Colux GmbH, Werner von Siemens-Str. 12, 78224 Singen

Wasserdichter Montageschaum mit umweltfreundlichem Treibgas

Abschlußbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unter dem Az: 27259 – 21/2 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt Projektlaufzeit: 26.3.2009 bis 26.9.2011

Von

Dr.-Ing. Roland Lechner

Juli 2011

06/02

Projektkennblatt

der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	27259 21/2	Referat	Fördersumme	8	0.000	
Antragstitel		Wasserdichter Montageschaum mit umweltfreundlichem Treibgas				
Stichwo	orte					
	Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
2	2,5 Jahre	26.3.09	26.9.11	9		
Zwis	schenberichte					
Bewillig	jungsempfänger	Colux GmbH		Tel	07731 63451	
		Werner von Siemens-Str.	12	Fax	07731 63452	
		78224 Singen		Projektleitung		
				Dr. Lechner	•	
4				Bearbeiter	•	
Į.						

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Es sollte ein wasserdichter Montageschaum auf PU-Basis zur Abdichtung von Rohren entwickelt werden. Das Treibgas sollte umweltfreundlich sein.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die gesamte Rezeptur des wasserdichten Montageschaums und das Verpackungssystem musste entwickelt werden.

Die A-Komponente wurde mit dem Prepolymerverfahren hergestellt. Ein Prepolymer ist eine Mischung aus Isocyanat und einer Polyolformulierung gefüllt in die Hauptkammer der Colux 2K-Dose. Nach dem Verschließen wird die Hauptkammer begast und die Dose geschüttelt. Dabei mischen Isocyanat und Polyolformulierung und die Reaktion von Isocyanat und Polyol beginnt. Dabei entsteht das Prepolymer.

Die eigentliche Härtung des Prepolymers erfolgt beim Aussprühen durch die B-Komponente. Es handelt sich um eine Katalysatorflüssigkeit im Innenbehälter der Colux 2K-Dose, ebenfalls gemischt mit Treibgas. Sie bewirkt die Trimerisierung des überschüssigen Isocyanates im Prepolymer. Die Katalysatorformulierung wurde entwickelt.

Als Treibgas kommt das umweltschädliche R134a nicht in Frage. Es wurden die Treibgase DME und R152a eingesetzt. Füllgut, Verpackungssystem und Treibgase mussten aufeinander eingestellt werden.

Bei der Einstellung des Verpackungssystems sind insbesondere die Dichtungen kritisch. Sie müssen mit Füllgut und Treibgasen verträglich sein und die Treibgase dürfen nur in engen Grenzen durch die Dichtungen diffundieren.

Das bestehende Aussprühsystem wurde verbessert.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt $\ \square$ An der Bornau 2 $\ \square$ 49090 Osnabrück $\ \square$ Tel 0541/9633-0 $\ \square$ Fax 0541/9633-190 $\ \square$ http://www.dbu.de

Ergebnisse und Diskussion

Es wurde eine Polyolformulierung für das Prepolymer bestehend aus einem Triol, einem Diol, Flammschutzmittel, Schaumstabilisator und Katalysator entwickelt.

Die Polyolformulierung wird mit Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat gemischt, so dass nach einem Tag das Prepolymer entsteht. Das Mischungsverhältnis von Isocyanat zu Polyol liegt im Bereich 1,4 bis 1,6 zu 1.

Es wurde eine Härterkomponente bestehend aus einem Triol, einem Gel- und Treib-Katalysator, einem Trimerisierungskatalysator, Farbstoff und etwas Wasser entwickelt.

Beide Komponenten wurden in die Colux 2K-Dose gefüllt und mit den Treibgasen DME und R152a ausgesprüht. Es entsteht ein schnell härtender und wasserdichter Montageschaum.

Das Aussprühsystem wurde verbessert. Dadurch wird die Zuverlässigkeit des gesamten Systems besser.

Schaummuster wurden vom Kunden akzeptiert. Die großtechnische Umsetzung wird erfolgen.

Die umweltrelevante Zielsetzung, nämlich den Verzicht auf R134a, wurde erreicht. Es können 6.157.600 kg CO₂ Äquivalent eingespart werden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Sobald das Projekt endgültig abgeschlossen ist, werden wir die Ergebnisse auf unserer Homepage veröffentlichen.

