

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 beschritten 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 beschritten: 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.

2. Einführung

2.1 *Calendula officinalis*

Die Ringelblume (*Calendula officinalis*) wird in der Medizin und Kosmetik vielseitig eingesetzt. Dabei verwendet man das Material der geernteten Blüten. Auch die Verwertung der Calendulasaat bzw. der darin enthaltenen Fettsäuren bietet interessante Anwendungen im chemisch-technischen Bereich, wie z.B. als hochwertiges Bindemittel in Farben und Lacken^[3] oder als Reaktivverdünner^[4]. Bereits 1987 wurde *Calendula* von Meier zu Beerentrup und Röbbelen als neue mögliche Ölsaart für die industrielle Nutzung vorgeschlagen.^[5] Von 1998-2001 wurde das von der EU geförderte Project „*Calendula as agronomic raw material for industrial applications*“ (Carmina) durchgeführt.^[6,7] „The main objectives are the development and evaluation of

- *calendula* as a novel crop for farmers,
- a cost-effective crop management system,
- an improved genetic stock to obtain better agronomic properties,
- new industrial applications of *calendula* oil,
- improved oil recovery and refining techniques according to industrial needs, and
- an overview of the potential and market value of *calendula* by-products.”^[3]

Der vollständige Abschlussbericht des Carmina-Projekts wurde uns vom Projektleiter Dr. E. N. (Robert) van Loo leider nicht zur Verfügung gestellt. In Lit. ^[3,6,7] sind die wesentlichen Ergebnisse dargestellt. Für unser Projekt war folgende Aussage im veröffentlichten Teil des Abschlussberichts von Bedeutung:“ Alkyd paints with less volatile organic compounds (VOC) and non-fogging polyurethane foams (PUF) can be produced with *calendula* oil as raw material and their use would reduce VOC-emissions. However, with current *calendula* oil yield and processing efficiency, the cost price of the oil is too high for competition with petrochemical raw materials for high emission paints and PUF. Further work could be aimed at reducing the cost price by increasing oil yield through *Calendula* breeding and agronomy.” ^[7]

2.2 Der Rohstoff *Calendula*öl^[3]

Der Hauptbestandteil des Samenöles von *Calendula officinalis* ist mit ca. 60% die *Calendulasäure*. Chemisch handelt es sich bei *Calendulasäure* um eine Polyenfettsäure mit drei konjugierten Doppelbindungen (*trans,trans,cis*-8,10,12-Octadecatriensäure). Zum Vergleich: Tungöl enthält die α -Elaeostearinsäure (*cis,trans,trans*-9,11,13-Octadecatriensäure), die ebenfalls drei konjugierte Doppelbindungen enthält. Diese chemische Ähnlichkeit lässt erwarten, dass sich *Calendula*öl in Lacken ähnlich wie Tungöl verhalten wird. Der Ölgehalt der ungeschälten Samen beträgt ca. 18%. Der Gehalt des extrahierten *Calendula*öles an Tocopherolen liegt im Bereich von 1,0 bis 1,4% und dürfte einen erheblichen Anteil an der relativ hohen Oxidationsstabilität des Öles haben.^[3] Die Raffination von *Calendula*öl wurde im Rahmen von CARMINA entwickelt, so dass im Prinzip ein Öl geliefert werden kann, das direkt für die weitere chemische Verarbeitung und für die Lackproduktion einzusetzen ist.

Die im Anschluss an CARMINA durchgeführten Arbeiten, insbesondere der niederländischen Gruppen um den Koordinator von CARMINA Dr. E. N. (Robert) van Loo zum Aufbau einer Produktionskette für *Calendula*öl mit Primärproduktion und Extraktion in Marocco und anderen Ländern versprochen zum

Start unsres Projekts, dass Calendulaöl in der notwendigen Menge und Qualität zugänglich sei, und der Preis sich in wenigen Jahren in der Höhe des Preises von Tungöl bewegen würde. Leider hat sich diese Erwartung im Verlauf des Projekts nicht erfüllt.

2.3 Reaktivverdünner

Ein Reaktivverdünner ist nach DIN 55945: 1996-09 ein „Verdünnungsmittel, das bei der Filmbildung durch chemische Reaktion Bestandteil des Bindemittels wird, z. B. Styrol bei ungesättigten Polyester-Harzen u. Mono-, Di- od. Triacrylate bei strahlenhärtenden Systemen.“^[8] Reaktivverdünner für Alkydharze, also ein Lösemittel mit dem die für die Verarbeitung notwendige Viskosität eingestellt werden kann, das aber bei der Aushärtung chemisch gebunden wird und somit nicht als VOC freigesetzt werden kann, scheinen bisher nur in geringem Maß eingesetzt zu werden. Die Entwicklung von Reaktivverdünnern für Alkydharze wäre jedoch von größter Bedeutung für eine Reduktion der VOC-Emissionen bei deren Verarbeitung. Calendulasäureester, insbesondere der Methylester, bieten sich als Reaktivverdünner für Naturharz- und viele Kunstharzbindemittel an. Es gibt ein Patent der DSM über den Einsatz von Calendulasäuremethylester als Reaktivverdünner für Alkydharze, welches aber ohne Verlängerung abgelaufen ist.^[4] Calendulasäuremethylester ist jedoch nicht kommerziell erhältlich. DSM scheint über keinen Prozess zu verfügen, der ermöglicht, Calendulaöl umzuestern. Die Umesterung von Calendulaöl ist nicht trivial, da Reaktionen an den sehr reaktiven Doppelbindungen vermieden werden müssen. Diese Aufgabe wurde im Verlauf des Projekts gelöst.

2.4 Bindemittel für Farben, Lacke etc.

Im unter 3.2.1 erwähnten CARMINA Projekt ist u. a. der Einsatz von Calendulaöl in Alkydharzen und PU-Schäumen untersucht worden. Alkydharz ist eine Sammelbezeichnung für eine Gruppe von Kunstharzen, die weltweit in 1/3 aller Beschichtungsstoffe die Bindemittelbasis darstellen. Es handelt sich dabei um Polykondensationsprodukte aus mehrwertigen Alkoholen (Polyolen), mehrwertigen Carbonsäuren und langkettigen Fettsäuren. Alkydharze erfordern zur Verarbeitung i. A. organische Lösungsmittel, die als VOCs beim Trocknen freigesetzt werden. Zur Verringerung der VOC-Emissionen wird intensiv an der Entwicklung von High solids, Wasserlacken oder lösemittelfreien Lacken gearbeitet. Alkydharze werden üblicherweise aus petrochemischen Rohstoffen (Polyole, Dicarbonsäuren) und nachwachsenden Rohstoffen (40 – 60% fette Öle bzw. den entsprechenden natürlichen und/oder synthetischen Fettsäuren) hergestellt. Als trocknende Öle werden Leinöl, Oiticicaöl und Holzöl (Tungöl) eingesetzt.^[8]

Naturharz basierte Bindemittel oder rein ölige Bindemittel haben gegenwärtig nicht mehr den Stellenwert wie noch vor einigen Jahrzehnten, jedoch erfahren Sie derzeit eine Renaissance. Da auch die modernen Polymerisationsprodukte aus trocknenden Ölen mit Harzen und/oder Harzsäuren Qualitäten ergeben, die Alkydharzen in nichts nachstehen, bzw. sie übertreffen, liegt hier ein großes Potential für den verstärkten Einsatz nachwachsender Rohstoffe und damit eine relevante Umweltentlastung. Bei diesen Produkten wird häufig als reaktive Komponente Holzöl(Tungöl) eingesetzt, dessen Verfügbarkeit – wie oben schon beschrieben – auch in Zukunft nur begrenzt sein

wird. Calendulaöl ist eine denkbare Alternative, da es ähnliche Reaktionen wie Holzöl aufweist. Eine starke Ausweitung der Produktion eines Bindemittels erschien realistisch, da erwartet werden konnte, dass Calendulaöl in Kürze in großen Mengen zur Verfügung stehen würde.

