Low Emission für den Holz und Möbelbau

Die Verbraucher möchten heute umweltverträglich und gesundheitlich unbedenklich bauen. Hersteller unterschiedlicher Produkte im Bereich des Möbel- und Innenausbaus fordern deshalb verstärkt Klebstoffe, die diesen Ansprüchen genügen.

Christoph Funke, Ingo Horsthemke

© Jowat SE

Bild 1 > Emissionsquellen im Haus können vielfältig sein

Ökologisch verträgliches und gesundheitlich unbedenkliches Bauen rückt immer mehr ins Bewusstsein der Verbraucher. In der Vergangenheit bei der Eigenheimplanung doch eher vernachlässigt, stehen Architekten heute immer öfter kritischen Fragen der zukünftigen Hausbesitzer gegenüber. Umweltzeichen wie Blauer Engel, Green Building, schadstoffgeprüfte Innentüren, Emicode werden aufgrund der Medienvielfalt einer immer breiteren Masse präsenter. Zukünftig wird sich der Trend sicherlich noch weiter verstärken. Entsprechend fordern die Hersteller unterschiedlicher Produkte im Bereich des Möbel- und Innenausbaus innovative Klebstoffe, welche den hohen Anforderungen gerecht werden.

Verändertes Wohnverhalten

Einer unbelasteten Innenraumluft kommt heute eine deutlich größere Bedeutung zu als zum Beispiel in den 1970er Jahren. Die damaligen Diskussionen über die Emission von Formaldehyd sind bis heute im Gedächtnis der Bevölkerung verankert. Industrie und Forschung haben als Folge erhebliche Anstrengungen unternommen und Verbesserungen im Hinblick auf die Formaldehydemissionen erzielt. Hintergrund ist, dass heute ein Großteil des Tages in Innenräumen, wie z.B. Wohn- und Arbeitsräumen oder öffentlichen Gebäuden, verbracht wird – eine grundsätzliche Veränderung zum Wohnverhalten früherer Zeiten. Aktuelle Zahlen des Umweltbundesamtes gehen statistisch von 80 bis 90 Prozent Innenraumaufenthalt pro Tag aus /1/. Das Emissionsverhalten von Bauteilen (Emission flüchtiger organischer Substanzen (VOC: volatile organic compunds)) kann entscheidenden Einfluss auf das Raumklima und somit das Wohlbefinden und die Gesundheit haben. Betrachten wir unter heutigen Gesichtspunkten die Innenraumluft, zeigt sich, dass bei Niedrigenergiehäusern und der daraus resultierenden „Dichtheit“ Luftwechselraten minimiert werden und der Luftaustausch reduziert wird. Hierdurch können die Innenraumluftkonzentrationen von Schadstoffen deutlich ansteigen *(Bild 1)*.

Weichmacher im Innenraum

Die Quellen für eine Emission von Weichmachern in die Innenraumluft können unterschiedlich sein. Signifikante Quellen sind häufig Bauprodukte wie Fußbodenbeläge, aber auch manche Möbel, sofern sie mit Weich-PVC (Polyvinylchlorid) oder mit Klebstoffen und Farben hergestellt werden, die phthalathaltige Weichmacher enthalten /2/.

Bei der Kaschierung von Holzwerkstoffträgern, wie zum Beispiel in der Türen- oder Fußbodenindustrie, haben sich über die Jahre diverse Dispersionsklebstoffe etabliert. Für die Kaschierung sowohl von geprimerten und ungeprimerten thermoplastischen Kunststoffolien (z. B. PVC) als auch von harzgetränkten duroplastischen Dekorpapieren (Finish-Folien) werden üblicherweise EVA-Copolymer-Dispersionsklebstoffe eingesetzt, die allerdings negativ durch einen relativ hohen Weichmachergehalt auffielen. Zudem wurden vielfach Weichmacher aus der Gruppe der Phthalatester verwendet, die teilweise heute im Verdacht stehen, erbgutschädigend und fortpflanzungsgefährdend zu sein.

