

**Pfinder KG**  
**Rudolf Diesel-Straße 14**  
**71032 Böblingen**

**Vorhaben:**

**„Entwicklung eines Flutwachses auf Basis ressourcenschonender Rohstoffe-ReWAX“**

**Abschlussbericht über ein FuE-Projekt,  
gefördert unter dem Aktenzeichen 34371/01 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt**

**von:**

**Dr. Karsten Lessmann**  
**Tel. 07031 2701 - 73**  
**E-Mail: Karsten.Lessmann@pfinder.de**

**Böblingen, den**

**Projektkennblatt**
 der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**

Az	<b>34371/01</b>	Referat	<b>21/2</b>	Fördersumme	<b>148.500,00 €</b>
----	-----------------	---------	-------------	-------------	---------------------

<b>Antragstitel</b>	<b>Entwicklung eines Flutwachses auf Basis ressourcenschonender Rohstoffe - ReWAX</b>		
---------------------	---	--	--

<b>Stichworte</b>	-
-------------------	---

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>30 Monate</b>	<b>01.05.2018</b>	<b>31.10.2020</b>	<b>1</b>

Zwischenberichte

<b>Bewilligungsempfänger</b>	<b>Pfinder KG</b>	Tel	1 2701 - 73
	Rudolf-Diesel-Str. 14	Fax	07031 2701 - 39
	71032 Böblingen	Projektleitung	Dr. Karsten Lessmann
		Bearbeiter	

**Kooperationspartner****Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

Ziel des geplanten Projekts ist die Entwicklung eines Flutwachses auf Basis ressourcenschonender Rohstoffe, welches für den Anwendungsbereich der Hohlraumkonservierung in Automobilindustrie einen mit den bisher eingesetzten, erdölbasierten Flutwachsen vergleichbaren Korrosionsschutz gewährleistet.

Eine wesentliche Herausforderung besteht insbesondere darin, dass als Rohstoffbasis recycelte Abfallfette anstelle von Paraffinwachsen eingesetzt werden, wobei Abfallfette unterschiedlichen Ursprungs aus der Sekundär- und Kaskadennutzung erprobt werden sollen. Hieraus ergibt sich für die Herstellung der modifizierten Triglyceride die Entwicklungsthematik der Desodorierung, indem durch die eingesetzten Verfahren nahezu sämtliche Begleitstoffe, welche Störgerüche erzeugen können, entfernt werden

müssen. Was den Geruch des neuartigen Flutwachses angeht, muss auf Basis der Norm VDA 270 mindestens eine Bewertung der Stufe 3 (deutlich wahrnehmbar, aber noch nicht störend) oder besser erreicht werden, damit die Mitarbeiter an der Flutwachslinie nicht durch unangenehme Gerüche beeinträchtigt werden. Weiterhin muss die Alterungsstabilität permanent beobachtet werden, da das Flutwachs bei 120-125°C appliziert wird und überschüssige Mengen im Kreislauf gefahren werden.

Da in der Automobilindustrie ein allgemeiner Trend in Bezug auf die Verwendung von biobasierten, ressourcenschonenden bzw. second life Materialien zu beobachten ist, wird auch für Flutwachs auf dieser Basis mit einem erheblich Marktpotenzial gerechnet.

#### **Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Im Rahmen des Projekts wurden die folgenden Entwicklungsthemen bearbeitet:

AP1: Gesamtkonzept/Pflichtenheft

AP 2: Charakterisierung der Wachse

AP 3: Charakterisierung der Wachse in der Flutwachsrezeptur

AP 4: Entwicklung der Rezeptur des Flutwachses auf Basis der modifizierten Triglyceride

AP 5: Charakterisierung des Flutwachses auf Basis der modifizierten Triglyceride

AP 6: Durchführung von Herstellversuchen für das neuartige Flutwachs

AP 7: Charakterisierung der hergestellten Flutwachse / Durchführung von Anwendungstests

AP 8: Optimierung der Rezeptur des neuartigen Flutwachses auf Basis von ressourcenschonenden Rohstoffen

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

### **Ergebnisse und Diskussion**

Durch die Einbringung der Triglyceride und einer damit höheren Polarität im System, ist der Korrosionsschutz der Beschichtung deutlich verschlechtert. Es ist eine starke Unterwanderung des Flutwachsfilms durch Wasser, gegenüber dem Serienmaterial, zu erkennen. Auch sind die Filme härter und spröder als die Referenz. Das erscheint logisch, da die wechselseitigen Anziehungskräfte der polaren Gruppen höher sind als bei unpolaren Paraffinen. Auch sind die Flächengewichte und damit die Schichtdicke deutlich erhöht. Auch dies ist durch die Polarität zu erklären und der damit zusammenhängenden höheren Viskosität der Wachsschmelze. Dem sollte durch Anpassung des Additivpackage entgegengewirkt werden. Die Filmflexibilisierung durch das Basiswachs 410300 liefert vielversprechende Ergebnisse im Korrosionsschutz. Das bei dieser Testreihe geänderte Additivpackage hat dabei die Flächengewichte noch weiter erhöht. Daraus resultiert womöglich eine wiederum geringe Flexibilität der Beschichtung, was sich auch negativ auf den Korrosionsschutz auswirken kann. Dies steht im Gegensatz zu der Annahme, eine höhere Schichtdicke würde den Korrosionsschutz verbessern. Dies konnte so nicht gezeigt werden. Der Einsatz von überbasischen Ca-Sulfonaten ist nicht möglich, da es zu einer Säure-Base Reaktion mit den Säuregruppen des Triglycerids kommt und dadurch zu einer Schaumbildung. Neutrale Ca-Sulfonate zeigen die besten Ergebnisse. Allerdings gilt es hier noch die optimale Einsatzmenge zu ermitteln. Durch diese wird die Beschichtung zusätzlich polarisiert. Es wäre diesbezüglich zu klären, wie schnell die Sulfonate an der Substratoberfläche absorbieren und ob sich ein Teil nicht auch an der Grenzfläche Beschichtung/Luft anreichert.

Aus der entwickelten Rezeptur ließ sich ein Flutwachs herstellen, welches bereits über einen serienähnlichen Tropfpunkt verfügt, jedoch eine große Kantenflucht zeigt (#06069). Dies ist als klarer Schwachpunkt des Systems anzusehen, welcher jedoch durch die Zugabe von 0,5 % des Korrosionsschutzadditivs Nr. 5 (611760) behoben werden konnte. Die Messungen der Abdampfverluste wiesen bei beiden Proben mit ca. 1 % nach 24 h und ca. 2 % nach 72 h deutlich zu hohe Werte auf. Eine Anpassung des Abdampfverhaltens muss bei der weiteren Entwicklung stark in den Fokus gerückt werden. Bei der Untersuchung der thermischen Alterung konnte nur die Rezeptur mit dem Wachs 611661 D45 eine ausreichend gute Lagerstabilität aufweisen. Die identische Rezeptur mit dem Wachs 612325.2 Ch.999 zeigt eine zu schlechte thermische Alterungsbeständigkeit auf. Verglichen mit früheren Entwicklungsrezepturen verschlechtert sich die Lagerbeständigkeit mit der Zugabe von Korrosionsschutzadditiven. Daher sollten bei der weiteren Entwicklung Korrosionsschutzadditive ohne negativen Effekt auf die thermische Lagerstabilität gefunden werden. Bei Betrachtung der Korrosionsschutzergebnisse der Testrezepturen wird eine deutliche Verschlechterung mit der Zugabe des Korrosionsschutzadditivs Nr. 5 ersichtlich. Aber auch die Ergebnisse der Probe #06069 zeigen einen zu geringen Korrosionsschutz. Dem gegenüber fällt auf, dass die Referenz (Serien-Flutwachs) selbst bei 30 Zyklen des Korrosionstests nur minimales Rosten des oberen Randes aufweist.

### **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Das Projekt und die daraus resultierenden Ergebnisse wurden im Rahmen eines Vortrags, anlässlich des KONGRESS BW der Landesagentur für Umwelttechnik und Ressourceneffizienz Baden-Württemberg; Friedrichstraße 45; 70174 Stuttgart, vom 07. bis 08.10.2020 präsentiert.

### **Fazit**

Der Einsatz eines alternativen Wachses auf Triglycerid-Basis lässt sich nur durch größten entwicklungs-technischen Aufwand realisieren. Grundsätzlich sind nur durchhydrierte Varianten für eine Erprobung als Paraffin-Ersatz in Betracht zu ziehen. Ebenfalls von Belang ist der für diese Wachse doch recht typische Eigengeruch, den es über eine entsprechende Desodorierung zu reduzieren gilt. Die unzureichende Alterungsstabilität gegenüber thermischer Belastung erfordert eine entsprechende rezeptive Anpassung.

Des Weiteren zeichnen sich im Anschluss ebenfalls deutliche Defizite des sich ausbildenden Wachsfilms ab. Dieser ist gegenüber der aktuellen Technologie hart und spröde, weshalb ein weiteres Wachs zur Plastifizierung in die Rezeptur aufgenommen werden muss. Bedingt durch die polaren Sequenzen der Ester-Gruppe, wird ebenfalls eine Anpassung der Rezeptur durch entsprechende Korrosionsinhibitoren notwendig. Hierfür sind allerdings keine basisch reagierenden Typen verwendbar, da es durch eine Säure-Base Reaktion mit dem Grundwachs zu extremer Schaumbildung kommt. Somit lassen sich nur mehr neutrale Typen in Betracht ziehen.

Allein diese Anpassungen der flüssigen Formulierung eliminieren den vormals preislich attraktiven Effekt des Einsatzes eines regenerativen Wachses. Das sogenannte Flächengewicht, als Maß für den Verbrauch, nimmt ebenfalls zu, was somit zu einer Verteuerung des Produktes führt. Eine Anpassung gegenüber dem Serienprodukt, lässt sich nur zu höheren Tauchtemperaturen hin realisieren. Dies erfordert jedoch eine Erhöhung der bereitzustellenden Energie, wodurch der erhoffte Effekt bezüglich CO<sub>2</sub>-Einsparung klar verfehlt wird. Das Hauptaugenmerk, ein langfristiger Korrosionsschutz, bleibt aufgrund der nun dünneren, aber vergleichbaren Schichten deutlich hinter den Erwartungen zurück.

Alles in allem steht und fällt der Einsatz mit der Qualität des Grundwachses, welche im bearbeiteten Projekt nicht konstant gegeben war. Allerdings lässt sich auch bei noch so guter, Qualität nur mittels entsprechenden Aufwands eine, der Serientechnologie, annähernd vergleichbare Formulierung erzeugen.

Unter Abwägung aller Vor- und Nachteile ist eine kommerzielle Verwertung der Ergebnisse zum jetzigen Zeitpunkt nicht realisierbar. Zu den rohstoffbedingten Schwächen und den damit verbundenen Anstrengungen hat das Projekt jedoch zu der



ernüchternden Erkenntnis geführt, dass ressourcenschonende und nachhaltige Materialien von Kundenseite nicht bezahlt und ein verantwortungsbewusstes Handeln, demzufolge nicht honoriert werden. Zu teuer, zu unsicher und damit keine langfristige Geschäftsgrundlage.

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

## Inhaltsverzeichnis:

<b>Projektkennblatt .....</b>	<b>2</b>
<b>1. Zielsetzung und Anlass des Vorhabens .....</b>	<b>9</b>
1.1. Ausgangssituation .....	9
Stand der Technik, führende Konkurrenzprodukte und -verfahren.....	9
Stand der Vorarbeiten.....	11
1.2. Zielsetzung .....	11
Zielgruppe	12
Lösungskonzept.....	13
1.3. Inhaltliche Änderung / Laufzeitverlängerung .....	13
<b>2. Darstellung der Arbeitsschritte .....</b>	<b>14</b>
2.1. AP1: Gesamtkonzept/Pflichtenheft.....	14
2.2. AP 2: Charakterisierung der Wachse .....	15
2.2.1 Herstellung Flutwachs.....	16
2.2.3 Chemische Analyse .....	20
2.2.3.1 Strukturchemische Analyse .....	20
2.2.3.1.1 IR Spektroskopie.....	20
2.2.2.1.1 GC-MS.....	21
2.2.2.2 Bestimmung des Alterungsverhaltens.....	21
2.2.2.2.1 Thermisch initiierte Alterung in Sauerstoffatmosphäre mittels HP-DSC.....	21
2.3. AP 3: Charakterisierung der Wachse in der Flutwachsrezeptur .....	22
2.4. AP 4: Entwicklung der Rezeptur des Flutwachses auf Basis der modifizierten Triglyceride.....	24
2.5. AP 5: Charakterisierung des Flutwachses auf Basis der modifizierten Triglyceride .....	25
2.6. AP 6: Durchführung von Herstellversuchen für das neuartige Flutwachs .....	26
2.7. AP 7: Charakterisierung der hergestellten Flutwachse / Durchführung von Anwendungstests .....	26
2.8. AP 8: Optimierung der Rezeptur des neuartigen Flutwachses auf Basis von ressourcenschonenden Rohstoffen .....	26
<b>3. Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>28</b>
3.1. AP1: Gesamtkonzept/Pflichtenheft.....	28
3.2. AP 2: Charakterisierung der Wachse .....	28
Geruchsbestimmung der Triglycerid-Wachse nach 194.000F01 .....	29
Erprobung klassischer Verfahren der Gasphasenanalytik auf die Fragestellung und Vergleich der Emittenten aus verschiedenen Wachs-Chargen auf Triglycerid Basis.....	33
Vergleich der thermischen Alterungsbeständigkeit von Triglycerid-Wachsen.....	35
Vergleich der thermischen Alterungsbeständigkeit von Paraffinen .....	36
Vergleich der Emittenten aus verschiedenen Paraffinwachsen .....	37
Optimierung der thermischen Alterungsbeständigkeit über Erprobung verschiedener Antioxidantien.....	38
612312 Einsatz von Hindered Amine Light Stabilizers (HALS).....	42
Saccharoseacetatisobutyrat (612365) .....	42
Schlussbetrachtung der Ergebnisse .....	45
3.3. AP 3: Charakterisierung der Wachse in der Flutwachsrezeptur .....	46
3.4. AP 4: Entwicklung der Rezeptur des Flutwachses auf Basis der modifizierten Triglyceride.....	50
3.5. AP 5: Charakterisierung des Flutwachses auf Basis der modifizierten Triglyceride .....	51
3.6. AP 6: Durchführung von Herstellversuchen für das neuartige Flutwachs .....	56
3.7 AP 7: Charakterisierung der hergestellten Flutwachse / Durchführung von Anwendungstests .....	56
3.8 AP 8: Optimierung der Rezeptur des neuartigen Flutwachses auf Basis von ressourcenschonenden Rohstoffen.....	56
Schlussbetrachtung der Ergebnisse .....	61



3.9. Zusammenfassung.....	62
Flutwachs 62	
<b>4. Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation .....</b>	<b>64</b>
<b>5. Fazit .....</b>	<b>64</b>

## 1. Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

### 1.1. Ausgangssituation

#### **Stand der Technik, führende Konkurrenzprodukte und -verfahren**

Das Grundprinzip der Hohlraumversiegelung basiert darauf, dass ein Konservierungsmittel in die Hohlräume eingebracht wird, mit dem Ziel, über die gesamte Hohlraumoberfläche eine dauerhaft wasserabweisende Schutzschicht auszubilden.

Für die Hohlraumkonservierung von Karosserien werden in der Automobilindustrie prinzipiell zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt: Flutverfahren und Sprühverfahren. Die Hohlräume, die vor Korrosion geschützt werden müssen, liegen in folgenden Bauteilen: Schweller, Säulen, Türen, Kotflügel, Radgehäuse sowie Heck- und Frontklappe.

Beim Flutwachsverfahren wird nach dem heutigen Stand der Technik das Flutwachs zur Verflüssigung auf ca. 115 °C bis 125 °C vorgewärmt und über Düsen an definierten Punkten in die Karosse eingepumpt. Hierbei sind ca. 200 l bis 300 l pro Auto erforderlich, wobei nur ca. 1,1 l bis 2,5 l Wachs in der Karosse verbleibt und das überschüssige Material ausläuft. Die eingesetzten Flutwachse müssen eine gute Kriechfähigkeit aufweisen, wodurch auch ein Eindringen in Ritzen und Falze ermöglicht wird, damit sich über der gesamten Hohlraumoberfläche eine dauerhaft wasserabweisende Schutzschicht ausbildet.

Voraussetzung für die Verarbeitung des Flutwachses ist die Vorwärmung der Karosserie auf 60 °C bis 65 °C. Die Applikationstemperatur muss oberhalb des Tropfpunktes des Wachses liegen, welcher mit > 89 °C eingestellt wird, damit es im normalen Fahrzeugbetrieb, insbesondere bei starker Erwärmung der Karosserie im Sommer, nicht zum Austropfen des Hohlraumkonservierungsschutzes kommt.

Das Flutwachsverfahren stellt somit einen reversiblen Prozess dar, da das überschüssige Wachs ohne Qualitätsverlust wiedereingesetzt werden kann. Von Nachteil ist jedoch, dass diese Reversibilität auch nach dem Aufbringen auf der Karosserie bestehen bleibt, was die Einstellung der Temperaturstabilität und damit die oben erwähnten hohen Temperaturen bei der Verarbeitung bedingt. Die wesentlichen Prozessschritte der verschiedenen Verfahren zur Hohlraumkonservierung sind wie folgt: Nach dem Einbringen des Wachses und dem Erwärmen ist das Kippen der Karosse zur Penetration in die Hohlräume (tilting) und das Nachtropfen zur Abtrennung des überschüssigen Wachses (dripping) erforderlich.

Bei den flüssigen Flutwachsen handelt es sich um newtonsche Flüssigkeiten. Als newtonsche Flüssigkeit wird eine Flüssigkeit mit linearem, unelastischem Fließverhalten, bei dem die Schergeschwindigkeit proportional zur Scherspannung ist, bezeichnet. Zur Charakterisierung der Eigenschaften von newtonschen Flüssigkeiten

wird die Proportionalitätskonstante, die dynamische Viskosität, verwendet. Die Strömung einer newtonschen Flüssigkeit wird durch die Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben.

Die in der Automobilindustrie zum Einsatz kommenden Flutwachse müssen verschiedene Anforderungen erfüllen. Neben der Versiegelung von Blechdoppelungen, Kanten und Flächen muss die Penetration in Falze, Spalte und Flansche sichergestellt werden. Nach erfolgter Applikation betreffen weitere Anforderungen die Haftung des Schutzfilms auf der Metalloberfläche, die hydrophoben Eigenschaften des Schutzfilms sowie ein hoher Korrosionsschutz auch in dünnen Schichten. Darüber hinaus muss die Beständigkeit und Elastizität des Films unter Kälte- und Fahrbelastung gewährleistet sein.

Die Fa. Pfunder KG ist Marktführer auf dem Gebiet der Hohlraumkonservierung und verfügt über ein umfangreich ausgestattetes Applikationslabor, wo unterschiedlichste Wachsformulierungen mit verschiedenen Applikationstechniken, die in der Automobilindustrie Anwendung finden, erprobt werden können. Die bisher von der Fa. Pfunder KG angebotenen Flutwachse sind allesamt erdölbasiert, d.h. bei den wesentlichen Rezepturkomponenten handelt es sich um Paraffinwachse bzw. Gatsche und Slackwachse. Flutwachse auf Basis von biobasierten Rezepturkomponenten sind bisher nicht am Markt verfügbar.

Nach Kenntnis der Pfunder KG sind bisher keine Flutwachse auf Basis von modifizierten Triglyceriden am Markt verfügbar. Die bisher in der Automobilindustrie zur Hohlraumkonservierung eingesetzten Flutwachse sind allesamt erdölbasiert, d.h. bei der Hauptkomponente der Flutwachse handelt es sich um Paraffinwachse.

Der Einsatz von biobasierten Schmierölen ist jedoch für verschiedene Anwendungsbereiche wesentlich weiter gediehen. Schmieröle bestehen im Wesentlichen aus einem Grundöl und verschiedenen Additiven, um bestimmte Eigenschaften zu erreichen. Im Fall der biobasierten Schmieröle dient z.B. Rapsöl als Rohstoffbasis. Allerdings sind rein pflanzenölbasierte Schmierstoffe aufgrund ihrer Temperaturanfälligkeit nur sehr eingeschränkt einsetzbar, weswegen vor allem biobasierte Syntheseesterprodukte zum Einsatz kommen.

Wichtigster Anbieter ist hierbei das Unternehmen FUCHS EUROPE SCHMIERSTOFFE GmbH (Mannheim), welches über die weltweit vielfältigste Palette von Bioschmierstoffen verfügt. Diese reicht vom einfachen Sägekettenöl bis hin zum Hochleistungs-Motorenöl. Darüber hinaus tragen die biologisch abbaubaren Produkte das Europäische Umweltzeichen (Euro-Margerite). So wurden auf Basis gesättigter Syntheseester neue Produktreihen biologisch abbaubarer Hydraulik- und Getriebeöle entwickelt. Der Anteil an nachwachsenden Rohstoffen liegt bei mehr als 50 %, wobei die Produkte erfolgreich im praktischen Einsatz getestet wurden. Wichtigste Absatzmärkte für Bioschmierstoffe sind bisher die Land- und Forstwirtschaft sowie der Wassersektor in Bezug auf Offshore-, Hafen- und Schleusenanlagen. Dabei finden derartige Einsätze eher bei moderaten Temperaturen bzw. unter geringer oxidativer

Atmosphäre statt bzw. der Schmierstoff wird bei der Anwendung gleich verbraucht (Sägekettenöl).

## Stand der Vorarbeiten

Als Marktführer auf dem Gebiet der Hohlraumkonservierung verfügt die Fa. Pfunder KG über ein umfangreich ausgestattetes Applikationslabor, wo unterschiedlichste Wachsformulierungen mit verschiedenen Applikationstechniken, die in der Automobilindustrie Anwendung finden, erprobt werden können. Die bisher von der Fa. Pfunder KG angebotenen Flutwaxe sind allesamt erdöl-basiert, d.h. bei den wesentlichen Rezepturkomponenten handelt es sich um Paraffinwaxe bzw. Gatsche und Slackwaxe. Flutwaxe auf Basis von biobasierten Rezepturkomponenten sind bisher nicht am Markt verfügbar.

Die Pfunder KG hat bereits das DBU-Projekt OPTIWAX, bei dem es um die Entwicklung eines energieoptimierten Verfahrens zur Hohlraumkonservierung mittels Flutwax ging, durchgeführt (Laufzeit: 01.05.2009-31.10.2011, AZ 27220): Durch Einsatz der zu entwickelnden neuen Wachsformulierung in Kombination mit einer darauf abgestimmten Applikationstechnik sollte im Idealfall die bisher erforderliche Vorwärmung der Karossen entfallen, wodurch erhebliche Energie- und CO<sub>2</sub>-Einsparungen ermöglicht werden. Ein weiterer Vorteil bestand in der Verringerung der Emissionen organischer Komponenten bei der Verarbeitung bei Raumtemperatur.

Im Vorfeld des Projekts wurden orientierende Voruntersuchungen vorgenommen, auf deren Basis sich die folgenden Handlungsschwerpunkte für das geplante Projekt ergeben:

- Alterung der modifizierten Triglyceride
- Mischbarkeiten mit anderen Substanzen
- Materialverträglichkeit in Bezug auf die Applikationsanlagen in der Automobilindustrie, insbesondere Elastomerverträglichkeit

## 1.2. Zielsetzung

Ziel des geplanten Projekts ist die Entwicklung eines Flutwaxes auf Basis ressourcenschonender Rohstoffe, welches für den Anwendungsbereich der Hohlraumkonservierung in Automobilindustrie einen mit den bisher eingesetzten, erdölbasierten Flutwaxen vergleichbaren Korrosionsschutz gewährleistet.

Das geplante Projekt steht hierbei in Zusammenhang mit der seit längerem verfolgten Nachhaltigkeitspolitik der Pfunder KG, in deren Rahmen der Anteil an ressourcenschonenden Rohstoffen in den Produkten des Unternehmens stetig erhöht werden soll.

Eine wesentliche Herausforderung besteht insbesondere darin, dass als Rohstoffbasis recycelte Abfallfette anstelle von Paraffinwachsen eingesetzt werden, wobei Abfallfette unterschiedlichen Ursprungs aus der Sekundär- und Kaskadennutzung erprobt werden sollen. Hieraus ergibt sich für die Herstellung der modifizierten Triglyceride die Entwicklungsthematik der Desodorierung, indem durch die eingesetzten Verfahren nahezu sämtliche Begleitstoffe, welche Störgerüche erzeugen können, entfernt werden müssen. Was den Geruch des neuartigen Flutwachses angeht, muss auf Basis der Norm VDA 270 mindestens eine Bewertung der Stufe 3 (deutlich wahrnehmbar, aber noch nicht störend) oder besser erreicht werden, damit die Mitarbeiter an der Flutwachslinie nicht durch unangenehme Gerüche beeinträchtigt werden. Weiterhin muss die Alterungsstabilität permanent beobachtet werden, da das Flutwachs bei 120°C bis 125°C appliziert wird und überschüssige Mengen im Kreislauf gefahren werden.

Da in der Automobilindustrie ein allgemeiner Trend in Bezug auf die Verwendung von biobasierten, ressourcenschonenden bzw. second life Materialien zu beobachten ist, wird auch für Flutwachse auf dieser Basis mit einem erheblich Marktpotenzial gerechnet.

