

HOBUM Oleochemicals GmbH
Seehafenstr.20, D-21079 Hamburg
Tel:+49 (0)40 766 255 0, Fax:+49 (0)40 766 255 43
www.hobum.com
31.08.2010

Abschluss 01.12.2008-31.05.2010

Vorhaben:

Autoxidativ trocknende Reaktivverdünner und High-Solid Harze

Aktenzeichen:

AZ: 26501 Referat 31

Fördernde Institution:

Deutsche Bundesstiftung Umwelt
-Referat Umweltchemie-
An der Bornau 2
49090 Osnabrück

Verfasser

Fr. Dr. Rosenbaum, HOBUM
Fr. Dr. Schneider, ATCOAT

Hamburg, August 2010

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	26501	Referat	31	Fördersumme	290.370,00 €
Antragstitel		Autooxidativ trocknende Reaktivverdünner und High-Solid Harze			
Stichworte		nachwachsende Rohstoffe, Produkt Chemikalie, Green Chemistry, Umweltchemikalien, Verfahren			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
18 Monate	01.12.2008	31.05.2010			
		31.08.2010			
Bewilligungsempfänger		HOBUM Oleochemicals GmbH Seehafenstr.20 21079 Hamburg		Tel	0 40/76 62 55-0
				Fax	0 40/76 62 55-43
				Projektleitung	
				Bearbeiter	
Kooperationspartner		ATCOAT GmbH Postfach 100118 52303 Düren			
<p><i>Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens</i></p> <p>Die europäische Union bemüht sich seit Jahren den Anteil an VOC Emissionen zu verringern, denn diese Verbindungen führen zusammen mit NOX unter UV Bestrahlung zur Bildung von bodennahem Ozon (Sommersmog). Dazu wird auch im Bereich Farben und Lacke eine deutliche Einsparung von organischen Lösemitteln nötig. Bisher konnte dies durch Rezepturanpassungen erreicht werden. Zur weiteren Reduzierung von Lösemitteln im Beschichtungsstoff reichen die herkömmlichen lösemittelhaltigen Alkydsysteme aber nicht aus und wasserverdünnbare Lösungen können wegen zum Teil unzureichender anwendungstechnischer Eigenschaften nicht in allen Bereichen eingesetzt werden. Deshalb soll im Rahmen dieses Projektes ein reaktiver Verdünner und ein entsprechendes High-Solid-Alkydsystem entwickelt werden, das bei gleichen anwendungstechnischen Eigenschaften wie herkömmliche lösemittelhaltige Systeme mit möglichst geringem Lösemittelanteil auskommt. Die entwickelten High-Solid-Harze und der Reaktivverdünner werden dabei im Gegensatz zu den wasserverdünnbaren Wettbewerbern zu einem großen Anteil aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen.</p> <p><i>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</i></p> <p>In einem ersten Arbeitsschritt werden spezielle natürliche Fettsäuren modifiziert, wodurch Fettsäuremischungen entstehen, die so in der Natur nicht vorkommen. Diese Bausteine werden gezielt zur Herstellung von speziellen verbesserten High-Solid-Alkydharzen verwendet, welche mit den bereits verfügbaren High-Solid-Harzen anwendungstechnisch verglichen werden. Des weiteren werden die Bausteine durch verschiedene chemische Reaktionen wie z.B. Veresterung, Ringöffnung von Epoxiden etc. mit reaktiven Gruppen verknüpft, deren Aufgabe es ist bei der Anfangsreaktion der Autoxidation die Bildung von Hydroperoxiden zu erleichtern. So können gezielt niedrigviskose reaktive Verdünner synthetisiert werden. Als Meßplatte dient hier ein alter Reaktivverdünner der HOBUM, der alle gewünschten Eigenschaften hat, aber bei der Trocknung zu unerwünschten Abspaltprodukten führt. Es werden außerdem Kombinationen der besten Reaktivverdünner und High-Solid-Harze in entsprechenden Lacken formuliert und einer anwendungstechnischen Prüfung unterzogen. Dabei werden insbesondere die Trocknungseigenschaften und die Freisetzung von Spaltprodukten der applizierten Farben begutachtet.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt £ An der Bornau 2 £ 49090 Osnabrück £ Tel 0541/9633-0 £ Fax 0541/9633-190 £ http://www.dbu.de					

Ergebnisse und Diskussion

High-Solid-Harze

Die Modifizierung von verschiedenen speziellen Fettsäuren hat in den daraus hergestellten Alkydharzen zu Verbesserungen im Bezug auf die Trocknung und Viskosität geführt. Hier erfolgte in der weiteren Bearbeitung eine Optimierung der Harzrezepturen und es wurde eine Übertragung auf andere Harzsysteme durchgeführt. Die entwickelten Harze wurden einer anwendungstechnischen Prüfung unterzogen, sowohl alleine als auch in Kombination mit den entwickelten Reaktivverdünnern. Die besten Harze und besten Systeme Harz/Reaktivverdünner wurden für olfaktorische Prüfungen aufbereitet und getestet. Dabei konnten die speziellen Fettsäuren weiter charakterisiert werden. Die beste spezielle Fettsäure wurde anschließend über das Technikum in den Betriebsmaßstab überführt und einer gezielten Harzsynthese ebenfalls im Produktionsmaßstab zugeführt.

Reaktivverdünner

Im Bereich Synthese der Reaktivverdünner erfolgten viele Versuche zur Verknüpfung der nun ausgewählten speziell modifizierten Fettsäurevarianten mit anderen Substanzen. Dieser Schritt war wie vermutet schwierig und führte damit nicht dazu, dass die Trocknungseigenschaften des alten HOBUM Reaktivverdünners erreicht werden könnten. Die Reaktionspartner, die den ersten Schritt der Autoxidation erleichtern, ließen sich aus verschiedenen Gründen sehr schwer koppeln oder brachten nicht den gewünschten Erfolg. Trotzdem konnte über die Projektlaufzeit ein kommerzieller Reaktivverdünner durch die speziell modifizierten Fettsäuren entscheidend verbessert werden.

System

Da die Trocknungseigenschaften des entwickelten sehr niedrigviskosen Reaktivverdünners noch nicht vollständig ausreichen, konnte kein High-Solid-Harz entwickelt werden, dass in Kombination mit dem Reaktivverdünner als Bindemittelsystem ganz ohne Lösemittelzusatz auskommt. Dazu müsste eine weiterführende Entwicklung erfolgen, insbesondere in Bezug auf die Kopplungskomponenten für den Reaktivverdünner.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Erste Ergebnisse wurden bei der Jahrestagung „Endspurt VOC“ des Verbandes der Ingenieure des Lack- und Farbenfaches e.V. (VILF) am 30.10.2009 in Neu-Isenburg durch Frau Dr. Monika Schneider vorgestellt. Titel: Autooxidativ trocknende Reaktivverdünner und High-Solid-Harze. Interessenten können sich an die Projektteilnehmer wenden, um entsprechende Muster zu beziehen. Einige Muster sind bereits bei verschiedenen Firmen in Prüfung.

Fazit

Durch die speziellen modifizierten Fettsäuren konnten Verbesserungen in High-solid-Harzen hinsichtlich Viskosität, Trocknung und Geruch bei der Trocknung erzielt werden. Es wurden verbesserte Reaktivverdünner entwickelt, die zusammen mit den neuen High-Solid-Harzen zu sehr vielversprechenden Gesamtsystemen führen. Sowohl die verbesserten Reaktivverdünner als auch die speziell modifizierte Fettsäurekomponente wurden in den Produktionsmaßstab überführt und sind kommerziell erhältlich.

Die entwickelten Reaktivverdünner sind noch nicht auf dem Stand des alten HOBUM Reaktivverdünners, der aufgrund von Acroleinabspaltung nicht einsetzbar ist. Zurzeit sind deshalb autoxidativtrocknende High-Solid-Bindemittelsysteme gänzlich ohne Zusatz von Lösemittel und damit nahezu VOC-frei noch nicht erreichbar. Die entwickelten Reaktivverdünner sind momentan nur für Langölsysteme eingeschränkt auch für Mittelöl-Systeme einsetzbar. Im Markt besteht aber auch Bedarf im Bereich Kurzölsysteme. Da Alkydharze das einzige Bindemittelsystem darstellen, die einen hohen Anteil an nachwachsenden Rohstoffen aufweisen und den Nachhaltigkeitsgedanken im hohen Maße unterstützen, sollte diese wichtige Entwicklung unbedingt weitergeführt werden.

Es wurde ein ökobilanzieller Vergleich (cradle-to-gate Ansatz) zwischen High-Solid-Alkydharz und wässrigem Acrylat durchgeführt bei dem je nach Bewertungsmethode, Wirkungskategorie und Fettsäureart die High-Solid-Alkydharze gegen über dem Acrylat ökologische Vorteile aufweisen.

Inhaltsverzeichnis

1.	Zusammenfassung	6
2.	Zielsetzung und Anlass des Vorhabens	6
3.	Projektpartner	8
3.1	HOBUM Oleochemicals	8
3.2	ATCOAT	9
3.3	Arbeitspakete Projektpartner	10
4.	Ausgangssituation: Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden	11
5.	Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete HOBUM	13
5.1	HO 1: Anforderungsprofile	13
5.2	HO 2: Isomerisierung, Methylester	13
5.3	HO 3: Reaktionspartner, komplexe Typen	15
5.3.1	HO 3: Ringöffnungen	16
5.3.2	HO 3: Diels-Alder Reaktionen	16
5.3.3	HO 3: Veresterungen	17
5.4	HO 4: Synthese modifizierter Typen	18
5.5	HO 5: Reproduktion und Scale up	18
5.6	Fazit Arbeitspakete HOBUM	18
6.	Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete ATCOAT	19
6.1	ATCOAT 1: Kombinationen Bindemittel und Reaktivverdünner	19
6.2	ATCOAT 2: Einbau Fettsäuren von HOBUM und verschiedene Harzsynthesen	20
6.3	ATCOAT 3: Verschiedene Harzsynthesen in Kombination mit Reaktivverdünnern	22
6.4	Test im Lack	24
6.5	Sensorische Aspekte der Alkydharze	27
6.6	Ausblick ATCOAT	28
7.	Ökobilanzielle Betrachtung	29
8.	Anlagen	31

Tabellen und Abbildungsverzeichnis

Nr.	Inhalt	Seite
Abb. 1	Lösemittelanteil verschiedener Lacksysteme	7
Abb. 2	GC konjugierte Leinfettsäure	Anhang
Abb. 3	GPC konjugierte Leinfettsäure	Anhang
Abb. 4	Pendelhärteentwicklung Methylester	Anhang
Abb. 5	Mittelöl Pendelhärteentwicklung	Anhang
Abb. 6	Kurzöler Pendelhärteentwicklung	Anhang
Abb. 7	Einfluß der Reaktivverdünner auf die Pendelhärteentwicklung	20
Tab. 1	Trocknungsprüfung Methylester	Anhang
Tab. 2	Trocknungsversuche Harz/Reaktivverdünner-System	17
Tab. 3	Verdünnungsverhalten der Reaktivverdünner	20
Tab. 4	Geruchsbewertung der neuen Systeme	24
Tab. 5	Trocknungsversuche Harzvarianten	Anhang

1. Zusammenfassung

In diesem Projekt ist es gelungen eine speziell modifizierte Fettsäure zu entwickeln, die zu Verbesserungen in High-solid-Harzen hinsichtlich Viskosität, Trocknung und Geruchsentwicklung bei der Trocknung führte. Gleichzeitig wurden mit diesem Fettsäureprodukt verbesserte Reaktivverdünner entwickelt, die zusammen mit den neuen High-Solid-Harzen zu sehr viel versprechenden Gesamtsystemen führen. Sowohl die verbesserten Reaktivverdünner als auch die speziell modifizierte Fettsäurekomponente wurden in den Produktionsmaßstab überführt und sind kommerziell verfügbar. Erste Anwendungen des Systems in der Praxis haben bereits stattgefunden.

