaN(CN) ₂	Natriumdicyanamid
NaSCN	Natriumthiocyanat
KSCN	Kaliumthiocyanat
LiBTA	Lithium-bis-(trifluormethylsulfonyl)imid
TD650	Tego® Dispers 650 (ein kommerzielles Dispergieradditiv der Tego Chemie Service GmbH auf Polyetherbasis)

Ionische Flüssigkeiten (IL)

[0049]

TEGO® IL T16ES	Ethyl-bis-(polyethoxyethanol)-talgalkylammoniummethysulfat
IL 66	Ethyl-bis-(polyethoxyethanol) tallow ammoniummethosulfat
HEQAMS	Bis-(2-hydroxyethyl)dimethyl-Ammoniummethosulfat
BMIM TC	1-Butyl-3-methylimidazoliumthiocyanat
EMIM BR	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid
MMIM MS	1,3-Dimethylimidazoliummethysulfat
EMIM ES	1-Ethyl-3-methylimidazoliummethysulfat
EMIM PF	1-Ethyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat
Catafor® PU	80% Wirkstoff in 1,4-Butandiol (20%)

[0050] Catafor® PU ist ein Produkt der Rhodia AG. Die Menge an 1,4-Butandiol wird in der Berechnung der PU-Formulierungen mit berücksichtigt. Die Isocyanatmenge wird entsprechend der OH-Zahl des Antistatikums angepasst.

Eingesetztes Equipment

[0051] Die synergistische Mischung von ionischer Flüssigkeit, Leitsalz und organischem Lösungsmittel werden mittels einfacher Magnetrührer im Labor hergestellt.

Darstellung der Mischungen

[0052] Für die Darstellung erfindungsgemässer Formulierungen, die überwiegend aus IL bestehen, werden die einzelnen Rezepturbestandteile bei Raumtemperatur oder zum Teil auch bei erhöhter Temperatur aufgeschmolzen, abgemischt und gut verrührt, bis eine klare Lösung entsteht. Gegebenenfalls muss die Lösung vor dem Gebrauch etwas erwärmt werden.

[0053] Für die Darstellung erfindungsgemässer Formulierungen, die überwiegend aus Leitsalzen bestehen, wurden Anreibungen mittels eines Mörsers hergestellt. Es entstanden Pasten.

Erfindungsgemässe Mischungen

[0054]

Antistatikum	Zusammensetzung
A1	äquimolar EMIM PF : NaN(CN) ₂
A2	äquimolar BMIM TC : NaSCN
A3	äquimolar EMIM BR : KPF ₆
A4	äquimolar MMIM MS : LiBtA
A5	äquimolar TEGO® IL T16ES : KSCN
A6	äquimolar EMIM ES : NaN(CN) ₂
A7	äquimolar EMIM ES : LiBtA

CH 701 065 B1

Antistatikum	Zusammensetzung
A8	75 Gew.-% EMIM PF : 25 Gew.-% NaSCN
A9	50 Gew.-% EMIM PF : 50 Gew.-% NaSCN
A10	25 Gew.-% EMIM PF : 75 Gew.-% NaSCN
A11	75 Gew.-% BMIM TC : 25 Gew.-% KPF ₆
A12	50 Gew.-% BMIM TC : 50 Gew.-% KPF ₆
A13	25 Gew.-% BMIM TC : 75 Gew.-% KPF ₆
A14	80 Gew.-% EMIM PF : 15 Gew.-% NaSCN : 5 Gew.-% TD 650

Herstellung der Beschichtungsstoffe, Druckfarben und Lacke

[0055] Um ein Additiv/eine Additivabmischung auf antistatische Wirkung zu prüfen, wird ein Prüfkörper nach folgenden Rezepturen hergestellt:

Beschichtungsstoffe

Rezeptur 1

2 K Beschichtungsstoff

[0056]

Rohstoffe	Gew.-%
Desmophen® A 450 (Bayer AG)	87,4
Desmodur® N 75 (Bayer AG)	12,6
Antistatikum	variabel

[0057] Die oben genannten Bestandteile werden gemischt. 8 g der resultierenden Mischung werden in eine Petrischale (Durchmesser 10 cm) gegossen und bei Raumtemperatur 7 Tage ausgehärtet.

Druckfarben

Rezeptur 2

UV-härtende Flexodruckfarbe

[0058]

Rohstoffe	Gew.-%
Ebecryl® 812 (UCB)	25,75
Ebecryl® 220 (UCB)	6,57
Laromer® TPGDA (BASF)	29,02
Laromer® TMPTA (BASF)	18,04
Antistatikum	variabel
Spezialschwarz® 250 (Degussa)	11,79
Airex® 920 (Tego)	0,98
Irgacure® 1300 (Ciba)	5,89
Darocure® 1173 (Ciba)	1,96
Summe	100,00

[0059] Die Rezepturbestandteile werden gemäss den vorstehenden Rezepturen in 250-ml-Schraubdeckelgläser eingewogen und mit Glasperlen (100 g Glasperlen auf 100 g Mahlgut) versetzt.

[0060] Die verschlossenen Gläser werden anschliessend in einem Skandex-Mischer (Skandex; Typ: BA-S20) für 2 h bei 620 U/min gerüttelt, wobei Temperaturen bis zu 50°C erreicht werden können. Anschliessend werden die Glasperlen mit Hilfe eines Siebes von der dispergierten Druckfarbe getrennt.

[0061] Die UV-härtbaren Flexodruckfarben werden mit einem Spiralraker (24 µm) auf weissem Karton (Leneta) aufgerakelt. Die Trocknung erfolgt mit Hilfe einer 120-W/cm-Quecksilber-Mitteldruck-Dampflampe (Beltron GmbH, Beltron UV-Strahler). Dabei beträgt die Geschwindigkeit des Transportbandes 8 m/min.

Lacke

Rezeptur 3

Zweikomponentiger Polyurethanlack

[0062]

Rohstoffe	Einwaage in g
Bindemittel Desmophen® AVPLS 2350 (Fa. Bayer AG)	462, 0
Titandioxid KRONOS®2310 (Fa. KRONOS Int.)	369, 6
Xylol	25,0
Methoxypropylacetat (MPA)	25, 0
Butylacetat (BuAc)	25, 0
Vorgenannte fünf Komponenten werden in einen 2-l-Dispergiertopf zusammen mit 700 g Perlen für 2 Stunden bei 10 U/s dispergiert und die übrigen Komponenten danach zugegeben	
Katalysator Tegokat® 219 (81%ig in Xylol) (Goldschmidt TIB GmbH)	13, 4
Lösemittelgemisch Xylol/MPA/BuAc 1 : 1 : 1	76,2

[0063] Für die Aushärtung des Systems werden nun 150 g Stammlack mit 25,5 g Härterkomponente in Form von Desmodur® N 3390 BA (Bayer) gemischt. Diesem Gemisch werden variable Anteile an Antistatika zugegeben (siehe Tabelle 2). Die Aushärtung des mit 150 µm mittels Raker applizierten Systems erfolgt, indem nach 10-minütiger Abluftzeit bei Raumtemperatur das System anschliessend 30 Minuten bei 60°C forciert getrocknet wird.

