

Abschlussbericht

Entwicklung eines neuen Verfahrens zur umweltfreundlichen Herstellung von Sanitärprodukten auf Basis eines styrolfreien Gelcoats

- Phase 2-

DBU-Aktenzeichen: 30203/02



formatherm Kunststoff GmbH

Scheidentaler Straße 15 in 69427 Mudau

Telefon +49 (0)6284-9218-0

Fax +49 (0)6284-9218-20

Internet: www.formatherm.de

Zwischenbericht über das von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderte
Entwicklungsprojekt, AZ 30203 /02

von

formatherm Kunststoff GmbH, Dieter Bubeck

Mudau, 31.03.2017

Beteiligte Partner:

formatherm Kunststoff GmbH

Scheidentaler Straße 15
69427 Mudau

Telefon +49 6284-9218-0
Fax +49 6284-9218-20
Internet: www.formatherm.de

BÜFA Composite Systems GmbH & Co. KG

Hohe Looge 2-8
26180 Rastede

Telefon +49 4402 975-0
Telefax +49 4402 975-300
Internet: <http://www.buefa.de>

1 Projektkennblatt

der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	30203/02	Referat	21	Fördersumme	150.000,00 €
----	-----------------	---------	-----------	-------------	---------------------

Antragstitel	Entwicklung eines neuen Verfahrens zur umweltfreundlichen Herstellung von Sanitärprodukten auf Basis eines styrolfreien Gelcoats (2. Phase)		
---------------------	--	--	--

Stichworte	Styrolfrei, Gelcoat, styrolfreie Sanitärprodukte
-------------------	--

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
24 Monate	04.07.2014	31.12.2016	II

Zwischenberichte	15.10.2015
------------------	------------

Bewilligungsempfänger	formatherm Kunststoff GmbH Scheidentaler Straße 15 69427 Mudau	Tel 06284 9218-0
		Fax 06284 9218-20
		Projektleitung Dieter Bubeck
		Bearbeiter Dieter Bubeck

Kooperationspartner	BÜFA Composites Systems GmbH & Co. KG Stubbenweg 40 26125 Oldenburg
----------------------------	---

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Das Ziel von Phase 2 ist die vollständige Reduktion bzw. Vermeidung von Styrolemissionen. Allerdings kann die Styrolemission nur dann komplett ausgeschlossen werden, wenn das UP-Gelcoat kein Styrol enthält. Hier kommen unterschiedliche Reaktivverdünner in Frage bzw. sogar eine komplett neue Harzbasis.

Die Reaktivverdünner sind weiterhin notwendig, damit die Verarbeitbarkeit und im Anschluss die vollständige Polymerisation gewährleistet werden kann, da ein reines UP-Harz nicht ohne Reaktivverdünner bzw. Copolymer polymerisiert werden kann. Alternativstoffe sollten aber die Endproduktqualität nicht beeinträchtigen, die für die Sanitär Anwendung relevant ist.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die Projektarbeiten konzentrierten sich im Wesentlichen auf folgende Kernbereiche:

- Entwicklung eines neuen styrolreduzierten Gelcoats
- Entwicklung eines neuen emissionsreduzierten Applikationsverfahrens

Die Inhalte und Ergebnisse der Phasen sind im Projektabschlussbericht dargestellt. Die Bearbeitung des Projektes erfolgte durch ein Projektteam, das interdisziplinär aus Mitarbeitern der am Prozess beteiligten Fachabteilungen zusammengesetzt war. Die Terminplanung und -steuerung erfolgte unter Anwendung der üblichen Methoden des Projektmanagements.

Ergebnisse und Diskussion

Nachdem diverse Formulierungen schon getestet wurden, ist noch keine vollständig marktreife Lösung für den Sanitärmarkt gefunden worden. Es zeigt sich, dass sowohl die klebfreie Aushärtung in sehr kurzer Zeit wie auch die Beständigkeiten in unterschiedlichen Langzeittests noch nicht gesichert sind. Vor allem die Rissbildung in der künstlichen Schnellbewitterung und die Verfärbung und teilweise auch Rissbildung im Osmosetest zeigen, dass diese Formulierungen für viele Anwendungen noch nicht zu empfehlen sind. Dabei fällt vor allem auf, dass einige Formulierungen in bestimmten Tests sehr gut abschneiden, aber in anderen Tests zu sehr schlechten Ergebnissen führen.

BÜFA Composite Systems wird dieses Ziel allerdings weiterhin mit großem Aufwand verfolgen, da styrolfreie Produkte für viele Anwendungen schon heute denkbar sind bzw. ganz neue Anwendungen haben könnten. Dabei profitiert BÜFA vor allem von den in diesem Projekt aufgebauten Beziehungen zu unterschiedlichen Basisharzlieferanten, die ihrerseits wiederum bei der Entwicklungen neuer Basisharze für styrolfreie Anwendungen aktiv sind und den vielen Erfahrungen im Umgang mit styrolfreien Formulierungen.

Auch hat sich bei der Untersuchung für Sanitär-Gelcoat-Anwendungen gezeigt, dass in anderen Produktgruppen von BÜFA Composite Systems schon heute styrolfreie Lösungen möglich sind. So konnte aus den gewonnenen Ergebnissen unter anderem eine Beschichtung für expandiertes Polystyrol (Styropor®) entwickelt werden. Dies ist notwendig, da styrolhaltige Systeme das Polystyrol an- bzw. auflösen und in einigen Anwendungen die Verwendung von Styrol zusätzlich unerwünscht ist.

Auch konnte ein styrolfreier Klebstoff entwickelt werden. Hierfür sind diverse Anwendungen denkbar, wie im Bausektor, im Innenbereich von Fahrzeugen oder bei Reparaturen in Innenräumen.

Bei Verwendung eines styrolfreien Gelcoats und eines styrolhaltigen Laminierharzes im geschlossenen Verfahren (Infusion oder Injektion) könnte zum Beispiel die Styrolemission auf ein Minimum reduziert werden. Dadurch wären in den Fertigungsstätten deutlich geringere Belastungen für die Mitarbeiter und die Umwelt zu gewährleisten. Zusätzlich könnten aufwendige und kostspielige Entlüftungsmaßnahmen reduziert bzw. nicht installiert werden.

Natürlich ist auch die Verwendung eines styrolfreien Laminierharzes denkbar, um eine Styrolemission völlig auszuschließen. Dies ist vor allem in Innenanwendungen vorteilhaft, wo es durch langsam ausdunstendes Reststyrol zu einer Geruchsbelästigung und gesundheitlichen Belastung kommen kann (zum Beispiel bei Sanitärprodukten oder im Innenraum von Wohnmobilen oder Yachten).

Im Zuge des Projektes hat sich gezeigt, dass es wie auch bei den styrolhaltigen Gelcoats, ein Portfolio an unterschiedlichen Gelcoats für unterschiedliche Anwendungen geben wird, da keine Formulierung für alle Anforderungen geeignet ist. So wird das zukünftige Sanitär-gelcoat eine gute Osmosebeständigkeit aufweisen, aber nicht unbedingt für Außenanwendungen geeignet sein. Auch wird in Zukunft nicht nur ein Gelcoat-Portfolio entwickelt werden, sondern möglichst alle möglichen Anwendungsbereiche für UP-Harze, wie zum Beispiel Klebstoffe und Laminierharze.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse des Projektes werden durch Fachartikel, Messen, Präsentation bei Kunden und den bestehenden Kundenstamm öffentlich gemacht. Zielbranche ist der Sanitärbereich.

Fazit

Zusammenfassend ist der derzeitige Stand des Projektes wie folgt zu beurteilen: Es gibt mögliche Basisharze, die in der notwendigen Zeit klebfrei auszuhärten sind. Auch in Kombination mit unterschiedlichen Reaktivverdünnern ist dieses möglich. Bisherige Füllstoffuntersuchungen zeigen, dass diese Systeme wie gewohnt gefüllt werden können.

Hinsichtlich der Verarbeitung sind wir in der Lage diese Formulierungen zu applizieren mit dem Nachteil der längeren Abluftzeiten zwischen der Gelcoatapplikation und der anschließenden Laminierung der Bauteile. Was die mechanischen Eigenschaften der Bauteile anbelangt mussten wir leider feststellen, dass derzeit diese Formulierungen den Alltagsbelastungen nicht standhält.

Ein weiterer Nachteil ist der hohe Preis für diese Systeme der derzeit nur schwerlich kommerziell umsetzbar ist.

Grundsätzlich hat dieses Projekt gezeigt, dass lösemittelfreie Systeme darstellbar und verarbeitbar sind.

Ziel muss es sein an dieser Entwicklung weiterzuarbeiten, um es für den Markt interessant zu machen. Die Vorteile für die verarbeitende Industrie lösemittelfreie

Materialien zu verarbeiten sind groß und werden in der Zukunft immer wichtiger, um den immer strenger werdenden gesetzlichen Auflagen begegnen zu können.

