

Aktenzeichen: 25024-21/2

## Abschlussbericht

*Erforschung und Synthese neuartiger, umweltfreundlicher Polymere zwecks Einsatz in innovativen, gesundheitlich unbedenklichen RTV-1K- und 2K-Formulierungen, die für die Reparatur, Versiegelung und Veredelung von Holz aller Art eingesetzt werden und einen besonderen Langzeitschutz garantieren sollen.*

08.07.08 Dr. Sven Uwe Keimling

## Inhalt

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Verzeichnis von Bildern, Grafiken und Tabellen.....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>2</b> | <b>Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen .....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>3</b> | <b>Zusammenfassung .....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>4</b> | <b>Einleitung .....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>5</b> | <b>Hauptteil .....</b>  | <b>7</b>  |
| 5.1      | Rohstoffe:.....   | 7         |
| 5.2      | Auswahl und Beschaffung der analytischen Prüfgeräte: .....  | 7         |
| 5.3      | Planung und Auswahl geeigneter Aggregate für Labor- und<br>Technikumssynthese:.....   | 7         |
| 5.4      | Polymerentwicklung und -synthese im Labor:.....   | 7         |
| 5.5      | Upscaling: .....  | 12        |
| 5.6      | Orientierende Formulierung der Polymere zum feuchtigkeits-<br>härtenden 1K-System und anwendungstechnische<br>Untersuchungen: ..... | 13        |
|          | Thixotropierhilfsmittel .....   | 14        |
|          | Additive zum Polymerschutz .....  | 14        |
|          | Dispergierhilfsmittel.....  | 14        |
|          | Haftvermittler .....  | 14        |
| 5.7      | Prüfserien:.....  | 15        |
|          | Holzreparatursysteme .....  | 15        |
| <b>6</b> | <b>Externe Prüfung .....</b>  | <b>17</b> |
| 6.1      | Endanwender:.....   | 17        |
| <b>7</b> | <b>Energie- und Ökoaspekte .....</b>  | <b>18</b> |
| <b>8</b> | <b>Fazit .....</b>  | <b>18</b> |

## 1 Verzeichnis von Bildern, Grafiken und Tabellen

|         |                                  |
|---------|----------------------------------|
| Abb. 1: | IR-Spektrum Polymer ST 61        |
| Abb. 2: | GPC-Analyse Polymer ST 61        |
| Abb. 3: | IR-Spektrum Polymer ST XP 2/1197 |
| Abb. 4: | IR-Spektrum Polymer ST XP 2/1228 |

|            |  |
|------------|--|
| Tabelle 1: | Formulierungen zur Shore-Härtebestimmung       |
| Tabelle 2: | Shore-Härte nach 7 Tagen                       |
| Tabelle 3: | Eigenschaften des Holzreparatursystems         |
| Tabelle 4: | Schrumpfung bei geändertem Mischungsverhältnis |

## 2 Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

|        |   |
|--------|---|
| 1-K:   | einkomponentig  |
| 2-K:   | zweikomponentig   |
| AWT:   | Anwendungstechnik   |
| DIN:   | Deutsche Industrienorm  |
| GC:    | Gaschromatographie  |
| GPC:   | Gel-Permeationschromatographie                                    |
| IR:    | Infrarot  |
| NIR:   | Nah-Infrarot  |
| RTV:   | raumtemperatur-vernetzend ( <i>room temperature vulcanizing</i> ) |
| RTV-1: | raumtemperatur-vernetzend, einkomponentig                         |
| RTV-2: | raumtemperatur-vernetzend, zweikomponentig                        |
| SPUR:  | silylierte PUR (Polyurethane), auch                               |
| STP:   | silanterminierte Polymere/Polyurethane                            |

## 3 Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Untersuchung durchgeführten Arbeiten dienten primär der Entwicklung und Erprobung eines innovativen zweikomponentigen Holz-Reparatursystems. Holzreparatursysteme dienen der Erhaltung und Instandsetzung gealterter Konstruktionen (z.B. Fensterrahmen, Gebälk) und tragen zur Schonung von Ressourcen bei.

Die für diese Anwendung derzeit marktüblichen Produkte sind zumeist Gefahrstoffe nach der Chemikalienverordnung, d.h. sind entsprechend ihrer gefahrauslösenden Komponente zu kennzeichnen. Je nach der zugrunde liegenden Chemie (Epoxidharze, aminische Härter, Isocyanatpräpolymere) können diese Systeme als ätzend (C), reizend oder gesundheitsschädlich (Xi o. Xn), umweltgefährlich (N), etc. eingestuft sein. Primäres Ziel des Projektes war es, auf Basis innovativer Polymere als Rohstoffe für solche Systeme, diese Kennzeichnung zu vermeiden und ein toxikologisch und ökotoxikologisch vorteilhaftes Produkt zu ermöglichen.

Das Primärziel des durchgeführten Projektes kann als erreicht betrachtet werden, jedoch sind bis zur Marktreife eines fertigen Produktes noch weitere Optimierungsarbeiten zu leisten.

## 4 Einleitung

Zur Reparatur von schadhafte (d.h. mechanisch oder durch Fäulnis oder Pilzbefall angegriffenen) hölzernen Bauteilen sind verschiedene polymere Reparaturmassen auf dem Markt. Üblicherweise nach spanabhebender Vorbehandlung der Holzbauteile werden diese Massen manuell aufgetragen, in die gewünschte Form gebracht und nach Aushärtung nachbehandelt. Die Nachbehandlung umfasst üblicherweise einen Egalisierungsschritt z.B. durch Hobeln, Schleifen o.ä., und ggf. eine Beschichtung mit einem geeigneten Anstrich.

Die heute verfügbaren Reparaturmassen basieren üblicherweise auf gesundheitsschädlichen Epoxydharzen (A-Komponente), unangenehm riechenden bzw. ätzenden/reizenden oder zum Teil toxischen Aminen (B-Komponente / Katalysatoren) oder auch kurzkettigen Polyurethanen, die häufig Anteile giftiger Isocyanate aufweisen bzw. rheologisch mangelhaft, d.h. schwierig zu verarbeiten sind.