3. Umesterung von Calendulaöl: Synthese und Charakterisierung von Calendulaestern

3.1 Entwicklung und Optimierung der Synthese von Calendulasäuremethylester

Zur Umesterung des aufgrund seines dreifach konjugierten Doppelbindungssystems sehr empfindlichen Calendulaöls wurden unterschiedliche heterogene sowie auch homogene Verfahren untersucht. Das konjugierte Hexatriensystem macht das Öl und die daraus gebildeten Ester äußerst säure- und luftempfindlich, so dass möglichst schonende Reaktionsbedingungen eingesetzt werden müssen.

a) Heterogene Katalysatoren

Wir untersuchten die Umesterung von Calendulaöl mit Methanol in Gegenwart unterschiedlicher heterogener Katalysatoren, die uns von der Südchemie zur Verfügung gestellt wurden. Die besten Ergebnisse erzielten wir mit einem basischen Hydrotalcit (Syntal 701 HSAC). Bei dieser Methode wurde das Calendulaöl in absolutem Methanol in Gegenwart des Katalysators unter Rückfluss erhitzt. Nachteilig bei dieser Umsetzung erwies sich die lange Reaktionszeit. Die dünnschichtchromatographische Überprüfung des Reaktionsverlaufs zeigte, dass die Umsetzung erst nach 48 Stunden quantitativ war. Der Vorteil bei der Verwendung des heterogenen Katalysators lag insbesondere in der einfachen Aufarbeitung des Reaktionsansatzes. Der Katalysator wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Das im Filtrat sich abscheidende Glycerin konnte leicht abgetrennt werden. Der wieder gewonnene Katalysator konnte mehrfach, mindestens zwei- bis dreimal eingesetzt werden. Der Katalysator Syntal 701 HSAC wird von der Südchemie leider nicht mehr hergestellt. Wegen des Nachteils der langen Reaktionszeiten verzichteten wir darauf, den Hydrotalcit selbst zu synthetisieren und zu modifizieren.

b) Homogene Katalysatoren

Für die basische Umesterung des Calendulaöls wurden unterschiedliche homogene Katalysatorsysteme wie z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethylat, Kaliummethylat und Kalium-*tert.*-butylat eingesetzt. Sehr gute Ergebnisse, sowohl die Ausbeute an Calendulasäuremethylester als auch die Reaktionsführung betreffend, wurden mit Natriummethylat erhalten. Durch den Einsatz von Magnesol konnte die aufwendige Aufarbeitung wesentlich vereinfacht werden, so dass auf das mehrfache Waschen der organischen Phase mit Wasser und darauf folgendes Trocknen verzichtet konnte. Magnesol ist ein Magnesiumsilicat, das von der Dallas Group of America Inc, Jeffersonville produziert wird, und das zur Reinigung von Speiseölen und zur Neutralisation bei der Biodieselproduktion eingesetzt wird.

Da die Methode mit Natriummethylat die besten Ergebnisse bzgl. der Ausbeute an Calendulasäuremethylester als auch die Reaktionsführung betreffend ergab, wurde die Methode

weiter optimiert und als Standardmethode bei den im Folgenden beschriebenen Umesterungen eingesetzt (Abbildung 1).

Standardmethode zur Umesterung mehrfach ungesättigter Pflanzenöle:

10 g Calendulaöl (10 mmol) werden mit einem Überschuss an Methanol (10 mL, 250 mmol bzw. 5 mL MeOH, 125 mmol) und 0.2 mL einer 30 %igen Natriummethylatlösung (0.48 g, 0.9 mmol) bei Raumtemperatur oder alternativ bei 60 °C gerührt. Das Öl ist bereits nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten (60 °C) bzw. nach etwa 5 Stunden (RT) quantitativ umgeestert (dünnschichtchromatographische Überprüfung des Reaktionsverlaufs). Nach Abtrennung der Glycerin/Methanol-Phase werden Lösungsmittelreste aus der Ölphase im Vakuum abgezogen. Nach Zusatz von 20 mL Petrolether und 0.5 g Magnesol wird so lange bei Raumtemperatur gerührt bis die Lösung neutral ist. Anschließend wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

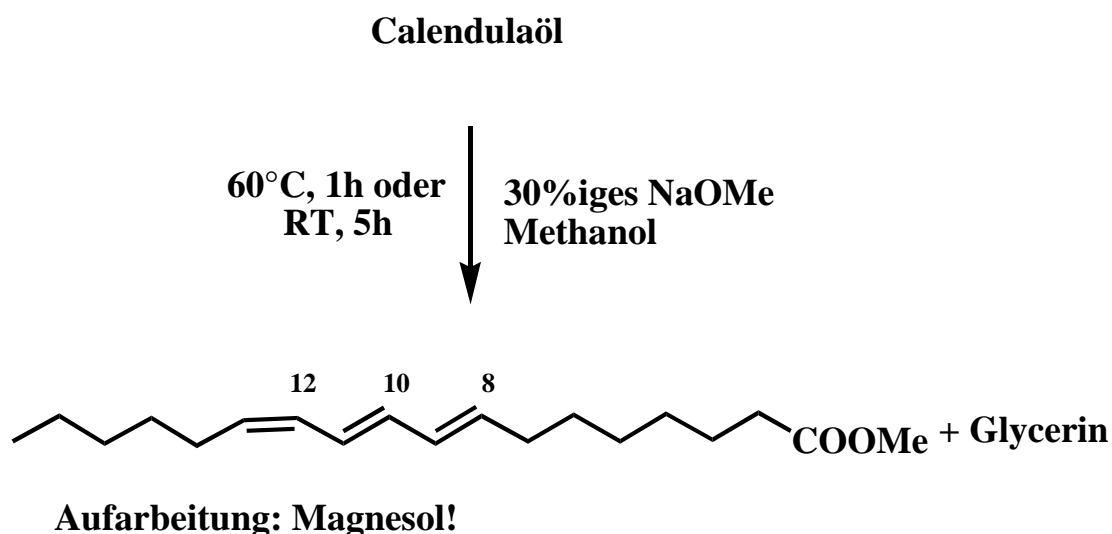


Abbildung 1. Reaktionsschema der Umesterung von Calendulaöl mit Methanol zu Calendulasäuremethylester in Gegenwart von Natriummethylat als Katalysator.

Das o. g. Verfahren wurde für Ansätze im 100 g- und 300 g-Maßstab eingesetzt.

Zur ersten orientierenden Prüfung der synthetisierten Ester als Reaktivverdünner wurden an der Universität Oldenburg Härtingsversuche mit den von Biopin zur Verfügung gestellten Alkydharzen Worleekyd SO 8601 und Worleekyd L 7904 sowie der Verkochung V 2006 unter Zusatz von Sikkativ durchgeführt:

Jeweils 1g des Bindemittels (Worleekyd SO 8601 bzw. Worleekyd L 7904 oder der Verkochung V 2006) wurde mit der Fettkomponente (Calendulaöl bzw. Calendulasäuremethylester, 100 – 600mg) unter Zusatz von Sikkativ (5 bzw. 10mg) vermischt. Worleekyd L 7904 und die Verkochung V 2006 wurden vor dem Einsatz auf 40°C erwärmt. Die Mischungen wurden in dünnen Schichten auf Glasplatten aufgetragen und an der Luft stehengelassen.

In weiteren Untersuchungen wurden jeweils 1g Worleekyd SO 8601, Worleekyd L 7904, Verkochung V 2006, Calendulaöl und Calendulasäuremethylester mit 0.5% bzw. 1% Sikkativ gemischt, auf

Glasplatten aufgetragen und an der Luft stehengelassen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1. und 2. zusammengestellt:

Tabelle 1. Härtingsversuche mit den Alkydharzen Worleekyd SO 8601, Worleekyd L 7904 und der Verkochung V 2006 unter Zusatz von Sikkativ und Calendulaöl

Worleekyd SO 8601	Sikkativ (%, bezogen auf das Bindemittel)	Calendulaöl (%, bezogen auf das Bindemittel)	3.5 h	7 h	9 h	24 h
	0.5	10	-	-	-	+
	0.5	20	-	-	-	+
	0.5	30	-	-	-	+
	0.5	40	-	-	-	+
	0.5	50	-	-	-	+
	0.5	60	-	-	-	+
	1.0	10	-	-	-	+
	1.0	20	-	-	-	+
	1.0	30	-	-	-	+
	1.0	40	-	-	-	+
	1.0	50	-	-	-	+
	1.0	60	-	-	-	+
Worleekyd L 7904	Sikkativ (%, bezogen auf das Bindemittel)	Calendulaöl (%, bezogen auf das Bindemittel)	3.5 h	7 h	9 h	24 h
	0.5	10	-	++	+++	
	0.5	20	-	++	+++	
	0.5	30	-	++	+++	
	0.5	40	-	++	+++	
	0.5	50	-	++	+++	
	0.5	60	-	++	+++	
	1.0	10	-	++	+++	
	1.0	20	-	++	+++	
	1.0	30	-	++	+++	
	1.0	40	-	++	+++	
	1.0	50	-	++	+++	
	1.0	60	-	++	+++	