Fazit

Es ist möglich einen schnell härtenden und wasserdichten Montageschaum mit der Colux 2K-Aerosoldose herzustellen. Man kann auf das klimaschädliche Treibgas R134a verzichten. Wir beurteilen das Projekt als vollen Erfolg.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt □ An der Bornau 2 □ 49090 Osnabrück □ Tel 0541/9633-0 □ Fax 0541/9633-190 □ http://www.dbu.de

Inhaltsverzeichnis

1 Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen	S 5
2 Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen	S 5
3 Zusammenfassung	S 5
4 Einleitung	S 6
5 Hauptteil	S 9
6 Ökologische Beurteilung	S 17
7 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse	S 17
8 Fazit	S 17
9 Danksagung	S 18

1 Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen

Bild 1: Aufbau der Colux 2K-Dose	S 6
Bild 2: Innenbehälter der 2K-Dose	S 7
Bild 3: Montageschaum Duo-Fix nach dem Stand der Technik	S 7
Bild 4: Gefülltes Rohr mit Duo-Fix	S 8
Bild 5: Wasserversuch mit Duo-Fix	S 8
Bild 6: Colux 2K-Dose	S 9
Bild 7: A-Komponente direkt nach dem Ausschäumen	S 10
Bild 8: A-Komponente nach 24 Stunden	S 10
Bild 9: B-Komponente direkt nach dem Aussprühen	S 10
Bild 10: BK nach 15 Minuten	S 11
Bild 11: Schaummuster mit Mischungsverhältnis 9 zu 1	S 12
Bild 12: Schaummuster mit Mischungsverhältnis 5 zu 1	S 13
Bild 13: Schaum im Plexiglasrohr	S 14
Bild 14: Schaummuster nach 4,5 monatiger Lagerung der Dose	S 16
Bild 15: Sprühadapter der Colux 2K-Dose	S 16
Bild 16: Entnahmesystem der Colux 2K-Dose	S 17
Tahelle 1: Technische Daten	S 15

2 Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

TG = Treibgas AK = A-Komponente PB = Propan-Butan BK = B-Komponente

DME = Dimethylether R152a = Difluorethan R134a = Tetrafluorethan

IB = Innenbehälter

GWP = Greenhouse Warming Potential TCPP = Tris (2-chlorisopropyl)- phosphat DMDEE = Bis(2,2´-morpholinoethyl)ether

3 Zusammenfassung

Unter Verwendung der speziellen Colux-Aerosoldose wurde ein zweikomponentiger und wasserdichter Montageschaum entwickelt. Er ist für den wasserdichten Verschluss von Rohren gedacht (Brunnenschaum in 2K-Qualität). Der Schaum ist bereits nach 10 Minuten schneidbar und nach 20 Minuten hart. Im Laufe des Projektes wurde für die A-Komponente ein Prepolymer und für die Härterkomponente eine spezielle Polyolformulierung mit Katalysatoren entwickelt. Als Treibgase kommen DME und R152a zum Einsatz. Das Entnahmesystem der Dose wurde verbessert.

Das umweltschädliche Treibgas R134a ist nicht nötig. Bei 100.000 Dosen p.a. kann man 5.080 kg R134a (GWP=1.300) durch 3.720 kg R152a (GWP=120) ersetzen. Das entspricht 6.157.600 kg CO_2 -Äquivalent.

4 Einleitung

4.1 Produktbeschreibung der Colux Aerosoldose für zweikomponentige Schäume

Bild 1 zeigt den schematischen Aufbau der Colux Aerosoldose für zweikomponentige Schäume. Sie besitzt zwei Kammern, die äußere enthält die Hauptkomponente, während die innere Kammer mit einer Härterflüssigkeit gefüllt ist. Beide Kammern sind mit Treibgas beaufschlagt. Die Treibgase erzeugen den nötigen Druck zum Ausschäumen. Gleichzeitig dienen sie als Porenbildner. Durch Druck auf den Sprühkopf öffnen die Auslösestifte die beiden Ventile, die flüssigen Komponenten werden im Sprühkopf dosiert und gemischt und treten am Ende des Sprührohrs als geschäumter Strang aus. Zum Ausschäumen muss die Dose über Kopf gehalten werden. Da die Komponenten nicht in der Dose mischen, ist mehrmalige Verwendung möglich. Dieser Punkt ist insbesondere für höherpreisige Produkte wichtig.