Rezeptur 4

Alkydharzlack

[0064]

Rohstoffe	Einwaage in g
Bindemittel AlkydalF®681 (75%ig in Testbenzin) (Fa. Bayer AG)	280, 0
Titandioxid KRONOS®2065 (Fa. KRONOS Int.)	300, 0
Lösemittel Testbenzin	90, 0
Die vorgenannten drei Komponenten werden dabei bei 18 U/s in einem Dispergiertopf für 30 Minuten unter Kühlung dispergiert und anschliessend mit den folgenden Inhaltsstoffen unter Rühren vermischt	
Bindemittel AlkydalF®681 (75%ig in Testbenzin) (Fa. Bayer AG)	255, 8
Trockner Nuodex Ca (5%) (Fa. Elementis Specialties, Inc.)	2,0

CH 701 065 B1

Rohstoffe	Einwaage in g
Trockner Nuodex Zr (12%) (Fa. Elementis Specialties, Inc.)	3,0
Trockner Nuodex Co (6%) (Fa. Elementis Specialties, Inc.)	3,2
Hautverhinderungsmittel Ascimin R 55 (Fa. Borchers)	0,8

[0065] Dem resultierenden weissen Alkydharzlack wird anschliessend ein variabler Anteil an Antistatikum zugegeben (siehe Tabelle 3).

Messung des Oberflächenwiderstandes (Messspannung 100 V)

[0066] Alle Prüfkörper werden bei Normklima (23 °C, 50% Luftfeuchtigkeit) gelagert. 72 Stunden nach der Herstellung werden die Prüfkörper auf ihren Oberflächenwiderstand mittels Widerstandsmessgerät (Hochohm – Messgerät HM 307 der Firma Fetronic GmbH) untersucht. Der Oberflächenwiderstand des Prüfkörpers wird dreimal an der Grenzfläche zur Luft gemessen. Aus diesen Werten wird der Mittelwert gebildet. Die gemessenen und direkt am Gerät abgelesenen Werte werden in Ohm [#] angegeben. Der Blindwert (Prüfkörper ohne Antistatikum) wird jeweils vor einer zugehörigen Messreihe neu bestimmt.

[0067] Aus dem Quotienten des Widerstandes (Mittelwert; siehe oben) des Prüfkörpers ohne Antistatikum (Blindwert) und des Widerstandes des jeweiligen Prüfkörpers mit Antistatikum ergibt sich der Verbesserungsfaktor (VbF) als Mittelwert der jeweils drei erhaltenen Werte.

Tabellen:

[0068]

- Tabelle 1: Erfindungsgemässe Antistatika A1 und A2 im Vergleich zu Catafor® PU in der Druckfarbe laut Rezept 2.
- Tabelle 2: Erfindungsgemässe Antistatika A3 und A4 im Vergleich zu Catafor® PU im Lack laut Rezept 3.
- Tabelle 3: Erfindungsgemässe Antistatika A3 und A5 im Vergleich zu Catafor® PU im Lack laut Rezept 4.
- Tabelle 4: Erfindungsgemässe Antistatika A1 und A2 im Vergleich zu Catafor® PU im Beschichtungsstoff laut Rezept 1.
- Tabelle 5: Erfindungsgemässe Antistatika A6 und A7 im Vergleich zu den Bestandteilen von A6 und A7 (EMIM ES, LiBtA, NaN(CN)₂) im Beschichtungsstoff laut Rezept 1.
- Tabelle 6: Erfindungsgemässe Antistatika A8 bis A13 im Vergleich zu den Bestandteilen von A8 bis A13 (EMIM PF, BMIM TC, NaSCN, KPF₆) im Beschichtungsstoff laut Rezept 1.
- Tabelle 7: Erfindungsgemässe Antistatika HEQAMS und IL 66 im Vergleich zum Blindwert in dem 2K System laut Rezept 1.

Tabelle 1

[0069] Erfindungsgemässe Antistatika A1 und A2 im Vergleich zu Catafor® PU in der Druckfarbe laut Rezept 2.

Versuchsnummer	Antistatikum	Antistatikum in [Gew.-%]	[#]	VbF
1	Blindprobe	0	1,8 E+12	
2	A1	0,2	2,2 E+11	8
3	A1	0,5	8,1 E+10	22, 5
4	A1	1	3,9 E+10	46
5	A1	1,5	2,0 E+10	90
6	A1	3	1,3 E+10	138

CH 701 065 B1

Versuchsnummer	Antistatikum	Antistatikum in [Gew.-%]	[#]	VbF
7	A2	0,2	3,7 E+11	4,8
8	A2	0,5	9,2 E+10	19,5
9	A2	1	4,0 E+10	42, 5
10	A2	1,5	3,6 E+10	50
11	A2	3	1,8 E+10	100
12	Catafor [®] PU	0,2	9,0 E+11	2
13	Catafor [®] PU	0,5	3,6 E+11	5
14	Catafor [®] PU	1	2,1 E+11	8,5
15	Catafor [®] PU	1,5	1,4 E+11	12, 8
16	Catafor [®] PU	3	1,3 E+11	13, 8

[0070] Aus Tabelle 1, Grafiken 1 und 2 wird deutlich, dass die erfindungsgemässen Antistatika A1 und A2 in Druckfarben den spezifischen Oberflächenwiderstand stärker absenken als das nicht erfindungsgemässe Vergleichsbeispiel.

Tabelle 2

[0071] Erfindungsgemässe Antistatika A3 und A4 im Vergleich zu Catafor[®] PU im Lack laut Rezept 3.

Versuchsnummer	Antistatikum	Antistatikum in [Gew.-%]	[#]	VbF
17	Blindprobe	0	3,2 E+12	
18	A3	0,2	2,2 E+11	14,4
19	A3	0,5	1,4 E+11	22,8
20	A3	1	6,8 E+10	47,1
21	A3	1,5	3,6 E+10	88,9
22	A3	3	1,3 E+10	246,1
23	A4	0,2	1,9 E+11	16,8
24	A4	0,5	1,2 E+11	26,7
25	A4	1	4,8 E+10	66,7
26	A4	1,5	2,6 E+10	123,1
27	A4	3	1,0 E+10	320,0
28	Catafor [®] PU	0,2	5,7 E+11	5,6
29	Catafor [®] PU	0,5	3,6 E+11	8,9
30	Catafor [®] PU	1	1,4 E+11	22,8
31	Catafor [®] PU	1,5	1,1 E+11	29,1
32	Catafor [®] PU	3	9,0 E+10	35,5

[0072] Aus Tabelle 2, Grafiken 3 und 4 wird deutlich, dass die erfindungsgemässen Antistatika A3 und A4 im Lack (laut Rezept 3) den spezifischen Oberflächenwiderstand stärker absenken als das nicht erfindungsgemässe Vergleichsbeispiel.