## **Zielgruppe**

Der fokussierte Markt für die wirtschaftliche Verwertung des neuartigen Flutwachses auf Basis ressourcenschonender Rohstoffe ist die Automobilindustrie, insbesondere der Bereich der Hohlraumkonservierung. Die Zielmärkte liegen in Europa, Nordamerika und Asien. Das Unternehmen wird hierbei für die Vermarktung auf die bestehende Vertriebsstruktur und die Kundenkontakte zurückgreifen.

Der weltweite Markt für Flutwachs umfasst ca. 8.000 t/a. Die Fa. Pfunder KG als Marktführer hat hierbei weltweit einen Marktanteil von 60 %, was ca. 4.800 t/a entspricht.

Mittelfristig soll ein Marktanteil von 20 % für das neuartige Flutwachs bezogen auf den Gesamtmarkt erreicht werden, d.h. ca. 1.600 t Flutwachs könnten durch das Flutwachs auf Basis ressourcenschonender Rohstoffe ersetzt werden.

Nach Abschluss des Projekts ist geplant, in Zusammenarbeit mit einem großen Automobilhersteller Feldtests an einer Flutwachslinie durchzuführen, um die Einsetzbarkeit des neuartigen Flutwachses unter Praxisbedingungen genauer zu untersuchen.

Nach Erreichen der Markt- und Serienreife kann die Fa. LipiTec GmbH & Co. KG einen neuen Absatzmarkt für die recycelten Abfallfette erschließen bzw. als Zulieferer der Pfunder KG für die modifizierten Triglyceride fungieren. Die Fa. LipiTec GmbH & Co. KG verfügt über eine jährliche Produktionskapazität von 10.000 t.

## Lösungskonzept

Ziel des geplanten Projekts ist die Entwicklung eines neuartigen Flutwachses auf Basis ressourcenschonender Rohstoffe, welches im Bereich der Automobilindustrie für Flutwachsprozesse zur Hohlraumkonservierung Anwendung finden soll.

Die Fa. Pfänder KG wird sich im Rahmen des Projekts mit der Entwicklung der Rezeptur des neuartigen Flutwachses auf Basis von ressourcenschonenden Rohstoffen befassen. Zwar verfügt die Fa. Pfänder KG als Marktführer im Bereich der Hohlraumkonservierung über langjährige Erfahrung in der Formulierung von Flut- und Sprühwachsen, dennoch wird zum gegenwärtigen Zeitpunkt davon ausgegangen, dass durch die Verwendung der modifizierten Triglyceride anstelle der bisher eingesetzten Paraffinwachse eine komplette Neuentwicklung der Rezeptur erforderlich sein wird, da voraussichtlich andere Additive eingesetzt werden müssen. Hierbei weist die Entwicklung der Rezeptur bestimmte Arbeitsanteile auf, welche zum einen dem Bereich der vorwettbewerblichen Entwicklung und zum anderen der industriellen Forschung zuzuordnen sind (s. Arbeitspaket 2 bzw. 3), da im letzteren Fall nicht auf bereits im Unternehmen vorhandene bzw. veröffentlichte Forschungsergebnisse aufgesetzt werden kann. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wird das Projektteam der Fa. Pfänder KG in ein Forschungsteam und in ein Entwicklungsteam aufgeteilt.

Die LipiTec GmbH & Co. KG übernimmt als Fremdleister hingegen die Entwicklung der Verfahrenstechnik zur Herstellung der modifizierten Triglyceride. Die Erfahrungen auf diesem Gebiet beschränken sich bisher auf die Herstellung von Kerzenwachs auf Basis von recycelten Abfallfetten. Aufgrund der deutlich höheren Anforderungen im Automobilbereich, insbesondere in Bezug auf die Desodorierung der modifizierten Triglyceride, wird auch für dieses Teilgebiet mit einem erheblichen Entwicklungsaufwand gerechnet.

### 1.3. Inhaltliche Änderung / Laufzeitverlängerung

Durch die nötigen Optimierungsschritte bei der Herstellung des Basiswachses kam es zu Verzögerungen in der Arbeits- und Zeitplanung. Zudem führte eine notwendige umfangreiche Recherche nach weiteren Antioxidantien zur Stabilisierung der Wachse zu weiteren Verzögerungen. Aus diesen Gründen wurde eine kostenneutrale Laufzeitverlängerung von 6 Monaten erforderlich.

## 2. Darstellung der Arbeitsschritte

### 2.1. AP1: Gesamtkonzept/Pflichtenheft

Um ein, dem Zielvorhaben entsprechendes nachhaltiges Flutwachs zu generieren, muss dieses, klaren Anforderungen entsprechen, die es im Laufe des Projektes zu entwickeln und zu validieren gilt.

Dies beinhaltet:

- Ein Flutwachs auf Basis von Triglyceriden mit einem Anteil der biobasierten Komponenten von mind. 50 % in der Rezeptur.
- Aufgrund der veränderten chemischen Basis wird somit die Suche nach neuen Additiven notwendig.
- Es gilt der Schutz vor Alterung – thermisch initiiert, hinsichtlich Oxidation und Hydrolyse.
- Gewährleistung des Fließverhaltens, des Erstarrungspunktes und des Erstarrungsverhaltens

Das neu zu entwickelnde Flutwachs sollte einen, gegenüber dem erdölbasierten Standardsystem, vergleichbaren Tropfpunkt von  $> 89\text{ °C}$  aufweisen. Gleiches gilt für die Korrosionsschutzwirkung, welche einen Rostgrad – Ri auf Stahlblech, von 30 Runden (entspricht ca. 30 Tagen), gemäß kundenspezifischer Prüfnorm, von Ri 0 aufweist. Eine Kantenrostung ist bis zu einer Ausbreitung von  $< 3\text{ mm}$  vom Rand in die Fläche, bei einer Schichtdicke von  $< 20\text{ }\mu\text{m}$ , zulässig.

Ein weiteres Kriterium stellt der Geruch dar. Dieser wird gemäß VDA 270 bzw. der kundenspezifischen Prüfnorm ermittelt. Die olfaktorische Bewertung sollte mindestens mit der Stufe 3 (deutlich wahrnehmbar, aber noch nicht störend) bewertet werden oder besser sein.

Wichtig für die Anwendung ist auch eine Materialverträglichkeit bezüglich Elastomere, Dichtungen und Kunststoffen, welche sich im Karosseriebereich eines Fahrzeuges wiederfinden.

Durch die thermische Belastung und ein Fahren im Kreislaufsystem erfährt das Produkt eine Alterung. Hierfür wird das Flutwachs für 21 d bei einer Temperatur von  $125\text{ °C}$  ausgelagert und hinsichtlich des Geruchs bewertet. Hierfür zulässige Kennzahlen belaufen sich von 0 bis 1 und in der Farbveränderung im Zulässigkeitsbereich mit einer Kennzahl von 0 – 1.

Das hierfür bereitzustellende Triglyceridwachs soll aus einem breiten Spektrum an Abfallfetten herstellbar sein. Neben tierischen und pflanzlichen Abfallfetten umfasst das Spektrum auch Mischfette und vorbehandelten Fette, welche genutzt werden können. Erreicht werden soll dies über den Einsatz mehrstufiger Aufbereitungsverfahren. Dies beinhaltet einen Raffinationsprozess zur Dekontaminierung der Abfallfette von z.B. Krankheitserregern. Im Anschluss erfolgt

das Entfernen partikulärer Stoffe je nach Herkunft des Feed stock der Abfallfette, die neben Knochensplintern, Metallpartikel, Kunststoffpartikel oder auch pflanzliche Rückstände darstellen können.

Um das Triglyceridfett in einen wachsartigen Rohstoff zu überführen folgt ein zweistufiger Vakuumdestillationsprozess zur Entfernung von freien, kurzkettigen Fettsäuren. Dieser Schritt wird auch als Desodorierung bezeichnet. Ziel ist es dabei, den Restgehalt an niedersiedenden Verbindungen auf max. 2 % herabzusetzen. Abschließend werden die nun aufgereinigten Fette hydriert und damit gehärtet.

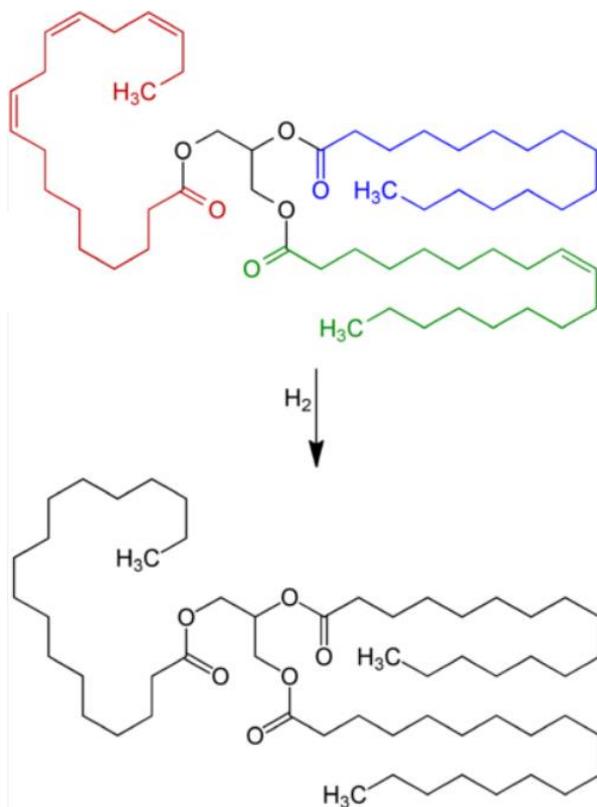


Abbildung 1: Härtung von Triglyceriden durch Hydrierung der ungesättigten C-C Doppelbindungen

Die Ausbeute beträgt ca. 90 %, bei einer Selektivität von ebenfalls 90 %. Die Standzeit des Katalysators liegt bei 4 h.

## 2.2. AP 2: Charakterisierung der Wachse

Dieses AP befasst sich mit der Charakterisierung und Bewertung der aufbereiteten und unterschiedlich veredelten Grundwachse auf Triglycerid-Basis im Vergleich zu den bisher eingesetzten Paraffinwachsen. Es gilt über grundlegende Prüfungen die Tauglichkeit der Triglycerid-Wachse per se und der unterschiedlichen Qualitäten gegenüber den klassischen Wachsen fossilen Ursprungs zu ermitteln und zu bewerten. Über dieses Vorgehen lässt sich somit ebenfalls das optimale

Herstellungsverfahren ermitteln, was in Hinblick auf eine spätere Definition und Einhaltung der Lieferqualität, zielführend ist.

Standardprüfungen sind hierbei der Geruch des reinen Materials bei unterschiedlichen Temperaturen, das Abdampfverhalten flüchtiger Komponenten, welches so klein als möglich anzusehen ist und die Alterungsbeständigkeit gegenüber einer zeitlich definierten thermischen Belastung bei 125 °C. Letztere wird über eine olfaktorische Bewertung, sowie optisch, über eine wahrnehmbare Farbveränderung, vorgenommen. Weitere Methoden zur Charakterisierung der Rohwachs sind den folgenden Ausführungen zu entnehmen. Diese Methoden dienen im weiteren Verlauf ebenfalls zur Charakterisierung, Bewertung und Isolierung entsprechender Rezepturkomponenten zur Entwicklung eines nachhaltigen Flutwachses.

### 2.2.1 Herstellung Flutwachs

Nach den entsprechenden Voruntersuchen gilt es anschließend die potentiellen Rohstoffe in einer Flutwachsrezeptur zu vereinigen. Die Herstellung eines Flutwachses gestaltet sich wie folgt.

In einem Stahltopf werden jeweils 2,5 kg der Basiswachs eingewogen und auf einer Magnetrührheizplatte bei 120 °C aufgeschmolzen. Nach dem Schmelzvorgang werden das Additivpackage (inklusive), sowie die jeweiligen Korrosionsinhibitoren (exklusive und nach Testreihe), unter Rühren zugegeben und die Temperatur für eine weitere Stunde bei 120 °C gehalten.

Das so erhaltene schmelzflüssige Wachsgemisch ist nun zu prüfen und seine Eignung als Korrosionsschutzwachs gegenüber einem Referenzsystem zu charakterisieren.

### 2.2.2 Physikalische Charakterisierung

Unter die physikalische Charakterisierung der Wachs fallen die Bestimmung des Tropfpunktes, des Erstarrungspunktes und das Abdampfverhalten, sowie der Geruch und das Benetzungsverhalten.

#### 2.2.2.1 Bestimmung des Abdampfverhaltens (ADV)

Diese Methode dient zur Beurteilung des Anteils an leichtflüchtigen Substanzen. Dabei werden in eine Aluminiumtrockenschale 2 g ± 0,005 g Probe eingewogen. Die Trockenschalen, inklusive Wachs, werden dann bei 125 °C und minimaler Umluft (20 %, ca 1000 min<sup>-1</sup>) in den Wärmeschrank gestellt. Jeweils nach 24 h und 72 h werden die Trockenschalen mit Wachs aus dem Ofen genommen und das Gewicht bestimmt. Der Abdampfverlust berechnet sich gemäß folgender Formel:

$$G (\%) = \frac{m_E - m_A}{m_E} * 100 \%$$

Gleichung 1

mit:

G: Gewichtsverlust in %  
mE: Masse der Einwaage in g  
mA: Masse der Auswaage in g

### 2.2.1.2 Bestimmung des Tropfpunktes

Eine komplett aufgeschmolzene Wachsprobe, wird mittels einer Glaspipette das flüssige Wachs in einen Probenippel gefüllt und mindestens eine Stunde abgekühlt. Der Tropfpunktnippel wird anschließend in das auf 73 °C vortemperierte Tropfpunktgerät gegeben und mit einer Heizrate von 1 K/min aufgeheizt bis das Wachs das erste Mal tropft.



Abbildung 2 Tropfpunktnippel

### 2.2.2.3 Bestimmung des Erstarrungspunktes

In das bei 125 °C geschmolzene Wachs wird ein Thermometer mit Quecksilberkugel eingetaucht und ein bleibender Tropfen entnommen. Unter Verwendung einer vortemperierten Schutzhülse wird der Tropfen am Thermometer unter Drehung abgekühlt, bis dieser eintrübt und somit erstarrt.

### 2.2.2.4 Bestimmung des Geruchs nach Pfinder 194.000F01 in Anlehnung an die VDA 270

Diese Methode ist an die VDA 270/PV 3900 angelehnt. Sie dient zur Beurteilung des Geruchsverhaltens von HRK-Materialien unter der Einwirkung von Temperatur. Unter Geruchsverhalten wird die Eigenschaft von Stoffen verstanden, flüchtige Bestandteile abzugeben, welche zu einem wahrnehmbaren Geruch führen.

Die Bewertung des Geruchs erfolgt, nach einer Vorkonditionierung mit anschließender Temperaturbelastung, olfaktorisch durch ein ausgewähltes Geruchspanel von mindestens 3 Personen. Empfohlen wird eine Größe des Geruchspanels von 5 Personen.

Für die Durchführung werden benötigt:

- Laborrührer, z.B. IKA Rührwerk 20.n und Schrägblattrührer, 4-Flügel aus Edelstahl
- Kaltgewalztes Stahlblech oder geruchsfreie, saubere Aluminiumfolie (ca. 10 cm x 20 cm)
- Geruchsfreie, saubere Aluminiumfolie

- Aluschälchen: Konservenbehälter ø 64 mm; Type: 550028; Mat.-Nr.: 3201964; Fa. Novelis Deutschland GmbH
- Als Prüfgeräte kommen 1-Liter-Glasbehälter mit geruchsneutraler Dichtung und Deckel zum Einsatz; z.B. 1 L Einmachgläser der Fa. Leifheit (Frucht & Fun)
- Wärmekammer mit Luftumwälzung (Trockenschrank), z.B. Heraeus UT 6200

Die Probenpräparation bei Flutwachs gestaltet sich wie folgt:

- 1 g des Probenmaterials in ein Aluschälchen (ø 64 mm) einwiegen
- Aluschälchen mit 1 g Probenmaterial auf den Boden des Prüfgefäßes stellen und verschließen

Die so hergestellten Proben werden nun im Wärmeschrank bei  $80\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  für  $2\text{ h} \pm 10\text{ min}$  konditioniert. Nach der Entnahme aus dem Ofen wird das Prüfgefäß für 5 min abgekühlt und anschließend olfaktorisch bewertet.

Die Geruchsbewertung erfolgt nach der aktuellen Version der VDA 270 entsprechend den in Tabelle 1 beschriebenen Noten. Die Notenvergabe erfolgt von 1 bis 6, wobei eine Vergabe von halben Noten möglich ist.

Tabelle 1: Benotungsskala Geruchsbewertung

Note	Beschreibung
1	nicht wahrnehmbar
2	wahrnehmbar, nicht störend
3	deutlich wahrnehmbar, aber noch nicht störend
4	störend
5	stark störend
6	unerträglich

Das Ergebnis der Bestimmung des Geruchsverhaltens wird als arithmetischer Mittelwert angegeben. Die Noten werden so gerundet, dass eine Abstufung von halben Notenschritten entsteht.

#### 2.2.2.4 Bestimmung des Fließverhaltens

Die Beurteilung des Erstarrungsverhaltens von Wachsen lässt sich durch das Verfahren der dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) und mit Hilfe der rheologischen Analyse beschreiben.

##### 2.2.2.4.1 Thermische Analyse mittels DSC

Eine, in einen 40 µl Al-Tiegel mit dreifach gelochtem Deckel eingewogene Probe, wird vergleichend zu leeren Al-Tiegel aufgeheizt und die Unterschiede der thermischen Effekte (exo- oder endotherm) zueinander bestimmt. Es empfiehlt sich zur Erhöhung

der Messgenauigkeit, einen Blindversuch mit dem leeren Tiegel zu fahren. Diese sollte über die Software, von der eigentlichen Messungen, automatisch abgezogen werden. Als typisches Thermoanalysegerät für eine DSC eignet sich z. B. das DSC822e der Fa. Mettler-Toledo GmbH mit der dazugehörigen Software. Als Probenmenge werden  $10 \text{ mg} \pm 0,2 \text{ mg}$  benötigt. Die Menge ist mit einer Mikrowaage abzuwiegen und kann flüssig oder fest sein. Bei festen Proben, ist darauf zu achten, dass keine Probenahme an der unmittelbaren Oberfläche, sondern erst ab einer Tiefe von 2 mm, zu erfolgen hat. Das Temperaturprogramm umfasst den Bereich der Abkühlung von  $120 \text{ °C}$  bis  $50 \text{ °C}$  mit einer Abkühlrate  $5 \text{ K/min}$ .

Ausgewertet wird der Erstarrungspunkt infolge eines exothermen Anstiegs der Kurve während des Abkühlens im Temperaturbereich von  $75 \text{ °C}$  bis  $50 \text{ °C}$  durch die Verfestigung der flüssigen Wachsprobe. Der Erstarrungspunkt wird als „Onset“ bezeichnet und in  $\text{°C}$  angegeben (siehe DIN 51005, DIN EN ISO 11357-1 und DIN EN ISO 11357-3). Im Falle weiterer thermischer Effekte, ist auch deren Onset aufzuführen.

In Abbildung 3 ist ein Beispieldiagramm von Triglycerid-Rohmaterial und einem Serien-Flutwachs dargestellt. Auf der Ordinate wird die von der Probe zum Referenztiegel aufgenommenen Differenz der Wärmemenge in  $\text{W/g}$  aufgetragen. Die Abszisse bildet die zugehörige Temperaturskala in  $\text{°C}$  ab. Die Auswertung ergibt ein Onset von  $61,44 \text{ °C}$  für das reine Triglyceridwachs bzw. Onset  $62,57 \text{ °C}$  für ein Serienmaterial.

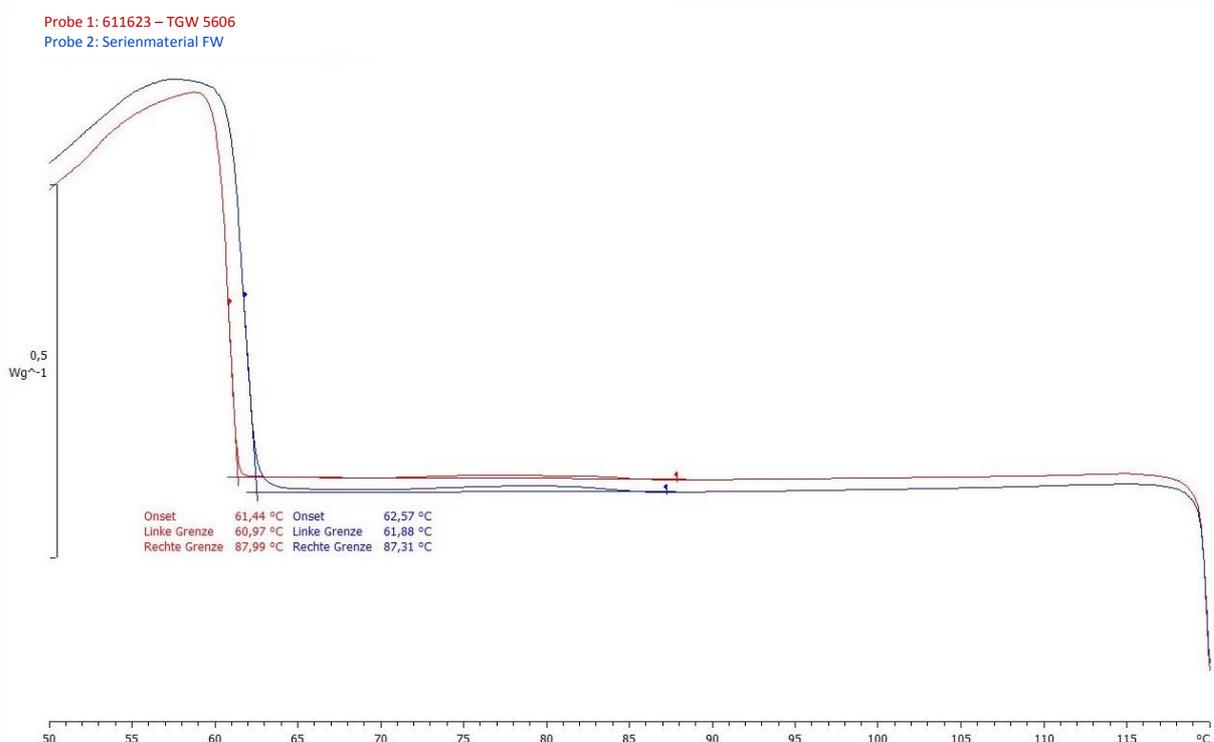


Abbildung 3: DSC-Graph entsprechend Prüfmethode inklusive Auswertung

### 2.2.2.5 Bestimmung des Benetzungsverhaltens

Diese Methode beschreibt ein Verfahren zur Beurteilung der Benetzung von Heißflutwachsen auf verschiedenen Substraten. Hierfür kommen blanke Stahlbleche, sowie mit KTL oder Klarlack beschichtete Stahlbleche, der Abmessung von, mindestens 190 mm × 100 mm, zum Einsatz. Die Methode stellt eines der Verfahren zur Charakterisierung der Filmeigenschaften dar.

Das jeweilige Prüfblech wird in eine schmelzflüssige Wachsprobe getaucht und die Benetzungsfläche des anhaftenden Wachses nach dem Erkalten bestimmt. Die Wachsprobe kann dazu in einem Wärmeschrank vorgeschmolzen und auf einer Heizplatte mit Magnetrührer temperiert werden. Der Tauchbehälter sollte groß genug gewählt werden. Die Homogenisierung wird mittels Magnetrührfisch sichergestellt. Bei einer Verwendung von KTL-Blechen, ist eine Vorkonditionierung erforderlich. Die Prüfbleche werden der Reihe nach in Alufolie eingeschlagen und übereinandergelegt, wobei zwischen den Blechen ein Abstand von 1,5 mm bis 2 mm zu gewährleisten ist. Wichtig ist eine genaue Beschriftung der Bleche in der Reihenfolge oben = 1 bis 3 und der Vermerk von Vorder- und Rückseite. Die so präparierten und gestapelten Bleche werden nun in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von  $\vartheta = 170\text{ °C}$  für  $t = 30\text{ min}$  gelagert.

Im Anschluss daran werden diese herausgenommen und sofort für 20 s mindestens bis zur Hälfte, in  $120\text{ °C}$  heißes, flüssiges Wachs eingetaucht. Dabei wird mit dem mittleren Blech begonnen und dann mit dem oberen und dem unteren analog verfahren. Nach erfolgtem Tauchvorgang verharrt jedes Blech (Unterkante des Blechs Oberkante des Bechers bilden eine Ebene) noch für 40 s über dem Wachs. Der Versuch ist als Doppelbestimmung vorzunehmen. Die Beurteilung erfolgt anhand der der Fläche des erstarrten und geschlossenen Wachsfilms.

### 2.2.3 Chemische Analyse

Neben den physikalischen Methoden, sollen die Wachse hinsichtlich ihrer chemischen Charakteristik bewertet werden. Dabei geht es um eine Klassifizierung der Substanzen, sowie eine Isolierung der funktionellen Gruppen. Diese sind für die Wechselwirkungen der Inhaltsstoffe des Systems in flüssiger Phase, als auch für den späteren Korrosionsschutz von Relevanz.