Verkochung V 2006	Sikkativ (%, bezogen auf das Bindemittel)	Calendulaöl (%, bezogen auf das Bindemittel)	3.5 h	7 h	9 h	24 h
	0.5	10	-	++	+++	
	0.5	20	-	++	+++	
	0.5	30	-	++	+++	
	0.5	40	-	++	+++	
	0.5	50	-	++	+++	
	0.5	60	-	++	+++	
	1.0	10	-			+++
	1.0	20	-			+++
	1.0	30	-			+++
	1.0	40	-			+++
	1.0	50	-			+++
	1.0	60	-			+++

- +++ trocken, durchgehärtet
- ++ trocken, etwas klebrig
- + klebrig
- ölig

Tabelle 2. Härtungsversuche mit den Alkydharzen Worleekyd SO 8601, Worleekyd L 7904 und der Verkochung V 2006 unter Zusatz von Sikkativ und Calendulasäuremethylester

Worleekyd SO 8601	Sikkativ (%, bezogen auf das Bindemittel)	Calendulasäuremethylester (%, bezogen auf das Bindemittel)	24 h	48 h
	0.5	10	-	-
	0.5	20	-	-
	0.5	30	-	-
	0.5	40	-	-
	0.5	50	-	-
	0.5	60	-	-
	1.0	10	-	-
	1.0	20	-	-
	1.0	30	-	-
	1.0	40	-	-

	1.0	50	-	-
	1.0	60	-	-
Worleekyd L 7904	Sikkativ (%, bezogen auf das Bindemittel)	Calendulasäuremethylester (%, bezogen auf das Bindemittel)	24 h	48 h
	0.5	10		
	0.5	20		
	0.5	30		
	0.5	40		
	0.5	50		
	0.5	60		
	1.0	10	+	++
	1.0	20	+	++
	1.0	30	+	++
	1.0	40	+	++
	1.0	50	+	++
	1.0	60	+	++
Verkochung V 2006	Sikkativ (%, bezogen auf das Bindemittel)	Calendulasäuremethylester (%, bezogen auf das Bindemittel)	24 h	48 h
	0.5	10	+++	
	0.5	20	+++	
	0.5	30	++	
	0.5	40	++	
	0.5	50	++	
	0.5	60	++	
	1.0	10	+++	
	1.0	20	+++	
	1.0	30	+++	
	1.0	40	++	
	1.0	50	++	
	1.0	60	++	

+++ trocken, durchgehärtet
++ trocken, etwas klebrig
+ klebrig
- ölig

Die orientierenden Untersuchungen zeigen bereits, dass Calendulasäuremethylester als Reaktivverdünner für Lacke insbesondere als Zusatz bei der Verkochung V 2006 geeignet erscheint. Eine 20-30%ige Beimischung ergibt nach einer Trocknungszeit von 24 Stunden einen durchgehärteten Lack. Für die Herstellung definierter Lackformulierungen und die Durchführung standardisierter Messungen wurden bio pin mehrere Liter Calendulasäuremethylester zur Verfügung gestellt.

3.2 Übertragung der Methode der Umesterung auf höhere Alkohole: Synthese von Calendulasäureethylester und Calendulasäureisopropylester

Das Standardverfahren zur Herstellung des Calendulasäuremethylesters (3.1) wurde ganz analog unter Verwendung von Ethanol bzw. Isopropanol zur Synthese der entsprechenden Ethyl- und Isopropylester eingesetzt. Die Analyse der auf diese Weise synthetisierten Ester zeigte, dass das empfindliche Doppelbindungssystem durch die Reaktion und die Aufarbeitung nicht isomerisiert wurde.

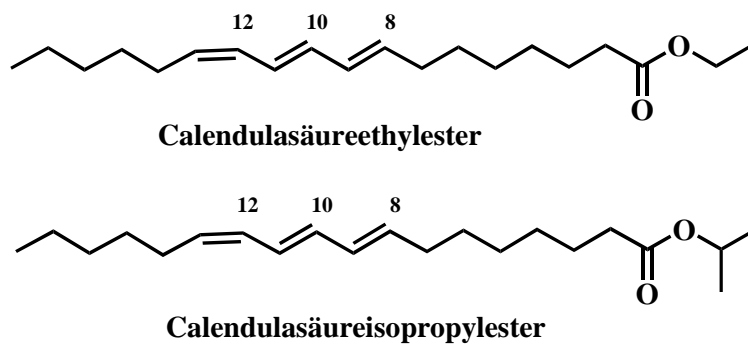


Abbildung 2: Calendulaöl wurde zu Calendulasäureethylester sowie -isopropylester umgeestert.

Jeweils 1 L Calendulasäureethylester und Calendulasäureisopropylester wurden der Fa. Biopin für ihre Entwicklungsarbeiten überlassen.

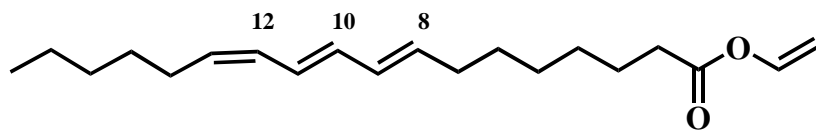
3.3 Synthese von Calendulaestern mit ungesättigten Alkoholen: Allyl- und Vinylester

Um eine noch bessere Vernetzung im Lacksystem zu erreichen, synthetisierten wir Calendulasäureallylester nach der unter 3.1 beschriebenen Standardmethode durch Umesterung von Calendulaöl mit Allylalkohol. Calendulasäurevinylester wurde durch Veresterung von Calendulasäure mit Essigsäurevinylester und Quecksilbersulfat als Katalysator synthetisiert:

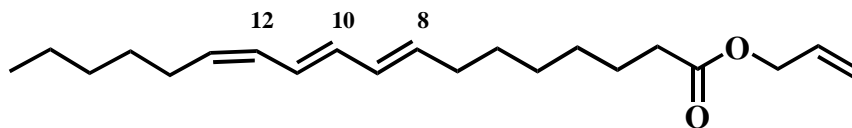
9 g Calendulasäure (hergestellt aus Calendulaöl durch Verseifung mit KOH) wurden mit 17.2 g Vinylacetat und 0.2 g Quecksilberacetat versetzt und 30 min. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Anschließend wurden tropfenweise 0.013 mL Schwefelsäure (96-98 %ig) zugesetzt und der Ansatz unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie (Petrolether : Ether = 8 : 2) überprüft. Nach zweistündiger Reaktionszeit wurden 0.068 g Natriumacetat Trihydrat zugesetzt und bei Raumtemperatur über Nacht weitergerührt. Überschüssiges Vinylacetat wurde

abgezogen und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Petrolether : Ether = 8 : 2).

Die synthetisierten Produkte wurden analysiert und eindeutig charakterisiert (GC/MS, ^1H u. ^{13}C NMR).



Calendulasäureallylester



Calendulasäurevinylester

Abbildung 3. Calendulasäureester, die auch im Alkoholteil eine Doppelbindung besitzen, sollten besser aushärten.

Calendulasäureallyl- und Calendulasäurevinylester wurden in größeren Mengen synthetisiert (jeweils ca. 100g) und der Fa. biopin für ihre Entwicklungsarbeiten überlassen. Wider Erwarten zeigten diese als Reaktivverdünner eingesetzten Komponenten keine positiveren Eigenschaften im Vergleich zum Methyllester.

Auf weitere Tests und Optimierungen wurde verzichtet, da Allylester, wie wir bei der Literaturrecherche festgestellt haben, bei der Aushärtung in geringen Mengen gesundheitsschädliches Acrolein freisetzen.

3.4 Charakterisierung der Ester

Alle synthetisierten Ester wurden mittels Gaschromatographie, ^1H und ^{13}C NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert.

Das von uns verwendete Calendulaöl wies einen Gehalt von ca. 60 % an Calendulasäure auf. Des Weiteren enthielt das Triglycerid im wesentlichen Linol-, Öl-, Stearin- und Palmitinsäure (Tabelle 3).

Nach der quantitativen Umesterung des Calendulaöls mit den jeweiligen Alkoholen lagen alle im Öl enthaltenen Fettsäuren als Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Allyl- bzw. Vinylester vor. Die Fettsäureester-Gemische wurden gaschromatographisch getrennt und die einzelnen Ester mittels GC/MS eindeutig identifiziert.