Die durch die neue Fettsäurekomponente verbesserten Reaktivverdünner sind noch nicht auf dem Stand des alten HOBUM Reaktivverdünners, der immer noch eine bessere Trocknung zeigt. Zurzeit sind deshalb 100 % Systeme noch nicht erreichbar. Die Entwicklung wird auf Basis des in diesem Projekt erarbeiteten Know-hows intern weiter gehen.

2. Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ziel dieses Projektes ist die Entwicklung und Erprobung von reaktiven Verdünnern auf Basis nachwachsender Rohstoffe in Kombination mit autoxidativ trocknenden Bindemitteln (hauptsächlich High-Solid- und konventionelle Alkydharze) unter Berücksichtigung europäischer Umweltaspekte.

Die europäische Union bemüht sich seit Jahren den Anteil an VOC Emissionen zu verringern. VOC (volatile organic compound) steht als englische Abkürzung für eine Vielzahl von „flüchtigen organischen Verbindungen“. Solche Verbindungen kommen häufig in Form von Lösemitteln in Farben und Lacken, in Reinigungsmitteln usw. zur Anwendung. Ihre Definition und Bestimmung kann je nach Richtlinie unterschiedlich sein und muss entsprechend bewertet werden.

Die VOC's gehören mit Stickoxiden (NOX) zu den Ozon entwickelnden Substanzen. Unter Einwirkung von Sonnenlicht wird bodennahes Ozon gebildet, welches insbesondere in den Sommermonaten für negative Schlagzeilen als Sommersmog sorgt. Hohe Ozonwerte sind für Menschen, Tiere und Pflanzen schädlich. Beim Menschen kommt es zu Reizungen der Augen und Schleimhäute. Zudem werden die Atmungs- und die Leistungsfähigkeit vermindert.

$UV + NOX + VOC = Ozon$

Deshalb wird auch im Bereich Farben und Lacke eine deutliche Einsparung von organischen Lösemitteln nötig. Bisher konnte dies durch Rezepturanpassungen erreicht werden. Zur weiteren Reduzierung von Lösemitteln im Beschichtungsstoff reichen die herkömmlichen lösemittelhaltigen Alkydsysteme aber nicht aus. Wie aus Abb.1 hervorgeht ist aus diesem Grund der Trend in der Rezepturentwicklung eindeutig in Richtung wasserbasierender Systeme und High-Solids gegangen.

Trend in der Lackentwicklung

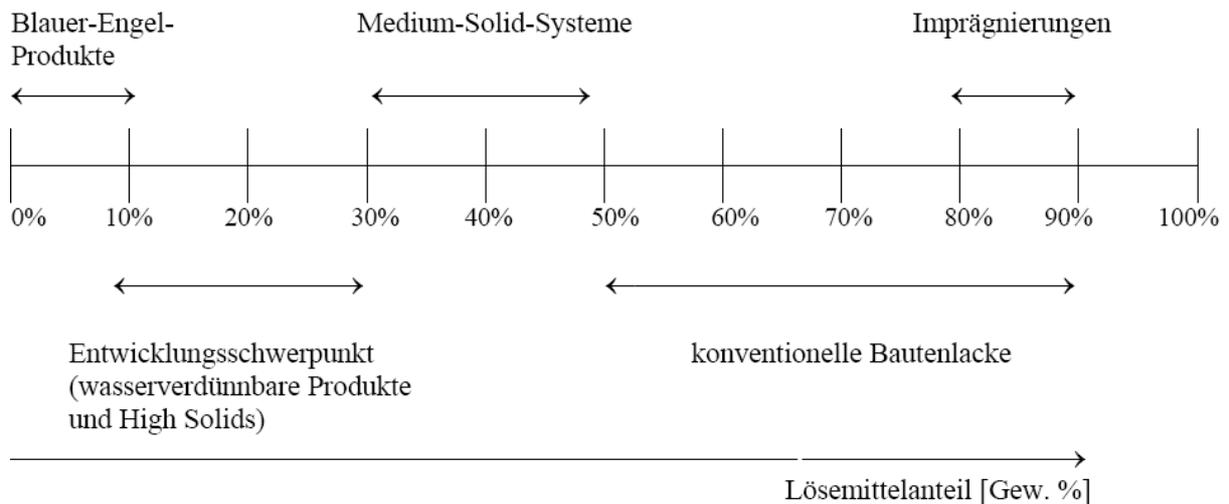


Abb.1: Lösemittelanteil verschiedener Lacksysteme

Wasserverdünnbare Harzsysteme können wegen zum Teil unzureichender anwendungstechnischer Eigenschaften nicht in allen Bereichen eingesetzt werden. Für verschiedene Anwendungen wird daher aus qualitativen Gründen, wie z.B. die Trocknung der Systeme, weiterhin auf lösemittelbasierende Systeme gesetzt, insbesondere im Korrosionsschutz, im Industrielack und im professionellen dekorativen Bereich. Problematisch zu sehen ist auch, dass aus heutiger Sachlage wieder verstärkt Lösemittel mit stärkeren Verdünnungseigenschaften (wie z.B. Aromaten) bevorzugt eingesetzt werden. Bei den wässrigen Bindemitteln stellen die Acrylatmonomere auch keine wirklich umweltfreundliche Alternative dar.

Betrachtet man die Umweltfreundlichkeit von wässrigen Systemen allgemein im Vergleich zu lösemittelhaltigen High-Solid-Systemen, so sollte man auch unbedingt berücksichtigen, dass bei wässrigen Systemen notwendigerweise (umweltschädliche) Biocide eingesetzt werden müssen. Zudem müssen die meisten Acrylatharze (und auch Polyurethanharze), bevor Sie in wässrige Dispersionen überführt werden, mit hohem Lösemittelaufwand hergestellt werden. Das Lösemittel wird nach Fertigung des Acrylatbasisharzes mit hohem Energieaufwand abdestilliert und muss entsorgt werden. Somit ist eine wässrige Acrylatdispersion im Gesamtprozess betrachtet ganz und gar nicht lösemittelfrei!

Deshalb soll im Rahmen dieses Projektes ein reaktiver Verdünner und ein entsprechendes High-Solid-Alkydsystem entwickelt werden, das bei gleichen anwendungstechnischen Eigenschaften wie herkömmliche lösemittelhaltige Systeme mit möglichst geringem Lösemittelanteil auskommt. Die entwickelten High-Solid-Harze und der Reaktivverdünner werden dabei im Gegensatz zu den wasserverdünnbaren Wettbewerbern zu einem großen Anteil aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen. Um eine kurzfristige Umsetzung des Projektes und eine schnelle Markteinführung zu gewährleisten, werden nachwachsende Rohstoffe, die gut verfügbar sind, bevorzugt untersucht.

3. Projektpartner

3.1 Hobum Oleochemicals



Hobum Oleochemicals GmbH
Seehafenstr. 2
21079 Hamburg

Rohstoffentwicklung und Projektkoordination

Die HOBUM Oleochemicals GmbH wurde 1959 als Harburger Fettchemie Brinckman & Mergell GmbH mit einem Stammkapital von TDM 2.000 gegründet. Als „kleine Schwester“ einer der größten Speiseölraffinerien Europas sollten mit der HOBUM neue Absatzwege für Pflanzenöle und -fettsäuren im technischen Sektor erschlossen werden. Bis heute ist das Unternehmen auf diesem Gebiet der innovationsorientierten Verarbeitung von nachwachsenden Rohstoffen zu sehr speziellen Grund- und Hilfsstoffen für die chemische Industrie tätig.

Alleiniger Gesellschafter sind die Harburger Oelwerke Brinckman & Mergell (GmbH & Co.) KG, die bereits 1896 gegründet wurden und bis heute als Familienholding fungieren. Die HOBUM Oleochemicals GmbH setzte 2007 EUR 14,85 Mio. um und beschäftigt z.Zt. 38 Mitarbeiter. Die Qualität und Leistungen der Firma unterliegen seit 1994 einem nach DIN EN ISO 9002 zertifizierten Qualitätsmanagement, das inzwischen durch die DIN EN ISO 9001:2000 abgelöst wurde. Im März 2003 wurde die HOBUM als Ökoprofit Hamburg Betrieb ausgezeichnet, eine Zertifizierung nach DIN EN ISO 14001 ist bis 2009 geplant.

Das Geschäftsmodell der HOBUM Oleochemicals GmbH besteht in der Derivatisierung von Pflanzenölen und -fettsäuren zu speziellen Rohstoffen für die chemische Industrie. Besondere Bedeutung kommt dabei dem CO₂-Kreislauf zu, der innerhalb des Wertschöpfungskreislaufes Landwirtschaft, Pflanzenöle, Derivatisierung, Anwendung, Verbrennung weitgehend neutral ist.

Die Kundenstruktur der Firma ist sehr heterogen. Hauptabnehmer sind klassisch die Bereiche Lacke, Farben sowie Coatings. Jüngere Anwendungsgebiete für die Oleochemie sind darüber hinaus auch Kleb- sowie Kunststoffe. Die Kundengröße variiert von kleinen, mittelständischen Lackfabriken bis hin zu multinationalen Großkonzernen.

Die besonderen Stärken der HOBUM Oleochemicals GmbH bestehen neben ihrem langjährigen Know-How in ihrem konsequenten, strategischen Fokus auf einen Nischenmarkt (Oleochemie) sowie ihrer Größe und Struktur. Durch diese mittelständische Struktur ist die HOBUM in der Lage, optimal auf individuelle Kundenwünsche einzugehen und gleichzeitig sehr flexibel auf Marktveränderungen zu reagieren. Dabei ist die Firma in unterschiedlichen Märkten positioniert und kann so Schwankungen in einzelnen Segmenten ausgleichen. Hinzu kommt, dass sie aufgrund ihrer multifunktionalen Anlage ohne längere Rüstzeiten Anpassungen im Produktionsmix vornehmen kann, um so einen hohen Auslastungsgrad zu erreichen.

Einen besonderen Schwerpunkt unserer Arbeit bilden Forschung und Entwicklung. Zehn Mitarbeiter arbeiten im Labor, vier von Ihnen sind promovierte Chemiker. Im Mittelpunkt unserer Wachstumsstrategie stehen daher auch Neuproduktentwicklungen, die wir in enger Abstimmung mit unseren Kunden vorantreiben. Innovationsansätze kommen dabei sowohl aus dem Markt (market-pull), als auch von uns selbst (technology-push).



