



Ohne Nebenwirkungen: Glycidylether ade



EPOXIDVERDÜNNER // GLYCIDYLETHER GERATEN ZUNEHMEND UNTER REGULATORISCHEN DRUCK – IHRE EINSTUFUNG ALS CMR-STOFFE ZWINGT FORMULIERER ZUM UMDENKEN. BEI SORGFÄLTIGER AUSWAHL BIETEN EPOXIDIERTER FETTSÄUREESTER AUF PFLANZENÖLBASIS EINE KONKURRENZFÄHIGE ALTERNATIVE ZUM KLASSISCHEN VERDÜNNER. ABER NICHT JEDER ESTER ERFÜLLT DIE ANFORDERUNGEN GLEICHERMASSEN.

Marcel Butschle, Hobum Oleochemicals

Reaktivverdünner sind ein zentraler Bestandteil vieler Epoxidharzformulierungen. Sie senken die Viskosität, erleichtern die Verarbeitung und tragen zu einem gleichmäßigen Erscheinungsbild der Beschichtung bei. Besonders häufig kommen dabei Alkylglycidylether wie z. B. C12–C14-Glycidylether zum Einsatz.

Doch genau diese Substanzen geraten zunehmend unter regulatorischen Druck: C12–C14-Glycidylether wurde in der EU gemäß CLP-Verordnung als reproduktionstoxisch der Kategorie 1B (H360F) eingestuft. Bereits ab einer Einsatzkonzentration von 0,3 % muss das gesamte System als „reproduktionstoxisch“ gekennzeichnet werden – mit dem Signalwort Gefahr, dem Gesundheitsgefahr-Piktogramm (GHS 08) und dem Warnhinweis H360F: „Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen“. Auch andere Glycidylether, etwa Butandiol-diglycidylether oder Hexandiol-diglycidylether, wurden neu eingestuft [1].

Diese Neueinstufung führt dazu, dass bislang breit eingesetzte Formulierungen deutlich schärfer gekennzeichnet werden müssen, was ihre Akzeptanz im Markt spürbar einschränkt. Vor diesem Hintergrund rücken epoxidierte Fettsäureester auf Pflanzenölbasis in den Fokus. Sie gelten als kennzeichnungsarm (oft nur H317), basieren auf nachwachsenden Rohstoffen und verfügen dank ihrer Oxirangruppen grundsätzlich über das Potenzial, klassische Aktivverdünner in Epoxidharzsystemen zu ersetzen. In der Praxis zeigt sich jedoch, dass nicht jeder Ester die Anforderungen gleichermaßen erfüllt.

Die Struktur macht den Unterschied

Die strukturellen Merkmale von Aktivverdünnern beeinflussen maßgeblich deren Reaktivität und Verträglichkeit in Epoxidharzsystemen, insbesondere bei epoxidierten Fettsäureestern. Wie sich ihre Struktur vom klassischen C12–C14-Glycidylether unterscheidet, zeigt Abb. 1. Für die biobasierten Ester sind insbesondere zwei Parameter entscheidend: der Oxirangehalt, also die Anzahl der Oxirangruppen pro Molekül, sowie die Art des Alkoholrests, mit dem die Fettsäuren verestert wurden. Um den Einfluss dieser beiden Strukturmerkmale besser zu verstehen, wurden fünf unterschiedliche Aktivverdünner untersucht, darunter ein klassischer C12–C14-Glycidylether als Referenz sowie vier epoxidierte Fettsäureester pflanzlichen Ursprungs. Die Auswahl erfolgte gezielt, um ein möglichst breites Spektrum an Epoxidierungsgraden und Alkoholkomponenten abzudecken.

