

Emissionsverhalten von reaktiven Polyurethan-Schmelzklebstoffen

E. Cuno, B. Brandt, H. Assenmacher-Maiworm, K.-E. Buchwald, J.-U. Hahn, T. Hensel

Zusammenfassung Reaktive Polyurethan-Schmelzklebstoffe werden in großem Umfang in Industrie und Handwerk eingesetzt. Hierbei können Isocyanate wie Diphenylmethandiisocyanat (MDI) freigesetzt werden. Diese Stoffe können Asthma auslösen und MDI steht im Verdacht, Krebs zu erzeugen. Für eine emissionsarme Anwendung wurden verschiedene Klebstoffe entwickelt. Je nach Verarbeitung variieren die Einsatzmengen vom Tonnen- bis in den Grammbereich, die technischen Schutzmaßnahmen sind betriebsspezifisch ausgestaltet. Daher stellte sich die Frage nach einer validen und reproduzierbaren Prüfung des klebstoffspezifischen Emissionsverhaltens. In einer speziell entwickelten Prüfapparatur wurden 35 Klebstoffe verschiedener Hersteller untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der Gehalt an monomeren Isocyanaten und die Verarbeitungstemperatur entscheidenden Einfluss auf die Emission haben. Niedrigtemperatur- und Standardklebstoffe unterscheiden sich bei gleichem Isocyanatgehalt etwa um den Faktor 10 in ihren Emissionen. Noch niedrigere Emissionen zeigen kennzeichnungsfreie Schmelzklebstoffe. Bisher fehlte eine Möglichkeit, die besonders emissionsarmen Produkte valide auszuwählen. Die Untersuchungen ermöglichen eine klare Kategorisierung der verschiedenen Klebstoffsysteme in Bezug auf ihr Emissionsverhalten. Für die Branche Buchbinderei besteht jetzt die Möglichkeit, das Zertifikat „DGUV Test emissionsgeprüft“ für emissionsarme reaktive PUR-Schmelzklebstoffe zu erhalten.

1 Einleitung

Reaktive Polyurethan(PUR)-Schmelzklebstoffe finden aufgrund ihrer positiven anwendungstechnischen Eigenschaften breite Anwendung in Buchbindereien, in der Holz- und Textilindustrie sowie bei der Automobilherstellung. Die Klebstoffe auf der Basis von Diphenylmethandiisocyanat (MDI) ermöglichen eine elastische Klebung mit hoher Festigkeit und langer Haltbarkeit. Sie werden im Allgemeinen in einem Vorschmelzgerät verflüssigt und in einer Auftragsanlage appliziert. Anschließend werden die zu verklebenden Teile oder Materialien gefügt und nachbearbeitet. Eine Expositionsbeschreibung für Arbeitsverfahren nach dem Stand der Technik ist in der DGUV Information 213-715 (bisher BGI/GUV-I 790-015) [1] veröffentlicht. Aufgrund wachsender Anforderungen an den Gesundheitsschutz und veränderter technischer Anwendungen haben

Dr. rer. nat. Ehler Cuno, Dr. rer. nat. Thomas Hensel,
Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro Medien-
erzeugnisse, Wiesbaden.
Dr. rer. nat. Bernhard Brandt,
Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische
Industrie, Hamburg.
Heinz Assenmacher-Maiworm, Karl-Ernst Buchwald,
Dr. rer. nat. Jens-Uwe Hahn,
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Emission behaviour of reactive polyurethane hotmelt adhesives

Abstract Reactive polyurethane (PU) hotmelt adhesives are used on a large scale in industry and craft businesses. Isocyanates like methylene diphenyl diisocyanate (MDI) can be released in the process. These substances can trigger asthma and MDI is suspected of causing cancer. For low-emission application, a variety of adhesives have been developed. Depending on the processing method, the quantities used can range from tonnes to grams, with the technical protective measures being adapted to the specific conditions on site. The question therefore arises as to ways of validly and reproducibly testing an adhesive's specific emission behaviour. In a specially developed test apparatus, 35 adhesives from different manufacturers were investigated. It was shown that the content of monomeric isocyanates and the processing temperature have a decisive effect on emissions. With the same isocyanate content, low-temperature and standard adhesives can differ by roughly a factor of 10 in their emissions. Even lower emissions are shown by hotmelt adhesives not subject to compulsory labelling. Until now, there has been no validated way of selecting extra-low-emission products. The investigations permit a clear categorisation of the various adhesives systems in terms of their emission behaviour. For the bookbinding sector, it is now possible to obtain a „DGUV emission-tested“ certificate for low-emission reactive PU hotmelt adhesives.

die Hersteller in den letzten Jahren verschiedene neue Klebstoffe mit unterschiedlichen Gehalten an monomeren Isocyanaten, verschiedenen MDI-Isomergemischen und für unterschiedliche Verarbeitungstemperaturen entwickelt. Dabei spielen neben den „Standardklebstoffen“ (< 4 % monomeres MDI, Verarbeitung bei ca. 130 °C) zunehmend „Kennzeichnungsfreie Klebstoffe“ (< 0,1 % monomeres MDI, Verarbeitung bei ca. 130 °C) und „Niedrigtemperaturklebstoffe“ (< 4 % monomeres MDI, Verarbeitung bei ca. 100 °C) eine Rolle.

Die Vor- und Nachteile der verschiedenen Klebstoffsysteme hinsichtlich des Emissionsverhaltens und damit auch des Gesundheitsschutzes konnten aufgrund zu vieler Einflussparameter auch aus der Umgebung bei Praxismessungen nicht ausreichend beurteilt werden.

Daher hat das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) gemeinsam mit der Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro Medien-erzeugnisse (BG ETEM) und der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI) sowie in Zusammenarbeit mit interessierten Klebstoffherstellern in den Jahren 2010 bis 2015 ein Forschungsprojekt mit folgenden Zielen durchgeführt:

- Entwicklung eines standardisierten Prüfverfahrens zur Bewertung des Emissionsverhalten von reaktiven PUR-Klebstoffen,
- Festlegung valider und reproduzierbarer Prüfkriterien zur Prüfung von Klebstoffen,
- Untersuchung verschiedener Klebstoffe,

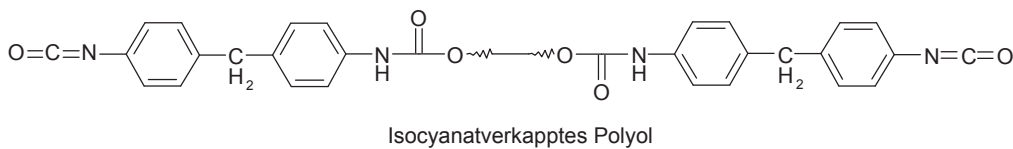


Bild 1. Prepolymer (Isocyanatverkapptes Polyol mit einem NCO-/OH-Verhältnis von 1,5 bis 2,0).