3.2 ATCOAT

ATCOAT GmbH
Katharinenstr. 61
52353 Düren

Bindemittelentwicklung und Formulierung

Die ATCOAT GmbH entstand am 01.01.2009 durch Umbenennung der damaligen CWS Resins GmbH. Diese wurde am 16.11.1998 aus der Muttergesellschaft, der CWS Lackfabrik GmbH & Co. KG, ausgegliedert und bildet seitdem eine Organschaft mit dem im Jahre 1864 in Düsseldorf durch Conrad Wilhelm Schmidt als Farben- und Lackfabrik gegründeten Unternehmen. Die ATCOAT GmbH entwickelt und produziert Polyester für Pulverlacke, (modifizierte) Alkydharze, Alkydemulsionen flüssige Polyester und Polyurethane sowie Standöle.

Die ATCOAT GmbH ist eine selbständige Gesellschaft innerhalb der CWS Gruppe und beschäftigt z. Zt. 23 Mitarbeiter. Das Unternehmen kann sowohl ein zertifiziertes Qualitätsmanagement- als auch Umweltmanagementsystem vorweisen und ist zertifiziert nach ISO 9001, ISO 14001 und EMAS II. Letztere beide belegen das hohe Maß an Umweltbewusstsein, das im Unternehmen herrscht.

Das Unternehmen ist zum Einen Lieferant der CWS Powder Coatings GmbH innerhalb der CWS Gruppe, vermarktet aber zum Anderen in immer steigendem Maße ihre Kunstharz-Produkte auch außerhalb der CWS Gruppe an ausgewählte Kunden im In- und Ausland. Die Kundenstruktur umfasst dabei sowohl kleine, mittelständische Lackkunden als auch internationale Konzerne.

Die Stärken der ATCOAT GmbH liegen in der langjährigen Erfahrung im Bereich Kunstharz-Entwicklung und Produktion sowie der ständigen Verknüpfung von traditionellem Know-how und neuen Ideen. Das Unternehmen beschäftigt hochqualifizierte, engagierte Mitarbeiter und zeichnet sich durch eine hervorragende Zusammenarbeit zwischen Labor und Produktion aus, die ein schnelles Scale-up von Laborkochungen in die Produktion ermöglicht. Durch diese „kurzen Wege“ herrscht ein hohes Maß an Flexibilität; auf Kundenwünsche und Marktveränderungen kann somit schnell reagiert werden. So werden neben Standardprodukten auch in enger Abstimmung mit dem jeweiligen Kunden maßgeschneiderte Produkte entwickelt und gefertigt. Die gute technische Ausrüstung des Unternehmens sowohl im Labor als auch in der Produktion erlaubt sicheres und effektives Arbeiten.

3.3 Arbeitspakete der Projektpartner

Hobum Arbeitspakete

- HO 1: Festlegung genauer Anforderungsprofile an die Reaktivverdünner
- HO 2: Isomerisierung spezieller Fettsäuren, Herstellung einfacher Ester der verschiedenen trocknenden Öle und Fettsäuren zur Auswahl der Fettsäurekomponente, Vortests auf Trocknung und Oberfläche, Meilenstein: Auswahl Fettsäurekomponenten
- HO 3: Synthese der komplexen Typen durch Veresterung, Diels-Alder Reaktionen, Ringöffnung von Epoxidderivaten, Anbau von endständigen Doppelbindungen und radikalstabilisierender Molekülteile, Analyse und Kurztests der komplexen Typen, Auswertung der Ergebnisse, Auswahl der Reaktionspartner, Meilenstein: Reaktionspartner
- HO 4: Festlegung der weiteren Modifizierungen, Verknüpfung der besten Fettsäurekomponenten mit den besten Reaktionspartnern über den zuvor ermittelten Reaktionsweg, Synthese und Vortest der modifizierten Typen, Auswertung der Ergebnisse, Meilenstein: Auswahl der besten Typen
- HO 5: Reproduktion, Lieferung der besten Typen, Versuche zur sicheren Produzierbarkeit und Scale up

ATCOAT Arbeitspakete

- ATCOAT 1: Screening der Bindemittel/einfachen Ester, anwendungstechnische Ausprüfung
Definition der Anforderungsprofile an Reaktivverdünner/Bindemittel
- ATCOAT 2: Erste Laborkochungen, Analysen und anwendungstechnische Prüfungen
Meilenstein: Festlegung der Hauptkomponenten für die Harzherstellung
- ATCOAT 3: Auswertung der Ergebnisse, Festlegung der weiteren Vorgehensweise, Synthese weiterer Harze, Analyse und anwendungstechnische Prüfung
Meilenstein: Prozess zur Herstellung des Harzes weitestgehend entwickelt
- ATCOAT 4: Ausarbeitung einer Lackrezeptur, Kombinationsversuche, anwendungstechnische Ausprüfung verschiedener Kombinationen
Meilenstein: Festlegung einer Richtrezeptur; Ausschluss von komplett ungeeigneten Reaktivverdünnern
- ATCOAT 5: Optimierung des Harzes/ der Harze in Hinblick auf Kombination mit Reaktivverdünnern.
Meilenstein: Reproduzierbare Synthese eines geeigneten High-Solid-Harzes
- ATCOAT 6: Anwendungstechnische Ausprüfung, Festlegung bester Varianten, Prüfung beste Varianten hinsichtlich Abspaltprodukte
Meilenstein: Festlegung eines Systems, das zum Scale-up vorbereitet werden könnte

4. Ausgangssituation

Zur Reduzierung des VOC-Gehaltes muss der Festkörper der Anstrichstoffe erhöht werden, was nur durch Verwendung neuartiger Bindemittel mit deutlich reduzierter Viskosität möglich wird, um eine einwandfreie Verarbeitung zu gewährleisten. Zunächst wurde in der Branche eine Reduzierung der Bindemittelviskosität durch die Verringerung des Molekulargewichtes versucht. Daraus resultieren einige Oberflächendefekte, schlechtere Trocknungseigenschaften sowie geringere mechanische und chemische Beständigkeiten.

Eine alternative Route ist der Zusatz eines niedrigviskosen reaktiven Verdünners zu Standardharzen oder bereits niedrigviskosen modifizierten Alkydharzen. In diesem Projekt soll jedoch eine passende Kombination von Reaktivverdünner und High-Solid-Harz entwickelt werden. Bei High-Solid Systemen wird in einem Arbeitsgang eine größere Schichtdicke appliziert, so dass der reaktive Verdünner selber gute trocknende Eigenschaften bei hoher Funktionalität und niedriger Viskosität aufweisen muss. Gleichzeitig sollen die Viskosität, der Verlauf und die Härte sowie weitere anwendungstechnische Eigenschaften des Gesamtsystems nicht hinter den bisher üblichen Alkydsystemen zurück bleiben.

Aus eigener Erfahrung ist HOBUM bekannt, dass ein Reaktivverdünner, der nur eine große Anzahl an isolierten oder konjugierten Doppelbindungen enthält, in der Lackanwendung nicht zum gewünschten Erfolg führt. Vielmehr sollte das Molekül mehrere Stellen haben, an der eine CH-Bindung leicht unter Bildung eines Radikals gespalten werden kann. Dazu sollen in den Reaktivverdünner reaktive Gruppen eingeführt werden, die CH-Bindungen mit niedriger Bindungsdissoziationsenthalpie enthalten. Wichtig ist auch, dass diese reaktiven Gruppen das dann gebildete Radikal gut stabilisieren, damit durch die Anlagerung von molekularem Sauerstoff möglichst viele Hydroperoxide entstehen können. Diese stehen im Trocknungsprozess am Anfang der Radikalkettenreaktion. Es ist im Rahmen dieses Projektes auch zu klären, ob die Komponenten mit hoher Doppelbindungsdichte und diejenigen mit leichter Spaltbarkeit der CH-Bindung in einem Molekül sein müssen, oder ob auch eine Mischung zweier Moleküle funktionsfähig ist.

Es ist bekannt, dass die Trocknung von konjugierten Fettsäureestern besser ist als von Estern, die auf Isolenfettsäuren basieren. Konjugierte Fettsäuren kommen in natürlichen Ölen nur bei Holzöl im größeren Umfang vor. Dies ist kommerziell schwer und nur in stark schwankenden Qualitäten verfügbar. Für die Verwendung im Reaktivverdünner sollten zunächst Isomerisierungen von hoch ungesättigten Fettsäuren versucht werden.

Hierbei handelt es sich nicht um Standardfettsäuren für den Einsatz in normalen Alkydsystemen und Epoxyestern, sondern um höherwertige Produkte. Dabei sollen Konjuengehalte erzielt werden, die es so nicht in der Pflanze gibt. Dies kann z.B. durch Isomerisierung von Rizinenfettsäure und Fettsäuren von high Omega Leinöl, Drachenkopfl, Saffloröl, Calendulaöl und Fischöl geschehen. Selbstverständlich werden nur Öle ausgewählt, die ausreichend kommerziell zur Verfügung stehen, damit die Umsetzung zeitnah im Technikums- und später Produktionsmaßstab erfolgen kann. Die oben angesprochenen Öle sind bisher nicht dem Standardreaktionsprozess unterzogen worden.

Die konjugierten Fettsäuren haben den Vorteil, dass die Trocknung insgesamt schneller und unter Aufnahme von weniger Sauerstoff erfolgt, der nach der Antrocknung unter erschwerten Bedingungen in den Film hinein diffundieren muss. Im Vergleich zu Leinöl wird die Vergilbungsresistenz deutlich verbessert. Dabei können die Fettsäuren mit den besonders hohen Konjungehalten sowohl im Reaktivverdünner als auch im High Solid Alkydharz zum Einsatz kommen.

Trocknende Öle als reaktive Verdünner erreichen nicht die gewünschten anwendungstechnischen Eigenschaften z.B. hinsichtlich Trocknung, Vergilbung und Verträglichkeit. Im Rahmen dieses Projektes sollen neue spezielle Verbindungen entwickelt werden, die es ermöglichen, sehr gute Trocknung bei gleichzeitiger Vergilbungsstabilität zu erreichen. Als Basis für die Versuche dienen neben natürlichen Ölen auch unterschiedliche natürliche und nachträglich konjugierte Fettsäuren, welche mit funktionellen Komponenten wie z.B. Alkoholen, Säuren und Aldehyden modifiziert werden sollen.

Das Gesamtsystem bestehend aus konventionellen und/oder High-Solid Bindemitteln sowie dem Reaktivverdünner ist entscheidend für die weitere Formulierung von Lacken unter Einhaltung der gesetzlichen Anforderungen zur VOC Emission.