Tab. 1 // Übersicht über verwendete Verdünner

Bezeichnung	Oxirangehalt in %	Alkoholrest	Biobasierter Kohlenstoff in %
C12–C14	5,5	-	0*
FS1	4,8	Methyl-	95
FS2	6,4	Methyl-	95
FS3	5,1	Benzyl-, Isobutyl-	73
FS4	4,0	2-Ethylhexyl-	69

* Auch als 100 % biobasierte Variante verfügbar

FS1 = Mergisol ME 109, FS2 = Mergisol ME 308, FS3 = Mergisol EP 311, FS4 = Mergisol EPE

Eine Übersicht über die untersuchten Aktivverdünner findet sich in Tab. 1. Die Fettsäureester FS1 („Mergisol ME 109“) und FS2 („Mergisol ME 308“) sind Methylester. FS2 weist jedoch einen höheren Oxirangehalt auf, enthält somit mehr Oxirangruppen pro Molekül. Beide Produkte haben einen biobasierten Kohlenstoffanteil von 95 %.

FS3 („Mergisol EP 311“) ist eine Mischung aus Benzyl- und Isobutylestern. Der Oxirangehalt liegt in einem ähnlichen Bereich wie bei FS1. Aufgrund der aromatischen Struktur des Benzylesters wird eine verbesserte Verträglichkeit mit Epoxidharzen angenommen. Der biobasierte Kohlenstoffanteil ist mit 73 % niedriger als bei den Methylestern. Bei FS4 („Mergisol EPE“) handelt es sich um einen 2-Ethylhexylester. Mit einem Oxirangehalt von nur 4,0 % zeigt dieses Produkt den niedrigsten Wert im Vergleich und dürfte daher eine geringere Kompatibilität zu Epoxidharzen aufweisen. Als Referenz wurde ein handelsüblicher C12–C14-Glycidylether herangezogen.

Im ersten Schritt wurde die Verdünnerwirkung untersucht. Dazu wurde einem handelsüblichen Bisphenol-A/F-Flüssigharz (Mischungsverhältnis 3:1) schrittweise Verdünner zugesetzt (Abb. 2). Ziel war es, die Ausgangsviskosität von etwa 11.500 mPa·s auf rund 1.500 mPa·s zu senken, einem typischen Zielwert für Anwendungen im Baubereich.

Die Ergebnisse zeigen: Je stärker ein Aktivverdünner mit dem Bindemittel wechselwirkt, also je besser seine Verträglichkeit, desto schwächer fällt in der Regel die Verdünnerwirkung aus. Umgekehrt kann eine zu geringe Wechselwirkung zu einer Phasentrennung führen, was die Verdünnerwirkung ebenfalls beeinträchtigt. Es scheint also ein „Sweet Spot“ zu existieren, bei dem die Balance aus Wechselwirkung und Verdünnungsfähigkeit optimal ist.

Am deutlichsten wird dieser Zusammenhang beim Vergleich der beiden epoxidierten Methylester. FS1 und FS2 verfügen über den gleichen Alkoholrest (Methyl), unterscheiden sich jedoch im Oxirangehalt. Beide zeigen grundsätzlich eine gute Verdünnerwirkung. FS2 mit dem höheren Oxirangehalt interagiert jedoch stärker mit dem Harz, was zu

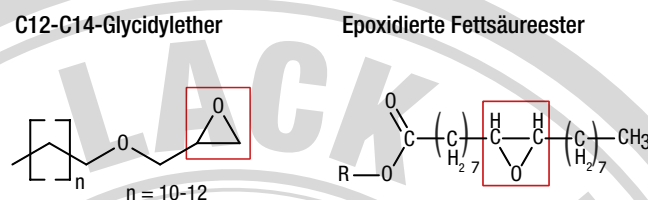


Abb. 1 // Strukturvergleich: Biobasierter Fettsäureester vs. klassischer Glycidylether.

Ergebnisse auf einen Blick

- Epoxidierte Fettsäuremethylester ersetzen CMR-klassifizierte Glycidylether ohne nennenswerte Leistungseinbußen.
- Vergleichbare Viskosität wird bei nur rund 2 % höherer Einsatzkonzentration gegenüber C12–C14-Glycidylether erreicht.
- Härte und Beständigkeit entsprechen trotz höherer Dosierung dem Niveau der Glycidylether-haltigen Referenz.

