

Eine Hürde namens REACH



HÄRTERENTWICKLUNG // POLYMERE ADDUKTHÄRTER ERMÖGLICHEN ES, AUCH UNTER REACH INDIVIDUELLE LÖSUNGEN ZU ENTWICKELN UND DAMIT FLEXIBEL AUF KUNDENANFORDERUNGEN REAGIEREN ZU KÖNNEN. DER ARTIKEL BESCHREIBT DIE GESETZLICHEN REGELN, DIE VON DER ECHA VORGEZEIGT SIND UND ERFÜLLT WERDEN MÜSSEN, DIE VORGEHENSWEISE UND DIE ERZIELTEN ERGEBNISSE. POLYMERE ADDUKTHÄRTER ERREICHEN MINDESTENS DAS LEISTUNGSPROFIL DER KONVENTIONELL HERGESTELLTEN ADDUKTHÄRTER.

Wolf Meyer-Hevekerl, Timo Rieckborn und Klaus Reinhold, Worlée-Chemie

Die EU-Chemikalienverordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH-Verordnung) wurde am 01. Juni 2007 in Kraft gesetzt. Das Akronym REACH steht für **R**egistration, **E**valuation, **A**uthorisation and **R**estriction of **C**hemicals. Nicht in den Geltungsbereich von REACH fallen unter anderem polymere Stoffe. Dabei ist zu beachten, dass sich die Polymerdefinition gemäß REACH erheblich von der naturwissenschaftlichen Definition eines Polymers unterscheidet. Laut REACH (Art. 3, Abs. 5) ist ein Polymer als ein Stoff definiert, der die folgenden Kriterien erfüllt [1]:

- Mehr als 50 % des Stoffes besteht aus Polymermolekülen.
- Der Anteil an Polymermolekülen, die dasselbe Molekulargewicht aufweisen, muss weniger als 50 % des Stoffes ausmachen.
- Ein Polymer besteht aus einer Kette von mindestens drei Monomereinheiten, welche mit mindestens einer weiteren Monomereinheit oder einem sonstigen Reaktanten eine kovalente Bindung eingegangen sind, (3M+1)-Regel.

Ist ein Stoff kein Polymer und wird anschließend in einen neuen Prozess eingebracht, dann ist ein solcher Stoff im neuen Prozess als ein Monomer zu betrachten, auch wenn dieser Stoff aus bis zu drei Monomereinheiten besteht. Dies ist zum Beispiel bei Bisphenol-A-Epoxidharzen, die auf Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA, (1), Abb. 1) basieren, der Fall. Die Monomerdefinition ist ausgesprochen wichtig bei der Feststellung, dass konventionell hergestellte Addukthärter nicht unter die Polymerdefinition gemäß REACH fallen.

Konventionelle Addukthärter

Bei der Herstellung von konventionellen Addukthärtern, die heute häufig als „mit Epoxidharz stabilisierte Amine“ oder „mit Epoxidharz eingestellte Amine“ bezeichnet werden, wird in aller Regel Benzylalkohol oder Extender vorgelegt. Anschließend werden dann ein oder mehrere Amine in der Vorlage homogenisiert, bevor die Epoxidharz-

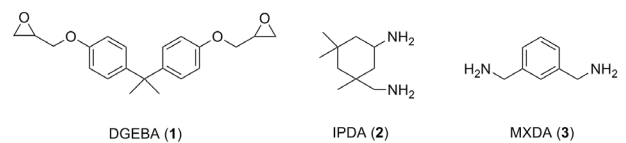


Abb. 1 // Monomere.

