

**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

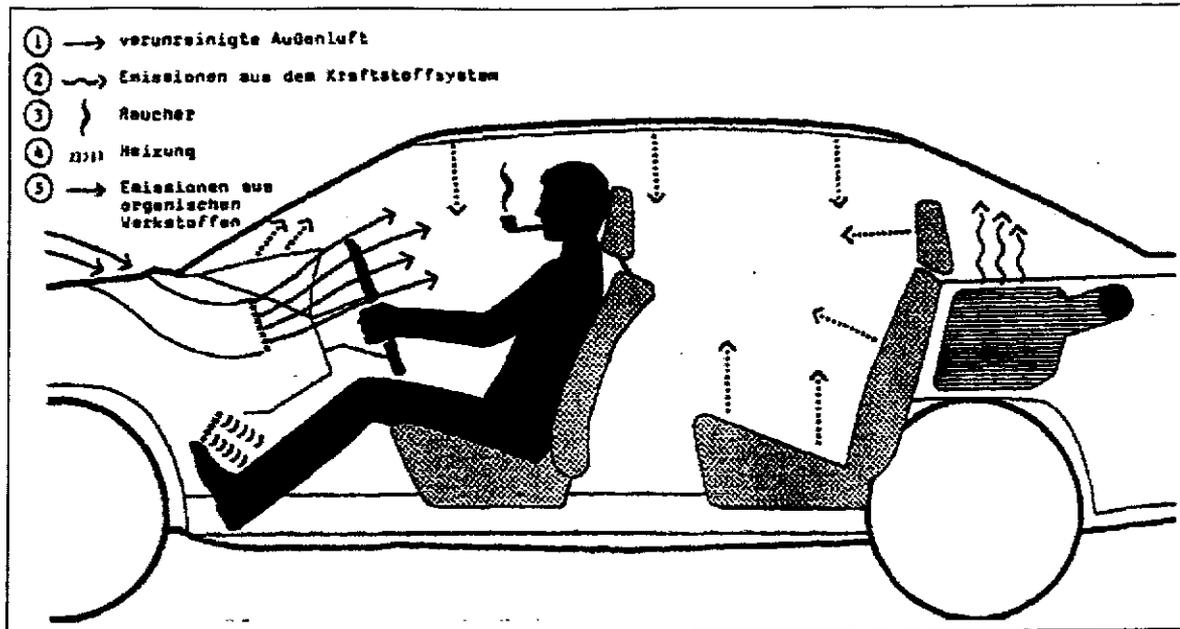
Gliederung:

### **Teil I**

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

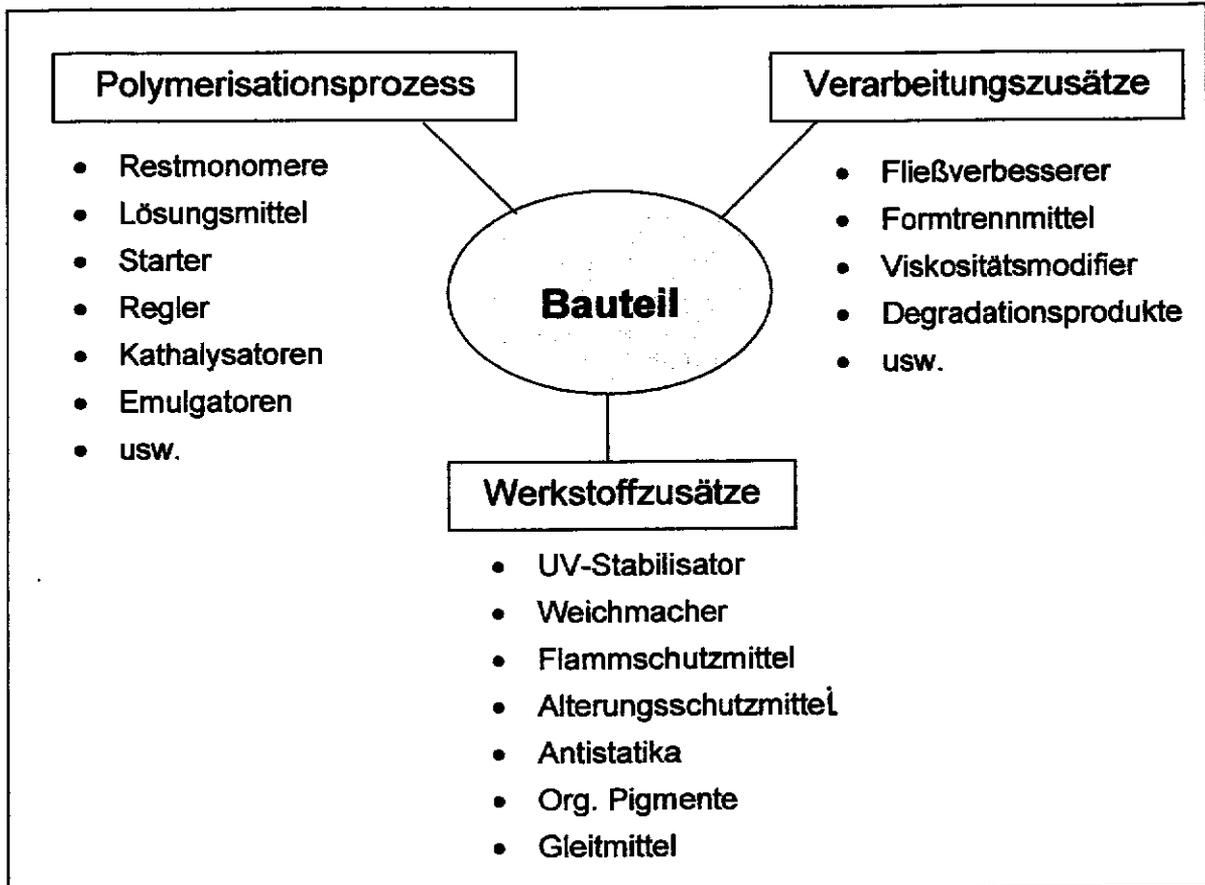
### **Teil II**

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

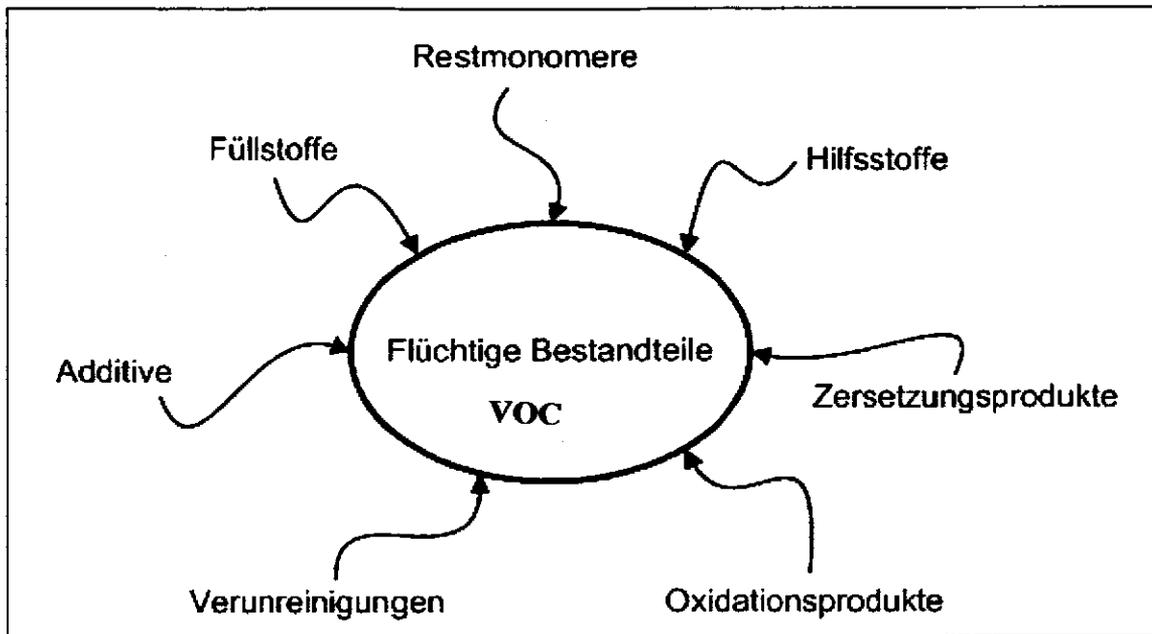


► **Mögliche Ursachen für die Verunreinigung der Innenraumluft:**

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**

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

<b>Temperaturschwellen [°C]</b>	<b>flüchtige Verbindungen</b>	<b>besondere Auswirkungen</b>
<b>&lt; 40</b>	<b>bis etwa C<sub>13</sub></b>	<b>relevant für CARB Gesetz, Gerüche Neuwagen</b>
<b>&lt; 60...90</b>	<b>bis etwa C<sub>20</sub></b>	<b>Fahrzeuginnenraum- emissionen</b>
<b>&lt;120</b>	<b>ab etwa C<sub>16</sub> bis etwa C<sub>63</sub></b>	<b>Fogging</b>