Neben dem eingesetzten Klebstoff ist aber auch der Belagsstoff selbst auf sein Emissionspotenzial zu prüfen. Zum Einsatz kommen im Fußbodenbereich häufig PVC-Materialien. Das harte und spröde PVC wird durch die Zugabe von phthalathaltigen Weichmachern modifiziert und so für die Weiterverarbeitung als auch für die Endnutzung weich und geschmeidig gehalten. Wurden früher kritische Phthalatester wie DEHP (Diethylhexylphthalat) eingesetzt, kommen in der jüngeren Zeit eher alternative Phthalate wie DINP (Diisononylphthalat) zum Einsatz /3/. DINP ist zurzeit nach EU-Richtlinien zwar nicht kennzeichnungspflichtig, dennoch ist der Einsatz in Kinderspielzeug vorsorglich untersagt /4/.
Da Fußbodenbeläge und Türen einen nicht unerheblichen Flächenanteil im Haus ausmachen, sind sie als potentielle Emissionsquellen in Betracht zu ziehen. Bei Herstellern entsprechender Produkte wurde diese kritische Situation bereits erkannt. Aktuell arbeitet man deshalb an der Qualifizierung weichmacherfreier Materialien wie Polyethylenterephthalat (PET), thermoplastischen Elastomeren (z. B. TPU), Polypropylen (PP) und anderen Kunststoffen. Um ein Fußbodenprodukt jedoch vollständig weichmacherfrei herstellen zu können, bedarf es neben einer weichmacherfreien Nutzschicht bzw. Oberfläche auch eines weichmacherfreien Klebstoffes zur Kaschierung. Diese Anforderungen erfüllen emissionsreduzierte Dispersionsklebstoffe (ER EVA-Dispersionen). Sie sind vollständig weichmacherfrei und ermöglichen so eine signifikante Reduktion der Gesamt-VOC-Emission eines Verbundmaterials.

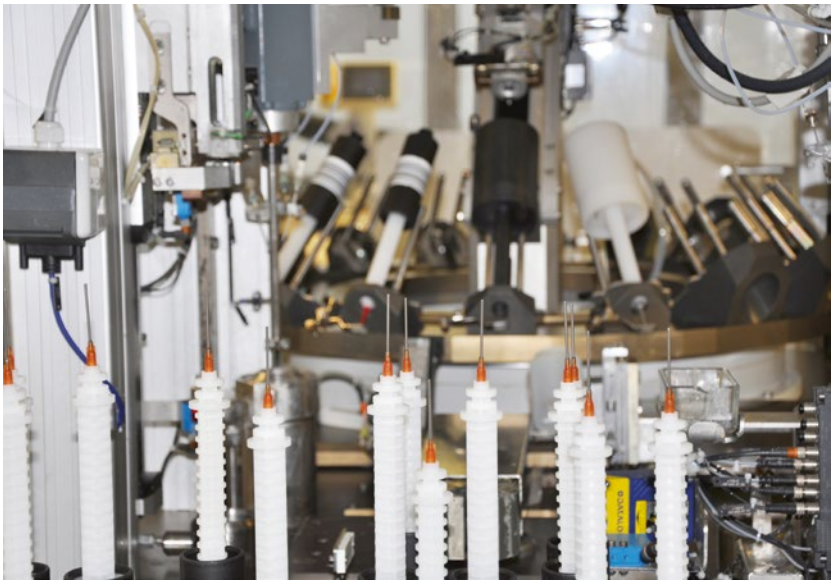
Komponenten/Rohstoffe	Massenanteile [Prozent}
Basisdispersion	40-80
Füllstoff	20-50
Weichmacher	1-8
Weichharz	1-2
Dispergiermittel	0,1-1,5
Entschäumer	0,1-0,5
Biozid	0,1-0,5

© Jowat SE

Tabelle 1 > Diese Richtrezeptur verdeutlicht die prozentuale Verteilung der einzelnen Komponenten. Es sind nur die wesentlichen Rohstoffgruppen aufgeführt.

