

Calendulaöl als Lackrohstoff für Naturfarben

Förderkennzeichen: AZ. 23204

Abschlussbericht

bio pin Bienenwachspräparate Herstellungs GmbH
Willi Jan Feder und Ralf Holtgrefe (Projektkoordination)
Linumweg 1-8
26441 Jever
Tel.: (04461) 7575-0
Fax: (04461) 7575-10
Email: ralf.holtgrefe@biopin.de
www.biopin.de

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Prof. Dr. Werner Butte und Dr. Ursula Biermann
Institut für Reine und Angewandte Chemie
Ammerländer Heerstraße 114-118
26129 Oldenburg
Tel.: (0441) 798-3725
Fax: (0441) 798-3329
Email: Ursula.biermann@uni-oldenburg.de
www.chemie.uni-oldenburg.de

Jever und Oldenburg, den 02.01.2009

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen.....	3
0. Zusammenfassung.....	4
1. Einleitung.....	4
1.1 Projektorganisation, Aufgabenverteilung und Durchführung.....	5
2. Einführung.....	6
2.1 Calendula officinalis.....	6
2.2 Der Rohstoff Calendulaöl.....	6
2.3 Reaktivverdünner.....	7
2.4 Bindemittel für Farben, Lacke etc.....	7
3. Umesterung von Calendulaöl: Synthese und Charakterisierung Calendulaestern.....	8
3.1 Entwicklung und Optimierung der Synthese von Calendulamethylester.....	8
3.2 Übertragung auf höhere Alkohole: Calendulaethyl- und Isopropylester.....	13
3.3 Synthese von Calendulaestern mit ungesättigten Alkoholen: Vinyl und Allylester.....	13
3.4 Charakterisierung der Ester.....	14
4. Umesterung weiterer hochungesättigter Pflanzenöle.....	15
4.1 Tungöl.....	15
4.2 Leinöl.....	17
5. Bindemittel auf Basis von Calendulaöl.....	18
5.1 Herstellung von Bindemitteln auf Basis von Calendulaöl.....	18
5.2 Vergleichende Untersuchungen.....	19
6. Untersuchungen zum Einsatz von Calendulaestern als Reaktivverdünner.....	20
6.1 Calendulamethylester.....	21
6.2 Calendulaviny- und allylester.....	24
6.3 Ethyl- und Isopropylester von α -Elaeostearinsäure.....	24
6.4 Ethyl- und Isopropylester von Calendulasäure.....	25
7. Untersuchungen zum Emissions- und Extraktionsverhalten.....	28
8. Bewertung des ökonomischen Nutzens.....	28
9. Patentfähigkeit und neue Anwendungen.....	29
10. Öffentlichkeitsarbeit.....	29
11. Fazit.....	29

Literaturverzeichnis

Anhang: Ökologische Bilanzierung

Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

Abbildung 1	Reaktionsschema der Umesterung von Calendulaöl mit Methanol zu Calendulasäuremethylester in Gegenwart von Natriummethylat als Katalysator.	Seite 9
Abbildung 2	Calendulaöl wurde zu Calendulasäureethylester sowie -isopropylester umgeestert.	Seite 13
Abbildung 3	Calendulasäureester, die auch im Alkoholteil eine Doppelbindung besitzen, sollten besser aushärten.	Seite 14
Abbildung 4	α -Elaeostearinsäureester wurde durch Umesterung von Tungöl mit dem entsprechenden Alkohol synthetisiert.	Seite 16
Abbildung 5	Linolensäureester wurden durch Umesterung von Leinöl mit den entsprechenden Alkoholen synthetisiert.	Seite 18
Abbildung 6	Lackaufstriche auf Calendulaöl- und auf Holzölbasis	Seite 19
Abbildung 7	Weißlackanstriche mit Calendulasäuremethylester	Seite 27
Abbildung 8	Weißlackanstriche / Bewitterungstest	Seite 27
Tabelle 1	Härtungsversuche mit den Alkydharzen Worleekyd SO 8601, Worleekyd L 7904 und der Verkochung V 2006 unter Zusatz von Sikkativ und Calendulaöl	Seite 10
Tabelle 2	Härtungsversuche mit den Alkydharzen Worleekyd SO 8601, Worleekyd L 7904 und der Verkochung V 2006 unter Zusatz von Sikkativ und Calendulasäuremethylester	Seite 11
Tabelle 3	Zusammensetzung von Calendulaöl	Seite 15
Tabelle 4	Härtungsversuche mit den Alkydharzen Worleekyd SO 8601, Worleekyd L 7904 und der Verkochung V 2006 unter Zusatz von Sikkativ und α -Elaeostearinsäuremethylester	Seite 16
Tabelle 5	Viskositätsmessungen	Seite 21
Tabelle 6	Trocknungsversuche	Seite 21
Tabelle 7	Rekordertrocknung 1	Seite 22
Tabelle 8	Rekordertrocknung 2	Seite 22
Tabelle 9	Pendelhärtetests 1	Seite 23
Tabelle 9	Pendelhärtetests 2	Seite 25
Tabelle 10	Pendelhärtetests 3	Seite 26