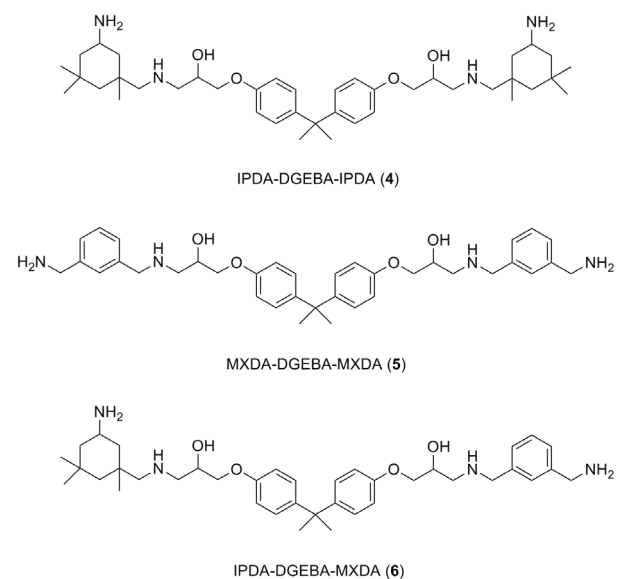


Abb. 2 // Addukte aus der Umsetzung von DGEBA mit IPDA und MXDA.

Ergebnisse auf einen Blick

- Die Entwicklung neuer Problemlösungen wird durch die Einschränkung auf nur drei REACH-registrierte Addukte deutlich erschwert. Bislang konnte bei der Entwicklung von Epoxidharzhärtern auf die gesamte Palette an Aminen zurückgegriffen werden, um die Anforderungen hinsichtlich mechanischer Eigenschaften, Reaktivität, Viskosität, Frühwasser- und Chemikalienbeständigkeit zu erfüllen. Dies ist nun nicht mehr möglich.
- Entwicklungsprozesse, die sich in der Vergangenheit auf die technische Machbarkeit konzentriert haben und dabei auf eine breite Rohstoffbasis zurückgreifen konnten, werden zukünftig darauf ausgerichtet sein, ein Ergebnis innerhalb der sehr eng gesetzten Grenzen zu erreichen. Entwicklungsarbeiten werden hierdurch deutlich erschwert.
- Polymere Addukte erhalten weitestgehend die Entwicklungsmöglichkeiten im Bereich der Addukthärter. Die Technologie ermöglicht es, auch weiterhin auf alle, für Epoxidharzhärter zur Verfügung stehenden Amine zurückzugreifen und mit allen difunktionellen Epoxidharzverbindungen ein Addukt zu formulieren.

komponente für die Adduktierung zugegeben wird. Werden mehr als ein Amin für die Adduktierung verwendet, so können dabei mehrere unterschiedliche Addukte beziehungsweise Mischaddukte entstehen. Dies ist exemplarisch in Abb. 2 anhand der Adduktierung von Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA, (1)) mit Isophorondiamin (IPDA, (2)) und m-Xylylendiamin (MXDA, (3)) dargestellt. Derartige Mischungen unterschiedlicher Addukte sind im Sinne von REACH nicht registrierbar. Damit eine REACH-Registrierung erfolgen kann, wurden die Herstellungsprozesse daher auf in situ-Addukte umgestellt, was bedeutet, dass keine Mischaddukte mehr in den Aminhärttern enthalten sind. Nachdem die Adduktion abgeschlossen bzw. die in situ-Addukte miteinander vermischt wurden, werden bei den konventionellen Addukthärtern dann noch Amine, Extender und gegebenenfalls Beschleuniger zugegeben.

Das Ziel der Adduktierung besteht darin, die Empfindlichkeit der Aminhärtter gegenüber Luftfeuchtigkeit und Kohlenstoffdioxid (Carbamat-Bildung) signifikant zu verringern. Bei dieser Nebenreaktion entsteht ein wasserunlösliches weißes Salz, das sich an der Oberfläche bildet und sowohl die optische Qualität einschränkt, als auch bei Zwischenschichten Haftungsprobleme zu den nachfolgenden Schichten verursachen kann.