Bestimmung der Emissionen

Es gibt gegenwärtig eine Vielfalt europäischer Vorschriften und Prüfverfahren zur Bestimmung der Emissionen, welche sich hauptsächlich mit Emissionen aus Wandfarben beschäftigen. Nach der europäischen „Decopaint Richtlinie“ 2004/42/EG sind VOC-Emittenten organische Stoffe mit einem Siedepunkt <250 °C.
Der VOC-Anteil wird hier in der Form des VOC-Gehaltes der flüssigen Probe im Gebinde („In-Can“) nach ISO 11890/2 mittels gaschromatographischem Verfahren (GC) ermittelt. Bedingt durch die europäische Bauprodukte-Verordnung Nr. 305/2011 (Constrution Product Regulation – CPR) entstanden Konzepte und Vorschriften wie das deutsche AgBB-Bewertungsschema (Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten) oder das französische „Grenelle de l`environnement“ (französisches Décret 2011-321). Hierbei werden Emissionen aus den getrockneten Klebstofffilmen beurteilt, die gemäß ISO 16000-9 in einer Prüfkammer gemessen werden. Emissionsgrenzwerte regelt das Décret ebenfalls. Untersuchungen zeigen, dass es keine Korrelation zwischen den in einer Kammer bestimmten Emissionen und der Weichmacherkonzentration aus dem „In-Can-Verfahren“ der verwendeten Klebstoffe gibt. Optimierte Produkte, auf Basis innerlich weichgemachter Dispersionen ohne Weichmacher oder Filmbildehilfsmitteln, sind die erste Wahl, um den verschiedenen Anforderun-



© Jowat SE

Bild 3 > Moderne Klebstoffentwicklung erfolgt heute durch softwaregestützte Versuchsplanung (DoE). Im Bild das Innere des Laborroboters CLS (Compact Lab Station) von Bosch

gen an Innenraumemissionen in Europa gerecht zu werden *(Bild 2)*. Der Gesamtgehalt an VOC und SVOC liegt bei diesen Produkten nach 28 Tagen deutlich unter 1000 µm/m³ – und somit in der niedrigsten Emissionsklasse /5/.

Anspruchsvolle Eigenschaftsprofile

Aufgrund der differenten Anforderungen an Kohäsion und Adhäsion eines Klebstoffes im Vergleich zu einer Wandfarbe zeigen Dispersionsklebstoffe signifikante Unterschiede im Bereich der Füllstoffgehalte auf. Ein Dispersionsklebstoff, der zwei Fügeteile dauerhaft und fest verbinden soll, muss eine deutlich höhere Kohäsion aufweisen als eine vergleichbar formulierte Wandfarbe, die lediglich auf dem Untergrund anhaften muss. Je nach Anwendungsgebiet wird ein bestimmtes Eigenschaftsprofil von dem jeweiligen Dispersionsklebstoff gefordert, welches durch den Klebstoffhersteller in der Formulierung der Klebstoffrezeptur eingestellt wird. Wichtige Eigenschaften, die den Charakter und das Leistungsspektrum eines Klebstoffes definieren, sind:

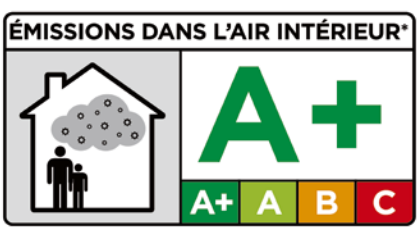
- Feststoffgehalt, Viskosität, pH-Wert, Kältebeständigkeit, Mindestfilmbildungstemperatur, Offene und Geschlossene Wartezeit, Wärmebeständigkeit und Kalter Fluss (Kriechverhalten).