#### 2.2.3.1 Strukturchemische Analyse

##### 2.2.3.1.1 IR Spektroskopie

Die Probe wird wahlweise auf ein ATR Kristall gegeben oder zwischen zwei NaCl Scheiben gepresst. Das entstandene Spektrum wird qualitativ auf Position, Form und Intensität der Banden gegenüber einer Referenz ausgewertet. Mehr Informationen s. unter [26].

### 2.2.2.1.1 GC-MS

Um die Emissionen einer Probe zu messen, werden 100 mg Wachs in eine Micro-Chamber gegeben. Dabei wird die Probe auf 90 °C erhitzt und die Gasphase mit einem Fluss von 40 mL/min synthetischer Luft aufgenommen. Die Gasphase wird für 30 min an ein TD-Tube adsorbiert. Die Auftragung der Probe erfolgt über Thermodesorption und wird gaschromatographisch getrennt. Die Detektion erfolgt über ein Massenspektrometer. Nähere Informationen sind unter [27] zu entnehmen.

### 2.2.2.2 Bestimmung des Alterungsverhaltens

#### 2.2.2.2.1 Thermisch initiierte Alterung in Sauerstoffatmosphäre mittels HP-DSC

Bei dieser Messung wird eine klassische DSC-Messung durchgeführt, jedoch wird diese bei einem Druck von 3,5 MPa reinem Sauerstoff gemessen. Daher die Indices HP für High Pressure. Dabei wird bei einer isothermen-OIT (oxidation initiation time) Messung kalorimetrisch das Zeitintervall zwischen Start der Messung und Anfang der exothermen Oxidationsreaktion gemessen.

Dabei werden folgende Prüfparameter eingestellt:

Probe:	2,5 mg in einem offenen 40 µL Aluminiumtiegel
Gasdruck:	3,5 MPa
Durchfluss:	100 ml/min
Messprogramm:	Segment Nr. 1 Dynamisch: 30 – 60 °C Heizrate: 100 °C/min Segment Nr. 2 Isotherm: 160 °C für 120 min

Zur Auswertung wird der extrapolierte Onset der Oxidation ermittelt. Dabei wird der Schnittpunkt der extrapolierten Basislinie vor dem Effekt mit der durch den Effekt verursachten Wendepunkt tangente ermittelt. Der Prüfwert wird in Minuten ohne Nachkommastellen angegeben. Mit dieser Methode wurde durch Erfahrungswerte ein Fehler von  $\pm 5$  min ermittelt. Mehr Informationen: [28]

#### 2.2.3.4 Beurteilung der thermischen Alterungsbeständigkeit

Die Wachsprobe wird in einer geschlossenen 1 L Weißblechdose bei 125 °C in einem Wärmeschrank gelagert und jede Woche auf Geruchs- und Farbveränderung hin beurteilt. Dafür wird die Dose mit ca. 200 g Wachs befüllt. Nach 3 h im Wärmeschrank werden Farbe und Geruch der Probe als Ausgangswert aufgenommen. Dabei muss darauf geachtet werden, dass zuerst der Geruch beurteilt wird und danach die Farbe, ansonsten verflüchtigen sich die jeweiligen Substanzen, die für den Geruch verantwortlich sind. Tabelle 2 zeigt die Bewertungskriterien für Farbe und Geruch.

Tabelle 2: Bewertungskriterien

Kennzahl	Beschreibung
Geruchsbeurteilung	
0	Leicht milder Wachs-, Paraffingeruch
1	Leicht stechend
2	Stärkerer, unangenehmer und stechender Geruch
3	Sehr starker, beißender und stechender Geruch
Farbbeurteilung	
0	Klare, leicht gelbe Farbe
1	Leicht gelblich
2	Gelb bis hellbraun
3	dunkelbraun

Um die Einflüsse und die damit einhergehenden stofflichen Veränderungen der thermischen Alterung zu reduzieren, werden Antioxidantien (AO) zugegeben. Diese reagieren mit dem Luftsauerstoff und agieren somit als Radikalfänger. Im Bereich der Paraffinchemie sind entsprechende Stabilisatorsubstanzen bekannt und finden auch entsprechenden Einsatz. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden bekannte AOs auf ihre Eignung gegenüber Triglyceridwachsen, sowie auch einige eher untypische wie auch recht bekannte Stoffe hinsichtlich ihrer Eignung untersucht. Als Beispiele seien hier die Vitamine genannt, denen eine gewisse antioxidative Wirkung nachgesagt wird.

#### 2.2.3.4.1 Additiv-Screening Antioxidantien – AO

Der thermische Einfluss und eine damit einhergehende stoffliche Veränderung organischer Verbindungen ist hinlänglich bekannt. Bereits heute werden im Bereich der Flutwachse Antioxidantien zur Lagerstabilität eingesetzt.

Im Rahmen des Projektes gilt es daher zu untersuchen, wie stabil ein Triglyceridwachs gegenüber einer thermischen Belastung ist und inwieweit sich dieses durch bereits technisch bewährte Typen steuern lässt. Hierzu ist ein entsprechendes Screening angesetzt.

### 2.3. AP 3: Charakterisierung der Wachse in der Flutwachsrezeptur

In diesem AP gilt es die im Labormaßstab hergestellten Rezepturvarianten zu charakterisieren. Die Bewertungskriterien bilden dabei der

- Korrosionsgrad
- Geruchsbewertung auf Basis VDA-Verfahren
- Tropfpunkt
- Säurezahl
- Härtegrad.

Die Schwerpunkte des Arbeitspakets bestehen in der Auswertung der Versuche und Bestimmung der optimalen Rezepturvariante mit den jeweils optimalen Additiven bzw. dem Vergleich mit den Ergebnissen der Flutwachs auf Basis von Paraffinen.

### 2.3.2 Methodenbeschreibung und Probenpräparationen

In diesem Abschnitt werden die Methoden der Basiswachsprüfungen und der dafür notwendigen Probenherstellung beschrieben. Diese sind für ein Flutwachs analog – s. 2.2.

#### 2.3.2.1 Bestimmung der Korrosionsschutzeigenschaften

Nach Beschichtung der Prüfbleche mit Flutwachs, s. 2.2.2.5, werden diese für mindestens 24 h bei Raumtemperatur konditioniert. Ein Prüfzyklus besteht hier aus 4 h Salzsprühnebelprüfung nach DIN EN ISO 9227, 4 h Lagerung bei Normalklima nach VW 50554-23/50 und 16 h Feucht-Wärme-Lagerung bei Prüfklima CH nach DIN EN ISO 6270-2. Nach 5 Zyklen folgt eine 2-tägige Ruhephase bei Normalklima nach Kundenspezifikation. Bewertungen erfolgen nach 15 und 30 Zyklen. Der Rostgrad wird nach DIN EN ISO 4628-3 bewertet.

#### 2.3.2.2 Bestimmung des Tropfpunktes

Die Bestimmung des Tropfpunktes erfolgt analog zu 2.2.1.2.

#### 2.3.2.3 Bestimmung des Geruchs in Anlehnung an die VDA 270

Die Bestimmung des Geruchs erfolgt analog zu 2.2.2.4.

#### 2.3.2.4 Bestimmung der Säurezahl (SZ)

Die Bestimmung der SZ erfolgt gemäß EN ISO 2114:2000.

#### 2.3.2.5 Bestimmung des Erstarrungspunktes

Der Erstarrungspunkt wird analog der Beschreibung unter 2.2.1.3 ermittelt.

#### 2.3.2.6 Bestimmung des Abdampfverhaltens

Neben der Betrachtung des reinen Grundwaches, ist das Abdampfverhalten des Flutwachses von entsprechender Relevanz für einen Serieneinsatz beim Kunden. Daher wird dieses Verhalten ebenfalls bestimmt. Die Methode und das Vorgehen entsprechen dem, wie unter 2.2.2.1 bereits beschreiben.

### 2.3.2.7 Beurteilung der thermischen Alterungsbeständigkeit

Auch die thermische Alterungsbeständigkeit ist für das fertig formulierte Flutwachs von Bedeutung. Die Abprüfung folgt analog der Beschreibung unter 2.2.2.4.

### 2.3.2.8 Bestimmung des Flächengewichts

Ein Stahlprüfblech wird in das Flutwachs getaucht. Das Flächengewicht der Flutwachsbeschichtung wird nach dem Erkalten bestimmt. Die Flächengewichte wurden jeweils bei einer Temperatur von 115 °C, 120 °C, 125 °C bestimmt. Das Prüfblech muss vor der Gewichtsbestimmung mindestens eine Stunde bei Raumtemperatur abgekühlt sein. Das Flächengewicht berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$FG = \frac{m_E - m_A}{2 * F} \quad \text{Gleichung 2}$$

mit:

FG: Flächengewicht in g/m<sup>2</sup>

m<sub>E</sub>: Masse des mit Flutwachs beschichteten Stahlprüfblech in g

m<sub>A</sub>: Masse unbeschichtetes Stahlprüfblech in g

F: Fläche des Stahlprüfblechs in m<sup>2</sup>

### 2.3.2.9 Prüfung der Kälteflexibilität

Als Substrat dienen sogenannte Q-Panels aus Stahl. Diese werden analog **Fehler! V erweisquelle konnte nicht gefunden werden.** beschichtet. Die Prüfbleche werden für 24 h bei -30 °C gelagert. Sofort nach Entnahme wird das Prüfblech über einen Dorn gebogen. An der verformten Stelle wird auf Risse und Abplatzungen geprüft.

## 2.4. AP 4: Entwicklung der Rezeptur des Flutwachses auf Basis der modifizierten Triglyceride

Dieser Unterpunkt befasst sich mit der Flutwachs-Rezepturenentwicklung auf Basis modifizierter Triglyceride unter Berücksichtigung der Ergebnisse für die Modellwachs. Grundlage bildet hierfür die Erprobung verschiedener Arten von Additiven. Als Auswahlkriterium dienen die daraus resultierenden Systemeigenschaften bezüglich:

- Alterung
- Fließverhalten
- Benetzungsverhalten

Realisiert wird dies über die Herstellung verschiedener Rezepturvarianten unter Variation der eingesetzten Additive bzw. der jeweiligen Mischungsverhältnisse im Labormaßstab.

Ein ebenfalls wesentlicher Bestandteil stellt die Durchführung von Versuchen bezüglich der Lagerstabilität dar.

### Entwicklung einer Flutwachs Testrezeptur

Dem Projektziel entsprechend ist ein System mit min. 50 % recyceltem Basiswachs zu generieren. Da jedoch bisher keine Erfahrungen über die Korrosionsschutzeigenschaften eines derartigen Wachses vorhanden sind, wird eine Testreihe mit unterschiedlichen Anteilen an recyceltem Material gegen die jeweiligen Referenzen vergleichend gestartet.

Eine Flutwachsrezeptur besteht grundsätzlich aus einer Mischung von Basiswachsen mit verschiedenen Additiven für die Eigenschaftsbildung des Flutwachses. Neben der Stabilisierung gegen eine oxidative Veränderung durch Antioxidantien, beinhaltet dies den Verlauf, die Benetzung sowie den Korrosionsschutz.

Im Gegensatz zur 100 % HRK bzw. lösemittelhaltigen HRK wird dem Flutwachs bisher kein Korrosionsinhibitor zugesetzt. Die korrosionsschützende Wirkung basiert allein auf einer Hydrophobierung des Substrates durch die Beschichtung. Dafür werden hauptsächlich Wachse auf Paraffinbasis eingesetzt, aus welchen die Rezeptur zu mehr als 90 % besteht.

Aufgrund der, durch die Triglyceride, eingebrachten Polarität, kann jedoch der Einsatz von Korrosionsinhibitoren nicht ausgeschlossen werden, da eine ausreichende Hydrophobierung nicht mehr ausreicht. Ebenfalls kann ein Einsatz von Weichmachern möglich werden, da die Triglyceridwaxse eine deutlich höhere Härte als die herkömmlichen, fossilen Basiswaxse aufweisen. Hierfür werden klassische Korrosionsinhibitoren wie beispielsweise Petrosulfonat basierende Stoffe oder Öle in die Untersuchungen aufgenommen.

Die Charakterisierung und Bewertung erfolgen anhand der bereits bekannten Methoden.

### **2.5. AP 5: Charakterisierung des Flutwachses auf Basis der modifizierten Triglyceride**

Die unter 2.4 entwickelte Flutwachsrezeptur ist im Anschluss im Labormaßstab herzustellen und die jeweiligen Rezepturvarianten hinsichtlich

- Korrosionsgrad
- Geruchsbewertung auf Basis VDA-Verfahren
- Tropfpunkt
- Säurezahl
- Härtegrad

zu charakterisieren. Es ist aus der Auswertung der Versuche und Bestimmung die optimale Rezepturvariante mit den jeweils optimalen Additiven abzuleiten. Anhand der Ergebnisse ist die so erhaltene Entwicklung gegenüber der Referenz einzustufen und ggfs. eine weitere Optimierung der Rezeptur als Vorbereitung für die nachfolgende Projektphase notwendig.

## **2.6. AP 6: Durchführung von Herstellversuchen für das neuartige Flutwachs**

- Durchführung von Vorversuchen zur Bestimmung der optimalen Rührerdrehzahl, Temperatur bzw. Art des Rührers (im Rührkessel vorherrschende Strömungsform) in Bezug auf die Viskosität der modifizierten Triglyceride bzw. der weiteren Rezepturkomponenten
- Durchführung von Herstellversuchen im Produktionsmaßstab (10 t bis 20 t): Bestimmung der optimalen Reihenfolge der Zugabe der weiteren Rezepturkomponenten (Additive)
- Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens, indem Wiederholungsversuche durchgeführt werden.

## **2.7. AP 7: Charakterisierung der hergestellten Flutwachse / Durchführung von Anwendungstests**

In diesem Arbeitspaket soll eine Charakterisierung der im Produktionsmaßstab hergestellten Flutwachse hinsichtlich

- Korrosionsgrad
- Geruchsbewertung auf Basis VDA-Verfahren
- Tropfpunkt
- Säurezahl
- Härtegrad

erfolgen.

Des Weiteren sind die Durchführung von Material-Verträglichkeitstests in Bezug auf die an den Applikationsanlagen eingesetzten Elastomere (Schläuche bzw. Dichtungen der Pumpen), bzw. von Einlegetests angedacht.

Abschließend ist die Auswertung der Charakterisierungsergebnisse bzw. der Ergebnisse der Materialverträglichkeitstests und der Vergleich mit den Ergebnissen der Phase II – Labormaßstab vorgesehen.

## **2.8. AP 8: Optimierung der Rezeptur des neuartigen Flutwachses auf Basis von ressourcenschonenden Rohstoffen**

Aus den vorangegangenen Untersuchungen und der daraus erfolgten Selektion der Rohstoffe, wurde eine finale Rezepturlegung vorgenommen. Das Herstellverfahren im Produktionsmaßstab zeichnet sich durch eine stabile Fertigung über Jahre hinweg aus. Die Herstellungsvorgänge im Labormaßstab sind an dieses soweit angepasst,



dass diese entsprechend vergleichbar bzw. nahezu identisch sind. Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse zwischen Laborfertigung und Serienfertigung ist somit gegeben.

Die Projektdokumentation erfolgte kontinuierlich in einem separaten Ordner innerhalb der Projektlandschaft der Pfinder KG über die laborintegrierte Managementsoftware DiaLims (LIMS) der Fa. dialog EDV.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. AP1: Gesamtkonzept/Pflichtenheft

Die Anforderungen des biobasierten Flutwachses wurden erfasst und in einem Pflichtenheft zusammengetragen. Inhaltlich stimmen die im Projektantrag zusammengestellten Punkte über die Kriterien des Produktes, als auch der Rohstoffe und deren Qualitätsansprüche nach wie vor mit den Zielen überein. Mit der Fa. LipiTec GmbH & Co. KG wurde ein Lieferant für ein Triglycerid basiertes Basiswachs gefunden.

#### 3.2. AP 2: Charakterisierung der Wachse

In einem ersten Schritt wurden die Wachsmuster auf Triglycerid-Basis hinsichtlich ihres Abdampfverlustes charakterisiert. Dabei standen unterschiedliche Qualitäten zur Verfügung. Ausgehend vom Rohmaterial am Ende der Dekontamination (611598), umfasste der Untersuchungsumfang Muster der einzelnen Veredlungsschritte der Hydrierung, charakterisiert über die Jodzahl (JZ), bis zur Desodorierung, um den Anteil der flüchtigen Komponenten zu reduzieren. Die Muster wurden einmal mit und einmal ohne Stabilisator versetzt und das Abdampfverhalten ermittelt. Als Stabilisatoren dienten die AOs des Serienflutwachses 579000 und 579300. Die Sollwerte und Ergebnisse der Messungen sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3: Eingangsuntersuchung Erstmuster - Abdampfverlust

	Artikel-Nr.	Abdampfverlust bei 125 °C in %			
		ohne Stabilisator		mit Stabilisator	
		24 h	72 h	24 h	72 h
Soll		≤ 0,5	≤ 1,5	≤ 0,5	≤ 1,5
BM 5618	6115391	2,1	7,1	1,9	6,1
BM 5612	6115402	2,4	7,2	-	-
BM 5606	6115413	1,3	6,7	0,6	7,1
Rohmaterial	611598	2,5	7,0	-	-
Raffinat Ch. 877	611599	1,2	5,4	-	-
Desodoriert Ch. 876	611600	1,2	5,2	0,5	4,9
Hydriert Ch. 875	611601	1,7	6,4	0,60	5,2
1) JZ = 18 g/100 g 2) JZ = 12 g/100 g 3) JZ = 6 g/100 g					

Der sich aus den Ergebnissen ableitende Trend zeigt eine Verbesserung im Abdampfverhalten mit steigender Veredelung des Rohmaterials. Die Desodorierung

wirkt dabei unterstützend. Das Abdampfverhalten kann durch die Zugabe von Stabilisatoren ebenfalls verbessert werden. Allerdings liegen die Werte gegenüber den Sollbereichen zu hoch.

### Geruchsbestimmung der Triglycerid-Wachse nach 194.000F01

Da der Geruch ein wichtiger Faktor ist, wurde als Vorprüfung eine Geruchsbestimmung durchgeführt. Damit wird die Qualität der zur Verfügung gestandenen Rohstoffchargen mit der erwünschten Wachsqualität verglichen.

Tabelle 4: Eingangsuntersuchung Erstmuster - Geruch

	Artikel-Nr.	Lagerbedingungen		
		2 h bei 40 °C	2 h bei + 1 d RT	2 h bei 80 °C
Soll		≤ 3	≤ 3	≤ 3
Referenz - Paraffin	411600	1,5	1,5	2,0
BM 5618	611539	4,0	4,0	5,0
BM 5612	611540	4,5	4,0	5,0
BM 5606	611541	4,0	3,0	4,5
Rohmaterial	611598	5,0	5,0	6,0
Raffinat Ch. 877	611599	5,5	5,5	6,0
Desodoriert Ch. 876	611600	3,5	3,5	4,5
Hydriert Ch. 875	611601	3,5	4,0	4,0

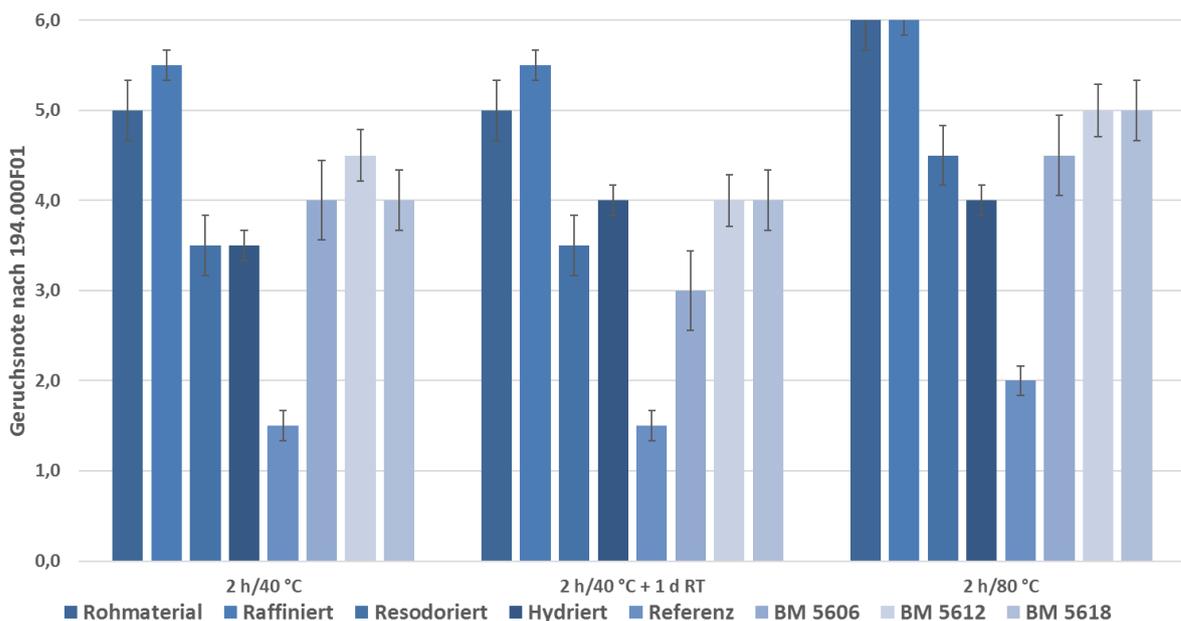


Abbildung 4: Grafische Darstellung der Geruchsbewertung – Erstmuster, entsprechend Notenskala von 1 bis 6

Aus den Ergebnissen der Geruchsbewertung (Tabelle 4 und Abbildung 4) wird der Einfluss der Veredelungsschritte ebenfalls deutlich. Mit sinkender Jodzahl und damit einhergehendem Hydrierungsgrad verbessert sich der Geruch.

Allerdings haftet dem Triglyceridwachs ein auffälliger und charakteristischer Geruch an. Selbst ein hydriertes und desodoriertes Material wird schlechter als das Referenz-Paraffin bewertet.

Neben den bisherigen Kennwerten, ist das thermodynamische Verhalten eines Basiswachses für die Flutwachsentwicklung relevant. Neben einer niedrigen Schmelzviskosität sollte es jedoch über einen recht hohen Tropf- und Erstarrungspunkt verfügen. Dies ist nach erfolgter Applikation und Deposition in der Karosserie von Bedeutung, da eine Mobilisierung des Wachsfilms infolge von Aufheizvorgängen z.B. durch Sonneneinstrahlung im Sommer und einer entsprechenden Wärmeleitung weitestgehend zu vermeiden ist.

Die jeweiligen Kennwerte sind Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5: Eingangsuntersuchung Erstmuster – Thermodynamisches Verhalten

	Artikel-Nr.	TP in °C	EP in °C	Onset in °C
Soll		> 89	≥ 67	62-67
BM 5618	611539	54,2	< 50,0	39,8
BM 5612	611540	54,5	< 50,0	39,8
BM 5606	611541	58,3	< 50,0	44,5
Rohmaterial	611598	n.a.	n.a.	n.a.
Raffinat Ch. 877	611599	n.a.	n.a.	n.a.
Desodoriert Ch. 876	611600	37,0	<< 50,0	n.a.
Hydriert Ch. 875	611601	52,8	< 50,0	38,4

Die Gegenüberstellung der thermodynamischen Kennwerte zeigen ein deutliches Defizit des Triglyceridwachses gegenüber den Spezifikationswerten eines potentiellen Basiswachses. Auffällig ist eine Erhöhung der TPs infolge der Hydrierung mit abnehmender JZ. Auch hier scheint sich der Trend der vorherigen Untersuchungen fortzuführen, indem Hydrierung und Desodorierung zu einer Verbesserung der Materialeigenschaften beitragen.

Die ersten Ergebnisse wurden dem Rohstofflieferanten präsentiert und weitere Maßnahmen bezüglich des Verfahrens diskutiert und abgestimmt, woraufhin eine verbesserte Produktqualität in Aussicht gestellt wurde. Neben einem komplett hydrierten Material wurde zudem die Dauer der Desodorierung im Bereich von 0 min bis hin zu 60 min. variiert. Es wurde alle 15 min ein entsprechendes Muster von ca. 5 kg entnommen. Der Index D bezeichnet den Nachbehandlungsschritt der

Desodorierung, um geruchlich intensive Komponenten aus dem Triglycerid-Wachs zu entfernen. Die sich anschließende Zahl beziffert die Dauer des Vorgangs in Minuten.

Die Kennwerte dieser verbesserten bzw. angepassten Muster sind in Tabelle 6 gegenüber den Erstmustern 611539 und 611541, vergleichend zusammengefasst.

Tabelle 6: Eingangsuntersuchung verbesserte Wachsqualität

	Artikel-Nr.	Abdampfverlust bei 125 °C in %			
		ohne Stabilisator		mit Stabilisator	
		24 h	72 h	24 h	72 h
Soll		≤ 0,5	≤ 1,5	≤ 0,5	≤ 1,5
BM 5618	611539	2,1	7,1	1,9	6,1
BM 5606	611541	1,3	6,7	0,6	7,1
Hydriert Ch. 875	611601	1,7	6,4	0,6	5,2
BM 5600 Ch. 746	610513	0,3	5,7	0,2	0,4
BM 5600 + D-15 Ch. 884	611659	1,1	7,3	0,5	2,9
BM 5600 + D-30 Ch. 884	611660	1,1	7,1	0,6	0,9
BM 5600 + D-45 Ch. 884	611661	1,0	7,0	0,4	0,8
BM 5600 + D-60 Ch. 884	611662	1,0	7,0	0,4	2,8

Bereits ohne Stabilisator zeichnet sich eine Verbesserung im Abdampfverhalten ab. Je sauberer das Triglyceridwachs, desto eher werden die Sollwerte erreicht. Einen signifikanten Einfluss nehmen die Stabilisatoren ein. Die Muster der Desodorierung nach 30 min und 45 min zeigen hier die gewünschte Qualität.