Zur gezielten Entwicklung dieser Bindemittelsysteme gehört auch, den erfolgenden oxidativen Abbau, der durch die im Film verbleibenden Trockenstoffe unter Einfluss von Luftsauerstoff verursacht wird und die dabei entstehenden Abbauprodukte zu untersuchen und zu bewerten. Dieser Abbau findet im Gegensatz zu Acrylatsystemen bei allen Alkydharzsystemen mehr oder weniger statt, welches zum typischen Alkydharzgeruch bei der Trocknung führt. Art und Menge der Abbauprodukte ist unterschiedlich. Die Emission von kurzkettigen giftigen Spaltprodukten muss genauso vermieden werden wie eine starke Geruchsbelästigung. Entsprechende Untersuchungen hierzu z.B. mittels Head-Space-Gaschromatographie, kombiniert mit Massenspektrometrie müssen durchgeführt werden.

Die einzelnen Vorgehensweisen und Ergebnisse sind unter den jeweiligen Arbeitspaketen abgehandelt.

5. Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete

5.1 HO 1: Anforderungsprofile festlegen

Reaktivverdünner:

Anknüpfend an die Erfahrungen des von HOBUM früher produzierten Reaktivverdünners wurden die Anforderungen an den/die Reaktivverdünner festgelegt:

- Kein VOC, deshalb C 18 Fettsäureumsetzungsprodukt, das nicht aus dem Film entweicht.
- Verträglichkeit mit langöligen, möglichst auch mit mittelöligen Alkydharzen muss gegeben sein.
- Spaltprodukte sollten möglichst wenig entstehen. Die Spaltprodukte sollten möglichst dieselben wie bei der normalen Alkydharztrocknung sein, auf alle Fälle aber nicht kritischer von der Kennzeichnung und Handhabung.
- Das Molekül sollte möglichst klein mit 3 bis 5 Vernetzungsstellen sein.
- Der Anteil an reaktiven Gruppen sollte pro Fettsäuremolekül 2-4 betragen.
- Die Farbe muss hell sein für den Einsatz in Weißlacken.

5.2 HO 2: Isomerisierung von speziellen Fettsäuren, Herstellung und Kurztests der Methylester

Ein Ziel dieses Arbeitspaketes war es eine spezielle Fettsäurekomponente herzustellen und diese ATCOAT in ausreichender Menge zur Verfügung zu stellen. Um die Trocknung von High-solid-Harzen zu verbessern, sollte ein gezielter Einbau von konjugierten Fettsäuren ausgetestet werden. Dabei bleibt die Öllänge und damit die Viskosität erhalten. Gleichzeitig bleibt auch der hohe Anteil von nachwachsenden Rohstoffen dadurch im Alkydharz erhalten. Der Einbau von konjugierten Fettsäuren verschlechtert im Gegensatz zu Fettsäuren mit hoher Jodzahl wie z.B. Leinöl nicht die Vergilbung des Systems. Konjugierten Standardfettsäuren sind für die High-Solid-Systeme nicht ausreichend, deshalb wurden in diesem ersten Arbeitspaket verschiedene besondere Fettsäuren isomerisiert.

Um vergleichbare Ergebnisse bei der Herstellung der High-Solid-Harze zu erhalten, wurden alle eingesetzten Pflanzenöle in Form von Fettsäuren auch im nicht isomerisierten Zustand an ATCOAT geschickt, d.h. einige der Öle wurden alkalisch gespalten, gewaschen und getrocknet. Im ersten Schritt wurde für eine reine Bewertung der Fettsäuren hinsichtlich Viskositätsentwicklung im Alkydharz und den ersten Trocknungseigenschaften von einer Destillation der Rohfettsäure abgesehen. Dieses Verfahren wurde für Drachenkopfl, Calendulaöl, HighOmega-Leinöl, Perillaöl, Hanföl und Hagebuttenöl angewendet. Die Fettsäuren wurden zusammen mit Vergleichsfettsäuren (verschiedene kommerzielle konjugierte Sonnenblumen- und Ricinenfettsäuren) an den Projektpartner geschickt.

Auf der Pilotanlage wurden mit einer hochungesättigten Leinfettsäure die Bedingungen ermittelt, bei denen ein hoher Umsatz der isolierten C 18:2 und C 18:3 Fettsäuren zu konjugierten Systemen stattfindet und gleichzeitig keine zu starke Polymerisation der

konjugierten Systeme auftritt. Die erzeugten Proben wurden mittels GC und GPC untersucht. Im GC wurden die einzelnen Fettsäuren ausgewertet, wobei auf eine Zuordnung der vielen Isomeren der C 18:3 Fettsäuren, die zwei konjugierte und eine isolierte Doppelbindung nach dem Prozess hatten, verzichtet wurde. Diese Peaks wurden zusammengefasst ausgewertet. Die Trennleistung der Säulen und die Vielzahl der entstehenden Isomeren führt auch dazu, dass einige Isomere bei der Isomerisierung von C18:3 in den normalen Bereich der konjugierten C 18:2 fallen. So wurde der Umsatz der Reaktion am Anteil der verbliebenen isolierten C18:2 und C 18:3 im Verhältnis zum Ausgangsprodukt ermittelt. Aus Calendula- und Holzöl wurde die Lage der konjugierten C 18:3 Fettsäuren im GC Spektrum ermittelt und die Anteile entsprechend ausgewiesen. Der Umsatz am Beispiel von Leinfettsäure beträgt ca. 87 % für C 18:2 und ca. 97 % für C 18:3. Beim Prozess gehen ca. 7% monomere Fettsäure durch Di- und Trimerisierung verloren. Abbildung 2 und 3: GC und GPC von konjugierter Leinfettsäure LV-11323.

Insgesamt konnte damit das bekannte Verfahren gut auf Öle mit einem hohen Anteil an C 18:3 überführt werden.

Das ermittelte Verfahren wurde dann auf die oben aufgeführten Öle und Fettsäuren angewendet. Alle Typen waren gut umsetzbar und führten auch hinsichtlich der Polymerisationsneigung zu guten Ergebnissen. Auf die Umsetzung von Walnuss und Traubenkernöl wurde zunächst verzichtet, da aufgrund der Fettsäurezusammensetzung Hanf- und Saffloröl als vielversprechender angesehen wurde. Die konjugierten Typen wurden ebenfalls ATCOAT zur Verfügung gestellt.

Aufgrund der ersten Versuchsergebnisse wurden weitere Mengen des Öls 1 und 2 isomerisiert und dem Projektpartner, sowie einem weiteren interessierten Partner zur Verfügung gestellt. Dazu wurden diese konjugierten Fettsäuren ohne Probleme auch destilliert. Für weitere Versuche wurden aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse zunächst die konjugierten Fettsäuren von Öl 2, Öl 3 und Öl 4 ausgewählt.

Im Verlaufe des Projektes stellte sich heraus, dass man die Trocknungswirkung eines Alkydharzes keinesfalls nur über die Jodzahl und den Konjuengehalt ermitteln kann und das insbesondere die Geruchsentwicklung bei der Trocknung zu erstaunlichen nicht über das Fettsäuremuster zu erklärenden Ergebnissen geführt hat.

Mit Partnern wurden deshalb bestimmte Fettsäuremischungen und Fettsäureschnitte ermittelt, die sowohl in unbehandelter als auch in isomerisierter Form ATCOAT zur Verfügung gestellt wurden. Eine dieser speziell modifizierten und isomerisierten Typen wurde weiter verfolgt. Sie wurde als Rohstoff bei verschiedenen Harz- und Reaktivverdünnersynthesen verwendet. Im Arbeitspaket HO 5 wurde diese Type mehrmals im Technikumsmaßstab reproduziert und später in die Produktion überführt. (siehe auch unter HO 5)

In den anwendungstechnischen Kurzprüfungen wurden zunächst verschiedene Methylester mit einem Lösemittel verdünnten High-Solidharz von ATCOAT verglichen. Dazu wurden die Produkte nur mit Sikkativ versetzt und nach 16 h 100 μ nass auf Glasplatten aufgetragen. Es wurde die Pendelhärteentwicklung betrachtet. Des Weiteren wurden die Trocknungseigenschaften im Vergleich durch Druckprüfungen angesehen. Bei jedem Aufziehen wurde jeweils das Standardharz mit Lösemittel verdünnt und Merginat RV 210 als Vergleich mit aufgezogen. Siehe dazu als Beispiel Tabelle 1. Sind die Trocknungseigenschaften schlechter als Merginat RV 210, wurde keine weitere Synthese durchgeführt.

Alle Methylester haben eine sehr gute Verdünnungswirkung. Sie führen aber auf nicht saugenden Untergründen zu einem Oberflächenkleber, reduzieren die Pendelhärte stark, und die Filme bleiben auch nach mehreren Tagen noch weich und zeigen damit nicht den gewünschten Pendelhärteanstieg (siehe Abbildung 4). Damit sind Methylester auch von hoch ungesättigten und gegebenenfalls konjugierten Fettsäuren nicht als Reaktivverdünner für maßhaltige Anstriche geeignet. Selbst eine Unterscheidung zur Auswahl der Fettsäurekomponente war auf diesem Weg nicht möglich und wurde über die Trocknung der Alkydharze vorgenommen. Die Bearbeitung von Methylestern wird in diesem Projekt nicht weiter verfolgt.

5.3 HO 3: Reaktionspartner, komplexe Typen

Wie bei den Anforderungen schon beschrieben, wird für die Reaktivverdünner ein Molekül benötigt, das eine höhere Funktionalität besitzt. Durch diese Eigenschaft kann es an mehreren Stellen reagieren. Aus diesem Grunde sind einfache Ester nicht geeignet, da sie wohl nur an der Fettsäureseite einmal mit dem Alkydharz reagieren und damit wie ein Kettenstopper bei der Radikalkettenreaktion fungieren. Sie haben deshalb stark weich machende Wirkung, welches sich auch aus der Pendelhärteentwicklung (siehe Abbildung 4) der Filme deutlich erkennen lässt. Selbst bei Fettsäureresten, die mehrere oder sogar mehrere und konjugierte Doppelbindungen enthalten scheint nur eine eindimensionale Reaktion stattzufinden. Umso wichtiger ist es, ein kleines Molekül zu synthetisieren, das an mehreren Stellen reagieren kann. Aus vorliegenden Erfahrungen werden möglichst ein bis mehrere Molekülteile benötigt, die in der Lage sind über eine schwache CH-Bindung nach Radikalspaltung Sauerstoff aufzunehmen oder den Zerfall von Peroxiden und Hydroperoxiden im Trocknungsprozess zu unterstützen. Das Arbeitspaket HO 3 war das umfangreichste und wurde auch bis zum Projektende ununterbrochen weiterverfolgt. Leider traten hier auch die meisten Probleme auf, so dass bisher keine zum RV 210 vergleichbare Lösung gefunden werden konnte. ATCOAT hat mit der speziellen Fettsäurekomponente einen ihrer gängigen Reaktivverdünner aber hinsichtlich der Trocknung erheblich verbessert.

Um möglicherweise die Effekte des Oberflächenklebers zu verbessern und aus geruchlichen Gründen wurde der Versuch, unternommen von einigen ausgewählten Fettsäuren Isopropyl- oder Butylester einzusetzen. Diese Ester wurden zum Teil auch als Vorstufen für weitere Umsetzungen benötigt. Unabhängig davon wurden sie auch anwendungstechnisch überprüft. Hierbei zeigte sich ebenfalls, dass ein einfacher Ester aufgrund der oben bei den Methylestern bereits angesprochenen Probleme nicht als Reaktivverdünner geeignet ist.