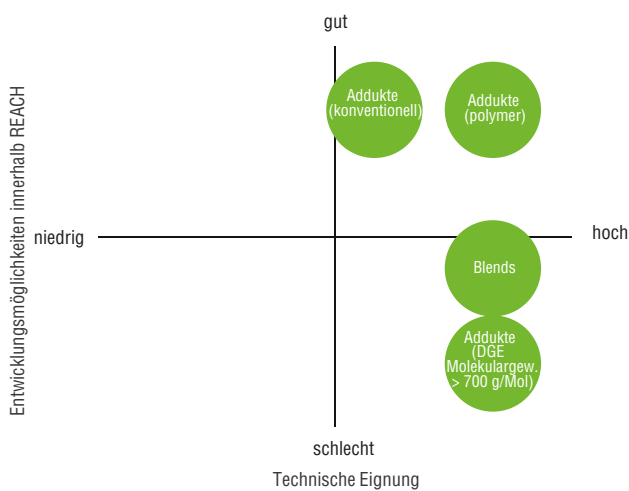


Abb. 3 // Entwicklungsmöglichkeiten vs. technische Ansprüche.

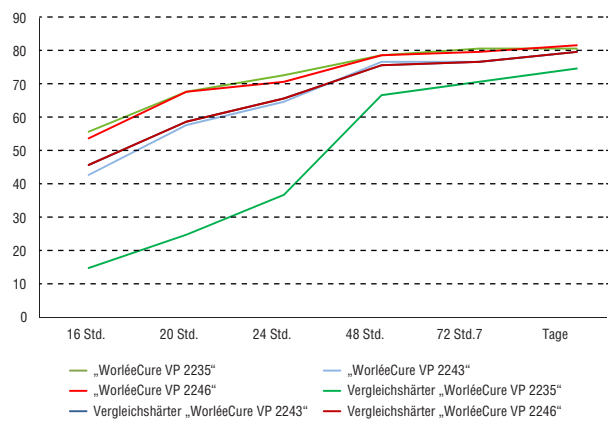


Abb. 4 // Härteentwicklung Shore D.

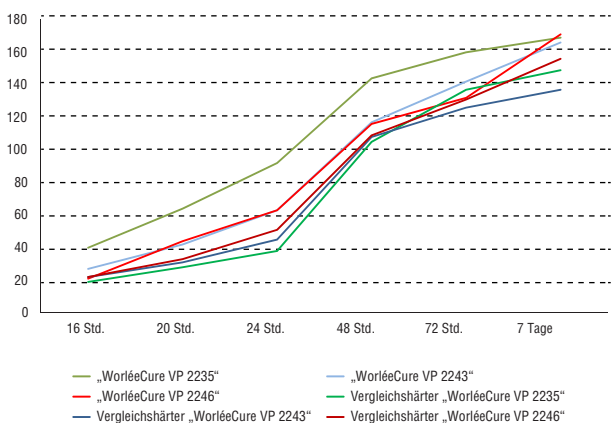


Abb. 5 // Härteentwicklung Pendeldämpfung.

Weitere theoretische Herstellungsmöglichkeiten von Polyaminhärtner

Neben konventionellen und Polymerhärtner, sind der Vollständigkeit halber auch die Blends (reine Mischungen) und die theoretische Möglichkeit der Adduktion mit Diglycidylethern (Molekulargewicht > 700 g/mol) zu nennen.

Blends sind in der Regel niedrigviskos und haben den großen Nachteil der Neigung zur Carbamatbildung während der Aushärtung. Addukte, die mit Diglycidylethern, mit einem Molekulargewicht >700 g/mol, hergestellt werden, sind entweder sehr hochviskos und damit problematisch in ihrer Anwendung oder sind bei entsprechender Verdünnung mit Aminen ebenfalls empfindlich gegenüber der Carbamatbildung (Abb.3).

Polymerhärtner

Der wesentliche Unterschied zu konventionellen Addukthärtner besteht darin, dass Polymerhärtner nicht aus Mischaddukten, sondern aus Addukten bestehen, die auf einem oder mehreren Polymeren basieren, gemäß den Leitlinien der ECHA zu Polymeren und Monomeren vom April 2012. Die Schwierigkeit besteht nun darin, aus diesen zum Teil sehr hochviskosen Ausgangsstoffen, funktionsfähige Epoxidharzhärter zu formulieren.

Der Aufbau der Polymerhärtner basiert in der Regel auf vier bzw. fünf Bausteinen. Das Rückgrat wird durch das polymere Addukt gebildet. Um das gewünschte Leistungsprofil zu erhalten, werden noch Amine, Benzylalkohol, Extender und Beschleuniger eingesetzt. Additive helfen im Einzelfall beim Optimieren von speziellen Eigenschaften.