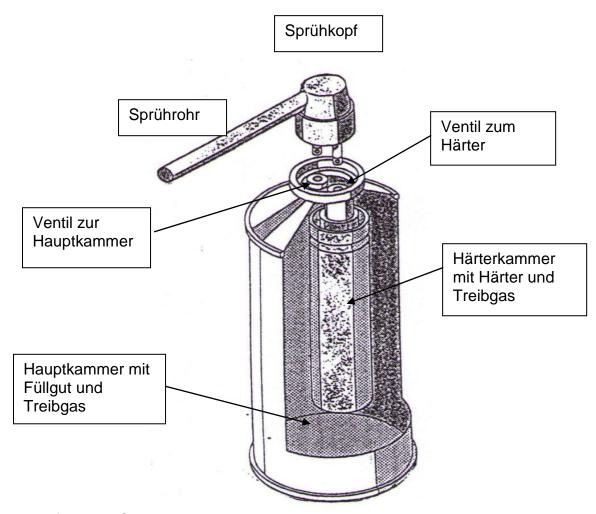


Bild 1: Aufbau der Colux 2K-Dose.

Für 2K-PU-Montageschaum füllt Colux die Härterkammer (Innenbehälter (IB)) mit Härterflüssigkeit und Treibgas. Bild 2 zeigt das von Colux gefertigte Teil.

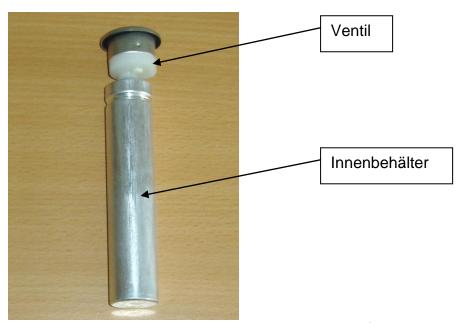


Bild 2: Innenbehälter verschraubt mit Ventil und gefüllt mit Wirkstoff und Treibgas.

Der PU-Abfüller füllt die Außendose im Auftrag von resintec Produkte, Olching mit Prepolymer für PU-Schaum und steckt unseren Innenbehälter mit aufgeschraubtem Ventil hinein. Die Dose wird verschlossen, mit R134a und DME begast und konfektioniert. Das fertige Produkt wird mit dem Handelsnamen Duo-Fix in die USA verkauft. Bild 3 zeigt ein Schaummuster Duo-Fix.



Bild 3: Montageschaum Duo-Fix nach dem Stand der Technik.

4.2 Ziele des Projekts

Der amerikanische Kunde für Duo-Fix hat resintec nach einem wasserdichten Montageschaum gefragt. Resintec ist ein reiner Händler und entwickelt nicht selbst und hat darum uns angesprochen. Das bestehende Produkt Duo-Fix ist nicht wasserdicht. Bild 4 zeigt ein Plexiglasrohr ausgeschäumt mit Duo-Fix und Bild 5 das Rohr gefüllt mit rotem Wasser. Man sieht sehr deutlich wie das Wasser aus dem Rohr herausläuft. An der Grenzfläche Schaum – Rohrwandung haben sich Kanäle gebildet.







Bild 5: Wasserversuch.

Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines Montageschaums ähnlich wie Duo-Fix mit der zusätzlichen Anforderung "wasserdicht". Für Duo-Fix wird das sogenannte Prepolymerverfahren angewandt, es kam auch für dieses Projekt zum Einsatz.

Als Treibgas soll nicht das schädliche R134a genommen werden, wie es im Moment für Duo-Fix benutzt wird. Wir haben alternative Treibgase mit deutlich geringerem GWP verwendet.

5 Hauptteil

5.1 Entwicklung der A-Komponente

5.1.1 Einleitung

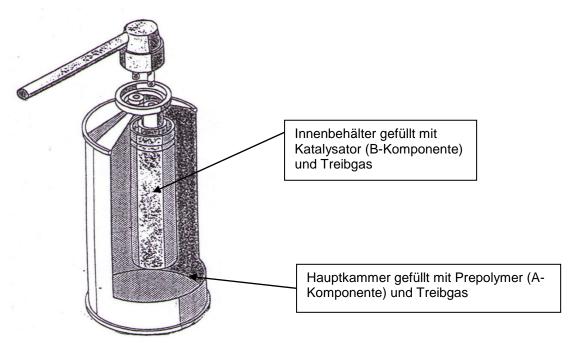


Bild 6: Colux 2K-Dose.

Ein Prepolymer ist eine Mischung aus Isocyanat und einer Polyolformulierung gefüllt in die Hauptkammer der Colux 2K-Dose. Nach dem Verschließen wird die Hauptkammer begast und die Dose geschüttelt. Dabei mischen Isocyanat und Polyolformulierung und die Reaktion von Isocyanat und Polyol beginnt. Dabei entsteht das Prepolymer.