Tabelle 3. Zusammensetzung von Calendulaöl

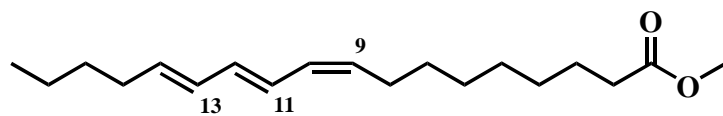
Fettsäure	Kurzbezeichnung	Gehalt [%]
Myristinsäure	C14:0	0.5
Palmitinsäure	C16:0	4.2
Stearinsäure	C18:0	2.0
Ölsäure	C18:1	3.8
Linolsäure	C18:2	28.5
	C18:3; 9c,12c,15c	1.1
Calendulasäure	C18:3; 8t,10t,12c	59.1
	C20:0	0.4
	C20:1	0.4

4. Umesterung weiterer hochungesättigter Pflanzenöle

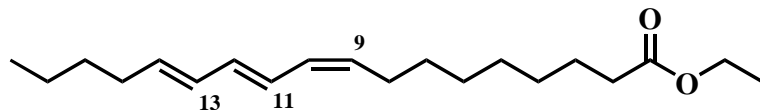
4.1 Tungöl

Tungöl enthält als Hauptfettsäure α -Elaeostearinsäure (*cis,trans,trans*-9,11,13-Octadecatriensäure), die wie Calendulasäure drei konjugierte Doppelbindungen besitzt. Wegen dieser chemischen Ähnlichkeit konnte Tungöl unter den gleichen Reaktionsbedingungen (Standardmethode siehe 3.1) wie Calendulaöl mit Methanol, Ethanol, Isopropanol und 2-Methyl-1-propanol zu den entsprechenden Estern umgesetzt werden.

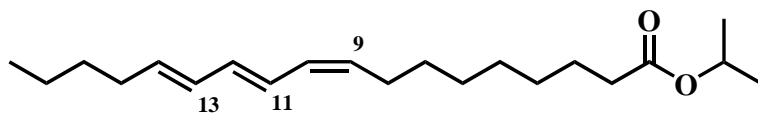
Erste orientierende Versuche zur Eignung der hergestellten Ester als Reaktivverdünner für Lacke wurden bereits an der Uni Oldenburg durchgeführt. Dazu wurden die von biopin verwendeten Verkochungen und Sikkative (siehe 3.1) in Reihenversuchen in unterschiedlichen Konzentrationen unter Zusatz unterschiedlicher Konzentrationen an den jeweiligen α -Elaeostearinsäureestern eingesetzt. Die so hergestellten Lackformulierungen wurden auf Glasplatten aufgestrichen und die gebildeten Lacke in Abhängigkeit von der Trocknungszeit beurteilt. Detaillierte Untersuchungen sind insbesondere mit α -Elaeostearinsäuremethylester, die in Tabelle 4 aufgelistet sind, durchgeführt worden.



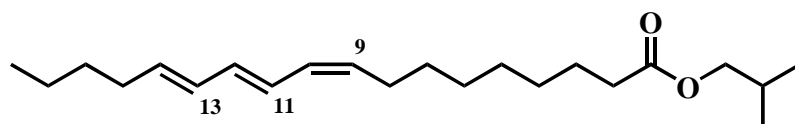
α -Elaeostearinsäuremethylester



α -Elaeostearinsäureethylester



α -Elaeostearinsäureisopropylester



α -Elaeostearinsäureisobutylester

Abbildung 4. α -Elaeostearinsäureester wurde durch Umesterung von Tungöl mit dem entsprechenden Alkohol synthetisiert.

Tabelle 4. Härtingsversuche mit den Alkydharzen Worleekyd SO 8601, Worleekyd

L 7904 und der Verkochung V 2006 unter Zusatz von Sikkativ und α -Elaeostearinsäuremethylester

Worleekyd SO 8601	Sikkativ (%, bez. a. d. Bindemittel)	Elaeostearinsäuremethylester (%, bez. a. d. Bindemittel)	24 h	1 Woche
	0.5	10	-	-
	0.5	20	-	-
	0.5	30	-	-
	0.5	40	-	-
	0.5	50	-	-
	0.5	60	-	-
Worleekyd L 7904	Sikkativ (%, bez. a. d. Bindemittel)	Elaeostearinsäuremethylester (%, bez. a. d. Bindemittel)	24 h	1 Woche
	0.5	10	+++	+++
	0.5	20	++	++
	0.5	30	++	++
	0.5	40	++	++
	0.5	50	++	++
	0.5	60	++	++

Verkochung V 2006	Sikkativ (%, bez. a. d. Bindemittel)	Elaeostearinsäuremethylester (%, bez. a. d. Bindemittel)	24 h	1 Woche
	0.5	10	+++	+++
	0.5	20	+++	+++
	0.5	30	++	++
	0.5	40	++	++
	0.5	50	++	++
	0.5	60	++	++

- +++ trocken, durchgehärtet
- ++ trocken, etwas klebrig
- + klebrig
- ölig

Diese ersten orientierenden Tests zeigen, dass α -Elaeostearinsäuremethylester ebenso wie Calendulasäuremethylester als Reaktivverdünner für Lacke auf Basis des Alkydharzes Worleekyd L 7904 bzw. der Verkochung V 2006 geeignet sein könnte. Eine 10-30%ige Beimischung des Fettsäureesters zeigt nach einer Trocknungszeit von 24 Stunden eine gute Härtung des Lacks.

α -Elaeostearinsäuremethylester und α -Elaeostearinsäureethylester (jeweils ca. 2 L) wurden der Fa. biopin zur Durchführung von Härtungs- und Lacktests zur Verfügung gestellt.

4.2 Leinöl

Leinöl zeigt gute Eigenschaften als Lackrohstoff und wird in diesem Anwendungsbereich bereits vielfältig eingesetzt. Die Hauptfettsäure im Leinöl ist Linolensäure, eine C-18-Fettsäure mit drei isolierten Doppelbindungen ((all-*cis*)-Octadeca-9,12,15-triensäure). Das von uns verwendete Leinöl hatte einen Gehalt an Linolsäure von ca. 82%.

Leinöl wurde nach der unter 3.1 angegebenen Standardmethode mit Methanol, Ethanol, 2-Methyl-1-propanol, Allylalkohol und 2-Ethyl-1-hexanol umgeestert. Nachfolgend wird die Umesterung mit Methanol beschrieben:

100 g Leinöl (110 mmol) werden mit einem Überschuss an Methanol (50 mL, 1.25 mol) und 2 mL einer 30 %igen Natriummethylatlösung (4.8 g, 9 mmol) unter Rückfluss erhitzt. Das Öl ist bereits nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde quantitativ umgeestert (dünnschichtchromatographische Überprüfung des Reaktionsverlaufs). Nach Abtrennung der Glycerin/Methanolphase werden Lösungsmittelreste aus der Ölphase im Vakuum abgezogen. Nach Zusatz von 200 mL Diethylether und 2 g Magnesol wird so lange bei Raumtemperatur gerührt bis die Lösung neutral ist. Anschließend wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Die synthetisierten Linolensäureester wurden analog zu den Härtingsversuchen mit α -Elaeostearinsäuremethylester (4.1, Tabelle 4) getestet. Die Proben zeigten eine gute Härtung der Lacke, wiesen aber auf der Oberfläche eine leichte Klebrigkeit auf.