I. INHALTSVERZEICHNIS

1	Projektkennblatt	3
2	Zusammenfassung	9
3	Einleitung	10
4	Hauptteil	13
4.1	Ergebnisse von Phase 1 des Projektes.....	13
4.2	Zielsetzung und Aufgabenstellung in Phase 2	13
4.3	Projektverlauf in Phase 2	14
4.3.1	Chemisches Lösungskonzept: Gelcoatentwicklung	14
4.3.2	Stand der Versuche	16
4.3.3	Fazit der Entwicklung eines styrolfreien Gelcoats	30
4.3.4	Maschinentechnisches Lösungskonzept.....	31
	Fazit und Ausblick	39
5	Fazit und Ausblick	40
6	Anhang	41

II. VERZEICHNIS DER BILDER, ZEICHNUNGEN, GRAFIKEN

Abbildung 1: Einbau der Aluminiumform in der Tiefziehmaschine.....	10
Abbildung 2: Säubern der Acrylplatten.....	10
Abbildung 3: Einlegen des Zuschnitts in die Tiefziehmaschine	11
Abbildung 4: Ober- und Unterheizung wird über eingelegter Acrylplatte positioniert	11
Abbildung 5: links Tiefziehprozess; rechts tiefgezogenes Produkt	12
Abbildung 6: links Entformung; rechts entformtes Produkt.....	12
Abbildung 7: Oben: Verwendung eines Kastenrakels auf einer mit Trennmittel belegten Glasscheibe als Form; Unten: Versuchsreihe zur klebfreien Aushärtung mit je 700µm dicken Aufzügen	18
Abbildung 8: Links: Eine gespritzte Gelcoatformulierung auf einer mit Trennmittel belegten Glasscheibe als Form; Rechts: Laminiertes Gelcoat und Probenbecher der Becherpistole.....	19
Abbildung 9: Versuchsreihe von unterschiedlichen Entlüfteradditiven in einem styrolfreien Basisharz.	222
Abbildung 10: Labormuster eines styrolfreien Gelcoats nach 6 Monaten Lagerung bei formatherm. 23	
Abbildung 11: Foto von den Proben im Osmosebad	24
Abbildung 12: Beispiele für Schadbilder nach 1500h im Osmosetest. Links: Starke Rissbildung oberhalb und unterhalb der Wasseroberfläche. Rechts: Bildung kurzer Risse unterhalb der Wasserlinie	25
Abbildung 13: Beispiele für Schadbilder nach 1500h im Osmosetest. Links: Starkes Vergilben und Verdunkeln vor allem oberhalb der Wasserlinie. Rechts: Starkes Vergrünen unterhalb der Wasserlinie	26
Abbildung 14: Proben in der künstlichen Bewitterung.....	27
Abbildung 15: Beispiele für Schadbilder nach der künstlichen Bewitterung	27
Abbildung 16: Beispielbilder von Proben nach dem Chlortest	28
Abbildung 17: Mikroskopische Auswertung der Kratzerbreite nach einem Kratztest.....	29

2 Zusammenfassung

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung einer neuen Verfahrenstechnologie zur umweltfreundlichen Herstellung von Sanitär- und weiteren Konsumerprodukten auf Basis eines styrolfreien Gelcoat.

Dabei wurde in Phase I gezeigt, dass durch die Umstellung auf eine Fertigung im Gelcoat-Verfahren das energieaufwendige Tiefziehen abgelöst werden kann.

Neben der Verfahrensänderung wurde parallel auch an einer umweltfreundlichen Lösung für das bisher eingesetzte Verstärkungssystem (Glasfaser verstärkter Kunststoff - GFK) gearbeitet. Diese Verstärkungen auf der Basis von ungesättigtem Polyesterharz unter Verwendung von Styrol als Reaktivverdünner sind nach heutigem Stand sehr umweltfeindlich. Durch den Einsatz von umweltfreundlichen Alternativstoffen soll das Styrol ersetzt werden.

Somit ergibt sich eine Gesamtentlastung einerseits von energieintensiven Prozessen und andererseits von umweltschädlichen Stoffen. Darüber hinaus ist der wirtschaftliche Faktor im Hinblick auf steigende Energiekosten ebenfalls ein wichtiger Punkt.

Um einen möglichst umweltfreundlichen Prozess zu erhalten, wurde im Rahmen des Vorhabens ein neues Verfahren zur Herstellung von Sanitärprodukten auf Basis eines styrolfreien und lösemittelarmen Systems entwickelt.

Neben dem Sanitärbereich können mit diesem Verfahren weitere Märkte umweltfreundlicher erschlossen werden. Diese sind z. B. Bootsbau, Kunststoffe in der Raumgestaltung (Küchen, Büro, etc..) oder industrielle Maschinenabdeckungen.

3 Einleitung

Zu Beginn des Vorhabens wurde bei formatherm und anderen Herstellern von Sanitärprodukten die Sanitärprodukte (Badewannen und Duschwannen) mit einer Tiefziehmaschine vakuumverformt und anschließend GFK verstärkt.

Dieser aktuelle Fertigungsprozess stellt sich wie folgt dar:

Das dafür verwendete Material ist ein Acrylzuschnitt in unterschiedlichen Formaten und Stärken (4 bis 5 mm). Diese Zuschnitte werden beim Materiallieferant unter sehr hohem Energieaufwand in einem aufwendigen Polymerisationsverfahren hergestellt.

Der Fertigungsprozess einer Badewanne beginnt mit dem Vorbereiten der Tiefziehmaschine und dem Einbau einer Aluminiumtiefziehform (Bild 1). Die Form wird mit einem angeschlossenen Temperiergerät auf eine Temperatur von ca. 90 °C gebracht (Energiebedarf ca. 12 kWh). Vorab wird die Form mit einem Teflonspray eingesprüht. Um eine gute Gleitfähigkeit zu erhalten, wird dies während der Fertigung des Öfteren durchgeführt.



Abbildung 1: Einbau der Aluminiumform in der Tiefziehmaschine

Für den Einbau und Anschluss der Form (Rüsten) müssen ca. 180 Minuten Arbeitszeit eingerechnet werden. Darin sind 60 Minuten Aufheizzeit enthalten (Energiebedarf ca. 190 kWh). Im Anschluss werden die zu verformenden Acrylplatten für die Fertigung (gesäubert) vorbereitet. (Bild 2). Dazu werden die einzelnen Platten mit einem Reinigungsmittel abgerieben.

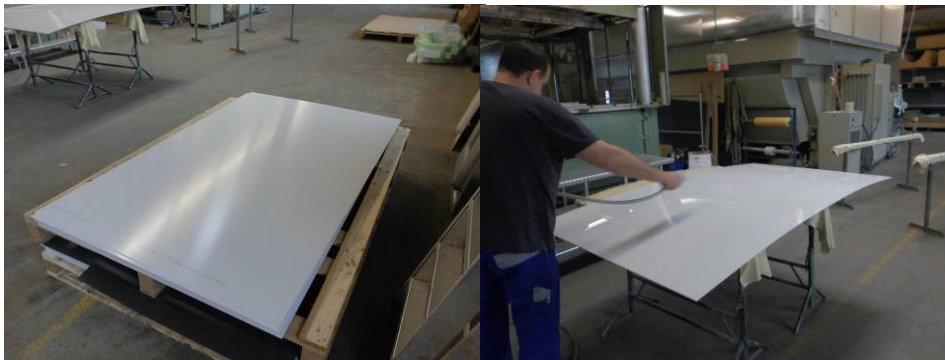


Abbildung 2: Säubern der Acrylplatten

Danach wird der Zuschnitt in die Maschine eingelegt (Bild 3).



Abbildung 3: Einlegen des Zuschnitts in die Tiefziehmaschine

Der Zuschnitt wird über einen Spannrahmen fixiert und die Ober- und Unterheizung fährt über die Platte. Jetzt beginnt der Aufheizprozess des Halbzeugs. Die Heizstrahler bringen den Acrylzuschnitt auf eine Temperatur von ca. 170°-200°C (Energieverbrauch ca. 25 kWh; Dauer ca. 8 Minuten). Nach Erreichung dieser Temperatur fahren die Heizschlitten zurück und mit Druckluft wird das Material vorgeblasen und gestreckt (Bild 4).



Abbildung 4: Ober- und Unterheizung wird über eingelegter Acrylplatte positioniert

Danach beginnt nach Anlegen des Vakuums der eigentliche Tiefziehprozess. Durch das entstehende Vakuum in der Tiefziehform legt sich das temperierte Material an die Aluminiumform (Bild 5).

Das Gewicht pro Form beträgt ca. 500kg Aluminium. Die Herstellung von Aluminium ist sehr energieaufwendig. Allein für die Schmelzflusselektrolyse zur Gewinnung eines Kilogrammes Aluminium werden je nach Errichtungsdatum und Modernität der Anlage zwischen ca. 13 und 17 kWh elektrische Energie benötigt, was im vorliegenden Fall ca. 6.500 kWh und 8.500 kWh bedeutet¹.

¹ Matthias Dienhart: Ganzheitliche Bilanzierung der Energiebereitstellung für die Aluminiumherstellung. Dissertation an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Juni 2003, S. 7.



Abbildung 5: links Tiefziehprozess; rechts tiefgezogenes Produkt

Nach einer Abkühlphase mit Unterstützung von integrierten Lüftern an der Maschine (27 kWh) wird das Teil (Badewanne) entformt und abgelegt (Bild 6).



Abbildung 6: links Entformung; rechts entformtes Produkt

Somit ist der energieaufwendige Herstellungsprozess des Tiefziehens abgeschlossen. Die Wanne geht im Anschluss zur Weiterbearbeitung (GFK verstärken und besäumen). Der Gesamtenergiebedarf für die Herstellung einer Badewanne liegt bei ca. 33,5 kWh. Der heutige Investitionsbedarf für eine Tiefziehmaschine incl. Infrastruktur beträgt bis zu 1 Mio. €.

Stand der Technik

Zum derzeitigen Zeitpunkt gibt es bereits Firmen in Europa die sich mit dem Verfahren der Gelcoatverarbeitung im Sanitärbereich beschäftigen.

Dort kommen jedoch noch die herkömmlichen konventionellen Gelcoatsysteme mit hohem Styrolanteilen zum Einsatz. Der Anteil dieser gefertigten Produkte im Gesamtmarkt ist noch sehr klein.

Wir versprechen uns beim Einsatz von styrolfreien, lösungsmittelarmen Systemen eine größere Verbreitung dieses Verfahrens im Bereich der Sanitärindustrie. Das bisherige energieaufwendige Tiefziehverfahren kann somit zukünftig ersetzt werden.

4 Hauptteil

4.1 Ergebnisse von Phase 1 des Projektes

In Phase 1 des Projektes wurde die Styrolemission reduziert, in dem mehrere Gelcoat-Modifizierungen durchgeführt wurden. Dabei wurde sowohl der Styrolanteil verringert, aber auch eine spezielle Additivierung entwickelt.