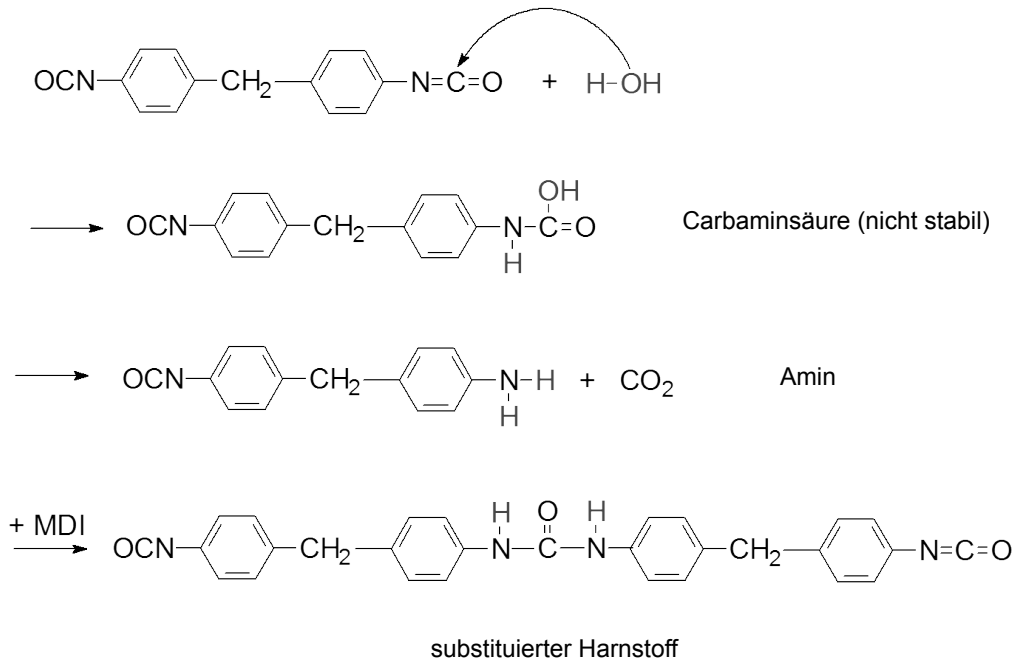
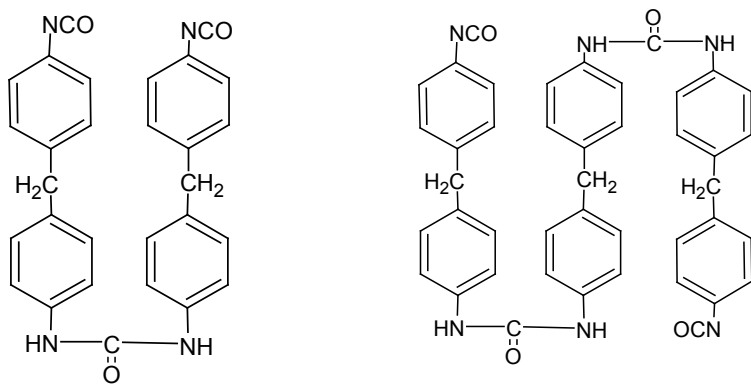
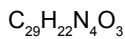


Bild 2. Reaktion zweier 4,4'-MDI-Moleküle mit Wasser.



4,4'-MDI-Harnstoff-Dimer



4,4'-MDI-Harnstoff-Trimer

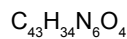


Bild 3. Massenspektroskopisch nachgewiesene substituierte Harnstoffe des 4,4'-MDI.

- Überarbeitung der Schutzmaßnahmenkonzeption in der DGUV Information 213-715.

2 PUR-Schmelzklebstoffe

Bei reaktiven PUR-Schmelzklebstoffen handelt es sich um klassische feuchtigkeitsvernetzende Systeme auf der Basis von Prepolymeren, die neben Urethanbindungen noch reaktionsfähige Isocyanatgruppen enthalten. Die in reaktiven PUR-Hotmelts überwiegend eingesetzten Isocyanate sind mit Polyolen vorvernetzte Prepolymere. Je nach Klebstoffsystem ist der Anteil von Monomeren des MDI unterschiedlich hoch. MDI wird in Form der Homologen

4,4'-MDI oder 2,4'-MDI mit geringen Anteilen von 2,2'-MDI eingesetzt.

Zur Herstellung werden in der Regel höhermolekulare Polyole mit einem Überschuss an Isocyanaten umgesetzt [2], z. B. das 4,4'-MDI-verkappte Polyol in Bild 1.

Die reaktiven Isocyanatgruppen im Klebstoff reagieren nach der thermischen Aktivierung u. a. mit Feuchtigkeit über das entsprechende Amin zu substituierten Harnstoffen (Bild 2). Nach sechs bis 72 Stunden liegt dann ein vollständig abreagierter PUR-Kunststoff vor.

Die in Bild 3 dargestellten substituierten Harnstoffe des 4,4'-MDI konnten bei den Untersuchungen massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

Hauptbestandteile der reaktiven PUR-Schmelzklebstoffe [3] sind:

- Polyisocyanate,
- MDI, Addukte, Dimere und Trimere,

- Polyether-Polyole, Polyester-Polyole,
- Acrylate,
- Katalysatoren,
- Stabilisatoren.

Im Vergleich zu anderen Klebstoffen auf der Basis von MDI ist die Verarbeitung von reaktiven PUR-Schmelzklebstoffen aufgrund der hohen Applikationstemperatur mit einer höheren Emission von monomeren und oligomeren Isocyanaten verbunden. Bei bestimmungsgemäßer Verwendung der in der DGUV Information 213-715 beschriebenen „Guten Praxis“ wird jedoch der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) als Schichtmittelwert in der Umgebung der abgesaugten Vorschmelz- und Auftragsanlagen deutlich unterschritten [4].

Beim Beschießen des Vorschmelzgerätes, beim Rüsten und bei der Störungsbeseitigung am Auftragssystem sowie beim Herausziehen, Aufheizen, Aufbewahren, Abkühlen und Reinigen des Auftragssystems treten jedoch kurzzeitige Expositionsspitzen auf. Diese Arbeitsabläufe bedürfen besonderer Schutzmaßnahmen, um ein sicheres Arbeiten zu gewährleisten. Bei der Verwendung von emissionsarmen Klebstoffen könnten diese Schutzmaßnahmen auf die Mindestmaßnahmen beschränkt werden.

Aufgrund seiner gesundheitsgefährdenden Eigenschaften hat MDI einen sehr niedrigen Grenzwert. Neben einer Reizwirkung auf Haut und Schleimhäute kann es insbesondere eine Sensibilisierung der Atemwege und damit chronische Lungenschäden verursachen. Zudem besteht der Verdacht auf ein kanzerogenes Potenzial.