Auch bei der Geruchsbewertung setzt sich dieser Trend fort. Hier zeigen erneut die Muster 611539 und 611541 die besten Ergebnisse, weshalb diese Qualität für die weitere Entwicklungsarbeit präferiert wird.

Tabelle 7: Eingangsuntersuchung verbesserte Wachsqualität - Geruch

	Artikel-Nr.	Lagerbedingungen			
		2 h bei 40 °C	2 h bei + 1 d RT	2 h bei 80 °C	2 h bei 80 °C + 1 d RT
Referenz - Paraffin	411600	2	1,5	2,5	2
Referenz - Paraffin	410404	5	5	5	5
BM 5606	611541	4,0	3,0	4,5	n.b.
BM 5600 + D-15 Ch. 884	611659	3	3	3,5	4
BM 5600 + D-30 Ch. 884	611660	3	3,5	3,5	3
BM 5600 + D-45 Ch. 884	611661	3	3	3	3
BM 5600 + D-60 Ch. 884	611662	3	3	3,5	3

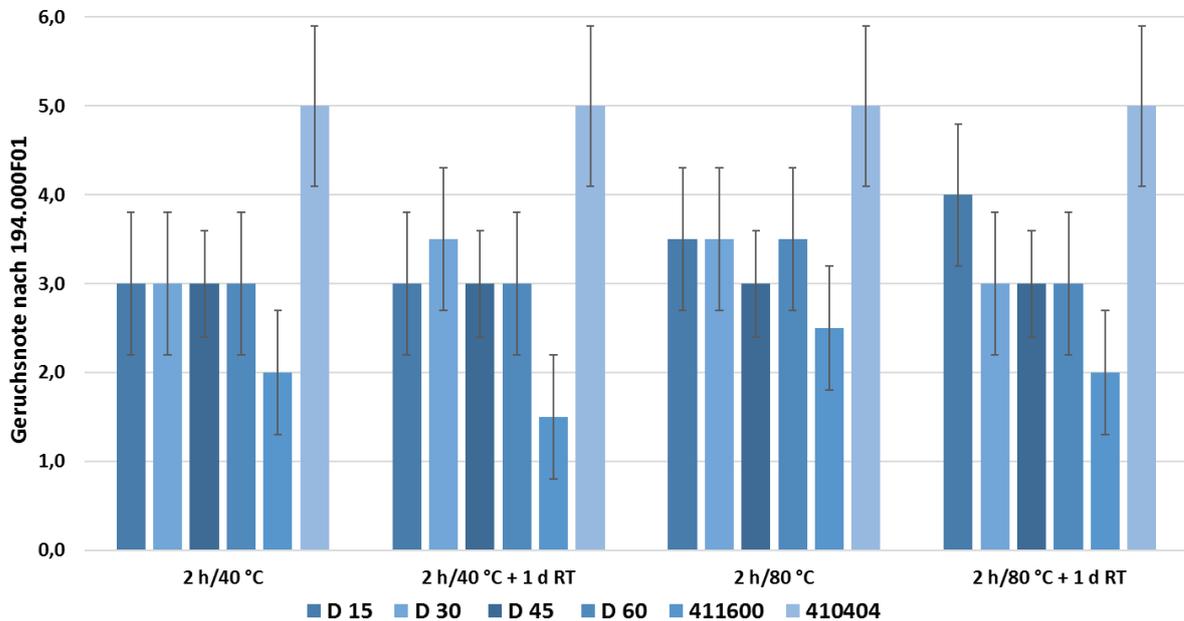


Abbildung 5: Grafische Darstellung der Geruchsbewertung verbesserte Wachsqualität entsprechend Notenskala von 1 bis 6

Aus den bisherigen Untersuchungen wurde das Muster 611660 als vollhydrierte Variante und einer Desodorierungsdauer von 30 min als Standardqualität definiert. Alle weiteren Versuche sollten darauf aufbauend durchgeführt werden. Daraufhin wurden entsprechende Muster in größeren Mengen angefragt und geliefert.

Um eine entsprechende Qualität zu gewährleisten, erfolgten bei Eingang eine Bewertung des Geruchs als Wareneingangskontrolle (WEK). Diese erfolgte gegen den festgelegten Standard 611660.

Tabelle 8: Geruchsbestimmung der Bulk-Muster nach 194.000F01

Proben-Nr.	Artikelnummer	Bezeichnung	Note
#05486-06	610513.1	Ch.884	5,0
#05486-09	612325.2	Ch.999	3,5
#05486-02	611660	D30	3,0
#05486-04	611662	D60	3,0

Bereits beim Öffnen der Gebinde trat ein strenger Eigengeruch einiger Chargen hervor. Diese Wahrnehmung bestätigte sich über die Geruchsbestimmung. Das Muster 610513.1 Ch.884 zeichnete sich als geruchlich indiskutable Variante ab. Dabei handelte es sich nach Rückfrage um das Rohmaterial nach der Hydrierung. Der Nachbehandlungsschritt der Desodorierung wurde hierbei nicht durchgeführt. Eine nachträgliche Fertigung, angeblich gemäß den Vorgaben der D30-Variante - 612325.2

Charge 999, wurde jedoch um 0,5 Noten schlechter bewertet als das Referenz-Muster 611660.

Die Studie weist auf signifikante Unterschiede in der Wachsqualität hin und verdeutlicht den Stellenwert der Kombination von Hydrierung und Desodorierung für die Qualität des Triglyceridwachses. Die Geruchsbestimmung hat sich somit als WEK bewährt. Da diese Methode jedoch rein subjektiv ist und eine entsprechende Anzahl an Personen erfordert, wurden Anstrengungen unternommen, diese in ein chemisch-physikalisches Analyseverfahren umzuwandeln bzw. damit zu ergänzen. Es gilt daher zusätzlich zur olfaktorischen Bewertung eine Methode einzubeziehen, mit der sich Emittenten identifizieren und auch quantifizieren lassen.

### Erprobung klassischer Verfahren der Gasphasenanalytik auf die Fragestellung und Vergleich der Emittenten aus verschiedenen Wachs-Chargen auf Triglycerid Basis

Um die, in der Geruchprüfung, erfassten Unterschiede analytisch zu untermauern, galt es, die Emittenten der einzelnen Wachs-Chargen zu erfassen und zu identifizieren. Als gängigstes Trennverfahren wurde hier die Gaschromatographie herangezogen.

Mit Hilfe eines angeschlossenen Massenspektrometers konnten die jeweiligen Verbindungen direkt identifiziert werden. Alle Muster wurden in einem ersten Schritt unbehandelt untersucht.

Die Abbildung 6 zeigt ein aufgenommenes GC-MS Spektrum des nicht gealterten Wachses 610513.1 Ch.884 (Probennummer: #05567).

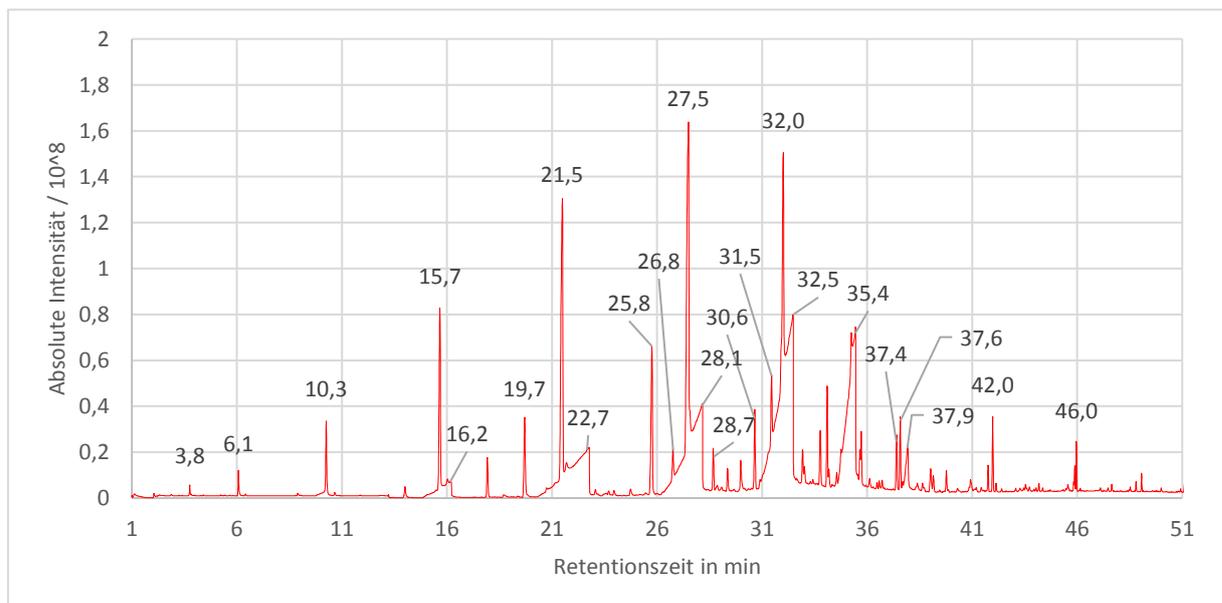


Abbildung 6: GC-MS Spektrum der Emittenten aus 610513.1 Ch.884 (#05567)

Wie die schlechte Bewertung von 610513.1 Ch.884 in der Geruchsbestimmung bereits vermuten ließ, konnten einige geruchsintensive Emittenten identifiziert werden.

Auffällig ist die Anwesenheit von niedermolekularen organischen Säuren. Erkennbar sind diese an ihren charakteristischen keilförmigen Peaks bei  $t_R = (16,2; 22,7; 28,1; 32,5, 35,4)$  min. Zudem wurden massenspektrometrisch alle Aldehyde der homologen Reihe zwischen Pentanal und Decanal ( $t_R$  in min = 6,1; 10,3; 15,7; 21,5; 27,5 und 32,0) nachgewiesen.

Es ist zu vermuten, dass Carbonsäuren und Aldehyde einen großen Einfluss auf das empfundene Stechen des Geruchs haben. Durch die Überlagerung mehrerer Peaks kann die Konzentration der einzelnen Substanzen nicht genau bestimmt werden. Aus diesem Grund wurde als Sammelparameter der Total Volatile Organic Compound (TVOC) ermittelt. Das Wachs 610513.1 Ch.884 zeigt dabei einen sehr hohen Wert von 1.510  $\mu\text{g/g}$ .

Die Anwesenheit von Carbonsäuren und Aldehyden in Kombination mit einem hohen TVOC-Wert untermauern die schlechten Ergebnisse der subjektiven Geruchsbestimmung. Damit wird die Qualität dieser Wachscharge als, für eine weitere Betrachtung im Rahmen der Aufgabenstellung, ungeeignet definiert.

In Abbildung 7 sieht man ein GC-MS Spektrum der Emittenten des Basiswachs 611660 D30 (Probennummer: #05838)

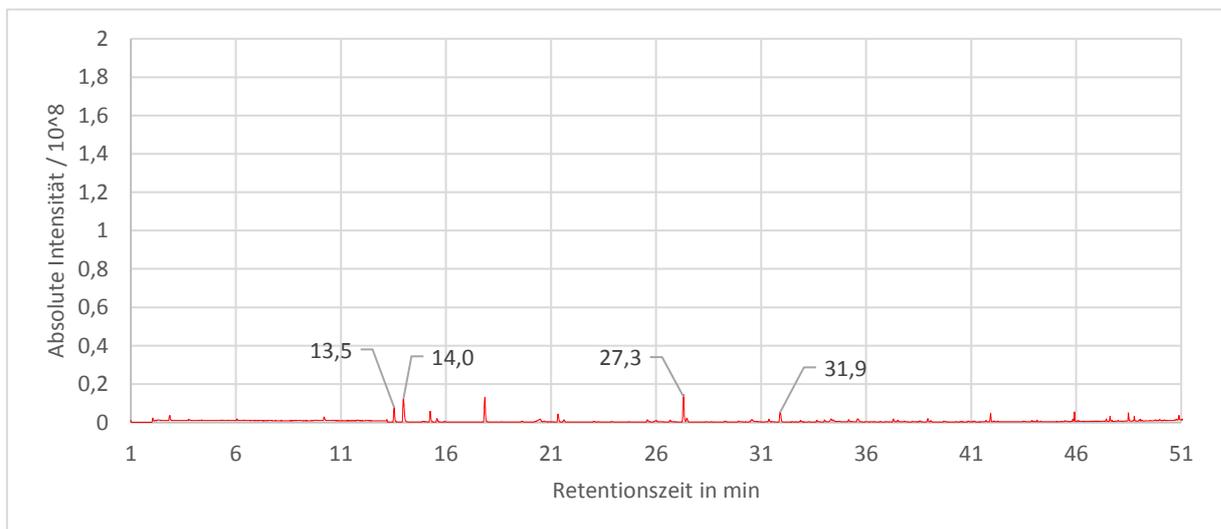


Abbildung 7: GC-MS Spektrum der Emittenten aus 611660 D30 (#05838)

Die Emittenten der Wachse 611660 D30 und 611662 D60 unterscheiden sich kaum. Daher wurde beispielhaft das Spektrum von 611660 D30 angegeben.

In Abbildung 7 ist die geringe Anzahl und Menge an emittierten Substanzen zu sehen. Bei  $t_R = 13,5$  min und  $t_R = 14,0$  min wurden Benzolderivate wie Xylol und Ethylbenzol identifiziert. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um Kontaminationen handelt. Auch geringe Mengen an Aldehyden bei  $t_R = 27,3$  min und  $t_R = 31,9$  konnten identifiziert werden. Die geringe Anzahl und Menge an Emittenten des Wachs 611660 D30 bewirkt einen niedrigen Gehalt an TVOC von 186  $\mu\text{g/g}$ . Auch das sehr ähnliche Wachs

611662 D60 weist einen geringen TVOC-Gehalt von 195 µg/g. Für die spätere Anwendung empfiehlt es sich, ein Wachs mit möglichst geringem TVOC Wert zu verwenden, ähnlich dem 611660 D30. Außerdem sollten die Emittenten keine Säuren und nur sehr geringe Mengen, idealerweise gar keine, Aldehyde enthalten.

Die Abbildung 8 zeigt das GC-MS Spektrum des nicht gealterten Wachses 612325.2 Ch.999 mit der Probennummer: #05840.

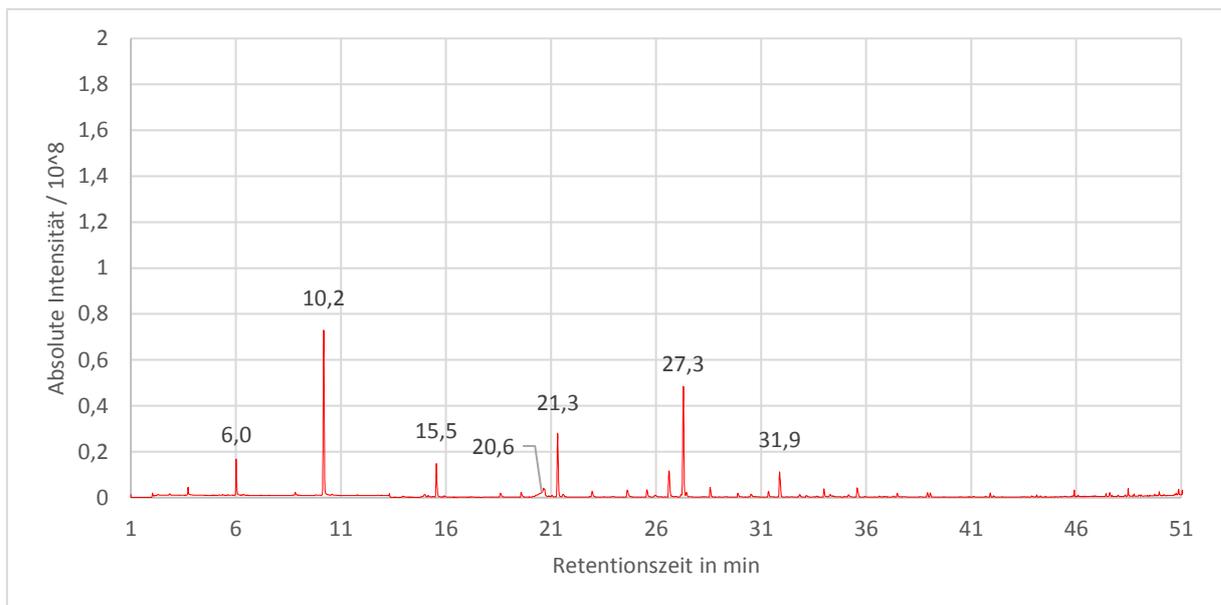


Abbildung 8: GC-MS Spektrum der Emittenten aus 612325.2 Ch.999 (#05840)

In dem Wachs 612325.2 Ch.999 konnten Aldehyde der homologen Reihe zwischen Pentanal und Decanal nachgewiesen werden. Auch Hexansäure konnte bei  $t_R = 20,6$  min identifiziert werden. Diese Befunde, in Kombination mit einem erhöhtem TVOC von 277 µg/g, können die um 0,5 Noten schlechtere Bewertung in der Geruchsbestimmung gegenüber 611660 D30 analytisch begründen.

Dieses Basiswachs weist durch die Anwesenheit von Aldehyden und Hexansäure deutliche Qualitätsunterschiede zur Referenz (611660 D30) auf. Da Aldehyde und Säuren die Polarität des Wachses erhöhen und somit den Korrosionsschutz beeinträchtigen könnten, sollte in einem weiteren Schritt untersucht werden, wie sich diese Unterschiede auf den Korrosionsschutz, aber auch auf die thermische Alterungsbeständigkeit auswirken.

### Vergleich der thermischen Alterungsbeständigkeit von Triglycerid-Wachsen

In diesem Unterpunkt soll untersucht werden, ob die bei der Geruchsbestimmung aufgetretenen Unterschiede, einen signifikanten Einfluss auf die thermische Alterung nehmen. Dabei wurden die einzelnen Wachs-Chargen ohne Additive oder Antioxidantien untersucht. Die Benotungskriterien wurden der entsprechenden Norm entnommen. Bei dieser Untersuchung wurde nur der Geruch als Bewertungskriterium

herangezogen, da die verschiedenen Wachse eine vergleichbare Farbe aufweisen. Die Abbildung 9 zeigt einen zusammenfassenden Vergleich der verschiedenen Triglyceride anhand der Geruchsbewertung über den Zeitraum der thermischen Alterung.

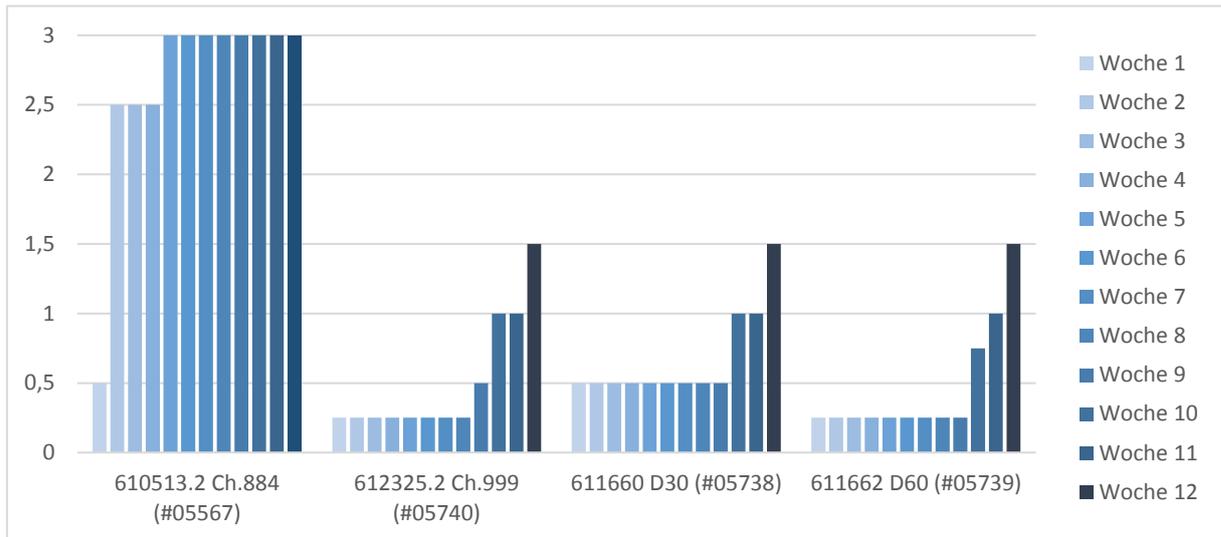


Abbildung 9: Vergleich der thermischen Alterung von Triglycerid-Wachsen

Schon in der zweiten Woche der Auslagerung wurde bei der Charge 884 ein stark stechender Geruch festgestellt und daher mit der Note 2-3 bewertet. Damit zeigt diese Charge einen deutlich negativen Unterschied zur erwünschten Wachsqualität von D30 auf. Die Wachse D30, D60, Ch999 zeigen eine sehr gute thermische Alterungsbeständigkeit. Da die Charge 999 und D60 keine signifikanten Unterschiede über die thermische Alterung zur Referenz (D30) zeigen, wurde für eine weitere Rezeptierung die Charge 999 verwendet. Allerdings erfolgte die Lieferung der Nachbestellung von Ch.999 zu einem späteren Zeitpunkt. Somit gingen die noch vorrätigen Mengen der Wachsmuster 611660 D30 und 611662 D60 zur Neige. Somit musste, trotz der unzureichenden Qualität auf das Wachs 610513.2 Ch.884 ausgewichen werden.

#### Vergleich der thermischen Alterungsbeständigkeit von Paraffinen

Die Abbildung 10 zeigt die Geruchsentwicklung in der thermischen Alterung der eingesetzten Paraffinwachse über die Zeit.

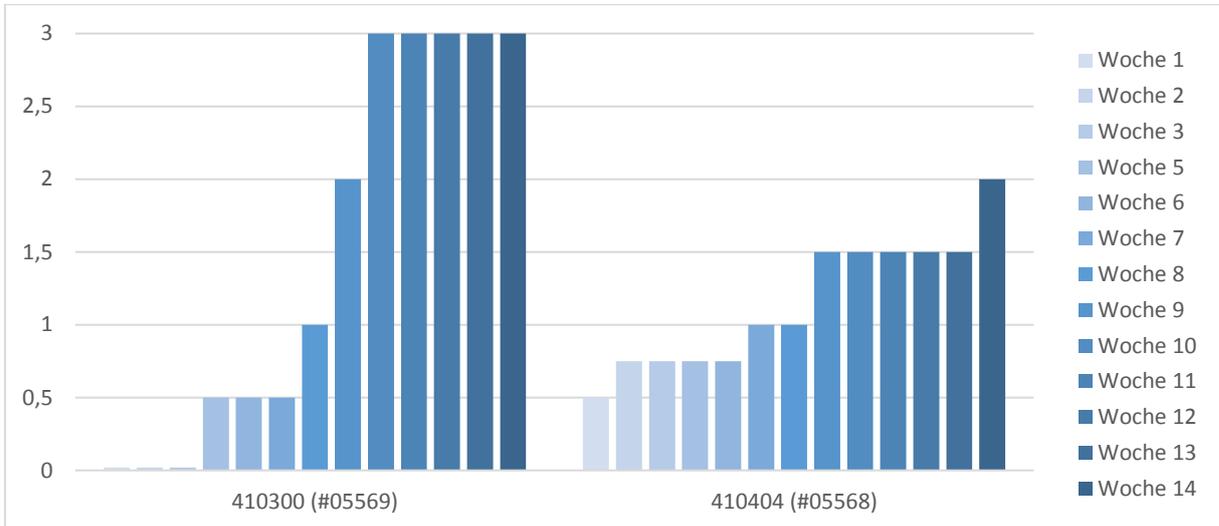


Abbildung 10: Vergleich der thermischen Alterung von Paraffinwachsen

Beide Paraffine zeigen auch ohne den Einsatz von Antioxidantien eine akzeptable Geruchsentwicklung in der thermischen Alterung. Da aber eine lange Lagerstabilität gewährleistet werden soll, müssen diese Paraffinwaxse mittels Antioxidantien zusätzlich stabilisiert werden.

#### Vergleich der Emittenten aus verschiedenen Paraffinwachsen

In Abbildung 11 und Abbildung 12 wurden die Emittenten der verwendeten Paraffinwaxse 410404 und 410300 mittels GC-MS nach Methode 195.000F01 ermittelt und bewertet.