Bisherige Standardgelcoats haben einen Styrolanteil von bis zu 45%. Im Zuge des Gelcoat-Projekts Phase 1 wurden folgende Ergebnisse erreicht:

Step 1:

Entwicklung eines Gelcoats mit einem Styrolanteil von 36%. Diese Formulierung wurde in ausgiebigen Versuchen nach Verarbeitung und Produktqualität getestet mit dem Ergebnis, dass dieser Gelcoat (Interne Bezeichnung „iso-NPG“) kommerziell verwertbar ist. Hierbei wurde eine angepasste Additivierung verwendet, die die Styrolemission nach der Applikation und während des Aushärtungsprozesses verringert. Das verwendete Gelcoat hat keine Einschränkungen hinsichtlich Verarbeitungsprozess und Produktqualität gegenüber bisherigen Gelcoats.

Step 2:

In einem weiteren Schritt wurde ein Gelcoat (Interne Bezeichnung „Neogel Eco“) mit einem Styrolanteil von 26 % entwickelt. Dies bedeutet eine weitere Reduzierung um 10%. Ein unter Laborbedingungen durchgeführter Vergleich der Styrolemission des bisherigen Gelcoats gegen das neu entwickelte Gelcoat zeigt die Abbildung 14. Dabei wird deutlich, dass hier die Emission noch mal deutlich verringert werden kann. Dieser Entwicklungsstand wird derzeit unter Anwendungsbedingungen bei formatherm ausgiebig getestet und ausgewertet.

4.2 Zielsetzung und Aufgabenstellung in Phase 2

Das Ziel von Phase 2 war die vollständige Reduktion bzw. Vermeidung von Styrolemissionen. Allerdings kann die Styrolemission nur dann komplett ausgeschlossen werden, wenn das ungesättigte Polyester-Gelcoat kein Styrol enthält. Hier kommen unterschiedliche Reaktivverdünner in Frage. Allerdings müssen zu diesem Zweck völlig neue Basisharze verwendet werden, da die bisher verwendeten Basisharz grundsätzlich in mindestens 30 % Styrol gelöst sind

Die Reaktivverdünner sind weiterhin notwendig, damit die Verarbeitbarkeit und im Anschluss die vollständige Polymerisation gewährleistet werden kann, da ein reines ungesättigtes Polyesterharz nicht ohne Reaktivverdünner bzw. Copolymer polymerisiert. Alternativstoffe sollten aber die Endproduktqualität nicht beeinträchtigen, die für die Sanitär Anwendung relevant ist.

4.3 Projektverlauf in Phase 2

4.3.1 Chemisches Lösungskonzept: Gelcoatentwicklung

Für die Entwicklung eines styrolfreien Gelcoats für Sanitär Anwendungen wurde folgendes Vorgehen definiert:

1. Auswahl der richtigen Harzbasis (Marktscreening)

Marktanalyse zu möglichen Harzen und Reaktivverdünnern. Hier soll erwähnt werden, dass styrolfreie, ungesättigte Polyesterharze nicht marktüblich sind. Auch die Auswahl an Harzen auf anderer Basis ist nur beschränkt, da hier üblicherweise hohe Temperaturen oder UV-Licht für eine klebfreie und zügige Aushärtung notwendig sind oder aber auch andere, nicht weniger bedenkliche Grundstoffe verwendet werden (z. B. Epoxidharze oder isocyanathaltige Harze).

Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die Mindestanforderungen an ein solches System erfüllbar sind (zum Beispiel Beständigkeit gegenüber Wasser, UV-Licht und mechanische Beanspruchung). Auch hier zeigt sich, dass viele Systeme keine vergleichbaren Endigenschaften wie die konventionellen Systeme erreichen. Die Auswahl ist somit begrenzt.

2. Reaktivverdünner: Auswahl des Reaktivverdünners mit dem Basisharz ggf. nach Zugabe von Additiven.

Alternative Reaktivverdünner: Hier sind unterschiedliche chemische Verbindungen möglich, welche zum Teil sehr unterschiedliche Möglichkeiten, Begrenzungen, aber auch Gefahren aufweisen. Dabei müssen bei allen Alternativen verschiedene Umwelt- und Gesundheitsaspekten, aber auch Verarbeitungs- wie auch Endigenschaften berücksichtigt und abgewogen werden. Einige Möglichkeiten sind:

- I. Acrylate (z. B. reaktiver als Methacrylatderivate)
- II. Methacrylate (z. B. weniger reizend als Acrylat-Derivate)
- III. andere Olefine (zum Teil hohe Emissionen oder wenig reaktiv)
- IV. Styrol-Derivate (in der Regel deutlich geringere Emissionen als Styrol, ähnliches Gefährdungspotential wie Styrol)

Dabei müssen die Reaktivitäten verschiedener Basisharze mit verschiedenen Reaktivverdünnern überprüft werden, wobei vor allem die Reaktivität in dünnen Schichten (zum Beispiel 750 µm Nass) überprüft werden. Bei diesem Schritt erfolgt die Vorauswahl der richtigen Rohstoffe (Marktscreening, sehr umfangreich, da mehrere Möglichkeiten und aufwendige Analyse und Versuche nötig sind).

Auch muss hier berücksichtigt werden, dass die eingesetzten Reaktivverdünner ein geringeres Gefährdungspotential als Styrol aufweisen sollten. So wurde zum Beispiel Methylmethacrylat (MMA) als Alternative verworfen, obwohl dieses gut verfügbar und

günstig ist, eine gute Reaktivität und geringe Klebrigkeit aufweist, da es sowohl olfaktorisch wie auch von der gesundheitlichen Bedenklichkeit hoch eingestuft ist.

MMA: GHS02, GHS07 und H225-H315-H317-H335



Styrol: GHS02, GHS07, GHS08 und H226-H315-H319-H332-H361d-H372



3. Verarbeitbarkeit

Entwicklung Gelcoat – Formulierung auf Basis des richtigen Harzes und Reaktivverdünners mit Hinblick auf die Verarbeitbarkeit. Hier müssen folgende Punkte beachtet werden:

I. Spritzfähigkeit mit der Gelcoat-Spritzanlage

II. Klebfreie Aushärtung der Gelcoatformulierung in dünnen Schichten nach der maschinellen Applikation: Das Gelcoat soll nach spätestens 2h überlaminierbar sein. (TLU, time to layup)

III. Thixotrope Eigenschaften: Kein Abfließen der flüssigen Gelcoatschicht von senkrechten Flächen bis zu einer Gelcoatschichtstärke von 1000 µm

IV. Gute Entlüftung: Überprüfung durch Anschleifen, sog. Porenbild überprüfen

4. UV- / Bewitterungs-Beständigkeit

Schnellbewitterungstest im Atlas Suntester XXL nach DIN EN ISO 4892-2, 102 min nur Bestrahlung, 18 min Bestrahlung und Beregnung, Bestrahlungsintensität 60 W/m², 38°C Probenraumtemperatur und 50% relative Luftfeuchtigkeit. Die Probekörper wurden nach 500h, 750h, 1000h, 1250h und 1500h untersucht.

5. Dauerwasserbeständigkeit (keine Osmoseanfälligkeit)

Dauerwasserbeständigkeit (keine Osmoseanfälligkeit): Osmosetest nach AVK-Testmethode

Kontinuierlich auf 60°C beheiztes GFL Wasserbad (21 Liter). Proben stehen aufrecht und sind zur Hälfte mit destilliertem Wasser bedeckt. Die Probekörper wurden nach 500h, 1000h und 1500h untersucht.)

6. Mechanische Belastbarkeit

Mechanische Belastbarkeit, Rissanfälligkeit: Kugelfalltest, Ball drop test, acc. to DIN EN ISO 6272-1.

Ein definierter Metallkörper mit einem Gewicht von 300 g wird durch ein Fallrohr über 120 cm auf die Probe fallen gelassen. Anschließend wird das Schadbild beurteilt.

7. Kratzfestigkeit

Kratz- und Abriebfestigkeit mit Taber Abraser nach DIN 53754// ISO 9352 (Plastics - Determination of resistance to wear by abrasive wheels),

Auf einem Probekörper wird mit der Apparatur ein definierter Kratzer erzeugt. Die Diamantspitze ist dabei so konstruiert, dass die Breite des Kratzers der doppelten Tiefe entspricht. Die Auswertung erfolgt an einem Lichtmikroskop.

8. Temperaturbeständigkeit

Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit (HDT) nach DIN EN ISO 75-2 A

Untersucht wird die Verformbarkeit der Probekörper in Abhängigkeit von der Temperatur.

9. Thermisch beschleunigte Werkstoffalterung

Die Probekörper werden für 5 oder 7 Tage bei 80°C in einem Trockenschrank gelagert und täglich die Farb- und Glanzveränderung gemessen.

10. Pigmentierbarkeit

Pigmentierbarkeit: Die Gelcoats sollten mit den gängigen monomerenfreien Pigmentpasten mischbar bzw. pigmentierbar sein. Das Produkt sollte homogen und applizierbar sein. Sollten die bisher verwendeten Pigmentpasten nicht verwendbar sein, müssten neue Pigmentpasten entwickelt werden.

Das Projekt sollte zu einem Produkt führen, welches die oben beschriebenen Eigenschaften erfüllt. Wenn eine Eigenschaft nicht erreicht wurde, musste an der Basis-Rezeptur neu gearbeitet werden. Bei der Entwicklung wurde festgelegt, dass bestimmte Eigenschaften mit geringen Einschränkungen auch für die Anwendung akzeptable sind. Dabei sind zum Beispiel Farbänderungen oder Verkeiden in der künstlichen Schnellbewitterung nicht zu streng zu bewerten, da Sanitär-Teile in der Anwendung nur in geringem Umfang einer Außenbewitterung standhalten müssen. Allerdings wurde definiert, dass ein Schadbild mit starker Rissbildung in der künstlichen Bewitterung nicht akzeptable ist.