5.1.2 Entwicklung des Prepolymers

Die Polyolformulierung für das Prepolymer besteht aus einem Triol mit OH-Zahl 150, einem Diol mit OH-Zahl 315, Flammschutzmittel, Schaumstabilisator und Katalysator. Das Flammschutzmittel besteht im Wesentlichen aus Tris (2-chlorisopropyl)-phosphat (TCPP), der Stabilisator ist ein Siloxan der Evonik Goldschmidt. Der Katalysator ist Bis(2,2´-morpholinoethyl)ether (DMDEE).

Die Polyolformulierung wird mit Diphenylmethan-4,4´-diisocyanat gemischt, so dass nach einem Tag das Prepolymer entstanden ist. Das Mischungsverhältnis von Isocyanat zu Polyol liegt im Bereich 1,4 bis 1,6 zu 1. Bild 7 zeigt einen ausgesprühten Strang direkt nach dem Ausschäumen und Bild 8 nach 24 Stunden. Als Treibgas wurde eine Mischung aus DME und R152a verwendet.



Bild 7: Die A-Komponente direkt nach dem Ausschäumen.



Bild 8: Die A-Komponente nach 24 Stunden.

Die AK wird an Luft sehr langsam hart. Es entsteht ein löcheriger Schaum, der auf keinen Fall die Vorgaben wasserdicht und schnellhärtend erfüllt.

5.2 Entwicklung B-Komponente (BK)

Die B-Komponente besteht aus einem Triol mit OH-Zahl 380, einem Gel- und Treib-Katalysator, einem Trimerisierungskatalysator, Farbstoff und etwas Wasser. Sie wurde mit dem Treibgas R152a gemischt. Versuche mit Propan-Butan waren erfolglos, weil der Gasverlust während der Lagerzeit zu hoch war. Bild 9 zeigt einen Strang BK direkt nach dem Aussprühen und Bild 10 nach 15 Minuten.



Bild 9: BK direkt nach dem Aussprühen.



Bild 10: BK nach 15 Minuten.

Der ursprüngliche Schaum ist kollabiert und hat sich im Wesentlichen in Flüssigkeit umgesetzt.

5.3 Entwicklung Treibgas

Es mussten sämtliche Einzelteile der Colux 2K-Dose, das oder die neuen Treibgase (TG) und die Füllgüter aufeinander eingestellt werden. Insbesondere die Dichtungen sind kritisch. Die TG´s dürfen die verwendeten Werkstoffe nicht angreifen. Man musste also Verträglichkeitstests jedes einzelnen Bauelements mit den TG´s durchführen. Selbstverständlich muss das TG auch mit dem Füllgut verträglich sein.

Es wurden die Gase:

Propan-Butan (PB) in verschiedenen Druckstufen Dimethylether (DME) Difluorethan (R152a) Tetrafluorethan (R134a)

in die Versuche einbezogen.

Nach langwierigen Versuchsreihen stellten sich folgende Treibgase als brauchbar heraus:

Für die A-Komponente eine Mischung aus R134a und DME oder eine Mischung aus R152a und DME. Propan-Buten kann man nicht nehmen weil der Gasverlust während der Lagerzeit zu hoch ist.

Für die B-Komponente eignet sich R134a oder R152a.

5.4 Entwicklung 2-komponenten Schaum mit den Treibgasen R152a und DME

Ziel des Projektes war es möglichst auf das Treibgas R134a zu verzichten. Darum wurden vorrangig Versuche mit DME und R152a gemacht.

5.4.1 Ergebnis mit Mischungsverhältnis AK zu BK ungefähr 9 zu 1

Das bestehende Produkt Duo-Fix hat dieses Mischungsverhältnis und darum haben wir auch für dieses Projekt mit 9 zu 1 begonnen. In die 400 ml Dose war abgefüllt:

Hauptkammer: 256 g Prepolymer 54 g Gasmischung aus DME und R152a

Innenbehälter 30 g Katalysatorformulierung 6 g R152a

Bild 11 zeigt den ausgesprühten Schaum auf einem Karton.



Bild 11: Schaummuster.

Bei diesem System gab es ein kritisches Problem. Wenn man den Schaum in ein Rohr sprüht, wird die Grenzfläche Schaum zu Rohr schlecht hart. Es besteht die Gefahr der löcherigen Schichtbildung genau wie bei Duo-Fix. Unserer Meinung nach ist der Grund der Härtungsmechanismus. Bei einem 9 zu 1 System findet die Härtung vor allem durch Trimerisierung statt. Diese braucht eine Starttemperatur, die im inneren des Schaums leicht erreicht wird. An der kalten Rohrwandung bricht die Trimerisierung ab und der Schaum wird schlecht hart.