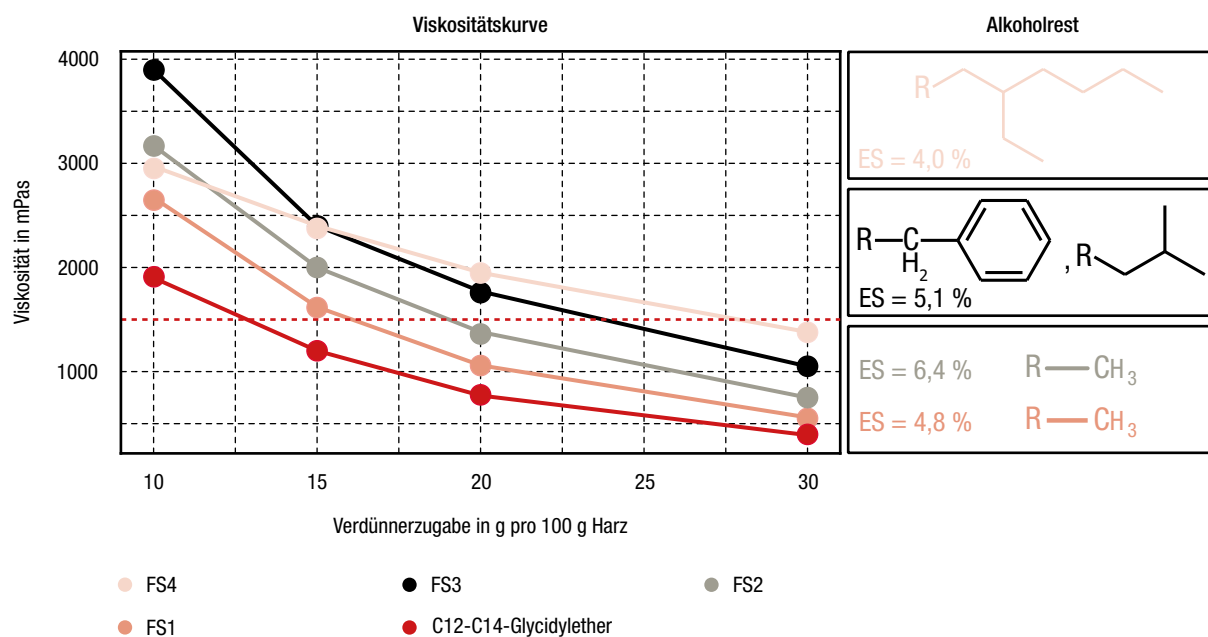


Abb. 2 // Einfluss von Oxirangehalt und Alkoholrest auf die Verdünnerwirkung; Zielviskosität bei 1.500 mPa·s (rote Linie).



Abb. 3 // Phasentrennung in der Mischung Bisphenol A/F-Harz mit 2-Ethylhexylester FS4 (25 %iq).

einer etwas geringeren Viskositätsreduktion führt. Für FS1 reicht eine Dosierung, die nur etwa 2 % über der des Referenz-Glycidylethers liegt, um die Zielviskosität von 1.500 mPa·s zu erreichen.

Der Benzyl-/Isobutylester FS3 weist einen ähnlichen Oxirangehalt wie der Methylester FS1 auf, zeigt jedoch eine deutlich geringere Verdünnernwirkung. Während bei FS1 etwa 15 % ausreichen, sind bei FS3 rund 22 % nötig, um die Zielviskosität zu erreichen. Diese Eigenschaft wird dem Einfluss des Alkoholrests zugeschrieben, insbesondere dem Benzylester. Die aromatische Struktur fördert die Wechselwirkung mit dem Epoxidharz und beeinträchtigt dadurch die Verdünnernwirkung.