Stand der heutigen Technik ist, dass eine epoxidhaltige Paste (Komponente A) mit einer zweiten, meist aminhaltigen B-Komponente mittels eines Spachtels innig verrieben wird, so dass während bzw. nach Modellierung der Reparaturstellen im Holz die Aushärtung beginnt.

Komponente B enthält heute zumeist unterschiedliche Anteile an giftigen Aminen als Katalysator(en) und/ oder Crosslinker.

Die Komponente A wird heute von marktbekanntem Herstellern mit dem Gefahrensymbol gesundheitsschädlich oder reizend, Komponente B zumeist als ätzend, allergisierend, fischgiftig klassifiziert.

Ein Beispiel für kennzeichnungspflichtige Epoxy-Produkte sind die Aidol-Epoxy-Massen der Firma Remmers.

Die Verarbeitung erfordert daher angemessene persönliche Schutzmassnahmen (Aufgrund der beschriebenen Gesundheits- und Umweltgefährdung empfehlen die Hersteller, bei der Verarbeitung der Komponenten Schutzkleidung, Sicherheitshandschuhe, Schutzbrille sowie Mundschutz zu tragen und eine dieser Substanzklasse angemessene Sorgfalt in der Verarbeitung). Diese Systeme sind daher primär für den professionellen Sektor geeignet. Ein Überstreichen solcher Massen erfordert üblicherweise die Verwendung eines Primers und macht damit einen weiteren Arbeitsschritt und den Einsatz zusätzlicher, meist lösungsmittelhaltiger Produkte erforderlich.

Aufgrund dieser Widrigkeiten finden solche Reparatursysteme bislang nur zögerlichen Anklang am Markt. Schadhafte Teile werden daher bislang oft komplett ausgetauscht, was einen beträchtlichen und vermeidbaren Aufwand natürlicher und wirtschaftlicher Ressourcen nach sich zieht.

Zielsetzung:

Hauptanlass des Innovationsvorhabens war daher, zukünftig umweltverträgliche und vollständig kennzeichnungsfreie Produkte (Formulierungen) für die Holzreparatur, Bearbeitung und auch Veredlung zu erforschen und zu entwickeln, die zudem eine lange Schutzfunktion für das zu behandelnde Holz garantieren sollen.

Die zu erforschenden und zu synthetisierenden Polymere sollten anders als alle heute im Markt bekannten 2-K-Systeme nicht aus gesundheitsschädlichen Epoxydharzen, Aminen etc. (s.o.) bestehen, sondern aus kennzeichnungsfreien, umweltfreundlichen, vernetzbaren Polymeren (Elastomeren), die idealerweise lediglich unter Wasserzugabe bereits transparent oder transluzent vernetzen (visuell ähnlich natürlichen Harz-"Gallen")

und nach einer definierten Zeit vollständig durchhärten („umweltverträgliches RTV-2-System“).

Eine gute Überstreichbarkeit des zu entwickelnden Produktes mit Lacken aller Art sollte bereits bei der Polymersyntheseplanung berücksichtigt werden.

Besonders vorteilhaft erschienen in diesem Zusammenhang modifizierte Polyether bzw. Polyurethane, die eine hohe mechanische Festigkeit mit bemerkenswerte Elastizität, also hoher Bruchdehnung, verbinden können. Da ein reines Polyurethan-Präpolymer aufgrund seines Gehaltes an freien NCO- (Isocyanat-) Gruppen jedoch wie oben beschrieben kennzeichnungspflichtig ist, war es nahe liegend, das Polymer chemisch so zu modifizieren, dass einerseits ein kennzeichnungsfreies, aber immer noch reaktives Produkt resultiert.

Dies konnte realisiert werden, indem wir keine NCO-terminierten Polymere verwendeten, sondern einen bestehenden Polyether-*backbone* mit einer Silanterminierung ausstatteten. Die Kettenenden (Alkoxysilane) sind in der Lage, über einen Kondensationsmechanismus mit Feuchtigkeit zu reagieren und die Basispolymere zu vernetzen. Die Größenordnung der Reaktivität ist dabei mit Isocyanatprodukten vergleichbar, ebenso die der resultierenden mechanischen Eigenschaften. Im Unterschied zu letzteren liegen jedoch keinerlei freien Isocyanate vor, das Produkt ist kennzeichnungsfrei.

Die zur Aushärtung nötige Feuchtigkeit kann diesen Polymeren über die Atmosphäre zugeführt werden (RTV-1-System), oder aber über eine zweite, vor der Applikation einzumischende Komponente (RTV-2-System). Letztere ermöglicht ein luftfeuchtigkeitsunabhängiges Arbeiten auch in größeren Schichtdicken.

Im Anschluss an die Basiskonzeption bedingten sich teilweise gegenseitig die Syntheseplanung und –durchführung zum Aufbau der Polymere mit der Recherche, Auswahl und Beschaffung von unbedenklichen Rohstoffen. Die Formulierung der neuen Polymere zu gebrauchsfertigen Systemen führte zu deren Verprobung in hauseigenen Labors sowie externen Prüfstellen.