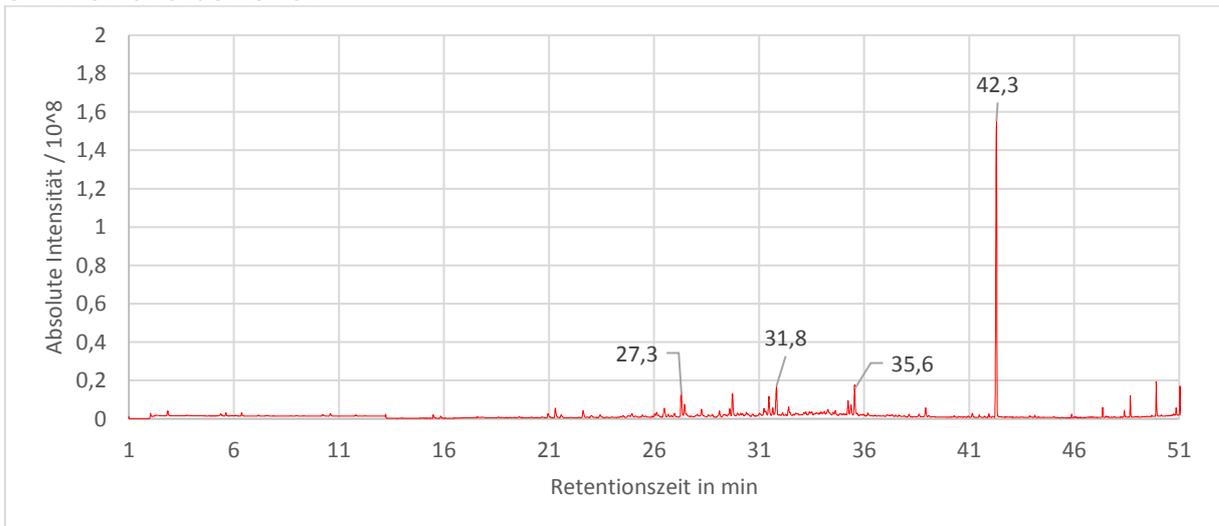


Abbildung 11: GC-MS Spektrum der Emittenten aus 410404 (#05568)

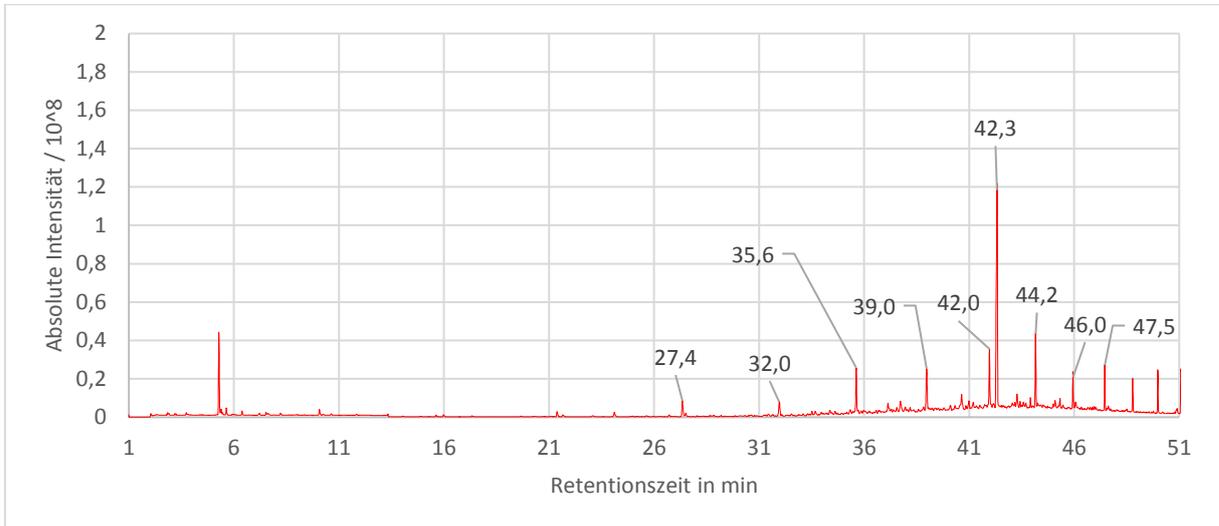


Abbildung 12: GC-MS Spektrum der Emittenten aus 410300 (#05569)

In der Abbildung 12 konnten hauptsächlich Alkane bei  $t_R$ : 32,0 min; 35,6 min; 39,0 min; 42,0 min; 44,2 min; 46,0 min und 47,5 min nachgewiesen werden. Diese Emittenten haben nur einen geringen Einfluss auf den Geruch des Waxes und sind für den typischen wachsartigen Geruch verantwortlich. Eine sehr geringe Menge an Nonanal ( $t_R$ : 27,4 min) konnte in dem Wachs 410300 (Abbildung 12) nachgewiesen werden. Auch in dem Wachs 410404 in Abbildung 11 wurden geringe Mengen an Aldehyden bei  $t_R$ = 27,3 min; 31,8 min und 35,6 min nachgewiesen. Der bei beiden Paraffinwachsen auftretende Peak bei  $t_R$ : 42,3 min wurde als primäres Antioxidans auf Basis sterisch gehinderter Phenole identifiziert. Trotz der Anwesenheit eines Antioxidans in diesen Basiswachsen muss die thermische Alterungsstabilität mittels weiterer Antioxidantien verbessert werden.

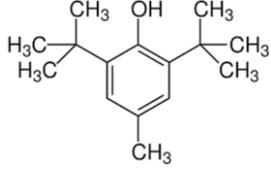
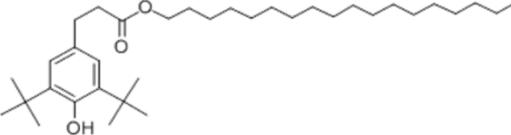
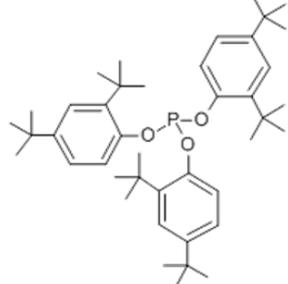
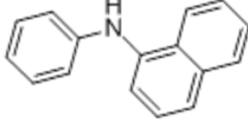
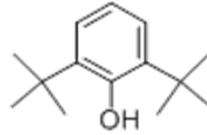
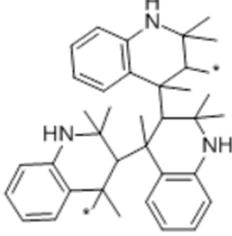
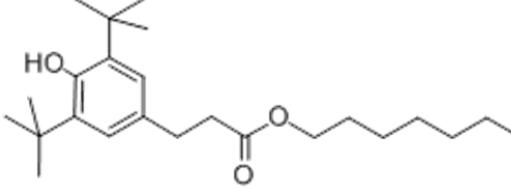
Trotz des erhöhten TVOC-Wertes der beiden Paraffinwaxe (410300 TVOC= 266  $\mu\text{g/g}$  und 410404 TVOC= 241  $\mu\text{g/g}$ ) hat dieser nur einen geringen Einfluss auf den Geruch, da keine signifikanten Mengen an stechend riechenden und geruchsintensiven Verbindungen, wie Carbonsäuren und Aldehyden, emittiert wurden.

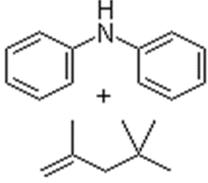
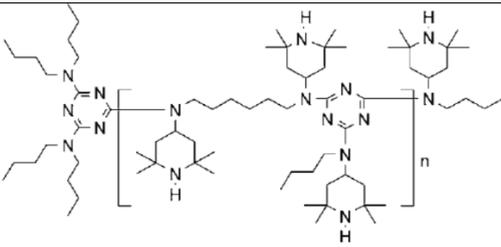
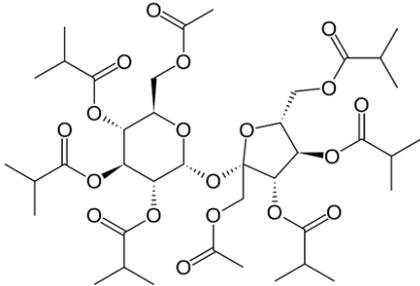
#### Optimierung der thermischen Alterungsbeständigkeit über Erprobung verschiedener Antioxidantien

Nach einem ersten Vergleich der Basiswaxe aus der thermischen Belastung, wurden Antioxidantien zugegeben. In diesem Schritt wurden verschiedene AOs hinsichtlich ihrer Leistung auf das jeweilige Basiswachs erprobt.

In Tabelle 9 ist eine Auswahl der zur Untersuchung gekommenen AOs zusammengefasst. Voraussetzung war eine ausreichende thermische Stabilität der Substanzen per se. Daher schieden einige Naturstoffe wie die genannten Vitamine bereits im Vorfeld aus.

Tabelle 9: Potentielle AOs

Artikel-Nr.	Chem. Bezeichnung	Strukturformel
<b>BHT</b> Standard AO im Paraffinbe- reich	Butylhydroxytoluol	
<b>579000</b> Referenz 1	Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat	
<b>579300</b> Referenz 2	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit	
<b>611909</b>	N-phenyl-1-naphthylamin	
<b>611908</b>	2,6-di-tert-butylphenol	
<b>611907</b>	1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylquinolin-Oligomer	
<b>611984</b>	Benzolpropansäure, 3,5-bis(1,1-dimethyl-ethyl)-4-hydroxyalkylester (C7-C9)	

611985	Diphenylamin + 2,4,4-trimethylpenten	
612312	1,6-Hexanediamine, N, N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-polymer with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine Reaktionsprodukt mit N-butyl-1-butanamin und N-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamin	
612365	Saccharoseacetatisobutytrat	

In einem ersten Schritt wurde der Einfluss der standardmäßig eingesetzten Antioxidantien 57900 und 579300 auf die einzelnen Basiswaxe untersucht. Diese wurden immer in Kombination miteinander verwendet. Die Einsatzkonzentration beläuft sich dabei immer auf 0,5 Gew. % der Mischung auf den Gesamtansatz.

Trotz der unzureichenden Qualität musste aus Gründen der Rohstoffverfügbarkeit das Wachs 612325 Ch.884 für die Versuche zur Optimierung der thermischen Alterungsbeständigkeit verwendet werden.

Tabelle 10: Einfluss von Antioxidantien auf die thermische Alterungsbeständigkeit von 612325 Ch. 884

612325 Ch.884 ohne Antioxidantien #05567							
Zeit in Wochen	W 0	W 1	W 2	W 3	W 5	W 6	W 7
Farbe	0	0	0	0	1	2	2-3
Geruch	0-1	0-1	2-3	2-3	2-3	3	3
612325 Ch.884 mit Antioxidantien #05561							
Farbe	0	0	0	0	1	2	2-3
Geruch	1	1	2-3	2-3	2-3	3	3

Das Wachs weist unabhängig von der Anwesenheit der Antioxidantien schon in der zweiten Woche einen stark stechenden Geruch auf. Dies zeigt die Unwirksamkeit dieser Antioxidantien, die Alterungsbeständigkeit des 612325 der Charge 884 zu verbessern. Da das spätere Flutwachs einen Massenanteil von 50 % Gew. an 612325 enthalten soll, hat dieses auch einen signifikanten Einfluss auf dessen Alterungsbeständigkeit. Aus diesem Grund ist es wichtig, ein Antioxidans speziell für dieses Wachs zu finden und einzusetzen.

In Tabelle 11 und

Tabelle 12 wird der Einfluss der Antioxidantien 579000 und 579300 auf die Paraffinwachs 410404 und 410300 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 11: Einfluss von Antioxidantien auf die thermische Alterungsbeständigkeit von Paraffinwachs 410404

<b>410404 ohne Antioxidantien #05568</b>										
<b>Zeit in Wochen</b>	<b>W 0</b>	<b>W 1</b>	<b>W 2</b>	<b>W 3</b>	<b>W 5</b>	<b>W 6</b>	<b>W 7</b>	<b>W 8</b>	<b>W 9</b>	<b>W 10</b>
<b>Farbe</b>	0	0	0-1	0-1	1	1	1-2	1-2	1-2	1-2
<b>Geruch</b>	0	0-1	0-1/1	0-1/1	0-1/1	0-1/1	1	1	1	1-2
<b>410404 mit Antioxidantien #05563</b>										
<b>Farbe</b>	0	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1
<b>Geruch</b>	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1

Tabelle 12: Einfluss von Antioxidantien auf die thermische Alterungsbeständigkeit von Paraffinwachs 410300

<b>410300 ohne Antioxidantien #05569</b>										
<b>Zeit in Wochen</b>	<b>W 0</b>	<b>W 1</b>	<b>W 2</b>	<b>W 3</b>	<b>W 5</b>	<b>W 6</b>	<b>W 7</b>	<b>W 8</b>	<b>W 9</b>	<b>W 10</b>
<b>Farbe</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Geruch</b>	0	0	0	0	0-1	0-1	0-1	1	2	3
<b>410300 mit Antioxidantien #05565</b>										
<b>Farbe</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Geruch</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/0-1

Die eingesetzten Paraffinwachs sind deutlich oxidationsbeständiger als das 612325, aber ohne den Einsatz von zusätzlichen Antioxidantien schlechter als das Referenz Triglycerid 611660 D30. Durch den Einsatz der Antioxidantien 579000 und 579300 kann eine deutliche Verbesserung der Alterungsstabilität erzielt werden. Somit werden die Antioxidantien 579300 und 579000 zur Stabilisierung der Paraffinwachs benötigt und weiterhin eingesetzt.

Da die Erkenntnisse aus den Untersuchungen der Basiswachse durch entsprechende Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Bestandteilen nicht automatisch auf eine Entwicklungsrezeptur übertragbar sind, muss der Einfluss dieser Antioxidantien auf eine solche Rezeptur getestet werden. Die Ergebnisse der thermischen Alterung einer ersten Testrezeptur werden in Tabelle 13 **Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.** dargestellt.

Tabelle 13: Einfluss von Antioxidantien auf die thermische Alterungsbeständigkeit von Testrezeptur R9324

Testrezeptur R9324 #05570							
Zeit in Wochen	W 0	W 1	W 2	W 3	W 5	W 6	W 7
Farbe	0	0	2	2-3	3	3	3
Geruch	0/0-1	0-1	0-1	0-1/1	1	1-2/2	2

Bei dem Einsatz der Basiswachse in einer Testrezeptur ist, wie erwartet, die Alterungsbeständigkeit nicht ausreichend. Dies kann durch eine mangelnde Affinität der eingesetzten Antioxidantien gegenüber dem Triglycerid-Basiswachs und einer damit unzureichenden Stabilisierung erklärt werden. Der Unterschied der beiden Wachstypen kommt hier verstärkt zum Tragen, weshalb die antioxidative Wirkung von 579000 und 579300 nicht vollumfänglich wirksam ist.

#### 612312 Einsatz von Hindered Amine Light Stabilizers (HALS)

Das Antioxidans vom Typ eines HALS sollte zur Stabilisierung des Triglycerid-Wachses (612325) zugegeben werden. Erste Untersuchungen zeigen, dass sich das 612312 zwar gut in den Paraffinwachsen löst, jedoch ist dieses nicht in ausreichenden Mengen in 612325 löslich. Auch in einer Rezeptur mit 50 % Gew. 612325 ist das Antioxidans mit einer Konzentration von 0,05 % Gew. nicht löslich. In einem letzten Schritt wurde die Temperatur von 120 °C schrittweise auf 150 °C erhöht. Auch bei dieser erhöhten Temperatur löst sich dieses Antioxidans nicht. Somit ist es nicht möglich, 612312 in Kombination mit 612325 einzusetzen.

#### Saccharoseacetatisobutyrat (612365)

Bei der Suche nach Hochtemperatur-Antioxidantien zur Stabilisierung von Triglyceriden wurde 612365 SAIB als mögliches Antioxidans identifiziert. In den Publikationen [1] und [2] wurde die Wirkung als Antioxidans für Triglyceride am Beispiel der thermischen Veränderung von Sojaöl während des Bratprozesses dargestellt.

Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse dieser Publikationen zu testen, wurde 612365 mit verschiedenen Konzentrationen bis 0,3 % Gew. in den Basiswachsen und in einer Testrezeptur eingesetzt. Die Versuche zielten darauf ab, das Potential der Verbindung, der thermischen Alterung entgegenzuwirken, zu untersuchen.

Hierzu wurde eine Konzentrationsreihe angesetzt und untersucht, wie sich 612365 auf die thermische Alterung des Triglycerid-Basiswachs (610513.1 Ch.884) auswirkt.

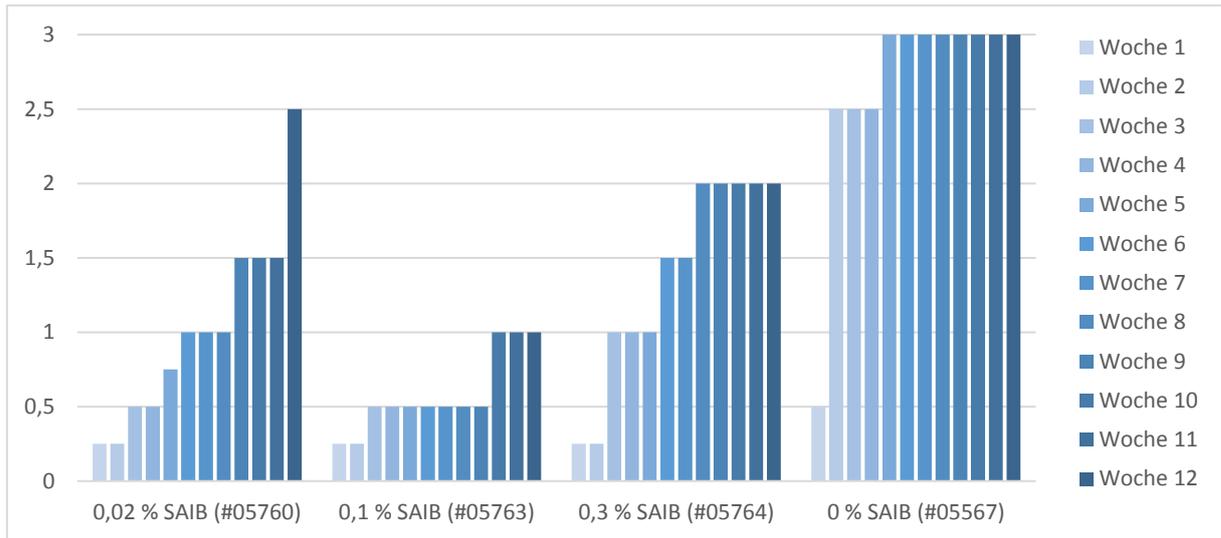


Abbildung 13: Auswirkung von 612365 auf die thermische Alterung von Triglycerid-Wachs

612365 zeigt eine deutlich positive Wirkung auf die thermische Alterungsbeständigkeit von 610513.1 Ch.884. Die vorläufig ermittelte Einsatzkonzentration des 612365 liegt bei 0,1%, da höhere Konzentrationen wiederum einen negativen Einfluss auf den Geruch aufweisen. Trotz geringerer Qualität des Basiswaches und einer entsprechenden Menge an polaren Komponenten, konnte ein durchaus passables Ergebnis erzielt werden. Somit liegt die Vermutung nahe, dass dieses Antioxidans für höhere Qualitätsschnitte ebenfalls geeignet ist. Damit hat das 612365 sein Potential für die angedachte Anwendung bestätigt. Neben Triglycerid-Wachs werden auch Paraffinwachs in den Testrezepturen eingesetzt. Daher muss auch der Effekt von 612365 auf die verwendeten Paraffine untersucht werden. Zur Untersuchung wurden den Paraffinen die zuvor ermittelte Konzentration von 0,1% 612365 SAIB zugegeben.

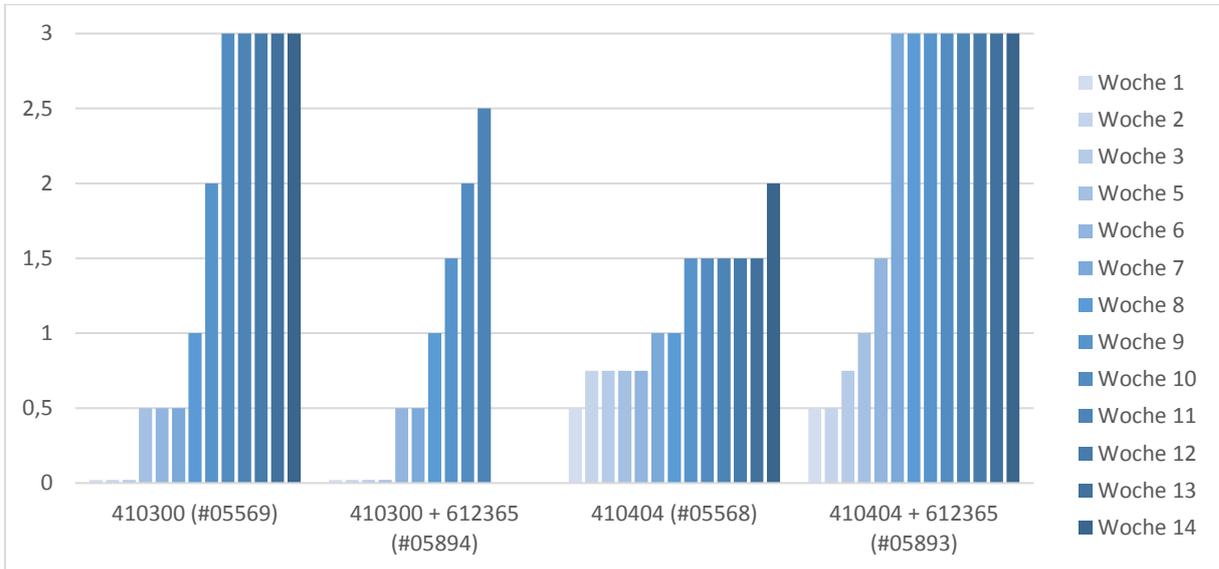


Abbildung 14: Auswirkung von 612365 auf die thermische Alterung von Paraffinen

Bei dieser Messung mussten durch einen Platzmangel in den Öfen der thermischen Alterung kleinere Dosen verwendet werden. Durch die zeitliche Auflage dieser Arbeit konnten zudem keine aufeinander folgenden Messungen durchgeführt werden.

Das Wachs 410300 zeigt durch die Zugabe von 612365 eine leichte Verbesserung der thermischen Alterung. Dieser Unterschied muss nicht durch das Antioxidans hervorgerufen werden, sondern kann durch die Verwendung kleinerer Dosen erklärt werden, wie es bei dieser Messreihe der Fall war. Kleinere Dosen weisen mit einer gleichen Menge an Wachs eine kleinere Gasphase auf. Somit wird die Menge an Luftsauerstoff begrenzt, die somit beim Öffnen der Dose mit dem Wachs in Kontakt kommt. Dadurch kommt es zu einer scheinbaren Verbesserung der thermischen Alterung. Trotz kleinerer Dosen zeigt das Wachs 410404 mit der Zugabe von 612365 eine schlechtere thermische Alterungsbeständigkeit. Inwiefern sich diese verminderte thermische Alterungsstabilität auf eine Entwicklungsrezeptur auswirkt, kann nicht vorhergesagt werden und wurde somit weiter untersucht.

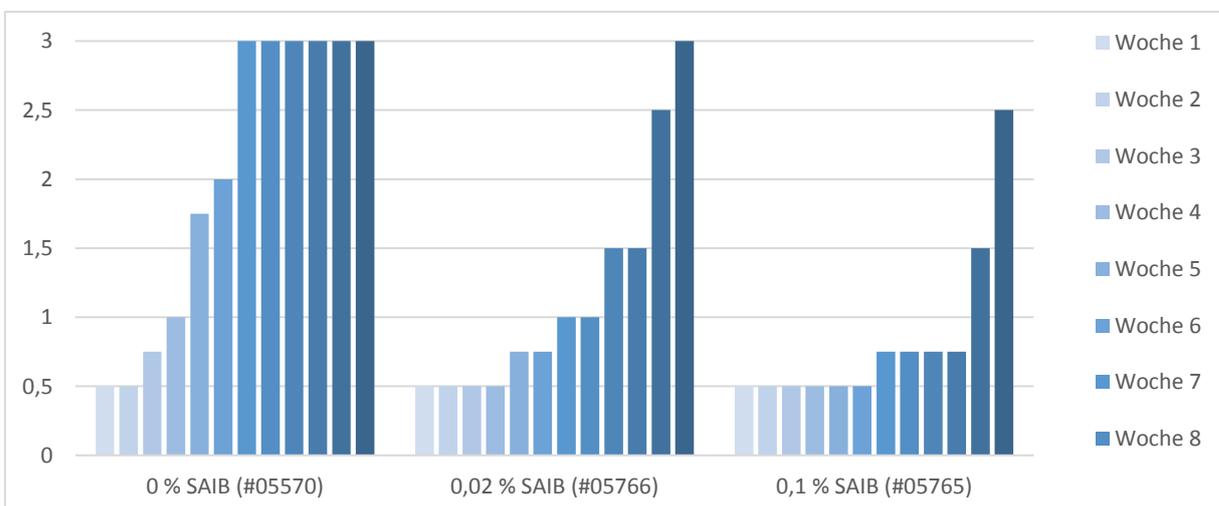


Abbildung 15: Auswirkung von 612365 auf die thermische Alterung einer Entwicklungsrezeptur

Da jetzt auch das Triglycerid durch das 612365 stabilisiert werden kann, ist im Vergleich zur Entwicklungsrezeptur mit der Probennummer #05570 eine deutliche Verbesserung des Geruchs festzustellen. Damit wirkt sich der positive Effekt auf das Triglycerid stärker aus als der negative Effekt auf die Paraffinwachs. Zudem werden in dieser Entwicklungsrezeptur zusätzlich die Antioxidantien 579000 und 579300 zugegeben, welche die Oxidationsbeständigkeit der verwendeten Paraffinwachs deutlich verbessern.