Wichtige Parameter sind neben der Viskosität, die Reaktivität und die Oberflächeneigenschaften. Bei der Entwicklung geeigneter Härter spielt das Ausbalancieren der Eigenschaftsprofile der einzelnen Komponenten eine entscheidende Rolle. Durch den polymeren Charakter der Addukte wird die Härterentwicklung in den Bereichen Reaktivität und Viskosität deutlich anspruchsvoller. Bisher wirkungsvolle Prinzipien und Erfahrungen aus der klassischen Härterentwicklung besitzen nur noch eingeschränkte Gültigkeit. Bei VOC-freien Addukten ist beispielsweise der Ersatz von Benzylalkohol durch Extender deutlich erschwert, da sowohl bei der Viskosität, als auch bei der Reaktivität von veränderten Voraussetzungen ausgegangen werden muss.

Analyse gemäß REACH

Die Beurteilung, ob es sich bei einem Addukt um einen polymeren Stoff im Sinne von REACH handelt, sei an dem Beispiel der Umsetzung von Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA, (1), Abb. 1) mit m-Xylylendiamin (MXDA, (3), Abb. 1) veranschaulicht.

In Tab. 1 sind Verbindungen aufgeführt, die sich bei einer Umsetzung von DGEBA mit einem Überschuss an MXDA im Reaktionsprodukt befinden können. Überschüssiges MXDA erfüllt als Monomer die (3M+1)-Regel gemäß REACH nicht. Auch bei dem Addukt MXDA-DGEBA-MXDA ((5), Abb. 2), bestehend aus drei Monomereinheiten, ist diese Regel nicht erfüllt. Erst die höhermolekularen Addukte MXDA-(DGEBA-MXDA)₂, MXDA-(DGEBA-MXDA)₃ und MXDA-(DGEBA-MXDA)₄, die aus fünf, sieben bzw. neun Monomeren aufgebaut sind, erfüllen die (3M+1)-Regel. Damit es sich bei dem Reaktionsprodukt um einen polymeren Stoff im Sinne von REACH handelt, muss der Anteil der drei Verbindungen MXDA-(DGEBA-MXDA)₂, MXDA-(DGEBA-MXDA)₃ und MXDA-(DGEBA-MXDA)₄ größer als 50 % sein und keines dieser drei Addukte darf zu mehr als 50 % im Produkt vorhanden sein. Zur Untersuchung des Reaktionsproduktes wurde als analytische Methode die Gelpermeations-Chromatographie (GPC) verwendet. Bei der Methode der GPC werden verschiedene große Moleküle aufgrund ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeit bei der Wanderung durch ein Gel getrennt (Siebeffekt) [2][3][4]. Als stationäre Phase dient ein po-

röses Material, wobei häufig modifizierte Polysaccharide, Kieselgele und mit Divinylbenzol quervernetzte Polystyrolgele Verwendung finden. Eine Lösung der Polymeren wird auf die Trennsäule gegeben und die Moleküle diffundieren in alle Bereiche des Gels, die ihnen aufgrund ihrer Größe zugänglich sind. Kleine Moleküle können hierbei in alle Poren der stationären Phase eindringen und dort länger verweilen, so dass diese Moleküle als letztes eluiert werden. Den großen Molekülen steht lediglich ein Teil der Poren zur Verfügung, wodurch die Verweilzeit auf der Trennsäule kürzer ist. Die Moleküle erscheinen folglich im Eluat in der Reihenfolge abnehmender Molekülgröße. Die Detektion der Moleküle erfolgt meist durch Messung des Brechungsindex oder durch UV/VIS-Absorption des Eluats. Da es sich bei der GPC nicht um eine Absolutmethode handelt, ist vor der Analyse eine Kalibrierung mit Polymeren definierter Molekulargewichtsverteilung erforderlich.