Die Aufgabenstellung gestaltete sich im einzelnen wie folgt:

- Projektplanung, Festlegung der Projektziele
- Dokumentation und Koordination der F&E-Aktivitäten
- Aufstellung/ Erstellung der Versuchspläne
- Messung und Bewertung der Zielerreichungsgrade
- Rohstoffrecherchen,
- Auswahl u. Beschaffung von unbedenklichen Rohstoffen (Polymerrohstoffe, Füllstoffe, Vernetzungsbausteine, Katalysatoren)
- Auswahl/ (Beschaffung) der analytischen Prüfgeräte, Planung und Auswahl geeigneter Aggregate für die Laborsynthese(n) , spätere Technikumssynthese(n)
- Syntheseplanung (Aufbau des neuen Produktes, Copolymers)
- Durchführung von Laborsynthesen
- Analytik hergestellter Copolymere im Hinblick auf Rheologie, Identität (IR-, GPC-Spektroskopie), Farbe
- Adhäsions- und Kohäsionsprüfungen am Polymer bzw. Bewertung zunächst in einer Bezugsformulierung
- Vergleichsuntersuchungen zu Epoxidharz-Produkten (Referenzsystem)
- Erarbeitung von Produktformulierungen (A-Komponente soll neues Polymer enthalten, die B-Komponente soll (wenn möglich als wässrige Paste) entwickelt werden)

- Bewertung von Fadenzug, Hautbildungszeiten, offene Verarbeitungszeiten, Zug-Dehnungsmessungen, neu hergestellter Produktformulierungen. Dosierung soll aus Kartuschen/ Dosierpistolen erfolgen
- Applikation des/der Neuprodukte
- Messung der Shore A-Härte(n)
- Schleifbarkeitstests, Nagel-Bohrungsprüfungen an den ausgehärteten Polymersystem(en), Lackiertests
- Bewertung der Stabilität bei sehr tiefen und hohen Temperaturen
- Produkt- und Prozessoptimierungen unter Wiederholung o.g. analytischer Prüfungen
  
- Zusammenfassung erhaltener Ergebnisse
- Ev. Durchführung letzter Produkt/Verfahrensoptimierungen
- Erstellung des Abschlußberichtes unter Durchführung eines ökologischen und ökonomischen Vergleichs

## 5 Hauptteil

### 5.1 Rohstoffe:

In enger Zusammenarbeit der Abteilungen F&E, Produktmanagement und Einkauf wurden die verschiedenen Produktgruppen möglicher Einsatzstoffe evaluiert. Im einzelnen wurden betrachtet:

- Polyole (insbesondere Polyetherpolyole, Polypropylenglykole)
- Isocyanate (insbesondere aliphatische Isocyanate)
- modifizierte Silane (insbesondere Trialkoxysilane mit Aminofunktion)
- Katalysatoren (insbesondere unbedenkliche Zinn- und Aminkatalysatoren)
- Füllstoffe (insbesondere mineralische Füllstoffe)

In allen Gruppen konnten verschiedene marktverfügbare Produkte erkannt werden. Der Bezug kann über mehrere Anbieter erfolgen, so dass die Rohstoffbeschaffung als gesichert angesehen wird. Alle Produkte können von professionellen Produzenten sicher gehandhabt werden.

### 5.2 Auswahl und Beschaffung der analytischen Prüfgeräte:

In Abstimmung mit den Abteilungen F&E sowie Technik/Produktion erfolgte die Auswahl der analytischen Ausrüstung für die Entwicklung sowie die durchzuführende Produktionskontrolle. Als zusätzliche Ausstattung unserer Labors sowie der Produktionstechnik wurden folgende Gerätegruppen ausgewählt:

- Titrationsautomat mit Zubehör
- NIR-Gerät

Beide Geräte dienen sowohl der vorgeschalteten Forschung und Entwicklung sowie der orientierenden Technikumssynthese der Polymere. Wichtigster Parameter sowohl im Labormaßstab als auch in der begleitenden Reaktionskontrolle der Produktion ist der NCO- (Isocyanat-) Wert der Polymer-Vorstufen. Die gewählten Geräte wurden daher insbesondere auf Eignung zur Kontrolle dieses Schlüsselwertes geprüft.

### 5.3 Planung und Auswahl geeigneter Aggregate für Labor- und Technikumssynthese:

Unsere Abteilung F&E verfügte weitgehend über die nötige Ausstattung zur Synthese der neuen Polymere. Auch im Technikum konnte weitgehend auf vorhandene Ausrüstung zurückgegriffen werden. Dennoch war die Anschaffung einer zusätzlichen geeigneten Laborwaage sowie einer speziellen Zahnradpumpe zur Förderung der Polymere im Technikumsreaktor erforderlich.

### 5.4 Polymerentwicklung und -synthese im Labor:

Eine generelle Anforderung der Endanwendung ist, wie im Lastenheft ausführlich dargelegt, die Bearbeitbarkeit der ausgehärteten Reparaturmasse. Dies kann primär durch eine möglichst hohe Produkthärte erreicht werden. Eine gute Bearbeitbarkeit wurde insbesondere bei Härtegraden von Shore(A) 70 und höher gefunden.

Da die von uns eingesetzten Polymere aus Weich- und Hartsegmenten bestehen und darüber hinaus das Molekulargewicht der Polymer-*backbones* in weiten Bereichen modifizierbar ist, ergibt sich die Möglichkeit der Härtesteigerung durch die Erhöhung der Hartsegmente und die Verkürzung des *backbones*, was in einer höheren Vernetzungsdichte resultiert.

Im Labor wurden drei unterschiedliche Polymertypen synthetisiert:

- Polymer ST 61 (hohes Molekulargewicht)
- Polymer ST XP 2/1197 (mittleres Molekulargewicht)
- Polymer ST XP 2/1228 (niedriges Molekulargewicht)

Synthese des Polymer ST 61:

- Polypropylendiol (mittelmolekular)
- Diisocyanat
- Aminopropyltrimethoxysilan
- Katalysator

werden miteinander in einem 6l – Planschliffkolben zur Reaktion gebracht. Der NCO-Gehalt sowie die Viskosität werden nach 3 Stunden stündlich titrimetrisch bzw. am Viskosimeter bestimmt, wodurch der Reaktionsfortschritt gut zu verfolgen ist.

