

Emil Schmid Tack Service
INNOVENT e. V.

**Entwicklung lösemittelfreier
Vorbehandlungstechniken für die
Schuhindustrie auf Basis einer
UV-Ozonbehandlung**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Aktenzeichen 23239 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Emil Schmid, Dr. Jana Wintzer & Dr. J. Leuthäuser

Xanthen und Jena, Februar 2007

Emil Schmid Tack Service
Cornelius-de-Pauw-Str. 4
46509 Xanthen
Tel. 49 2801 705939
Fax 49 2801 3600

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	23239	Referat	21/0	Fördersumme	47.000,00 €
Antragstitel	Entwicklung lösemittelfreier Vorbehandlungstechniken für die Schuhindustrie auf Basis einer UV-/Ozonbehandlung –I. Phylon				
Stichworte	Verfahren; Klebstoff, UV, Ozon				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
max. 18 Monate	03.06.2005	03.12.2006	keine		
Zwischenberichte:	alle 6 Monate Kurzbericht				
Bewilligungsempfänger	Emil Schmid Tack-Service Cornelius-de-Pauw-Str. 4 46509 Xanten			Tel	02801/75939
				Fax	02801/3600
				Projektleitung	Herr Schmid
				Bearbeiter	Dr. Burkert
Kooperationspartner	INNOVENT e. V. Prüssingstr. 27 B 07745 Jena				

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Beim Sohlenaufbau moderner Funktionsschuhe werden verschiedene Materialien in Klebverbunden kombiniert, um optimale Gebrauchseigenschaften zu erzielen. Für dämpfende Mittelsohlen wird vorzugsweise das Material Phylon eingesetzt. Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik können Phylon-Sohlen jedoch nur unter Anwendung von Lösemittelsystemen verklebt werden. Dadurch werden hohe VOC-Emissionen verursacht. Es werden zwar zunehmend wasserbasierende Klebstoffkomponenten angeboten, deren industrielle Anwendung kann aber nur erfolgen, wenn die Phylonoberfläche einer Vorbehandlung mit lösungsmittelbasierenden Systemen unterzogen worden ist. Zielstellung des Projektes ist es, durch einen neuartigen Verfahrensansatz der Vorbehandlung von Phylon in der Schuhfertigung eine Verklebung ohne Anwendung von Lösemittelsystemen zu ermöglichen und damit eine gravierende Senkung von VOC-Emissionen bei der Herstellung von Funktions- und Freizeitschuhen zu erreichen.

Der Lösungsansatz besteht darin, eine emissionsfreie UV-/Ozon-Vorbehandlung, die als umweltfreundlich einzuordnen ist, mit der Anwendung von neuen, nicht lösemittelbasierten Primer-/Klebstoffsystemen zu kombinieren.

Innerhalb des Projektes sollen hierfür prädestinierte Klebstoff- und Vorbehandlungssysteme ermittelt und getestet bzw. neue Rezepturen und Verfahren entwickelt werden, die geeignet sind, die speziellen Anforderungen der Schuhproduktion zu erfüllen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Grundgedanke des entwickelten Verfahrens ist eine Vorbehandlung von Phylonoberflächen durch Anwendung einer UV-/Ozon-Kombination. Durch physikalisch-chemische Prozesse sollen bei dem Verfahren auf der Materialoberfläche aktive Zentren erzeugt werden, die mit polaren Klebstoffsystemen derart in Wechselwirkung treten, dass feste Verbunde entstehen.

Bei den Projektarbeiten waren geeignete Verfahrensparameter der UV-/Ozonbehandlung zu ermitteln und zu optimieren sowie damit kombinierbare nicht lösemittelbasierte chemische Vorbehandlungssysteme zu entwickeln und zu testen. Zur Ergebnisbeurteilung waren in allen Arbeitsetappen begleitende analytische Untersuchungen und Klebeversuche in großer Anzahl durchzuführen.

Schwerpunktaufgaben bezüglich des Projektzieles:

- chemisch-physikalische Charakterisierung der Phylonoberfläche
- Erarbeiten eines effizienten, lösemittelfreien Reinigungsverfahrens für Phylonsohlen zur

Entfernung von störenden Oberflächenverunreinigungen wie z. B. Trennmittelrückständen, Untersuchungen zur Wirksamkeit der UV-/Ozon-Behandlung

- Untersuchungen und Entwicklungsarbeiten zur Prüfung der Wirksamkeit der UV-/Ozonbehandlung für Phylon und Ermittlung anwendbarer Parameter für die industrielle Praxis
- Entwicklung einer wirksamen Methode für die Aktivierung von Phylon durch Kombination von UV-/Ozon-Behandlung und chemischer Vorbehandlung ohne Anwendung von Lösemittelprimern, Labor- und Technikumsversuche
- Konservierung des Aktivierungseffektes über einen technologisch relevanten Lagerzeitraum
- Auswahl und Optimierung eines geeigneten Dispersionsklebstoff-Systems
- Anpassung des Verfahrens an industrielle Anforderungen

Zwischen den Teilprozessen und Teilfaktoren des Vorbehandlungsverfahrens wirken intensive Wechselbeziehungen, so dass diese Prozesse in ihrer wechselseitigen Verknüpfung zu untersuchen und zu entwickeln waren. Eine klare Abgrenzung chronologisch abgearbeiteter Arbeitsschritte wird dementsprechend nicht vorgenommen.

Die Wirksamkeit der UV-/Ozontechnik wurde für die Verfahrensschritte der Phylonvorbehandlung umfassend untersucht und jeweils mit der Anwendung chemischer Systeme kombiniert.

Ergebnisse und Diskussion

Resultat des bearbeiteten Projektes ist ein Vorbehandlungsverfahren für Phylonsohlen, das deren Verklebung mit PU-Dispersionsklebstoffen ohne die Anwendung von Lösemittelsystemen ermöglicht.

Basis dieses Verfahrens ist die Anwendung einer speziellen UV-/ Ozon-Technologie.

Die Entwicklungsarbeiten wurden durch die Anwendung geeigneter Methoden zur physikalisch-chemischen Charakterisierung der zu verklebenden Phylon-Oberfläche unterstützt.

Die ausreichende Reinheit von zu verklebenden Oberflächen ist von substantieller Bedeutung. Deshalb wurden Untersuchungen zu dieser Thematik an den Beginn der Arbeiten gestellt.

Für die Charakterisierung der Oberflächenreinheit wurde die Methode der Infrarot-ATR-Spektroskopie erfolgreich angewendet. Für die Überprüfung der ausreichenden Wirksamkeit einer Reinigungsmethode wurden Klebverbunde hergestellt und deren Haftfestigkeit geprüft. Bei der Austestung der in der Industrie gegenwärtig praktizierten Reinigungsmethoden wurde festgestellt, dass diese auch bei Anwendung von Lösemitteln für eine ausreichende Entfernung von silikonbasierten Trennmittelrückständen nicht geeignet sind. Auf den Sohlen verbleibende Silikonrückstände führen in der Praxis dann häufig zu schlechten Qualitäten der Verklebungen.

Mit der im Rahmen der Projektarbeiten entwickelten wasserbasierenden Reinigerzusammensetzung ohne Lösemittelzusätze kann eine wirksame Reinigung der im Projekt untersuchten Phylonmaterialien von silikonhaltigen Trennmitteln erfolgen, womit erfolgversprechende Voraussetzungen für die Herstellung hafter Verbunde geschaffen sind.

Ziel der Entwicklungsarbeiten war es zunächst, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem für die Vorbehandlung von Phylonsohlen ausschließlich eine UV-/Ozonbehandlung unter Anwendung geeigneter Parameter erfolgt. Dafür wurde eine spezielle Anlage vom Typ AS 3000 eingesetzt. Es hat sich aber erwiesen, dass für eine ausreichende Aktivierung der Phylonsohlen eine Behandlung mit der angewendeten UV-/ Ozon-Technologie allein nicht ausreichend ist, um haftere Klebverbunde mit Dispersionsklebstoffen herzustellen.

Weiterführende Untersuchungen haben dann ergeben, dass eine wirksame Vorbehandlung von Phylonsohlen erreicht werden kann, wenn die UV-/Ozon-Technologie kombiniert wird mit einer vorangestellten Anwendung von speziellen, wasserbasierenden Haftvermittlersystemen, die im Rahmen des Projektes entwickelt wurden.

Es konnten Haftvermittlersysteme entwickelt werden, mit denen eine Zusammenführung der Verfahrensschritte Reinigung und Primern im Schritt der „aktivierenden Reinigung“ erreicht wurde. Das heißt, die Phylonoberfläche wird mit wasserbasierenden Systemen behandelt, deren Zusammensetzung so beschaffen ist, dass neben Substanzen mit hoher Reinigungswirkung auch solche Inhaltstoffe enthalten sind, die nach dem folgenden Aktivierungsschritt mittels UV-/ Ozon-Einwirkung als Haftvermittler fungieren. Damit kann ein für eine industrielle Anwendung prinzipiell akzeptables zweistufiges Verfahren angeboten werden.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass eine sofortige Weiterverarbeitung des aktivierten Materials zwar günstig aber nicht unbedingt erforderlich ist. Zwischenlagerzeiten von einigen Tagen sind unproblematisch.

Bei besonderen Anforderungen wie stark kontaminiertem Material oder längeren Zwischenlagerzeiten ist

eine Ergänzung dieses Verfahrens durch einen weiteren, vorgeschalteten Reinigungsschritt und/ oder eine konservierende Auftragung eines wasserbasierenden Primers empfehlenswert.

Nach gegenwärtigem Ergebnisstand können hauffeste Verbunde nur dann hergestellt werden, wenn sowohl in den PU-Klebstoffsystemen selbst als auch in den Haftvermittlersystemen geringe Anteile von Lösemitteln enthalten sind. Bei den zu verwendenden chemischen Systemen handelt es sich um Klebstoffe und Haftvermittler, die geringe Anteile (max. 10%) Lösemittel enthalten, wobei hierfür ausschließlich aliphatische Ester und Ketone eingesetzt werden. Eine Verklebung mit Dispersionsklebstoffen auf vollständig lösemittelfreier Basis konnte im Ergebnis der bisherigen Arbeiten noch nicht erreicht werden.

Für industrielle Anwendungen wichtig ist, dass sofort nach dem Verkleben der Sohlen ausreichende Anfangshaftungen für eine weitere Verarbeitung erreicht werden.

Die Untersuchungen im Projekt haben gezeigt, dass die Wirksamkeit der Vorbehandlung wesentlich vom Trocknungszustand des aufgetragenen PU-Dispersionsklebstoffes bestimmt wird. Ein Schwerpunkt der Arbeiten waren deshalb Untersuchungen zur Optimierung des Trocknungsregimes. Zielstellung der Arbeiten war es, eine maximale Wirkung des Klebstoffes mit minimal erforderlichem technologischen Aufwand zu erreichen.

Mit dem ermittelten, für die gegenwärtig verfügbaren PU-Dispersionsklebstoffe erforderlichen Trocknungsregime von mindestens 15 Minuten bei 55 °C weist der Einsatz von Dispersionsklebstoffen gegenüber Lösemittelklebstoffen (max. 5 Minuten bei 55°C) technologisch deutliche Nachteile bezüglich Verarbeitungszeit und Energiebedarf auf.