4.3.2 Stand der Versuche

4.3.2.1 Vorgehen

Da die Entwicklung eines styrolfreien Gelcoats vorrangig durch die Wahl des Basisharzes bestimmt wird, wurde die Entwicklung mit der Suche nach einem geeigneten Basisharz begonnen. Die erste große Herausforderung bei den am Markt erhältlichen Basisharzen war die klebfreie Aushärtung in dünnen Schichten innerhalb kurzer Zeit. Auch wurden Mischungen von zwei oder mehr Harzen getestet, um eine optimale Mischung zu erhalten. Viele am Markt erhältliche radikalisch härtende Basisharze sind für das Härten mit UV-Licht optimiert. Dieses Verfahren ist allerdings für die Verwendung in pigmentierten Systemen weniger geeignet, da das UV-Licht in der oberen Schicht durch die Pigmente absorbiert werden kann und somit nicht mehr für die Härtung in tiefliegenden Schichten zur Verfügung steht. Dies ist vor allem bei dunkleren Farbtönen der Fall. Folglich ist eine UV-Härtung am

besten für sehr dünne Schichten oder unpigmentierte bzw. farblose Systeme geeignet oder auch für eine Hybridhärtung zum Beispiel in Kombination mit einem Peroxidhärter, um die Oberflächen schneller klebfrei auszuhärten.

Auch sind für das Härten mit UV-Licht zusätzliche Investitionen für die UV-Lichtquellen notwendig. Diese Investitionen müssen dann nicht nur für ein Laborgerät sondern auch durch potentielle Kunden erfolgen. Somit wäre ein solches System nicht immer bei Kunden einzuführen, die bisher eine reine radikalische Härtung mit flüssigen Peroxidhärttern verwenden. Zusätzlich muss bei der Auslegung der Produktion inklusive Formgebung des produzierten Bauteils gewährleistet werden, dass alle beschichteten Bereiche belichtet werden. Aus diesen Gründen wurde vorerst auf eine Härtung mit UV-Licht verzichtet.

Für die Applikation ist wichtig, dass innerhalb von zwei Stunden –vorzugsweise kürzer- eine mit Gelcoat belegte Form weiterverarbeitet werden kann um annähernd normale Prozesszeiten zu gewährleisten. Dies ist vor allem bei größeren Betrieben der Fall, bei denen kontinuierlich gefertigt wird, da hier die Formen oftmals mehrere Male pro Tag verwendet werden. Eine geringe Klebrigkeit der Oberflächen ist dabei tolerierbar und zum Teil sogar vorteilhaft beim Drapieren von Glasfasermatten (beim Handlaminierten aber auch bei geschlossenen Verfahren), da diese dann auch zum Beispiel an senkrechten Flächen leichter fixiert werden können. Somit kann in diesen Fällen auf die Verwendung von Sprühklebern oder andere Hilfsmittel beim Drapieren verzichtet werden. Auch beim Faserspritzverfahren ist vor allem die TLU entscheidend, da die Bauteile in der Regel nicht so groß sind, dass die Oberfläche betreten werden muss.

Eine andere häufig eingesetzte Methode im Sanitärbereich ist das Gießen von Polymerbeton. Hierbei ist allerdings die Klebrigkeit weniger störend, da mit geschlossenen Formen gearbeitet wird. Auch hier muss eine Anbindung des Gelcoats an die Matrix gewährleistet sein. Allerdings ist bei zu „nassen“ Oberflächen eine gute Anbindung an das Laminat gefährdet, da eine solche Schicht auch nach der Laminathärtung weich bleiben kann.

Auch ist es bei den Abläufen in der Produktion störend, wenn zum Beispiel der Overspray vom Belegen einer Form nicht klebfrei aushärtet und somit die Flächen um den Arbeitsraum sehr klebrig bleiben.

Erst nach erfolgreichen Versuchen zur Klebrigkeit konnten weiter Versuche durchgeführt werden, da dies eine Grundvoraussetzung für die Applikation ist.

4.3.2.2 Versuche zur klebfreien Aushärtung

Voraussetzung für die durchgeführten Versuche waren praxisnahe Schichtdicken, da in der Regel eine klebfreie Aushärtung in größeren Schichtdicken schneller erreicht werden kann. Aus verschiedenen Gründen wird bei einer Gelcoatbeschichtung mit Schichtstärken von mindestens 400 bis in der Regel maximal 900 μm gearbeitet. Zum einen ist bei bisherigen ungesättigten-polyesterbasierten Gelcoats eine Mindestschichtstärke für eine vollständige Aushärtung notwendig, zum anderen kann auch nur durch eine Mindestschichtstärke ein optimaler Schutz der dahinter liegenden Substrate gewährleistet werden. Eine Ausnahme sind zum Beispiel Brandschutzgelcoats, die oftmals mit mindestens 1000 μm appliziert werden müssen um eine gute Wirksamkeit aufzuweisen.

Die von uns durchgeführten Versuche wurden standardisiert mit 700 μm nass getestet und bei erfolgreichen Rezepturen noch eine Schichtstärke von 350 μm nass überprüft. Vorteil bei der Verwendung von 700 μm ist, dass zum Beispiel das Entlüftungsverhalten und Fließverhalten der Harzmischung besser beurteilt werden können als in dünneren Schichten und dies auch den praxisnahen Bedingungen entspricht.

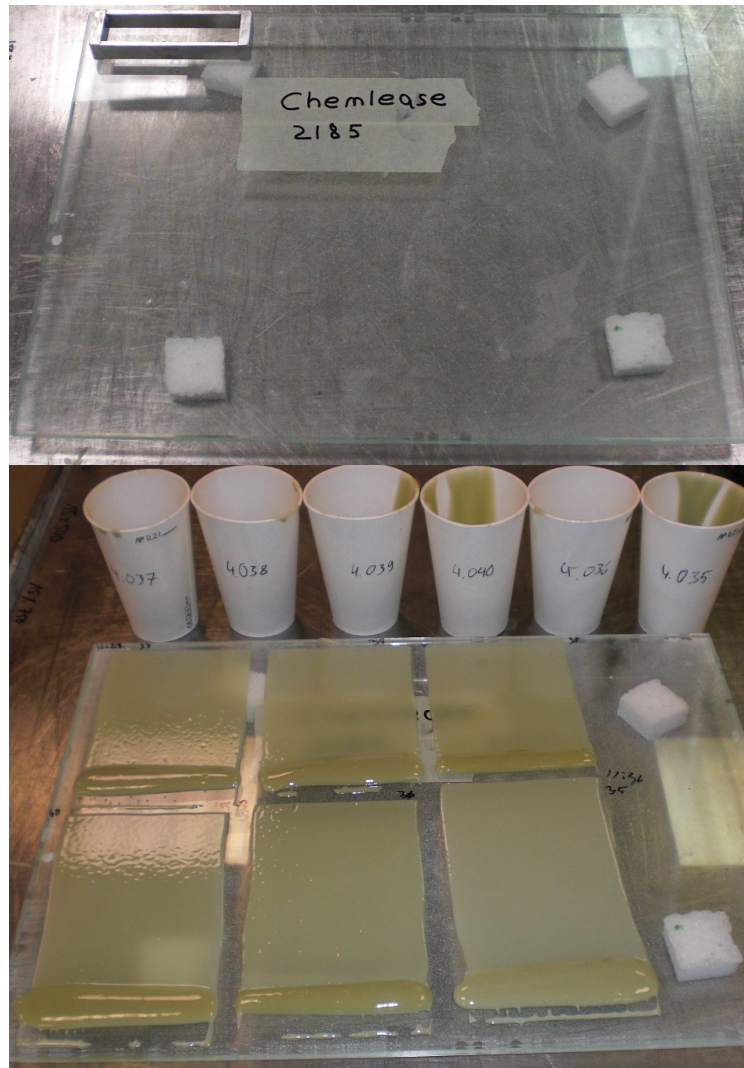


Abbildung 7: Oben: Verwendung eines Kastenrakels auf einer mit Trennmittel belegten Glasscheibe als Form; Unten: Versuchsreihe zur klebfreien Aushärtung mit je 700µm dicken Aufzügen

Dazu wurden ca. 30g der Versuchsmischung mit Hilfe eines Kastenrakels mit 750µm breitem Spalt auf einer Folie oder Glasscheibe mit Trennmittel appliziert wobei eine Schichtstärke von ca. 700µm erreicht wird. Anschließend wurde regelmäßig die Oberfläche bezüglich der Klebrigkeit überprüft und bewertet. (Abbildung 7)

Zusätzlich wurden bei Bedarf nach dem Aushärten diese Aufzüge mit einem styrolhaltigen Standard Orthophathalsäure basierten Handlaminierharz mit einem geringen Paraffinanteil überlaminiert, um eine Haftung zwischen Deckschicht und Laminataufbau zu überprüfen. Alternativ wurde ein styrolhaltiges Vinylester basiertes Laminierharz verwendet, da dies zum Beispiel für einen Osmose-Test notwendig ist.

Bei Rezepturen die in Aufzügen erfolgreich waren wurden zusätzlich Spritzversuche gemacht. Diese sind deutlich praxisnäher, brauchen aber auch deutlich mehr Zeit und Material (siehe Abbildung 8).