Tabelle 3

[0073] Erfindungsgemässe Antistatika A3 und A5 im Vergleich zu Catafor® PU im Lack laut Rezept 4.

Versuchsnummer	Antistatikum	Antistatikum in [Gew.-%]	[#]	VbF
33	Blindprobe	0	2,0 E+11	
34	A3	0,2	1,4 E+11	1,4
35	A3	0,5	1,2 E+11	1,6
36	A3	1	4,1 E+10	4,9
37	A3	1,5	2,6 E+10	7,7
38	A3	3	1,3 E+10	15,3
39	A5	0,2	9,0 E+10	2,2
40	A5	0,5	6,0 E+10	3,3
41	A5	1	4,9 E+10	4,0
42	A5	1,5	3,6 E+10	5,6
43	A5	3	1,0 E+10	20
44	Catafor® PU	0,2	1,7 E+11	1,2
45	Catafor® PU	0,5	1,6 E+11	1,3
46	Catafor® PU	1	1,4 E+11	1,4
47	Catafor® PU	1,5	1,1 E+11	1,8
48	Catafor® PU	3	9,0 E+10	2,2

[0074] Aus Tabelle 3, Grafiken 5 und 6 wird deutlich, dass die erfindungsgemässen Antistatika A3 und A5 im Lack (laut Rezept 4) den spezifischen Oberflächenwiderstand stärker absenken als das nicht erfindungsgemässe Vergleichsbeispiel.

Tabelle 4

[0075] Erfindungsgemässe Antistatika A1 und A2 im Vergleich zu Catafor® PU im Beschichtungsstoff laut Rezept 1.

Versuchsnummer	Antistatikum bzw. 1,4-Butandiol	Anteil Antistatikum in [Gew.-%]	[#]	VbF
49	Blindprobe	0	1,3 E+11	
50	A1	0,2	7,6 E+9	17,1
51	A1	0,5	3,9 E+9	33,3
52	A1	1	2,9 E+9	44,8
53	A1	1,5	2,1 E+8	619,0
54	A1	3	5,7 E+7	2280,7
55	A2	0,2	8,7 E+10	1,5
56	A2	0,5	2,5 E+10	5,2
57	A2	1	1,0 E+10	13
58	A2	1,5	2,6 E+9	50,0

CH 701 065 B1

Versuchsnummer	Antistatikum bzw. 1,4-Butandiol	Anteil Antistatikum in [Gew.-%]	[#]	VbF
59	A2	3	1,8 E+9	72,2
60	Catafor [®] PU	0,2	8,9 E+10	1,4
61	Catafor [®] PU	0,5	5,2 E+10	2,5
62	Catafor [®] PU	1	4,1 E+10	3,2
63	Catafor [®] PU	1,5	9,6 E+9	13,5
64	Catafor [®] PU	3	7,3 E+9	17,8
65	1,4-Butandiol	1	1,3 E+11	1
66	1,4-Butandiol	1,5	1,4 E+11	0,9
67	1,4-Butandiol	3	1,1 E+11	0,8

[0076] Aus Tabelle 4, Grafiken 7 und 8 wird deutlich, dass die erfindungsgemässen Antistatika A1 und A2 im Beschichtungsstoff (laut Rezept 1) den spezifischen Oberflächenwiderstand stärker absenken als das nicht erfindungsgemässe Vergleichsbeispiel. Weiterhin wird deutlich, dass das reine Lösemittel 1,4-Butandiol keinen signifikanten Einfluss auf den spezifischen Oberflächenwiderstand aufweist.

Tabelle 5

[0077] Erfindungsgemässe Antistatika A6 und A7 im Vergleich zu den Bestandteilen von A6 und A7 (EMIM ES, LiBtA, NaN(CN)₂) im Beschichtungsstoff laut Rezept 1.

Versuchsnummer	Antistatikum	Anteil Antistatikum in [Gew.-%]	[#]	VbF
68	Blindprobe	0	1,4 E+11	
69	A6	1	2,7 E+9	51,8
70	A6	2	1,3 E+9	107,7
71	A6	3	2,7 E+8	518,5
72	A7	1	5,9 E+9	23,7
73	A7	2	9,5 E+8	147,0
74	A7	3	2,3 E+8	608,0
75	EMIM ES	1	7,7 E+10	1,8
76	EMIM ES	2	5,3 E+10	2,6
77	EMIM ES	3	2,7 E+10	5,1
78	LiBtA	1	9,1 E+10	1,5
79	LiBtA	2	5,7 E+10	2,4
80	LiBtA	3	3,6 E+10	3,8
81	NaN(CN) ₂	1	1,4 E+10	10,0
82	NaN(CN) ₂	2	1,0 E+10	14,0
83	NaN(CN) ₂	3	9,0 E+9	15,5

[0078] Aus Tabelle 5, Grafiken 9 und 10 wird deutlich, dass die erfindungsgemässen Antistatika A6 und A7 im Beschichtungsstoff (laut Rezept 1) den spezifischen Oberflächenwiderstand stärker absenken als die gleiche Menge an der reinen IL oder reinen Leitsalze.

Tabelle 6

[0079] Erfindungsgemässe Antistatika A8 bis A13 im Vergleich zu den Bestandteilen von A8 bis A13 (EMIM PF, BMIM TC, NaSCN, KPF₆) im Beschichtungsstoff laut Rezept 1.

Versuchsnummer	Antistatikum	Anteil Antistatikum in [Gew.-%]	[Q]	VbF
84	Blindprobe	0	1,0 E+11	
85	A8	3	1,1 E+9	90,9
86	A9	3	5,3 E+9	19,2
87	A10	3	9,7 E+9	10,3
88	A11	3	2,3 E+9	43,5
89	A12	3	3,5 E+9	28,5
90	A13	3	7,9 E+9	12,7
91	EMIM PF	3	8,0 E+9	12,5
92	BMIM TC	3	5,3 E+10	1,9
93	NaSCN	3	2,7 E+10	3,7
94	KPF ₆	3	1,0 E+10	10,0
95	A14	3	1,5 E+9	66,6

[0080] Aus Tabelle 6, Grafiken 11 und 12 wird deutlich, dass die erfindungsgemässen Antistatika A8, A9, A11, A12 und A13 im Beschichtungsstoff (laut Rezept 1) den spezifischen Oberflächenwiderstand stärker absenken als die gleiche Menge der jeweiligen Bestandteile. Die erfindungsgemässen Antistatika zeigen somit einen synergistischen Effekt auf.