Um die Leistungsfähigkeit natürlicher Ressourcen in Form von Glycerinestern auszutesten, wurden auch vergleichende Trocknungsprüfungen mit Fischöl, Holzöl und Calendulaöl gemacht.

Als weiterer Ansatzpunkt sind epoxidierte Pflanzenölprodukte in das System eingemischt worden, in der Hoffnung, dass dadurch die die Radikalreaktion bei der Trocknung verbessert wird. Dazu wurde zunächst eine Verträglichkeitsprüfung mit dem Standardalkydharz (Altresal C94/70IP) sowie einem Mittelölalkydharz (Altresal SO 32/60X) und einem Kurzölalkydharz (Altresal F26/60X) durchgeführt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass keine Verträglichkeitsprobleme bei allen Alkydharztypen auftraten. Bei der anschließenden bereits bekannten Trocknungsprüfung in Klarlack zeigten aber auch diese Verbindungen durchweg eine weich machende Wirkung. Siehe Abb. 5 und Abb. 6 Härteentwicklung bei Mittelöl- und

Kurzölalkyldharz. In der gleichen Versuchsreihe wurden auch zwei acrylierte Fettsäureester mitgeprüft und führten ebenfalls nicht zu einer gewünschten Trocknungsbeschleunigung.

5.3.1 HO 3: Ringöffnungen

Es wurden zahlreiche Versuche im Bereich der Ringöffnung von oleochemischen und petrochemischen Epoxiden gemacht. Die Ringöffnungsreaktion hat den Vorteil, dass sie bei relativ niedrigen Temperaturen im Vergleich zu den Veresterungen abläuft, was sich positiv auf die Farbe und den Erhalt der hochkonjugierten Systeme auswirkt. Als Reaktionspartner wurden epoxidierte Pflanzenöle und Ester sowie Trimethylolpropantriglycidylester verwendet. Die Reaktanden waren sehr unterschiedlich und reichten von Chashew Nut Shell Liquid, Octadienol, Benzylalkohol über Crotonsäure, Undecensäure, Acrylsäure auch wieder zu den speziellen Fettsäuren.

Auch hier fand eine Bewertung der Reaktionsprodukte hinsichtlich Viskosität und Trocknungseigenschaften statt. Die Produkte wurden teilweise wegen des schlechten Geruchs, wie bei z.B. Octadienol und Crotonsäure, verworfen. Bei den Öl-Acrylaten war die Viskosität zu hoch und die Verträglichkeit nicht immer gegeben. Die acrylierten Fettsäureester hatten zwar ein gutes Verdünnungsverhalten zeigten bei der Trocknungsprüfung (s.o.) aber ebenfalls keine ausreichende Wirkung. Die acrylierten gemischten Typen, z.B. die Anlagerungsprodukte von konjugierten Fettsäuren und Acrylaten an TMP-Triglycidether, waren recht viel versprechend und brachten auch ganz gute Ergebnisse, konnten aber die Wirkung des Standards und des Vergleichsreaktivverdünners (RV 210) noch nicht erreichen. Mischungen mit Produkten mit hoher Jodzahl brachten nur eine Erhöhung der Viskosität, aber keine deutliche Verbesserung der Trocknung. Der Zusatz von petrochemischen Di- oder Triacrylaten zeigt eine deutliche Verbesserung, führt aber bei Lagerung zum Gelieren der Klarlackansätze. Außerdem ist der Geruch für ein lufttrocknendes Alkyldharzsystem inakzeptabel.

5.3.2 HO 3: Diels-Alder Reaktionen

Im Bereich Diels-Alder Reaktionen wurden nur wenige Versuche mit einem Anlagerungsprodukt von Maleinsäureanhydrid an konjugierte Safflorfettsäure gemacht. Diese dreiwertige Säure wurde mit reaktiven Alkoholen wie z.B. Octadienol umgesetzt. Das Produkt hatte einen unangenehmen Geruch und nur mäßige Trocknungseigenschaften. Da eine höhere Funktionalität besser über Veresterung erreicht werden konnte, wurden hier keine weiteren Versuche durchgeführt. Insbesondere ist die Aufreinigung nach der Diels-Alder-Reaktion, bei der nur die Fettsäureanteile mit zwei konjugierten Doppelbindungen reagieren, sehr aufwendig. Dies verteuert den Prozess und verringert die Ausbeute enorm.

5.3.3 HO 3: Veresterungen

Es wurden die Methylester und einige weitere Monoester wie Isopropylester von konjugierter Fettsäure, Typ A und B sowie der Butylester der CLA 80 (siehe oben) hergestellt. Da auch Benzylester eine relativ reaktive CH-Bindung haben, wurden Benzylester von reinen Fettsäuren sowie von verschiedenen konjugierten Fettsäuren synthetisiert. Die Benzylester sind relativ farbig und zersetzen sich zum Teil während der Synthese. Deshalb musste für die konjugierten Benzylester die Veresterung über Enzyme laufen. Die Reaktion war sehr zeitintensiv. Die enthaltenen Benzylester von konjugierten Fettsäuren brachten keine Trocknungsverbesserung, sondern zeigten ebenfalls die weich machenden Eigenschaften wie alle anderen Monoester auch. Ebenfalls wurden in einem anwendungstechnischen Vorschek epoxidierte Ester wie epoxidierter Leinmethylester und epoxidierter Rübisoocktylester mit einbezogen. Alle Monoester ergaben bei den Trocknungsversuchen nicht den gewünschten Pendelhärteanstieg.

Zur Nachstellung der Eigenschaften von Holz- und Calendulaöl wurden die Trimethylolpropanester von einigen konjugierten Fettsäuren und von Crotonsäure hergestellt. Zur Erhöhung der Vernetzungsdichte wurden verschiedene Pentaerythritester mit konjugierten Fettsäuren gekocht. Alle diese Tri- bis Tetraester zeigen bessere Trocknungseigenschaften als die Monoester, erzeugen aber im Klarlack eine höhere Viskosität und beschleunigen die Härteentwicklung nicht ausreichend. Dies führt zu dem Ergebnis, dass eine reine Erhöhung der Jodzahl im Gesamtsystem auch bei einem vierwertigen Pentaerythritester nicht zu einer Verbesserung der Trocknung führt.

Zur weiteren Erhöhung der Funktionalität wurden Veresterungen von Dipentaerythrit und Xylitol durchgeführt. Die Dipentaerythritester brachten schon eine recht gute Trocknung, sind aber in der Viskosität nicht niedrig genug. Bei der Veresterung von Xylitol mit konjugierten Fettsäuren traten einige Probleme auf. Die Produkte waren wegen Verkrackung stark gefärbt und eine vollständige Kondensation aller OH-Funktionen wurde trotz verschiedener Katalysatoren nicht erzielt. Hier reagierten nur die primären und ein Teil der sekundären OH-Funktionen. Bei zu scharfen Reaktionsbedingungen kam es zu einer teilweisen Polymerisation der Fettsäuren, beobachtbar als Viskositätsanstieg und ebenfalls sehr dunkler Farbe des Reaktionsgemisches.

Der Einfluß von endständigen Doppelbindungen auf die Reaktivität wurde überprüft durch den Einbau von 10-Undecensäure an Fettsäureester und mit Hilfe eines von der Uni Oldenburg freundlicherweise zur Verfügung gestellten 10-Undecensäuretriglycerid. Auch hier konnten keine deutlichen Verbesserungen hinsichtlich Trocknung erzielt werden.

5.4 HO 4: Synthese modifizierter Typen

In diesem Arbeitsbereich wurden die durch ATCOAT ausgewählten speziellen Fettsäurekomponenten mit den bereits ausgetesteten Verfahren aus HO 3 verknüpft. Da unter HO 3 leider keine ausreichenden Verbesserungen hinsichtlich Trocknung bei gleicher Viskosität erreicht werden konnte, konnten auch die speziellen Fettsäurekomponenten keine durchschlagende Verbesserung erzielen. Bei den Arbeitspaketen von ATCOAT ist ein Verdünnerharz aber mit den speziell modifizierten Fettsäurekomponenten verbessert worden. (Siehe dort)

5.5 HO 5: Reproduktion und Scale up

Die ausgewählten Fettsäuren wurden mehrfach isomerisiert und destilliert um weiteres Mustermaterial an ATCOAT für ausführlichere Ausprüfungen schicken zu können. Dabei wurden größere Mengen benötigt, die durch mehrere Einzelansätze erzielt wurden. Eine Reproduktion im Labor/Technikumsmaßstab war trotz unterschiedlicher Chargen Rohfettprodukt möglich. Auch in den anschließenden Ausprüfungen bei ATCOAT konnten mit unterschiedlichen Labormustern die gewünschten Effekte reproduziert werden.

Innerhalb der Projektlaufzeit wurde von ATCOAT Bedarf an der speziell modifizierten Fettsäurekomponente angemeldet, so dass bei HOBUM das Produkt in die Produktion überführt werden musste. Dazu sind viele Versuche zur Verträglichkeit mit den anderen HOBUM Produkten nötig gewesen. Eine detaillierte Produktionsreihenfolge einschließlich der entsprechenden Reinigungsverfahren ist vorher zum Teil im Labor erarbeitet worden. Bei der ersten Versuchproduktion sind die einzelnen Produktionsparameter ermittelt und vorläufig festgelegt worden. Eine analytische Prozessverfolgung wurde getestet und installiert. Die anschließend erfolgten Produktionsansätze lieferten Daten innerhalb der vorläufigen Produktspezifikation. Diese Ware wurde ATCOAT zur Verfügung gestellt und konnte dort ohne Probleme verarbeitet werden.

5.6 FAZIT Arbeitspakete HOBUM

Es konnte eine speziell modifizierte Fettsäurekomponente entwickelt werden, die in High-Solid-Harzen und im Reaktivverdünner von ATCOAT zu einer Verbesserung der Trocknung und des Geruchs bei der Trocknung führt. Aus den gesamten Versuchsergebnissen beider Projektpartner ist jedoch auch deutlich zu erkennen, dass die Trocknungseigenschaften eines Reaktivverdünners nicht nur über die Auswahl der bereits standardmäßig hoch konjugierten hoch ungesättigten Fettsäuren bestimmt werden. Vielmehr ist hier die Verknüpfung mit CH-reaktiven Gruppen entscheidend. Leider konnte im Projektzeitraum keine geeignete Substanz gefunden werden, die diese Eigenschaften hat oder es ist nicht gelungen diese Substanz entsprechend in das Molekül einzubauen. Viele Versuche sind aufgrund von Geruch, Farbe, Viskosität und Synthesicherheit gescheitert. Weitere Ideen sind vorhanden und werden je nach Möglichkeit fortgesetzt werden.