Bei der Auswertung von Kammermessungen heutiger Standarddispersionsklebstoffe nach dem AgBB-Schema fallen sofort mehrere Rohstoffgruppen auf, die verstärkt im Emissionsspektrum zu finden sind. Dieses sind vor allem Bestandteile aus dem Bereich der Filmbildehilfsmittel und Weichmacher, der Weichharze, der Entschäumer, der Dispergiermittel, der Restmonomere und Biozide *(Tabelle 1)*. Aus Gründen des Umfanges sind bei der Aufzählung der einzelnen Additive nur die wesentlichen Rohstoffgruppen genannt. Anhand der Richtrezeptur wird die prozentuale Verteilung der einzelnen Komponenten verdeutlicht /6/.

Der Zusatz von Weichmacher und Filmbildehilfsmittel bewirkt eine Senkung der Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) *(s. Info-Box nächste Seite)*. Bei Dispersionsklebstoffen führt dies auch zu einer Erweichung des Klebstofffilms und verbessert die Adhäsion auf schwer klebbaren Oberflächen. Für die Herabsetzung der MFT eignen sich besonders Produkte aus der Gruppe der hochsiedenden Weichmacher; dies wird auch als äußere Weichmachung bezeichnet. Sie geben dem Klebstoffhersteller die Möglichkeit, die Weichmachermengen den jeweiligen Bedürfnissen und Anforderungen individuell anzupassen und dadurch einen größeren Formulierungsspielraum auszunutzen. Gleichwohl besteht bei der äußeren Weichmachung immer das Risiko, dass diese nicht chemisch gebundenen Weichmacheranteile migrieren, diffundieren und verdunsten können. Dieses Verhalten ist von vielen Faktoren abhängig, so zum Beispiel von der Molekülgröße und -struktur oder von der Flüchtigkeit der verwendeten Weichmacher. Hier ist in den vergangenen Jahren deutlich der Trend zu immer größeren und somit immer schwerer flüchtigen Molekülen festzustellen. Entsprechend hat der Gesetzgeber reagiert und mit der Bewertung der SVOC- und des TVOC-Gehalte die Emissionen an flüchtigen Verbindungen aus Klebstoffen unterbunden. Daher ist die chemische Variante, die sogenannte innerliche Weichmachung, zu bevorzugen. Hierbei wird durch den chemischen Einbau weichmachender Komponenten in das Polymermolekül die Glasübergangstemperatur (Tg-Wert) gesenkt. Der Kunststoff bleibt dauerhaft weich. Außerdem ist im Gegensatz zu der äußeren Weichmachung eine Diffusion der weichmachenden Komponente nicht möglich.

Softwaregestützte Versuchsplanung

Für Verbesserungen von Formulierungen von Dispersionsklebstoffen sind die Zusammenhänge von Rohstoffen und Produktionsverfahren zu kompliziert und vielschichtig. Um den Einfluss der Rohstoffe auf die Eigenschaften eines neu-



© Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie

Bild 2 > Logo zur Kennzeichnung der A+-Klassifizierung

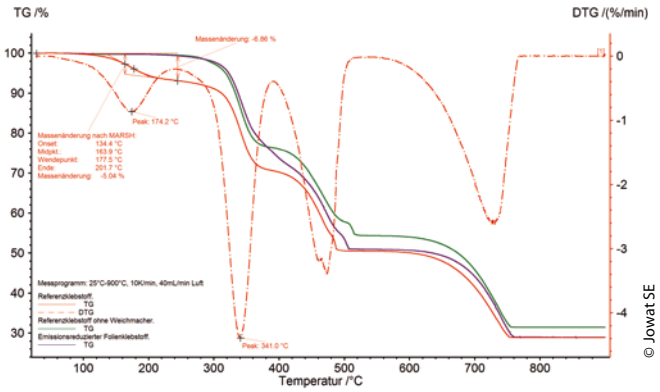


Bild 4 > Massenänderung von Weichmachern durch Verdunstung in thermogravimetrischer Analyse von Dispersionsklebstoffen