Im vorliegenden Fall der Umsetzung von DGEBA mit MXDA wurden die GPC-Proben vor der Analyse acyliert, um eine unerwünschte Affinität zur stationären Phase zu vermeiden. Die Acylierung erfolgte in Chloroform unter Verwendung eines Überschusses an Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin. Die Proben wurden im Vakuum getrocknet und dabei alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Die GPC-Proben wurden anschließend in Tetrahydrofuran präpariert. Als stationäre Phase wurde ein mit Divinylbenzol quervernetztes Polystyrol (PS-DVB) verwendet, wobei die Kalibrierung unter Verwendung eines Polystyrol-Standards erfolgte. Tetrahydrofuran diente als mobile Phase. Die GPC wurde bei einer Temperatur von 40 °C durchgeführt und die Detektion erfolgte durch Messung des Brechungsindex und durch UV/VIS-Absorption des Eluats (UV/VIS-PDA).

Für die drei Addukte MXDA-(DGEBA-MXDA)₂, MXDA-(DGEBA-MXDA)₃ und MXDA-(DGEBA-MXDA)₄ konnte mittels GPC ein Anteil größer 50 % am Reaktionsgemisch festgestellt werden. Keines der drei Addukte war hierbei zu mehr als 50 % im Produkt vorhanden. Das Reaktionsprodukt erfüllte folglich die Definition eines polymeren Stoffes im Sinne von REACH.

Polymerhärter im Vergleich:

Viskosität

Bei den neu entwickelten Polymerhärttern kann es durchaus zur Erhöhung der Viskositäten bei ansonsten gleichbleibenden Eigenschaften kommen. Dies ist einer der wesentlichen Unterschiede zu den marktüblichen Epoxidharzhärttern (Tab. 2).

Härteentwicklung

Für die Beurteilung der Härteentwicklung wurden Messungen zur Shore D-Härte und Pendelhärte bei einem Standardklima herangezogen. Als A-Komponente wurde ein ungefülltes A/F-Epoxidharz mit C12-C14-Alkylglycidylether genutzt. Die Shore D-Härte wurde an Prüflingen mit einer Dicke von mindestens 3 mm gemessen. Die Aushärtebedingungen lagen bei 20 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit. Wie in Abb. 4 zu erkennen ist, zeigt sich bei dicken Schichten eine vergleichbare Härteentwicklung für die neu entwickelten Polymerhärter in Gegenüberstellung zu den marktüblichen Härttern. Eine Ausnahme bildet hier das „WorléeCure VP 2235“, bei dem die Shore D-Härte schon nach 16 Stunden deutlich höher liegt.

Die Pendeldämpfung wurde an Filmen mit einer Dicke von 200 µm auf Glas gemessen. Die Aushärtebedingungen lagen bei 20 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Wie in Abb. 4 zu erkennen ist, weisen die neuen Produkte und die marktüblichen Härter ein vergleichbares Verhalten bei der Aushärtung auf.

Frühwasserbeständigkeit

Um Unterschiede in der Frühwasserbeständigkeit zu erkennen, wurden dünne Schichten (200 µm) auf Glas appliziert und für 24 Stunden

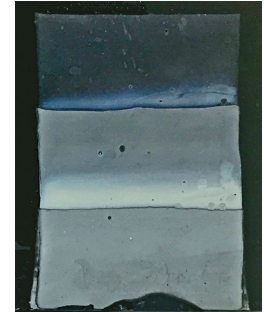
„WorléeCure VP 2235“

Härtungskonditionen:
10 °C/50 % RL 24 Std.
Kontaktzeit:
0 min./5 min./30 min./1 Std.



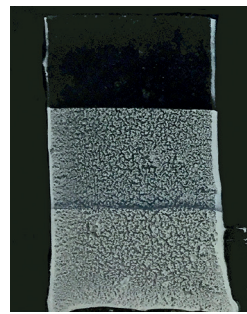
Vergleich zu „WorléeCure VP 2235“

Härtungskonditionen:
10 °C/50 % RL 24 Std.
Kontaktzeit:
0 min./5 min./30 min./1 Std.



„WorléeCure VP 2246“

Härtungskonditionen:
10 °C/50 % RL 24 Std.
Kontaktzeit:
0 min./5 min./30 min./1 Std.