Tabelle 7

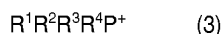
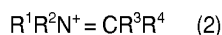
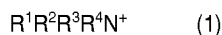
[0081] Erfindungsgemässe Antistatika HEQAMS und IL 66 im Vergleich zum Blindwert in dem 2K System laut Rezept 1.

Versuchsnummer	Antistatikum	Anteil Antistatikum in [Gew.-%]	[#]	VbF
96	Blindprobe	0	1,2 E+11	
97	HEQAMS	1	1,4 E+9	85,7
98	HEQAMS	3	3,5 E+8	342, 2
99	HEQAMS	5	4,7 E+7	2553,1
100	IL 66	1	1,5 E+9	80,0
101	IL 66	3	9,9 E+8	121,2
102	IL 66	5	7,2 E+7	1666,7

Patentansprüche

1. Verfahren zur antistatischen Ausrüstung von Beschichtungen, Farben, Druckfarben und/oder Drucklacken, Lacken, Anstrichstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass den Beschichtungen, Farben, Druckfarben und/oder Drucklacken, Lacken, Anstrichstoffen als Antistatika ionische Flüssigkeiten zugegeben werden.

- Verfahren zur antistatischen Ausrüstung von Beschichtungen, Farben, Druckfarben und/oder Drucklacken, Lacken, Anstrichstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass den Beschichtungen, Farben, Druckfarben und/oder Drucklacken, Lacken, Anstrichstoffen als Antistatika Lösungen von Salzen in ionischen Flüssigkeiten zugegeben werden.
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die ionischen Flüssigkeiten bestehen aus mindestens einem Kation der allgemeinen Formeln

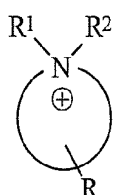


in denen

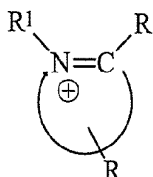
R^1, R^2, R^3, R^4 gleich oder unterschiedlich sind und Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein durch ein oder mehrere Heteroatome, nämlich Sauerstoff, NH oder NR' , worin R' ein gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender C_1 – C_{30} -Alkylrest, insbesondere $-CH_3$ sein kann, unterbrochener linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein durch eine oder mehrere Funktionalitäten, ausgewählt aus der Gruppe $-C(O)-$, $-(O)C-O-$, $-NH-C(O)-$, $-(O)C-NH-$, $-(CH_3)N-C(O)-$, $-(O)C-N(CH_3)-$, $-S(O_2)-O-$, $-O-S(O_2)-$, $-S(O_2)-NH-$, $NH-S(O_2)-$, $-S(O_2)-N(CH_3)-$, $-N(CH_3)-S(O_2)-$, unterbrochener linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein endständiger OH, OR' , NH_2 , $N(H)R'$, $N(R')_2$, worin R' gleich oder verschieden ein gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender C_1 – C_{30} -Alkylrest sein kann, funktionalisierter linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein blockweise oder statistisch aufgebauten Polyether gemäss $-(R^5O)_n-R^6$ sein kann, wobei R^5 ein 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltender linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest, n 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 60, ist und

R^6 Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen sein kann oder ein Rest $-C(O)-R^7$, wobei R^7 ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen sein kann.

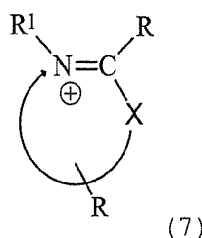
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die ionischen Flüssigkeiten bestehen aus mindestens einem Kation der allgemeinen Formeln



(5)



(6)



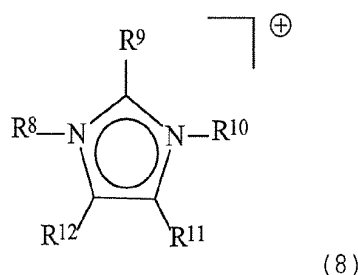
(7)

worin R^1 und R^2 die vorgenannte Bedeutung haben,

R ein Wasserstoff ist, ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen oder ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen sein kann,

X ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder ein substituiertes Stickstoffatom, $X = O, S, NR^1$ sein kann.

- Verfahren gemäss mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die ionischen Flüssigkeiten bestehen aus mindestens einem Kation der allgemeinen Formel



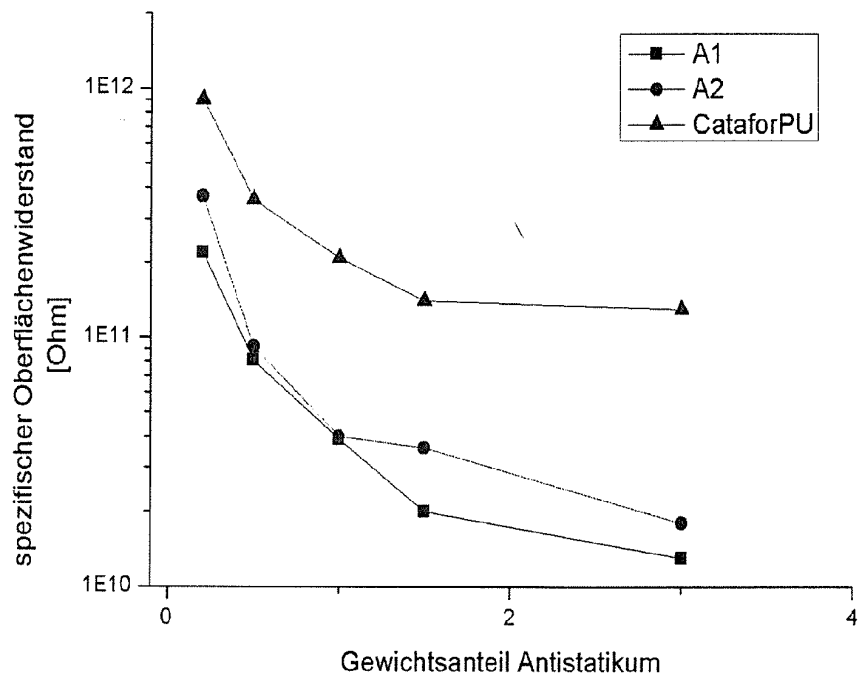
in denen

R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} gleich oder unterschiedlich sind und Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein durch ein oder mehrere Heteroatome, nämlich Sauerstoff, NH oder NR' , worin R' ein; gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender C_1 – C_{30} -Alkylrest sein kann, unterbrochener linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein durch ein oder mehrere Funktionalitäten, ausgewählt aus der Gruppe $-O-C(O)-$, $-(O)C-O-$, $-NH-C(O)-$, $-(O)C-NH$, $-(CH_3)N-C(O)-$, $-(O)C-N(CH_3)-$, $-S(O_2)-O-$, $-O-S(O_2)-$, $-S(O_2)-NH-$, $-NH-S(O_2)-$, $-S(O_2)-N(CH_3)-$, $-N(CH_3)-S(O_2)-$, unterbrochener linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein endständig OH, OR' , NH_2 , $N(H)R'N(R)_2$, worin R' gleich oder verschieden ein gegebenfalls Doppelbindungen enthaltender C_1 – C_{30} -Alkylrest sein kann, funktionalisierter linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein blockweise oder statistisch aufgebauter Polyether, aufgebaut aus $-(R^5-O)_n-R^6$, bedeuten, wobei R^5 ein 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltender Kohlenwasserstoffrest, n 1 bis 100 ist und

