

1. Workshop am 28. November 2006

im Zentrum für Umweltkommunikation

der deutschen Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück

Thema: „*Fogging-Luftschadstoffe in
Innenräumen
und deren Vermeidung*“

Emissionsminderungs-Additive für Kunststoffe

Helmut G. Schrader

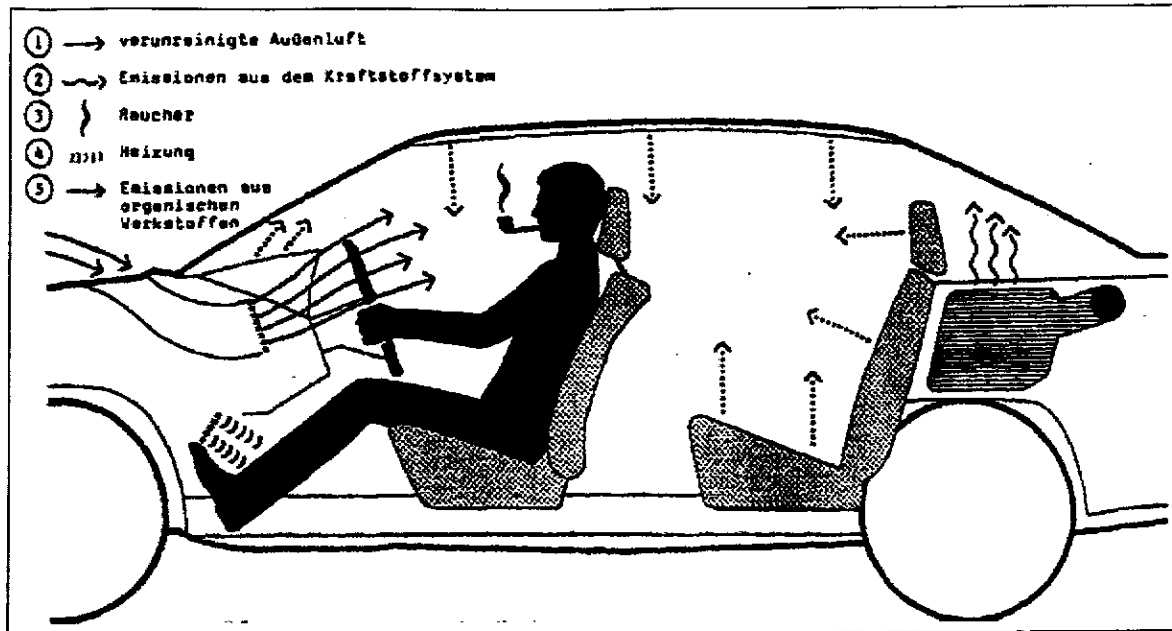
Gliederung:

Teil I

- **Einleitung**
- **Emissionsquellen**
- **Messmethoden und Grenzwerte**

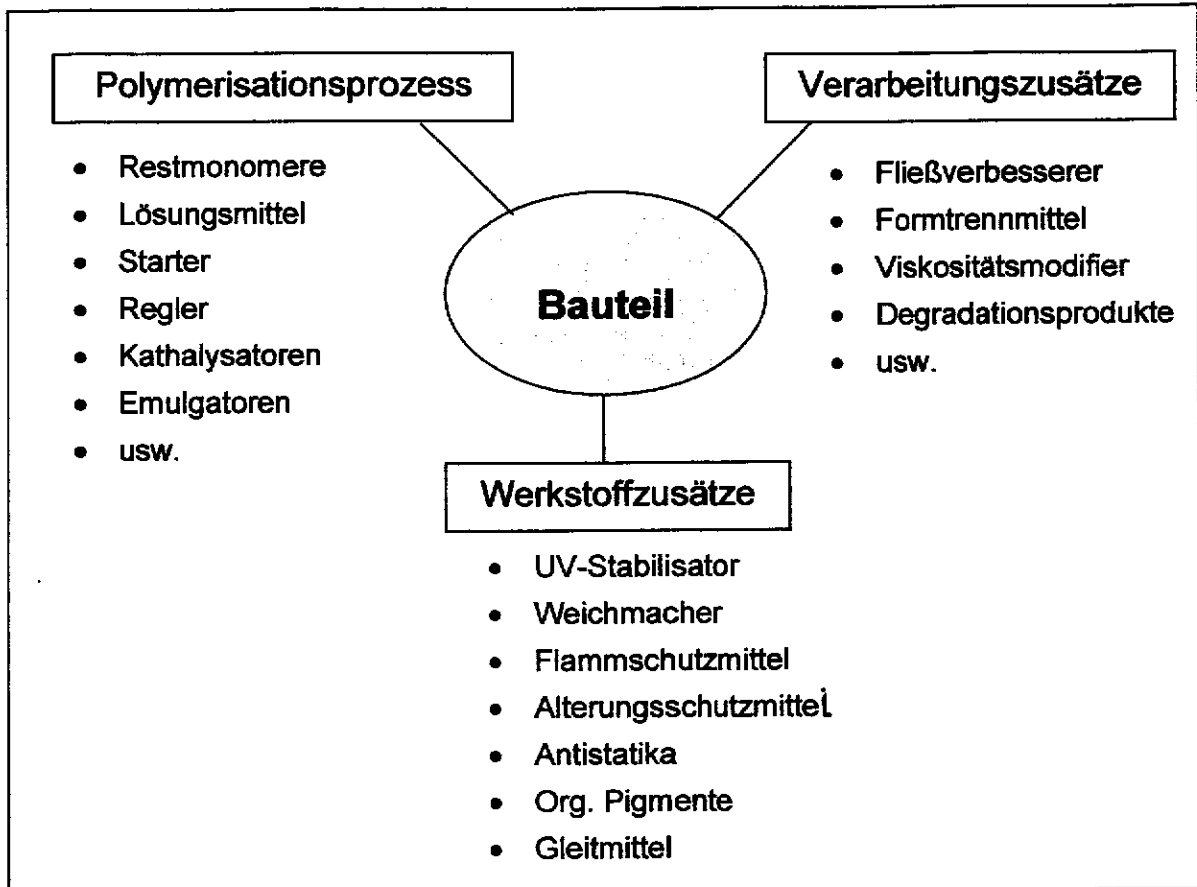
Teil II

- **Additiv-Entwicklung**
- **Schleppmittel-Additiv**
 - **Funktionsprinzip**
 - **Prozessanforderungen**
 - **Praxisbeispiele**
- **Zusammenfassung und Ausblick**