Theoretisch müsste also der 2-Ethylhexylester FS4 mit dem niedrigsten Oxirangehalt und damit der geringsten Wechselwirkung die beste Verdünnernwirkung aufweisen. Tatsächlich zeigt sich hier ein ungewöhnliches Verhalten: Bei einer Zugabemenge von 10 % ist die Viskositätsreduktion vergleichbar mit der des Methylesters. Doch bei weiterer Dosierung flacht die Kurve stark ab – die Zielviskosität wird erst bei 27 % erreicht. Gleichzeitig ist die Verträglichkeit mit dem Epoxidharz stark eingeschränkt: Bereits in der Mischung zeigt sich eine deutliche Trübung, und nach kurzer Zeit treten Phasenseparationen auf (*Abb. 3*).

Wie reaktiv sind die alternativen Reaktivverdünner?

Epoxidierte Fettsäure-Methylester bieten die beste Balance aus Verdünnernwirkung und Verträglichkeit. Doch wie steht es um ihre Reaktivität? Im Unterschied zu konventionellen Glycidylethern, bei denen sich die Oxirangruppe endständig befindet, sind die Oxirangruppen bei epoxidierten Fettsäureestern in der Mitte der Molekülkette positioniert (*Abb. 1*). Dadurch sind sie sterisch gehindert und weniger reaktiv.

Dies lässt sich in einem einfachen Modellversuch nachvollziehen. Der Methylester FS1 und C12–C14-Glycidylether wurden bei Raumtemperatur jeweils stöchiometrisch mit einem schnelhärtenden Polyaminoamid-Addukt-Härter umgesetzt. Die Formulierungen enthielten kein Epoxidharz, es wurde lediglich die Reaktivität zwischen dem Verdünnern und dem Härter getestet. Da es sich bei beiden um monofunktionelle Verdünnern handelt, war keine vollständige Aushärtung zu erwarten – ein Viskositätsanstieg sollte jedoch messbar sein.

Dieser Viskositätsanstieg ist bei der Mischung mit C12-C14-Glycidylether auch sehr deutlich zu erkennen (*Abb. 4*). Im Gegensatz zur Mischung mit FS1 stieg die Viskosität von anfänglich ca. 50 mPa-s innerhalb weniger Tage auf knapp 20.000 mPa-s an. Bei FS1 hingegen zeigte sich kein messbarer Anstieg und daher kann unter diesen Bedingungen nicht von einer nennenswerten Reaktion zwischen epoxidiertem Methylester und EP-Härter ausgegangen werden. Ein

Blick in die Literatur zeigt, dass auch bei höheren Temperaturen nicht mit einer Reaktion zu rechnen ist, sofern es sich beim epoxidierten Ester nicht um einen Allylester handelt [2].

Doch diese geringe Reaktivität ist nicht nur ein Nachteil, sie bringt auch Vorteile mit sich. Zum einen sind gesundheitliche Aspekte zu nennen. Die weniger reaktive Epoxidstruktur ist vermutlich einer der Hauptgründe dafür, dass für epoxidierte Fettsäureester auch langfristig keine Einstufung als reproduktionstoxisch Kategorie 1B zu erwarten ist – im Gegensatz zu vielen Glycidylethern. Zum anderen verlängert sich die Verarbeitungszeit (Topfzeit).

Abb. 5 zeigt den Viskositätsverlauf nach Härterzugabe bei der Vernetzung mit einem Standard-Polyaminoamid-Addukt-Härter. In diesem Fall wurden die Proben wieder mit Epoxidharz (Bisphenol A/F) hergestellt. Die Verdünnermenge wurde dabei so eingestellt, dass eine Zielviskosität von 1.500 mPa·s erreicht wurde. Das bedeutete 22 % für FS3, 17,5 % für FS2, 15 % für FS1 und 12,5 % für den C12–C14-Glycidylether. Das Epoxidäquivalentgewicht (EEW) der Fettsäureester wurde beim Härterverhältnis nicht berücksichtigt, da – wie zuvor gezeigt – keine nennenswerte Reaktion mit dem Härter zu erwarten ist. Die rote Linie markiert die Verdoppelung der Anfangsviskosität, ein gängiger Referenzpunkt zur Bestimmung der Topfzeit.