In zukünftigen Entwicklungen sollte dieses Problem bearbeitet werden, um die Attraktivität von Dispersionsklebstoffen weiter zu erhöhen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

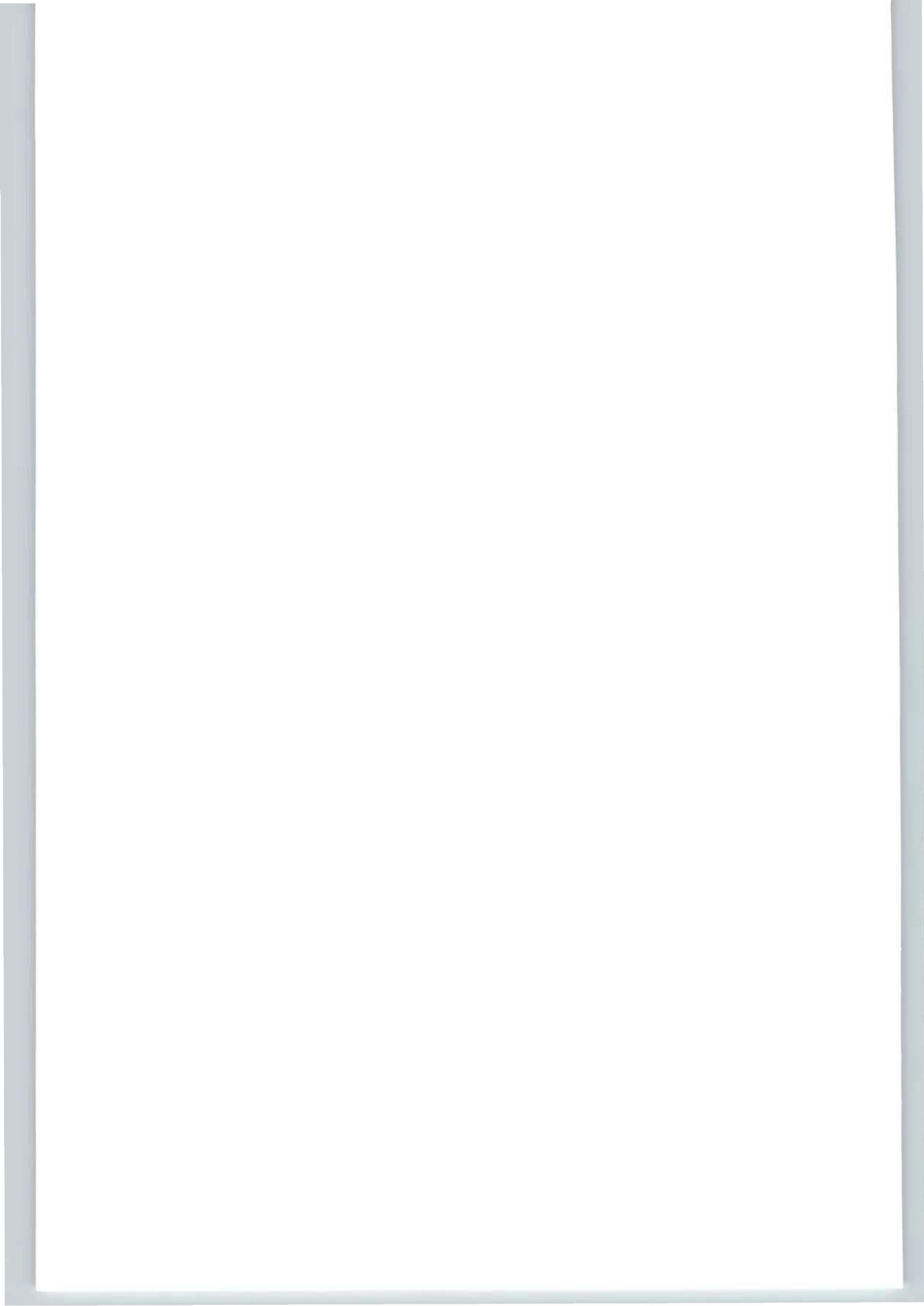
- Präsentation der Ergebnisse auf Fachtagungen (Rubber Bonding 2006; 14. NDVaK)
- Hinweise und Veröffentlichungen in einschlägigen Fachzeitschriften (Plastverarbeiter, Adhäsion, KGK) und in der Regionalpresse (NRZ, RP)
- Verwendung der Ergebnisse im Zusammenhang mit der weltweiten Vermarktung der technischen Anlage und des Verfahrens

Fazit

Das entwickelte Verfahren eröffnet neue Möglichkeiten für die Ablösung von Lösemittelklebstoffen durch Dispersionsklebstoffe in der Schuhsohlenfertigung. Verglichen mit den gegenwärtig praktizierten Vorbehandlungsverfahren nach dem Stand der Technik kann durch die Anwendung des neuen Verfahrens eine gravierende Senkung von Lösemittellemissionen bei der Verklebung von Phylonsohlen erreicht werden.

Das Verfahren gestattet die Anwendung von wasserbasierenden Vorbehandlungssystemen für Phylon mit einem maximalen Lösungsmittelanteil von 10 % anstelle der bisher üblichen Lösemittelprimer. Mit der Anwendung des neuen Vorbehandlungsverfahrens für Phylon bei der Herstellung von Sohlenverbunden kann der VOC-Anteil in den eingesetzten Primer- und Klebstoffsystemen von 75 – 80 % auf 2 bis maximal 10 % gesenkt werden.

Es wird davon ausgegangen, dass bei Weiterführung der Entwicklungsarbeiten eine weitere Senkung des Lösemittelanteiles in den verwendeten Vorbehandlungs- und Klebstoffsystemen sowie eine Minderung des erforderlichen Trocknungsaufwandes erreicht werden kann.



Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	7
2.	Schwerpunkte und wesentliche Ergebnisse der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten	9
2.1	Allgemeines	9
2.2	Eingesetzte Materialien	10
2.3	Prüfung und Beurteilung von Verbundfestigkeiten	12
2.4	Untersuchungen zur Oberflächenbehandlung mittels UV-/Ozon-Technik	13
2.4.1	Ausgangssituation	13
2.4.2	Oberflächencharakterisierung	15
2.4.3	Ermittlung geeigneter Verfahrensparameter der Anlage AS 3000	16
2.5	Untersuchung chemisch-physikalischer Prozesse und Entwicklung chemischer Systeme zur Unterstützung der UV-/ Ozon-Behandlung	18
2.5.1	Reinigung der zu verklebenden Oberflächen	18
2.5.2	Entwicklung wasserbasierender Systeme zur Aktivierung der Phylonoberfläche	22
2.5.3	Ergebnisse	25
3.	Ökologische und ökonomische Bilanzierung des Verfahrens im Vergleich zum Stand der Technik	26
4.	Öffentlichkeitsarbeit	28
5.	Zusammenfassung und Fazit	28

Verzeichnis von Tabellen und Bildern

Tab. 1	Randwinkel von gereinigten Phylonproben vor und nach Vorbehandlung mittels UV-/Ozon-Verfahren (Anlage AS 3000)	15
Tab. 2	Parameterkombinationen für die Vorbehandlung von Phylon mittels AS3000	17
Tab. 3	Ausgewählte Beispiele für erreichte Verbundfestigkeiten von Phylon-Testmaterialverbunden bei Anwendung von Versuchsprodukten für die aktivierende Reinigung und unter Verwendung von PU-Dispersionsklebstoffen	24
Tab. 4	Verfahrensschritte der Vorbehandlungsverfahren für Phylon nach konventioneller Technik und entsprechend der Projektergebnisse	26
Tab. 5	Überschlägige Abschätzung der Senkung von VOC-Emissionen bei Anwendung des entwickelten UV-/Ozonverfahrens für die Vorbehandlung von Phylon im Vergleich zu Verfahren nach dem Stand der Technik	27

Abb. 1	Typische Sohlenmaterialpaarung: Phylon-Dämpfungsohle und Gummi-Profilsohle	7
Abb. 2	Lichtmikroskopische Aufnahmen von Phylon-Sohlenmaterial; a) Oberfläche; b) Schnitt	11
Abb. 3	Prinzip des Loop-Testes zur Ermittlung des Initial-Hottacks eines Klebstoffsystems	13
Abb. 4	Fotographische Darstellung der UV-/Ozon-Behandlungsanlage AS 3000	14
Abb. 5	FTIR-Spektren (ATR) eines Phylon-Versuchsmusters vor und nach der UV-/Ozon-Behandlung	16
Abb. 6	Adhäsionsbruch nach Verklebung von Phylon mit Sohlenmaterial topy bzw. TR-Gummi durch ungeeignete Vorbehandlung des Phylonmaterials	18
Abb. 7	ATR-Spektren von Phylon-Sohlen-Oberflächen jeweils vor der Reinigung und nach der Reinigung mit verschiedenen Reinigerzusammensetzungen	21
Abb. 8	Testverbunde Phylon-Testmaterial topy und Phylon-TR-Gummi zur Prüfung von Verbundfestigkeiten	23
Abb. 9	Haftfeste Verklebung einer Phylon-Dämpfungsohle mit einer Laufsohle aus TR-Gummi	24

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

VOC	Volatile Organic Compounds, flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen
Primer	Bezeichnung für Grundanstriche/-beschichtungen mit haftvermittelnder Wirkung
EVA	Copolymer aus Ethylen und Vinylacetat

ATR Die **ATR-Spektroskopie** (Attenuated Total Reflection, Abgeschwächte TotalReflexion) ist ein spezielles Verfahren der Infrarot-Spektroskopie. Kernstück dieser Methode ist ein Lichtwellenleiter, in dem Strahlung in Totalreflexion geführt wird. Dieser Lichtwellenleiter ist für gewöhnlich ein Prisma, eine Faser ohne Mantel oder ein spezieller ATR-Kristall, in dem Mehrfachreflexionen möglich sind. Bei Totalreflexion bilden sich hinter der reflektierenden Grenzfläche evaneszente Wellen aus. Diese haben etwa die Reichweite einer Wellenlänge. Wird nun eine Probe nahe an die Oberfläche des Lichtwellenleiters gebracht, kann diese mit der evaneszenten Welle wechselwirken. Hier werden feste und flüssige Proben in das evaneszente Feld gebracht und die wellenlängenabhängige Absorption gemessen. Feste Proben werden dabei an die Oberfläche des Lichtwellenleiters angepresst, um ein möglichst hohes Messsignal zu erhalten. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit werden Lichtwellenleiter eingesetzt, in denen der Messstrahl mehrfach reflektiert wird.

Zusammenfassung

Das vorliegende Projekt zielt auf die Senkung von VOC-Emissionen, die durch die Sohlenfertigung in der Schuhproduktion, insbesondere im Sport- und Freizeitschuhbereich, verursacht werden. Gegenstand der Entwicklungsarbeiten war ein Vorbehandlungsverfahren für Phylonsohlen, das deren Verklebung mit PU-Dispersionsklebstoffen ohne die Anwendung von Lösemittelsystemen ermöglicht.

Es wurde ein Vorbehandlungsverfahren entwickelt, das auf der Anwendung einer speziellen UV-/ Ozon-Technologie in Kombination mit neu entwickelten wasserbasierenden Vorbehandlungssystemen beruht. Bei Testversuchen mit diesem Verfahren wurden sowohl in Laborversuchen als auch im technologischen Maßstab reproduzierbar gute Resultate erreicht.

Die Entwicklungsarbeiten wurden durch die Anwendung geeigneter Methoden zur physikalisch-chemischen Charakterisierung der zu verklebenden Phylon-Oberfläche unterstützt. Zur Überprüfung der Wirksamkeit einer Vorbehandlungsmethode wurden Klebverbunde hergestellt und deren Haftfestigkeit geprüft.

Die Untersuchungen im Projekt haben ergeben, dass eine wirksame Vorbehandlung von Phylonsohlen erreicht werden kann, wenn eine geeignete, parameteroptimierte UV-/Ozon-Behandlung kombiniert wird mit einer vorangestellten Anwendung eines speziellen, wasserbasierenden Haftvermittlers, der im Rahmen des Projektes entwickelt wurde.

Mit der Anwendung des entwickelten wasserbasierenden Vorbehandlungssystems, in dem nur noch maximal 10 % Lösungsmittelanteil erforderlich sind, ist im Vergleich zu den gegenwärtig angewendeten Lösungsmittelprimern eine gravierende Senkung von VOC-Emissionen verbunden.