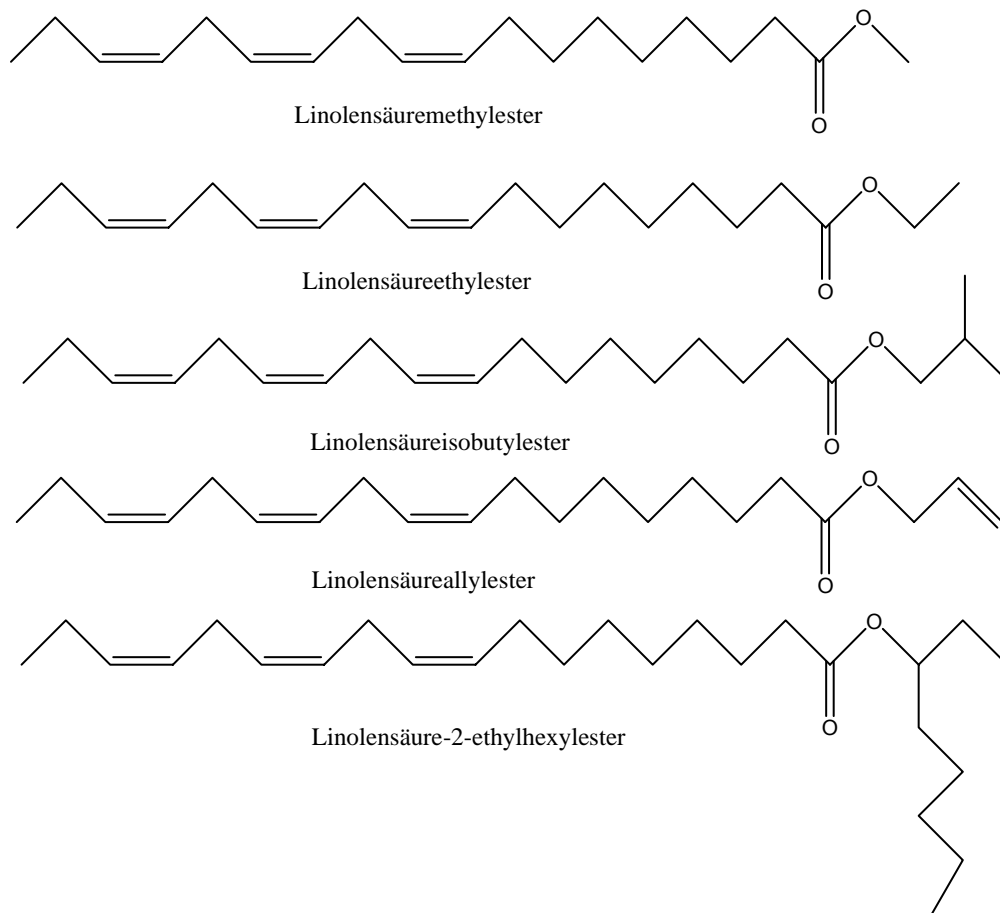


Abbildung 5. Linolensäureester wurden durch Umesterung von Leinöl mit den entsprechenden Alkoholen synthetisiert.

5. Bindemittel auf Basis von Calendulaöl

Im Rahmen des CARMINA Projekt ist der Einsatz von Calendulaöl bereits in Alkydharzen und PU-Schäumen untersucht worden. Im Rahmen unseres Projektes sollte als Teilaufgabe die Möglichkeit, Calendulaöl als Bindemittelkomponente zu benutzen, untersucht werden. Die damit produzierten Bindemittel sind für den Einsatz in der Farbindustrie gedacht und sollen Holzöl, welches klassischerweise in Naturharzbindemitteln benutzt wird, ersetzen. Grundsätzlich sind dabei kalt verrührte und anschließend gelöste, bzw. emulgierte Bindemittel von den höherwertigen Bindemitteln zu unterscheiden, bei denen Veresterungen, Polymerisationen und andere Modifikationen unter Hitzeeinwirkung erzielt werden. Letztere waren Hauptgegenstand unserer Untersuchungen.

5.1 Die Herstellung von Bindemitteln auf Basis von Calendulaöl

Einfache Bindemittel wie Ölemulsionen aus Calendulaöl, ggf. gemischt mit Leinöl oder anderen Ölen lassen sich unproblematisch mit den bei bio pin praktizierten Methoden herstellen. Hieraus könnten schon relativ kurzfristig einfache Produkte für den Innenbereich produziert werden.

Bei den Bindemittelverkochungen verliefen die Reaktionen im Kolben etwas langsamer als bei vergleichbaren Holzölverkochungen, waren aber insgesamt akzeptabel.

Die Farbe wird etwas dunkler als bei gleichartigen Produkten aus den bei bio pin eingesetzten Holzölqualitäten. Anzumerken ist, dass das zum Zeitpunkt der Versuche zur Verfügung stehende Öl bereits 2 Jahre alt war und nicht unter Schutzatmosphäre gelagert wurde. Hieraus lassen sich möglicherweise die in den Praxisversuchen festgestellten etwas dunkleren Farben und die langsameren Reaktionszeiten erklären. Ein ca. 2 Jahren vorher direkt aus dem frischen Öl hergestellter Harz/Ölester hatte zum Zeitpunkt der Untersuchung eine hellere Farbe als das später aus der gleichen Ölcharge produzierte Bindemittel.

Die durchschnittliche Trockenzeit der auf Calendulaöl basierten Bindemittel ist um ca. 10% länger als bei gleichartigen Produkten mit Holzöl.

5.2 Vergleichende Untersuchungen

Prüfmuster von farblosen Aufstrichen aus Calendulabindemitteln wurden über einen Zeitraum von 6 Monaten der Freibewitterung ausgesetzt. Das anliegende Foto zeigt zwei Holzbretter nach einer sechsmonatigen Freibewitterung. Auf beiden Brettern wurde der gleiche Lack, einmal jedoch basierend auf einer Bindemittelverkochung mit Holzöl und einmal mit einer auf Calendulaöl basierten Bindemittelverkochung aufgetragen und dem Wetter ausgesetzt. Wie das Foto zeigt, sind keine nennenswerten Unterschiede festzustellen.



Abbildung 6. a) Lack auf Calendulaölbasis

b) Lack auf Holzölbasis

Die Freibewitterungsversuche mit diesen Testmustern wurden über weitere 6 Monate einer Freibewitterung unterzogen und zeigten auch danach keine nennenswerten Differenzen.

Parallel dazu wurden Testmuster über einen Zeitraum von 3 Wochen in einem Bewitterungsgerät geprüft, was einer standardisierten Freibewitterung von ca. 3 Jahren entspricht. Hierbei können nur die Einflüsse von direkter UV-Bestrahlung, Wärme und Feuchtigkeitsbelastung, nicht jedoch die Einflüsse von Mikroorganismen, Pilzsporen etc. überprüft werden. Die Ergebnisse sind nicht als absolut sondern nur im Verhältnis bzw. Vergleich zu bewerten.

Die Ergebnisse waren jedoch ähnlich wie bei den Freibewitterungsversuchen mit den Klarlackaufstrichen, und es zeigte sich, dass die untersuchten Bindemittel auf Calendulaölbasis und die auf Holzölbasis eine vergleichbar gute Beständigkeit aufwiesen.

Die vorgenannten Untersuchungen beziehen sich auf die Witterungsbeständigkeit der Bindemittel, bzw. auf die aus Ihnen hergestellten Klarlacksysteme. Auf eine Untersuchung pigmentierter Anstriche wurde verzichtet, da bei farblosen Anstrichen die Mängel und Vorteile am deutlichsten werden.

Vergleichende Untersuchungen, die den klassischen Bereich der Qualitätslevel für Anstrichsysteme abbilden, wurden ebenfalls durchgeführt. Hierbei sind insbesondere die Pendel- und Ritzhärteuntersuchungen sowie die Gitterschnittüberprüfung zur Beurteilung der Haftung der Anstrichsysteme zu nennen. Die Durchführung geschieht dabei auf Basis definierter, durch DIN-Normen vorgegebener Verfahren. Als Referenz wurden die aus den untersuchten Bindemitteln hergestellten Produkte bio pin Bootslack sowie bio pin Natur-Universallack eingesetzt. Im Vergleich dazu wurden bei den entsprechenden Produkten die Calendulaöl basierten Bindemittel eingesetzt und nach entsprechender Durchtrochnungszeit geprüft. Auch hier zeigte sich, wie auch schon bei den Überprüfungen auf Witterungsbeständigkeit, keine signifikante Abweichung.

Da die im Vergleich jeweils eingesetzten Holzöl basierten Bindemittel in der Vergangenheit bereits auf ihre Konkurrenzfähigkeit zu klassischen Bindemitteln und Klarlacksystemen auf Basis von Alkydharzen getestet wurden, lässt sich zu diesem Teilbereich des Forschungsprojektes feststellen, dass Calendulaöl bei entsprechender Verfügbarkeit und preislicher Attraktivität eine gute Alternative zu Holzöl und auch zu Alkydharz basierten Bindemitteln darstellt.

6. Untersuchungen zum Einsatz von Calendulaestern als Reaktivverdünner

Ausgangspunkt der Untersuchungen waren Calendulasäuremethylester, deren Herstellungsweise von der Universität Oldenburg bereits in Ansätzen entwickelt war. Ausgehend von deren Schwächen bei der praktischen Erprobung in Lackbindemitteln wurden die Herstellungsverfahren verändert und verfeinert. Im weiteren Verlauf des Projektes wurden andere Ester (z.B. Vinyl- und Allylester) entwickelt und ausprobiert. Schlußendlich wurden die Ethyl- und Isopropylester des Calendulaöles sowie vergleichend auch des Tungöles, bzw. der darin enthaltenen α -Elaeostearinsäure auf ihre Eignung als Reaktivverdünner untersucht.