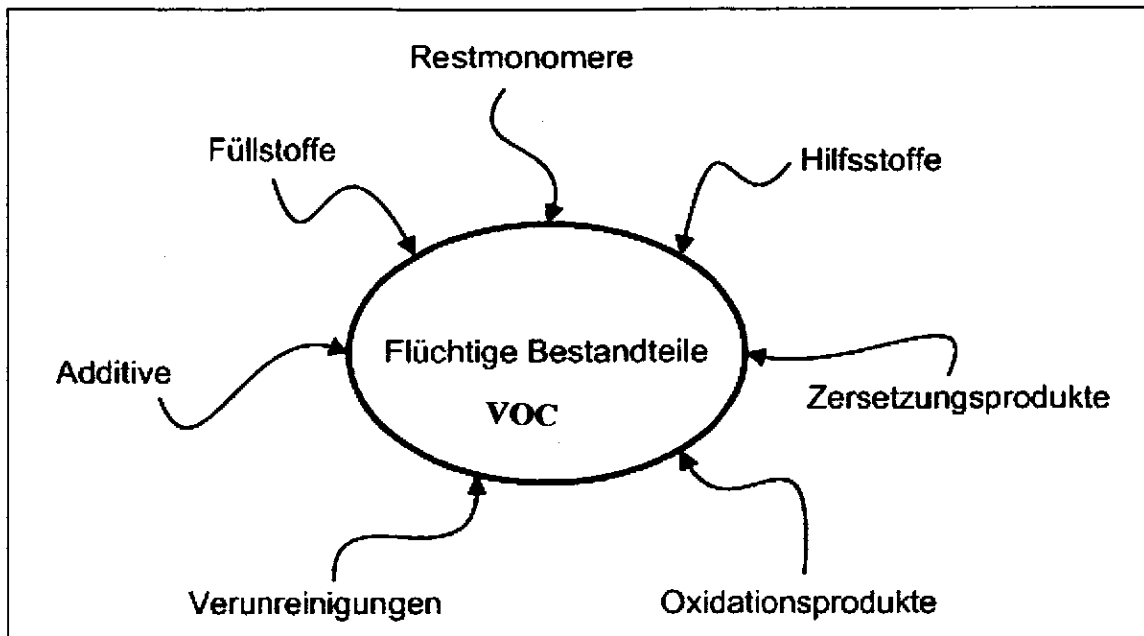


► **Mögliche Ursachen für die Verunreinigung der Innenraumluft:**

1. verunreinigte Außenluft
2. Emissionen aus dem Kraftstoffsystem
3. Raucher
4. Heizung/Lüftung
- 5. Emissionen aus organischen Werkstoffen**



- **Emissionsverursachende Materialzusätze**
bei der
Herstellung von Kunststoffprodukten



► **Abb.: Kategorien flüchtiger Bestandteile**

Je nach Polymer kommen die unterschiedlichsten flüchtigen Bestandteile (Emissionen) in Frage, deren Zusammensetzung mittels Thermodesorptionsmethode (VDA 278) oder mittels GC-MS (VDA 277) ermittelt werden.

► **Abb : Einteilung flüchtiger Verbindungen**

	Leitflüchter (VVOC)	Mittelflüchter (VOC)	Schwerflüchter (SVOC)
Siedepunkts- bereich	< 0°C und von 50 – 100°C	50 – 100°C	Bis 260°C – 500°C
flüchtige Verbindungen	Lösemittel Treibmittel	Lösemittel Restmonomere, Additive, Verfahrenshilfs- mittel	Biozide Weichmacher

Temperaturschwellen [°C]	flüchtige Verbindungen	besondere Auswirkungen
< 40	bis etwa C₁₃	relevant für CARB Gesetz, Gerüche Neuwagen
< 60...90	bis etwa C₂₀	Fahrzeuginnenraum- emissionen
<120	ab etwa C₁₆ bis etwa C₆₃	Fogging

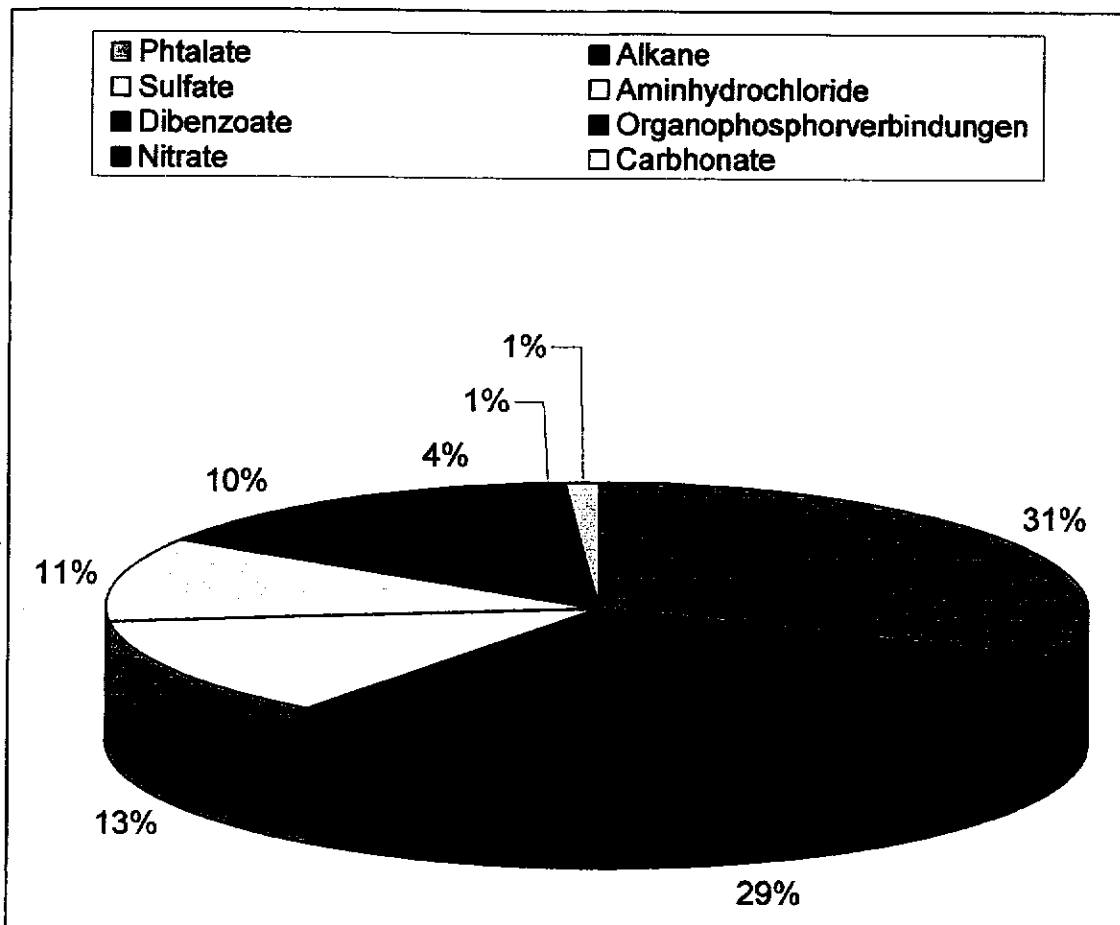
► **Abb. : Kunststoffe für Kfz-Innenanwendungen;**