Von anwendungstechnischer Bedeutung ist, dass mit den neuen Haftvermittlersystemen eine Zusammenführung der Verfahrensschritte Reinigung und Primern im Schritt der „aktivierenden Reinigung“ erfolgen kann. Das wird dadurch erreicht, dass in den wasserbasierenden Systemen neben Substanzen mit hoher Reinigungswirkung auch solche Inhaltstoffe enthalten sind, die nach dem folgenden Aktivierungsschritt mittels UV-/ Ozon-Einwirkung als Haftvermittler fungieren. Damit kann ein für industrielle Anwendungen prinzipiell akzeptables insgesamt zweistufiges Vorbehandlungsverfahren angeboten werden.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass eine sofortige Weiterverarbeitung des aktivierten Materials zwar günstig aber nicht unbedingt erforderlich ist. Zwischenlagerzeiten von einigen Tagen sind unproblematisch.

Das entwickelte Verfahren eröffnet neue Möglichkeiten für die Ablösung von Lösemittelklebstoffen durch Dispersionsklebstoffe in der Schuhsohlenfertigung. Verglichen mit den gegenwärtig praktizierten Vorbehandlungsverfahren nach dem Stand der Technik kann durch die Anwendung des neuen Verfahrens eine gravierende Senkung von Lösemittel-emissionen bei der Verklebung von Phylonsohlen erreicht werden.

Gegenstand weiterer Entwicklungen sollten folgende wichtige Problemstellungen sein:

- Ausweitung der Nutzung der umweltfreundlichen UV-/ Ozon-Technologie zur Vorbehandlung anderer Materialien
- weitere Senkung des Lösemittelanteiles in den wasserbasierenden Vorbehandlungssystemen
- Minderung des für Dispersionsklebstoffe erforderlichen Trocknungsaufwandes

Das Projekt wurde von der Firma TACK SERVICE in Kooperation mit der Forschungseinrichtung INNOVENT e. V. Technologieentwicklung bearbeitet. Es wurde unter dem Aktenzeichen 23239-21/0 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert.

1. Einleitung

Die Zielstellung des vorliegenden Projektes bestand darin, neue Verfahren und Materialsysteme für die Oberflächenvorbehandlung des schwer verklebbaren Sohlenmaterials Phylon zu entwickeln, um dadurch eine gravierende Senkung von Lösemittlemissionen bei der Herstellung von Funktions- und Freizeitschuhen zu erreichen.

Beim Sohlenaufbau moderner Funktionsschuhe werden verschiedene Materialien kombiniert, um optimale Gebrauchseigenschaften zu erzielen. Zur Herstellung der kompletten Sohle muss beispielsweise eine dämpfende Mittelsohle mit anderen Funktionseinheiten wie Air-Elementen, rutsch- und abriebfester Außensohle sowie Design-Elementen verklebt werden (Abb.1).



Abb. 1 Typische Sohlenmaterialpaarung: Phylon-Dämpfungssohle und Gummi-Profilsohle

Durch die Verarbeitung lösemittelhaltiger Primer und Klebstoffe in der Schuhproduktion werden beachtliche Lösungsmittlemissionen verursacht.

Es werden vorzugsweise Lösungsmittel aus den Verbindungsgruppen der Ketone (Aceton, Methyl-Ethyl-Keton), Ester (Ethylacetat) oder Alkohole (i-Propanol) eingesetzt, zum Teil aber auch Aromaten wie Toluol oder Xylol.

Wegen der manuellen Fertigungsprozesse sind in den Produktionsstätten zwar Arbeitsplatzabsaugungen vorhanden, eine zentrale Ablufferfassung und -behandlung erfolgt in der Regel aber nicht, so dass die VOC-Emissionen ungemindert in die Umwelt abgegeben werden.

In größeren Sportschuhfabriken werden pro Tag ca. 5.000 bis 20.000 Paar Schuhe hergestellt.

Bei Anwendung von Klebstoffen auf Lösungsmittelbasis betragen die abzuschätzenden VOC-Emissionen allein aus den Klebstoffen zwischen 50 –700 kg pro Tag. Damit bewegen sich die Emissionen einer solchen Produktionsstätte in Größenordnungen von 11–154 t pro Jahr /1/.

Das Ausmaß der durch diese konventionelle Schuhproduktion verursachten Schadstoffemissionen im weltweiten Maßstab ist beträchtlich. Allein bei der Produktion von geschätzten 800 Millionen Paar Sportschuhen pro Jahr werden bei Anwendung von lösemittelbasierten Klebstoffen bzw. Primern ca. 12.000 t Lösungsmittel emittiert.

Aus diesen Angaben und unter Betrachtung des großen Produktionsvolumens an Schuhen wird deutlich, dass mit der Ablösung der lösungsmittelhaltigen Klebstoffe und Primer durch lösungsmittelfreie Klebstoffe und Verbundtechniken enorme Reduzierungen von VOC-Emissionen erreicht werden können.

Seitens der Schuhindustrie wird zunehmend angestrebt, lösungsmittelbasierte Klebstoffe durch lösungsmittelfreie Systeme zu ersetzen. Es werden immer mehr wässrige Klebstoffkomponenten angeboten und bei einigen Materialpaarungen bereits eingesetzt.

Für die überwiegende Mehrheit der in der Schuhsohlenfertigung eingesetzten Materialpaarungen ist eine Verklebung mit Dispersionsklebstoffen nur dann realisierbar, wenn das Material zuvor einer wirksamen Vorbehandlung unterzogen wurde, bei der man jedoch noch an die Anwendung von Lösemittelprimern bzw. aggressiven Chemikalien gebunden ist.

Dieses ist auch der Stand bei der Verarbeitung von Phylon, einem Material, das besonders im Sektor von Sport- und Freizeitschuhen eine dominierende Rolle spielt. Um gute Dämpfungseigenschaften zu erzielen, werden die Schuhe mit einer Mittelsohle aus diesem schockabsorbierenden, geschlossenporigen Kunststoffschäum versehen.

Das Material Phylon (Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit allerdings nur geringem Vinylacetat-Anteil) ist gegen eine breite Palette von Chemikalien sehr beständig, lässt sich prinzipiell aber gut mit einigen lösungsmittelhaltigen Klebstoffsystemen auf Basis von Polyurethanen bzw. Chloropren verkleben.

Aufgrund des Mangels an polaren Gruppen und der weitgehenden Chemikalienresistenz bereitet jedoch die Verklebung von Phylon mit lösungsmittelfreien Systemen große Probleme.

Abgesehen von der Anwendung spezieller lösemittelbasierter Primer, womit die Emissionsproblematik nicht zu lösen ist, wurde bisher noch keine für einen industriellen Einsatz relevante Methode zur Vorbehandlung gefunden.

Das vorliegende Projekt verfolgte die Zielstellung, durch einen neuartigen Verfahrensansatz zur Vorbehandlung von Phylon, die Lösungsmittelsysteme für die Verklebung dieses Materials zu ersetzen.

Der Grundgedanke ist dabei, eine UV-/Ozon-Vorbehandlung, die als umweltfreundlich einzuordnen ist, mit der Anwendung von geeigneten wasserbasierenden Klebstoffsystemen zu kombinieren.

Mit einer solchen Entwicklung, ist aufgrund des großen Produktionsvolumens an Sport- und Freizeitschuhen ein sehr großes Marktpotenzial erschließbar, und verbunden damit eine deutliche Verringerung umweltschädigender Lösungsmittlemissionen.

EMIL SCHMID TACK-SERVICE verfügt mit der UV-Ozon-Anlage AS 3000 über eine für die Projektaufgabe potentiell geeignete technische Ausstattung. Frühere Projekte und erste Versuche mit dieser Anlage haben jedoch gezeigt, dass TACK-SERVICE eine Entwicklungsaufgabe dieser Dimension nicht allein bewältigen kann, so dass die Bearbeitung des Projektes in Zusammenarbeit mit der Forschungseinrichtung INNOVENT e.V. Technologieentwicklung erfolgte.

2. Schwerpunkte und wesentliche Ergebnisse der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten

2.1 Allgemeines

Grundlage und Kern des entwickelten Verfahrens ist die Anwendung einer Kombination von UV-Bestrahlung und Ozon-Behandlung. Durch hierbei stattfindende physikalisch-chemische Einwirkungen wird die Materialoberfläche für die nachfolgende Verklebung aktiviert.

Unter geeigneten Bedingungen werden ausreichend reaktive Zentren auf der Phylonoberfläche erzeugt, die mit polaren Klebstoffsystemen derart in Wechselwirkung treten, dass die Herstellung fester Verbunde erfolgen kann.

Die Bearbeitung der Projektaufgabe gliederte sich im Wesentlichen in zwei Aufgabenbereiche

1. Entwicklungs- und Optimierungsarbeiten am technischen Verfahren
2. Untersuchung chemisch-physikalischer Prozesse und Entwicklung wirksamer Vorbehandlungssysteme

Bei der Verfahrensentwicklung war zu berücksichtigen, dass für die industrielle Anwendung nur solche Klebstoffsysteme und Verarbeitungsparameter interessant sind, mit denen die speziellen und hohen Anforderungen der Schuhsohlenproduktion zu erfüllen sind.

Die zu entwickelnde Vorbehandlungsmethode auf Basis UV/Ozon hat neben der Lösemittelfreiheit deshalb zwingend folgende Anforderungen zu erfüllen:

- stabile und reproduzierbare Haftungsvermittlung auf Phylon-Sohlenmaterial
- Beständigkeit der verklebten Verbunde gegenüber den typischen Belastungen, denen Schuhe ausgesetzt werden können (Wasser, Temperatur etc.), d.h. auch nach Belastung Materialbruch (mindestens 3,5 N/mm) im Schältest
- weitgehende Transparenz aufgebrachtter Beschichtungen, keine sichtbaren Verfärbungen des Materials
- Begrenzung der Verarbeitungstemperatur auf maximal 60 °C
- Lagerstabilität der zu verwendenden Klebstoffe und Hilfsmittel, ohne besondere Anforderungen an Transport und Vertrieb
- marktfähiger Preis

Der in der Schuhindustrie derzeit übliche Produktionsablauf beim Verkleben von Phylon umfasst je nach verwendetem Klebstoffsystem und logistischem Ablauf mehrere Stufen, wobei den eigentlichen Verklebungsschritten immer mindestens ein Reinigungsschritt vorgeschaltet ist.

Bei der Verfahrensentwicklung im Projekt wurde aus ökonomischen Gründen darauf hingearbeitet, die Anzahl der notwendigen Arbeitsschritte zu minimieren.

Zwischen den Teilprozessen und Teilfaktoren des Vorbehandlungsverfahrens wirken intensive Wechselbeziehungen, so dass diese Prozesse in ihrer wechselseitigen Verknüpfung zu untersuchen und zu entwickeln waren. Eine klare Abgrenzung chronologisch abgearbeiteter Arbeitsschritte kann dementsprechend nicht vorgenommen werden.

Die Entwicklungsarbeiten wurden durch die Anwendung geeigneter Methoden zur physikalisch-chemischen Charakterisierung der zu verklebenden Materialien unterstützt. Zur Überprüfung der Wirksamkeit einer Vorbehandlungsmethode wurden Klebverbunde hergestellt und deren Haftfestigkeit geprüft.

Wesentliche Arbeitsinhalte im Projekt waren:

- chemisch-physikalische Charakterisierung der Phylonoberfläche
- Erarbeiten eines effizienten, lösemittelfreien Reinigungsverfahrens für Phylonsohlen zur Entfernung von störenden Oberflächenverunreinigungen wie z. B. Trennmittelrückständen, Untersuchungen zur Wirksamkeit der UV-/Ozon-Behandlung
- Untersuchungen und Entwicklungsarbeiten zur Prüfung der Wirksamkeit der UV-/Ozonbehandlung für Phylon und Ermittlung anwendbarer Parameter für die industrielle Praxis
- Entwicklung einer wirksamen Methode für die Aktivierung von Phylon unter Kombination der UV-/Ozon-Behandlung mit chemischen Vorbehandlungssystemen ohne Anwendung von Lösemittelprimern, d.h. Arbeiten zu Entwicklung und Testung geeigneter Haftvermittlermischungen für die Verklebung von Phylon mit Dispersionsklebstoffen unter Anwendung der UV-/Ozon-Technik sowie Technikumversuche und Untersuchungen zum Einfluss der Verfahrensparameter der UV-Ozon-Behandlung auf das Vorbehandlungsergebnis
- Konservierung des Aktivierungseffektes über einen technologisch relevanten Lagerzeitraum
- Auswahl und Optimierung eines geeigneten Dispersionsklebstoff-Systems
- Anpassung des Verfahrens an industrielle Anforderungen

2.2 Eingesetzte Materialien

Sohlenmaterial

Aufgabe des Projektes war die Entwicklung von Vorbehandlungssystemen für Phylon. Phylon ist ein hochwertiges geschäumtes Sohlenmaterial auf Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem geringen Vinylacetatgehalt. Dieses Material ist sehr medienresistent und gegen die meisten Chemikalien beständig. Die Oberflächenenergie von Phylon ist infolge des geringen Gehaltes an polaren Gruppen sehr niedrig.