Da bei der Heißverleimung auch Oligomere des MDI emittiert werden bzw. in der Luft nach der Emission aus den Monomeren entstehen, ist gemäß der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 450 neben dem AGW für die Monomeren auch die Einhaltung des Expositionsleitwertes (ELW) von 0,018 mg NCO/m³ als Beurteilungsmaßstab für die Summe aller emittierten reaktionsfähigen Isocyanatgruppen heranzuziehen.

Um das Emissionsverhalten von reaktiven PUR-Schmelzklebstoffen sicher beurteilen zu können, wurden eine Prüfapparatur und Prüfkriterien entwickelt, die eine valide und reproduzierbare Prüfung von Klebstoffen ermöglichen.

Die Hersteller der reaktiven PUR-Schmelzklebstoffe stellten Klebstoffproben aus den Bereichen Buchbinderei, Kaschierung, Holzverarbeitung und Profilmantelung für die Untersuchungen zur Verfügung. Die Kleb-

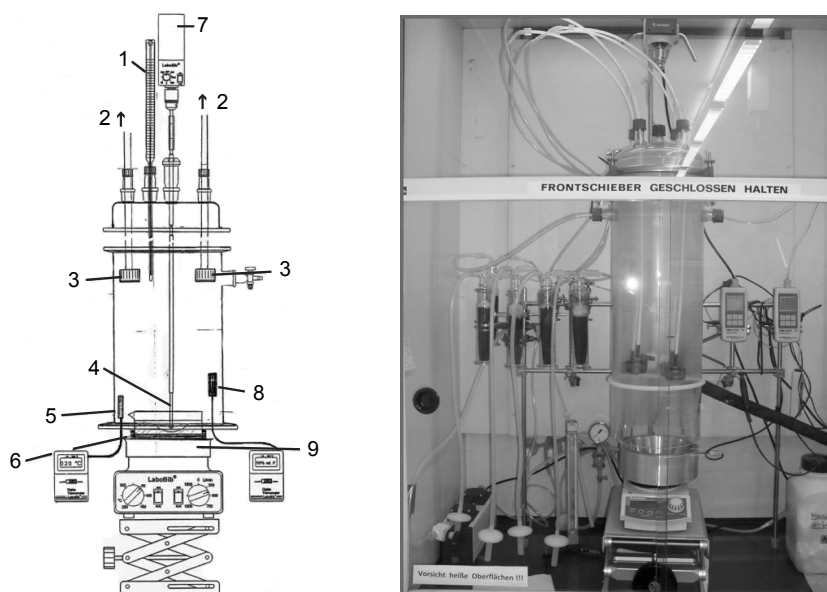


Bild 4. Entwurf der Prüfapparatur und Realisierung.

1: Thermometer, 2: zur Probenahmepumpe, 3: Probenahmesystem, 4: Rührer, 5: Thermofühler, 6: Aluminiumblock, 7: Rührmotor, 8: Feuchtigkeitssensor, 9: Heizplatte

Tabelle 1. Prüftemperaturen der verschiedenen Klebstoffe.

	Empfohlene Leimbeckentemperatur in °C	Prüftemperatur 1 in °C	Prüftemperatur 2 in °C	Prüftemperatur 3 in °C
Niedrigtemperaturklebstoffe	80 bis 105	80	100	130
Standardtemperaturklebstoffe	115 bis 130	100	130	150

stoffe sind durch folgende Eigenschaften definiert:

- einkomponentige Klebstoffe auf der Basis von MDI,
- Gehalt an monomeren Isocyanaten: < 0,1 bis 5 %,
- Verarbeitungstemperatur: 80 bis 150 °C.

3 Aufbau der Prüfapparatur

Die Prüfapparatur (Bild 4) bestand aus einem Glaszylinder von 80 cm Höhe und 20 cm Innendurchmesser, einem elektronisch geregelten Aluminiumheizblock und weiteren Zusatzeinrichtungen, die eine Variation der Parameter Temperatur, Feuchtigkeit, Luftaustauschrate sowie Anzahl der Probenahmesysteme möglich machten.

4 Durchführung der Prüfungen

Für jede Prüfung wurden vier Probenträger in der Prüfapparatur 35 cm über dem Heizblock positioniert. Dann wurden 5 g Kleber aus der Mitte eines Gebindes entnommen, genau eingewogen und in einer Aluminiumschale auf Prüftemperatur erhitzt. Die Temperatur wurde direkt in der Schmelze gemessen und über die Temperatur des Heizblocks geregelt. Während der Aufheizphase wurde mithilfe einer Membranpumpe Luft mit 14 l/min durch die Kammer gezogen.

Bei Erreichen der Prüftemperatur wurde der Kleber mit einem Magnetstab langsam gerührt und die Probenahme gestartet. Die Probenahmedauer betrug bei allen Prüfungen

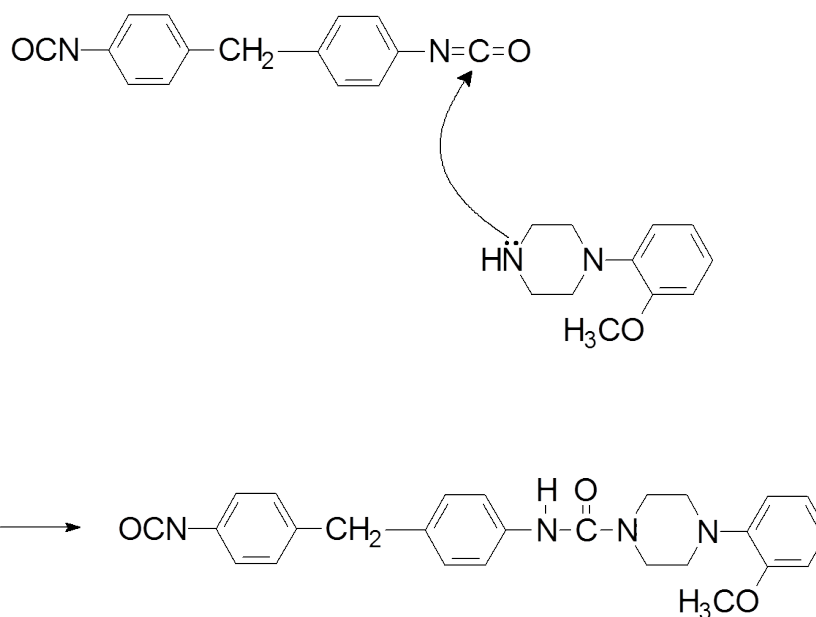


Bild 5. Reaktion des MDI mit 2MP auf dem Probenträger.

gen 30 min bei einem Volumenstrom von 3,5 l/min. Die passive Zufuhr klimatisierter Laborluft von ca. 22 °C und 50 % relativer Feuchte über einen Schlitz zwischen Heizblock und Kammer ergab die beste Reproduzierbarkeit.