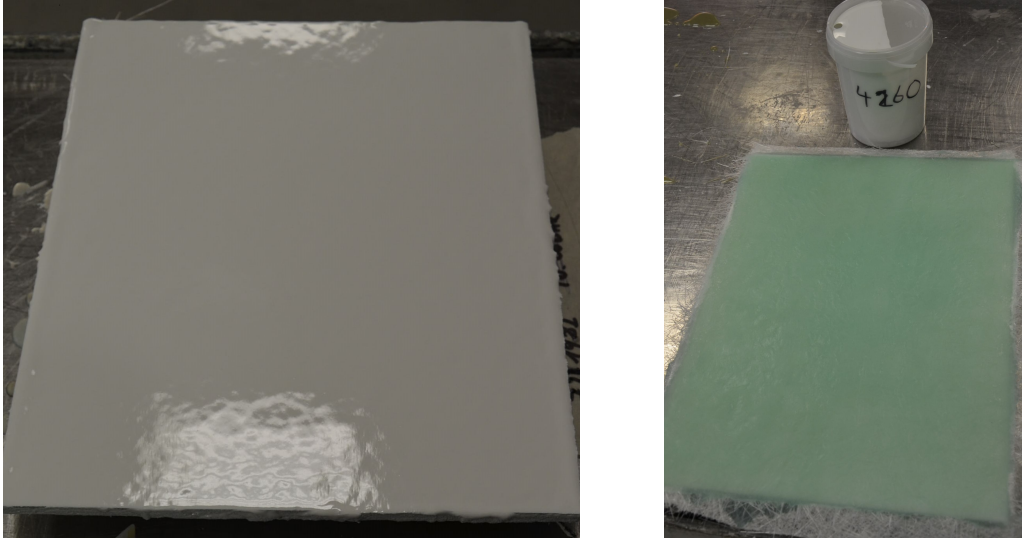


Abbildung 8: Links: Eine gespritzte Gelcoatformulierung auf einer mit Trennmittel belegten Glasscheibe als Form; Rechts: Laminiertes Gelcoat und Probenbecher der Becherpistole

Dabei können Aufzüge mit nur 30g Probe hergestellt werden, während die Spritzapplikation mit einer Becherpistole mindestens 400g benötigt. Da viele Versuche mit Basisharzen unterschiedlicher Hersteller durchgeführt wurden, die wiederum Versuchsprodukte dieser Anbieter sind, waren nur sehr begrenzte Mengen dieser Harze verfügbar. Dabei lag die Menge an verfügbaren Mustern meistens zwischen einem und drei Kilogramm.

Die durchgeführten Laborversuche mit verschiedenen Basisharzen waren im Wesentlichen auf die klebfreie Aushärtung eines dünnen Films (ca. 700 μm in der Nassphase) konzentriert. Dabei war das Ziel eine annähernd klebfreie Oberfläche innerhalb von 120 Minuten zu erreichen. Erst nachdem die Formulierung annähernd klebfrei ausgehärtet waren, wurden Folgetest unternommen. Für die Formulierung wurden folgende Parameter variiert:

1. Basisharze unterschiedlicher Hersteller und Zusammensetzung wie zum Beispiel:
 - ungesättigte Polyester
 - gesättigte Polyesteracrylate
 - Urethanacrylate
 - Epoxyacrylate
 - Hybridharze
 - Kombinationen aus unterschiedlichen Basisharzen

Die verschiedenen Harze lagen zum Teil rein oder aber auch vorgelöst in Lösungsmitteln oder Reaktivverdünnern vor. Bevorzugt wurden Harze ohne Lösungsmittel (wie zum Beispiel Ethylacetat oder Butylacetat) eingesetzt um geringere Emissionen zu generieren.

Auch wurden bevorzugt Basisharze ohne oder zumindest mit geringem Reaktivverdünneranteil verwendet, um eine möglichst große Flexibilität in der Endformulierung zu sichern. Allerdings waren viele Basisharze nicht ungelöst verfügbar. Dies ist vor allem auf die sehr hohen Viskositätswerte der ungelösten Reinharze zurückzuführen, die schon bei der Produktion dieser Harze zu erheblichen Verarbeitungseinschränkungen führt. Dabei sind die Harze nach der Herstellung in der Regel noch fließfähig, da beim Herstellungsprozess hohe

Temperaturen benötigt werden. Kühlen diese Harze ab, so werden Sie häufig sehr hochviskos oder zum Teil fest.

Kurzkettige Polyester sind in der Regel niedrigviskoser und somit als Reinharze fließfähig, wie auch in der Endformulierung im Gelcoat einfacher zu applizieren. Allerdings hat sich in den Versuchen gezeigt, dass diese Harze in diversen Langzeittests wie zum Beispiel Osmosetest und Schnellbewitterung deutlich geringere Beständigkeiten zeigen.

2. Reaktivverdünner wie zum Beispiel

- Acrylate
- Methacrylate
- Styrolerivate
- Andere Olefine

Hier wurden aufgrund der Verfügbarkeit, Preisgestaltung und auch zum Teil niedriger Gefahreinstufung bevorzugt Acrylate und Methacrylate eingesetzt.

Einige wenige Versuche wurden mit anderen Olefinen durchgeführt, wobei hier eine großtechnische Verfügbarkeit geprüft werden muss. Auch die Verwendung von Styrolerivaten wurde untersucht, aber auch verworfen, da diese einerseits auch weniger klebfrei aushärten als Styrol und andererseits auch ein ähnliches Gefährdungspotential aufweisen.

Die bisherigen Versuche legen nahe, dass die richtige Auswahl des Reaktivverdünners entscheidend ist, um die gewünschten Endeigenschaften einzustellen. Zum Beispiel ist die Osmose- wie auch Witterungsbeständigkeit sehr stark abhängig von den verwendeten Reaktivverdünner, aber auch die mechanischen Eigenschaften und die Klebfreiheit sind von den Reaktivverdünnern abhängig. Zudem sind auch bei den Acrylaten und Methacrylaten sehr große Preisunterschiede zu beachten.

3. Beschleuniger und Promotoren wie zum Beispiel

- diverse Metallsalze, -komplexe oder -seifen (z. B. Cobalt- und Kaliumoctoat)
- organische Aminverbindungen

Dabei sind sowohl die Einflüsse auf die Reaktivität des Systems überprüft worden, aber auch Einflüsse auf Endeigenschaften wie Bewitterbarkeit, Osmoseeigenschaften, Dunkelvergilbung, Farbe und mechanische Eigenschaften. Ein zu hoher Beschleunigeranteil kann die Lagerstabilität des flüssigen Produkts stark beeinträchtigen. Auch hat sich in den Versuchen gezeigt, dass hohe Gehalte an Kobaltverbindungen zu einer verringerten Farbechtheit führen. Dies ist vor allem bei den durchgeführten Osmoseversuchen deutlich geworden. Dieser Effekt zeigt sich aber auch etwas schwächer in der thermisch beschleunigten Werkstoffalterung. Dieser Test kann vor allem schnelle Ergebnisse für weitere Versuchsplanungen geben, wenn gleich die langfristigeren Tests nicht ersetzt werden können.

4. Härter wie zum Beispiel

- diverse Methylethylketonperoxid-Härter (MEKP)
- Acetylacetonperoxide-MEKP-Härter (AAP-MEKP)
- Benzylperoxid-Härter (BPO)

Auch der Härter hat Einfluss auf die Reaktivität und somit auch auf die Applikation. Dabei ist zum einen das verwendete Peroxid und dessen Zusammensetzung, aber

auch die Dosierung entscheidend. Die am häufigsten verwendeten Peroxide sind MEKP-Mischungen. Dabei wird kein reines Peroxid verwendet, sondern eine Lösung in unterschiedlichen Phlegmatisierungsmitteln, die aber in den durchgeführten Tests nur eine untergeordnete Rolle spielen. Dieses ist zum einen für die Stabilität wie auch die Dosierbarkeit wichtig.

5. Füllstoffe wie zum Beispiel
 - Aluminiumtrihydroxid
 - Talkum
 - Kalziumcarbonat
 - Pyrogene Kieselsäuren

Füllstoffe haben einen kleinen Einfluss auf die klebfreie Aushärtung, aber einen großen Einfluss auf viele andere Eigenschaften wie Applizierbarkeit, Rheologie, mechanische Eigenschaften, Schrumpfverhalten und Entlüftungsverhalten sowie die Rohstoffkosten der Gesamtformulierung. Aus diesem Grund wurden auch hier schon diverse Versuche durchgeführt um sicher zu stellen, dass die verwendeten Harztypen gefüllt werden können. Dazu wurden unterschiedliche Mengen (1 – 30 %) der Füllstoffe mit einem Dissolver eingearbeitet und im Anschluss ein Grindometertest sowie optisch und haptisch überprüft.

Vor allem bei den Untersuchungen zur Entlüftung zeigte sich, dass Füllstoffe generell für die Entlüftung sehr vorteilhaft sind. Allerdings wurden bei Füllstoffgehalten beobachtet, dass die Bewitterbarkeit und auch die Osmosebeständigkeit deutlich geringer waren. Der Einfluss war nicht nur von der Menge, sondern auch der Art des Füllstoffs abhängig.

6. Inhibitoren wie zum Beispiel
 - Hydrochinone
 - Catechole
 - Phenole

Inhibitoren können verwendet werden um eine Reaktivität, also zum Beispiel Verarbeitungszeiten wie Topfzeit und TLU (time to layup), einzustellen. Außerdem wird mit Inhibitoren eine bessere Lagerstabilität erreicht.

7. Additive wie zum Beispiel
 - LSE-Additive
 - Paraffine
 - Entlüfter
 - Netz- und Dispergiermittel

Viele LSE-Additive (**L**ow **S**tylene **E**mission) und Paraffine haben einen positiven Einfluss auf die Klebrigkeit der Oberfläche. Allerdings gibt es in einigen Fällen einen negativen Einfluss auf die Haftung des Gelcoats an das GFK-Laminat. Dieser muss unbedingt ausgeschlossen werden. Andere Additive können einen Einfluss auf die Rheologie und Lagerstabilität haben. Zum Teil können andere Additive einen negativen Einfluss auf die Härtung eines Gelcoats haben. So gibt es zum Beispiel Rheologieadditive, die mit Kobaltbeschleunigern wechselwirken und dadurch die Wirksamkeit verringern.

Bei den Versuchen zur klebfreien Aushärtung in dünnen Schichten konnten dank der Kooperation mit unterschiedlichen Harzherstellern mehrere Harz-Systeme bzw. Mischungen aus unterschiedlichen Harzen gefunden werden, welche innerhalb von zwei Stunden annähernd klebfrei auszuhärten sind. Dabei ist der Einfluss der Reaktivverdünner wie auch des Härtingssystems (Härter, Beschleuniger, Promotoren und Inhibitoren) auf die TLU (Time To Layup) wichtig und bedarf einer sehr genauen Betrachtung.