Vergleich zu „WorléeCure VP 2246“

Härtungskonditionen:
10 °C/50 % RL 24 Std.
Kontaktzeit:
0 min./5 min./30 min./1 Std.

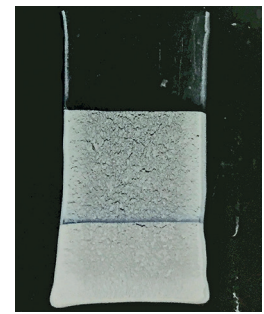


Abb. 6 // Frühwasserbeständigkeit.

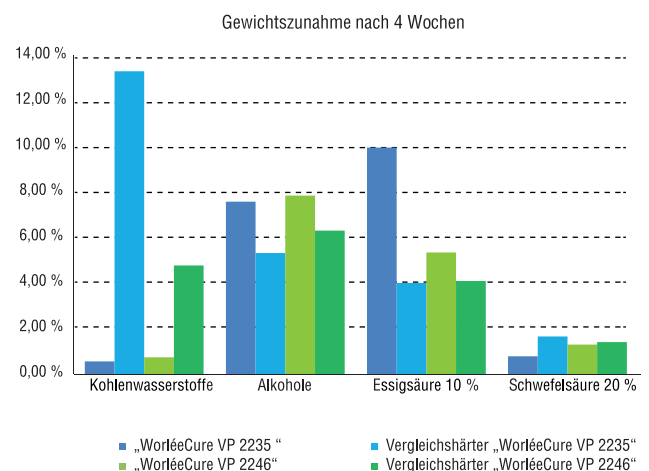
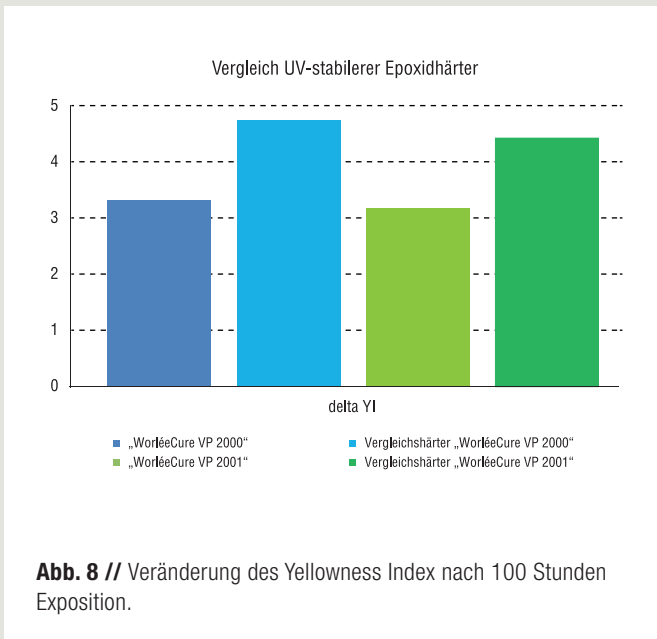


Abb. 7 // Chemikalienbeständigkeit.



Tab. 1 // Reaktionsprodukt der Umsetzung von DGEBA mit MXDA.

Verbindung	Monomereinheiten (M)	(3M+1)-Regel
MXDA	1	nicht erfüllt
MXDA-DGEBA-MXDA	3	nicht erfüllt
MXDA-(DGEBA-MXDA) ₂	5	erfüllt
MXDA-(DGEBA-MXDA) ₃	7	erfüllt
MXDA-(DGEBA-MXDA) ₄	9	erfüllt

Tab. 2 // Viskositäten der Epoxidharzhärter.