5.4.2 Ergebnis mit Mischungsverhältnis AK zu BK ungefähr 5 zu 1

Obiges Problem lässt sich durch ein anderes Mischungsverhältnis lösen. Zusätzlich zu der Trimerisierung findet Urethanbildung statt, die keine Starttemperatur braucht. Auch an der kalten Rohrwandung wird der Schaum in 20 Minuten hart.

In die 400 ml Dose war abgefüllt:

Hauptkammer: 239 g Prepolymer 44 g Gasmischung aus DME und R152a

Innenbehälter: 48 g Katalysatorformulierung 6,5 g R152a

Bild 12 zeigt ein Schaummuster auf einem Karton.



Bild 12: Schaummuster.

Bild 13 zeigt ein ausgeschäumtes Plexiglasrohr gefüllt mit blauem Wasser. Man sieht sehr schön, dass sich eine dichte Grenzfläche gebildet hat. Für diesen Versuch wurde grauer anstatt roter Farbstoff für die Katalysatorformulierung benutzt.



Bild 13: Grauer Schaum im Plexiglasrohr. Oben befindet sich blaues Wasser.

Der Schaum hat folgende Eigenschaften:

Eigenschaft	Daten	Prüfvorschrift
Chemische Basis	Polyurethan	
Anzahl der Komponenten	zwei	
Inhalt	305 ml	
Rohdichte	ca. 27 g/Liter	
Schaumausbeute	ca. 7,5 Liter	
Farbe	grau	
Baustoffklasse	voraussichtlich B2	DIN 4102-1
klebfrei nach	< 3 Minuten bei 23°C	
schneidbar nach	< 10 Minuten bei 23°C	
hart nach	< 20 Minuten bei 23°C	
voll belastbar nach	2 Stunden	
Zugfestigkeit	noch nicht bestimmt	DIN 53504
Bruchdehnung	noch nicht bestimmt	DIN 53504
Wasseraufnahme	noch nicht bestimmt	
Dimensionsstabilität	Schrumpf < 2 %	
Mindesttemperatur des Untergrunds		
und der Umgebung bei Verarbeitung	noch nicht bestimmt	
Vornässen	nicht nötig	
Mindesttemperatur der Dose	15 °C	
Temperaturbeständigkeit des		
gehärteten Schaums	- 40 bis +90 °C	
Zellstruktur	fein	
Lagerhaltbarkeit (bei 20 °C)	voraussichtlich 9 Monate)

Tabelle 1: Technische Daten.

Bild 14 zeigt ein rotes Schaummuster nachdem die Dose 4,5 Monate bei Raumtemperatur gelagert war. Es war praktisch kein Unterschied zu der neuen Dose zu beobachten. Der Gasverlust während der Lagerzeit betrug 0,3 g und ist unkritisch.



Bild 14: Schaummuster nach 4,5 monatiger Lagerung der Dose.

5.5 Verbesserung des Entnahmesystems

Wegen des neuen Mischungsverhältnisses wurden die Drossel und die Stifte des Sprühkopfes geändert. Die Drossel ist im Sprühkopf eingebaut und regelt das Mischungsverhältnis.



Bild 15: Sprühadapter für die Colux 2K-Dose.

Bild 16 zeigt eine 400 ml Dose mit aufgesetztem Entnahmesystem. Auf die Dose wird ein Ring aus Spezialkunststoff zusammen mit einem Hebel gepresst. Der Ring darf beim Aufpressen nicht reißen, was ein kritisches Problem ist. Mit dem Spezialkunststoff kann das Problem gelöst werden.



Bild 16: Entnahmesystem auf der Colux 2K-Dose.

6 Ökologische Beurteilung

Ein Ersatz des klimaschädlichen Treibgases R134a für Colux PU-Montageschaum 2K Wasserdicht ist technisch möglich. Bei 100.000 Dosen p.a. kann man 5.080 kg R134a (GWP=1.300) durch 3.720 kg R152a (GWP=120) ersetzen. Das entspricht 6.157.600 kg $\rm CO_2$ -Äquivalent.

7 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Sobald das Projekt endgültig abgeschlossen ist, werden wir die Ergebnisse auf unserer Homepage veröffentlichen.

8 Fazit

Es ist möglich einen schnell härtenden und wasserdichten Montageschaum mit der Colux 2K-Aerosoldose herzustellen. Man kann auf das klimaschädliche Treibgas R134a verzichten. Wir beurteilen das Projekt als vollen Erfolg.

9 Danksagung

Unser Dank gilt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt und insbesondere Herrn Dr. Schwake ohne deren Hilfe das Projekt nur schwer möglich gewesen wäre.