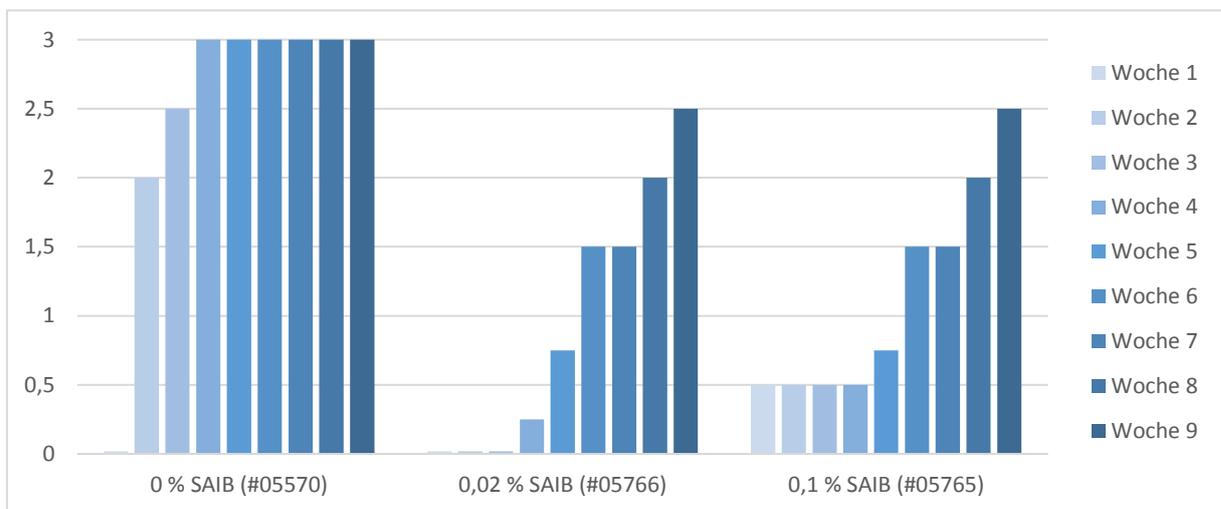


Abbildung 16: Auswirkung von 612365 auf die Farbe der thermischen Alterung einer Testrezeptur

Auch eine deutliche Verbesserung der Farbe im Verlauf der thermischen Alterung kann durch die Zugabe von 612365 erzielt werden (Abbildung 16). Das 612365 zeigt bei der Zugabe von 0,1 % eine leichte Gelbfärbung der Wachsmischung. Diese führt zu einer schlechteren Bewertung in der Farbe. Da die leichte Gelbfärbung akzeptabel ist, wird für die sich anschließenden Versuche das 612365 weiterhin mit einer Konzentration von 0,1 % verwendet.

### Schlussbetrachtung der Ergebnisse

Die Charakterisierung der Basiswachs zeigt die Wichtigkeit von Hydrierung und Desodorierung eines Triglycerid-Waxes. Dieser Verfahrensschritt stellt das zentrale Element zur allgemeinen Reduzierung der Menge und Anzahl an Emittenten dar. Daher werden desodorierte Triglyceride in der Geruchsbestimmung um bis zu 2 Noten besser bewertet. Auch in den Untersuchungen zum Verhalten während der thermischen Alterung lässt sich ein deutlich positiver Einfluss erkennen. Dabei zeigen desodorierte Triglyceride einen signifikant späteren Beginn in der Verschlechterung des Geruchs und somit eine bessere thermische Alterungsstabilität. Daher empfiehlt es sich, ein Triglycerid-Wachs zu verwenden, das ausreichend gut, jedoch mindestens für 30 min, desodoriert wurde. Dies kann bei einer Wareneingangskontrolle mithilfe einer Geruchsbestimmung und der Analyse der Emittenten mittels GC-MS erfolgen. Trotz der guten Ergebnisse in der thermischen Alterungsbeständigkeit reicht die

Desodorierung alleine nicht aus. Die Triglyceride müssen durch den Zusatz von Antioxidantien weiter stabilisiert werden.

Die untersuchten Paraffine zeigen als Referenz-Materialien eine akzeptable thermische Alterung. Auch sie müssen zur Gewährleistung der Lagerstabilität über die Zeit mittels Antioxidantien weiter stabilisiert werden. Bei der Untersuchung der Emittenten der Paraffine konnte ein erhöhter TVOC-Wert festgestellt werden. Dieser wirkt sich allerdings nicht auf den Geruch aus, da hauptsächlich nicht geruchsbildende Alkane identifiziert wurden.

### 3.3. AP 3: Charakterisierung der Wachse in der Flutwachsrezeptur

Da bisher keine Erfahrungen über das Korrosionsschutzpotential der Triglyceridwachse vorhanden ist, gilt es dieses zu ermitteln. Hierfür wurde das Triglyceridwachs BM 5606 (611541) einer Standardrezeptur von paraffinbasierenden Basiswachsen und einem Additivpackage, mit einem Gewichtsanteil von 10 % zugegeben. Neben den Korrosionsschutzeigenschaften wurden ebenfalls die thermodynamischen Parameter, sowie das Abdampfverhalten bestimmt.

Tabelle 14: Kennwerte Hauptkomponenten Basiswachs Abdampfverlust und Lagerstabilität

	Abdampfverlust bei 125 °C in %		3 Wochen Lagerung bei 125 °C	
	24 h	72 h	Geruch	Farbe
Soll	≤ 0,5	≤ 1,5	1	2
Referenz	0,49	1,07	1	1
Standardrezeptur + 10 % BM 5606 (611541)	0,4	0,8	1-2	1

Tabelle 15: Kennwerte Hauptkomponenten Basiswachs TP und EP

	TP in °C	EP in °C	Onset (DSC) in °C	HPDSC OIT in min
Soll	> 89	≥ 67	62-67	> 40
Referenz	93,3	67,0°C	61,9	64,4
Standardrezeptur + 10 % BM 5606	96,0	63,7	61,4	68,0

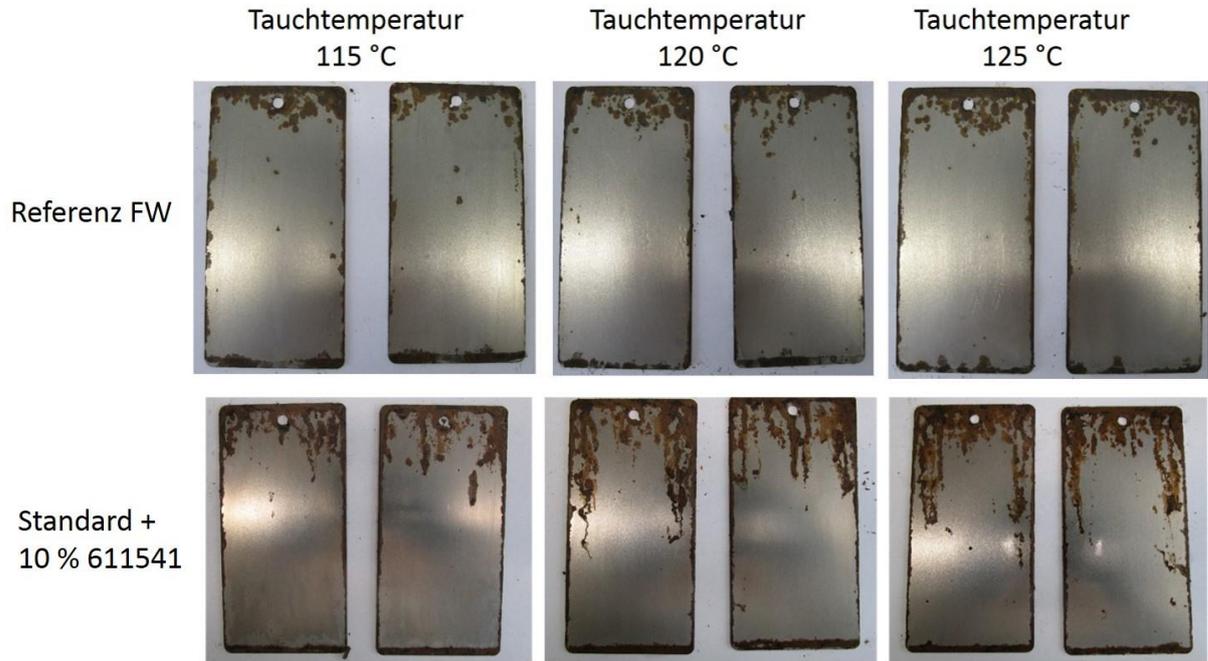


Abbildung 17: Einfluss des Triglycerid-Waxes von Flutwachs bei einem Anteil von 10 Gew. % gegenüber Referenz nach 15 Runden

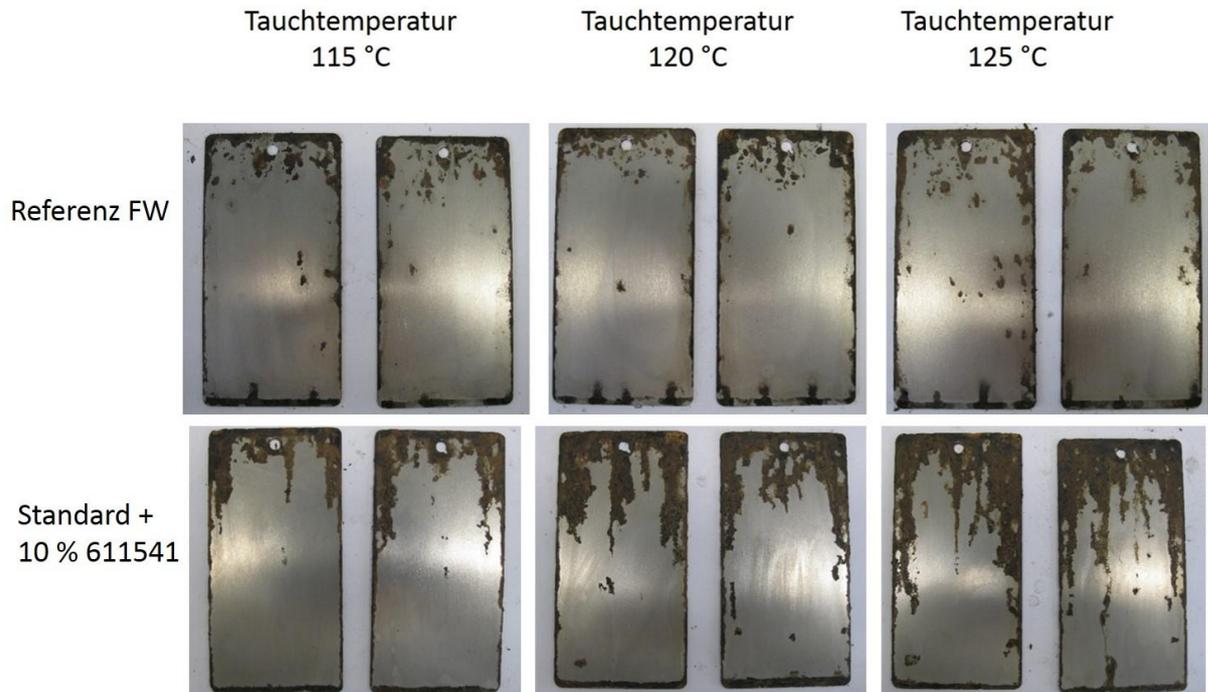


Abbildung 18: Einfluss des Triglycerid-Waxes von Flutwachs bei einem Anteil von 10 Gew. % gegenüber Referenz nach 30 Runden

Die Abmischung des Triglyceridwachses mit einem Anteil von 10 Gew. % nimmt bereits signifikanten Einfluss auf den Geruch. Das Abdampfverhalten liegt im Soll-Bereich. Gleiches gilt für das Schmelz- bzw. Erstarrungsverhalten, sowie die Lagerungsstabilität. Allerdings fällt der EP unter die Spezifikationsgrenze ab. Im Korrosionsschutz sind besonders im Bereich kleiner Schichtdicken deutliche Defizite gegenüber dem Serienmaterial festzustellen.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde nun der Anteil des Triglyceridwachses in Schritten von 25 Gew. % in der Mischung erhöht. Als paraffinbasiertes Wachs wurde der Rest mit 410404 ergänzt. Auf eine Zugabe von Korrosionsschutzadditiven wurde bewusst verzichtet.

Tabelle 16: Testrezepturen mit Triglyceridwachs gegen Serien-FW

Artikel-Nr.	Chemie	Einsatzkonzentration in %			
		Ref. #00622	#00643	#00644	#00645
410404	Basiswachs	63,0	50,0	75,0	25,0
410300	Basiswachs	34,0			
611662	Triglycerid		50,0	25,0	75,0
22810000	Additivpaket	2,3	2,3	2,3	2,3
579000	Antioxidans	0,2	0,2	0,2	0,2
579300	Antioxidans	0,1	0,1	0,1	0,1

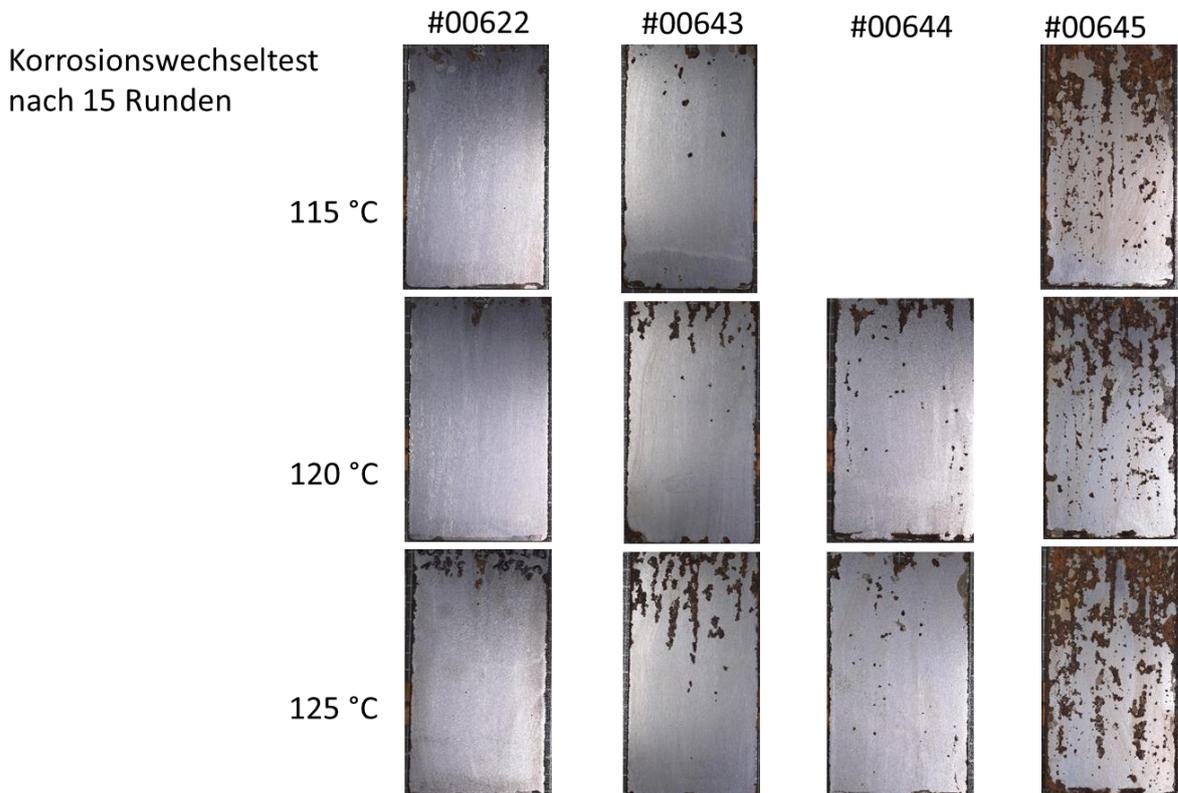


Abbildung 19: Korrosionsschutzverhalten in Abhängigkeit des Triglycerid-Wachses von Flutwachs bei einem Anteil bis 75 Gew. % gegenüber Referenz nach 15 Runden

Tabelle 17: Ergebnisse der 1. Flutwachsserie (VW-Wechselstest, Tropfpunkt [TP], Erstarrungspunkt [EP], Flächengewicht [FG], und Abdampfverhalten bei 125 °C)

Proben-Nr.	Klima-Wechselstest 30 Runden			TP in °C	EP in °C	FG in g/m <sup>2</sup>			Abdampfverhalten	
	115 °C	120 °C	125 °C			115 °C	120 °C	125 °C	24 h	72 h
#00622	Ri 1	Ri 1	Ri 1	91,6	65,7	29,0	28,1	21,9	0,6	1,3
#00643	Ri 2	Ri 3	Ri 3	79,3	61,0	34,2	33,0	30,6	0,4	1,1
#00644	Ri 2	Ri 2	Ri 3	93,2	65,0	31,4	28,0	26,4	0,5	1,0
#00645	Ri 5	Ri 5	Ri 5	77,1	63,7	44,6	35,3	31,4	0,6	1,3

Die Versuchsreihe der Konzentrationsverschiebung zu höheren Triglyceridgehalten zeigt eine deutliche Verschlechterung im Korrosionsergebnis ab einer Einsatzkonzentration von > 50 Gew. % (s. Tabelle 17). Auch das Flächengewicht steigt mit zunehmender Konzentration an Triglycerid. Auf den Tropfpunkt hat das recycelte Material eine gegenläufige Auswirkung. Dieser sinkt mit zunehmendem Anteil.

Entgegen der vorherigen Versuchsreihe wurde eine vollhydrierte und desodorierte Variante des Triglycerides eingesetzt. Im Vergleich zur Versuchsreihe mit den 10 Gew. % zwar deutlich besser, aber immer noch hinter Referenz zurück.

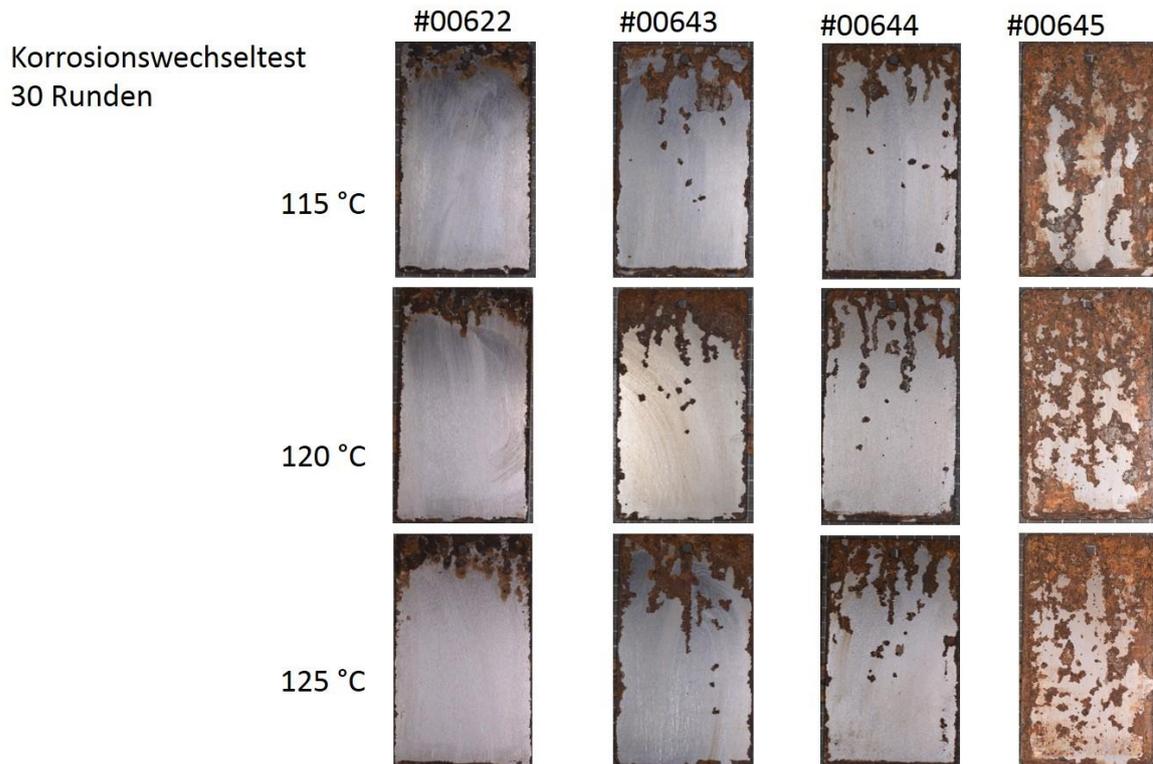


Abbildung 20: Korrosionsschutzverhalten in Abhängigkeit des Triglycerid-Wachses von Flutwachs bei einem Anteil bis 75 Gew. % gegenüber Referenz nach 30 Runden

Dies lässt sich über die polaren Estergruppen der Triglyceridwachs und einer erhöhten Hydratationsneigung erklären.

### 3.4. AP 4: Entwicklung der Rezeptur des Flutwachses auf Basis der modifizierten Triglyceride

Um dem Ziel des Forschungsvorhabens, einer Substitution von mind. 50 Gew. % Paraffineinsparung annähernd gerecht zu werden, ist das Hauptaugenmerk auf die Verbesserung des Korrosionsschutzes zu richten. Neben einer Korrosionsinhibierung, gilt es, die Polarität der Ester über Hydrophobierungsmittel zu reduzieren bzw. zu steuern.

Neben den typischen Inhibitorsubstanzen aus der Gruppe der Petrosulfonate, wird versucht, eine Hydrophobierung mittels Mineralöl zu realisieren. Gleichzeitig haben sich Öle in Wachsen als Weichmacher bewährt, was der Sprödigkeit der Triglyceridwachs entgegenkommen würde. Diese Eigenschaft dürfte bei einer Zielkonzentration von 50 Gew. % stärker zum Tragen kommen, als im Vorversuch mit lediglich 10 Gew. %.

Um den Korrosionsschutz zu verbessern, wurden in einer weiteren Serie verschiedene Korrosionsschutzadditive an dem System erprobt. Dabei wurde der Anteil des Triglycerids auf 50 Gew.-% festgelegt. Die eingesetzten Inhibitoren wurden dabei exklusive hinzugegeben und sind Tabelle 18 zu entnehmen.

Tabelle 18: Verwendete Basiswachs und Korrosionsinhibitoren

Gruppe	Artikel-Nr.	Chemie
Basiswachs	410404	Paraffinwachs 1
	410300	Paraffinwachs 2
	611662	Triglycerid
Additivwachs	611438	PE-Wachs
	414900	FT-Wachs
Anti-oxidantien	579000	Carbonsäureester
	579300	Phosphonsäureester
	228100	Additivpaket +AO
Korrosionsinhibitoren	497100	Korrosionsschutzadditiv 1 (Amid basiert)
	481600	Korrosionsschutzadditiv 2 (Carboxylat)
	611126	Korrosionsschutzadditiv 3 überbasisches Sulfonat
	612077	Korrosionsschutzadditiv 4 neutrales Sulfonat
	611760	Korrosionsschutzadditiv 5 basisches Sulfonat
	441800	Korrosionsschutzadditiv 6 basisches Sulfonat
	441500	Korrosionsschutzadditiv 7 neutrales Calciumsulfonat
	611200	Korrosionsschutzadditiv 8 neutrales Calciumsulfonat
	612290	Korrosionsschutzadditiv 9 neutrales Calciumsulfonat

	612283	Korrosionsschutzadditiv 10 Borat Ester
	612280	Korrosionsschutzadditiv 11 Phosphonsäuresalz Amin neutralisiert
Öl	424200	Mineralöl
	611135	Mineralöl

### 3.5. AP 5: Charakterisierung des Flutwachses auf Basis der modifizierten Triglyceride

In einer anschließenden Testreihe werden die Basiswachse, Additiv-Wachse, Antioxidantien, Korrosionsschutzinhibitoren sowie die Mineralöle miteinander kombiniert, s. Tabelle 19. Über die Bestimmung der bereits bekannten Kennwerte, werden die besten Kombinationen für eine erste Basisrezeptur isoliert und in einem separaten Versuch verifiziert.

Tabelle 19: Entwicklungsrezepturen Anpassung Korrosionsschutz und Filmflexibilisierung

Artikel-Nr.	Einsatzkonzentrationen in Gew. %																																
	#622	#643	#646	#647	#663	#740	#741	#742	#743	#744	#769	#858	#859	#860	#861	#891	#892	#906	#910	#911	#912	#913	#914	#915	#919	#1037	#1038	#1046	#1047	#5387	#5388	#5431	#5432
410404	63	50	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	35	35			45,4	45,4	50	50	50	50	50	50	50	50	29,8	29,8	29,8	29,8	29,8	29,8	29,8	29,8
410300	34											15	15			15			15	15			15	15	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	
611662		50	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	45	45			25	25	50	50	50	50	50	50	50	50	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0
611438																2	2																
414900																										1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
579000	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2															0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
579300	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1															0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
228100	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6								
497100			2,0																														
481600					1	0,5	0,5		0,5	0,5																							
611126				0,2		1,0	1,0				1,0				1												1						
612077										0,5				0,5	0,5			2	4	4	4					4,9	4,9						
611760																												4,9					
441800								1,0	1,0	1,0																							
441500																						2	4	4	4								
611200																													4,9				
612290																																2,5	5
612283																															1		
612280																															1		
424200													5	5	5	25	25					5			5								
611135							5,0			5,0																							

Als erstes erfolgte die Entwicklung der wesentlichen Systemparameter infolge des Einsatzes von Triglyceridwachs unter Betrachtung erster korrosionsschutzverbessernder Agentien.