6.1 Calendulamethylester

Zur orientierenden Prüfung der ersten synthetisierten Ester als Reaktivverdünner wurden Härtingsversuche mit den Alkydharzen Worleekyd SO 8601 und Worleekyd L 7904 sowie des bio pin Bindemittels BM 2006 unter Zusatz von Sikkativ durchgeführt. Beim BM 2006 handelt es sich um ein sehr schnell trocknendes, hochviskoses Naturharz-/Öl-Bindemittel, welches eine gute Filmhärte erreicht.

Die synthetisierten Ester wiesen einen deutlichen aber nicht ausreichenden Verdünnungseffekt auf. Daneben zeigte sich in der praktischen Anwendung ein enorm schlechtes Trocknungsverhalten und eine unzureichende Filmhärte.

Nachfolgend sind in Tabellen 5 und 6 einige Messprotokolle der Versuche zusammengefasst.

Tabelle 5. Viskositätsmessungen

Probe	Zusammensetzung	Festkörper	Viskosität
01	BM 2006 / 100%ig	100%	1575 Poise
02	BM 2006 / 90%ig in CTO	90%	232 Poise
03	BM 2006 / 80%ig in CTO	80%	15,5 Poise
04	BM 2006 / 90%ig in CTO+ 20% CÖME	91,7%	35,8 Poise
05	BM 2006 / 90%ig in CTO+ 25% CÖME	92%	43,2 Poise
06	BM 2006 / 90%ig in CTO+ 25% Calendulaöl	92%	94,5 Poise

(CTO = Citruschalenöl ; CÖME = Calendulaöl-Methylester ; FK= Festkörper)

Hierbei zeigt sich also insbesondere bei der Betrachtung von Versuch 04 zu 05, dass bereits geringe Rücknahmen des absoluten Anteils des Lösemittel Citruschalenöl einen starken Anstieg der Viskosität des Gesamtbindemittels bewirkten.

Die Bindemittellösungen 03 bis 06 wurden anschließend auf ihr Trocknungsvermögen hin untersucht.

Tabelle 6. Trocknungsversuche

Probe	Verlauf	Grundaufriß	Durchtrocknung	Bleistifthärte/48h	Fingernageltest/48h
03	1h	2h	2,5h	B hart	Gut
04	2h	3h	5h	2B leicht klebrig	Schlecht
05	2,3h	3h	4,5h	2B etwas klamm	Ausreichend
06	2,5h	3,5h	5h	2B leicht klebrig	schlecht

Auf 100 Teile Festkörper kamen 0,25% Co; 10% + 0,75% Zr; 12%ig; aufgezogen wurde mit einem 75µm Rakel auf Glas; Meßzeit bis 24 Stunden.

Die Trocknungsversuche müssen als nicht zufriedenstellend bewertet werden.

Bei weiteren Versuchen mit den Alkydharzen Worleekyd SO 8601 sowie Worleekyd L 7904 und dem bio pin Bindemittel BM 2006, unter Verwendung unterschiedlicher Trockenstoffkombinationen und Verdünnungsgrade wurden ähnliche Ergebnisse erzielt, das Trocknungsvermögen beim BM 2006 schnitt im Mittel noch am besten ab. Mit steigendem Gehalt des Calendulasäuremethylesters wurden die Ergebnisse schlechter.

Die durch die Universität Oldenburg weiterentwickelten Methylester brachten jedoch einen ersten Durchbruch in diesem Forschungsprojekt. Einige dieser Ester zeigten nicht nur die gewünschten Effekte hinsichtlich der Verdünnung, sondern wirkten sich nicht mehr verzögernd auf die Trocknung aus. Festgestellt wurde lediglich, dass sich die Härte des Anstriches erst mit einiger Verzögerung einstellt. Um diesen Effekt besser messen und erforschen zu können, hat bio pin ein Pendelhärtemessgerät nach König eingesetzt und Rekordertrocknungsversuche durchgeführt. Bei der Rekordertrocknung wird ein Bindemittel auf eine Glasplatte aufgezogen und in das Testgerät eingesetzt. Eine dünne Nadel liegt lose auf der Glasplatte und wird über einen definierten Zeitraum über den Aufstrich gezogen. Je nach dem wie sich die Nadel im Anstrichfilm abzeichnet kann eine Aussage über das Trocknungsvermögen gemacht werden.

Nachfolgend einige Messdaten, die zuerst mit verschiedenen neuen Estermustern bei einer 50%igen Zugabe des Esters erzielt wurden. Das eingesetzte Bindemittel VP 2420 zeichnet sich durch eine relativ niedrige Viskosität aus.

Tabelle 7.

	VP 2420	+ Ester 1126	+ Ester 1135	+ Ester 1157	+ Ester 1160
Viskosität	6.913 mPas	612 mPas	1.105 mPas	2.401 mPas	3.072 mPas
Rekordertrocknung					
Verlauf	2,5h	2,5h	2,25h	2,5h	2h
Grundaufriß	3h	3h	2,5h	3,25h	3,5h
Keine Spur nach	3,25h	4h	3,25h	3,5h	4,5h

Der erfolversprechendste Ester 1126 wurde sodann mit einem anderen, höherviskosem Naturharz/Öl-Bindemittel (VP 2431) ausprobiert, wobei sich auch hier bereits gute Ergebnisse abzeichneten (Tabelle 8).

Tabelle 8.

	VP 2431	+ 1126 10%	+ 1126 25%	+ 1126 50%
Viskosität	21.680 mPas	10.000 mPas	3.270 mPas	1.079 mPas
Rekordertrocknung				
Verlauf	1,25h	1,25h	1,25h	1,25h
Grundaufriß	2h	2h	2h	2h
Keine Spur nach	2,25h	2,5h	2,5h	2,5h

Es stellte sich bei diesen Versuchen heraus, dass der Ester 1126 nahezu keinen Einfluß auf die Trocknungszeit des Bindemittels hat. Bei einer 50%igen Zugabe entstehen also durchaus schon Bindemittellösungen, die streich- und verarbeitungsfähig sind.

Die Verwendbarkeit des optimierten Reaktivverdünners 1126 auf Basis von Calendulasäure wurde mit einem Klarlackbindemittel (BM 24, Basis: Saflorfettsäure-Ester, mit 0,8% Co-Linoleat 10%ig sikkativiert) untersucht. Dazu wurden nachfolgende Proben vorbereitet:

Tabelle 9.

	BM 24 100%ig	BM 24 + 10% VP 1126	BM 24 + 35% VP 1126	BM 24 + 50% VP 1126	BM 24 + 20% D60	BM 24 + 10% VP 1126 + 10% D60
	100% Festkörper	100% Festkörper	100% Festkörper	100% Festkörper	80% Festkörper	90% Festkörper
Viskosität bei 20°C / DIN- Becher 4mm	keine Fließfähig- keit	155s	65s	33s	180s	105s
Viskosität bei 20°C / DIN- Becher 6mm	180s	42s	20s	12s	45s	34s
Trocknung bei 38 µm Nassfilmdicke	6-10 h	ca. 3 h	3-4 h	4-5 h	2-3 h	ca. 3 h
Pendelhärte (König) nach 3 Tagen	18s	38s	34s	25s	17s	28s

- Probe 1 BM 24 (100%)
- Probe 2 BM 24 + Calendulasäureester VP 1126/1 (90/10%)
- Probe 3 BM 24 + Calendulasäureester VP 1126/1 (65/35%)
- Probe 4 BM 24 + Calendulasäureester VP 1126/1 (50/50%)
- Probe 5 BM 24 + Shellsol D60 (80/20%)
- Probe 6 BM 24 + D60 + VP 1126/1 (80/10/10%)

Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem optimierten Calendulasäuremethylester VP 1126/1 sehr große Fortschritte hinsichtlich seiner Fähigkeit, das Bindemittel relevant zu verdünnen, erreicht wurden. Auch das Trocknungsvermögen und insbesondere die gemessene Pendelhärte waren gut. Trotz der guten Pendelhärte verbleibt ein leichter Nachklebeeffekt auf dem getrockneten Film, der auch nach einiger Zeit nicht nachlässt. Ähnliche Ergebnisse wurden mit anderen Bindemitteln als dem BM 24 erzielt. Selbst bei natürlicherweise sehr schnell und hart auftrocknenden Bindemitteln zeigte sich eine noch kürzere Trockenzeit und höhere Pendelhärte, das hartnäckige Nachkleben blieb jedoch.

Versuche, die Viskosität durch eine Kombination aus Bindemittel, Reaktivverdünner und Lösemittel weiter herab zu führen waren erfolgreich, jedoch konnte den Nachklebeeffekt nicht gänzlich beseitigt

werden. Die Durchtrocknung geriet mit steigendem Anteil an Lösemittel (Testbenzine D40, bzw. D60) besser, aber auf die geplanten Bewitterungstests wurde verzichtet, weil das Nachkleben des Filmes z.B. einen Einsatz des Reaktivverdünners in Systemen zur Fensterbeschichtung auf Grund der mangelnden Blockfestigkeit unmöglich macht.