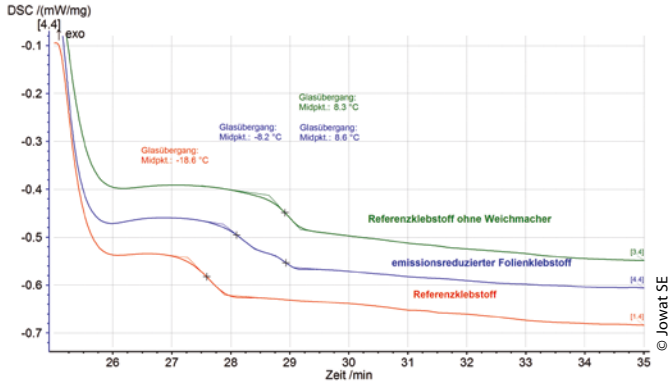


Bild 5 > Erste Aufheizphase einer Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK/DSC)

en Produktes oder den Einfluss von Änderungen bestimmter Prozessparameter in der Herstellungsweise auf das Endergebnis zu bestimmen, sind umfangreiche Reihenversuche notwendig.
Die statistische Versuchsplanung (auch DoE = Design of Experiments genannt) ermöglicht es, mit einem geringen Aufwand an Zeit / Anzahl an Versuchen (und damit Kosten) die gewünschten Endprodukte bzw. deren Eigenschaften zu erreichen. Eine gezielte und strukturierte Versuchsplanung ist äußerst hilfreich und wirkungsvoll, um zu reproduzierbaren Ergebnissen zu gelangen /7/.
Ebenfalls ist es möglich, bestimmte Komponenten anteilig in der Formulierung zu verändern und weitere Optimierungen zu erreichen und dabei zeitgleich – ohne zusätzliche praktische Versuche – den Einfluss auf die wesentlichen Eigenschaften eines Klebstoffes wie Viskosität, pH-Wert, Dichte, Kohäsion und Adhäsion zu ermitteln. Es lassen sich direkt Einflüsse auf das klebtechnische Eigenschaftsprofil ableiten. Insbesondere bei Mischungen liegen häufig keine linearen Beziehungen vor – hierbei unterstützt die 2D- und 3D-Visualisierung entsprechender Programme *(Bild 3)*.
Mit modernen Analyseverfahren lassen sich VOC-Emittenten leicht identifizieren. Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) kann als Unterstützung herangezogen werden, um Komponenten und Formulierungen auf flüchtige Bestandteile oder Zersetzungsprodukte durch Alterung zu untersuchen. Es lassen sich so schnell flüchtige Bestandteile und ihre Massenanteile erkennen und Rückschlüsse auf das Emissionsvermögen der Formulierung ziehen *(Bild 4)*. Bewertet werden sollte das Spektrum entsprechend dem AgBB und seiner Referenzsubstanzen, also der Temperaturbereich bis 369 °C (Siedepunkt C22 Alkan; Docosan). Dieses ersetzt natürlich keine Kammermessung – hilft aber bei der Identifizierung und Optimierung emissionsarmer Produkte.
Die mechanischen Eigenschaften von Polymeren verändern sich stark mit der jeweiligen Umgebungstemperatur. Dies ist ein nicht unwesentlicher Aspekt bei der Klebstoffentwicklung und Abschätzung der späteren kohäsiven Eigenschaften im Verbundelement. Bei der thermomechanischen Analyse erfolgt durch die Erwärmung eine moderate Abnahme der Kohäsion, die sich bei Erreichen des Glasübergangspunktes (Tg-Wertes) signifikant verändert. Die Messung dieser Phasenübergänge erfolgt meist mittels der sogenannten Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK oder DSC) /8/.
Diese Daten helfen bei einer ersten Abschätzung des klebtechnischen Eigenschaftsprofiles eines Klebstoffes. Es zeigt sich, dass Referenzformulierungen ohne Weichmacher (grüne Kurve) harte, bisweilen spröde Filme bilden und diese durch höhere Glasübergangstemperaturen charakterisiert sind. Weichmacherhaltige Formulierungen (rote Kurve) bilden den Gegenpol und zeigen deutlich niedrigere Tg-Werte *(Bild 5)*. Im Vergleich zu weichmacherhaltigen Formulierungen weisen Klebstoffe auf Basis innerlich weichgemachter Dispersionen einen deutlich höheren Wärmestand und als 2-Komponenten-System zudem eine