6 Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete ATCOAT

6.1 ATCOAT 1: Kombinationen Bindemittel und Reaktivverdünner

Um eine Basis für Entwicklungen festzulegen, wurden zu Beginn des Projektes zunächst bestehende Alkydharze ausgewählt und diese in Kombination mit vorhandenen Reaktivverdünnern getestet. Um den zur Zeit maximal besten Stand der Technik aufzuweisen, wurde bei der Auswahl des Alkydharzes darauf geachtet, dass dieses bereits eine hohe Qualität vorweist, d.h. z.B. sehr gute Trocknungseigenschaften zeigt. Die Wahl fiel auf unser Produkt Atresal C 94/70 IP, einem Langölalkyd, das neben einem schon relativ hohen Festkörper von 70 % eine sehr gute An- und Durchtrocknung, gute Verlaufseigenschaften und hervorragende Witterungsbeständigkeiten aufweist. Das Produkt wurde bzw. wird generell in Premium-Qualitäten im Deko-Bereich eingesetzt.

Das Alkydharz wurde mit Standölen und gängigen Reaktivverdünnern getestet. Diese wurden dem Harz in verschiedenen Anteilen zugemischt, mit Sikkativ versetzt und nach einem Tag hinsichtlich Trocknungseigenschaft und Härteentwicklung geprüft. Als Standöle wurden Leinölstandöl der unterschiedlichen Viskositäten, Ricinus-Leinöl-Standöl und Sojastandöl ausgewählt. Es zeigte sich, dass besonders bei Einsatz von Mengen > 2 % die meisten Reaktivverdünner einen negativen Effekt auf die Trocknungseigenschaften als auch auf die Härte des Films ausüben. Es werden Lacke erhalten, die auch noch nach Tagen klebrig sind bzw. die sehr weich bleiben. Standöle, die z.T. die Eigenschaften nicht zu stark negativ beeinflussen, zeigen jedoch keinen ausreichenden Verdünnungseffekt. Darüber hinaus tendiert besonders Leinöl-Standöl zur Vergilbung, was für qualitativ hochwertige Weißlacke inakzeptabel ist.

Mit Abstand die besten Resultate zeigte der von HOBUM entwickelte, aber aufgrund der Abspaltung von Acrolein nicht zugelassene Reaktivverdünner Merginat RV 210. Hier erzielt man gute Verdünnungseffekte und die Trocknung bleibt weiterhin gut.

Diese Ergebnisse wurden als Entwicklungsziel für neue Reaktivverdünner festgelegt. Zudem soll ein High-Solid-Alkydharz entwickelt werden, das gleich gute Eigenschaften wie Atresal C 94 aufweist, jedoch bei höherem Festkörper. Zudem soll es ohne negative Effekte mit dem neuen Reaktivverdünner verdünnbar sein, möglichst als 100 %iges System.

Basierend auf den bisherigen Erfahrungen von ATCOAT wurden zwei neue Reaktivverdünner synthetisiert. Diese wurden in dem Langölalkyd Atresal C 94/70 IP in verschiedenen Zugabemengen eingearbeitet und der Verdünnungseffekt, die Trocknung sowie die Härteentwicklung beobachtet. Die beiden Reaktivverdünner zeigen einen relativ guten Verdünnungseffekt und in Zugabemengen bis max. 5 % wird auch die Trocknung sowie die Härteentwicklung nicht zu sehr beeinflusst. Diese beiden Charakteristika wurden im direkten Vergleich mit dem Harz ohne Reaktivverdünner sowie mit dem Harz mit einem gängigen Reaktivverdünner betrachtet. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse:

Tab.2: Trocknungsversuche Harz/Reaktivverdünner-System

Harzsystem	Durchtrocknung, 125 µm, Drying Recorder, [h] nach	Pendelhärte (König) [s] nach			
		1 d	7 d	14 d	28 d
Harz ohne RV	2,4	20	25	32	54
Harz mit Standard-RV	4,2	16	17	17	17
Harz mit neuem RV3	2,7	22	29	29	43

Wie man erkennt, ist der neue Reaktivverdünner im Vergleich zu den gängigen Reaktivverdünnern schon deutlich besser. Jedoch wirken sich die neuen Reaktivverdünner bei Zugaben > 5 % auch mit einem weichmachenden Effekt auf die Lacke aus. Zugaben > 10 % können gar nicht mehr empfohlen werden. Hier ist sowohl die Trocknung der resultierenden Lack-Systeme als auch deren Härte absolut inakzeptabel.

Diese Ergebnisse haben aber gezeigt, dass der eingeschlagene Syntheseweg schon Verbesserungen brachte, so dass er die Basis bildet für zukünftige Synthesen mit neuen Rohstoffen von HOBUM.

6.2 ATCOAT 2: Einbau Fettsäuren von HOBUM und verschiedene Harzsynthesen

Erstes wichtiges Ziel von ATCOAT ist es jedoch, neue Rohstoffe herauszukristallisieren, die vielversprechend sind für ein optimales High-Solid-Harz, d.h. ein Harz mit hohem Festkörper, guten Verlaufseigenschaften, handhabbaren Viskositäten und trotzdem guten Trocknungseigenschaften.

Dazu wurden zunächst die von HOBUM hergestellten konjugierten Fettsäuren in eine Harz-Rezeptur eingebaut. Basis der Rezeptur ist eine normale Sonnenblumenfettsäure, die dann zu unterschiedlichen Gewichtsprozenten (5 %, 10 %, 15 %) ausgetauscht wurde gegen die entsprechende konjugierte Fettsäure. Es wurden verschiedene Faktoren beobachtet, gemessen und miteinander verglichen:

-Wie läuft die Harzsynthese ab, treten Schwierigkeiten wie Trübungen etc. auf? Wie ist die Reaktionszeit?

-Wie sieht die Endviskosität des Produktes aus?

-Wie sind die Trocknungseigenschaften der einzelnen Produkte?

-Wie entwickelt sich die Härte des Alkydharz-Trockner-Systems über einen Zeitraum von 28 Tagen?

Die zusammenfassenden Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 5 (Anhang) aufgelistet.

Bei den Syntheseprozessen der Harze konnten keine allzu großen Unterschiede festgestellt werden. Bzgl. der Endviskosität fällt deutlich Calendulaöl als Austausch-Rohstoff heraus, weil das Produkt eine hohe, nur noch schwer handhabbare Viskosität aufweist. Somit müsste viel mehr Lösemittel oder auch Reaktivverdünner aufgewendet werden, um verarbeitbare Systeme zu erhalten. Zudem weist das Harz mit Calendulaöl keine herausragenden Trocknungseigenschaften oder Härten auf, so dass weitere Testreihen mit diesem Rohstoff nicht sinnvoll erscheinen.

Relativ gute Ergebnisse zeigen die modifizierte Fettsäure MOD1, Drachenkopfol und MOD3. Die beiden Letzteren führen zu relativ niedrigviskosen Harzen, zeigen gute Härte, jedoch Schwächen bei der Trocknung. Zudem führt MOD3 zu unerwünschten Vergilbungen. Die besten Ergebnisse weisen die modifizierte Fettsäure MOD4, MOD5 und MOD6 auf. Gegenüber der reinen Sonnenblumenfettsäure führen sie zu Harzen mit besserer Trocknung und einer besseren Härteentwicklung. Es haben sich also vier Fettsäure-Typen herauskristallisiert, mit denen nun zukünftig neue High-Solid-Harzrezepturen entwickelt werden sollen. Bei den neuen Entwicklungen sollen auch Kombinationen dieser Fettsäuren getestet, sowie speziell angepasste Syntheseprozesse und Rezeptmodifikationen herausgearbeitet werden.

Da MOD1 und MOD6 zunächst in größerer Menge seitens Hobum zur Verfügung stand, wurden hiermit die meisten Synthesen durchgeführt.

Da die Langölalkyde die wichtigste Type für Deko-Paint-Lacke darstellen, wurde zunächst mit der Rezepturausarbeitung für solche Systeme begonnen. Durch Variation der Alkohole und Säuren wurden unterschiedliche Rezepturen getestet. Ebenso wurde mit den Prozessparametern, wie Aufheizkurve, Zugabezeitpunkt der Komponenten, Endtemperaturen und Katalysatoren experimentiert.

Es stellte sich heraus, dass die Zugabemengen von MOD1 und MOD6 in einer Rezeptur begrenzt sind. Bei zu hohen Anteilen resultierten einerseits zu hochviskose Harze, deren Festkörper dann bei handhabbarer Viskosität zu niedrig wird. Andererseits wurden die Reaktionen zum Teil unkontrollierbar, die Gelierung der Ansätze war die Folge. Durch Variation der Prozessparameter und geänderte Syntheseführung war es jedoch möglich, den Maximalwert noch um ca. 5 % nach oben zu setzen. Ebenso zeigte sich, dass die Gesamt Rezeptur auch einen starken Einfluß auf die Endigenschaften hat. Es wurden Rezepturen entwickelt, bei denen die Zugabe von MOD1 keinen positiven Effekt erzielte. Darüber hinaus konnte auch nicht klar bestimmt werden, ob MOD1 oder MOD6 die besseren Eigenschaften bringt. Bei manchen Rezepturen erwies sich MOD1 besser, bei anderen MOD6. Somit kann man folgern, dass jede Rezeptur individuell abgestimmt werden muss, auch mit Ihren Prozessparametern. Die besten Rezepturen wurden zur Überprüfung der Machbarkeit und Reproduzierbarkeit auf die Pilotcharge übertragen. Es mussten zwar kleine Anpassungen jeweils durchgeführt werden, jedoch konnten die Harze mit gleichen Endwerten wie im Labor reproduzierbar hergestellt werden.

In einem weiteren Schritt wurden nun auch Mittelölalkyde in Betracht gezogen. Diese werden im Deko-Bereich oft mit den Langölalkyden kombiniert, besonders auch für seidenmatte Lacke. Zudem stellen sie eine wichtige Bindemittelgruppe für Industrielacke dar.

Die ersten Versuche, die im Rahmen des Projektes durchgeführt werden konnten, führten nach vielen Misserfolgen immerhin zu einem Mittelöl-System mit 80 % Festkörper, das akzeptable aber noch nicht richtig gute Trocknungseigenschaften aufweist.

Als alleiniges Bindemittel für Deko-Lacke ist es noch nicht empfehlenswert, als Kombinationsharz wurde es in ersten Versuchen in Lacken getestet (siehe Kap. 5.4). Da bei Industrielacken oft Einbrennlacke formuliert werden, wurde das HS-Mittelöl auch in Kombination mit Cymel 303 getestet. Hier konnten bereits bessere Resultate erzielt werden, auch wenn die Härte noch verbessert werden sollte. Aufgrund der guten Ansatzpunkte wurde die Rezeptur in die Pilotcharge übertragen, um genügend Testmaterial für einen Industrielack-Kunden zu haben, der es in seinen ausgeklügelten Lackrezepturen testet. Ergebnisse liegen leider noch nicht vor.