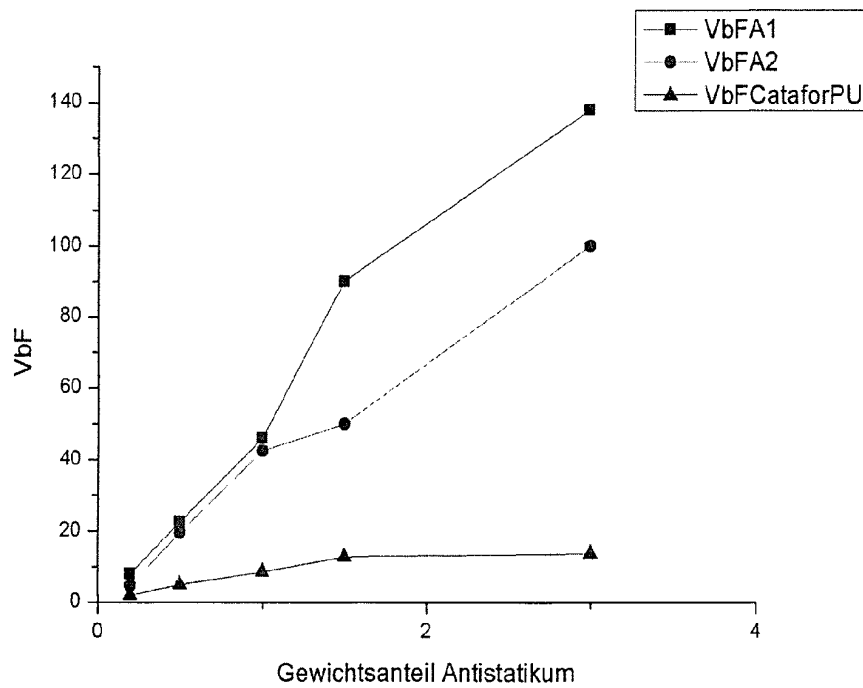
R^6 Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen sein kann oder ein Rest $-C(O)-R^7$, wobei

R^7 ein linearer oder verzweigter, gegebenenfalls Doppelbindungen enthaltender aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, ein gegebenfalls Doppelbindungen enthaltender cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, ein Alkylarylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen sein kann.

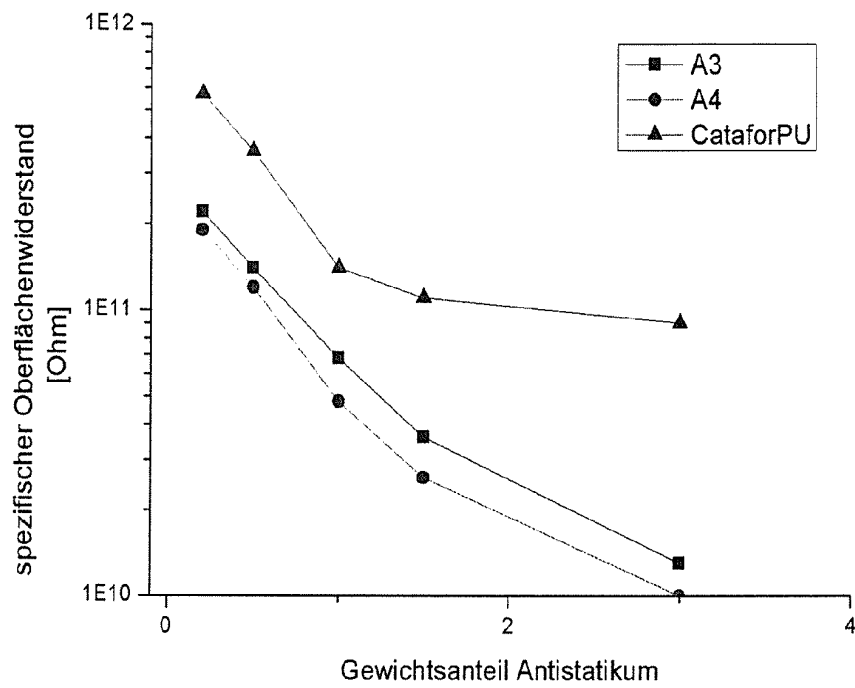
6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die ionischen Flüssigkeiten mindestens ein Anion enthalten, ausgesucht aus der Gruppe der Halogenide, Bis(perfluoralkylsulfonyl)amide oder -imide, Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Alkyl- oder Aryltosylate, Perfluoralkyltosylate, Nitrat, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkyl- oder Arylsulfate, Polyethersulfate oder -sulfonate, Perfluoralkylsulfate, Sulfonat, Alkyl- oder Arylsulfonate, perfluorierte Alkyl- und Arylsulfonate, Alkyl- oder Arylcarboxylate, Perfluoralkylcarboxylate, Perchlorat, Tetrachloroaluminat, Saccharinat, Anionen der Verbindungen Dicyanamid, Thiocyanat, Isothiocyanat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat, Polyetherphosphate oder Phosphate.
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die ionischen Flüssigkeiten mindestens ein Kation enthalten, ausgesucht aus der Gruppe 1,3-Dialkylimidazolium-, 1,2,3-Trialkylimidazolium-, 1,3-Dialkylimidazolinium- oder 1,2,3-Trialkylimidazoliniumkationen und mindestens ein Anion enthalten, ausgesucht aus der Gruppe der Halogenide, Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Perfluoralkyltosylate, Alkylsulfate oder -sulfonate, perfluorierte Alkylsulfonate oder -sulfate, Perfluoralkylcarboxylate, Perchlorat, Dicyanamid, Thiocyanat, Isothiocyanat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat, azyklische quaternäre Ammoniumsalze.
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in den ionischen Flüssigkeiten mindestens ein Salz gelöst ist, ausgesucht aus der Gruppe der Alkalimetallsalze der Anionen: Bis(perfluoralkylsulfonyl)amid oder -imid wie zum Beispiel Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Alkyl- oder Aryltosylate, Perfluoralkyltosylate, Nitrat, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkyl- oder Arylsulfate, Polyethersulfate oder -sulfonate, Perfluoralkylsulfate, Sulfonat, Alkyl- oder Arylsulfonate, perfluorierte Alkyl- und Arylsulfonate, Alkyl- oder Arylcarboxylate, Perfluoralkylcarboxylate, Perchlorat, Tetrachloroaluminat, Saccharinat, Thiocyanat, Isothiocyanat, Dicyanamid, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat, Phosphat oder Polyetherphosphate.
9. Antistatisch ausgerüstete Beschichtungen, Farben, Druckfarben und/oder Drucklacke, Lacke, Anstrichstoffe, enthaltend Lösungen von Salzen in ionischen Flüssigkeiten, hergestellt nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8.