Kunststoff	Anteil (1)	Wichtigste Emissionen (2)
PP	20%	Restmonomere, diverse Kohlenwasserstoffe
PU	18%	Aminkatalysatoren, diverse Stabilisatoren, Verunreinigungen
ABS	12%	Restmonomere (Acrylnitril, Ethylbenzol, Styrol)
PVC	9%	Weichmacher, Stabilisatoren
PC und Blends	9%	Restmonomere (je nach Blend)
PE	6%	Restmonomere, diverse Kohlenwasserstoffe
Technische Polymere		
(POM, PBT, etc)	15%	POM: Formaldehyd
Sonstige	12%	(3)

Quellen: (1) VKE 1998 (gesamter Kunststoffverbrauch für Kfz-Innenanwendungen in West-Europa, 1998: ca. 1,2 Mio. Tonnen)

(2) diverse Quellen

(3) häufige Verbindungsklassen sind: Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Aldehyde und Ketone, Tricarbonylsäureester und Fettsäuren, Stickstoffhaltige Amine



► **Häufigkeitsvorkommen von Emissionsverursachende Einzelsubstanzen in Foggingniederschlägen**

(Ermittlung mit Hilfe der Thermodesorptionsmethode nach VDA 278)

► Marktanforderung und Technologiefortschritt

Emissionen im Kfz-Innenraum

Entwicklung von Testverfahren

Die Problempunkte waren:

- **Beläge auf den Frontscheiben (Fogging/1985)**
- **Unangenehme Gerüche (Neuwagengeruch/1990)**
- **Gesamtkohlenstoffemissionen (TVOC`s/1992)**
- **Emissionspotential an Formaldehyd (1992)**

Werkstofftechnik

Marke	Prüfmethode	Zusatzkriterien
Audi	<ul style="list-style-type: none"> • PV 3341 • Prüfung: 5 h, 120°C • SMC Prüfstäbe • Grenzwert: 100 µg/g 	<ul style="list-style-type: none"> • Geruch • Fogging • Styrol • Toxizität
VW	<ul style="list-style-type: none"> • PV 3341 • Prüfung: 5 h, 120°C • Grenzwert: 50 µg/g • Zerkleinerte SMC Prüfkörper 	<ul style="list-style-type: none"> • Geruch • Fogging
BMW	<ul style="list-style-type: none"> • Carb 95 • Prüfung: 24 h, 18.5°C → 40.3°C • Berücksichtigung der Einbausituation (Kaschierung, Lack etc.), kein definierter Grenzwert • zusätzlich Emissionstests (24 h, 65°C) 	<ul style="list-style-type: none"> • Fogging • Geruch • Toxizität
Ford	keine Prüfmethode	<ul style="list-style-type: none"> • Geruch • Fogging
DB	<ul style="list-style-type: none"> • Thermodesorption (VOC- und Fog-Wert) • Prüfung: 0,5 h, 90°C → 1h 120°C • Zerkleinerte SMC-Prüfkörper • Grenzwert: 100 µgC/g 	<ul style="list-style-type: none"> • Geruch • Toxizität • spezielle Ziel- (z.B. VAc < 1 ppm) und Grenzwerte (z.B. Benzol < 1 ppm) definiert
Opel	<ul style="list-style-type: none"> • 2 h, 65°C • Prüfkörper und Bauteile 	