0. Zusammenfassung

Projektziel war die Entwicklung eines Reaktivverdünners auf Calendulaölbasis sowie die Erprobung von Calendulaöl als Substitution für Holzöl in Bindemitteln für die Lackindustrie. Schlußendlich sollte die Eignung von Calendulaverbindungen als Emulgator für Lackbindemittel erprobt werden.

Letzteres Ziel wurde nicht weiter verfolgt, da sich entgegen der ursprünglichen Annahme kein geeigneter technischer Ansatzpunkt fand. Die Substitution von Holzöl durch Calendulaöl wurde nur in der ersten Projekthälfte intensiv betrieben, da sich recht bald zeigte, dass sie nicht nur grundsätzlich möglich war, sondern vergleichbare Ergebnisse wie bisher eingesetzte Holzöl-basierte Bindemittel lieferte. Der Schwerpunkt in der Arbeit lag in der Entwicklung eines Reaktivverdünners.

Im Verlauf des Projektes wurden nicht nur die angedachten Calendulamethylester, sondern auch andere Ester wie Ethyl- und Isopropylester der Calendulasäure synthetisiert und untersucht. Es zeigten sich dabei immer wieder große Probleme mit der mangelnden Härte, bzw. einem hartnäckigen Nachkleben. Diese Probleme konnten aber in der Schlussphase des Projektes zum Teil eliminiert, bzw. entschärft werden. Es liegen zwar noch keine einsatzfähigen Produkte vor, aber der Weg dorthin ist vorgezeichnet und wird sicherlich weiter beschrritten werden.

Eine weitere Annahme, dass in naher Zukunft ausreichende Mengen an Calendulasaat zu marktfähigen Preisen zur Verfügung stehen werden, wurde jedoch enttäuscht. Die Rohstoffbasis ist daher ungesichert aber es sind weitere Aktivitäten zur Sicherung der weiteren Entwicklung geplant.

1. Einleitung

Aufgrund gesetzlicher Vorgaben muss die Gesamtemission von VOCs (flüchtige organische Verbindungen) in Deutschland bis 2010 auf 950 kt/a gesenkt werden. Das bedeutet eine Senkung um ca. 30 % im Vergleich zum Stand vom Oktober 2002.^[1] Durch die vor allem im Verkehrsbereich durch die gesetzliche Einführung des Abgaskatalysators bereits erreichten Emissionsminderungen ist die Lösemittelverwendung – überwiegend in der verarbeitenden Industrie – insgesamt inzwischen mit mehr als der Hälfte an den Gesamtemissionen von VOCs beteiligt. Gegenwärtig wird der prozentual größte Anteil an VOCs bei der Verarbeitung von Farben und Lacken emittiert, in Deutschland ca. 350 kt. Es ist offensichtlich, dass dieser Anteil beträchtlich gesenkt werden muss. Einerseits ist dies eine große Ressourcenverschwendung und andererseits eine wesentliche Ursache für die Bildung des troposphärischen Ozons, das seinerseits zum Sommersmog beiträgt.^[2]