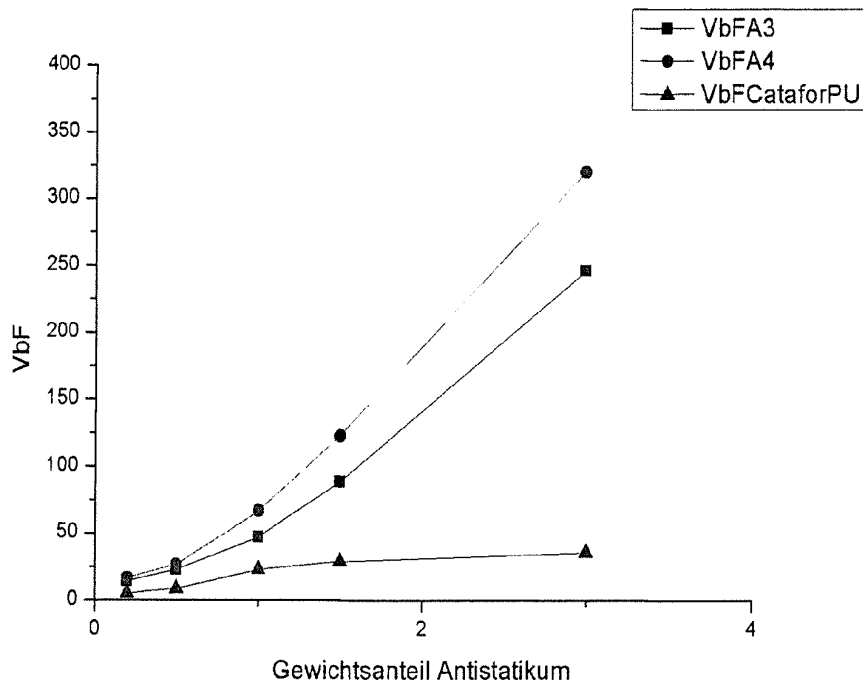
Grafik 1: Erfindungsgemäße Antistatika A1 und A2 im Vergleich zu Catafor[®] PU in der Druckfarbe laut Rezept 2.



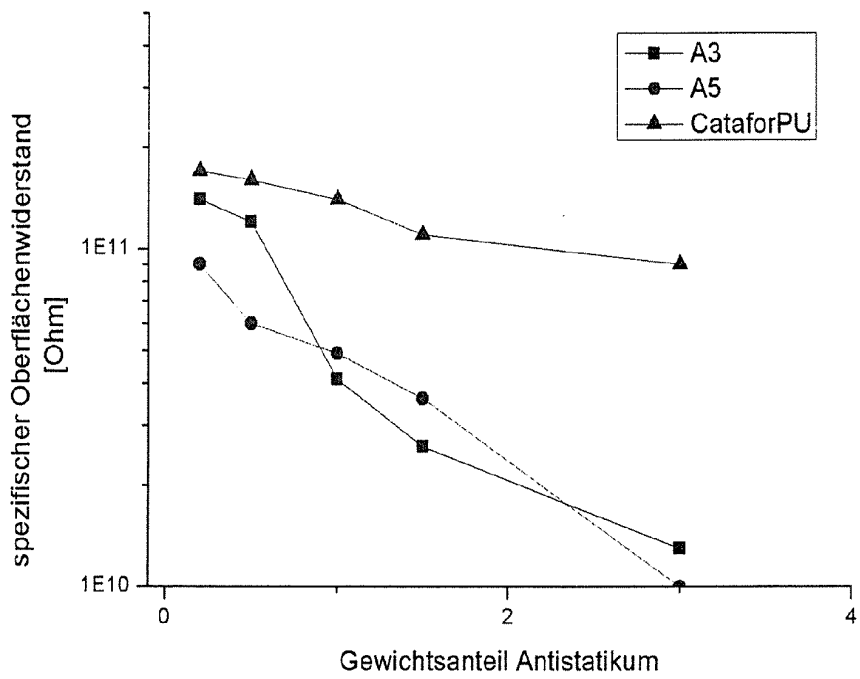
Grafik 2: VbF der erfindungsgemäßen Antistatika A1 und A2 im Vergleich zu Catafor[®] PU in der Druckfarbe laut Rezept 2.



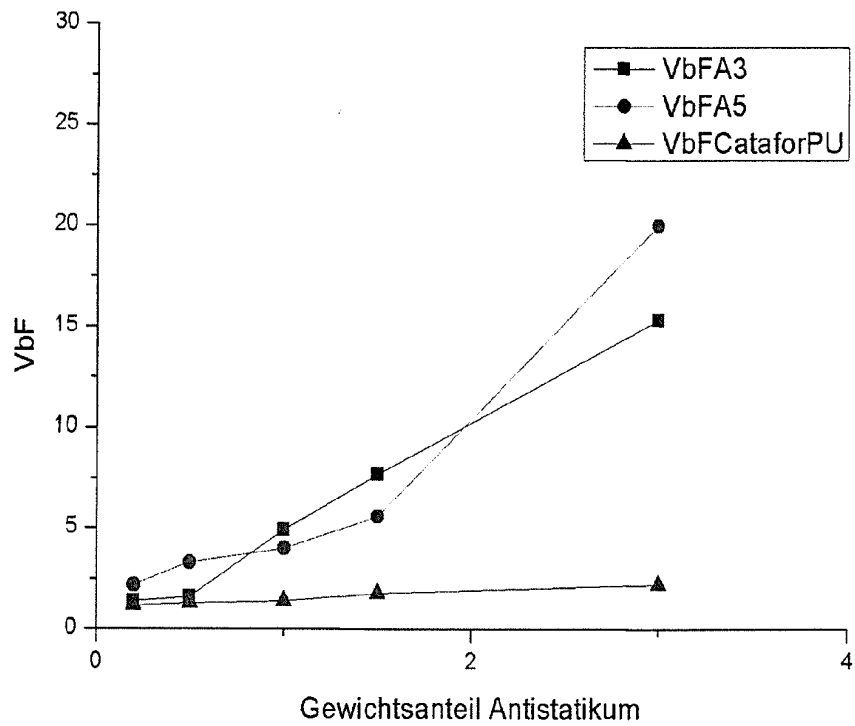
Grafik 3: Erfindungsgemäße Antistatika A3 und A4 im Vergleich zu Catafor® PU im Lack laut Rezept 3.