Jeder Klebstoff wurde bei drei verschiedenen Temperaturen geprüft (Tabelle 1). Es wurde darauf geachtet, alle Klebstoffsysteme bei mindestens zwei vergleichbaren Prüftemperaturen zu untersuchen.

Temperatur 1 entspricht etwa der Vorschmelztemperatur, Temperatur 2 wurde nach der empfohlenen Leimbecken-

Tabelle 2. Analysenparameter High Performance Liquid Chromatography.

Säule	PerfectSil Target ODS 3, 250 x 4 mm
Detektion	FLD: Ex = 240, Em = 380, PMT = 10 UV: 245,4 nm Ref 450,80 nm
Mobile Phase	A: 315 mg = 5 mM Ammoniumformiat in 1 l H ₂ O lösen, 500 µl Ameisensäure zugeben B: Acetonitril/MeOH 80/20 %
Gradient	0 bis 6 min: 60 % B 6 bis 21 min: -> 100 % B 21 bis 25 min: 100 % B 25 min: -> 60 % B
Flussrate in ml/min	0,6
Säulentemperatur in °C	30
Injektionsvolumen in µl	12

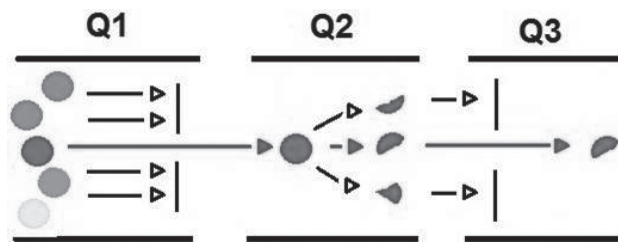


Bild 6. Schematische Darstellung der Quadrupolaufspaltung im Massenspektrometer.

Tabelle 3. Q1- und Q3-Massen von Isocyanaten der Standardlösung.

Analyt	Q1 in Da	Q3 in Da
2,4-TDI	559,3	193,1
2,6-TDI	559,3	193,1
2,2-MDI	635,3	193,1
2,4-MDI	635,3	193,1
4,4-MDI	635,3	193,1
HDI	553,3	193,1
IPDI	607,4	193,1
NDI	595,3	193,1

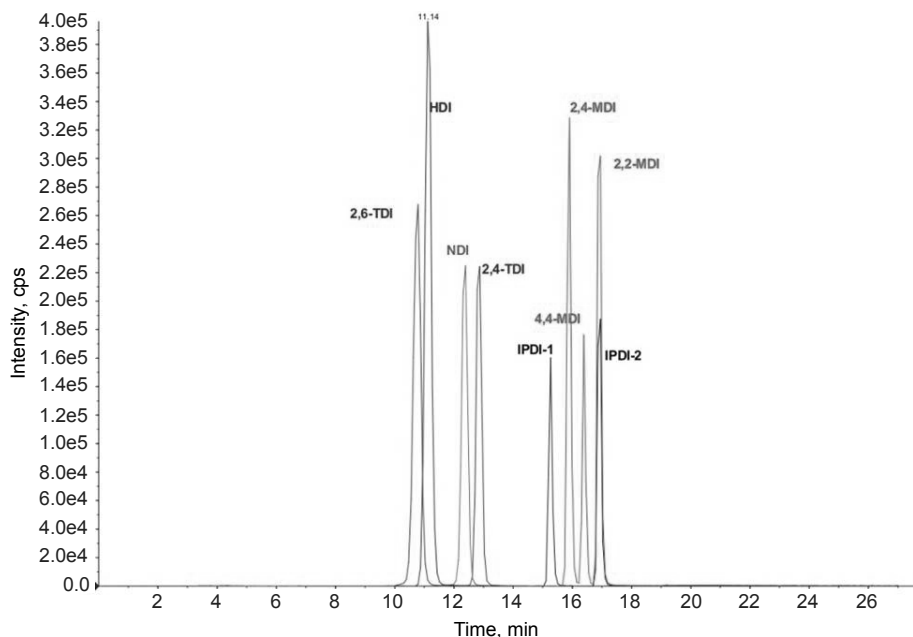


Bild 7. MRM-Chromatogramm Standardlösung.

temperatur gewählt und Temperatur 3 stellt die etwas höhere Temperatur am Spinner (kleine beheizte Walze zur Stärkenregulierung beim Kleberauftrag) dar, die auch bei der Leimbeckenreinigung häufig erreicht wird. Die Messungen bei Prüftemperatur 2 wurden dreimal wiederholt, die Messungen bei den beiden anderen Temperaturen wurden einmal durchgeführt. Zusätzlich zu den Messungen in der Prüfapparatur wurden Materialproben der Klebstoffe untersucht und die Isocyanate im Ausgangsmaterial analytisch bestimmt.

5 Analytik der Isocyanate

5.1 Luftproben

Zur Luftprobenahme wurden jeweils zwei mit 1-(2-Methoxyphenyl)piperazin (2-MP) imprägnierte Glasfaserfilter in einer GSP-Kapsel verwendet [5]. Die in der Probenahmeluft enthaltenen Isocyanate reagieren auf dem Probenträger mit dem 2-MP zu stabilen Harnstoffverbindungen (Bild 5). Durch die Überführung der reaktiven Isocyanate in eine stabile Verbindung wird eine spätere Analyse der Probenträger ermöglicht.

Nach erfolgter Probenahme wurden die Filterhalter aus der Prüfapparatur entnommen und direkt der Analyse zugeführt. Zur Vorbereitung der Analyse wurden die zu analysierenden Harnstoffverbindungen mit 3 ml Acetonitril vom Filter extrahiert und anschließend mittels High Performance Liquid Chromatography (HPLC) mit ultraviolett-spektroskopischer (UV)- und Fluoreszenz-Detektor (FLD) analysiert. Die quantitative Auswertung erfolgte anhand einer externen Kalibrierung mit dem entsprechenden Monomer. Die chromatographischen Bedingungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt [6].

Zur Bestimmung der sehr niedrigen MDI-Luftkonzentrationen sowie zur Identifizierung von Prepolymeren wurde ein LC-MS-System (API 4000QTrap) mit Elektrosprayionisation ESI+ im MRM- und Precursor-Ion-Scan-Modus eingesetzt.