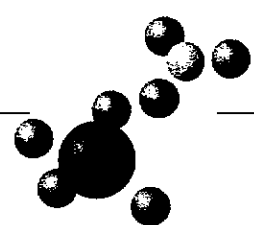
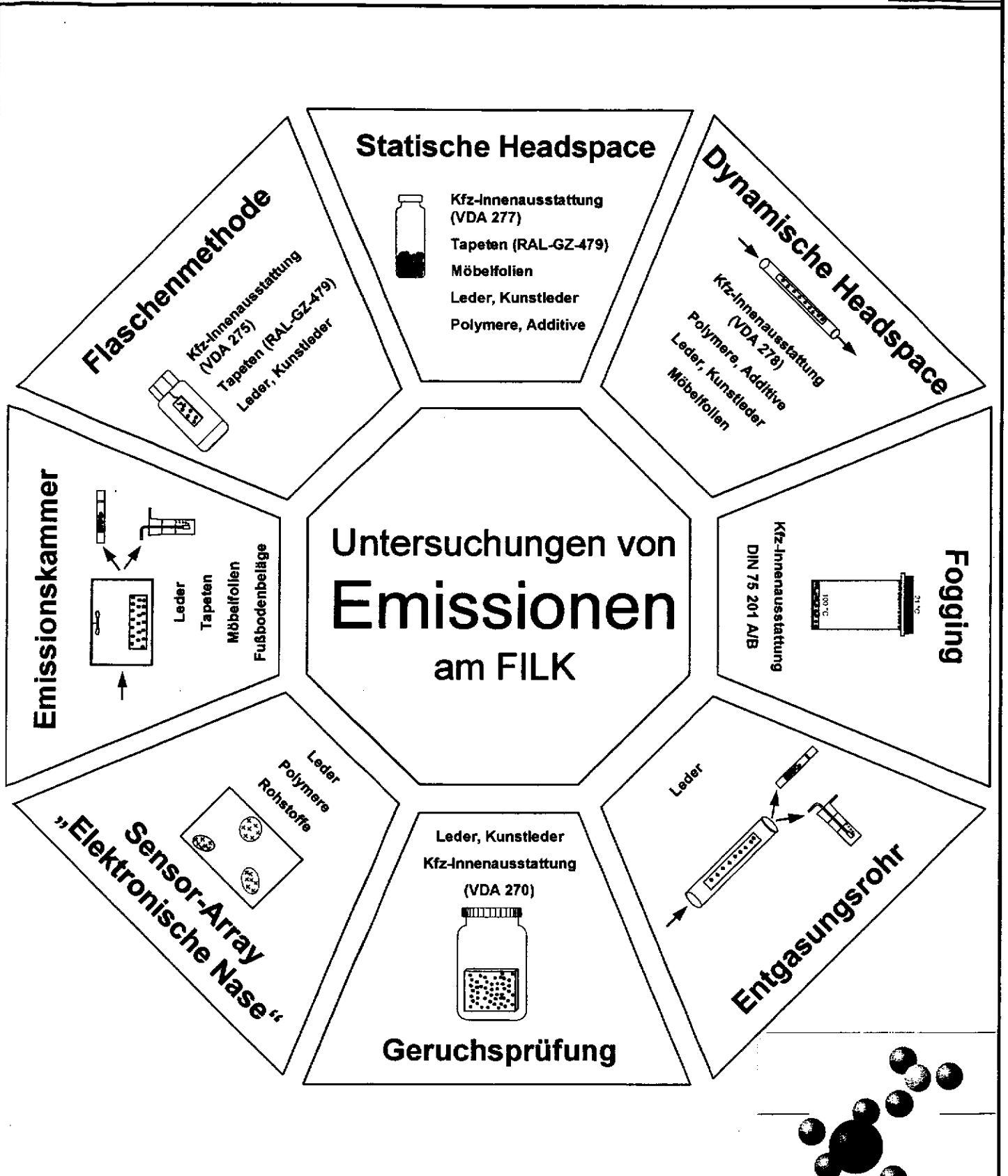
Tab. 1: Überblick der Prüfmethoden und -kriterien bei Emissionsmessungen in der deutschen Automobilindustrie