Bei der Sohlenfertigung werden die Sohlenteile im CM- bzw. IM-Verfahren bereits in der für den Sohlenaufbau benötigten Geometrie hergestellt, wodurch die gesamte Oberfläche eine glatte, geschlossenporige Topografie aufweist (Abb. 2).

Bedingt durch diese Herstellungsverfahren ist die Oberfläche der Sohlen häufig durch Trennmittelrückstände verunreinigt. Besonders die Entfernung von silikonhaltigen Trennmitteln kann problematisch sein (vgl. Pkt. 2.5.1)

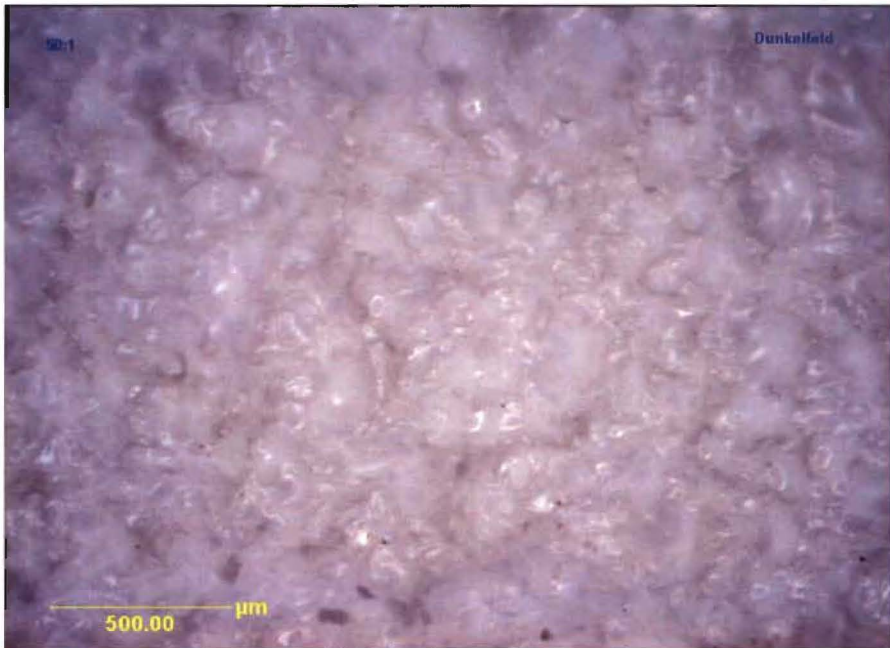
Alle diese Faktoren tragen dazu bei, dass für eine Verklebung mit Dispersionsklebstoffen sehr wirksam vorbehandelt werden muss.

Entwicklungsarbeiten im Rahmen des Projektes beschäftigten sich deshalb mit der Aufgabenstellung, durch Anwendung geeigneter Methoden polare Gruppen an der Oberfläche zu verankern, die ausreichend starke chemische oder physikalische Wechselwirkungen mit den funktionellen Gruppen des Klebstoffes eingehen können.

Bei der Bearbeitung der Projektaufgabe wurden unter Anwendung von Dispersionsklebstoffen Verbunde mit anderen Sohlenmaterialien hergestellt. Aus anwendungstechnischen Gesichtspunkten kamen als Verbundpartner vorwiegend Elastomere zum Einsatz.

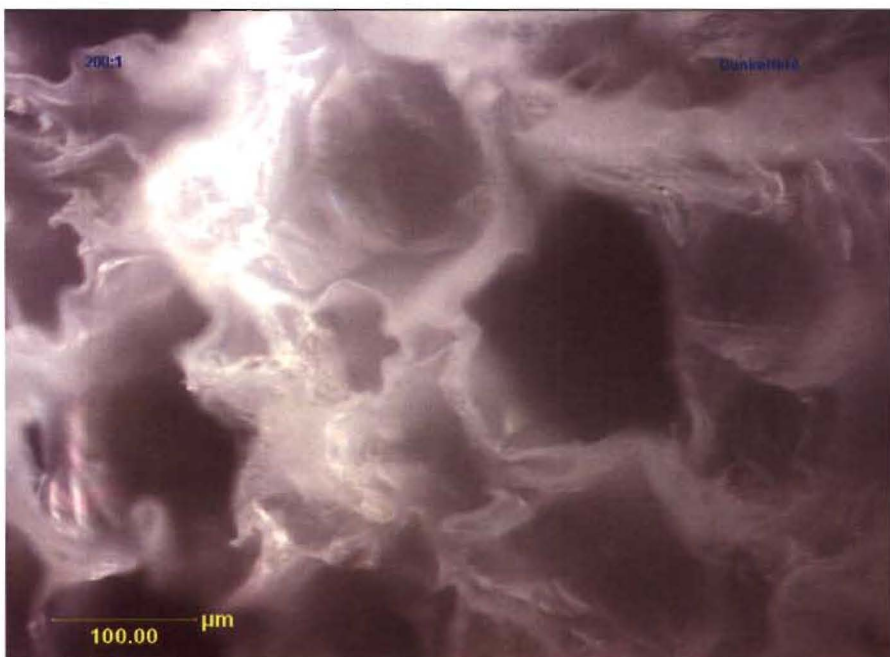
Folgende Sohlenmaterialien wurden verwendet:

Phylon	ECLIPSE Polymers; IMEVA EC 2050; CMEVA EC 5000
TR-Gummi	Reebok ; "classic rubber outsole"
Gummi-Sohlenmaterial	Lang GmbH; „topy elysee“



EVA-Schaum (Innen)

Abb. 2a Lichtmikroskopische Aufnahme von Phylon-Sohlenmaterial: Oberfläche



Phylon weiß (Schnitt)

Abb. 2b Lichtmikroskopische Aufnahme von Phylon-Sohlenmaterial: Schnitt

Klebstoff

Der Produktpalette der Firma Emil Schmid, Tack-Service entsprechend, wurde den Entwicklungsarbeiten ein Dispersionsklebstoffsystem auf Basis von Polyurethan zugrunde gelegt.

Hierbei handelt es sich um ein Zweikomponentensystem bestehend aus einer Prepolymer-Dispersion und einer Vernetzerkomponente, wobei dem System verschiedene Hilfsstoffe wie Polyurethan-Verdicker zugesetzt werden.

Basis-Klebstoffsystem:

Komponente A UNI-BOND WB 7101/ EM9

Komponente B UNI-DUR WB 7075.

Innerhalb des Projektzeitraumes wurde dieses für verschiedene Anwendungsbereiche bereits bewährte Basis-System verbessert und angepasst.

2.3 Prüfung und Beurteilung von Verbundfestigkeiten

Schältest

Das entscheidende Beurteilungskriterium für die Wirksamkeit einer aktivierenden Vorbehandlung ist die Haftfestigkeit der hergestellten Verbunde. Entsprechend der Projektaufgabe wurden die in den Versuchen vorbehandelten Phylon-Probekörper nach einem Standardverfahren gegen ein weiteres Material wie Testmaterial „topy“ oder TR-Gummi verklebt.

Für die Beurteilung der Haftfestigkeit der Verbunde wurde jeweils der Schältest eingesetzt. Die Haftung wurde dann als ausreichend eingestuft, wenn dabei Materialbruch im Phylon erreicht wurde.

Die Ermittlung der Haftfestigkeiten erfolgte durch Schälversuch mittels Prüfmaschine INSTRON 4469. Materialbruch im Phylon wurde bei Werten > 5 N/mm erreicht.

Aufgrund des großen Versuchsumfanges und der Vielzahl zu bewertender Proben wurde als vereinfachtes Prüfverfahren das manuelle Abschälen (z. T. mit Zange) eingeführt. Die Beurteilung erfolgte dann nach einer 6-teiligen Bewertungsskala von 0 (keine Haftung) bis 5 (kein manuelles Abschälen möglich bzw. Materialbruch im Phylon).

Loop-Test

Ein Test zur Charakterisierung der für die industrielle Verarbeitung wichtigen Anfangshaftung (Initial-Hottack) ist der sogenannte Loop-Test. Hierbei wird eine Schlaufe eines elastischen Materials zusammengeklebt und unmittelbar danach in einem (Umluft-)Ofen einer erhöhten Temperatur ausgesetzt (typisch 10, 20 oder 60 min bei 70 °C). Durch die Rückstellkraft des elastischen Materials öffnet sich die Schleife in einer definierten Zeit um so weiter, je geringer der Initial-Hottack ist. (weitere Erläuterungen zum Loop-Test auf <http://www.tack-service.com>).



Abb 3: Prinzip des Loop-Testes zur Ermittlung des Initial-Hottacks eines Klebstoffsystems

2.4 Untersuchungen zur Oberflächenbehandlung mittels UV-/Ozon-Technik

2.4.1 Ausgangssituation

Sowohl die Aktivierung von Substanzen mittels UVC-Bestrahlung als auch Umsetzungen mit Ozon sind gängige, in der Industrie bereits etablierte Methoden.

Eine Erweiterung der erzielbaren Wirkungen ist für verschiedene Materialien möglich, wenn eine Oberflächenvorbehandlung unter gleichzeitiger Einwirkung von UV-Licht und erhöhten Ozonkonzentrationen erfolgt. Hinweise dazu sind der Fachliteratur zu entnehmen. Z. B. wurden bei diesbezüglichen Laboruntersuchungen an Gummimaterialien höhere Haftfestigkeiten erreicht, wenn die Materialien einer kombinierten Einwirkung von UV-Licht und Ozon ausgesetzt wurden. Die Autoren führten dies auf eine Verbesserung der Bedingungen für ablaufende Oberflächenreaktionen unter Sauerstoffanlagerung nach Bindungsspaltung zurück /2/.

Aus den Angaben der Fachliteratur zu UV-initiierten Reaktionen und Reaktionen unter Ozoneinwirkung lässt sich schlussfolgern, dass die Behandlung von Phylon mit einer Kombination aus UVC-Strahlung und Ozoneinwirkung fördernden Einfluss auf die Ausbildung haftvermittelnder Zentren an der Phylonoberfläche haben sollte.

Aufgrund hoher Ansprüche an die anlagentechnische Umsetzung ist eine Überführung derartiger Behandlungsmethoden in die Schuhproduktion jedoch nicht einfach.

Die von der Firma TACK-SERVICE genutzte Anlage AS 3000 (Abb. 4) ermöglicht nun eine Kombination von UV-Bestrahlung und Ozon-Behandlung in einer für die industrielle Fertigung interessanten Dimension /3/.



Abb. 4: UV-/ Ozon-Behandlungsanlage AS 3000

Kernstück der Anlage ist eine mit einem Förderband zu beschickende Kammer, in der die Teile (Sohlen) einer speziell dimensionierten UV-Bestrahlung in Gegenwart von frisch produziertem Ozon unterzogen werden.

Es wird davon ausgegangen, dass für eine wirksame Oberflächenaktivierung eine ausreichend starke UV-Strahlung im UV-C-Bereich, insbesondere unterhalb 200 nm realisiert werden muss.

Die prinzipielle Eignung dieser Anlage für die Bearbeitung der Projektzielstellung wurde in orientierenden Vorversuchsserien zur Aktivierung verschiedener Polymermaterialien untersucht, wobei erfolgversprechende Resultate erzielt worden sind.

Auf der Basis dieser Vorkenntnisse erfolgte die Versuchsplanung im Zuge der Bearbeitung des vorliegenden Projektes.