Infobox

Parameters of Plasma Treatment

Die Filmbildung bei wässrigen Dispersionsklebstoffen ist ein komplexer Vorgang. Im Rahmen der Verdunstung der wässrigen Phase eines Dispersionsklebstoffes rücken die Dispersionsteilchen immer näher zusammen, bis ein kritischer Abstand unterschritten wird und die Teilchen bei Kontakt aneinander haften. Das restliche Wasser verdunstet weiter und die zuvor kugelförmigen Partikel verformen sich zu einer bienenwaben-ähnlichen Struktur (Prismenstruktur). Durch Interdiffusion der Polymerteilchen entsteht dann ein einheitlicher, homogener fester Klebstofffilm - für den Filmbildungsprozess bei formulierten Dispersionsklebstoffen sind daher folgende Einflussgrößen relevant:

- Umgebungstemperatur, Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) der Formulierung, Wasseraufnahmepotenzial der jeweiligen Substrate, Umgebungsluftfeuchtigkeit, Verdunstungsgeschwindigkeit.

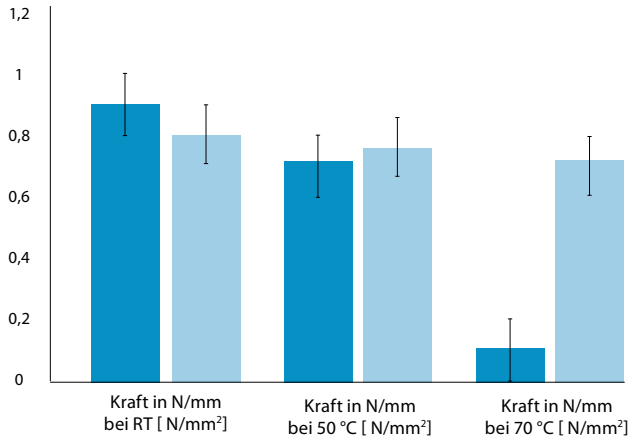


Bild 6 > Vergleich der Schälfestigkeiten bei verschiedenen Temperaturen

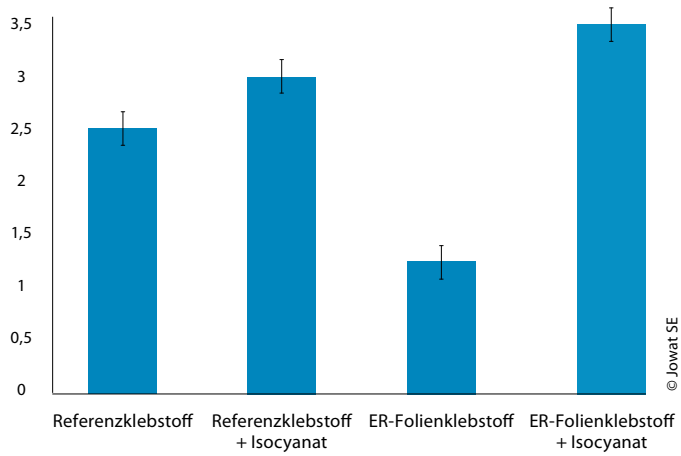


Bild 7 > Vergleich der Kohäsion mittels des Spannungs-Dehnungs-diagrammes an getrockneten Dispersionsfilmen

wesentlich höhere Adhäsion auf. Einmal mehr kann bestätigt werden, dass äußere Weichmacher bei höheren Temperaturen verstärkt zur Migration neigen und durch Effekte in der Grenzfläche die Adhäsion negativ beeinflussen können. Es konnte ebenfalls festgestellt werden, dass der Zusatz von Isocyanaten, hauptsächlich aus der Gruppe der aliphatischen HDI-Präpolymere, eine deutliche Erhöhung bei den Festigkeiten bringt. Untersuchungen belegen hier einen merklichen Zuwachs und Festigkeitsaufbau gegenüber herkömmlichen Klebstoffen. Entsprechend übertreffen diese neuen Produkte in mehreren Punkten das klebtechnische Eigenschaftsprofil herkömmlicher Systeme erheblich *(Bilder 6 und 7)*.