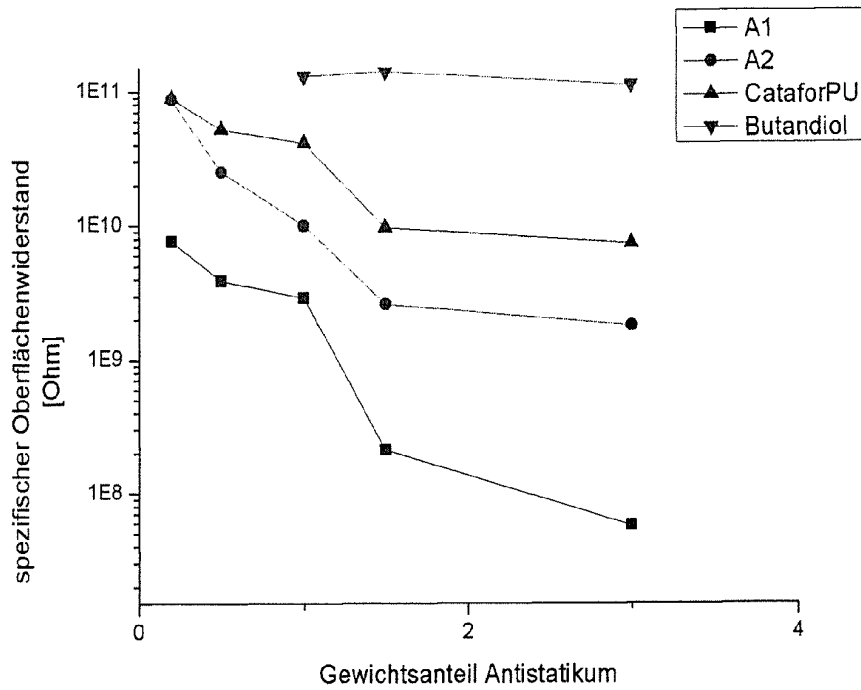
Grafik 4: VbF der erfindungsgemäßen Antistatika A3 und A4 im Vergleich zu Catafor® PU im Lack laut Rezept 3.



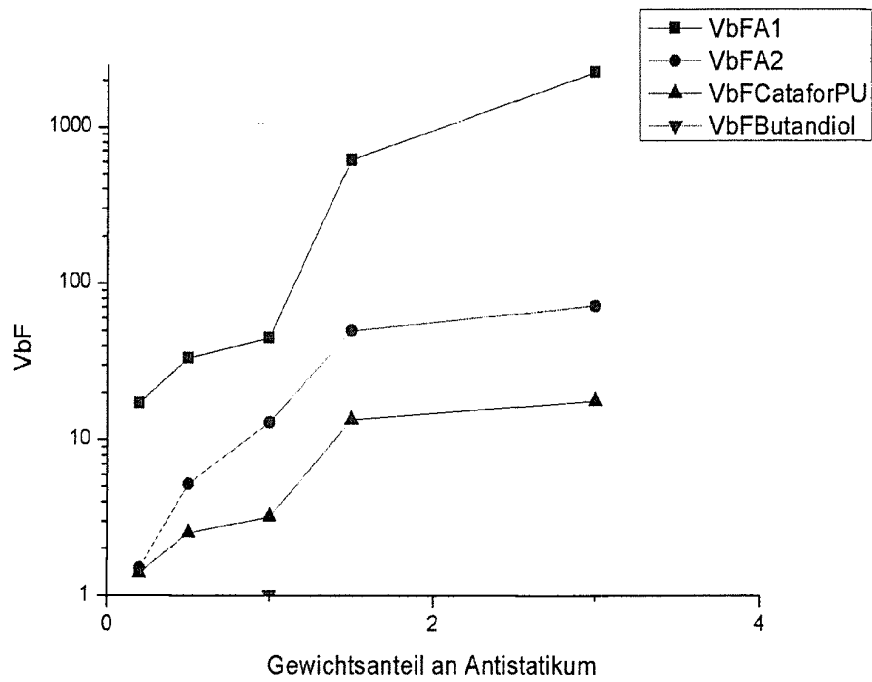
Grafik 5: Erfindungsgemäße Antistatika A3 und A5 im Vergleich zu Catafor[®] PU im Lack laut Rezept 4.



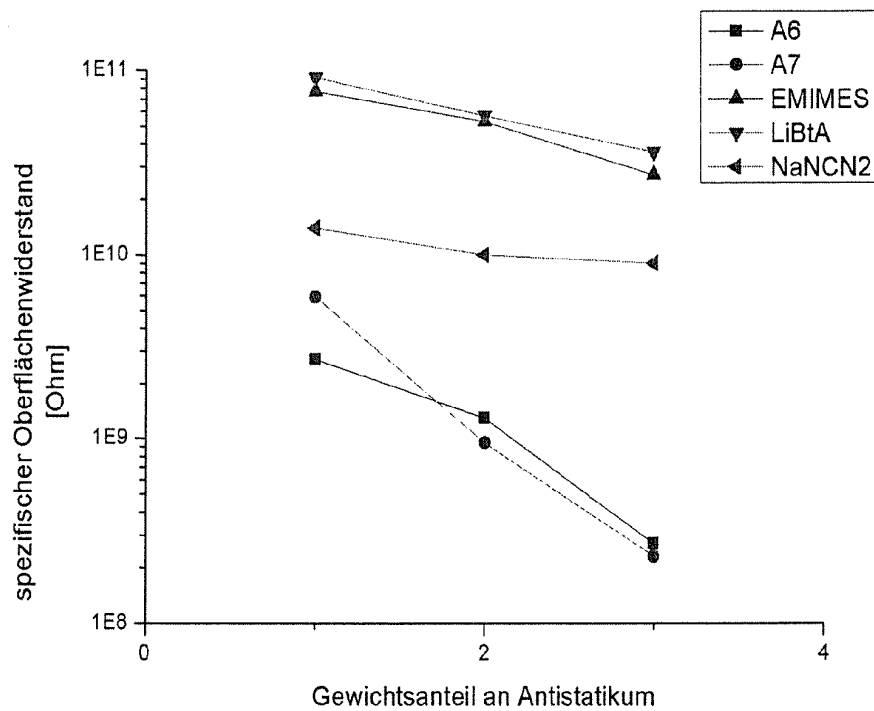
Grafik 6: VbF der erfindungsgemäßen Antistatika A3 und A5 im Vergleich zu Catafor® PU im Lack laut Rezept 4.