Gegenwärtig werden zur Reduzierung der VOC-Emissionen bei der Entwicklung neuer Lacksysteme überwiegend folgende Wege beschrritten: a) organisch gelöste Bindemittel mit wesentlich höherem Feststoffgehalt (High-Solid-Lacke); b) wasserverdünnbare Lacke ohne, bzw. mit Restgehalt an organischen Lösungsmitteln; c) Pulverlacke ohne Lösemittel, aber häufig mit organischen Spaltprodukten bei der Lackhärtung; d) strahlenhärtende Lacksysteme, die weitestgehend Lösemittel frei sind und auch bei der Härtung keine organischen Spaltprodukte bilden. Bindemittel auf der Basis von Ölen und Fetten scheinen für die Entwicklung lösemittelfreier Lacke sehr vielversprechend.^[2]

Anstrichsysteme auf Basis nachwachsender Rohstoffe werden heute vorwiegend im Bereich der dekorativen Innengestaltung auf Holz und mineralischen Oberflächen, der Oberflächenbehandlung von Parkett und Dielen sowie des Witterungsschutzes von Holz im Außenbereich eingesetzt. Spezialprodukte wie z.B. Boots- und Korrosionsschutzanstriche auf hohem technischem Niveau sind ebenfalls verfügbar. Im Zusammenhang mit dem Einzug des Nachhaltigkeitsdenkens, auch bei öffentlichen und industriellen Vorhaben, werden vermehrt Versiegelungs- und Konservierungsprodukte auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen gefordert.

Tungöl ist auf Grund seiner Reaktivität ein wichtiger Bestandteil von Naturfarben, die bereits auf dem Markt sind. Tungöl wird aus China und Südamerika importiert. Angebot und Preis von Tungöl sind starken Schwankungen unterworfen. Insbesondere bei einem steigenden Bedarf an Tungöl auf Grund verstärkter Nachfrage nach biobasierten Lacken sowie auch des zunehmenden Einsatzes von Tungöl in der ostasiatischen Elektronikindustrie für die Chipproduktion ist die Liefersicherheit nicht mehr gegeben. Aus diesen Gründen ist es dringend notwendig, Alternativen für Tungöl unter dem Gesichtspunkt einer nachhaltigen Versorgung zu entwickeln. Diese Alternative sollte ebenfalls ein nachwachsender Rohstoff sein, da deren Anteil als Rohstoff für die Produktion von Gütern unter dem Gesichtspunkt einer nachhaltigen Entwicklung vergrößert und keinesfalls gesenkt werden soll.

1.1 Projektorganisation, Aufgabenverteilung und Durchführung

bio pin Bienenwachspräparate Herstellungs GmbH

(Projektleitung: Ralf Holtgreffe, Prokurist).

Als spezialisierter Industrielackhersteller verfügt die bio pin Unternehmensgruppe über langjährige Erfahrungen bei der Produktion und Formulierung von Lacken und anderen Anstrichmitteln auf Basis nachwachsender Rohstoffe und ist daneben spezialisiert auf die Entwicklung und Produktion von Bindemitteln aus pflanzlichen Ölen und Harzen für die Lack- und Druckfarbenindustrie. bio pin übernahm federführend die Untersuchung und Entwicklung von Bindemitteln auf der Basis von Calendulaöl und die Testung und Formulierung von Calendulaestern als Reaktivverdünner. Daneben zeichnete sich bio pin gegenüber der Deutschen Bundesstiftung Umwelt als Projektkoordinator verantwortlich.

Institut für Reine und Angewandte Chemie der Universität Oldenburg

(Prof. Dr. Werner Butte, Prof. Dr. Jürgen O. Metzger und Dr. Ursula Biermann),

Die Universität Oldenburg war zuständig für die Synthese von unterschiedlichen Estern aus Calendulaöl und anderen trocknenden Ölen, erste Tests für den Einsatz als Reaktivverdünner sowie Analyse der Produkte. Die synthetisierten Ester wurden bio pin in der notwendigen Menge für deren Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Die Zwischenberichte vom Dezember 2005, Februar 2007 und Januar 2008 berichteten ausführlich über die Arbeiten und Fortschritte im Projekt.