Reaktionstemperatur: 75°C

Druck: < 10 mbar

Heizung: Ölbad

Temperaturkontrolle: Innenthermometer

Ankerrührer

Eigenschaften: IR-Spektrum – kein freies Isocyanat mehr nachweisbar (s. Abb. 1)

Viskosität:  $\eta_{25} = 36.500$  mPas

Molekulargewichtsverteilung (GPC): s. Abb. 2



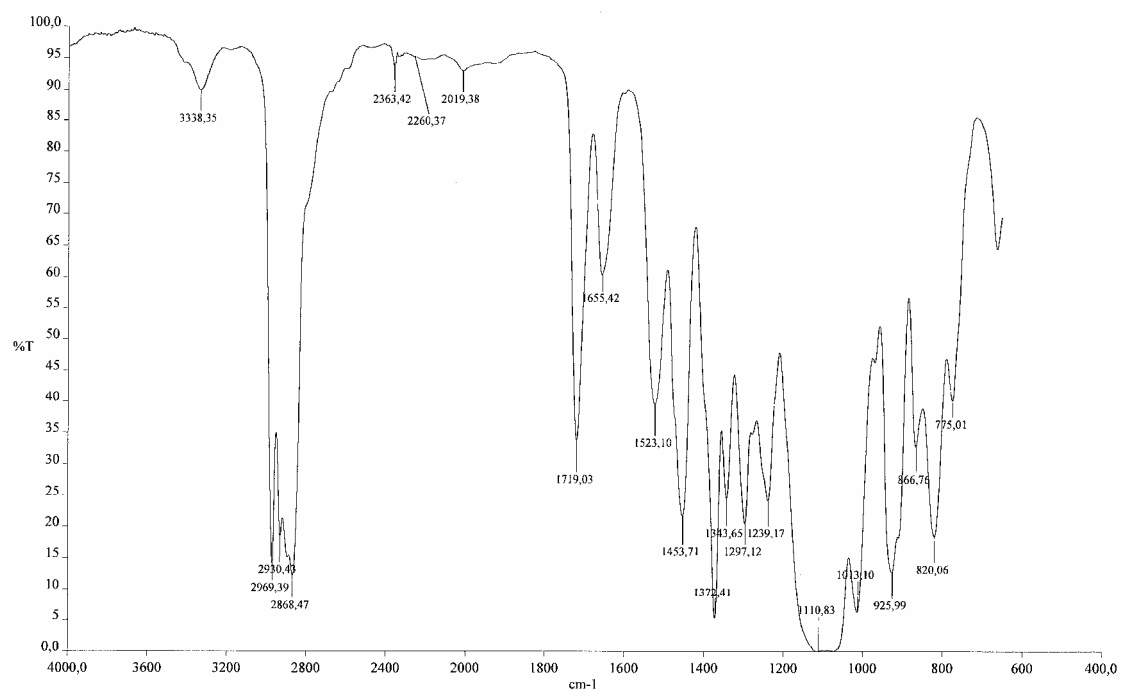
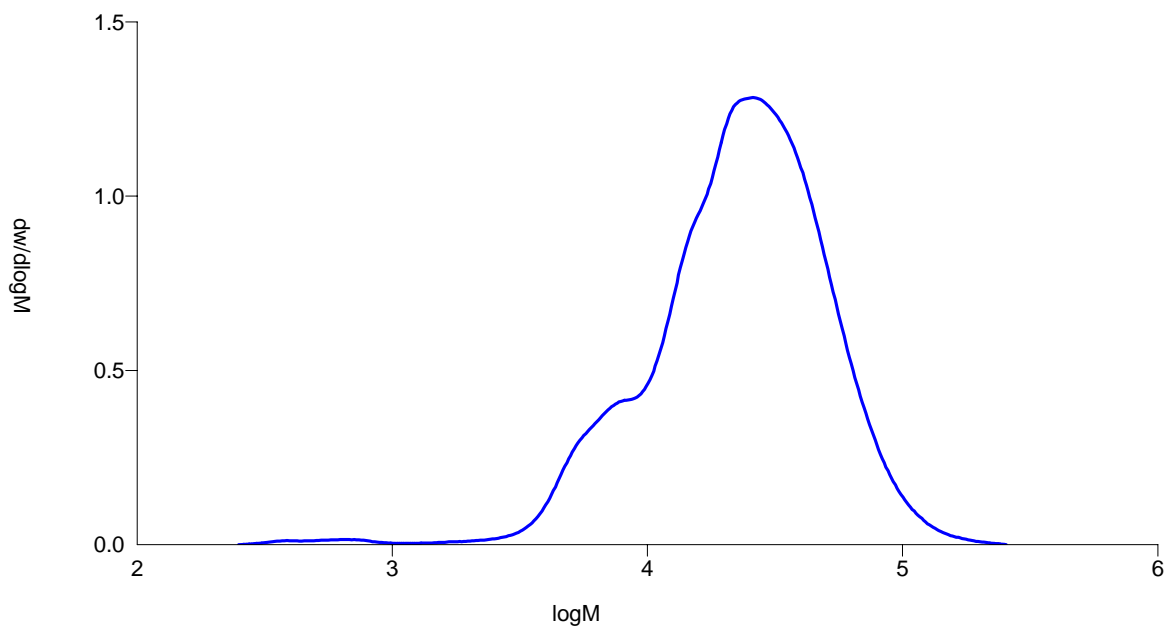


Abbildung 1: Infrarotspektrum des Polymer ST 61



## Synthese des Polymer ST XP 2/1197:

- Polypropylendiol (mittelmolekular)
- Diisocyanat
- Aminopropyltrimethoxysilan
- Katalysator

werden miteinander in einem 6l – Planschliffkolben zur Reaktion gebracht. Der NCO-Gehalt sowie die Viskosität werden nach 3 Stunden stündlich titrimetrisch bzw. am Viskosimeter bestimmt, wodurch der Reaktionsfortschritt gut zu verfolgen ist.