4.3.2.3 Versuche zur Entlüftung

Eine frühzeitige Reihe mit Vorversuchen zur Entlüftung hat gezeigt, dass die in styrolhaltigen Gelcoats üblichen Entlüfteradditive nicht wie gewohnt funktionieren. Aus diesem Grund wurde dieses Thema bei einem Workshop mit einem Additivlieferanten bearbeitet. Für diese Vorversuche mit Entlüfteradditiven wurden die Basisharze mit den zu testenden Additiven in verschiedenen Konzentrationen (0 – 2 %) unter einer Rührscheibe heftig gerührt um Luft in das Harz einzubringen.

Anschließend wurden die Proben in ein Reagenzglas gegeben um die Entlüftungseigenschaften beurteilen zu können. Wie diese Versuche zeigen konnte noch keine allgemein funktionierende Lösung gefunden werden (siehe **Abbildung 2**).



Abbildung 9: Versuchsreihe von unterschiedlichen Entlüfteradditiven in einem styrolfreien Basisharz.

Wie in der Abbildung 9 zu sehen sind alle Versuche mit unterschiedlichen Entlüfteradditiven nicht weniger blasenfrei, als die Nullprobe (Probe 1, Reinharz ohne Additive). Bei den Versuchen 8, 9 und 10 kommt es zu dem auch noch zu einem schaumstabilisierenden Effekt. Eine ähnliche Wirkung zeigte sich auch bei Aufzügen mit dem Kastenraket. Allerdings waren hier die Ergebnisse mit einem häufig in styrolhaltigen Systemen

verwendeten Entlüftungsadditiv etwas besser als die Nullprobe. Dieses wurde in den Folgeversuchen Bestandteil der unterschiedlichen Formulierungen. Um für die Entwicklung eines styrolfreien Gelcoats auch hierfür eine Lösung zu finden, wurden unterschiedliche Additivhersteller bemustert und weitere Workshops sollen folgen.

4.3.2.4 Lagerstabilität der Gelcoatformulierung

Im Zuge des Projektes wurde mehrfach festgestellt, dass die Lagerbarkeit der flüssigen Gelcoats erneut überprüft werden muss. Einerseits kann mittels klassischer Inhibitoren die Lagerstabilität erhöht werden, andererseits verringert dies die Reaktivität und somit wird die Zeit zur klebfreien Härtung erhöht.

Wie in Abbildung 10 exemplarisch dargestellt waren einige der bei formatherm bemusterten Labormuster nach 6 Monaten nicht mehr verwendbar. Das Material war vollständig geliert.



Abbildung 10: Labormuster eines styrolfreien Gelcoats nach 6 Monaten Lagerung bei formatherm.

Bei der fertigen Formulierung muss sichergestellt werden, dass das Material nach Fertigung ohne Einschränkungen mindestens 6 Monate verwendbar ist.

4.3.2.5 Untersuchung der Endeigenschaften

Bei der Untersuchung der unterschiedlichen Formulierungen zeigte sich, dass einige Formulierungen schon in annehmbarer Zeit klebfrei auszuhärten sind. Auch war eine

Spritzapplikation mit einer Kombination aus Füllstoffen und herkömmlichem Entlüfter möglich, ohne dass es zu starken Luft einschlüssen oder Porenbildung kam.

Für die Beständigkeitstests wurden auch nicht völlig klebfreie Harze untersucht, um den Harzlieferanten Informationen zu geben, ob bestimmte Eigenschaften trotzdem erfüllt werden.

Vor allem wurde bei einer Vielzahl von Probekörpern die Witterungs- und Osmosebeständigkeit untersucht. Dabei zeigte sich, dass eine Vielzahl der hergestellten Probekörper, auch die schnell klebfrei aushärtenden Proben zu starken Veränderungen in der Osmose und/oder Schnellwitterung neigen.

Osmosebeständigkeit

Für diesen Test werden die Proben erst mit einem besonders beständigen Vinylesterharz laminiert und anschließend die Kanten und die Rückseite mit einem speziellen ISO-NPG-Topcoat mit hohem Paraffinanteil versiegelt. Dann wurden die Proben bezüglich Glanz und Farbe vermessen. Anschließend wurden die Proben zur Hälfte in 60 °C warmes destilliertes Wasser gestellt, so dass die obere Hälfte aus dem Wasser schaute.



Abbildung 11: Foto von den Proben im Osmosebad

Nach 500h, 1000h und 1500h wurden die Proben aus dem Bad genommen, getrocknet und für 1h im Labor akklimatisiert. Dann wurden wieder der Glanz und die Farbe gemessen und die Proben wenn notwendig wieder in das Osmosebad gestellt.

Bei diesem Test sind viele Defekte und Farbveränderungen aufgetreten, die aus styrolhaltigen Produkten nicht bekannt waren oder nur in vermindert starker Form.



Abbildung 12: Beispiele für Schadbilder nach 1500h im Osmosetest. Links: Starke Rissbildung oberhalb und unterhalb der Wasseroberfläche. Rechts: Bildung kurzer Risse unterhalb der Wasserlinie

Die Abbildung 12 zeigt exemplarisch zwei Beispiele für aufgetretene Schadbilder im Osmosetest. Bei diesen Proben kam es zu einer starken Rissbildung in der Gelcoatschicht. Auch waren teilweise Blasenbildung mit und ohne „Aufplatzen“ der Blasen zu beobachten.



Abbildung 13: Beispiele für Schadbilder nach 1500h im Osmosetest. Links: Starkes Vergilben und Verdunkeln vor allem oberhalb der Wasserlinie. Rechts: Starkes Vergrünen unterhalb der Wasserlinie

Noch häufiger als zur Bildung von Rissen und Blasen kam es zu starken Verfärbungen in den Proben, die nicht selten mit einer Farbabweichung von $\Delta E > 10$ gemessen wurde. Dabei war häufig ein Vergilben und Verdunkeln der Proben (Abbildung 13 links) zu beobachten. Seltener waren Farbänderungen wie eine Vergrünung (Abbildung 13 rechts) zu beobachten.

Außerdem kam es in vielen Fällen zu einem starken Glanzverlust der Proben.

Künstliche Schnellbewitterung

Bei dem Schnellbewitterungstest wurden Probekörper mit 4 mal 6 cm Größe vor der Prüfung in dem Bewitterungsgerät wieder farblich vermessen und der Glanz wurde bestimmt. Dann wurden die Proben auf das Probentablett gelegt und insgesamt 1500h bewittert. Die Probenraumtemperatur betrug 38 °C und die relative Luftfeuchtigkeit 50%. Die Bestrahlungsintensität war 60 W/m² und es wurde 18 min in 2h mit destilliertem Wasser beregnet. (siehe Abbildung 14)



Abbildung 14: Proben in der künstlichen Bewitterung

Die Probekörper wurden nach 500h, 750h, 1000h, 1250h und 1500h bezüglich Glanz, Farbe und anderer Auffälligkeiten untersucht. Auch hier zeigte sich, dass die untersuchten Beschichtungen sich sehr unterschiedlich verhalten. Allerdings war auch hier bei vielen Proben eine Rissbildung zu beobachten.

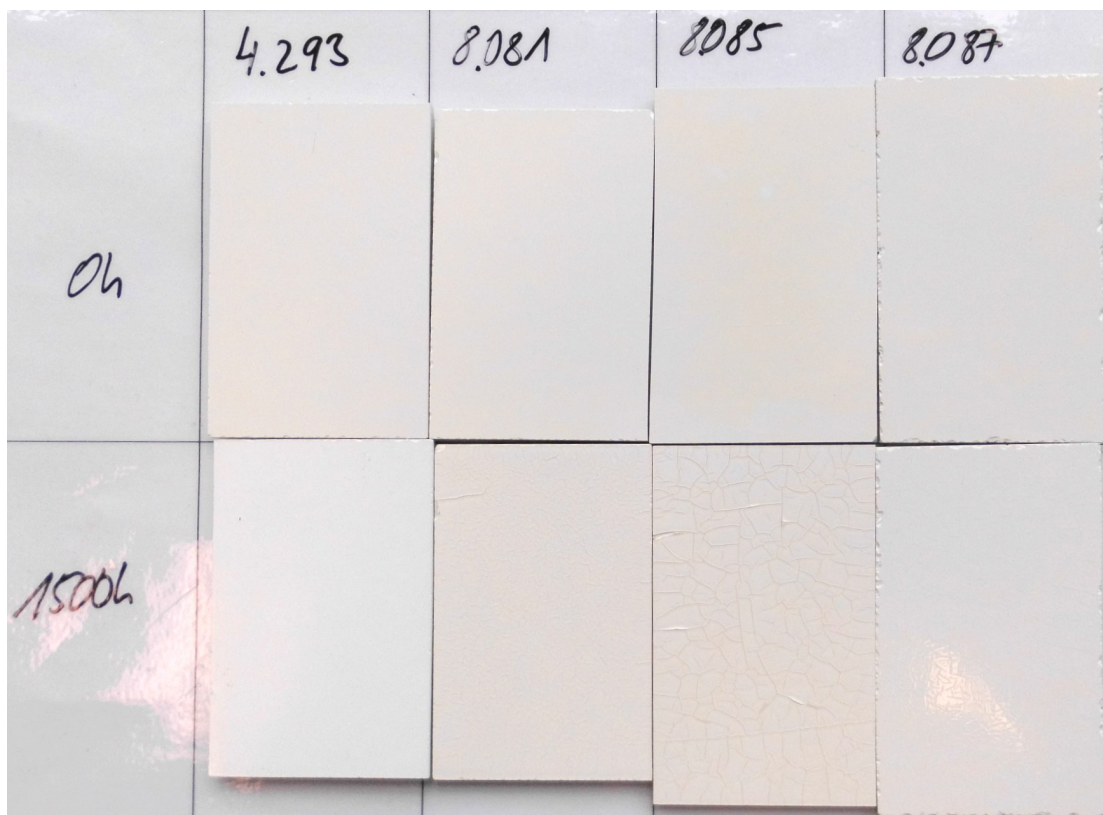


Abbildung 15: Beispiele für Schadbilder nach der künstlichen Bewitterung

In dem Bewitterungstest konnte eine starke Verfärbung wie sie bei dem Osmosetest nicht beobachtet werden. Allerdings waren starke Glanzverluste die Regel und bei vielen Proben kam es zur Rissbildung. Wie in Abbildung 15 exemplarisch zu erkennen gab es Versuchsrezepturen die nach 1500h künstlicher Bewitterung keinen Schaden (4.293), ein sehr feines Rissbild (8.081, 8.087) oder aber auch sehr starke Rissbildung (8.085) aufweisen.