Das Multiple Reaction Monitoring (MRM) erlaubt die Quantifizierung sehr niedriger Konzentrationen von monomeren Isocyanaten. Die Auswertung erfolgt anhand einer Kalibrierfunktion mit dem entsprechenden Monomer. Die zu analysierenden MDI-Ionen wurden von einem Massenfilter (Quadrupol Q1) selektiert, durch Kollision mit Stickstoffmolekülen fragmentiert (Quadrupol Q2) und ein spezifisches Fragment wurde durch einen zweiten Massenfilter (Quadrupol Q3) zum Detektor geleitet (Bild 6).

Zur Bestimmung der monomeren Isocyanate in den Luftproben wur-

Tabelle 4. Fragmentmassen (in m/z) des MDI-Harnstoff-Dimers $C_{29}H_{22}N_4O_3$.

	Molmasse in Da	Anzahl 2-MP	Derivat in Da	Derivat + H	Derivat + 2H	Derivat + 3H	Derivat + 4H
MDI-Harnstoff-Dimer	474,17	0	474,2	475,2	238,1		
		1	666,3	667,3	334,2	223,1	
		2	858,4	859,4	430,2	287,1	215,6

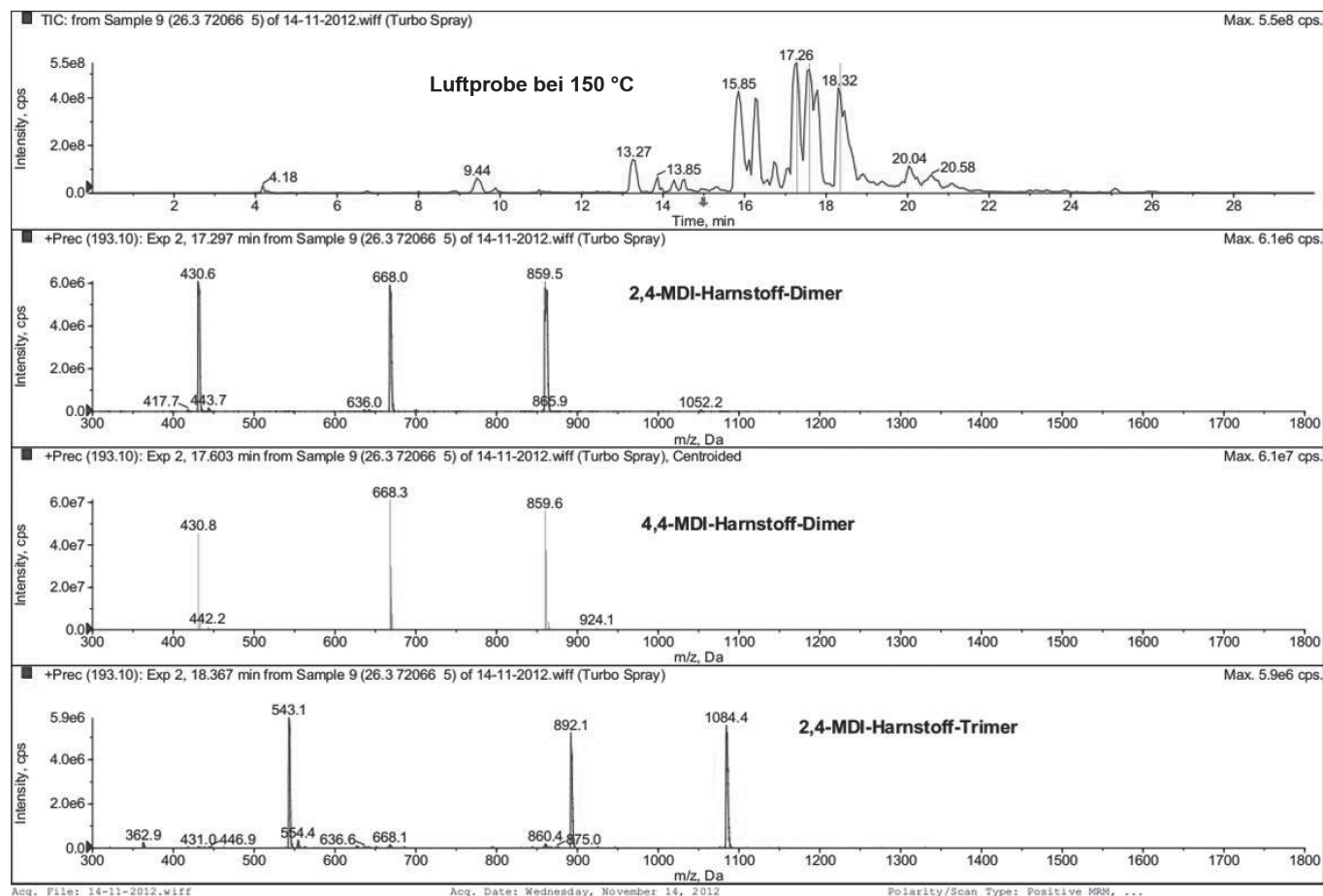


Bild 8. Chromatogramm und Fragmentmassen einer Luftprobe (150 °C).

den die in **Tabelle 5** aufgeführten Q1- und Q3-Massen der Standardlösungen verwendet.

Die hieraus resultierenden Chromatogramme lassen eine Quantifizierung selbst bei unzureichender chromatographischer Trennung zu (**Bild 7**).

Im Gegensatz zum MRM ermöglicht der Precursor Ion Scan (Prec) die Identifizierung von Prepolymeren in Luft- und Materialproben auch bei unbekannter Masse des Vorläufer-Ions. Hierzu werden Ionen eines definierten Massenbereichs in Q1 gescannt und in Q2 fragmentiert. Q3 ist auf eine feste Fragmentmasse eingestellt, sodass nur Ionen detektiert werden können, wenn die entsprechenden Vorläufer-Ionen dieses Fragment-Ions Q1 passierten.

In **Tabelle 4** sind am Beispiel des MDI-Harnstoff-Dimers $C_{29}H_{22}N_4O_3$ die Fragmentmassen der möglichen Derivate dargestellt, Q3 ist hierbei auf 193,1 Da eingestellt, das ent-

spricht der monoisotopischen Masse des einfach positiv geladenen 2-MP [7].

Aus dem Chromatogramm einer Luftprobe bei 150 °C lassen sich z. B. die Fragmentmassen von 2,4- und 4,4-MDI-Harnstoff-Dimer und -Trimer extrahieren (**Bild 8**).

5.2 Materialuntersuchungen

Parallel zu den Luftproben wurde auch die Materialprobe analysiert. Zur Bestimmung des Isocyanatgehalts wurde 1 g des Klebstoffs genau eingewogen und in 50 ml Dichlormethan im Ultraschallbad gelöst. Von dieser Lösung wurden 200 µl mit Derivatisierungsreagenz (1 mg 2-MP/ml Acetonitril) auf 5 ml aufgefüllt und filtriert. Die Analyse erfolgte analog zu den Luftproben.