Reaktionstemperatur: 75°C

Druck: < 10 mbar

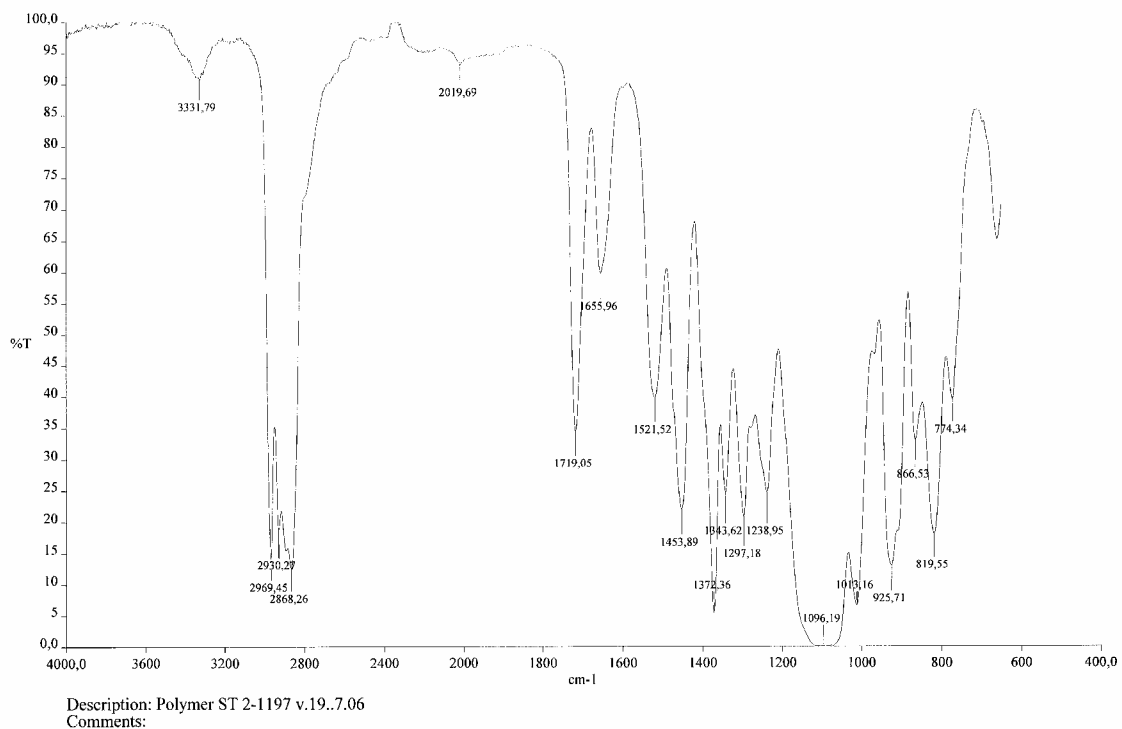
Heizung: Ölbad

Temperaturkontrolle: Innenthermometer

Ankerrührer

Eigenschaften: IR-Spektrum - kein freies Isocyanat mehr nachweisbar (s. Abb. 3)

Viskosität:  $\eta_{25} = 15.600$  mPas



**Abbildung 3: Infrarotspektrum des Polymer ST XP 2/1197**

## Synthese des Polymer ST XP 2/1228:

- Polypropylendiol (niedermolekular)
- Diisocyanat
- Aminopropyltrimethoxysilan
- Katalysator

werden miteinander in einem 6l – Planschliffkolben zur Reaktion gebracht. Der NCO-Gehalt sowie die Viskosität werden nach 3 Stunden stündlich titrimetrisch bzw. am Viskosimeter bestimmt, wodurch der Reaktionsfortschritt gut zu verfolgen ist.

Reaktionstemperatur: 75°C

Druck: < 10 mbar

Heizung: Ölbad

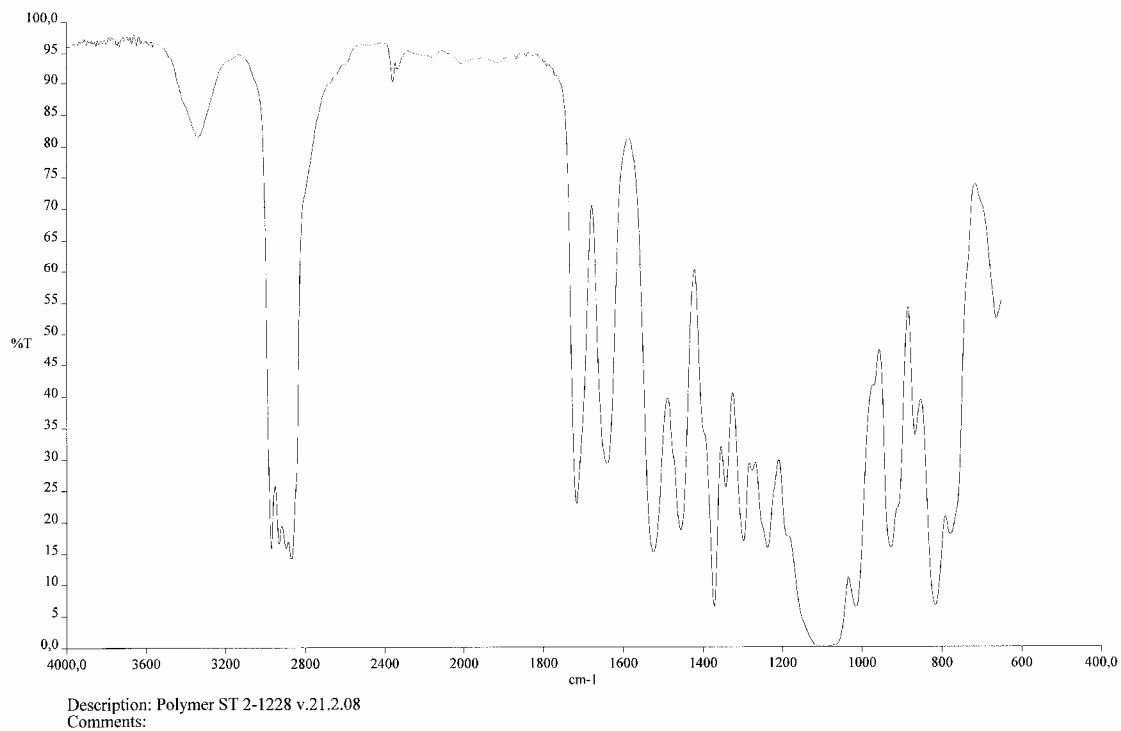
Temperaturkontrolle: Innenthermometer

Ankerrührer

## Analytik:

Eigenschaften: IR-Spektrum - kein freies Isocyanat mehr nachweisbar (Abb. 4)