Kombiniert man also heute die klassischen Anforderungskriterien mit den gegebenen Parametern der VOC-Reduktion, lässt sich schnell und einfach ein Versuchsraum definieren. Das Optimum für VOC-arme, aber gleichzeitig leistungsstarke Dispersionsklebstoffe kann so zielsicher bestimmt werden. Durch optionale Anpassungen an Kundenprozesse oder an mögliche Marktbedürfnisse entstehen emissionsarme Dispersionsklebstoffe, sowohl für die ein- als auch zweikomponentige Verarbeitung.

Emissionsreduzierte Dispersionsklebstoffe überzeugen nicht nur in der Prüfkammer bei der Messung von VOC-Emissionen. Die hohe Anfangsfestigkeit dieser Klebstoffe erlaubt auch die Klebung vergleichsweise dicker und spannungsreicher Beschichtungsmaterialien, wie sie häufig im Bereich der Fußbodenindustrie eingesetzt werden. Die vorhandenen Vorspannungen in der Folie werden durch den Klebstoff während des Fügens aufgefangen und kompensiert und führen zu einer fehlerfreien Klebung. Des Weiteren reduziert der hohe Festkörpergehalt dieser Klebstoffe signifikant das Aufquellen von Faserwerkstoffen (geringere Spanquellung).

Fazit

Durch den Einsatz emissionsarmer Klebstoffe kann die Holz- und Möbelindustrie einen Beitrag zur Nachhaltigkeit, Umweltverträglichkeit und Zukunftsfähigkeit ihrer Produkte bewirken und entsprechend positiv gerüstet in die Zukunft blicken. //

Literaturhinweise

/ 1 / Umweltbundesamt (2016) http://www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/kommissionen-arbeitsgruppen/ausschuss-fuer-innenraumrichtwerte-vormals-ad-hoc (Zugriff: 21.03.2016)

/ 2 / Umweltbundesamt (2016) http://www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/umwelteinfluesse-auf-den-menschen/chemische-stoffe/weichmacher (Zugriff: 22.03.2016)

/ 3 / N. N. (2012) PVC-Bodenbeläge: Bodenlos, Öko-Test Januar 2012, http://www.oekotest.de/cgi/index.cgi?artnr=99122&bernr=01 (Zugriff: 21.03.2016)

/ 4 / 1999/815/EG: Entscheidung der Kommission vom 7. Dezember 1999, Amtsblatt Nr. L 315 vom 09/12/1999 S. 0046 - 0049, http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31999D0815:DE:HTML (Zugriff: 22.03.2016)

/ 5 / Krieger, Reinheimer, Petri (2013). Zwei VOC Betrachtungsweisen. In: Farbe und Lack 07/2013, S. 20-24.

/ 6 / Müller, Bodo, Rath, Walter (2009). Formulierung von Kleb und Dichtstoffen. Hannover, Vincentz Network, S. 70-80 und S. 293-297.

/ 7 / Klein, Bernhard (2004). Versuchsplanung – DoE. Oldenbourg Wissenschaftsverlag.

/ 8 / Nanetti, Paolo (2012). Lackrohstoffkunde. Hannover, Vincentz Network, S. 135-141.

Die Autoren

Christoph Funke
(christoph.funke@jowat.de) leitet bei Jowat SE in Detmold die Forschungs- und Entwicklungsabteilung Dispersionsklebstoffe für den Holz- und Möbelbereich.

Dipl-Ing. (BA) Ingo Horsthemke
(ingo.horsthemke@jowat.de) ist hier als Produktmanager Holz | Möbel | Bau tätig.