Aus den Chromatogrammen einer Materialprobe und der dazugehörigen Luftprobe bei 150 °C lässt sich die Bildung

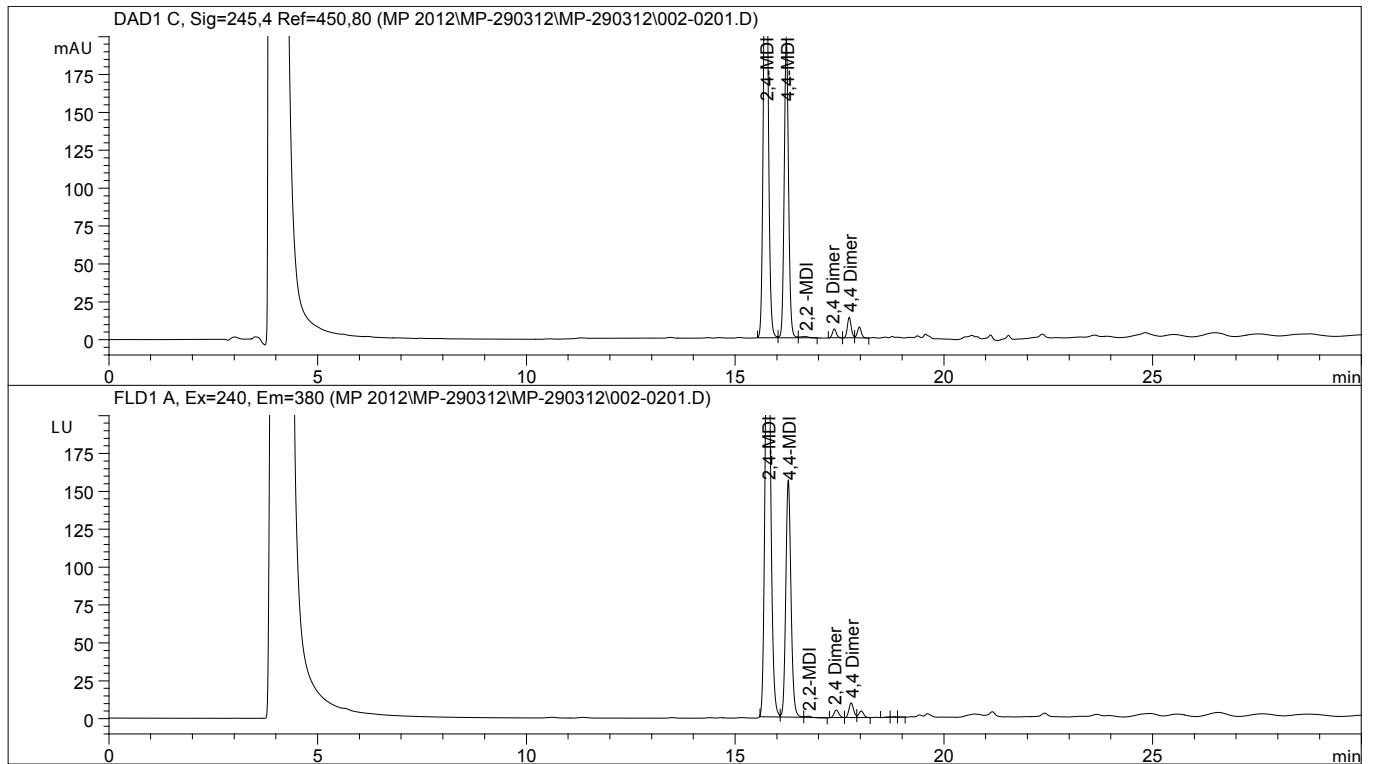


Bild 9. Chromatogramm Materialprobe.

Tabelle 5. Messdaten am Beispiel für drei Klebstoffe.

Klebstoff	Art der Messung	2,4-MDI	4,4-MDI	2,2-MDI	Summe der Dimere	Summe der Trimere	Summe ICN	Summe NCO
A	Gehalt im Klebstoff in %	0,04	< 0,02	< 0,02	0,03	< 0,02	0,07	0,02
	Luftemissionen bei 130 °C in mg/m ³	0,038	0,003	0,006	< 0,002	< 0,002	0,046	0,016
B	Gehalt im Klebstoff in %	0,06	2,08	< 0,02	0,02	< 0,02	2,16	0,72
	Luftemission bei 130 °C in mg/m ³	0,093	0,47	< 0,001	0,146	< 0,002	0,72	0,22
C	Gehalt im Klebstoff in %	2,19	0,94	< 0,02	0,12	< 0,02	3,25	1,08
	Luftemission bei 130 °C in mg/m ³	0,847	0,180	0,016	0,337	0,116	1,5	0,42

der MDI-Harnstoff-Dimere und -Trimere nach dem Erhitzen erkennen (Bilder 9 und 10).

$$\Sigma \text{NCO} = \Sigma \text{Monomere}/2,97 + \Sigma \text{Dimere}/5,64 + \Sigma \text{Trimere}/8,31 \quad (1)$$

6 Untersuchungsergebnisse

Insgesamt wurden mithilfe der Prüfapparatur 35 reaktive PUR-Schmelzklebstoffe auf ihre Emissionen von Isocyanaten untersucht. Hinsichtlich der Untersuchungstemperaturen wurde zwischen Niedrigtemperaturklebstoffen sowie Standardklebstoffen differenziert.

Für den direkten Vergleich der Emissionen wurde die bei allen Klebstoffen verwendete Untersuchungstemperatur von 130 °C herangezogen. Berücksichtigt wurden Emissionen von

- Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat,
- Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat,
- Diphenylmethan-2,2'-diisocyanat,
- Summe der Harnstoff-Dimere,
- Summe der Harnstoff-Trimere.

Aus den Emissionen der einzelnen Komponenten wurde unter Berücksichtigung des Molekulargewichtes ein Gesamt-NCO-Wert (Total Reactive Isocyanate Group Concentration, TRIG) in mg/m³ nach Gl. (1) errechnet [8].

Die wesentlichen Ergebnisse im Überblick:

- Die Emissionen steigen linear mit dem Gehalt an monomeren Isocyanaten im Klebstoff (Bild 11).
- Die Emissionen steigen exponentiell mit der Temperatur (Bild 12).
- Kennzeichnungsfreie Klebstoffe (monomere Isocyanate < 0,1 %) haben sehr niedrige Emissionen.
- Niedrigtemperaturklebstoffe haben deutlich geringere Emissionen als Standardklebstoffe.
- Oberhalb von 100 °C nehmen die Emissionen stark zu, eine Erhöhung der Verarbeitungstemperatur von 100 auf 150 °C führt zu einer mehr als zehnfachen Menge von freigesetzten Isocyanaten.