Viskosität:  $\eta_{25} = 18.500$  mPas



**Abbildung 4: Infrarotspektrum des Polymer ST XP 2/1228**

## 5.5 Upscaling:

Ein *upscaling* der Polymere, insbesondere der niedermolekularen Typen, auf eine Lot-Größe von 1-8 Tonnen, erscheint nach unseren Erkenntnissen machbar. Da in unserem Hause bereits Isocyanat-Präpolymere hergestellt werden, ist die grundlegende Infrastruktur vorhanden und die auch den innovativen Polymeren zugrunde liegende Reaktionsführung wird beherrscht. Die auftretenden Reaktionsenthalpien sind bekannt.

Im Verlauf der Polymersynthese werden zwei exotherme Schritte durchlaufen, die nach Reaktionsprofil und freiwerdender Energiemenge den bereits jetzt gehandhabten Produkten entsprechen. Die erforderliche Energieabfuhrate und Kühlleistung bewegt sich innerhalb der bei uns realisierbaren Grenzen. Schwierigkeiten in der Wärmeabfuhr werden nicht erwartet.

Alle verwendeten Rohmaterialien können mit gängiger, spezialisierter Apparatur gefördert, dosiert und homogenisiert werden. Nach sorgfältiger Planung und Adaption auf die spezifischen Anforderungen der Edukte (so erfordert z.B. ein scherempfindliches Rohpolymer spezialisierte Fördertechnik) wird ein weitgehend problemloses *upscaling* erwartet.

## 5.6 Orientierende Formulierung der Polymere zum feuchtigkeitshärtenden 1K-System und anwendungstechnische Untersuchungen:

Die untersuchten Polymere wurden in unserem AWT- (anwendungstechnischen) Labor formuliert und untersucht.

Alle Polymere wurden auf ihr Potential zur Steigerung der Endprodukthärte untersucht. Die erzielbaren Härten der mit den verschiedenen Polymeren gefertigten Formulierungen unterscheiden sich recht deutlich:

|                         |          |
|-------------------------|----------|
| Basispolymer            | 60-80    |
| Thixotropierhilfsmittel | 2-4      |
| Wasserrfänger           | 1-3      |
| Haftvermittler          | 1-4      |
| Antioxidant             | 0,1-1,0  |
| Glas Bubbles            | 0-3      |
| Füllstoff               | 7-20     |
| Katalysator             | 0,01-0,1 |

Tabelle 1: Formulierungen zur Shore-Härtebestimmung

Die o.a. Formulierungen wurden im Hauschild-Mischer<sup>1</sup> in der in Tabelle 1 angegebenen Mischsequenz gefertigt und in 2 mm dicker Schicht über einen Zeitraum von sieben Tagen im Normklima ausgehärtet. Die Bestimmung der Shore-Härte erfolgt an drei übereinander liegenden Probekörpern mit Hilfe eines Nadelhärteprüfgerätes nach Shore(A).

|                   |             |
|-------------------|-------------|
| Polymer ST 61     | Shore(A) 70 |
| Polymer XP 2/1197 | Shore(A) 77 |
| Polymer XP 2/1228 | Shore(A) 85 |

Tabelle 2: Härtegrade nach 7 Tagen

Die oben beschriebene Optimierung der Polymere auf Produkthärte birgt allerdings immanent einen gegenläufigen, negativen Einfluss auf das Schrumpfungsverhalten (kurz Schrumpf) der ausgehärteten Massen. Da es sich beim hier verwendeten Reaktionstyp um eine Kondensationsvernetzung handelt (niedermolekulare Nebenprodukte entstehen beim Aufbau der Polymermatrix), nimmt die Menge des gebildeten Nebenprodukts mit der Vernetzungsdichte, also mit sinkender Kettenlänge des Basispolymers, zu. Der bei der Vernetzung entstehende Alkohol ist leichtflüchtig und verlässt die Matrix innerhalb weniger Stunden bis Tage, was sich in einer Abnahme des Volumens der gehärteten Masse manifestiert. Diesem Effekt kann nach derzeitigen Erkenntnissen nur durch wenige Maßnahmen begegnet werden:

- Verlängerung des *Backbones* und damit Senkung der Vernetzungsdichte. Dies läuft allerdings der Anforderung nach hoher Produkthärte entgegen.
- Verringerung des Polymeranteils in der Rezeptur. Flüssige Extender können hier nicht eingesetzt werden, da diese gemeinhin einen plastifizierenden (weichmachenden) Effekt haben (vgl. o.). Es bleiben somit nur feste Füllstoffe zur Auswahl.
- Änderung der Abgangsgruppe. Mit dem derzeit verwendeten niedermolekularen Alkohol scheint hier allerdings das Optimum gefunden.

<sup>1</sup> Dac 150. [www.speedmixer.co.uk](http://www.speedmixer.co.uk) asymmetrische Zentrifugalmischsysteme

Weiterhin wurden mit verschiedensten Füllstoffen Einflüsse auf unterschiedlichste Eigenschaften der Formulierung festgestellt. So wurden z.B. häufig Einflüsse auf die Modellierbarkeit (bis hin zu zäh-plastoelastischen Massen), die durch den Feuchtigkeitsgehalt bestimmte Lagerstabilität, die Pigmentierung sowie die Zugfestigkeit und -dehnung beobachtet.