Alle epoxidierten Ester ergaben einen ähnlichen Viskositätsverlauf, während der C12–C14-Glycidylether deutlich schneller reagierte. Die Topfzeit verlängerte sich im getesteten System dadurch um ca. 10 min von rund 35 auf 45 min.

Allerdings beeinflusst die geringe Reaktivität auch die Aushärtgeschwindigkeit. Wie Abb. 6 zeigt, liegt die Shore D-Härte der epoxidierten Ester nach einem Tag um 10 bis 25 Einheiten unterhalb der Referenz mit Glycidylether. Die Härtungsgeschwindigkeit scheint hauptsächlich von der Einsatzkonzentration beeinflusst.

Doch nicht nur Weichmacher

Eine Reaktion der mittelständigen Oxirangruppen mit dem Härter findet im getesteten System nicht statt. Zwar verlängert sich dadurch die Topfzeit, jedoch auch die Aushärtung. Trotz dieser geringeren Reaktivität ist die weichmachende Wirkung der epoxidierten Fettsäureester im Vergleich zum C12–C14-Glycidylether nur begrenzt.

Nach sieben Tagen erreichten alle Formulierungen nahezu identische Shore D-Endhärten, trotz der teilweise höheren Verdünnermengen (Abb. 6). Auch hinsichtlich der Chemikalienbeständigkeit – exemplarisch untersucht am Vergleich zwischen FS1 und dem C12–C14-Glycidylether – zeigten sich keine großen Unterschiede (Abb. 7). Eine Migration zur Oberfläche wurde lediglich beim 2-Ethylhexylester FS4 beobachtet, der jedoch insgesamt eine deutliche Unverträglichkeit mit dem System aufwies.

Des Weiteren zeigt Abb. 8 den Verlauf der Shore D-Härte in Abhängigkeit der Verdünnerkonzentration für FS1 und den C12–C14-Glycidylether. Bis zu einer Zugabemenge von 15 % verlaufen beide Kurven nahezu identisch ohne signifikanten Härteverlust. Erst ab Konzentrationen über 20 % ist ein leichter Rückgang der Endhärte zu beobachten. Wie aber Abb. 2 zeigt, sind bereits etwa 15 % epoxidierter Fettsäure-Methylester ausreichend, um die Viskosität eines Standard-Bisphenol-A/F-Harzes auf 1.500 mPa·s einzustellen, ein für Fußbodenbeschichtungen üblicher Zielwert.

Eine echte Alternative

Epoxidierte Fettsäureester auf Basis von Pflanzenölen sind biobasiert, weniger gesundheitsschädlich und bieten in vielen Punkten vergleichbare Eigenschaften zu herkömmlichen C12–C14-Glycidylethern, zumindest in Anwendungen wie Fußbodenbeschichtungen. Besonders epoxidierte Fettsäure-Methylester zeigen hier eine überzeugende Kombination aus Verdünnwirkung, Verträglichkeit und mechanischer Beständigkeit. Zudem konnte keine Migration beobachtet werden.

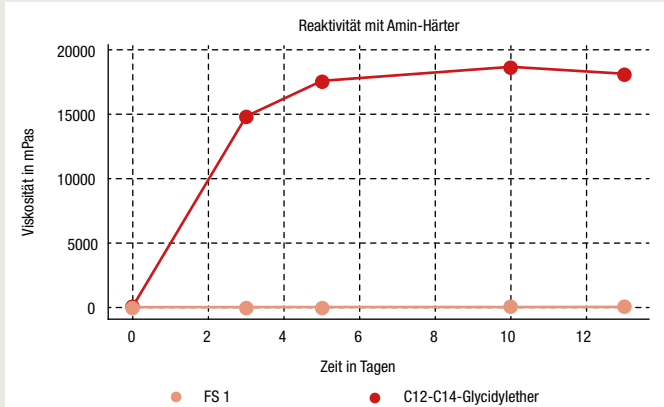


Abb. 4 // Viskositätsentwicklung bei isolierter Reaktion von Verdünnern und Härter bei Raumtemperatur.