Epoxidharzhärter	Viskosität [mPa s] bei 25°C
„WorléeCure VP 2235“	460 - 660
Vergleichshärter „WorléeCure VP 2235“	200 - 400
„WorléeCure VP 2246“	120 - 220
Vergleichshärter „WorléeCure VP 2246“	130 - 230
„WorléeCure VP 2243“	800 - 900
Vergleichshärter „WorléeCure VP 2243“	250 - 450

bei 10 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit ausgehärtet. Danach wurden einzelne Bereiche für 5 Minuten, 30 Minuten und 1 Stunde in Wasser eingetaucht. Nach Beendigung des Tests konnten unterschiedliche Grade der Carbamat-Bildung festgestellt werden. Wie in Abb. 6 zu erkennen ist, sind die Ergebnisse von Polymerhärttern (links) und den marktüblichen Härttern (rechts) vergleichbar. Bei genauerer Betrachtung scheinen die Polymerhärtter bei diesem Test eine etwas geringere Neigung zur Carbamat-Bildung aufzuweisen.

Chemikalienbeständigkeit

Zur Bestimmung der Chemikalienbeständigkeit wurden Probekörper in entsprechenden Prüflüssigkeiten (Mediengruppen Nr. 4, 5, 9 und 10 nach DIBt) bis zu vier Wochen gelagert. Als Maßeinheit wurde die Gewichtszunahme gemessen.

In Abb. 7 sind Unterschiede in der Chemikalienbeständigkeit der Probekörper zu erkennen. Bei der Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure und insbesondere Kohlenwasserstoffen weisen die Polymerhärtter eine geringe Gewichtszunahme auf. Für Alkohole und Essigsäure kehrt sich das Ergebnis um.

UV-Stabilität

Zur Bestimmung der UV-Stabilität einzelner Epoxidhärter wurden die Proben in einer Xenon-Testkammer für 100 Stunden bestrahlt (340 nm und 182,9 kJ/m²). Als Proben dienten 200 µm dicke Schichten auf Glas. Als Harz für die Vernetzung wurde ein Standard Bisphenol-A-Harz (EEW: 187) verwendet. In Abb. 8 ist anhand der Veränderung des Yellowness Index eine höhere Lichtstabilität bei den Polymerhärttern im Vergleich zu den getesteten marktüblichen Härttern zu beobachten.

Verhalten gegenüber Additiven

Für die Verbesserung der Eigenschaften in lösungsmittelfreien Systemen hat sich der Entschäumer „WorléeAdd 6235“ in Kombination mit einem Oberflächenadditiv als besonders geeignet herausgestellt. In Vergleichstests hat dieses Additiv mit den neuen Polymerhärttern am besten abgeschnitten.

Zusammenfassung

REACH wird grundlegend das Entwicklungsmanagement in den Unternehmen beeinflussen. Ein erheblicher Anteil der Addukthärter wird wegfallen. Die Forschungs- und Entwicklungsabteilungen sind aufgefordert, entsprechende Alternativen zu entwickeln, damit die bestehenden Produktpaletten auch in Zukunft für die verschiedensten Anwendungsbereiche zur Verfügung stehen. Betroffen werden vor allem die Nischenprodukte sein; diejenigen Härter, die ganz spezielle Problemlösungen bieten. Das gesamte Ausmaß der Herausforderung für die Entwicklungsabteilungen wird sich erst in den nächsten Monaten zeigen. Sicher ist aber schon heute, dass sich die Anzahl der Entwicklungsprojekte und der Entwicklungsaufwand signifikant erhöhen werden. Die Unternehmen werden Ressourcen bereitstellen müssen, die sich mit dem Austausch von Rohstoffen beschäftigen, die nicht mehr für Neuentwicklungen und Innovationen zur Verfügung stehen. Eine Vielzahl von Addukthärttern enthalten Addukte, die beispielsweise nicht aus Isophorondiamin (IPDA) und einem Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) bestehen, sondern anstelle von Bisphenol-A-diglycidylether einen Bisphenol-F-diglycidylether (DGEBF) oder o-Kresylglycidylether als Adduktionspartner enthalten. Diese Addukte sind nicht REACH-registriert und sind daher durch registrierte Stoffe zu ersetzen. Hierfür stehen aktuell nur das zuvor genannte Addukt aus Isophorondiamin und Bisphenol-A-diglycidylether und ein Addukt aus m-Xylylendiamin (MXDA) und Bisphenol-A-diglycidylether zur Verfügung. An diesem Beispiel wird offensichtlich, wie groß die Herausforderung ist.