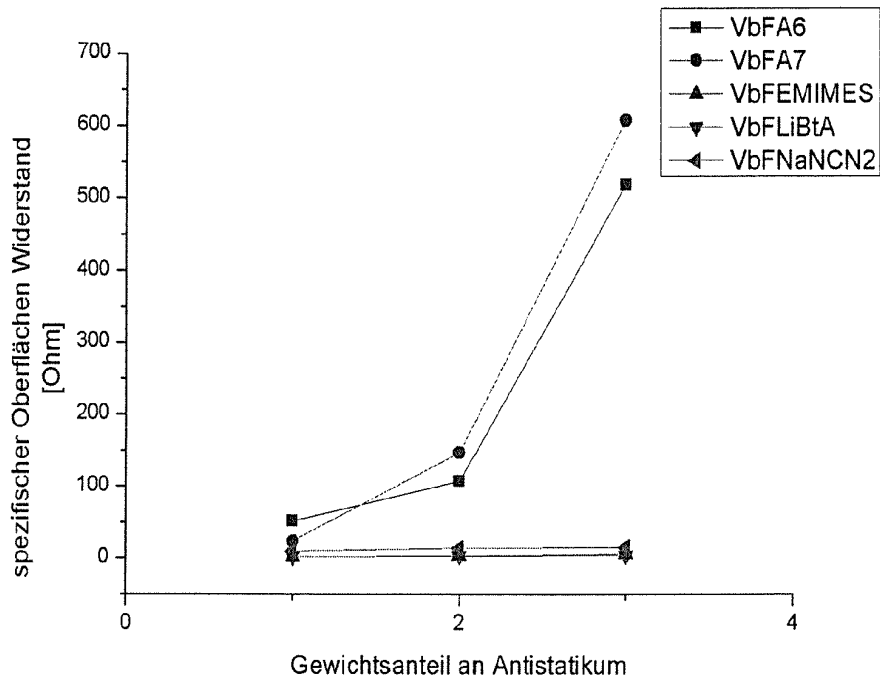
Grafik 7: Erfindungsgemäße Antistatika A1 und A2 im Vergleich zu Catafor[®] PU im Beschichtungsstoff laut Rezept 1.



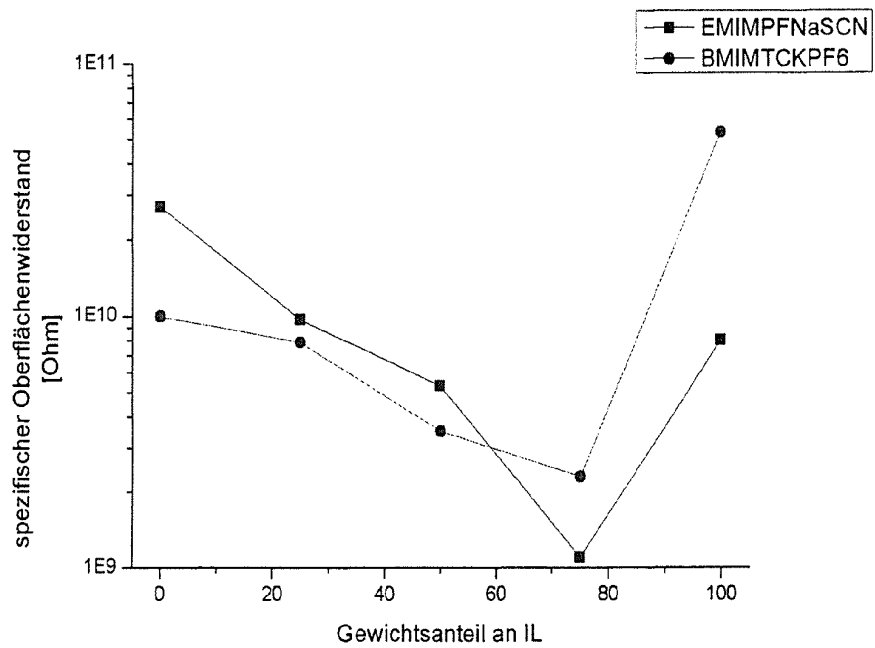
Grafik 8: VbF der erfindungsgemäßen Antistatika A1 und A2 im Vergleich zu Catafor[®] PU im Beschichtungsstoff laut Rezept 1.



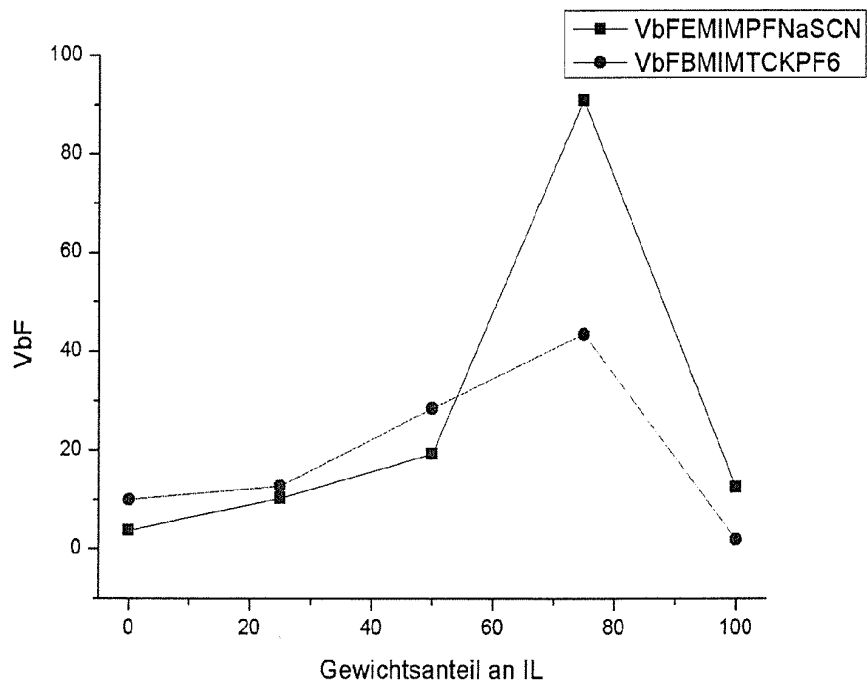
Grafik 9: Erfindungsgemäße Antistatika A6 und A7 im Vergleich zu den Bestandteilen von A6 und A7 (EMIM ES, LiBtA, $\text{NaN}(\text{CN})_2$) im Beschichtungsstoff laut Rezept 1.



Grafik 10: VbF der erfindungsgemäßen Antistatika A6 und A7 im Vergleich zu den Bestandteilen von A6 und A7 (EMIM ES, LiBtA, $\text{NaN}(\text{CN})_2$) im Beschichtungsstoff laut Rezept 1.



Grafik 11: Erfindungsgemäße Antistatika A8 bis A13 im Vergleich zu den Bestandteilen von A8 bis A13 (EMIM PF, BMIM TC, NaSCN, KPF₆) im Beschichtungsstoff laut Rezept 1.



Grafik 12: VbF der erfindungsgemäßen Antistatika A8 bis A13 im Vergleich zu den Bestandteilen von A8 bis A13 (EMIM PF, BMIM TC, NaSCN, KPF₆) im Beschichtungsstoff laut Rezept 1.