6.3 ATCOAT 3: Verschiedene Harzsynthesen in Kombination mit Reaktivverdünnern

Da ein Komplettsystem Alkydharz-Reaktivverdünner entwickelt werden soll, wurde bereits früh damit begonnen, diese neu entwickelten Harze mit neuen Reaktivverdünnern, die von HOBUM zur Verfügung gestellt wurden, und den beiden neuen Reaktivverdünnern von ATCOAT zu testen. Neben Verträglichkeit und Verdünnungseffekt liegt dabei hauptsächlich das Augenmerk auf der Trocknung und der Härteentwicklung. Bei den Reaktivverdünnern von HOBUM handelt es sich um Methylester isomerisierter Fettsäuren. Es wurden 10 % der Verdünner zu dem Harzsystem gemischt, um Systeme mit VOC-tauglichem Festkörper zu erzielen. Die Verdünnungseffekte waren gut. Jedoch trockneten die Systeme sehr schlecht und waren oft auch noch nach Tagen sehr weich. Bei allen Systemen baute sich keine Härte während 28 Tage Trocknung auf.

Dagegen wiesen die beiden anderen Reaktivverdünner einen schon akzeptablen Härteverlauf auf, jedoch war auch hier die Trocknung bei den hohen Festkörpern noch nicht gut. Erst bei Mengen unter 10 % wurden akzeptable Trocknungszeiten erreicht.

Auf Basis der neuen Fettsäuren wurde dann nach dem Synthesekonzept der ersten Reaktivverdünner (RV) zwei weitere RV entwickelt (AL 1021 und AL 1022). Die beiden Reaktivverdünner wurden in eines der neu entwickelten Harzsysteme mit 90 % Festkörper eingearbeitet und im direkten Vergleich zu dem Reaktivverdünner RV3 (siehe Kapitel 5.1) als auch dem in der Lackindustrie gängigen Lösemittel Shellsol D 40, einem entaromatisiertem Testbenzin, untersucht. Die Verdünnungswirkung ist bei allen drei RV akzeptabel, wie folgende Tabelle zeigt:

Tab.3: Verdünnungsverhalten der Reaktivverdünner

Ausgangsviskosität des HS-Alkydharzes, 90 % in D 40: **10 Pas**

High-Solid-Alkydharz, 90 % +	Viskosität [Pas] bei Zugabe von 5 %	Viskosität [Pas] bei Zugabe von 10 %
Lösemittel D40	5,3	2,7
RV 3	7,4	5,7
AL 1021	8,4	6,6
AL 1022	7,8	5,5

Bei der Trocknung und Härteentwicklung erweisen sich AL 1021 und AL 1022 noch besser als RV3:

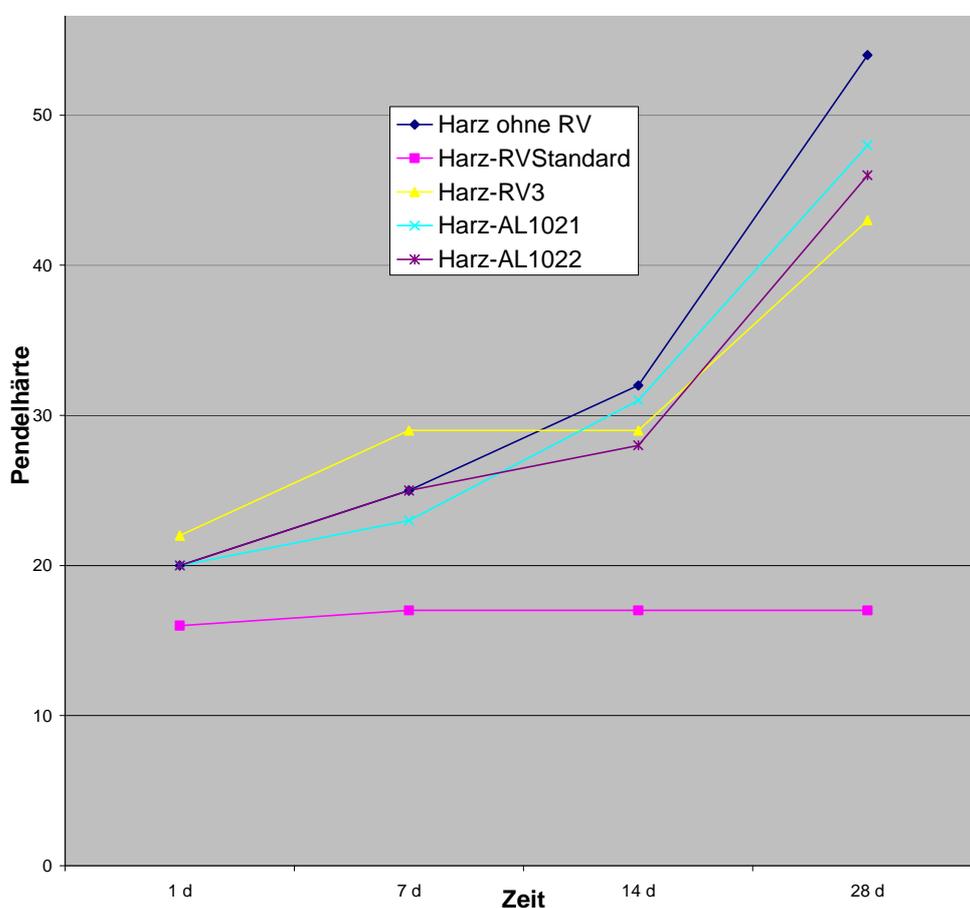


Abb.7: Einfluß der Reaktivverdünner auf die Pendelhärteentwicklung

Die beiden neuen Reaktivverdünner können zudem in Einsatzmengen bis zu 10 % gut eingesetzt werden, darüber hinaus machen sich negative Effekte auf Trocknungseigenschaft und Härte bemerkbar.

Aufgrund der guten Resultate war es nun auch wichtig zu prüfen, ob diese Reaktivverdünner auch reproduzierbar hergestellt werden können mit gleichbleibender Qualität. Hier wurden zunächst drei Laborkochungen hergestellt mit jeweils unterschiedlichen Chargen von den von Hobum gefertigten modifizierten Fettsäuren. Reproduzierungsversuche zeigen, dass der Syntheseprozess stabil abläuft und es nur zu geringen Schwankungen in den Endwerten kommt. Da es in einem Scale up mit größeren Mengen oft zu unerwarteten Schwierigkeiten kommen kann, wurde nun in einem weiteren Schritt die Übertragung auf die Pilotcharge (40 kg und danach 1000 kg) untersucht. Es zeigte sich, dass bei der Übertragung zu größeren Mengen kleine Änderungen an der Rezeptur durchgeführt werden mussten, um gleiche Endwerte zu erreichen. Insgesamt musste auch der Syntheseprozess neu angepasst werden um kontrollierbare Reaktionen zu erhalten. Mit den Erfahrungen aus den Laborkochungen konnten diese Optimierungen erfolgreich durchgeführt werden, so dass die Reaktivverdünner zukünftig auch problemlos als Großcharge gefahren werden können.

Leider ist es jedoch bisher nicht gelungen, diese Harze mit den neuen Reaktivverdünnern so zu kombinieren, dass ein 100 % -System mit handhabbarer Viskosität und guter Trocknung resultiert.

Der erzielte Festkörper bewegt sich zwischen 90-95 %, wobei das System mit 90 % Festkörper die bessere Trocknung aufweist und deshalb vorzuziehen ist.

6.4 Test im Lack

Die ersten Prüfungen der Harze und Reaktivverdünner erfolgten der Einfachheit halber immer im Klarlacksystem. Es ist jedoch unabdingbar, vielversprechende Harze/RV auch in Lacken zu testen, da Pigmente, Füllstoffe etc. enormen Einfluss auf die Eigenschaften haben können. Eine jeweilige Komplettprüfung aller Harze unter Variation der Lackparameter hätte aber den Rahmen des Projektes gesprengt.

Es sollte jedoch zumindest eine Richtformulierung für einen High-Solid-Lack entwickelt werden, mit dem die neu entwickelten High-Solid-Harze und RV auch zukünftig getestet werden können. Zudem sollte teilweise damit überprüft werden, ob die gefundenen Resultate im Klarlack auch im pigmentierten Lack bestätigt werden können.

Für die Langölalkydarze wurde folgende Richtformulierung entwickelt:

1) HS-Langölalkyd ¹⁾	290 g
2) Atrethix1/60 D6 ¹⁾	110 g
3) Disperbyk 108 ²⁾	4,5 g
4) Byk 066N ²⁾	6,0 g
5) O/S Ca 10 bas. ³⁾	4,5 g
6) RTC-90 ⁴⁾	300 g
7) D40 ⁵⁾	50 g
Dispergieren bis Kornfeinheit <40µm	
8) HS-Langölalkyd ¹⁾	100 g
9) Atresal LO07 ¹⁾	50 g
10) Byk 354 ²⁾	10 g
11) Borchers Dry 0411HS ³⁾	0,9 g
12) O/S Zr 18 ³⁾	4,5 g
13) SKINO 2 ³⁾	5,0 g
14) D40 (Zum Einstellen) ⁵⁾	47g

- 1) Produkte der Fa. ATCOAT
- 2) Produkte der Fa. Byk
- 3) Produkte der Fa. OMG Borchers
- 4) Produkte der Fa. Huntsman
- 5) Produkte der Fa. Exxon Mobil Corporation

Es ergaben sich dabei folgende Eigenschaften, wenn ein 85 %iges HS-Harz eingesetzt worden ist:

Viskosität	: ca. 1700 mPa·s (20 °C, Kegel-Platte)
Trocknung 100 µ naß	: 1,0 / 7,4 / 10,3 (nach 1d)
FK	: ~ 77,2 %
VOC-Gehalt	: 277,7 g/l
Dichte	: 1,218 g/cm ³

Es ist also möglich einen Lack herzustellen, der der Deko-Paint-Richtlinie Genüge tut und ausreichend gut trocknet.

Wurde nun versucht, den Festkörper deutlich anzuheben, indem das Lösemittel D 40 zu 50 % durch die Reaktivverdünner ausgetauscht worden ist, so verschlechterte sich die Trocknung zu sehr.

Es ist jedoch auch im pigmentierten Lack möglich bis zu 5 % des RV3 und bis ca 7% des AL 1021 bzw. AL 1022 einzusetzen.

Die Reaktivverdünner stellen also eine gute Möglichkeit dar, den VOC-Gehalt weiter zu senken.

Zur Abprüfung der neuen HS-Mittelölalkyde wurde eine Lackrezeptur für seidenmatte Lacke entwickelt, da dies ein großes Einsatzgebiet darstellt. Wie bereits im vorhergehenden Kapitel erwähnt, sind die HS-Mittelölalkyde dieses Projektes noch nicht so ausgereift, dass sie als alleiniges Bindemittel eingesetzt werden können. Deshalb wurden sie mit den neuen HS-Langölalkyden kombiniert.