Aus Sicht von bio pin sind Calendulasäuremethylester derzeit nicht zum Einsatz mit Lackbindemitteln als Reaktivverdünner geeignet. Das hartnäckige Nachkleben begünstigt frühzeitige Verschmutzung und eine eingeschränkte Reinigungsfähigkeit des Anstriches, der zudem keine ausreichende Blockfestigkeit besitzt und daher z.B. für Fenster nicht geeignet wäre. Dieses Produkt (BM 24 + Reaktivverdünner 1126) könnte aber seine Nische als Pastenbindemittel finden, da es auf Grund seiner niedrigen Viskosität deutlich mehr Pigmente und Füllstoffe als höher viskose Pastenbindemittel aufnehmen kann und seine Fettsäurekomponente gut benetzend wirkt.

6.2 Calendulaviny- und allylester

Diese durch den Projektpartner bereit gestellten Ester wurden bereits nach kurzer Zeit aus dem Untersuchungsspektrum entfernt, da sich diverse, schwer wiegende Mängel zeigten. Einerseits wurde eine starke Geruchsbildung festgestellt, die bei einer Laborantin zu Kopfschmerzen und Unwohlsein führte. Hier kann die Ursache eine Verunreinigung im eigentlich nahezu unriechbaren Produkt oder aber die Neigung des Allylesters, bei der Trocknung geringe Mengen Acrolein abzuspalten, sein. Aber auch die Anfangsversuche in Bezug auf Verdünnungsfähigkeit und Trocknungsvermögen zeigten keine Aspekte, die eine weitere Verfolgung dieser Entwicklung nahe legten.

6.3 Ethyl- und Isopropylester von α -Elaeostearinsäure

Erste Handmuster eines Calendulasäureethylesters zeigten positive Eigenschaften. Es konnten jedoch keine größeren Mengen seitens der Universität Oldenburg bereitgestellt werden, da die Qualität des noch vorhandenen Calendulaöls auf Grund des Alters nicht mehr ausreichend gut war. Als Konsequenz daraus wurden im ersten Schritt Ethylester aus α -Elaeostearinsäure (Basis Tungöl) durch die Universität Oldenburg hergestellt und bio pin zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse hinsichtlich Trocknungsvermögen, Pendelhärte und auch der Fähigkeit, die Viskosität entscheidend zu verringern waren beim Testen mit unterschiedlichen Bindemitteln noch etwas besser als beim Calendulasäuremethylester VP 1126/1. Das dort nachteilig auftretende Nachkleben war beim Ethylester auf Basis von Tungöl jedoch nicht mehr feststellbar.

Zwei weitere Varianten von Estern auf Basis von α -Elaeostearinsäure wurden durch die Universität Oldenburg synthetisiert, ein weiterer Ethylester sowie ein Isopropylester. Die im Zuge des ganzen Projektes immer wieder auftauchenden Probleme hinsichtlich der Oberflächenhärte und einem Nachkleben sollten auch hier wieder abgeprüft werden. Als Bindemittel wurde das bio pin Bindemittel BM 2051 gewählt, welches einen Ölanteil von 67% aufweist und als eher härteres Bindemittel angesehen werden kann. Die Proben wurden mit einer Nassfilmdicke von 38 μm auf Glasträger aufgezogen (Tabelle 10).

Tabelle 10.

Probennummer	01	02	03
Festkörpergehalt	74%	84,6%	85%
Viskosität bei 20°C im DIN-Becher 4mm	75 Sekunden	60 Sekunden	57 Sekunden
Pendelhärte (König) nach 1 Tag	78 Sekunden	10 Sekunden	18 Sekunden
Pendelhärte (König) nach 3 Tagen	155 Sekunden	14 Sekunden	21 Sekunden
Filmhärte	Hart, kratzfest	Sehr weich	Weich
Filmbeschaffenheit	Glatt	Leicht klebrig	Etwas klamm

Probe 01 = 74% BM 2051 (sikkativiert) + 26% Lösemittel Shellsol D40

Probe 02 = 63,45% BM 2051 (sikkativiert) + 21,15% α -Elaeostearinisopropylester + 15,4% Lösemittel Shellsol D40

Probe 03 = 63,75% BM 2051 (sikkativiert) + 21,25% α -Elaeostearinethylester + 15% Lösemittel Shellsol D40

Beurteilung: Der Löseeffekt der getesteten Ester ist gut, es können niedrigviskose Lacke mit hohem Festkörpergehalt hergestellt werden; gänzlich kann auf den Einsatz eines zusätzlichen Lösemittels wie Shellsol D40 mit ihnen jedoch nicht verzichtet werden. Die Ergebnisse hinsichtlich der Filmhärte und des Nachklebens fielen jedoch hinter die Ergebnisse des ersten α -Elaeostearinethylesters zurück.

Diese Ester sind lediglich in Spezialanwendungen wie Imprägnierungen oder in hoch gefüllten Systemen einsetzbar. Auch als Weichmacher für sehr hart auftrocknende Lacksysteme könnte eine Verwendung bestehen.

6.4 Ethyl- und Isopropylester von Calendulasäure

Neu extrahiertes Calendulaöl machte es schlußendlich möglich, auch hier neue Ethyl- und Isopropylester zu synthetisieren und zu untersuchen. Die wiederum durchgeführten Trocknungs- und Pendelhärtetests an einem farblosen Filmaufzug brachten die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse. Als Bindemittel wurde bio pin BM 2030 eingesetzt, ein Bindemittel mit 75% Ölanteil, welches für Anstriche im Innen- und Außenbereich verwendet wird. Als Lösemittel wurde der Kohlenwasserstoff Shellsol D40, als Sikkativ ein Kolbalt-Linoleat mit 10% Metallgehalt verwendet (Tabelle 11).

Beide getesteten Ester zeigten eine deutliche Verdünnungswirkung. Das überraschendste Ergebnis war jedoch die deutliche Verkürzung der Trockenzeit um 35-40% bei einer insgesamt 5%igen Erhöhung des Festkörpergehaltes. Die Pendelhärte ist nach wie vor unbefriedigend, der Film scheint zu plastifizieren, fühlt sich aber glatt an und klebt absolut nicht nach.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit dem bio pin Bindemittel BM 2051 erzielt, welches einen Ölgehalt von 66% hat und sehr schnell trocknet. Es wird bevorzugt für Holzbehandlungssysteme im Innenbereich verwendet.

Tabelle 11.

Probennummer	01	02	03
Festkörper	74,5%	77,8%	77,8%
Viskosität	9 Poise	4,5 Poise	5,2 Poise
Trocknung bei 38 µm Nassfilmdicke	5 h	3 h	3,5 h
Pendelhärte (König) nach 7 Tagen	55 Sekunden	17 Sekunden	17 Sekunden

Probe 1 = 74,45% BM 2030 + 0,75% Co-Sikkativ + 24,8% Shellsol D40

Probe 2 = Probe 1 + 15% Calendulasäureethylester

Probe 3 = Probe 1 + 15% Calendulasäureisopropylester

Weiterhin wurden beide Ester in einem Weißlacksystem eingesetzt. Hierbei ging es um eine erste Bewertung, wie sie sich gegenüber Feuchtigkeit und UV-Einfluß verhalten.

Probe 1012/1 = 59,8% BM 2051 + 20,9% Lösemittel Shellsol D40 + 17,9% weiße Pigmentpaste + 1,4% Sikkativmischung

Probe 1021/2 = 44,5% BM 2051 + 31,2% Calendula-ethylester + 22,7% weiße Pigmentpaste + 1,6% Pigmentmischung

Probe 1021/3 = 44,5% BM 2051 + 31,2% Calendula-isopropylester + 22,7% weiße Pigmentpaste + 1,6% Pigmentmischung

Die Proben 1021/2 und 1021/3 enthielten keine zugesetzten Lösemittel, insgesamt weniger als 1% VOC, resultierend aus den Trockenstoffen. Die Probe 1012/1 verfügte über einen Lösemittelgehalt von ca. 22%. Das Verhältnis Bindemittel zu Pigmentpaste entsprach bei allen drei Proben dem Faktor 3,333 zu 1.

Abbildung 7 zeigt die drei Proben, mit einem Pinsel auf Fichtenholz appliziert und bei Raumklima gelagert.