2.4.2 Oberflächencharakterisierung

Es wurde untersucht, inwiefern Veränderungen auf der Oberfläche des Phylons nach einer UV-/Ozon-Behandlung nachweisbar sind. Tritt der Fall ein, dass durch eine derartige Behandlung an der Oberfläche verstärkt aktive Zentren durch Reaktionen unter Sauerstoffanlagerung nach erfolgter Bindungsspaltung entstehen, sollte dieser Effekt mit geeigneter physikalischer oder chemischer Analytik nachzuweisen sein.

Benetzungsverhalten

Die Verbesserung der Benetzbarkeit von Materialien mit ursprünglich niedriger Oberflächenenergie kann als Hinweis dafür dienen, dass es gelungen ist, polare Gruppen an der Oberfläche anzusiedeln.

Innerhalb des Projektes wurde mittels Randwinkelmessungen untersucht, ob eine Verbesserung der Benetzbarkeit von Phylon gegenüber Wasser erreicht wird, wenn das Phylonmaterial einer UV-/Ozonbehandlung unterzogen wird.

Für diese Untersuchungen wurde das Material in gereinigtem Zustand jeweils vor einer UV-Ozon-Behandlung und nach dieser zunächst umgehend und dann nach Lagerzeiten von 1 bis 30 Tagen vermessen.

Dabei wurde festgestellt, dass eine signifikante Verbesserung der Benetzbarkeit nur dann eintritt, wenn die UV-Ozon-Behandlung durch die Anwendung zusätzlicher aktivierender Reiniger (vgl. 2.5) unterstützt wird (Tab. 1). Es ist zu vermuten, dass durch eine ausschließliche UV-/Ozon-Behandlung mittels AS 3000 auf der Phylonoberfläche keine signifikanten Änderungen der chemischen Oberflächenstruktur erzielt werden können.

Tab. 1 Randwinkel von gereinigten Phylonproben vor und nach Vorbehandlung mittels UV-/Ozon-Verfahren (Anlage AS 3000)

Probe	Randwinkel nach Lagerzeit in d ⁽¹⁾		
	0	1	30
Phylon gereinigt	92,7	93,6	95,3
Phylon gereinigt, AS 3000, Programm 4	91,3	90,7	92,8
Phylon gereinigt, aktiviert mit wässrigem Reiniger HMS 202, AS 3000 Programm 4	84,7	89,2	91,6

⁽¹⁾..... Randwinkelmessgerät (Typ dataphysics OCA 15+)

Chemische Zusammensetzung

Die Resultate aus den Randwinkelmessungen wurden durch die chemische Analytik bestätigt.

Für die Charakterisierung chemischer Veränderungen an der Phylon-Oberfläche wurde die Infrarotspektroskopie (ATR-Spektroskopie) eingesetzt.

Es wurden Oberflächenspektren von Phylonproben vor und nach verschiedenen UV /Ozon-Behandlungen aufgenommen.

Während für vergleichsweise betrachtete Elastormischungen auf Basis SBS nach derartigen Behandlungen deutliche chemische Veränderungen nachweisbar waren, konnten auf den untersuchten Phylonoberflächen keine signifikanten Änderungen gefunden werden (Abb. 5).

Möglicherweise wurden auch in sehr geringem, für das Haftungsverhalten unerheblichem Maße Carbonylgruppen gebildet, die jedoch aufgrund der bereits vorhandenen Carbonylsignale aus dem Vinylacetatbaustein nicht nachweisbar sind.

Um aussagefähige IR-Spektren zu erhalten, wurde für systematische Versuchsreihen auf Modellsysteme zurückgegriffen. Dazu wurde eine der Zusammensetzung des Phylons entsprechende EVA-Lösung hergestellt und auf gleichartig vorbehandelte Aluminiumplatten aufgebracht. Nach dem Eintrocknen der Lösung lag dann eine folienartige Beschichtung vor, die als Modell für die Phylonoberfläche verwendet wurde.

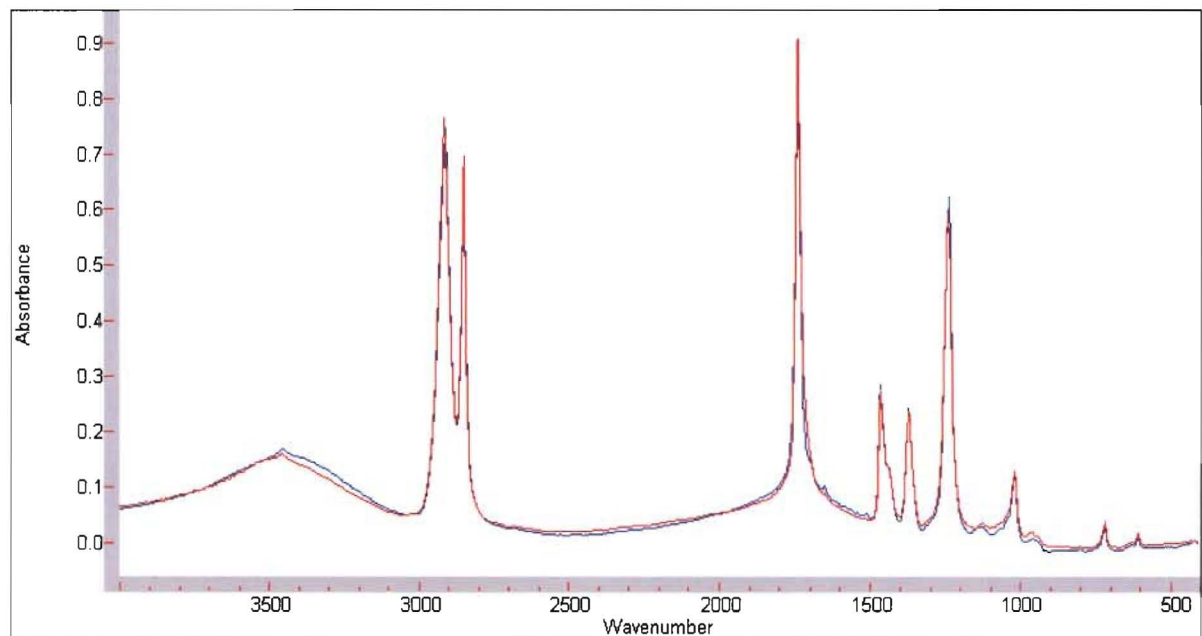


Abb. 5 FTIR-Spektren (ATR) eines Phylon-Versuchsmusters:

Blaue Kurve: vor der UV-/Ozon-Behandlung

Rote Kurve: nach der UV-/Ozon-Behandlung

2.4.3 Ermittlung geeigneter Verfahrensparameter der Anlage AS 3000

An der Anlage AS 3000 wurden umfangreiche Versuchsserien unter Variation relevanter Verfahrensparameter durchgeführt - mit dem Ziel, geeignete Verfahrensbedingungen für die Vorbehandlung von Phylon zu finden.

Der Rahmen für die Auswahl und Variation der Verfahrensparameter wird u. a. durch die Eigenschaften des zu behandelnden Materials vorgegeben.

So sind für das Material Phylon folgende Bedingungen zu berücksichtigen:

- Die Parameterkombinationen sind so zu gestalten, dass eine Erwärmung des Materials über 70 °C mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, so dass Materialbeeinträchtigungen (Verhärtungen, Blasenbildung, Rissbildung, Verfärbung) durch Überhitzung ausgeschlossen sind
- Aus wirtschaftlichen Gründen soll der angestrebte Haftungseffekt mittels einmaligem Anlagendurchlauf erreicht werden.

Aus den Untersuchungen mit der Anlage AS 3000 wurden folgende Kernaussagen gewonnen:

- Eine optimale Parameterkombination ist materialspezifisch zu ermitteln. d. h. für die Erzielung eines ausreichenden Effektes ist die Verfahrensführung auf das zu behandelnde Material anzupassen.
- Eine ausreichende Aktivierung der Phylonoberfläche kann durch die UV-/ Ozonbehandlung allein nicht erzielt werden. Infolgedessen wurde dann daran gearbeitet, die physikalische Einwirkung durch die Anwendung geeigneter chemischer Behandlungsmittel zu ergänzen.
- Die Oberflächenaktivierung kann durch die nachfolgend aufgeführten Verfahrensparameter wirksam beeinflusst werden:
 - o Verweilzeit
 - o Abstand der Strahlungsquelle zur behandelten Oberfläche
 - o Bestrahlungsstärke

Diese Parameter beeinflussen sich wechselseitig. Die Änderung eines Parameters erfordert in der Regel eine entsprechende Anpassung der weiteren Verfahrensführung. Beispielsweise ist durch längere Verweilzeiten eine stärkere Erwärmung an der Oberfläche zu erwarten, weshalb eine dementsprechende Vergrößerung des Abstandes zur Strahlungsquelle erforderlich sein kann.

Im Rahmen der Projektarbeiten wurde an der Anlage AS 3000 für eine Vielzahl von Parameterkombinationen die Wirksamkeit für die Aktivierung der Phylonoberfläche getestet. Dabei konnten einige, aus technologischen Gründen potentiell geeignete Parameterkombinationen ermittelt werden.

In Tabelle 2 sind ausgewählte Verfahrensbedingungen zusammengestellt, die für die Vorbehandlung von Phylon mittels AS 3000 empfohlen werden können.

Tab. 2: Parameterkombinationen für die Vorbehandlung von Phylon mittels AS 3000

Programm-Nr.	Verfahrensbedingungen			
	Abstand Probe/ UV-Strahlungsquelle / mm	Maschinenfrequenz in Hz	Verweilzeit in min	Kühlung
1	100	46	2,5	ein
2	80	39	3,0	ein
3	60	60	2,0	ein
4	50	39	3,0	aus
5	150	60	2,0	aus

Obwohl die technischen Möglichkeiten der Anlage weitgehend ausgeschöpft wurden, gelang es mit der UV-/Ozon-Behandlung allein nicht, eine ausreichende Aktivierung der Phylonoberfläche zu erzeugen, um Verklebungen mit verfügbaren Dispersionsklebstoffen herstellen zu können (vgl. Beispiele Abb. 6).

Entsprechend der Projektzielstellung wurde deshalb an der Entwicklung von wirksamen Aktivierungsverfahren gearbeitet, bei denen die Vorbehandlung mittels AS 3000 durch den Einsatz nicht lösemittelbasierter chemischer Vorbehandlungssysteme ergänzt wird.

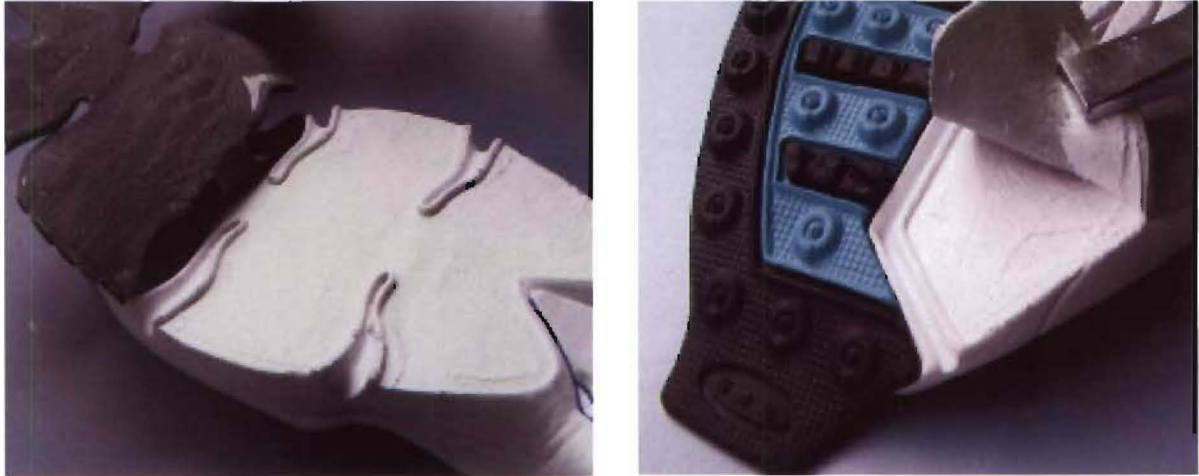


Abb. 6 Adhäsionsbruch nach Verklebung von Phylon mit Sohlenmaterial topy (links) bzw. TR-Gummi durch ungeeignete Vorbehandlung des Phylonmaterials

2.5 Untersuchung chemisch-physikalischer Prozesse und Entwicklung chemischer Systeme zur Unterstützung der UV-/Ozon-Behandlung

2.5.1 Reinigung der zu verklebenden Oberflächen

Der in der Schuhindustrie derzeit übliche Produktionsablauf beim Kleben von Phylon umfasst mehrere Stufen, wobei den eigentlichen Verklebungsschritten mindestens ein Reinigungsschritt vorgeschaltet ist.