7 Diskussion

Die Untersuchungen erlauben ein klares Ranking der Klebstofftypen hinsichtlich ihres Emissionsverhaltens. Die Verarbeitung von kennzeichnungsfreien PUR-Schmelzklebstoffen ist mit sehr geringen Isocyanatemissionen verbun-

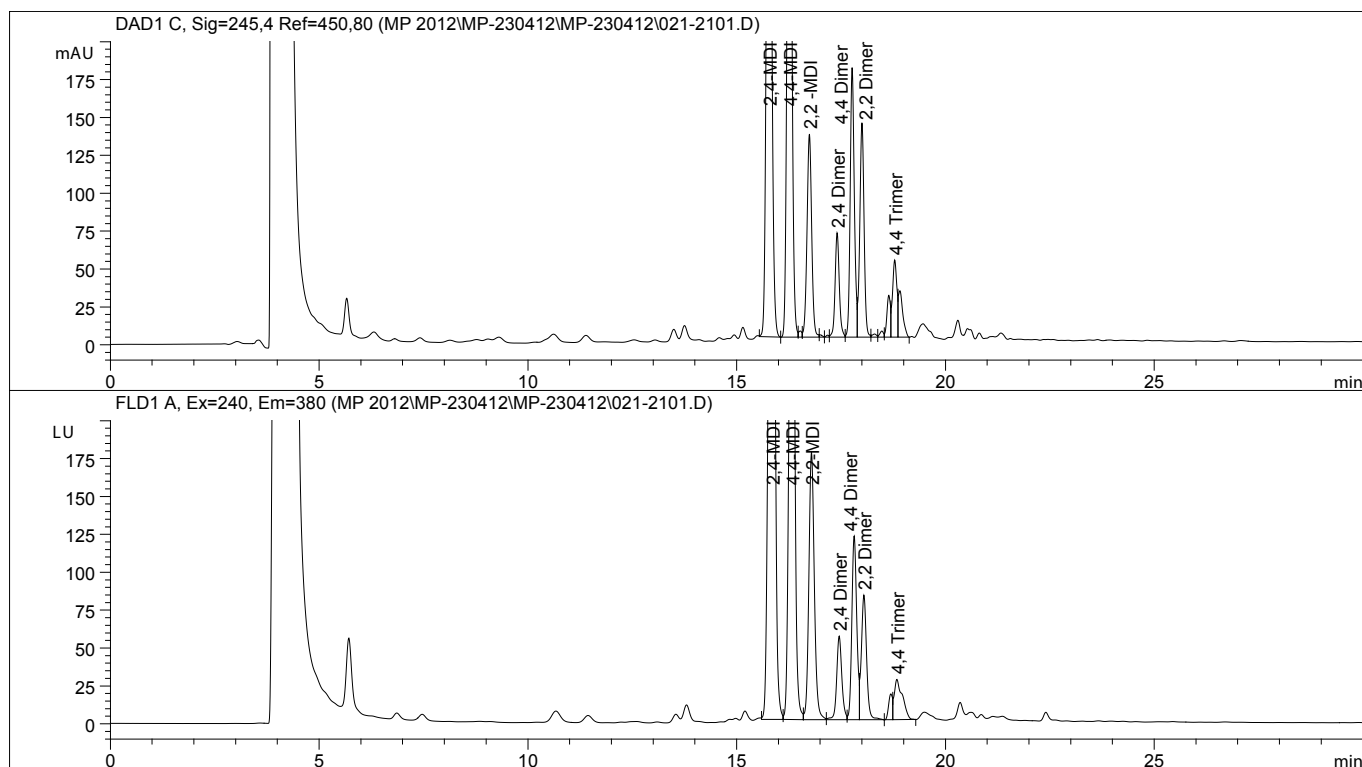


Bild 10. Chromatogramm Luftprobe (150 °C).

den. Auch sogenannte Niedrigtemperaturklebstoffe bringen aufgrund der niedrigen Verarbeitungstemperatur nur geringe Emissionen mit sich. Die Verarbeitungstemperatur ist neben dem Gehalt an monomeren Isocyanaten im Klebstoff entscheidend für die Höhe der Emissionen.

Für die Praxis ist es wichtig, dass die Hersteller der PUR-Schmelzklebstoffe den Gehalt an monomeren MDI in jedem Fall < 4 % einstellen, diesen genau angeben und im Rahmen ihrer Qualitätssicherung überprüfen, dass alle Klebstoffchargen der auf dem Sicherheitsdatenblatt angegebenen Spezifikation entsprechen.

Gleichzeitig ist es erforderlich, dass die Hersteller in den Technischen Datenblättern die empfohlene Verarbeitungstemperatur exakt angeben und die Anwender sich an die Vorgabe halten. Wichtig ist eine Differenzierung hinsichtlich der Temperaturen beim Vorschmelzen, im Leimbecken, am Spinner und ggf. für eine Verarbeitung mittels Leimdüse. Die empfohlenen Verarbeitungstemperaturen müssen die Anwendenden regelmäßig kontrollieren und strikt einhalten.

Auf der Grundlage der Studienergebnisse lassen sich für die verschiedenen Klassen von reaktiven PUR-Schmelzklebstoffen die Schutzmaßnahmenpakete, wie sie in der DGUV Information 213-715 festgelegt sind, begründen und weiter verfeinern. Aus Sicht des Gesundheitsschutzes und des

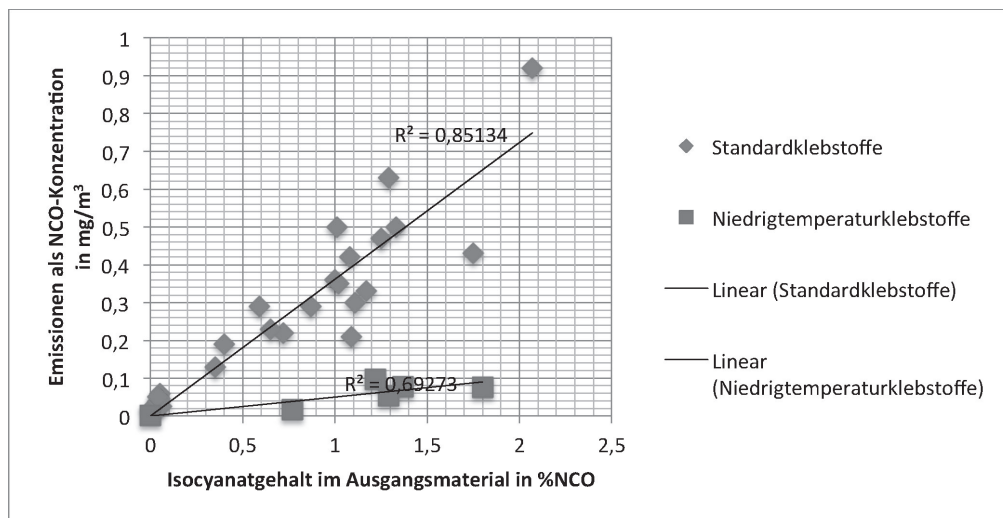


Bild 11. Emissionen in Abhängigkeit vom Monomergehalt im Klebstoff.