Im Zuge der Auswertungen wurde entschieden, dass ein Produkt mit starker Neigung zur Rissbildung nicht als Verkaufsprodukt verwendet werden kann, auch wenn diese für Anwendungen ohne Bewitterungsanforderungen verkauft werden. Da das Risiko, dass durch andere Einflüsse ein ähnlicher Schaden entsteht (zum Beispiel Temperaturwechsel) nicht abgeschätzt werden kann.

Chlortest nach AVK

Neben den schon beschriebenen Beständigkeitstest wurde auch ein exemplarisch an einigen Proben ein Chlortest durchgeführt. Dabei wird die Probe für 7 Tage in einer 5 prozentigen Natriumhypochlorid-Lösung mit einem pH-Wert von 12 bei Raumtemperatur gelagert. Auch hier wird die Probe nur zur Hälfte mit der Lösung bedeckt. Dieser Test ist vor allem für Produkte für den Schwimmbadbereich notwendig, da hier in der Regel auch mit chlorhaltigem Wasser gearbeitet wird.

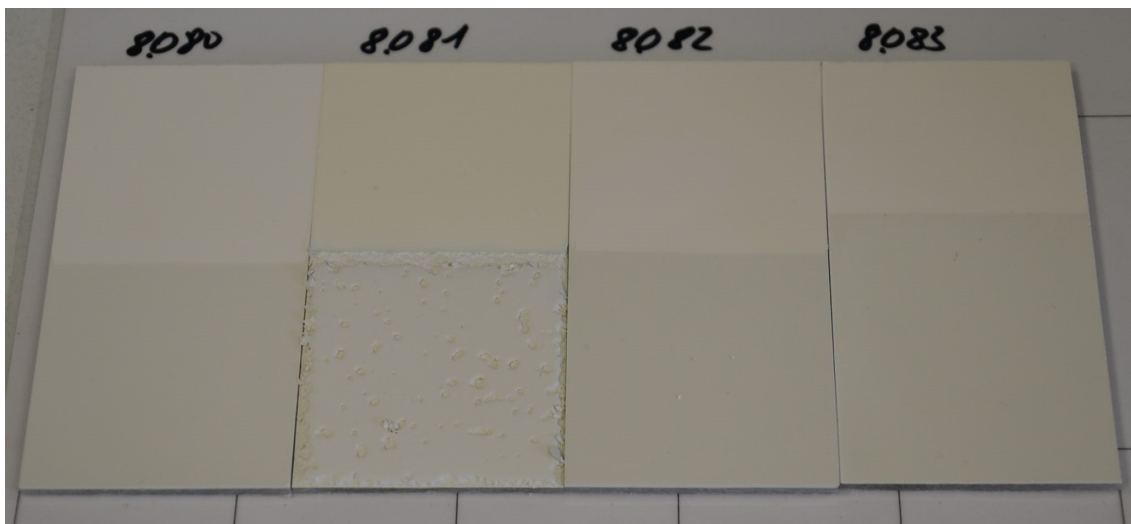


Abbildung 16: Beispielbilder von Proben nach dem Chlortest

Wie in Abbildung 16 zu erkennen, sind auch die Schadbilder nach der Belastung mit Natriumhypochloridlösung sehr unterschiedlich. Teilweise kam es zum Aufquellen der Proben (Abbildung 16 Probe 8.081). Auch waren starke Farbwechsel oder ein Abbau der Beschichtung zu beobachten. Keine der getesteten Proben konnte in der Chlorbelastung bestehen. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da diese Belastung auch bei styrolhaltigen Gelcoats sehr anspruchsvoll ist und nur von speziellen Formulierungen erfüllt wird.

Kratztest

Bei Gelcoats die im Sanitärbereich eingesetzt werden, sind häufig besonders kratzfeste Gelcoats gefragt. Es wurden exemplarisch auch einige Proben auf die Kratzfestigkeit untersucht. Dafür wurden definierte Kratzer mit einem Taber Abraser erzeugt, mit einem schwarzen wasserfesten Filzschreiber markiert und anschließend mit Aceton gereinigt.

Dabei bleibt die schwarze Farbe nur in dem Kratzer zurück, so dass dieser besonders gut zu erkennen ist. Dann wird die Kratzerbreite unter einem Mikroskop bestimmt. Die Kratzertiefe entspricht der halben Kratzerbreite.



Abbildung 17: Mikroskopische Auswertung der Kratzerbreite nach einem Kratztest

Um das Gelcoat nach DIN 53754// ISO 9352 als kratzfest bezeichnen zu können, darf die Kratzertiefe nicht 100 μm bzw. die Kratzerbreite 200 μm nicht übersteigen. Wie in Abbildung 17 zu sehen, hat die getestete Rezeptur einen sehr guten Wert von 91,5 bzw. 183 μm erreicht. Dies entspricht bzw. übertrifft teilweise Ergebnisse von styrolhaltigen Gelcoats die schon heute für diesen Bereich eingesetzt werden. Allerdings zeigte sich bei den durchgeführten Kratztests, dass die Ergebnisse sehr stark vom Basisharz abhängen.

Pigmentierbarkeit

Bei Versuchen mit Standardpigmentpasten (styrolfrei) zeigte sich, dass die verwendeten Trägerharze einen starken Einfluss auf die Klebrigkeit der Aufzüge und Spritzversuche beim Aushärten haben. Aus diesem Grund wurde für weiße Farbtöne eine Direktpigmentierung mit Titandioxid untersucht. Auch konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung anderer Trägerharze eine deutliche Verbesserung erzielt werden kann.

Für die Verwendung in hellen Farbtönen kann mit einer Direktpigmentierung oder einer speziellen TiO_2 -Pigmentpaste gearbeitet werden. Abtönungen mit geringen Mengen an anderen Pigmentpasten sind auch möglich. Für brillante oder sehr dunkle Farbtöne wurde noch keine Lösung erarbeitet. Allerdings sind vor allem helle Farbtöne in der Anwendung im Sanitärbereich relevant.

weitere Testmethoden

Aufgrund der zeit- und materialaufwendigen Probenvorbereitung wurden Versuche zur HDT und mechanischen Eigenschaften bisher vernachlässigt. Diese Versuche sind allerdings vor der Markteinführung eines styrolfreien Gelcoats zu bestimmen.

4.3.3 Fazit der Entwicklung eines styrolfreien Gelcoats

Nachdem diverse Formulierungen schon getestet wurden, ist noch keine vollständig marktreife Lösung für den Sanitärmarkt gefunden worden. Es zeigt sich, dass sowohl die klebfreie Aushärtung in sehr kurzer Zeit wie auch die Beständigkeiten in unterschiedlichen Langzeittests noch nicht gesichert sind. Vor allem die Rissbildung in der künstlichen Schnellbewitterung und die Verfärbung und teilweise auch Rissbildung im Osmosetest zeigen, dass diese Formulierungen für viele Anwendungen noch nicht zu empfehlen sind. Dabei fällt vor allem auf, dass einige Formulierungen in bestimmten Tests sehr gut abschneiden, aber in anderen Tests zu sehr schlechten Ergebnissen führen.

BÜFA Composite Systems wird dieses Ziel allerdings weiterhin mit großem Aufwand verfolgen, da styrolfreie Produkte für viele Anwendungen schon heute denkbar sind bzw. ganz neue Anwendungen haben könnten. Dabei profitiert BÜFA vor allem von den in diesem Projekt aufgebauten Beziehungen zu unterschiedlichen Basisharzlieferanten, die ihrerseits wiederum bei der Entwicklungen neuer Basisharze für styrolfreie Anwendungen aktiv sind und den vielen Erfahrungen im Umgang mit styrolfreien Formulierungen.

Auch hat sich bei der Untersuchung für Sanitär-Gelcoat-Anwendungen gezeigt, dass in anderen Produktgruppen von BÜFA Composite Systems schon heute styrolfreie Lösungen möglich sind. So konnte aus den gewonnenen Ergebnissen unter anderem eine Beschichtung für expandiertes Polystyrol (Styropor®) entwickelt werden. Dies ist notwendig, da styrolhaltige Systeme das Polystyrol an- bzw. auflösen und in einigen Anwendungen die Verwendung von Styrol zusätzlich unerwünscht ist.

Auch konnte ein styrolfreier Klebstoff entwickelt werden. Hierfür sind diverse Anwendungen denkbar, wie im Bausektor, im Innenbereich von Fahrzeugen oder bei Reparaturen in Innenräumen.

Bei Verwendung eines styrolfreien Gelcoats und eines styrolhaltigen Laminierharzes im geschlossenen Verfahren (Infusion oder Injektion) könnte zum Beispiel die Styrolemission auf ein Minimum reduziert werden. Dadurch wären in den Fertigungsstätten deutlich geringere Belastungen für die Mitarbeiter und die Umwelt zu gewährleisten. Zusätzlich könnten aufwendige und kostspielige Entlüftungsmaßnahmen reduziert bzw. nicht installiert werden.

Natürlich ist auch die Verwendung eines styrolfreien Laminierharzes denkbar, um eine Styrolemission völlig auszuschließen. Dies ist vor allem in Innenanwendungen vorteilhaft, wo es durch langsam ausdunstendes Reststyrol zu einer Geruchsbelästigung und gesundheitlichen Belastung kommen kann (zum Beispiel bei Sanitärprodukten oder im Innenraum von Wohnmobilen oder Yachten).