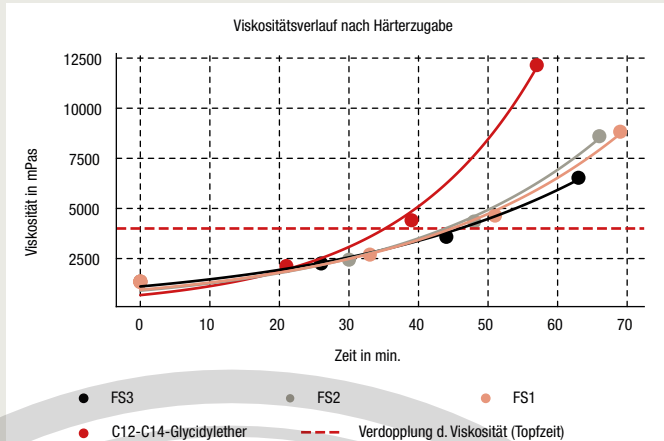


Abb. 5 // Einfluss der Reaktivität der Verdünnern auf die Verarbeitungszeit (Topfzeit).

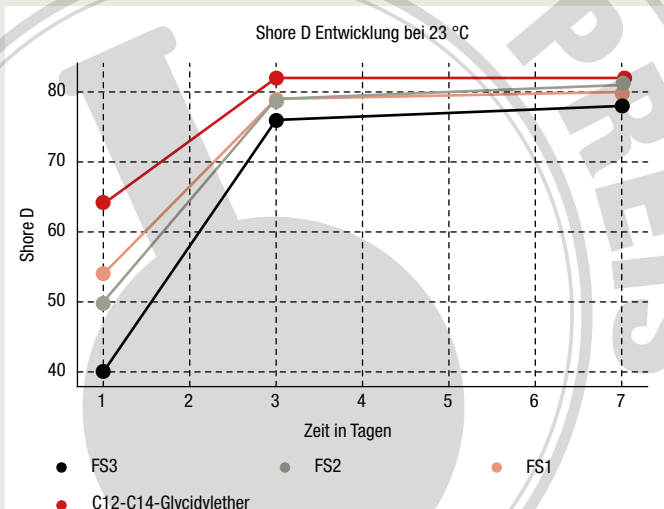
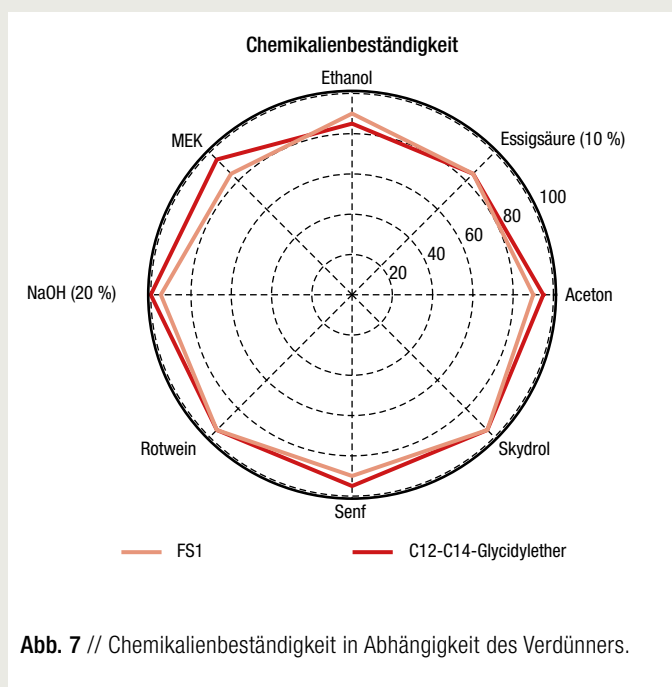


Abb. 6 // Shore D-Härteentwicklung innerhalb von sieben Tagen bei Raumtemperatur.