Die gründliche Reinigung der Oberfläche nimmt bei der Verklebung von Sohlenmaterial mit wässrigen Klebstoffsystemen eine Schlüsselposition ein. Deshalb wurden umfassende Arbeiten zur Entwicklung einer wirksamen Reinigungstechnologie durchgeführt.

Bei der Herstellung von Sohlenformteilen kommen häufig Form-Trennmittel zum Einsatz. Diese sowie weitere durch den Herstellungs-, Lagerungs- und Transportprozess auf die Oberfläche gelangten Verunreinigungen haben einen störenden Einfluss auf die Haftung, weshalb die möglichst vollständige Entfernung der Verschmutzungen von den zu verklebenden Oberflächen eine wesentliche Voraussetzung für hohe Verbundfestigkeiten darstellt.

Die Reinigung als erster Vorbehandlungsschritt muss bei der Anwendung von wasserbasierenden Klebstoffen besonders sorgfältig und effizient erfolgen, da bei Vorhandensein von wachsartigen oder silikonhaltigen Rückständen eine Klebstoffhaftung oftmals gar nicht oder nur sehr unzureichend realisiert werden kann.

Bei Untersuchungen von konventionell gereinigtem Sohlenmaterial aus der industriellen Fertigung wurden auf den zu verklebenden Oberflächen noch deutliche Silikonanhaftungen nachgewiesen.

Als Nachweisverfahren hierfür wurde die ATR-Spektroskopie angewendet. In den aufgenommenen IR-Spektren sind die für Silikonverbindungen typischen Signale deutlich zu erkennen (Abb. 7 a).

Da sich auch in Laborversuchen bestätigt hat, dass mit Hilfe der in der Praxis etablierten Verfahren eine ausreichende Reinigung des Phylons von Trennmittelrückständen nicht realisierbar ist, wurde nach neuen Lösungswegen für dieses Problem gesucht.

Innerhalb des Projektes wurden die Arbeiten hierzu in zwei Grundrichtungen geführt:

1. Untersuchung der Anwendbarkeit der UV-/ Ozon-Technik für die Entfernung von Oberflächenverunreinigungen, insbesondere von Silikontrennmitteln
2. Entwicklung wirksamer wasserbasierender Reinigerzusammensetzungen, da für das Material Phylon mit den etablierten Systemen (teilweise auch wasserbasierend) nur unzureichende Oberflächenreinheiten erreicht werden können, was zu fehlerhaften Verklebungen führt

Anwendbarkeit der UV-/ Ozon-Technik für die Entfernung von Oberflächenverunreinigungen

Es wurden verschiedene Testversuche durchgeführt, um festzustellen, ob durch eine kombinierte Einwirkung von energiereicher UV-C-Strahlung und Ozon ein signifikanter Abbau der Verunreinigungen durch Bindungsspaltungen mit nachfolgender Oxidation von Spaltprodukten induziert werden könnte, so dass quasi eine „Verbrennung“ der organischen Stoffe erfolgt. Die Untersuchungen zur Wirksamkeit einer UV-/ Ozon-Behandlung auf die Beseitigung von Oberflächenverunreinigungen wurden im Wesentlichen auf Silikontrennmittel konzentriert und durch stichprobenartige Tests an anderen organischen Verbindungen ergänzt.

Die Versuche zu dieser Thematik wurden zum Einen an der Phylonoberfläche direkt und zum Anderen unter Verwendung geeigneter, gezielt mit Silikonverbindungen beauftragter Modellsysteme durchgeführt. Mit Modellsystemen wurde gearbeitet, um aussagekräftige, eindeutige analytische Ergebnisse zu erlangen.

Mittels der angewendeten UV-/Ozon-Technik konnte eine signifikante Veränderung hinsichtlich der untersuchten Oberflächenverunreinigungen sowohl auf den Testuntergründen Aluminium und Si-Wafer als auch auf Phylon nicht erzielt werden. Eine derartige Behandlung ist also unzureichend, um Phylonoberflächen von silikonhaltigen Trennmittelrückständen zu befreien.

Wässrige Reinigerzusammensetzungen

Innerhalb des Projektes wurden neue wasserbasierende Reinigerzusammensetzungen formuliert und getestet, um eine Rezeptur zu finden, mit der eine möglichst vollständige Entfernung der silikonhaltigen Trennmittelrückstände reproduzierbar erfolgen kann. Dabei wurde gezielt auf Produkte zurückgegriffen, die auf dem Markt verfügbar und kostengünstig erhältlich sind.

Als Bewertungskriterium für die Reinigerwirksamkeit wurden herangezogen:

- Haftfestigkeiten von Vergleichsverklebungen mit lösemittelhaltigen Klebstoffen
- IR-spektroskopisch ermittelte Signale für Silikonverbindungen

Es wurden sowohl wässrige Reinigersysteme ohne Lösemittelanteil als auch Reinigersysteme mit geringen Anteilen wassermischbarer, in der Schuhindustrie gebräuchlicher Lösemittel wie Aceton, Ethanol oder Ethylacetat formuliert und getestet.

Im Ergebnis dieser Arbeiten liegen neue Reinigerrezepturen vor, die für Verfahren der industriellen Reinigung prinzipiell geeignet sind und konstant gute bzw. sehr gute Reinigungserfolge bei der Trennmittelbeseitigung erzielen (Abb. 7b).

Bei der für die Oberflächenuntersuchungen angewendeten Methode der ATR-Spektroskopie ist bedingt durch die spezielle Aufnahmetechnik die Peakhöhe nicht mengenproportional. Bei Vergleich der Abbildungen 7a und 7b kann man dennoch deutlich erkennen, dass die Silikonbelegung der Oberfläche bei Anwendung der neuen Reiniger stärker abnimmt als es bei Anwendung konventioneller Rezepturen der Fall ist.

Obwohl auch bei der verbesserten Reinigung noch geringe Silikonreste auf der Oberfläche nachweisbar waren, hat sich in Klebversuchen reproduzierbar gezeigt, diese Verunreinigungen keine Beeinträchtigung mehr darstellen und dass der erzielte Reinigungsgrad für die Herstellung hafter Verbunde ausreicht.

Obwohl die Anwendung wasserbasierender Reiniger mit Lösemittelanteilen (bis maximal 20%) vorteilhaft wegen der verbesserten Oberflächenbenetzung ist, werden mit den entwickelten lösemittelfreien wässrigen Systemen bei geeigneter Verfahrensführung gleichwertig gute Reinigungserfolge erzielt, so dass auf die Anwendung von Lösemitteln im Reinigungsschritt verzichtet werden kann.

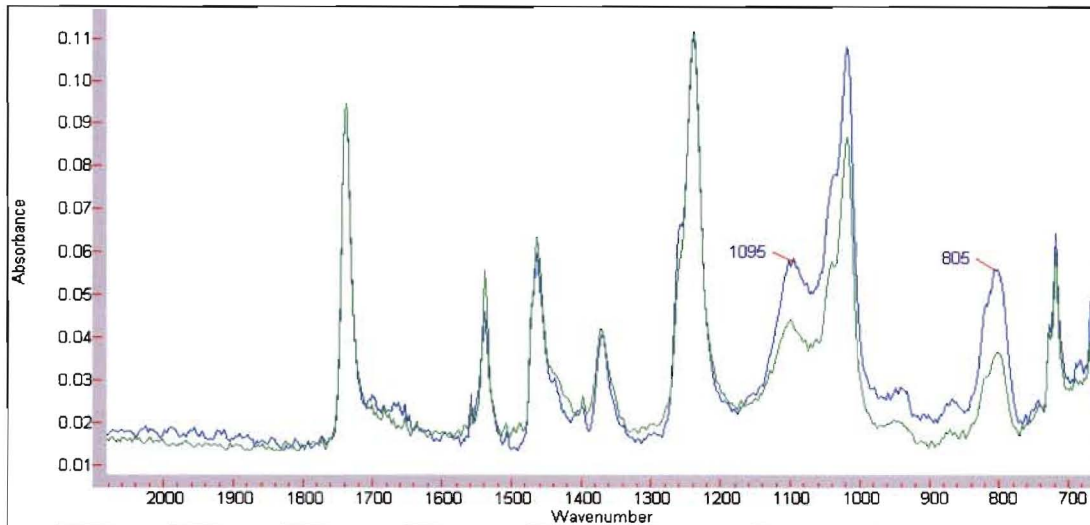


Abb. 7a

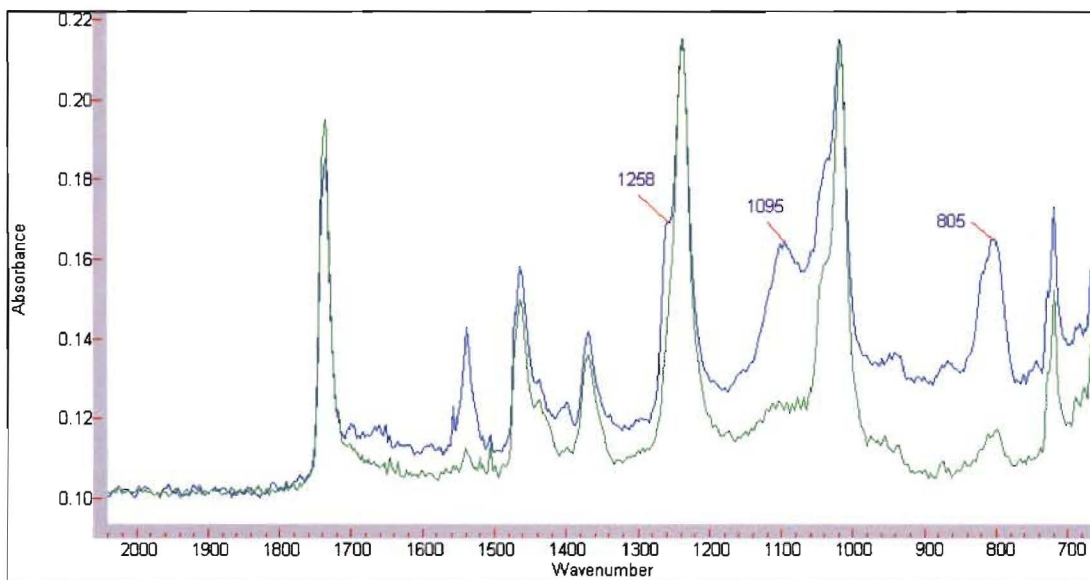


Abb. 7b

Abb. 7

ATR-Spektren von Phylon-Sohlen-Oberflächen jeweils vor der Reinigung (blaue Kurve) und nach der Reinigung (grüne Kurve) mit verschiedenen Reinigerzusammensetzungen; Reinigung im Ultraschallbad (5 min 30°C) und nachfolgender Trocknung (5 min 55°C). Gekennzeichnete Banden = Silikonsignale

- a semiwässrige Reinigerzusammensetzung (konventionell: 20 % i-Propanol in Wasser)
- b lösemittelfreie Reinigerzusammensetzung (neu: Wasser mit Netzmittelzusätzen)

2.5.2 Entwicklung wasserbasierender Systeme zur Aktivierung der Phylonoberfläche

Eine Anwendung von wässrigen Dispersionsklebstoffen für die Herstellung von Klebverbunden mit Phylon wird seit einigen Monaten in der Schuhindustrie eingeführt.

