

# **Entwicklung lösemittelfreier wässriger Klebstoffe**

(Abschlussbericht)

01.09.2006 – 31.08.2007

Gefördert

von der

**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**

**(Az 24702)**

Renia GmbH, Köln

Dipl.Chem. Heinz Buchholz, Dr. Julian W. Grimme

30.11.2007

## **Ergebnisse und Diskussion**

Mit den im Rahmen dieses Projekts entwickelten drei lösemittelfreien wässrigen Klebstoffsystemen auf der Basis von Polychloropren-, Polyurethan- und Harzdispersionen können die Materialien Leder, Gummi, EVA, PUR, PVC, Textilien, Kork etc. geklebt werden, jedoch ist die Wahl des richtigen Klebstoffsystems Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung. Zum derzeitigen Stand der Technik ist die universelle Anwendbarkeit und der einfache komplette Austausch der lösemittelhaltigen Systeme gegen ein lösemittelfreies wässriges System aus mehreren Gründen noch nicht möglich: Lösemittelfreie Klebstoffe benötigen aufgrund des Transportmittels Wasser eine längere Ablüfzeit, die durch geeignete Hilfsmittel (Infrarot-Geräte) auf wenige Minuten verkürzt werden kann. Sie müssen ohne die das Material anlösenden Lösemittel auskommen. Je nach Materialzusammensetzung und -beschaffenheit führt diese Eigenschaft zu Einbußen bei der Anfangshaftung des Klebstoffs und kann Folgen für die weitere Verarbeitung mit sich bringen. Durch die Formulierung mit Harzdispersionen sind reine CR-Systeme derart konzipierbar, dass sie bei Raumtemperatur verarbeitet werden können und eine gute Haftung an EVA aufweisen. Diese Eigenschaft wird durch niedrige Anfangshaftungen bezahlt und ist auf Reste von Feuchtigkeit in dem bei Raumtemperatur abgelüfteten Klebstofffilm zurückzuführen. Nach 24 Stunden ist zu beobachten, dass mit CR-Systemen dauerhafte und belastbare Klebeverbindungen erzielt werden, die je nach Füge-teilstärke bis zum Materialbruch führen können. Es ist zu beachten, dass Hart-PVC geklebt, Weich-PVC (Kunstleder) aber aufgrund der Unbeständigkeit gegen Weichmacher nicht geklebt werden kann. Die hohen Festigkeiten der PUR-Systeme sind auf die adhäsionsverstärkende Wirkung der bei einigen Gummimaterialien notwendigen Halogenierung und die Vernetzung durch ein thermoaktives Additiv zurückzuführen. PUR-Klebstoffe müssen durch Wärmezufuhr reaktiviert werden. Es kann kein EVA geklebt werden. Durch die Kombination von CR- mit PUR-Dispersionen in Gegenwart von Harzdispersionen bleibt die Haftung auf EVA erhalten. Die Klebkraft der CR/PUR-Systeme ist mit der eines reinen CR-Systems vergleichbar. Auch bei diesen Klebstoffen war keine Klebung von Weich-PVC möglich. Bedingt durch die niedrigen Erweichungspunkte des Polychloroprens (ca. 55°C) und der Harze in Dispersion sowie der Verbleib von (Spuren an) feuchtigkeitsanziehenden / -haltenden Additiven wird die Temperaturbeständigkeit der Klebungen der wässrigen lösemittelfreien Klebstoffe auf Basis CR gesenkt, so dass für spezielle Anwendungen ein Vernetzer zwingend erforderlich ist. Die Wärmestandfestigkeit der wässrigen PUR-Systeme bewegt sich mit den Erweichungsbereichen der Rohstoff-Dispersionen zwischen 45°C und 70°C. Durch die Zugabe einer zweiten Komponente wurde die Temperaturbeständigkeit aller Systeme auf ca. 95°C erhöht. Alterungs- und Hydrolysetests haben gezeigt, dass aus EVA, einem getriebenen Material, je nach Hersteller mit CR- bzw. Harz-Dispersionen nicht verträgliche Inhaltsstoffe austreten können. Generell ist bei der Entwicklung und Verarbeitung von wässrigen lösemittelfreien (Kontakt)-Klebstoffen die Prüfung der Materialien auf Eignung zur Klebung mit Dispersionen durch vorausgehende Tests empfehlenswert.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Bereits in einem frühen Stadium wurde mit der Ausgabe von Mustermengen von noch in der Entwicklung befindlichen Produkten an umstellungswillige Handwerker und Kleinserienproduzenten, die an lösemittelfreien Klebstoffen zur Reduzierung der Belastung durchaus interessiert sind und Bereitschaft zeigen, eine Änderung des Arbeitsverfahrens zu akzeptieren, begonnen. Auf den Ausstellungen ISS in Wiesbaden und EGROH in Kassel wurden Vorträge zur Anwendung von Dispersionsklebstoffen gehalten und Klebstoffmuster ausgegeben. Durch den Außendienst und eine Hotline werden diese Kontakte aufrechterhalten, um konstruktive Anmerkungen in die Optimierung mit einfließen lassen zu können. Informationen über die Anwendung der wässrigen lösemittelfreien Kontaktklebstoffe sind auf der Homepage [www.renia.com](http://www.renia.com) veröffentlicht und werden in Fachzeitschriften behandelt, da die Nachfrage zunimmt. Mit mehreren Firmen, die langjährige Verarbeiter lösemittelhaltiger Klebstoffe sind, bestehen Kooperationen zur Einführung und Anwendung von lösemittelfreien wässrigen Klebstoffsystemen für die Schuh- und Einlagenproduktion. Es wird nun nach technischen Lösungen für den rationellen Klebstoffauftrag gesucht.