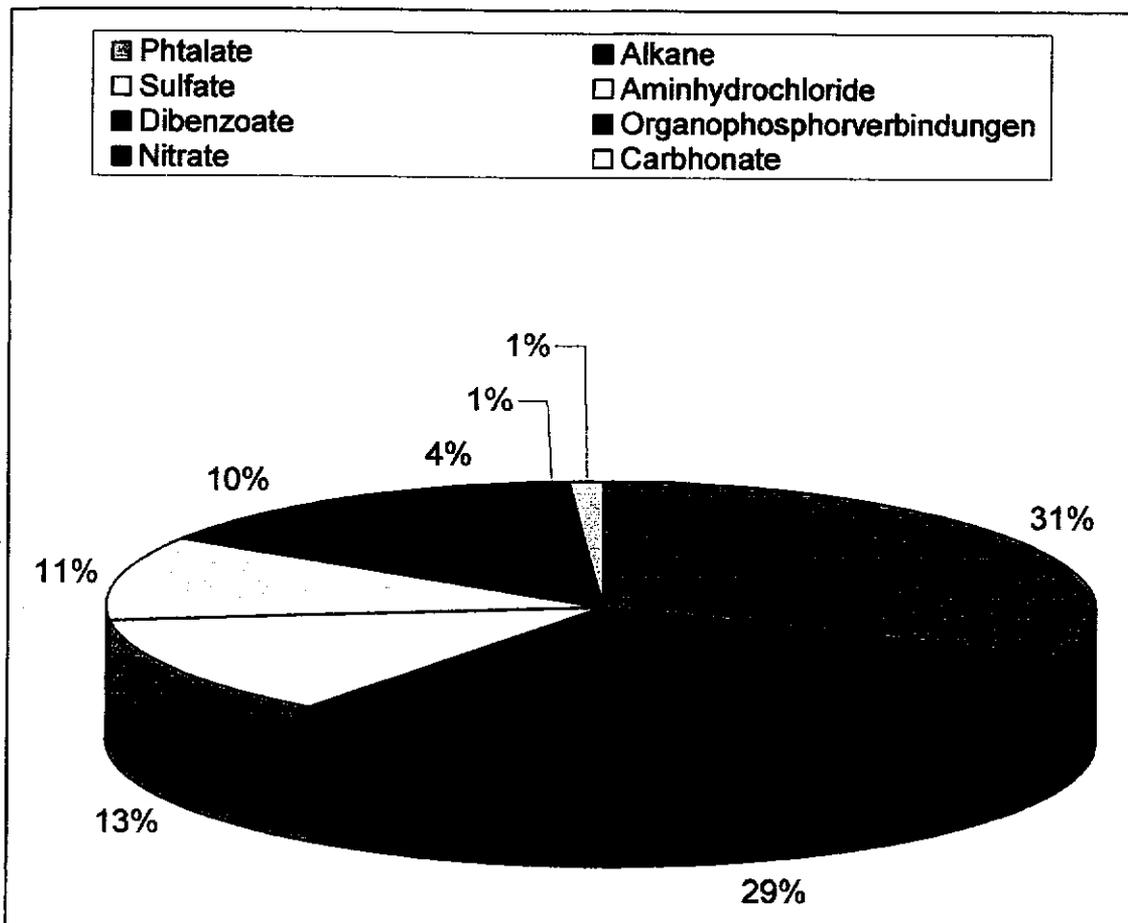
► **Abb. : Kunststoffe für Kfz-Innenanwendungen;**

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

Tab. 1: Überblick der Prüfmethode 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 <sup>3</sup> -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
<b>OEM-PV's</b>								
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



**Statische Headspace**



Kfz-Innenausstattung  
 (VDA 277)  
 Tapeten (RAL-GZ-479)  
 Möbelfolien  
 Leder, Kunstleder  
 Polymere, Additive

**Dynamische Headspace**



Kfz-Innenausstattung  
 (VDA 278)  
 Polymere, Additive  
 Leder, Kunstleder  
 Möbelfolien

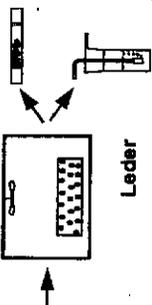
**Flaschenmethode**



Kfz-Innenausstattung  
 (VDA 275)  
 Tapeten (RAL-GZ-479)  
 Leder, Kunstleder

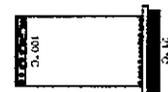
**Untersuchungen von Emissionen am FILK**

**Emissionskammer**



Leder  
 Tapeten  
 Möbelfolien  
 Fußbodenbeläge

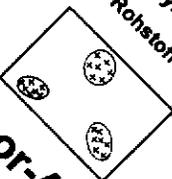
Kfz-Innenausstattung  
 DIN 75 201 A/B



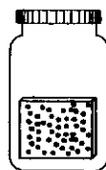
**Fogging**

Leder  
 Polymere  
 Rohstoffe

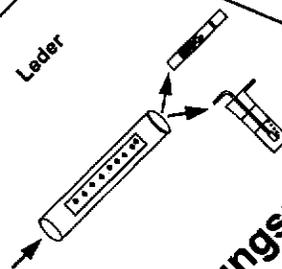
**„Elektronische Nase“  
 Sensor-Array**



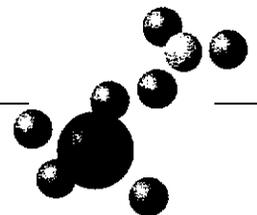
Leder, Kunstleder  
 Kfz-Innenausstattung  
 (VDA 270)



**Geruchsprüfung**



**Entgasungsrohr**



**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.**