Härter, die nicht registrierte Addukte enthalten, können zukünftig durch polymere Addukthärter ersetzt werden. Hierdurch können Laborressourcen, wie bisher, effektiv für die Entwicklung von technischen Lösungen eingesetzt werden. In den meisten Fällen ist es möglich, die Härter-Eigenschaften weitestgehend zu erhalten. Der Zeitaufwand für die Entwicklungsabteilungen in den Unternehmen wird dadurch reduziert. Polymere Addukthärter bieten auch in Zukunft eine effiziente Möglichkeit, innovative und maßgeschneiderte Produktlösungen zu entwickeln und diese erfolgreich zu vermarkten.

Literatur

- [1] ECHA: Leitlinien zu Monomeren und Polymeren, Version 2.0, ECHA, April 2012
- [2] Schwedt, Georg: Analytische Chemie, WILEY-VCH, Weinheim, 2008
- [3] Tieke, Bernd: Makromolekulare Chemie, WILEY-VCH, Weinheim, 2014
- [4] Römpf Chemie Lexikon, Band 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990

WOLF MEYER-HEVEKERL

studierte Chemie an der TU Clausthal mit Studienrichtung Bauchemie. Im Anschluss war er fünf Jahre in einem privaten Prüflabor beschäftigt. Seit 2014 ist er in der Anwendungstechnik Bauchemie bei der Worlée-Chemie GmbH tätig.

**KLAUS REINHOLD**

absolvierte Ausbildungen zum Lacklaboranten und Groß- und Außenhandelskaufmann. In mehr als 28 Jahren begleitete er bei verschiedenen international tätigen Unternehmen in der Industrie, unterschiedliche Rollen. Seit Januar 2017 koordiniert er bei der Worlée-Chemie GmbH in Lauenburg den Bereich der Bauchemie.

**DR. TIMO RIECKBORN**

studierte Chemie an der Universität Hamburg und promovierte auf dem Gebiet der Organometallchemie/homogenen Katalyse. Im Anschluss war er über fünf Jahre in der Forschung und Entwicklung eines internationalen Baustoffkonzerns in den Bereichen Architectural Coatings und Waterproofing beschäftigt. Im Januar 2018 trat er in die Worlée-Chemie GmbH ein und ist dort als Laborleiter F&E Bauchemie tätig.



DR. TIMO RIECKBORN
Worlée-Chemie GmbH

„Großes Potenzial“

INTERVIEW // BEI POLYMEREN ADDUKTHÄRTERN ENTFÄLLT HÜRDE DES REACH-ANMELDEPROZESSES.

Glauben Sie, dass in absehbarer Zeit komplett neue REACH-konforme Addukte entwickelt werden können?

Im Gegensatz zu den konventionellen Addukthärtern sehen wir genau an diesem Punkt ein großes Potential für die polymeren Addukthärter, da die Hürde des REACH-Anmeldeprozesses nicht besteht. Die zu erwartenden Kosten und der damit verbundene Zeitaufwand für die REACH-Registrierung kann schon im Vorfeld die Entwicklung neuer Addukte verhindern.

Wie kann trotz der Registrierungskosten weiterhin Entwicklungsarbeit geleistet werden?

Die Entwicklungsarbeit wird zukünftig extrem durch die Abwägung der Kosten/Nutzen gesteuert. Im Falle der polymeren Addukthärter entfallen die Kosten für den Registrierungsprozess und es können weiterhin auch individuelle Lösungen für die Kundenanforderungen entwickelt werden.

Wo gibt es bei polymeren im Vergleich zu konventionellen Addukten noch Defizite?

Da die polymeren Addukthärter höhere Viskositäten und veränderte Reaktivitäten aufweisen, liegt die Herausforderung in der ausbalancierten Formulierung der Addukthärter. Dies zeigt sich beispielsweise bei der Entwicklung VOC-freier Addukthärter.

// Kontakt: MWagener@worlee.de
Das Interview führte Kirsten Wrede.

Mehr zum Thema!



114 Ergebnisse für Härter!
Jetzt testen: www.farbeundlack.de/360