Im Zuge des Projektes hat sich gezeigt, dass es wie auch bei den styrolhaltigen Gelcoats, ein Portfolio an unterschiedlichen Gelcoats für unterschiedliche Anwendungen geben wird, da keine Formulierung für alle Anforderungen geeignet ist. So wird das zukünftige Sanitärigelcoat eine gute Osmosebeständigkeit aufweisen, aber nicht unbedingt für Außenanwendungen geeignet sein. Auch wird in Zukunft nicht nur ein Gelcoat-Portfolio entwickelt werden, sondern möglichst alle möglichen Anwendungsbereiche für UP-Harze, wie zum Beispiel Klebstoffe und Laminierharze.

4.3.4 Maschinentechnisches Lösungskonzept

Durch veränderte Mischungsverhältnisse und neue Konsistenzen der Gelcoat Rezeptur (Viskositäten und Thixotropien) war eine Modifikation der Applikationsanlagen auf das styrolfreie Gelcoat erforderlich.

Diese umfasst die Spritzanlage als Gesamtes, sowie den Einsatz einer neuen Düsentechologie mit Reduzierung des Overspray. Im Rahmen dieser Entwicklungen wird das Ab- und Zuluftkonzept angepasst, um Emissionen zu reduzieren und AGW-Werte (BGW- Biologischer Grenzwert) am Arbeitsplatz einzuhalten, bzw. zu verbessern.

Das neue Verfahren soll sicherstellen, dass durchgängig eine definierte Schichtdicke des Gelcoats aufgebracht wird. Ein weiterer Aspekt ist die Entformbarkeit der Teile. Nach der Fertigstellung der Teile (Gelcoat und GFK-Verstärkung) wird das Teil entformt. Das Abheben des Teils von der Form muss über eine Trennschicht zwischen Form und Gelcoat erleichtert werden. Diese Trennschicht wird durch das direkte Aufbringen eines Trennmittels auf der Form gebildet.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Verarbeitung ist die Abluftzeit nach dem Gelcoat Applikation für weitere Prozessschritte. Diese sind das Verstärken der Gelcoathaut mit einem GFK Material auf der Basis eines lösemittelreduzierten Polyesterharzsystem und Glasroving. Der Glasroving wird in der Spritzpistole gecuttet und mit dem Harz gleichmäßig im Verbund auf das Objekt aufgebracht. Eine weitere Möglichkeit des Aufbringens einer GFK Verstärkung ist das Handlaminatverfahren. Dabei werden zugeschnittene Glasfasermatten auf dem Objekt mit Harz getränkt (laminiert).

Beide Verfahren sind abhängig von dem zu erstellenden Teil und deren Anforderungen hinsichtlich Stabilität und Einsatzgebieten. Als nächster Schritt wird das gefertigte Teil entformt. Wichtig dabei ist das bereits erwähnte Trennmittel. Je nach Teilegeometrie werden unterschiedliche Trennmittel eingesetzt.

Die Verweildauer nach dem Laminieren ist abhängig von der Kontur und Ausführung des zu entformenden Teiles. Als nächster Arbeitsgang werden die Bauteile auf einer CNC Fräse weiterbearbeitet (Außenbeschnitt und Bohrungen). Zuletzt werden die Teile gefinisht und poliert.

Aufgaben- und Tätigkeitschritte:

Nach der Definition und Beschreibung der einzelnen Aufgaben in diesem Projekt wurde ein Terminplan unter Berücksichtigung der Kapazitäten und Kosten erstellt.

In der Anfangsphase des Projektes sind wir nach gründlicher Untersuchung davon ausgegangen, dass die Bereiche der Gelcoat- und GFK Faser Verarbeitung räumlich getrennt sein müssen. Daraus ergab sich ein zukünftiges Hallenlayout (siehe Anlage), dass dieser Anforderung gerecht wird. In diesem Zusammenhang wurde das Ab- und Zuluftkonzept näher betrachtet. Dazu wurden mehrere Emissionsmessungen in den Arbeitsbereichen durchgeführt. Während des Projektes stellte sich heraus, dass hinsichtlich der Bauteilgröße eine räumliche Trennung derzeit schwer zu realisieren ist.



Abdeckung Sonderfahrzeugbau (Handlaminat)



Dach für ein großes Dampfbad



Dächer für Dampfbäder



Teil einer Dampfbaddecke

Diese positive Entwicklung der GFK/Gelcoat -Aufträge haben dazu geführt das Konzept der räumlichen Trennung zu überdenken. Für die Bauteile die im Handlaminatverfahren gefertigt werden wurden zusätzliche Absauganlagen außerhalb des eigentlichen Spritzraumes angebracht.



Absaugrüssel für Handlaminararbeitsplatz



Anbindung Absaugrüssel an die Absauganlage



Frischluftzufuhr mit Heizregister

Diese Absaugrüssel wurden an den Handlaminararbeitsplätzen installiert und in die bestehende Absauganlage integriert. Zusätzlich hat man eine Frischluftzuführung mit Heizregister in die Anlage mit eingebunden.

Die Gelcoatapplikationen der BÜFA Testmaterialien wurden mit einer Becherpistole durchgeführt.



Als Musterbauteile für die Versuche wurden Duschdeckel herangezogen.

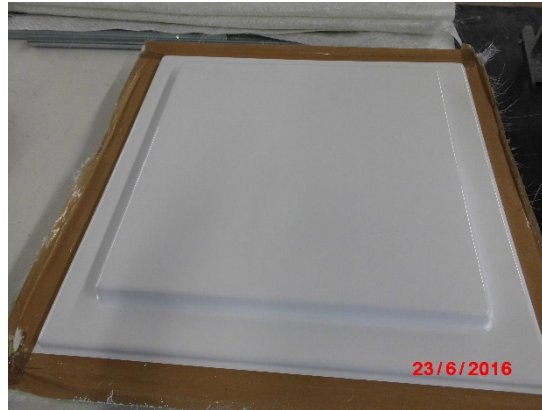
Die verschiedenen Mustermaterialien von Büfa wurden mit unterschiedlichen Düsendurchmessern von 1,6 mm bis 7,0 mm durchgeführt. Des Weiteren hat man unterschiedliche Luftdrücke an der Pistole angelegt. Nach den umfangreichen Spritzversuchen kristallisierte sich heraus, dass für Oberflächen im Sichtbereich eine 2,5 mm Düse verarbeitungstechnisch am besten war. Dagegen bei Oberflächen die anschließend vom Kunden noch selbst lackiert werden die 5,0 mm Düse zielführender war.

Wichtig ist neben den Verlaufeigenschaften der entstehende Overspray.



Schlechter Verlauf an der Oberfläche durch Runzelbildung

Nach der Gelcoatapplikation werden die Versuchsteile mit GFK verstärkt oder Handlaminieren.



Bauteile im Handlaminatverfahren verstärkt



Bauteil im Spritzverfahren verstärkt



GFK Spritzanlage



GFK Spritzpistole



Glasfasermatten für Handlaminat



Hinsichtlich der Verarbeitung der lösemittelfreien Gelcoatsysteme ist es uns von der Applikation gelungen diese thixotrope vernünftig zu verarbeiten. Für eine gute Entformung nach der GFK Verstärkung ist das Trennmittel verantwortlich. Nach einer Versuchsreihe mit verschiedenen Trennmitteln hatten wir das Richtige gefunden, um eine Entformung ohne Beeinträchtigung der Form und des Bauteils zu erzielen.

Ein großer Nachteil ist, dass nach der Gelcoatapplikation zu lange Abluftzeiten entstehen, um direkt im Anschluss mit dem Verstärkungsprozess beginnen zu können.

Der nächste Schritt war die erstellten Bauteile mit den verschiedenen Rezepturen hinsichtlich physikalischer Eigenschaften einer Belastungsprobe zu unterziehen.

Die Bauteile wurden in einem Dampfbad bei 50 Grad und 100 % Luftfeuchtigkeit über einen längeren Zeitraum belastet. Die tägliche Betriebszeit lag bei 8 Stunden 5-mal die Woche.

Direkt nach diesen Belastungstests konnten keine Veränderungen an der Oberfläche festgestellt werden.



Bei entsprechender Druckbelastung und Beanspruchung der Oberfläche zeigten sich Risse.



Fazit und Ausblick

5 Fazit und Ausblick

Zusammenfassend ist der derzeitige Stand des Projektes wie folgt zu beurteilen: Es gibt mögliche Basisharze, die in der notwendigen Zeit klebfrei auszuhärten sind. Auch in Kombination mit unterschiedlichen Reaktivverdünnern ist dieses möglich. Bisherige Füllstoffuntersuchungen zeigen, dass diese Systeme wie gewohnt gefüllt werden können.

Hinsichtlich der Verarbeitung sind wir in der Lage diese Formulierungen zu applizieren mit dem Nachteil der längeren Abluftzeiten zwischen der Gelcoatapplikation und der anschließenden Laminierung der Bauteile.

Was die mechanischen Eigenschaften der Bauteile anbelangt mussten wir leider feststellen, dass derzeit diese Formulierungen den Alltagsbelastungen nicht standhält.

Ein weiterer Nachteil ist der hohe Preis für diese Systeme der derzeit nur schwerlich kommerziell umsetzbar ist.

Grundsätzlich hat dieses Projekt gezeigt, dass lösemittelfreie Systeme darstellbar und verarbeitbar sind.

Ziel muss es sein an dieser Entwicklung weiterzuarbeiten, um es für den Markt interessant zu machen. Die Vorteile für die verarbeitende Industrie lösemittelfreie Materialien zu verarbeiten sind groß und werden in der Zukunft immer wichtiger, um den immer strenger werdenden gesetzlichen Auflagen begegnen zu können.

Tiefe 4000,00mm

Höhe 2600,00mm

ca. 47m³ Rauminhalt