Folgende Rezeptur wurde entwickelt:

HS-Langölalkyd	189,2
HS-Mittelalkyd	53,9
Atrethix HS 10/70 D6	97,0
Trockner Calcium 10%	7,5
Disperbyk-108¹⁾	5,4
RTC-90 (TiO₂)²⁾	334,0
Acematt OK-412³⁾	17,3
aliphthatic naphtha D60⁴⁾	71,9
Perlmühle bis Kornfeinheit kleiner 20µm	
Byk 307¹⁾	1,1
Mischtrockner Durham VX71⁵⁾	9,9
Methyethyketoxim	10,8
HS-Langölalkyd	139,3
RV3	32
(z.B.)aliphthatic naphtha D 40⁴⁾	30,7
	1000,0

- 1) Produkte der Fa. Byk
- 2) Produkte der Fa. Huntsman
- 3) Produkte der Fa. Degussa
- 4) Produkte der Fa. Exxon Mobil Corporation
- 5) Produkte der Fa. Elementis
- 6) Produkte der Fa. Hoesch

Es wurden z.B. folgende Eigenschaften erzielt:

Viskosität	: ca. 1775 mPa·s (20 °C, Kegel-Platte))
Trocknung 100 µ naß	: ca. 2h staubtrocken ca 4h klebfrei
FK	: ~ 80 %
VOC-Gehalt	: 253 g/l
Dichte	: 1,26 g/cm ³

Die Härteentwicklung des Systems ist jedoch noch verbesserungswürdig. Prinzipiell können aber Entwicklungsprodukte gut damit getestet und verglichen werden.

6.5 Sensorische Aspekte der Alkydharze

Alkydharze trocknen bzw. -chemisch korrekter- vernetzen bei Anwesenheit von Sauerstoff und katalysiert durch Metallsalze durch Autoxidation. Bei dieser oxidativen Verfilmung handelt es sich um eine radikalische Polymerisation, bei der es zu Konkurrenzreaktionen über die entstehenden Zwischenprodukte kommt. Es bilden sich niedrigmolekulare Spaltprodukte wie z.B. aliphatische Aldehyde und Carbonsäuren. Diese Abbauprodukte (z.B. Hexansäure) können zum Teil bereits in geringen Konzentrationen einen widerlichen Geruch ausströmen. Im Projekt war es nun auch ein Ziel, diese Geruchsbelästigung bei der Verfilmung der Alkydharze möglichst gering zu halten und möglicherweise Hinweise zu erhalten, welche Faktoren die Geruchsvermeidung positiv beeinflussen.

Die verschiedenen, neu entwickelten Harze und Reaktivverdünner wurden dazu einem Geruchstest unterzogen. Jeweils ca. 100 g des Materials wurde in eine 1 l-Dose gefüllt (so dass der Boden gut bedeckt war), mit dem Deckel fest verschlossen und bei Raumtemperatur gelagert. Nach 1 Woche wurde der Deckel geöffnet und drei Personen beurteilten unabhängig voneinander den Geruch (ohne zu wissen, welches Material in der Dose ist). So wurde das subjektive Empfinden berücksichtigt. Das Procedere wurde erneut nach drei Wochen Lagerung wiederholt.

Die Versuche wurden zunächst mit im Labor hergestellten Rohstoffen und Harzen getestet. Trotz unterschiedlicher Testpersonen waren die einzelnen Ergebnisse gut miteinander vergleichbar. Es zeigte sich, dass v.a. Mod6 positiv durch nahezu keine Geruchsentwicklung hervorstach.

Tab.4: Geruchsbewertung der neuen Systeme

Getestetes Material	Bewertung des Geruchs bei Trocknung
Mod1	Stechender Geruch
Mod2	Starker unangenehmer Geruch
Mod6	Kaum wahrnehmbarer, nicht unangenehmer Geruch
Mod5	Unterschwelliger, nicht unangenehmer Geruch
Mod4	Leicht muffiger Geruch
RV3	Kaum wahrnehmbarer, nicht unangenehmer Geruch
Al 1021	Schwach stechender Geruch

Nun musste geprüft werden, ob das Alkydharz MOD6 und der Reaktivverdünner RV3 diese positiven Resultate auch zeigen, wenn sie nicht im Labormaßstab sondern unter großtechnischen Bedingungen hergestellt werden. Dazu wurden sowohl bei Hobum die entsprechenden Rohstoffe als auch bei ATCOAT das Harz bzw. der Reaktivverdünner unter Produktionsbedingungen hergestellt und erneut dem Geruchstest unterzogen. Erfreulicherweise zeigten sich vergleichbare Ergebnisse zu den laborgefertigten Harzen.

Eine Analyse der gefundenen Ergebnisse brachten aber leider keine Rückschlüsse darauf, warum das Alkydharz Mod6 nur so geringe Geruchsentwicklung bei der Trocknung zeigt wohingegen z.B. Mod2 extrem geruchsintensiv war. Hier müssen weitere Untersuchungen folgen.

6.6 AUSBLICK ATCOAT

Leider ist es noch nicht gelungen, ein 100 %-Alkydsystem zu entwickeln, das ohne weitere Verdünnung als alleiniges Bindemittel für Deko-Lacke eingesetzt werden kann. Die Ergebnisse der Versuche weisen jedoch eine vielversprechende Tendenz auf. Durch Optimierung an den Rohstoffen seitens HOBUM und angepassten Modifikationen unserer Harzrezepturen sollte es möglich sein, noch weitere Verbesserungen der Alkydharz-Reaktivverdünner-Systeme zu erreichen.

Ein direkter Vergleich der Harzeigenschaften mit den Lackeigenschaften ist nicht immer 100%ig möglich. So können durch geschickte Lackrezeptierung noch Verbesserungen hinsichtlich Verlauf und Trocknung erzielt werden. Ebenso ist es möglich, dass ein sehr gut getestetes Harz im Lack Schwierigkeiten aufweist wie fehlende Pigmentbenetzung etc. Es konnten jedoch bereits erste Weiß-Lacke auf Basis der neuen Systeme entwickelt werden, die gute Resultate brachten. Eine Optimierung hinsichtlich Sikkativ-System etc. muss noch weiter verfolgt werden.

In diesem Projekt wurden mit großer Priorität Langölalkyd-Systeme betrachtet. Hier wurde eine gute Basis erzielt. Eine Ausarbeitung wirklich kommerziell vertreibbarer HS-Langölalkyde steht noch aus. Die Reaktivverdünner Al 1021 und AL 1022 sind kommerziell verfügbar, stehen aber bisher nur in den Testphasen bei den Kunden.

Erste Ergebnisse wurden auch im Bereich der High-Solid-Mittelölalkyde erzielt. Jedoch müssen hier noch nähere Untersuchungen durchgeführt und weitere Verbesserungen erzielt werden.

Die Erfahrungen, die man bei diesen beiden Systemen gewonnen hat, sollen dann in weiteren Schritten auch auf Kurzöl-Alkydharze übertragen werden. HS-Kurzölalkyde sind v.a. für den Bereich Industrielacke interessant.

Besonders interessant sind die gewonnen Erkenntnisse auch für das Thema „Kobaltfreie Trocknung“. Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass Sikkativ-Mischungen ohne Kobalt eine weitaus schlechtere (bis hin zu einer unzulänglichen) Vernetzung der Alkydsysteme bewirken mit zusätzlich geringerer Langzeitstabilität. Sollten Kobaltsalze (v.a. Kobaltoctoat) in Zukunft nicht mehr eingesetzt werden aufgrund der drohenden toxischen Einstufung, so könnten die neuen Rohstoffe und das Know How eine Basis bilden für reaktivere Systeme, die auch ohne Kobalt bzw. mit neuen Mechanismen vernetzen.

7 Ökobilanzielle Betrachtung

Betrachtet man die Umweltfreundlichkeit von lösemittelhaltigen High-Solid-Systemen allgemein im Vergleich zu wässrigen Acrylat-Systemen, so gibt es mehrere Faktoren zu berücksichtigen.

Rohstoffbasis

High-Solid-Alkyd:

zu großen Anteilen aus natürlichen, nachwachsenden Rohstoffen (Sonnenblumenöl etc.)

Wässriges Acrylat:

Hauptsächlich aus Erdöl-basierten Monomeren, die zudem als Monomer eine Gefährdung für den Anwender darstellen. Zudem sollte man auch unbedingt berücksichtigen, dass bei wässrigen Systemen notwendigerweise (umweltschädliche) Biocide eingesetzt werden müssen.

Herstellprozess

High-Solid-Alkyd:

lösemittelfrei, wird 100 %ig hergestellt und dann mit 10-15 % aromatenfreien Lösemitteln versetzt.

Wässriges Acrylat:

Die meisten Acrylatharze (und auch Polyurethanharze) müssen, bevor sie in wässrige Dispersionen überführt werden, mit hohem Lösemittelaufwand hergestellt werden. Das Lösemittel wird nach Fertigung des Acrylatbasisharzes mit hohem Energieaufwand abdestilliert und muss meist entsorgt werden. Somit ist eine wässrige Acrylatdispersion im Gesamtprozess betrachtet ganz und gar nicht lösemittelfrei.

Entsorgung

High-Solid-Alkyd:

Bei lösemittelhaltigen Systemen wird vom Endverbraucher automatisch sorgfältig gearbeitet und fachgerecht entsorgt.

Wässriges Acrylat:

Der Endverbraucher wäscht oft sorglos Pinsel etc. im Waschbecken aus, Neutralisationsmittel und Biocide gelangen ungehindert in die Kanalisation.

Ökobilanzieller Vergleich

Um nicht nur auf eigene Recherchen angewiesen zu sein, wurde die ifu Hamburg GmbH damit beauftragt einen ökobilanziellen Vergleich zur Herstellung von High-Solid-Alkydharzen mit einem wässrigem Acrylatharz durchzuführen. Um den Prozess überschaubar zu halten wurde dazu der cradle-to-gate Ansatz (Produktionsphase) zur Herstellung des Bindemittels gewählt. Deshalb sind die oben aufgeführten Punkte für den Einsatz dieser Bindemittel weiterhin zu berücksichtigen.

Bei der ökobilanziellen Studie wurden drei verschiedene Fettsäuren zur Fertigung der High-Solid-Alkyde berücksichtigt und mit dem Acrylatbinder verglichen. Für die Bewertung wurden zwei ökologische Bewertungsmethoden herangezogen. Zum einen das

Bewertungssystem CML und zum anderen der Ecoindicator 99. Zur weiteren ökologischen Relevanz wurde die Hierarchisierung des Umweltbundesamtes der einzelnen Wirkungskategorien benutzt. Außerdem wurden Allokationen nach Preis und nach Masse durchgeführt bei denen große Unterschiede hinsichtlich der Bewertung zu finden sind. Die Ergebnisse wurden mit anderen Studien aus der Literatur verglichen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass je nach fokussierter Wirkungskategorie HS-Alkyd oder Acrylat jeweils Vor- und Nachteile in den verschiedenen Wirkungskategorien aufweisen. Die Einzelheiten sind dem Abschlußbericht der ifu Hamburg GmbH in der Anlage zu entnehmen.

8 Anlagen

Tabelle 1: Trocknungsversuche/Reaktivverdünner

Abbildung 2: GC konjugierte Leinfettsäure

Abbildung 3: GPC konjugierte Leinfettsäure

Abbildung 4: Härteentwicklung der Methylester

Abbildung 5: Mittelöl Härteentwicklung (Altresal SO32)

Abbildung 6: Kurzöl Härteentwicklung (Altresal F26)

Tabelle 5: Trocknungsversuche Harzvarianten

Vortrag VILF Tagung 2009

Abschlussbericht ifu Hamburg GmbH: Ökobilanzieller Vergleich