Im direkten Vergleich zeigten sich nur geringfügige Nachteile. Im untersuchten System war die Reaktivität geringer und die untersuchten Ester neigten bei niedrigen Temperaturen (ca. 10 °C) verstärkt zur Kristallisation – ein Effekt, der jedoch reversibel ist. Das Produkt kann ohne Qualitätsverlust erneut aufgeschmolzen werden. Im fertigen Lacksystem tritt dieser Effekt zudem nicht mehr auf, vergleichbar mit der bekannten Kristallisation von Bisphenol-A-Harzen, die durch Zugabe von Bisphenol-F-Harzen technisch gelöst wird.

Ein weiterer Aspekt betrifft die Verträglichkeit mit bestimmten Epoxid-Härtern. Hier zeigten vor allem die Methylester in Einzelfällen Unverträglichkeiten, während z. B. der Benzyl-/Isobutylester FS3 deutlich stabiler war. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Wechselwirkung zwischen Verdünnerstruktur und Härtersystem eine Rolle spielt. Dieser Punkt wird aktuell weiter untersucht.

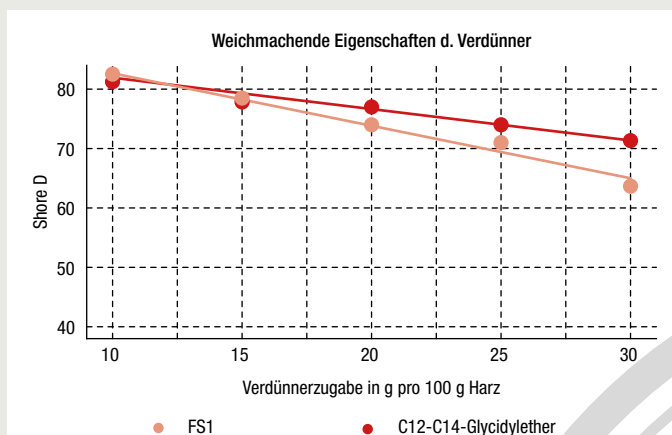
Zumindest für den baunahen Einsatzbereich lässt sich klar feststellen: Epoxidierte Fettsäureester sind eine ernstzunehmende, nachhaltige Alternative zu herkömmlichen Reaktivverdünnern, ohne gefährliche Nebenwirkungen.

Kontakt // mbutschle@hobum.de

Literatur

[1] Epoxy Europe, Draft Statement Letter Concerning Reclassification of Reactive Diluents (EC 271-846-8), Epoxy Europe, April 2024 [Online]. Verfügbar unter: <https://www.epoxy-europe.eu/wp-content/uploads/2024/04/Statement-letter-concerning-reclassification-of-reactive-diluents-short-EC271-846-8.pdf>

[2] Wang, R., Schuman, T. P., Vegetable oil-derived epoxy monomers and polymer blends: A comparative study with review, Express Polym. Lett., 2013, 7/3, 272–292; doi: 10.3144/expresspolymlett.2013.25



MARCEL BUTSCHLE

Jahrgang 1994, absolvierte zunächst eine Ausbildung als Lacklaborant bei Freilacke und studierte anschließend Chemieingenieurwesen an der Hochschule Esslingen. Nach

seiner Masterarbeit promovierte er an der Technischen Universität Dänemarks (DTU) im Bereich nachhaltiger Antifouling-Beschichtungen. Seit Januar 2024 beschäftigt er sich bei HOBUM Oleochemicals mit der Anwendung pflanzenöl-basierter Rohstoffe, insbesondere für die Farben- und Lackindustrie.



FRAGEN SIE DIE KI!

360°-RECHERCHE MIT DEM KI-CHATBOT

Welcher Typ des epoxidierten Fettsäureesters zeigte in der Untersuchung die beste Balance aus Verdünnerwirkung und Verträglichkeit?



www.farbeundlack.de/360