Erst mit der Synthese des im Vergleich niedermolekularen Polymers ST XP 2/1228 konnte eine Produkthärte erzielt werden, die auch ohne den Einsatz von Füllstoffen eine hinreichende mechanische Nachbearbeitung des Vulkanisates ermöglicht. Die mit dem kurzkettigen Polymer verbundene, im Vergleich höhere Schrumpfung, verursacht durch den verhältnismäßig höheren Anteil reaktiver Gruppen, muss nach gegenwärtigem Stand der Entwicklung in Kauf genommen werden.

Weiterhin wurden verschiedene Hilfsstoffe/Additive im Verlaufe der Untersuchungen zur Erzielung oder Verbesserung der Materialeigenschaften getestet:

#### Thixotropierhilfsmittel

Dieses Additiv ist ein funktionalisiertes Spezialsilicon, das zur Thixotropierung und Steigerung der mechanischen Festigkeit von transparenten Silicon- und SPUR-Systemen eingesetzt wird. Es ist effizienter als die sonst für diesen Zweck eingesetzten Kieselsäuren und hat einen Feuchtigkeitsgehalt quasi Null. Als geeignete Einsatzmenge wurden 1-5 % (auf Binderkomponente) ermittelt.

#### Additive zum Polymerschutz

Diese Gruppe von Additiven soll die witterungsbedingte Alterung der Basispolymere durch Luftsauerstoff und UV-Strahlung so weit wie möglich verzögern. Eine Optimierung dieses Additivpaketes soll gegen Ende der Entwicklung erfolgen. Für die bislang getätigten Versuche wurde der Einfachheit halber ein fertiger Blend der Fa. BASF eingesetzt. Wie viele weitere Produkte der gleichen Substanzklasse führten diese Additive jedoch zu einer leichten Vergilbung der fertigen Masse. Obschon dieser Effekt nicht zwingend Einfluss auf die Verwendbarkeit der Polymerformulierungen hat und in vielen Fällen sogar eine farbliche Anpassung des Systems an den natürlichen Holzton bewirkt, kann er beim Endanwender unerwünscht sein.

Die geeignete Einsatzmenge dieser Additive liegt nach unserer Erkenntnis bei 0,1 bis 1,0 % bezogen auf Polymer- (A-) Komponente.

#### Dispergierhilfsmittel

D. werden oft in stark gefüllten Formulierungen zur Verbesserung der Einarbeitbarkeit der Füllstoffe verwendet. In einigen der geprüften Rezepturen wurde ein Dispersionsadditiv der hanse chemie verwendet. Die Notwendigkeit solcher Additive ist allerdings stark von der Rührmechanik in der technischen Fertigung abhängig. Im Fortgang der Entwicklung und mit dem späteren Wegfall von Füllstoffen wurde der Einsatz obsolet.

#### Haftvermittler

Da wir die Basispolymere bereits von ihrer chemischen Grundstruktur so aufbauen, dass sich verschiedene Möglichkeiten der Substratanbindung ergeben (van-der-Waals-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Kopplung über intermediäre Silanolgruppen), erübrigt sich nach unseren Erkenntnissen der Einsatz hochspezialisierter und teurer Haftvermittler.

## 5.7 Prüfserien:

### Holzreparatursysteme

In einem systematischen Screening wurden verschiedenste Formulierungen von A- (Binder-) und B- (Härter-) Komponente gefertigt und teils einzeln (z.B. zur Bestimmung der Shore-Härte) und teils in Kombination geprüft.

Als Referenzmaterial konnte ein marktübliches (kennzeichnungspflichtiges!) 2K-Produkt mit sehr guter Verarbeitbarkeit dienen.

Die Bewertung der Verarbeitbarkeit erfolgte als Simulation einer Holzreparatur an standardisierten Holzwerkstücken. Wichtigstes Kriterium ist hier immer die möglichst gute "Modellierbarkeit" der Masse, also das Erzielen einer glatten Oberfläche und ggf. einer scharfen rechtwinkligen Kante. Dies entspricht den tatsächlichen Erfordernissen der Endanwendung und muss als zwingender Anspruch an das System angesehen werden.

Das Erreichen der Verarbeitbarkeit des Referenzmaterials erwies sich als ausgesprochen schwierig. Das zum Vergleich dienende Epoxy-System ermöglicht ein recht kurzes "Abreißen" der manuell aufgetragenen Masse. Die von uns synthetisierten innovativen Polymere haben durch ihre generell länger-kettige Natur hier ein systemimmanentes Handicap, das durch geschickte Formulierung der Gesamtrezeptur zu einem großen Teil kompensiert werden konnte. Überraschenderweise verbessert sich die Verarbeitbarkeit im Verlauf des Mischprozesses von A- und B-Komponente, so dass eine bessere Modellierbarkeit erzielt werden konnte.

Letztendlich kann ein System formuliert werden, das in seiner Verarbeitbarkeit teilweise bereits über den marktüblichen, kennzeichnungspflichtigen Systemen liegt.

Als beste Werte konnten bislang erzielt werden:

|  |                |
|--|----------------|
| Topfzeit [Minuten]                     | 10-30          |
| Verarbeitbarkeit                       | 2 <sup>2</sup> |
| Standfestigkeit (nach DIN EN 27 390)   | standfest      |
| Härte (nach DIN 53 505 A)              | 75-85          |
| Holzhaftung                            | 1              |
| Aussehen                               | leicht<br>opak |
| Farbe                                  | farblos        |
| Oberfläche                             | matt           |
| Mischverhältnis A:B<br>(gravimetrisch) | 17:0,7         |
| Schrumpf (nach DIN 52 451)             | 7-15 %         |
| Mechanische Bearbeitbarkeit            | 2 <sup>3</sup> |
| Überstreichbarkeit                     | ja             |

Tabelle 3: Eigenschaften des Holzreparatursystems

Wenn nicht anders angegeben, wurden Schulnoten (1-5) zur Bewertung verwendet. Der Parameter "Überstreichbarkeit" gilt für wasserbasierte Anstriche, Epoxyd- sowie Alkydharzlacke. Für alle Anstriche wurde eine einwandfreie Oberfläche sowie Trocknung beobachtet.