## **Fazit**

Gegenwärtige Arbeiten erstrecken sich unter Berücksichtigung des pH-Wertes in Anbetracht der Proble-

## Inhaltsverzeichnis

	Verzeichnis der Tabellen	S. 2
	Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen, Definitionen	S. 2
<b>1)</b>	Zusammenfassung	S. 3
<b>2)</b>	Einleitung	S. 5
<b>3)</b>	Hauptteil	S. 7
<b>3.1)</b>	Lösemittelfreie wässrige Klebstoffe	S. 7
<b>3.1.1)</b>	Lösemittelfreie wässrige Klebstoffe auf Basis Polychloropren (CR)	S. 7
<b>3.1.2)</b>	Lösemittelfreie wässrige Klebstoffe auf Basis Polyurethan (PUR)	S. 8
<b>3.1.3)</b>	Lösemittelfreie wässrige Klebstoffe auf Basis Polychloropren (CR) und Polyurethan (PUR)	S. 10
<b>3.1.4)</b>	Methoden	S. 11
<b>3.2)</b>	Ergebnisse und Diskussion	S. 13
<b>3.3)</b>	Umweltentlastung	S. 16
<b>3.4)</b>	Maßnahmen zur Verbreitung	S. 17
<b>4)</b>	Fazit	S. 19

## Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1	Richtrezeptur der Rohstoffhersteller für lösemittelfreie wässrige Kontaktklebstoffe auf Basis Polychloropren (CR)	S. 7
Tab. 2	Grundrezeptur für die Entwicklung von lösemittelfreien wässrigen Kontaktklebstoffen auf Basis Polychloropren (CR)	S. 8
Tab. 3	Grundrezeptur für die Entwicklung von lösemittelfreien wässrigen Kontaktklebstoffen auf Basis Polyurethan (PUR)	S. 9
Tab. 4	Grundrezeptur für die Entwicklung von lösemittelfreien wässrigen Kontaktklebstoffen auf Basis Polychloropren (CR) und Polyurethan (PUR)	S. 10
Tab. 5	Schälfestigkeiten lösemittelfreier wässriger Kontaktklebstoffe auf Basis Polychloropren (CR)	S. 14
Tab. 6	Schälfestigkeiten lösemittelfreier wässriger Kontaktklebstoffe auf Basis Polychloropren (PUR)	S. 14
Tab. 7	Schälfestigkeiten lösemittelfreier wässriger Kontaktklebstoffe auf Basis Polychloropren (CR) und Polychloropren (PUR)	S. 15

## Verzeichnis von Abkürzungen

CR	Chloroprenkautschuk, Polychloropren. Polymerisat des Chloroprens (2-Chlor-1,3-butadien)
EVA	Ethylen-Vinylacetat. Copolymerisat aus Ethylen und Vinylacetat
Harz	Natürliches oder synthetisches polymeres Produkt, das im Klebstoff als Haftvermittler verwendet wird
Latex	Kolloidale Dispersion von Natur- oder Synthetikgummi in Wasser
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk. Copolymer aus Styrol und Butadien
TR	Thermoplastischer Kautschuk
PA	Polyamid. Polykondensat aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure
PVC	Polyvinylchlorid. Polymerisationsprodukt des Vinylchlorids
PUR	Polyurethan. Polyaddukt aus höherwertigen Alkoholen und Isocyanaten
Weichmacher	Flüssiges Additiv mit viskositäts- und/oder härteminderender Wirkung