Bei den hierbei angewendeten Verfahren ist nach einem Reinigungsschritt jedoch eine Vorbehandlung mittels speziell entwickelten Primern erforderlich. Bei derartigen Primern, die auch zur Produktpalette der Firma TACK-Service gehören, handelt es sich ausschließlich um Lösemittelprimer. Hiermit ist das Problem der Lösemittlemissionen nicht beseitigt, sondern lediglich verlagert worden in einen zusätzlich eingeführten Verarbeitungsschritt vor dem Kleben (Tab. 3).

Aufgrund der sich bei Anwendung der UV-/Ozon-Technik ergebenden Möglichkeiten der Oberflächenaktivierung konnten mit dem vorliegenden Projekt neue Lösungswege erschlossen werden.

Basis der Entwicklungsarbeiten waren folgende Überlegungen:

- Aus den unter Punkt 2.5.1 ausgeführten Arbeiten liegen wirksame wasserbasierende Reiniger vor.
- Ein großes Einsparpotential kann erschlossen werden, wenn es gelingt, die Vorbehandlungsschritte Reinigen und Primern zusammenzufassen (Tab. 3, 4). Deshalb wurden die Entwicklungsarbeiten darauf gerichtet, einen wasserbasierenden sogenannten „aktivierenden Reiniger“ zu entwickeln.
- Es sollen Systeme entwickelt werden, die es ermöglichen, durch eine geeignete Kombination von chemischer Oberflächenreinigung/-aktivierung und UV-/Ozon-Behandlung die Lösemittlemissionen gravierend zu senken.

Zur Lösung dieser Aufgaben ist es erforderlich, die Wirkung des Reinigers nicht nur auf die Entfernung von Oberflächenverunreinigungen zu beschränken, sondern diese um die Verankerung haftungsfördernder Verbindungen an der Oberfläche zu erweitern.

In systematischen Versuchsreihen wurden Verbindungen und Substanzen ermittelt, die sich zum Einen durch eine UV-induzierbare haftungsfördernde Wirkung für den Phylon-Klebstoff-Verbund auszeichnen, zum Anderen aber auch die spezifischen Kriterien für den geplanten Einsatz erfüllen, wie z. B.

- dauerhafte Transparenz und Vergilbungsfreiheit (besonders unter Einfluss von UV-Strahlung)
- Medienbeständigkeit gegenüber gängigen Chemikalien
- Temperaturbeständigkeit bis mindestens 70 °C
- Hydrolysebeständigkeit

In orientierenden Vorversuchen wurde zunächst von lösungsmittelhaltigen Reinigern ausgegangen.

Die erzielten Ergebnisse wurden dann für die Formulierung wässriger Versuchs-Systeme verwendet. Als besonders erfolgversprechend kristallisierten sich Vertreter folgender Verbindungsklassen heraus:

- organische Säuren
- chlorierte polyolefinische Verbindungen
- Essigsäureester
- Netzhilfsmittel

Indem diese ausgewählten haftungsfördernden Substanzen in geeigneter Form in wasserbasierende Systeme eingebracht wurden, konnten semiwässrige Reinigermischungen formuliert und Versuchsverbunde nach einem innerhalb des Projektes entwickelten „Standardverfahren“ hergestellt und getestet werden.

Standard-Labor-Verfahren zur Herstellung von Phylon-Testverbunden

Substratmaterial:	Phylon-Plattenmaterial
Testmaterial:	Testmaterial topy bzw. TR-Gummi
Klebstoffsystem	UNI-BOND WB 7101/EM9 + 4 % UNI-DUR WB 7075, ggfs. Primer Tack WB 3300 + 3 % UNI DUR WB 7075
Vorreinigung Phylon:	Versuchsreiniger DN1, 5 min 40 °C Ultraschallbad
aktivierende Reinigung	Trocknung 30 min 55 °C Trockenschrank Tauchen bzw. Abwischen Phylon mit zu testender Reinigerzusammensetzung, Trocknung 15 min 55 °C Trockenschrank
Aktivierung	Anlage AS 3000, Programm 5
Verklebung	Klebstoffauftrag, Trocknung 15 min 55 °C, Verkleben gegen Testmaterial

Der Vergleich der Wirksamkeit erfolgte durch Prüfung der Verbundfestigkeiten.

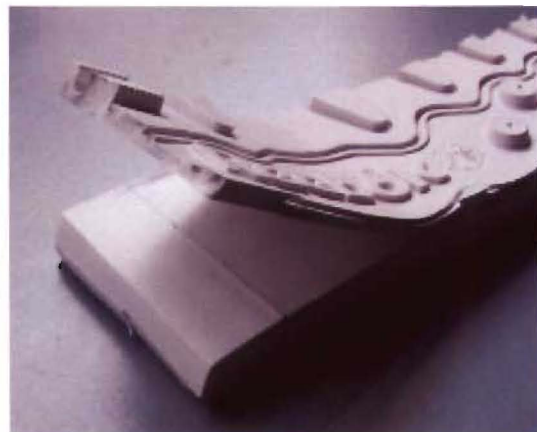


Abb. 8 Testverbunde Phylon-Testmaterial topy (links) und Phylon-TR-Gummi zur Prüfung von Verbundfestigkeiten

Resultate

Mit den Projektarbeiten ist es gelungen, wasserbasierende Reinigerzusammensetzungen zu formulieren, die in Kombination mit einer UV-Ozon-Behandlung eine wirksame Aktivierung der Phylonoberfläche für Verklebungen mit PU-Dispersionsklebstoffen ermöglichen. Sowohl im Labormaßstab als auch bei Testversuchsserien an der Anlage AS 3000 der Firma TACK-Service wurden sehr gute Ergebnisse erzielt. Die hergestellten Testverbunde wiesen zuverlässig die geforderten Festigkeiten auf (Abb. 8, 9, Tab. 3).



Abb. 9

Haftfeste Verklebung einer Phylon-Dämpfungssohle mit einer Laufsohle aus TR-Gummi

Tab. 3 *Ausgewählte Beispiele für erreichte Verbundfestigkeiten von Phylon-Testmaterialverbunden bei Anwendung von INNOVENT-Versuchsprodukten für die aktivierende Reinigung und unter Verwendung von PU-Dispersionsklebstoffen*
Bewertung der Haftfestigkeit mittels 6-stelliger Skala:
0 (keine Haftung) bis 5 (Verbund nur durch Materialbruch im Phylon zerstörbar)

Reinigungsstufe 1	Reinigungsstufe 2 „aktivierende Reinigung“	UV-/Ozon- Behandlung	Primer	Bewertung Haftfestigkeit
wässriger Reiniger DN1 Ultraschallbad Trocknung 55 °C	ohne	ohne	Tack WB 3300/ UNIDUR WB 7075	1
	ohne	AS 3000		1
	Lösungsmittelreiniger, Tack- Service Emil Schmid, Abwi- schen	ohne		5
	wässriger Reiniger HMS202, Tauchverfahren Trocknung 55 °C	ohne	ohne	3
wässriger Reiniger DN1 Ultraschallbad Trocknung 55 °C	wässriger Reiniger HMS202, Tauchverfahren Trocknung 55 °C	AS 3000	ohne	5
			Tack WB 3300/ UNIDUR WB 7075	5
wässriger Reiniger DN1 Abwischen Trocknung 55 °C	wässriger Reiniger HMS202, Abwischen Trocknung 55 °C	AS 3000	ohne	5
			Tack WB 3300/ UNIDUR WB 7075	5
ohne	wässriger Reiniger HMS202, Abwischen Trocknung 55 °C	AS 3000	ohne	5

2.5.3 Ergebnisse

Es konnten wasserbasierende Vorbehandlungssysteme formuliert werden, die eine Reinigerfunktion und Haftvermittlereigenschaften vereinen. Durch die Reinigung der Phylonoberfläche mit derartigen „aktivierenden Reinigern“ kann eine haftvermittelnde Wirkung erreicht werden. Die Haftfestigkeit der damit hergestellten Verbunde ist jedoch nicht ausreichend.

Ausreichend haftfeste Verbunde unter ausschließlicher Verwendung wasserbasierender Systeme konnten hergestellt werden, wenn die chemische „Reinigungsaktivierung“ kombiniert wurde mit einer nachfolgenden parameteroptimierten UV-/Ozonbehandlung mittels Anlage AS 3000.

Auf diese chemisch-physikalische Vorbehandlung soll möglichst umgehend die Weiterverarbeitung durch Verkleben folgen. Ist eine Zwischenlagerung der Phylonteile vorgesehen, kann der Aktivierungseffekt konserviert werden, indem eine wasserbasierende Primerbeschichtung aufgetragen wird. Ein geeignetes Primersystem wurde von Emil Schmid Tack-Service formuliert.

Im Regelfall ist vor der UV-/Ozonbehandlung nur ein Schritt der „aktivierenden Reinigung“ erforderlich. Bei Chargen mit starken Silikonanhaftungen ist aber eine Vorreinigung zweckmäßig.

Die Projektarbeiten haben gezeigt, dass eine wirkungsvolle Aktivierung nur erzielt werden kann, wenn die angewendeten wasserbasierenden Systeme neben haftvermittelnden Substanzen (< 1 %) auch Mindestmengen an Lösungsmitteln enthalten, wobei ein Gehalt von 10 % nicht überschritten wird. Auf die Anwendung aromatischer oder gesundheitsschädlicher Lösungsmittel wird verzichtet.

Die erreichbare Senkung der VOC-Emissionen durch die Anwendung der wasserbasierenden Vorbehandlungssysteme für Phylon im Vergleich zu den bisher notwendigen Lösemittelsystemen ist in Tabelle 4 veranschaulicht.

Wesentlichen Einfluss auf die Wirksamkeit der Vorbehandlung hat das Trocknungsregime, weshalb hierfür Optimierungsversuche durchgeführt wurden. Trocknungszeiten, die den in der industriellen Fertigung bestehenden Anforderungen genügen, konnten für die wasserbasierenden Systeme bisher nicht erreicht werden. Ausreichende Anfangshaftungen werden nur dann erreicht, wenn die Trocknungszeit anstelle der bisher üblichen 5 min auf 15 min verlängert wird oder unter Anwendung von Vakuum getrocknet wird, was energetisch und zeitlich gesehen für Industrieanwendungen jedoch nachteilig ist. Hier besteht weiterer Entwicklungsbedarf.

Tab. 4 Verfahrensschritte der Vorbehandlungsverfahren für Phylon nach konventioneller Technik und entsprechend der Projektergebnisse

Verfahren	Verfahrensschritte		
konventionell, Kleben mit Lösungsmittelklebstoffen	Reinigen	Kleben	
	LM 10 – 100 %	LM 75 – 80 %	
Kleben mit Dispersions- klebstoffen, neuester Stand der Technik	Reinigen	Primern	Kleben
	LM 10 – 100 %	LM 80-99 %	LM 2-5 %
Kleben mit Dispersions- klebstoffen, Neues Verfahren, mittels UV-/Ozon Aktivierung	Reinigen	Primern	Kleben
	LM 8-10 %	LM 3 %	LM 2-5 %
	Reinigen	Kleben	
	LM 8-10 %	LM 2-5 %	

LM ... Lösungsmittelanteil in Masse %

3. Ökologische und ökonomische Bilanzierung des Verfahrens im Vergleich zum Stand der Technik

Die bei der Entwicklung eines neuen Vorbehandlungsverfahrens für zu verklebende Phylonsohlen verfolgte Zielstellung bestand darin, Möglichkeiten für eine Senkung der bei der Schuhproduktion verursachten VOC-Emissionen zu eröffnen.

Das neue Verfahren gestattet die Anwendung von Dispersionsklebstoffen in Verbindung mit wasserbasierenden Vorbehandlungssystemen für Phylon mit einem Lösungsmittelanteil von maximal 10 % anstelle der bisher üblichen Lösemittelprimer. Mit der Anwendung des neuen Vorbehandlungsverfahrens für Phylon bei der Herstellung von Sohlenverbunden kann der VOC-Anteil in den eingesetzten Primer- und Klebstoffsystemen gravierend gesenkt werden (vgl. Tab. 4).