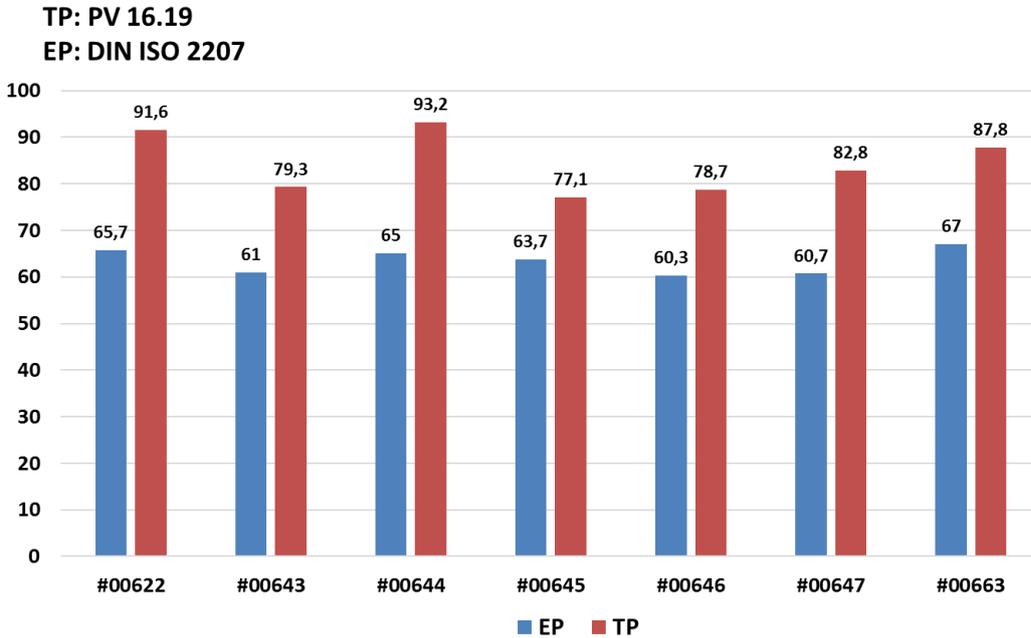


Abbildung 21: Entwicklung von EP und TP durch den angepassten Korrosionsschutz von Triglycerid-Wachs gegenüber der Referenz

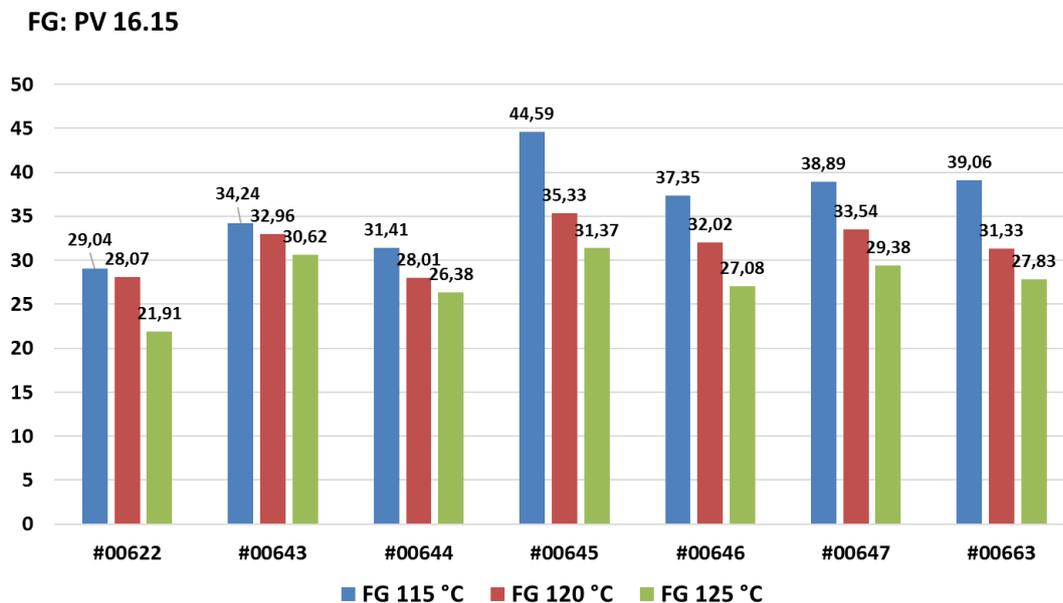
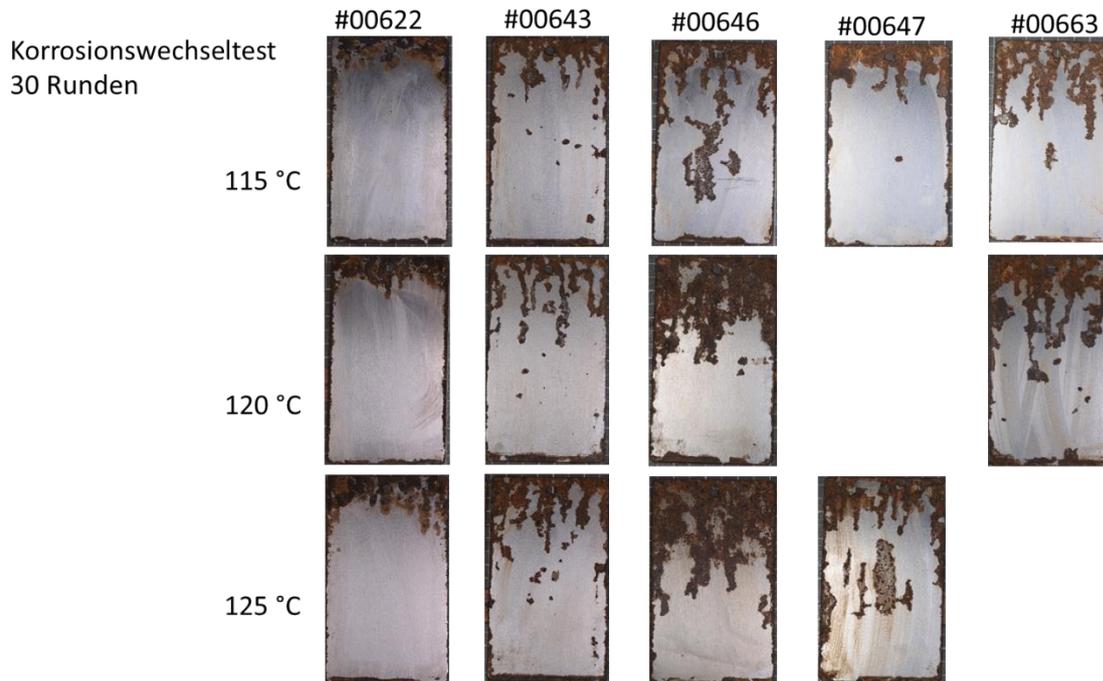


Abbildung 22: Entwicklung des Flächengewichts TP durch den angepassten Korrosionsschutz von Triglycerid-Wachs gegenüber der Referenz



**Abbildung 23: Entwicklung des Korrosionsverhaltens TP durch den angepassten Korrosionsschutz von Triglycerid-Wachs gegenüber der Referenz**

Allgemein liegen auch in dieser Serie die Flächengewichte deutlich über der Referenz. Auch die Korrosionsschutzleistung konnte noch nicht auf ein ähnliches Niveau gebracht werden. Dabei verschlechtert die Zugabe des Korrosionsschutzadditivs 1 oder eines überbasischen Ca-Sulfonats (Korrosionsschutzadditivs 3) den Korrosionsschutz der Beschichtung. Ein zusätzliches Problem bei der Zugabe von überbasischen Ca-Sulfonaten (#00663) besteht darin, dass eine erhebliche Schaumbildung zu sehen ist. Dieser verfestigt sich mit der Unterschreitung der Schmelztemperatur. Deshalb ist ein Einsatz nicht möglich. Die Bestimmung der Säurezahl SZ ergab einen Wert von 10 mg KOH/g. Dies ist der Rohstoffbasis geschuldet, da Triglyceride Ester von Fettsäuren sind, die über den Raffinationsprozess entstehen können. Um den Korrosionsschutz zu verbessern, muss dieser Thematik begegnet werden. Auf eine weitere Bestimmung wurde im Nachgang verzichtet.

TP und EP werden durch die Zugabe von Korrosionsschutzadditiv 2 gegenüber #00643 jeweils angehoben. Die Ergebnisse sind Tabelle 11 bzw. Tabelle 20 zu entnehmen.

Um dem Problem der Schaumbildung entgegenzuwirken, wurden vorwiegend neutrale Ca-Sulfonate anstatt der überbasischen Typen herangezogen. Der Säurezahl wurde mit durch Erhöhung der Lipophilie begegnet. Hierzu wurde der Wachsschmelze ein Teil an Mineralöl zugegeben. Da das Triglyceridwachs während der Dauer des Korrosionswechseltests zunehmend spröder wurde, sollte sich dieser Effekt infolge der plastifizierenden Wirkung von Ölen in Wachsen ebenfalls verbessern. Die Ergebnisse des Korrosionswechseltests sind in Abbildung 24 dargestellt, die restlichen Kennwerte Abbildung 25 zu entnehmen.

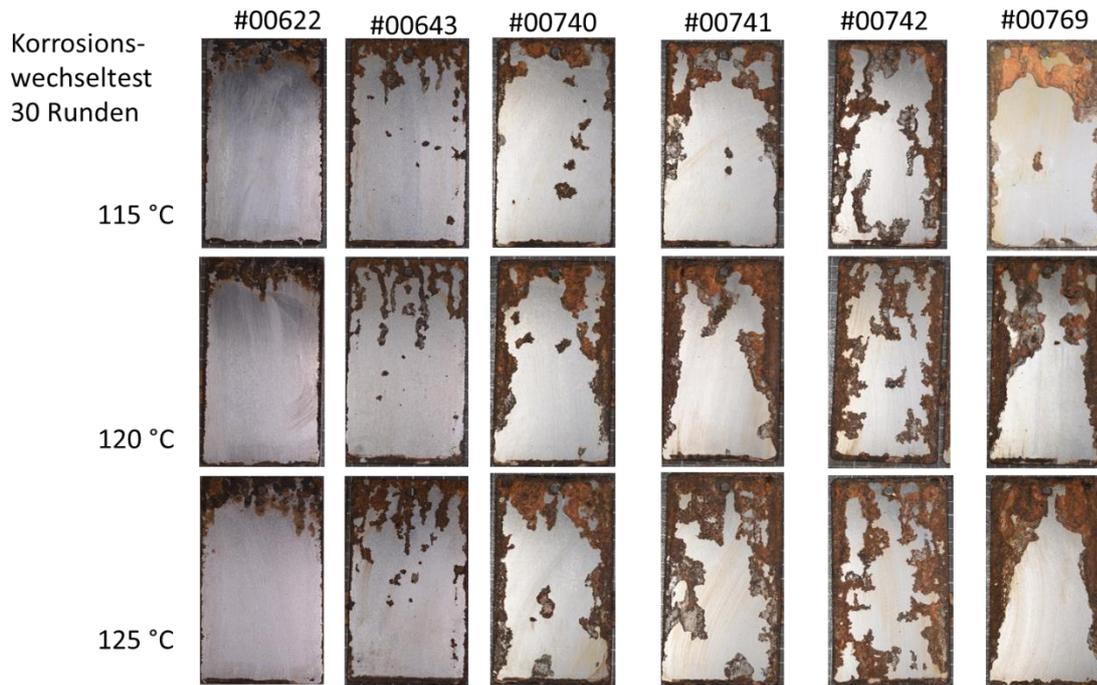


Abbildung 24: Anpassung Korrosions durch Zugabe von Korrosionsschutzadditiven auf Sulfonatbasis – neutral und Öl

Zwar lässt sich eine deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes der Beschichtung in der Fläche durch Zugabe von überbasischem und neutralem Sulfonat erzielen (#00769), jedoch tritt sehr starker Kantenrost auf. Durch das neutrale Sulfonat allein, bleibt die Korrosionsschutzleistung auf dem Niveau der Probe #00643.

In einer weiteren Testreihe wurde zusätzlich das Basiswachs 410300 hinzugegeben, da die Wachsfilme mit Triglycerid spröder waren als die Referenz. Dieses sollte, aufgrund höherer Geschmeidigkeit zu einer Filmverbesserung führen. Zusätzlich wurde noch Mineralöl zur Plastifizierung getestet. Als Korrosionsinhibitoren wurden dabei neutrale Sulfonate, ein Boratester und ein Reaktionsprodukt aus Diphosphorpentoxid mit C7 – C9 Alkoholen getestet. Die Rezepturen sind Tabelle 19 zu entnehmen.

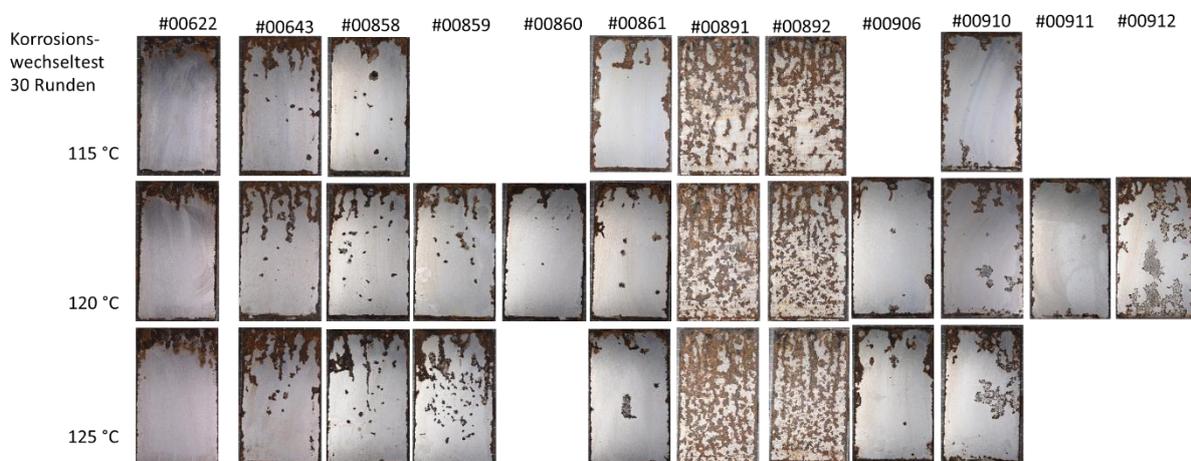


Abbildung 25: Ergänzende Optimierung Filmflexibilität

Durch die Zugabe des plastifizierenden Basiswaxes allein, ist keine Verbesserung des Korrosionsschutzes zu erzielen (#00858). Eine entsprechende Menge an Korrosionsschutzadditiven ist daher erforderlich. Der Einsatz von Mineralöl zur Plastifizierung verschlechtert den Korrosionsschutz erheblich (#00859). Mit neutralen Ca-Sulfonaten als Inhibitor kann eine Verbesserung erzielt werden (#00860 und #00911). Bei Probe #01037, die eine ähnliche Rezeptur aufweist, aber ein anderes Additivpackage – ausgenommen Inhibitor – enthält, zeigt ein deutlich höheres Flächengewicht und einen schlechteren Korrosionsschutz. Das Sulfonat mit einer TBN von 30 ist vom Korrosionsschutz auf dem Niveau der Probe #00643, wobei auch in dieser Rezeptur das Additivpackage der Probe #01037 entspricht und dadurch das Flächengewicht ebenfalls stark erhöht ist. Die Rezeptur mit Boratester #05387 liefert keinen Korrosionsschutz (s. Abbildung 26). Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 hinterlegt.

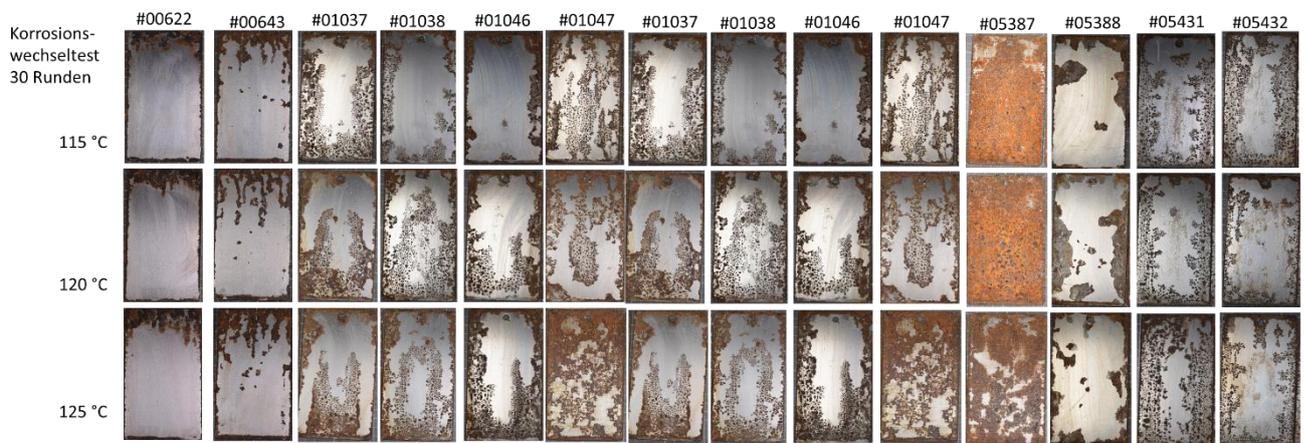


Abbildung 26: Verbesserung Korrosionsschutz

Tabelle 20: Ergebnisse der Flutwachsserie (Korrosionswechseltest, Tropfpunkt [TP], Erstarrungspunkt [EP], Flächengewicht [FG], und Abdampfverhalten bei 125 °C der relevanten Rezepturansätze)

	Klima Wechseltest 30 Runden			TP in °C	EP in °C	FG in g/m <sup>2</sup>			Abdampfverhalten	
	115 °C	120 °C	125 °C			115 °C	120 °C	125 °C	1 d	3 d
	#00622	Ri 1	Ri 1			Ri 1	91,6	65,7	29,0	28,1
#00646	Ri 4	Ri 4	Ri 4	78,7	60,3	37,4	32,0	27,1	0,5	1,1
#00663	Ri 3	Ri 3	Ri 4	87,8	67	39,1	31,3	27,8	0,6	1,6
#00740	Ri 3	Ri 3	Ri 4	94,1	69	36,6	31,8	29,2	0,6	1,1
#00769	Ri 1	Ri 1	Ri 1	94	65	39,0	32,8	30,2	0,6	1,0
#00858	Ri 2	Ri 3	Ri 3	96,3	63	38,3	32,3	28,9	0,6	1,1
#00859	Ri 3	Ri 3	Ri 4	95,8	64	34,9	32,1	26,8	0,6	1,1
#00860		Ri 1		98,9	64	36,5	34,6	27,7		
#00861				89,8	64	37,0	36,2	30,4		
#00891				95,2	62	35,0	32,3	29,3	0,49	1,10
#00892				95	62	34,4	29,6	26,8	0,57	1,19
#00906				94,8	64	35,5	31,3	28,6		
#00910	Ri 2	Ri 2	Ri 3	78,6	63	35,6	31,5	26,7	0,61	1,22
#00911		Ri 1		76,3	62		28,8			

#00912		Ri 4		76,9	61		28,9		0,7	1,3
#01037	Ri 4	Ri 4	Ri 4	94,5	71	44,1	37,5	33,3		
#01046	Ri 2	Ri 3	Ri 3	93,8	74	47,1	41,4	35,1		
#01047	Ri 4	Ri 4	Ri 4	73,4	57	27,5	25,6	24		
#05387	Ri 5	Ri 5	Ri 5	94,8	77	44,8	33,2	31,9		
#05388	Ri 2	Ri 3	Ri 2	94,8	76	44,6	36,8	32,3		

Aus den Testansätzen wurde, unter Berücksichtigung bestimmter Eigenschaften, eine erste Basis-Testrezeptur mit folgender Zusammensetzung abgeleitet:

Tabelle 21: Basis-Beispiel - Testrezeptur

Artikel-Nr.	Chemie	Einsatzkonzentration in %
612325	Triglycerid Wachs	50
410300	Paraffinwachs	10 – 20
410404	Paraffinwachs	30 – 40
414900	Fischer-Tropsch Wachs	0,1 – 1
611550	Polyethylenwachs	0,1 – 1
228100	Additivpackage	0,5 - 5

Neben den Herausforderungen im Korrosionsschutz, zeichnete sich ein abweichendes Alterungsverhalten gegenüber den Paraffinen ab. Demnach galt es hierfür geeignete Stabilisatoren zu finden. In einer anschließenden Versuchsreihe wurden nun neben der Validierung der bisherigen Additive, weitere Antioxidantien oder Korrosionsschutzadditive zugegeben.

### 3.6. AP 6: Durchführung von Herstellversuchen für das neuartige Flutwachs

Da aus den bisherigen Anstrengungen keine zufriedenstellenden Ergebnisse, insbesondere des Korrosionsschutzes erzielt werden konnten, wurde die Herstellung in einem größeren Maßstab zurückgestellt. Aus den langjährigen Erfahrungen der Fa. Pfänder in der Herstellung von Flutwachs kann von einem problemlosen Upscaling in den Produktionsmaßstab ausgegangen werden. Die Herstellung im Labor und in der Produktion sind vergleichbar und in beide Richtungen übertragbar.

### 3.7 AP 7: Charakterisierung der hergestellten Flutwachse / Durchführung von Anwendungstests

Da bis zu diesem Zeitpunkt der Entwicklungsstand noch keinen vergleichbaren Serienstrand erreicht hat, wurde die Durchführung von Anwendungstests zurückgestellt. Die Charakterisierung der bisherigen Rezepturansätze sind den jeweiligen Punkten zu entnehmen. Der Fokus der weiteren Arbeiten wurde daher auf die Optimierung der Basis-Rezeptur gelegt.

### 3.8 AP 8: Optimierung der Rezeptur des neuartigen Flutwachses auf Basis von ressourcenschonenden Rohstoffen

Anhand aller erworbenen Erkenntnisse wurde eine abschließende Testrezeptur formuliert. Da das Wachs 612325.2 Ch. 999 keine ausreichend guten Korrosionsschutzeigenschaften besitzt, wurde der Rest des Wachses 611661 D45 für die finale Rezeptur verwendet.

Die formulierte finale Testrezeptur beinhaltet:

Tabelle 22: Zusammensetzung der abschließenden Testrezeptur R9415

Artikel-Nr.	Chemie	Einsatzkonzentration in %
611661	Triglycerid Wachs	40 – 50
410300	Paraffinwachs	10 – 20
410404	Paraffinwachs	30 – 40
414900	Fischer-Tropsch Wachs	0,2 - 1
611550	Polyethylenwachs	0,2 - 1
579000	Antioxidans 1	0,05 - 1
579300	Antioxidans 2	0,02 - 0,5
612365	Antioxidans 3	0,02 - 0,5
612077	Korrosionsschutzadditiv 4	1 - 5

Die so erhaltene finale Formulierung wurde auf alle kundenrelevanten Eigenschaften hin untersucht. Damit wird bewertet, in welchen Bereichen dieses neuartige Flutwachs den Kundenanforderungen entspricht und welche Eigenschaften noch verbessert werden müssen. Von der Probe #06069 wurde deren Tropfpunkt und Erstarrungspunkt untersucht. Der Erstarrungspunkt beträgt EP = 60,2 °C und der Tropfpunkt TP = 86,4 °C. Damit erfüllen beide Werte die Anforderungen und wurden mit i. O. bewertet. Bei der Herstellung von Testblechen konnte eine große Kantenflucht beobachtet werden (s. Abbildung 27).

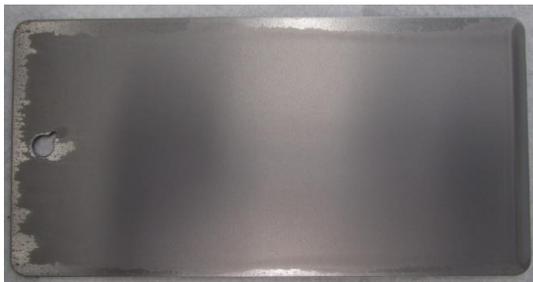


Abbildung 27: Korrosionsblech mit Kantenflucht



Abbildung 28: Korrosionsblech ohne Kantenflucht

Es wurde angenommen, dass durch die Verwendung einer qualitativ besseren Triglycerid-Wachscharge (611661 D45) diese Kantenflucht vermieden werden konnte. Zur Behebung wurde das Korrosionsschutzadditiv Nr. 5 (611760) mit einer Konzentration von 0,5 % zugegeben. Aus der modifizierten Rezeptur wurde die Probe #06073 isoliert und den Prüfungen unterzogen.

Zuerst wurden der Erstarrungspunkt und die Tropftemperatur der neuen Probe #06073 gemessen. Es wurde ein praktisch identischer Erstarrungspunkt von EP = 60,3 °C gemessen. Doch der Tropfpunkt liegt mit TP = 75 °C deutlich niedriger als die Probe #06069.

Anschließend wurden die Abdampfverluste der beiden Proben bestimmt. Diese waren nahezu identisch, liegen allerdings deutlich über den geforderten 0,5 % nach 24 h und 1 % nach 72 h. Dies führt zu einer n. i. O. Bewertung und muss bei einer Weiterführung der Entwicklung berücksichtigt werden.