Emissionen im Kfz-Innenraum

► Testmethoden und Normen der OEMs

(Stand September 2004)

Prüfung	Formaldehyd-Emission		TVOC	VOC/FOG	Fogging		Geruch	Restricted
	Flaschen- methode	1m ³ -Kammer	Headspace	Thermode- sorption	reflektometrisch	gravimetrisch		Substance List
Prüf-Prinzip	statisch	dynamisch	statisch	dynamisch	quasistatisch	quasistatisch	statisch	
Basisnorm	VDA 275	VDA 276	VDA 277	VDA 278	DIN 75201-A	DIN 75201-B	VDA 270	VDA 232-101
OEM-PV's								
Audi	PV 3925	PV 3942	PV 3341		PV 3920	PV 3015	PV 3900	VW 91101
BMW	(VDA 275)	GS 97014-3 (alle Emiss.)	GS 97014-2 (SHED)			(DIN 75201-B)	(VDA 270-C)	GS 93 008 - 1,2,3, 4
DC	(VDA 275)	(VDA 276-2)		PB VWL 709 (VDA 278)		(DIN 75201-B)	DBL 5306 (VDA 270-C)	DBL 8585
Fiat								
Ford					BO 116-03		BO 131-01	WSS M99 P9999-A1
GM/Opel	GME 60271 GME 60282		GME 60281		GME 60326	GME 60326 GM 9068 P (?)	GME 60726 GM 9832 P (?)	GMW 3059 GM 1000 M (?)
Honda					HES D 6508			
Jaguar					JNS 30.30.01			
Mazda								
Mitsubishi					ES-X 83231			
Nissan					NES M 0161		NES M 0160	NES M 0301
Porsche								
PSA/Peugeot					D 45 1727	D 45 1601	(VDA 270-C)	(B 70 0150)
Renault					D 451727	D 451601	D 49 3001	00-10-050
Rover								
Saab					STD 1082		STD 1060 (GME 60276)	STD 5071
Toyota							TSM 0505 G	
Volvo	STD 1027,2713		STD 1027,2714		STD 1027,2719-F	STD 1027,2719-G	STD 1027,2712	STD 100-0001 STD 100-0002 STD 100-0003 STD 100-0004
VW Group	PV 3925	PV 3942	PV 3341		PV 3920	PV 3015	PV 3900	VW 91101



KONTAKT

Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen gGmbH
 Dr. H. Schulz
 Meißner Ring 1-5 • D-09599 Freiberg/Sachsen
 Telefon ++49 3731 366-134 • Fax ++49 3731 366-130
 e-mail: haiko.schulz@filkfreiberg.de • www.filkfreiberg.de

► Entgasungs-Anforderungen

Quelle: Entgasungsprozesse VDI, Nov. 2006
Dr. Lackner, Borealis Polyolefine

„Emissionsminderung“

Tabelle 1 zeigt die heutigen und zukünftigen Anforderungen an Polyolefincompounds in Bezug auf Emissionen:

Tabelle 1: Heutige und zukünftige Anforderungen an Polyolefincompounds in Bezug auf Emissionen

	Heute	Nähe Zukunft
Emissionen	< 50 µg C/g	< 20 µg C/g
Fogging	< 2 mg	< 0,7 mg

► **Die zukünftigen Anforderungen können durch Prozessverbesserungen und Einsatz von Schleppmittel-Additiven erfüllt werden.**