Damit wurde die Projektzielstellung weitgehend erreicht, auch wenn es noch nicht gelungen ist, das Vorbehandlungsverfahren vollständig lösemittelfrei zu gestalten.

Eine aussagefähige Gegenüberstellung des neuen Verfahrens mit den gegenwärtig praktizierten Vorbehandlungsverfahren nach dem Stand der Technik soll mit den nachfolgend aufgeführten überschlägigen Rechnungen zur Massebilanz verursachter VOC-Emissionen vorgenommen werden.

Aufgrund des bevorzugten Einsatzbereiches des Materials Phylon wird die Sport- und Freizeitschuhproduktion für die beispielhafte Betrachtung herangezogen.

In der Sportschuhindustrie werden weltweit 400 Mio Paar Sportschuhe als Markenprodukte (NIKE, ADIDAS, REEBOOK, PUMA u. a.) sowie ca. 400 Mio Paar Non Branded Shoes, Eigenmarken und Marken mit geringem Marktanteil produziert. Der Produktionsausstoß größerer Schuhfabriken beläuft sich auf ca. 5.000 bis 20.000 Paar Schuhe am Tag. Wie in Tab. 4 dargestellt, kommen nach dem Stand der Technik dabei entweder lösemittelhaltige Klebstoffe oder bei (zunehmender) Anwendung von Dispersionsklebstoffen lösemittelhaltige Primer zum Einsatz.

Die bei der gegenwärtigen Sohlenherstellung verursachten VOC-Emissionen belaufen sich pro Paar auf 10 – 20 g, durchschnittlich 15 g, wobei der auf die Phylonverarbeitung entfallende Anteil auf durchschnittlich 10 g geschätzt wird.

Mit der Anwendung von Dispersionsklebstoffen in Verbindung mit den im Projekt entwickelten semiwässrigen Vorbehandlungssystemen (max. 10 % Lösemittelgehalt) sinken die auf Phylon zurückzuführenden durchschnittlichen VOC-Emissionen pro Paar auf 1,2 g.

Eine Hochrechnung dieser Emissionsdaten auf Produktionsmaßstäbe verdeutlicht das sich damit eröffnende große Potential für die Senkung von VOC-Emissionen (Tab. 5).

Dieser Betrachtung ist weiterhin zuzufügen, dass im Gegensatz zu gebräuchlichen Primersystemen in den entwickelten Vorbehandlungssystemen keine aromatischen Inhaltsstoffe enthalten sind.

Tab. 5 Überschlägige Abschätzung der Senkung von VOC-Emissionen bei Anwendung des entwickelten UV-/Ozonverfahrens für die Vorbehandlung von Phylon im Vergleich zu Verfahren nach dem Stand der Technik

Produktionsumfang Paar Schuhe	VOC-Emissionen durch Phylonverklebung		
	Stand der Technik	neu	Emissionssenkung um
1 Paar	10 g	1,2 g	8,8 g
10.000 Paar mittlere Tagesproduktion Schuhfabrik	100 kg	12 kg	88 kg pro Tag
800 Mio weltweite Jahresproduktion	8.000 t	960 t	7.040 t pro Jahr

Mit der Überführung des Verfahrens hat die Firma Tack Service bereits erfolgreich begonnen. Bisher konnte das UV-/ Ozon-Verfahren an zwei Produktionsstandorten eingeführt werden. Mit der weiteren intensiven Fortführung der Vermarktungsaktivitäten wird angestrebt, in den nächsten Jahren bis zu 200 Anlagen mit einer Gesamtproduktionskapazität von ca. 300 Mio Paar Schuhen zu überführen.

Die ökonomische Betrachtung wird schwerpunktmäßig durchfolgende Aspekte bestimmt:

- Die Kosten für die gegenwärtig verwendeten lösemittelbasierten Primer liegen bei ca. 0,07 USD pro Paar. Durch die Anwendung der UV-/Ozon-Behandlungsanlage AS 3000 können diese Kosten auf 0,03 USD gesenkt werden. Für eine Schuhfabrik mit einer Tagesproduktion von ca. 20.000 Paar können so jährlich 184.000 USD eingespart werden.
- Mit der Zusammenführung der Arbeitsschritte Reinigen und Primern vor der nachfolgenden UV-/Ozon-Behandlung kann die bisher zwingend erforderliche Trocknung der Phylonsohlen vor dem Klebstoffauftrag (Trocknungsöfen 55 °C) entfallen, was sich in sinkenden Aufwendungen für Energie und Zeit widerspiegelt.
- Mit der Verwendung der wasserbasierenden Systeme ist eine Verringerung des Gefahrenpotentials verbunden
- Der Wegfall arbeitsaufwendiger manueller Arbeitsgänge erfordert geringere Personalaufwendungen und eine Verminderung lösemittelbelasteter Arbeitsplätze.
- Der mittlere Anlagendurchsatz beträgt bei der gegenwärtig praktizierten Verfahrensweise der UV-/Ozon-Behandlung ca. 400 Paar pro Stunde. Damit ist eine Tagesproduktion von 3.200 bis ca. 9.600 Paar möglich. Kosten fallen an für die erforderliche Anlageninvestition und Energie für den Anlagenbetrieb. Mit den aus der Anwendung des Verfahrens resultierenden Kosteneinsparungen kann davon ausgegangen werden, dass die Amortisationszeit für notwendige Investitionen weniger als 2 Jahre beträgt.

4. Öffentlichkeitsarbeit

Es wurde aktive Arbeit geleistet, um die im Projekt gewonnenen Ergebnisse zu veröffentlichen und zu vermarkten.

Durch die Firma Tack Service wurde und wird das neue Vorbehandlungsverfahren sowohl auf verschiedenen Fachtagungen wie z. B. PFI-Tagung 2005, Rubber Bonding 2006, 14. NDVaK, präsentiert als auch auf Kongressen sowie Fachmessen der Schuhbranche vorgestellt (2006 Primasens, 2007 Madras, Jahrestagung der Klebstoffindustrie Taiwan).

Weiterhin wurde das neue Verfahren mittels Kurzmitteilungen und Hinweisen in einschlägigen Fachzeitschriften wie Plastverarbeiter, KGGK, Adhäsion vorgestellt.

Die Projektergebnisse fließen ständig in die Arbeit der Firma Tack Service zur weltweiten Vermarktung ihrer Produkte ein. Das betrifft sowohl die Anlagentechnik als auch verschiedene, innerhalb des Projektes entwickelte und verbesserte Klebstoffkomponenten und chemische Vorbehandlungssysteme (vgl. Punkt 3).

5. Fazit

Es wurde ein Vorbehandlungsverfahren für die Verklebung von Phylon mit PU-Dispersionsklebstoffen entwickelt, bei dem keine Anwendung von Lösemittelprimern erfolgt. Das Vorbehandlungsverfahren kombiniert eine „aktivierende Reinigung“ mit einer speziellen UV-/Ozonbehandlung.

Das entwickelte Verfahren eröffnet neue Möglichkeiten für die Ablösung von Lösemittelklebstoffen durch Dispersionsklebstoffe in der Schuhsohlenfertigung. Verglichen mit den gegenwärtig praktizierten Vorbehandlungsverfahren nach dem Stand der Technik kann durch die Anwendung des neuen Verfahrens eine gravierende Senkung von Lösemittel-

emissionen bei der Verklebung von Phylonsohlen erreicht werden, da anstelle der konventionell eingesetzten Lösemittelsysteme durchgängig wasserbasierende Systeme eingesetzt werden.

Das Verfahren gestattet die Anwendung von wasserbasierenden Vorbehandlungssystemen für Phylon mit einem maximalen Lösungsmittelanteil von 10 % anstelle der bisher üblichen Lösemittelprimer. Mit der Anwendung des neuen Vorbehandlungsverfahrens für Phylon bei der Herstellung von Sohlenverbunden kann der VOC-Anteil in den eingesetzten Primer- und Klebstoffsystemen von 75 – 80 % auf 2 bis maximal 10 % gesenkt werden.

Für industrielle Anwendungen vorteilhaft ist die erreichte Minimierung der Verfahrensschritte durch das Zusammenführen von Reinigungs- und Primerschnitt in der „aktivierenden Reinigung“. Dies wurde ermöglicht durch die Entwicklung eines neuen wasserbasierenden Reinigersystems.

Mit dem bisher erreichten Ergebnisstand wurde nachgewiesen, dass die Einführung der UV-/Ozon-Technik bei der Vorbehandlung von Phylonoberflächen für die Anwendung wässriger Dispersionsklebstoffe prinzipiell geeignet ist und ein großes Potential für die Senkung von VOC-Emissionen erschließt.

Für eine universelle Einführung der vorteilhaften und umweltschonenden UV-/Ozon-Technik in der Schuhproduktion sind jedoch weitere Entwicklungsarbeiten erforderlich, um die gebotenen Möglichkeiten ausschöpfen zu können.

Entsprechend den im Projekt gesammelten Erfahrungen ist dieser Entwicklungsbedarf sehr vielschichtig, weshalb hier nur einige Schwerpunkte beispielhaft erwähnt werden sollen:

Es wurde festgestellt, dass für die im Projekt untersuchten Materialien sowohl im Labor- und Technikumsmaßstab als auch in der Produktion sehr gute Haftungsergebnisse erzielt werden konnten, was bereits zu ersten positiven Ergebnissen bei der Überführung des Verfahrens geführt hat.

Bei der Übertragung auf andere Materialkombinationen zeigte sich jedoch, dass die erzielbaren Haftfestigkeiten z. T. stark vom Verbundpartner des Phylons in bisher noch ungeklärter Weise abhängen. Um eine breitere Einsetzbarkeit der Vorbehandlungsmethode zu erreichen, muss dieses Phänomen untersucht und aufgeklärt werden.

In der Industrie werden hohe Ansprüche an die Anfangshaftung der Verbunde gestellt. Diese sind bei wasserbasierenden Dispersionsklebstoffen derzeit nur mit Trocknungszeiten um 15 min bei 55 °C (gegenüber 5 min bei Lösemittelsystemen) zu erfüllen. Gegenüber Lösemittelsystemen besteht damit ein deutlicher anwendungstechnischer Nachteil. Das Ziel weiterer Entwicklungsarbeiten an wasserbasierenden Klebstoffsystemen sollte deshalb sein, den zeitlichen und damit auch energetischen Trocknungsaufwand deutlich zu vermindern.

Weiterführende Untersuchungen sind ebenfalls erforderlich, um eine weitere Senkung der im aktivierenden Reiniger enthaltenen organischen Stoffe zu erreichen.

Bei der Verarbeitung anderer Verbundmaterialien in der Sohlenfertigung werden über VOC-Emissionen hinaus auch andere Schadstoffe emittiert, wie z. B. Chlorverbindungen beim Anbeizen der aufzuklebenden Gummi-Laufsohlen. Zukünftige Arbeiten sollten sich auch damit befassen, inwieweit derartige Schadstoffemissionen durch die Anwendung der UV-/Ozon-Technik vermieden werden können.

Literaturverzeichnis

- /1/ N. Peters, S. Nunge, J. Geldermann, O. Rentz, „Bericht über beste verfügbare Techniken (BVT) im Bereich der Lack- und Klebstoffverarbeitung in Deutschland – Teilband II Klebstoffverarbeitung“, Karlsruhe, August 2002
- /2/ M.D. Romero-Sanchez, M. M. Pastor-Blas, j. M. Martin-Martinez, M. J. Walzak; “Addition of ozone in the UV-radiation treatment of a synthetic styrene-butadiene-styrene (SBS) rubber; International Journal of Adhesion & Adhesives 25 (2005) 358-370
- /3/ EP 1 234 517
- /4/ E. Schmid, “New chemical-free treatment for rubber bonding with special UV-light and no primer use”, Rubber Bonding Düsseldorf 2006
- /5/ E. Schmid, “Neue umweltfreundliche Behandlung für Klebungen von Kunststoffen mit speziellem UV-Licht und ohne Primer, 14. NDVaK, Dresden 2006