Zur Vereinfachung der Verarbeitung ist ein möglichst niedriges Mischungsverhältnis der Komponenten gewünscht. Durch den dabei eintretenden, überstöchiometrischen Wassereintrag steigt allerdings der gemessene Schrumpf um ca. 2 Prozentpunkte an:

|                     |      |
|---------------------|------|
| Mischverhältnis A:B | 20:1 |
| Schrumpf            | 10 % |

Tabelle 4: geändertes Mischungsverhältnis

Alle anderen Parameter bleiben dabei konstant.

Eine Langzeitbewitterung konnte innerhalb des Projektzeitraumes leider nicht mehr durchgeführt werden.

<sup>2</sup> Note "1" (Optimum) wurde für das Epoxy-Referenzsystem definiert. Dies ist die subjektiv fühlbare Mischbarkeit der Komponenten und praxisrelevante Rheologie der Masse bei manueller Verarbeitung.

<sup>3</sup> Schleifbarkeit ist gegeben, das Schleifmehl haftet jedoch relativ stark am Schleifpapier, was einen häufigen Wechsel erfordert.



## 6 Externe Prüfung

### 6.1 Endanwender:

Um eine anwendungsnahe Entwicklung zu gewährleisten, wurden Endanwender gezielt und frühzeitig in die Produkt-Entwicklungsphase eingebunden. Auf dem Markt sind bereits kennzeichnungspflichtige Holz-Reparatursysteme verfügbar, und es bestehen bei Anwendern bereits einschlägige Vorerfahrungen zur nötigen Beschaffenheit und den generellen Anforderungen an ein solches System. Insbesondere die manuelle Verarbeitungsweise erfordert die subjektive, nicht quantifizierbare Beurteilung durch erfahrene Anwender.

Generell wird das bislang entwickelte System als gut, aber noch nicht völlig hinreichend bewertet.

Die zur Zeit zur Verfügung stehenden Systeme werden momentan im Endanwendertest auf ihre objektive Eignung und Marktverwertbarkeit hin geprüft. Da vergleichbare, kennzeichnungspflichtige Systeme bereits im Handel sind, müssen für eine eventuelle Einführung der innovativen Produkte keine neuen Marketingkanäle eröffnet werden. Mit einem ausentwickelten System ist damit ein zügiger Austausch der bestehenden Systeme gegen die neue, umweltfreundliche Variante denkbar.

## 7 Energie- und Ökoaspekte

Gemäß der uns vorliegenden Kunststoff-Tabellen ([www.ffe.de](http://www.ffe.de)) ist die Herstellung von Epoxidharzen energetisch besonders ungünstig. Eine ganzheitliche Bilanzierung zeigt, dass bei der Herstellung von Epoxidharzen ein KEA von 140.824 MJprim/t anfällt.

Die bei uns dargestellten innovativen Copolymere, bestehend aus Polyurethanen (Vorstufe Polyole) und einem geringem Silananteil, liegen energetisch um ca. 40.000 MJprim/t niedriger (Polyurethane haben einen KEA in einer Größenordnung von ca. 95.000 MJprim/t, Polyole von ca. 89.000 MJprim/t).

Weiterhin liegt der NO<sub>x</sub>-Gehalt bei der Epoxidharz-Herstellung (ganzheitliche Betrachtung) mit 21.790 g/t um den Faktor 4 höher, als bei der Herstellung von Polyolen und / oder Polyurethanen.

Allein die geänderte Rohstoffbasis des innovativen Reparatursystems bietet damit deutliche Vorteile unter Energie- und Ökoaspekten.

Auch in der Endanwendung kann das beschriebene neue System aus toxikologischer und ökotoxikologischer Sicht als den gängigen Standards überlegen bezeichnet werden. Wie beabsichtigt ist es gemäß Gefahrstoffverordnung kennzeichnungsfrei. Sensibilisierende, reizende, gesundheitsschädliche, ätzende sowie umweltgefährdende Komponenten konnten eliminiert werden, das Produkt ist isocyanatfrei. Es entspricht somit weit eher den Anforderungen an ein zeitgemäßes, den aktuellen Möglichkeiten moderner Chemie entsprechendes Produkt, das die Gefährdung bzw. die Belastung von Mensch und Natur weiter zu reduzieren hilft.

## 8 Fazit

Das Primärziel des durchgeführten Projektes war die Entwicklung eines umweltfreundlichen, toxikologisch unbedenklichen Holzreparatursystems und seine praxisnahe Prüfung.

Beim Parameter "Verarbeitbarkeit" konnte der sehr hohe Standard des Epoxy-Referenzsystems noch nicht erreicht werden. Der etwas geringere Komfort in der Modellierbarkeit kann jedoch durch den nicht mehr notwendigen Primer-Schritt kompensiert werden. Bis zur Marktreife sind noch weitere Optimierungsarbeiten zu leisten.

Dennoch kann das Hauptziel uneingeschränkt als erreicht betrachtet werden. Im Verlauf der Arbeiten konnte ein geeignetes Spezialpolymer als Rohstoff für eine Reparaturmasse entwickelt und bis in den technischen Maßstab hinein produziert werden. Dieses Polymer konnte im Labor zu verschiedenen Endprodukten formuliert werden, die nicht nur der Grundanforderung nach einer günstigen Gefahrstoffklassifizierung entsprechen, sondern auch in der Verarbeitbarkeit deutlich über verschiedenen marktgängigen (jedoch kennzeichnungspflichtigen) Systemen liegen.