Tabelle 23: Abdampfverluste

Probe	ADV nach 24 h in %	ADV nach 72 h in %
#06069	1,01	1,98
#06073	1,02	1,91

Im Anschluss wurden noch die Flächengewichte bei unterschiedlichen Tauchtemperaturen ermittelt.

Tabelle 24: Flächengewichte

	#06069	#06073
Tauchtemperatur in °C	Flächengewicht in g/m <sup>2</sup>	Flächengewicht in g/m <sup>2</sup>
115	27,7	25,3
120	28,9	23,7
125	23,2	23,3
130	21,3	21,7

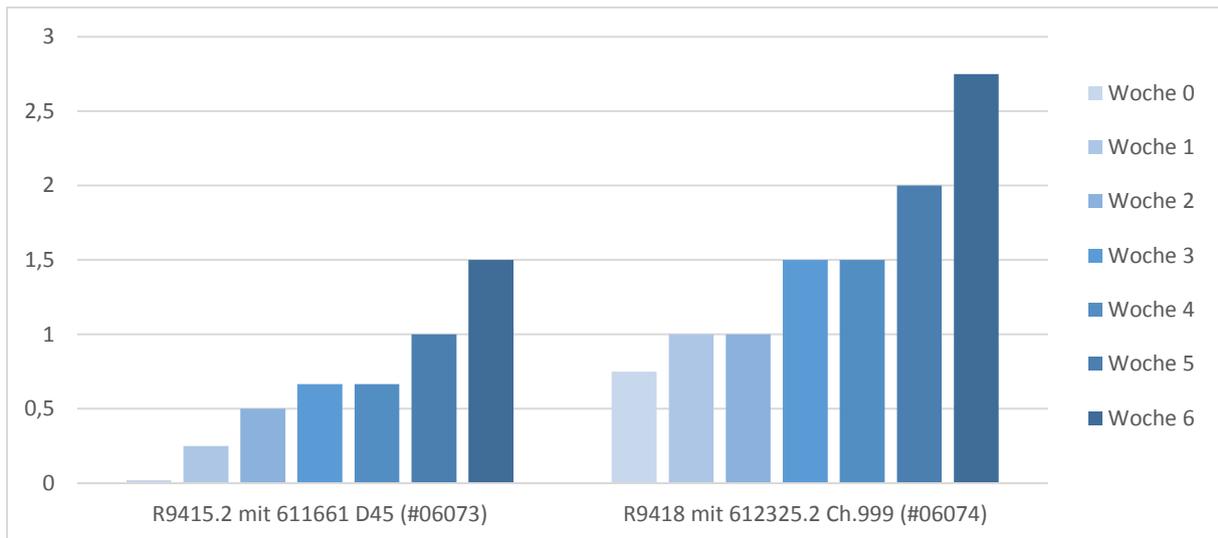
Tabelle 24 ist zu entnehmen, dass beide Testrezepturen erhöhte Flächengewichte aufweisen. Erst bei einer Tauchtemperatur von 130 °C wird sich dem geforderten Flächengewicht von 20 g/m<sup>2</sup> angenähert. Möglichst gleiche Flächengewichte sind für die Vergleichbarkeit der Korrosionstests wichtig, da die Korrosionsschutzeigenschaft signifikant von der Schichtdicke abhängt.

Auch die Kälteflexibilität wurde untersucht. Es wurde befürchtet, dass die eingesetzten Additive nicht ausreichen, einer Versprödung durch die polaren Estergruppen der Triglyceride entgegenzuwirken. Abplatzungen im Kältebiegetest wurden daher stark vermutet. Jedoch konnten bei der Durchführung nur kleine Risse des Wachsfilms festgesellt werden. In Abbildung 29 sind diese kleinen Risse zu sehen. Da es zu keinen Abplatzungen kommt, werden beide Testrezepturen mit i. O. bewertet.



Abbildung 29: Vergrößertes Ergebnis der Kälteflexibilität

Die Rezeptur R9415.2 (Probe #06073) wurde ebenfalls hinsichtlich der Geruchsentwicklung über die thermische Alterung untersucht. Um einen Vergleichswert mit in die Betrachtung einzubeziehen, wurde die gleiche Rezeptur (Tabelle 22) mit dem Triglycerid-Wachs 612325.2 Ch.999 hergestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30 zusammengefasst.

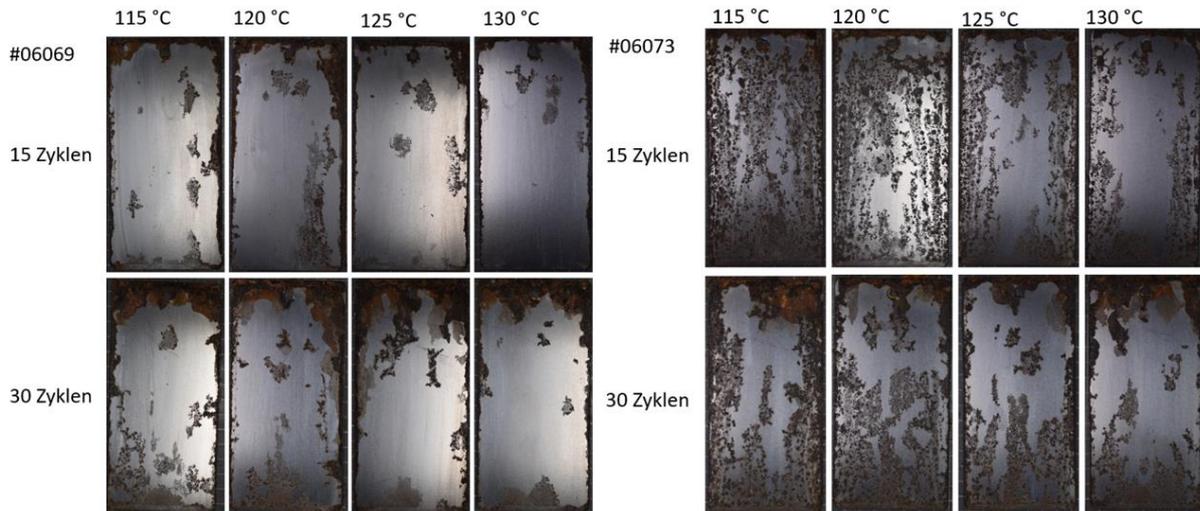


**Abbildung 30: Geruchsentwicklung der finalen Rezeptur über die thermische Alterung**

Aus der Abbildung 30 lässt sich entnehmen, dass die Rezeptur R9415.2 (links) die minimale Anforderung einer Note  $\leq 1$  in der 3. Woche der thermischen Alterung erfüllt. Im Gegensatz dazu zeigt die Rezeptur R9418 mit dem Wachs 612325.2 eine deutlich stärkere Geruchsentwicklung, über den Grenzwert hinaus, auf. Dies zeigt ein weiteres Mal die Wichtigkeit, ein qualitativ hochwertiges Triglycerid-Basiswachs zu verwenden.

Bei Betrachtung des geruchlichen Verlaufs der Rezeptur R9415.2 (#06073) und dem Vergleich mit der Probe #05765 (Abbildung 15), welche noch in der 6. Woche mit der Note 0,5 Bewertet wurde, obwohl hierbei das qualitativ schlechtere Wachs 612325.2 Ch.999 verwendet wurde, sind die Entwicklungsrezepturen bis auf die zusätzliche Zugabe von Korrosionsschutzadditiven identisch. Daraus lässt sich schließen, dass eine Zugabe von Korrosionsschutzadditiven die thermische Alterungsstabilität negativ beeinflusst. Reaktionsmechanismen, die dies erklären könnten, sind zum einen die Bildung von geruchsbestimmenden Verbindungen, die durch Oxidation der Korrosionsschutzadditive entstehen, oder zum anderen können diese Additive einen katalytischen Effekt auf die Oxidation der Wachse haben. Jedoch ist diese Hypothese ohne eine analytische Betrachtung möglicher Wirkmechanismen, rein spekulativ. Diese Phänomene sollten zum besseren Verständnis der thermisch initiierten Oxidationsprozesse und Wechselwirkungen der Komponenten untereinander, zukünftig tiefergehend untersucht werden. Möglicherweise lässt sich so, unter Aufschlüsselung der Mechanismen, ein Korrosionsschutzadditiv finden, das während der thermischen Alterung keinen Einfluss auf das Material nimmt.

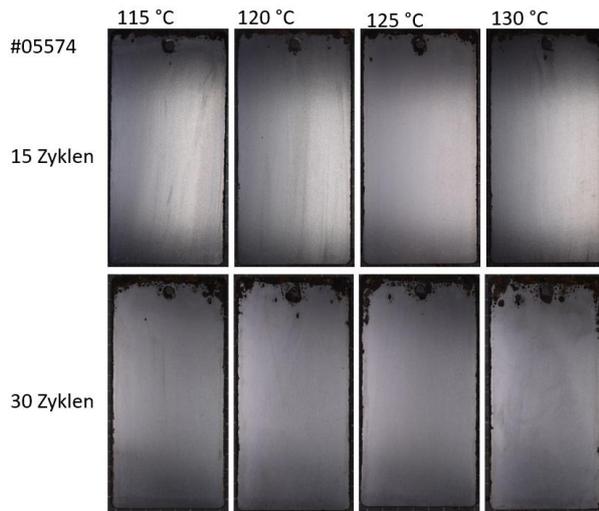
Als letztes wurden die Korrosionsschutzeigenschaften der zwei hergestellten finalen Testrezepturen untersucht und mit einem Serien-Flutwachs als Referenzwert verglichen. Die Ergebnisse des Korrosionstests sind in Abbildung 31 dargestellt.



**Abbildung 31: Korrosionsergebnisse der finalen Testrezepturen (links: #06069 rechts: #06073)**

Deutlich zu erkennen ist der allgemein nicht ausreichende Korrosionsschutz der beiden finalen Testrezepturen. Die Probe #06073 zeigt eine signifikante Verschlechterung des Korrosionsschutzes. Dies lässt sich auf die Zugabe des Korrosionsschutzadditivs Nr. 5 (611760) zurückführen. Somit ist für den nächsten Entwicklungsschritt die Suche nach einer Alternative zur Verbesserung der Benetzungseigenschaften vorrangig. Ein weiterer erkennbarer Effekt, der bei beiden Proben auftritt, ist die Verbesserung des Korrosionsschutzes mit steigender Tauchtemperatur. Dieser Effekt resultiert vermutlich aus der Verwendung von Korrosionsschutzadditiven. Korrosionsschutzadditive (KSA) wirken, indem sie mit ihrem polaren Anteil an die Oberfläche des Substrates absorbieren und diese mit ihrem unpolaren Anteil vor Umwelteinflüssen abschirmen. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine verminderte Oberflächenadsorption der Korrosionsschutzadditive [3]. Somit befinden sich KSA vorrangig in der Wachsschmelze. Dies führt zu einer homogeneren Verteilung der KSA in der Wachsmatrix. Zudem bewirkt die Erhöhung der Tauchtemperatur als Nebeneffekt eine höhere Temperatur des Substrates am Ende des Tauchvorgangs durch Temperierung des Substrates. Die damit einhergehende langsamere Abkühlung der Wachsbeschichtung, unterstützt so eine bessere Orientierung der funktionellen Gruppen an die polare Substratoberfläche und ermöglicht eine Ausrichtung der Kohlenwasserstoffketten in die erkaltende Wachsmatrix. Auch der Diffusionsvorgang der KSA zur Oberfläche wird durch die verlängerte Abkühlung verbessert [3]. Die daraus folgende Gleichmäßigkeit der Anlagerung der KSA an das Substrat bewirkt eine Verbesserung der Korrosionsschutzeigenschaften. Die Tauchtemperaturen können jedoch nicht beliebig hoch gewählt werden, da eine höhere Tauchtemperatur nicht nur niedrige Schichtdicken bewirkt, sondern auch die thermische Stabilisierung vor völlig neue Herausforderungen stellt. Zudem neigen niedrigeren Schichtdicken zu einem deutlich schlechteren Korrosionsschutz.

Der Vergleich der Korrosionsschutzergebnisse zwischen einem Serien-Flutwachs (Abbildung 32) und den Testrezepturen (Abbildung 31) fördert die Unterschiede zwischen einem 100 % paraffinbasierten System gegenüber einem mit nachhaltigen Rohstoffen formulierten Material an den Tag.



**Abbildung 32: Korrosionsergebnisse der Referenz (#05574)**

Selbst nach 30 Zyklen im Korrosionstest, weist ein Serien-Flutwachs nur minimalen Rost, im Bereich der Blechkante zur Aufhängung hin, auf. Durch das Abfließen des noch flüssigen Wachses nach der Entnahme bildet sich ein keilförmiger Gradient aus, weshalb dieses Erscheinungsbild typisch und für die Korrosionsbewertung somit nicht von Relevanz ist.

Hierin zeigen sich die eigentlichen Defizite der neuartigen Flutwachsformulierung gegenüber der herkömmlichen Technologie deutlich.

### Schlussbetrachtung der Ergebnisse

Die Probe #06069 aus der Entwicklungsrezeptur R9415 weist zwar einen Tropfpunkt im Bereich der Spezifikation auf, jedoch konnte hier ebenfalls eine große Kantenflucht beobachtet werden. Diese wurde durch die Zugabe von 0,5 % des Korrosionsschutzadditivs Nr. 5 (611760) behoben. Die Messungen der Abdampfverluste wiesen bei beiden Proben mit ca. 1 % nach 24 h und ca. 2 % nach 72 h deutlich zu hohe Werte auf. Eine Anpassung des Abdampfverhaltens muss bei der weiteren Entwicklung stark in den Fokus gerückt werden. Bei der Untersuchung der thermischen Alterung konnte nur die Rezeptur mit dem Wachs 611661 D45 eine ausreichend gute Lagerstabilität aufweisen. Die identische Rezeptur mit dem Wachs 612325.2 Ch.999 zeigt eine zu schlechte thermische Alterungsbeständigkeit. Verglichen mit früheren Entwicklungsrezepturen verschlechtert sich die Lagerbeständigkeit mit der Zugabe von Korrosionsschutzadditiven. Daher sollten bei der weiteren Entwicklung Korrosionsschutzadditive ohne negativen Effekt auf die thermische Lagerstabilität gefunden werden. Bei Betrachtung der Korrosionsschutzergebnisse der Testrezepturen wird eine deutliche Verschlechterung mit der Zugabe des Korrosionsschutzadditivs Nr. 3 ersichtlich. Aber auch die Ergebnisse der Probe #06069 zeigen einen zu geringen Korrosionsschutz. Dem gegenüber fällt auf, dass die Referenz selbst bei 30 Zyklen des Korrosionstests nur minimales Rosten des oberen Randes aufweist.

### 3.9. Zusammenfassung

#### Flutwachs

Durch die Einbringung der Triglyceride und einer damit höheren Polarität im System, ist der Korrosionsschutz der Beschichtung deutlich verschlechtert. Es ist eine starke Unterwanderung des Flutwachsfilms durch Wasser, gegenüber dem Serienmaterial, zu erkennen. Auch sind die Filme härter und spröder als die Referenz. Das erscheint logisch, da die wechselseitigen Anziehungskräfte der polaren Gruppen höher sind als bei unpolaren Paraffinen. Auch sind die Flächengewichte und damit die Schichtdicke deutlich erhöht. Auch dies ist durch die Polarität zu erklären und der damit zusammenhängenden höheren Viskosität der Wachsschmelze. Dem sollte durch Anpassung des Additivpackage entgegengewirkt werden. Die Filmflexibilisierung durch das Basiswachs 410300 liefert vielversprechende Ergebnisse im Korrosionsschutz. Das bei dieser Testreihe geänderte Additivpackage hat dabei die Flächengewichte noch weiter erhöht. Daraus resultiert womöglich eine wiederum geringe Flexibilität der Beschichtung, was sich auch negativ auf den Korrosionsschutz auswirken kann. Dies steht im Gegensatz zu der Annahme, eine höhere Schichtdicke würde den Korrosionsschutz verbessern. Dies konnte so nicht gezeigt werden. Der Einsatz von überbasischen Ca-Sulfonaten ist nicht möglich, da es zu einer Säure-Base Reaktion mit den Säuregruppen des Triglycerids kommt und dadurch zu einer Schaumbildung. Neutrale Ca-Sulfonate zeigen die besten Ergebnisse. Allerdings gilt es hier noch die optimale Einsatzmenge zu ermitteln. Durch diese wird die Beschichtung zusätzlich polarisiert. Es wäre diesbezüglich zu klären, wie schnell die Sulfonate an der Substratoberfläche absorbieren und ob sich ein Teil nicht auch an der Grenzfläche Beschichtung/Luft anreichert.

Aus der entwickelten Rezeptur ließ sich ein Flutwachs herstellen, welches bereits über einen serienähnlichen Tropfpunkt verfügt, jedoch eine große Kantenflucht zeigt (#06069). Dies ist als klarer Schwachpunkt des Systems anzusehen, welcher jedoch durch die Zugabe von 0,5 % des Korrosionsschutzadditivs Nr. 5 (611760) behoben werden konnte. Die Messungen der Abdampfverluste wiesen bei beiden Proben mit ca. 1 % nach 24 h und ca. 2 % nach 72 h deutlich zu hohe Werte auf. Eine Anpassung des Abdampfverhaltens muss bei der weiteren Entwicklung stark in den Fokus gerückt werden. Bei der Untersuchung der thermischen Alterung konnte nur die Rezeptur mit dem Wachs 611661 D45 eine ausreichend gute Lagerstabilität aufweisen. Die identische Rezeptur mit dem Wachs 612325.2 Ch.999 zeigt eine zu schlechte thermische Alterungsbeständigkeit auf. Verglichen mit früheren Entwicklungsrezepturen verschlechtert sich die Lagerbeständigkeit mit der Zugabe von Korrosionsschutzadditiven. Daher sollten bei der weiteren Entwicklung Korrosionsschutzadditive ohne negativen Effekt auf die thermische Lagerstabilität gefunden werden. Bei Betrachtung der Korrosionsschutzergebnisse der Testrezepturen wird eine deutliche Verschlechterung mit der Zugabe des Korrosionsschutzadditivs Nr. 5 ersichtlich. Aber auch die Ergebnisse der Probe #06069 zeigen einen zu geringen Korrosionsschutz. Dem gegenüber fällt auf, dass die Referenz (Serien-Flutwachs) selbst bei 30 Zyklen des Korrosionstests nur minimales Rosten des oberen Randes aufweist.

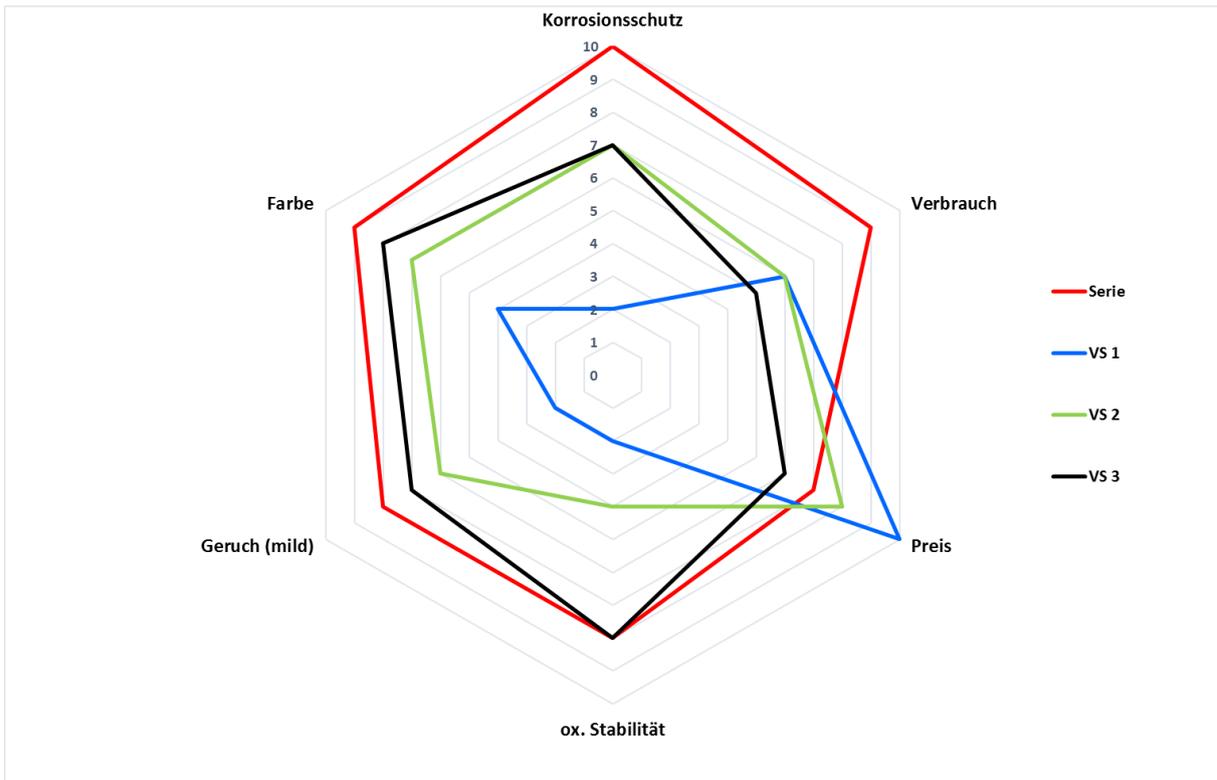


Abbildung 33: Grafische Darstellung der Entwicklung des neuartigen FW und den dadurch erzielten Entwicklungsschritten gegenüber dem Serienmaterial anhand der jeweiligen Veredelungsschritte (V) vom Rohmaterial bis zu einem serienähnlichen Produkt

#### 4. Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Das Projekt und die daraus resultierenden Ergebnisse wurden im Rahmen eines Vortrags, anlässlich des KONGRESS BW der Landesagentur für Umwelttechnik und Ressourceneffizienz Baden-Württemberg; Friedrichstraße 45; 70174 Stuttgart, vom 07. bis 08.10.2020 präsentiert.

#### 5. Fazit

Der Einsatz eines alternativen Wachses auf Triglycerid-Basis lässt sich nur durch größten entwicklungstechnischen Aufwand realisieren. Grundsätzlich sind nur durchhydrierte Varianten für eine Erprobung als Paraffin-Ersatz in Betracht zu ziehen. Ebenfalls von Belang ist der für diese Wachse doch recht typische Eigengeruch, den es über eine entsprechende Desodorierung zu reduzieren gilt. Die unzureichende Alterungsstabilität gegenüber thermischer Belastung erfordert eine entsprechende rezeptive Anpassung.

Des Weiteren zeichnen sich im Anschluss ebenfalls deutliche Defizite des sich ausbildenden Wachsfilms ab. Dieser ist gegenüber der aktuellen Technologie hart und spröde, weshalb ein weiteres Wachs zur Plastifizierung in die Rezeptur aufgenommen werden muss. Bedingt durch die polaren Sequenzen der Ester-Gruppe, wird ebenfalls eine Anpassung der Rezeptur durch entsprechende Korrosionsinhibitoren notwendig. Hierfür sind allerdings keine basisch reagierenden Typen verwendbar, da es durch eine Säure-Base Reaktion mit dem Grundwachs zu extremer Schaumbildung kommt. Somit lassen sich nur mehr neutrale Typen in Betracht ziehen.

Allein diese Anpassungen der flüssigen Formulierung eliminieren den vormals preislich attraktiven Effekt des Einsatzes eines regenerativen Wachses. Das sogenannte Flächengewicht, als Maß für den Verbrauch, nimmt ebenfalls zu, was somit zu einer Verteuerung des Produktes führt. Eine Anpassung gegenüber dem Serienprodukt, lässt sich nur zu höheren Tauchtemperaturen hin realisieren. Dies erfordert jedoch eine Erhöhung der bereitzustellenden Energie, wodurch der erhoffte Effekt bezüglich CO<sub>2</sub>-Einsparung klar verfehlt wird. Das Hauptaugenmerk, ein langfristiger Korrosionsschutz, bleibt aufgrund der nun dünneren, aber vergleichbaren Schichten deutlich hinter den Erwartungen zurück.

Alles in allem steht und fällt der Einsatz mit der Qualität des Grundwachses, welche im bearbeiteten Projekt nicht konstant gegeben war. Allerdings lässt sich auch bei noch so guter, Qualität nur mittels entsprechenden Aufwands eine, der Serientechnologie, annähernd vergleichbare Formulierung erzeugen.

Unter Abwägung aller Vor- und Nachteile ist eine kommerzielle Verwertung der Ergebnisse zum jetzigen Zeitpunkt nicht realisierbar. Zu den rohstoffbedingten Schwächen und den damit verbundenen Anstrengungen hat das Projekt jedoch zu der ernüchternden Erkenntnis geführt, dass ressourcenschonende und nachhaltige Materialien von Kundenseite nicht bezahlt und ein verantwortungsbewusstes Handeln, demzufolge nicht honoriert werden. Zu teuer, zu unsicher und damit keine langfristige Geschäftsgrundlage.

**Literatur:**

[1] Youssef Reda: Evaluation of antioxidants stability by thermal analysis and its protective effect in heated edible vegetable oil”

ISSN 0101-2061

Internet: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20612011000200030&script=sci\\_arttext](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20612011000200030&script=sci_arttext)

[2] A. Sundaresan: Influence of natural and synthetic antioxidants on the degradation of Soybean oil at friying temperature

PMCID: PMC4519514

Internet: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4519514/>