Gefahrstoffrechtes sind zunächst sowohl Standardklebstoffe als auch Niedrigtemperaturklebstoffe und kennzeichnungsfreie Klebstoffe einsetzbar.

- Kennzeichnungsfreie Klebstoffe

Am sichersten und mit dem geringsten Aufwand sind kennzeichnungsfreie Klebstoffe in der betrieblichen Praxis handhabbar. Aufgrund des niedrigen MDI-Gehaltes sind sie nicht kennzeichnungspflichtig und unterliegen damit nur den Mindestanforderungen beim Umgang mit Chemikalien.

- Niedrigtemperaturklebstoffe

Die Verwendung dieser auch aus energetischer Sicht sehr interessanten Klebstoffe ist ebenfalls bei bestimmungsgemäßer Verwendung ähnlich emissionsarm und sicher,

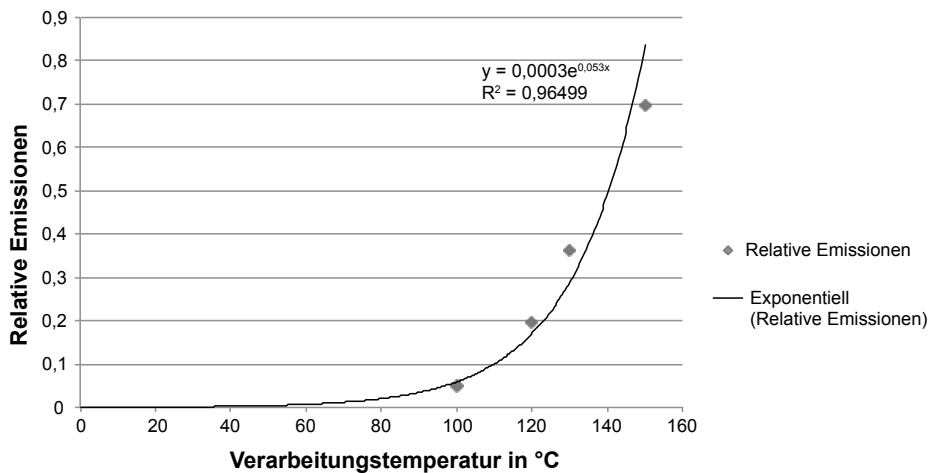


Bild 12. Emissionen in Abhängigkeit von der Temperatur.

erfordert jedoch aufgrund ihrer Kennzeichnung einen etwas höheren Aufwand.

- Standardklebstoffe

Auch Standardklebstoffe können trotz der deutlich höheren MDI-Emissionen, allerdings mit höherem Aufwand, sicher gehandhabt werden. Hierbei müssen jedoch alle Schutzmaßnahmen entsprechend der DGUV Information 213-715 in vollem Umfang erfüllt werden.

Die grundsätzlichen Erkenntnisse zum Emissionsverhalten von PUR-Klebstoffen gelten für alle Anwendungsbereiche wie z. B. Automotive-Bereich, Buchbinderei, Lederverarbeitung oder Schuh- und Folienherstellung.

Die Ergebnisse des Forschungsprojektes ermöglichen es, den Stand der Technik besser zu beschreiben und die Frage nach den Möglichkeiten einer Substitution nach Gefahrstoffverordnung besser beantworten zu können.

Die Ergebnisse werden bei der Beschreibung der Schutzmaßnahmen in den Empfehlungen Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger „Verwendung von reaktiven

PUR-Schmelzklebstoffen bei der Verarbeitung von Holz, Papier und Leder“ (DGUV Information 213-715) berücksichtigt.

Darüber hinaus bietet die Prüf- und Zertifizierungsstelle Druck und Papierverarbeitung eine Prüfung von reaktiven PUR-Schmelzklebstoffen für den Bereich Buchbinderei an, um das Zertifikat „DGUV Test emissionsgeprüft“ zu erhalten. Dabei können grundsätzlich alle kennzeichnungsfreien Klebstoffe und alle Niedrigtemperaturklebstoffen geprüft werden.

Danksagung

Den Herstellern der Klebstoffe gilt unser besonderer Dank für die Bereitstellung der Klebstoffgebinde sowie für zahlreiche wichtige Anregungen und konstruktive Diskussionen. An dem Projekt beteiligt waren: DURAL GmbH, Ettlingen, Eluid Adhesive GmbH, Verden, Forbo Adhesives Deutschland GmbH, Pirmasens, Henkel AG & Co. KgaA, Düsseldorf, H. B. Fuller Austria Produktions GesmbH, Wels, Österreich, Jowat SE, Detmold, Kleiberit – KLEBCHEMIE M. G. Becker GmbH & Co. KG, Weingarten, Planatol Wetzlar GmbH, Rohrdorf, Sika Automotive GmbH, Hamburg.

Literatur

- [1] DGUV Information 213-715: Verwendung von reaktiven PUR-Schmelzklebstoffen bei der Verarbeitung von Holz, Papier und Leder (bisher BGI/GUV-I 790-015). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Berlin 2012.
- [2] *Habenicht, G.*: Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen (VDI-Buch). 6. Aufl. S. 39 ff. Heidelberg: Springer 2008.
- [3] *Müller, B.; Rath, W.*: Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen. Hannover: Vincentz Network 2004.
- [4] *Wirts, M.; Lüschen, R.; Lorenz, W.; Marutzky, R.*: Isocyanat-emissionen bei der Verarbeitung von Polyurethanklebstoffen. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 61 (2001) Nr. 5, S. 181-186.
- [5] ISO 16702: Workplace air quality – Determination of total organic isocyanate groups in air using 1-(2-methoxyphenyl)-piperazine and liquid chromatography. Berlin: Beuth 2007.
- [6] *Boutin, M.; Dufresne, A.; Ostiguy, C.; Lesage, J.*: Determination of airborne isocyanates generated during the thermal degradation of car paint in body repair shops. Ann. Occup. Hyg. 50 (2006) Nr. 4, S. 385-393.
- [7] *Gagne, S.; Cloutier, Y.*: Identification of methylene diphenyl diisocyanate thermal degradation products in a generation chamber by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. J. Occup. Environ. Hyg. (2015) Sept. 4, S. 1-23.
- [8] *Brandt, R.; Assenmacher-Maiworm, H.; Hahn, J.-U.*: Messung und Beurteilung von Isocyanaten an Arbeitsplätzen unter Beachtung der TRGS 430. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 73 (2013) Nr. 5, S. 209-218.