Abbildung 7 ▲ Abbildung 8 ▼



Abbildung 8 zeigt neben den bereits oben abgebildeten Proben jeweils einen Testaufzug des gleichen Materials, das 100 Stunden künstlicher Bewitterung hinter sich hat. Während dieser Zeit wurden die Muster insgesamt 68 Stunden bei 60°C und 100% Luftfeuchtigkeit und 32 Stunden bei extremer UV-Bestrahlung gelagert. Dieses entspricht im Vergleich ca. einem halben Jahr Freibewitterung.

An den abgedeckten Stellen lässt sich eine Dunkelgilbung feststellen, wohingegen die zwei der Witterung ausgesetzten Bereiche nicht nur deutlich stärker durchgehärtet waren sondern schön weiß geblieben sind. Diese Ester bilden also eine gute Ausgangsbasis zur Verdünnung von Anstrichen im Außenbereich, sind jedoch weniger für den Innenbereich geeignet.

7. Untersuchungen zum Emissions- und Extraktionsverhalten

Die entscheidende Frage ist, ob der Reaktivverdünner bei der Aushärtung des Lacks wirklich polymerisiert und dadurch in die Lackschicht nicht emittierbar und nicht extrahierbar eingebaut wird. Dies wurde an der Universität Oldenburg an Proben 2 und 3 (Tabelle 11) untersucht. Die unter Zusatz von Calendulasäureethylester und Calendulasäureisopropylester bei biopin hergestellten und ausgehärteten Lacke wurden extrahiert und auf ihren Gehalt an nicht gebundenem Ester untersucht. Die gaschromatographische Untersuchung der Extrakte zeigte, dass die Calendulasäureester und sogar die entsprechenden Linolsäureester, die aus dem im Calendulaöl enthaltenen Linolsäureanteil gebildet wurden, in freier Form nicht mehr nachzuweisen waren, d.h. sie können nicht mehr extrahiert werden. Offensichtlich wurden die Calendulasäureester und die entsprechenden Linolsäureester bei dem Trocknungsprozess einpolymerisiert. Das wird auch daran deutlich, dass die im Calendulaöl enthaltenen gesättigten Fettsäuren und die Ölsäure als entsprechender Ester in den Extrakten gaschromatographisch nachgewiesen werden konnten.

8. Bewertung des ökonomischen Nutzens

In Kapitel 5 wurde gezeigt, dass Calendulaöl in der Produktion von Bindemitteln, wie sie bei bio pin durchgeführt wird, Holzöl (Tungöl) substituieren kann. In Kapitel 6 wurde gezeigt, dass Calendulasäureester, insbesondere Calendulasäureethylester und Calendulasäureisopropylester in einigen Anwendungen als Reaktivverdünner erfolgreich eingesetzt werden können. Die Viskosität des Bindemittels wird so weit herabgesetzt, wie es für eine Verarbeitung notwendig ist. Damit könnten die VOC-Emissionen bei der Verarbeitung beträchtlich reduziert werden und zusätzlich wird ein größerer Anteil des Lacks in den Festkörperanteil der Lackschicht eingearbeitet.

Leider ist Calendulaöl gegenwärtig, wie oben bereits ausgeführt, nicht in der notwendigen Größenordnung verfügbar, und es ist auch nicht absehbar, dass es bald verfügbar sein wird. Da unsere ersten orientierenden Anbauversuche mit Calendula in der Region Weser-Ems gezeigt haben, dass Calendula in dieser Region gut kultivierbar ist, wäre eine sich anbietende Möglichkeit, Calendula regional anzubauen. Hierzu hat sich auch die Landwirtschaftskammer Niedersachsen mehrfach positiv geäußert, liegt der Anbau dieser neuen „Feldfrucht“ doch auch im Interesse der Landwirte. Weitere Anbauversuche, auch im Hinblick auf die Optimierung der Bodenverhältnisse und der Erntetechniken sind jedoch vonnöten. Daneben bedarf es noch weiterer Züchtungsanstrengungen um den Ölgehalt

der Calendulasaat zu steigern, damit mittelfristig wettbewerbsfähige Calendulaölpreise erreicht werden können. Die Preisentwicklung für andere pflanzliche Öle hat sich in den letzten zwei Jahren zum Teil kongruent zum Rohölpreis verhalten. Es muss also von einem – zwar Schwankungen unterworfenem – jedoch recht hohen Preisniveau für die Zukunft ausgegangen werden, da Anbauflächen immer auch in Konkurrenz zu Anbauflächen für die energetische Verwertung stehen. Weiterhin ist auch zu klären, ob eine Ölmühle, nicht allzu weit entfernt, die Extraktion des gewonnenen Saatguts und die Gewinnung des Calendulaöls in der notwendigen Qualität durchführen kann. Schließlich muss zur Nutzung als Reaktivverdünner die Umesterung des Calendulaöls, die im Labormaßstab entwickelt ist, in den Tonnenmaßstab übertragen werden.

9. Patentfähigkeit und neue Anwendungen

Die Verwendung von Calendulaöl für die Produktion von Bindemitteln ist bekannt. Ebenso ist bekannt – siehe DSM-Patent – der Einsatz von Calendulaestern als Reaktivverdünner, wenn dieses Patent auch nicht realisiert wurde. Mögliche neue Anwendungen sieht bio pin in der Eignung einiger getesteter Calendulasäuremethylester als Pastenbindemittel sowie als Weichmacher in zur Versprödung neigenden, harten Bindemitteln. Eine Patentfähigkeit erwächst daraus jedoch nicht.

10. Öffentlichkeitsarbeit

Über Ergebnisse des Projekts wurde mehrfach auf internationalen Tagungen berichtet. Darüber hinaus wurde in zahlreichen Übersichtsvorträgen auf verschiedenen Tagungen auch u.a. aus Ergebnissen des Projekts berichtet.

Ursula Biermann, Werner Butte, Ralf Holtgrefe, Willi Feder, and **Jürgen O. Metzger**, Calendula Oil as Paint Additive, Biorefinery, DBU Osnabrück, 11.-12.10.1006

- **Ursula Biermann**, Werner Butte, Ralf Holtgrefe, Willi Feder, and Jürgen O. Metzger, Calendula Oil as Paint Additive, American Oil Chemist's Society Annual meeting, Seattle, 18.-21.5.2008.

- Ursula Biermann, Werner Butte and **Jürgen O. Metzger**, Reactions with Plant Oils Containing Conjugated Triene Fatty Acids, Euro Fed Lipid, Athen, 7.-10.09.2008.

11. Fazit

Das Projekt hat im Ergebnis gezeigt, dass Calendulaöl ganz analog zu Holzöl zu Bindemitteln für Naturfarben verarbeitet werden kann. Es hat weiter gezeigt, dass Ester des Calendulaöls, insbesondere Ethyl- und Isopropylester in einigen Anwendungsbereichen als Reaktivverdünner für Alkydharze eingesetzt werden kann. Die Umsetzung dieser wichtigen Ergebnisse erfordert ein Fortsetzung des Projekts, in der der Anbau von Calendula in Deutschland, insbesondere in der Region Weser-Ems, die Entwicklung der Extraktion und Raffinierung des Öls und die technische Umesterung entwickelt wird.

Literaturverzeichnis

¹ Nationales Programm der Bundesrepublik Deutschland nach Art. 6 der Richtlinie 2001/81/EG vom 23. Oktober 2001 über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe.

² M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, 10 Years after Rio–Concepts on the Contribution of Chemistry to a Sustainable Development, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 402 - 425.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 414 – 436; Jürgen O. Metzger, Marco Eissen, "Concepts on the contribution of chemistry to a sustainable development. Renewable raw materials", *C. R. Chimie*, **2004**, *7*, 569-581

³ R. J. Janssens, W. P. Vernooij, *Inform* **2001**, *12*, 468 – 477.

⁴ EP0685543 ; Resin composition containing an alkyd resin and a reactive diluent.

Publication date: 1995-12-06, Inventor: ZONJEE T.; Applicant: DSM NV (NL).

⁵ H. Meier zu Beerentrup, G. Röbbelen, *Calendula* and *Coriandrum* - New potential oil crops for industrial uses. *Fat Sci. Technol.* **1987**, *6*, 227-230.

⁶ BioMatNet Item: FAIR-CT97-3713 - *Calendula* as agronomic raw material for industrial applications, <http://www.nf-2000.org/secure/Fair/S636.htm>

⁷ CARMINA, Final Project Report, Executive Summary

<http://www.defra.gov.uk/farm/acu/research/reports/NF0503.pdf>

⁸ Römpp Lexikon, Lacke und Druckfarben, Thieme Verlag, Stuttgart **1998**.