## **1) Zusammenfassung**

Im Rahmen des Projekts „Entwicklung lösemittelfreier Klebstoffe“ wurden wässrige Kontaktklebstoffe auf der Basis von Polychloropren (CR)-, Polyurethan (PUR)- und Harzdispersionen formuliert, die je nach Klebrohstoff-Typ kalt und/oder warm verarbeitet werden können. Die Eignung der wässrigen Klebstoffsysteme zur Verbindung der in der Schuhindustrie verarbeiteten Materialien Leder, Gummi, PVC, PUR, TR, EVA etc. werden durch hervorragende Schälfestigkeiten bestätigt. Um die Lösemittel-emissionen durch den Verzicht auf lösemittelhaltige Kontaktklebstoffe reduzieren zu können, ist für die erfolgreiche Anwendung der wässrigen Klebstoffsysteme die exakte Beachtung der Ablüfte- / Trocknungszeiten und der Aktivierungstemperaturen Voraussetzung. Die systembedingte teilweise nicht ausreichende Hydrolyse- und Temperaturbeständigkeit der wässrigen Klebstoffe erfordert für spezielle Anwendungen den Zusatz eines Vernetzers. Durch Optimierung der Formulierungen und Verbreitung mittels intensiver Präsentation wird die zurzeit noch mangelnde Akzeptanz der wässrigen Klebstoffe steigen.

Die Autoren danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Förderung dieses Projekts (Az 24702).



## 2) Einleitung

**Ausgangssituation:** Die zurzeit im Schuhhandwerk, in der Orthopädieschuhtechnik und in der Sohlenbefestigung der Schuhindustrie primär verwendeten Klebstoffe sind lösemittelhaltige Kontaktklebstoffe. Die Konzeption des flüssigen Bindemittels Kontaktklebstoff sieht das Auftragen des Klebstoffs auf beide der miteinander zu verbindenden Materialien und das anschließende Abdampfen der Lösemittel vor. Die beim Verarbeiten frei werdenden Lösemittel belasten Mensch und Umwelt und können Unverträglichkeiten sowie Allergien und Erkrankungen hervorrufen. Die Lösemittel werden nur als Medium für den Transport der die Materialien verbindenden Stoffe benötigt, bei der Verarbeitung oft nur unzureichend abgesaugt und ungefiltert in die Atmosphäre abgegeben. Darüber hinaus erfordern lösemittelhaltige Produkte aufgrund ihrer Brennbarkeit und der möglichen Bildung explosiver Luft-Gas – Gemische spezielle Maßnahmen beim Transport, der Lagerung und der Verarbeitung.

Krankheiten, Unfälle und Umweltkatastrophen haben das Bewusstsein der Verarbeiter und der Politiker für die direkte und indirekte Gefährdung von Mensch und Umwelt durch Lösemittel sensibilisiert. Schon aus diesem Grund ist die Forderung nach Entlastung (der Umwelt) durch Reduzierung der Emissionen gerechtfertigt. Das Ziel des Projekts ist die Reduzierung bzw. vollständige Vermeidung von Emissionen (VOC) bei der Anwendung von Kontaktklebstoffen durch den letztendlichen Verzicht auf Lösemittel.

Lösemittelfreie wässrige Klebstoffe (Dispersionen), Schmelzklebstoffe und zweikomponentige Reaktiv – Klebstoffe sind für die Gesundheit vorteilhaft und tragen aufgrund problemloser Lagerfähigkeit und den Wegfall aufwendiger Schutzausrüstungen (Absaugung, Explosionsschutz) zu einer erheblichen Reduzierung der Umweltbelastung bei. Dies ist von großem Interesse für die Industrie und auch für größere, Klebstoff verarbeitende, handwerkliche Betriebe. In der Schuhindustrie werden maschinell auftragbare Schmelzklebstoffe auf der Basis von EVA, PA etc., die vor der Verarbeitung aufgeschmolzen werden müssen, zum Zwicken eingesetzt. In der Fertigung von Einlagen wird die Eignung von transparenten beidseitig mit Haftklebstoff beschichteten Klebefolien getestet. Beide Klebstofftypen sind wegen der Rohstoffbasis und der erheblichen Schichtdicke des Klebstofffilms nur begrenzt einsetzbar. Diese Klebstofftypen beeinflussen bzw. behindern die nachträgliche Modifizierung von orthopädischen Schuheinlagen erheblich. Dispersionsklebstoffe auf wässriger Basis lassen sich im Gegensatz dazu prinzipiell wie lösemittelhaltige Klebstoffe, jedoch mit größerem apparativem oder zeitlichem Aufwand, verarbeiten. Für spezielle Anwendungen werden bereits Latices und Dispersionen auf der Basis von Polychloropren und Polyurethan eingesetzt. Vor allem bei Polyurethan-Dispersionen ist die Zugabe einer zweiten Komponente, eines Isocyanats, für die Klebefähigkeit und die Hydrolysebeständigkeit entscheidend. Zurzeit ist das Anwendungsspektrum von Dispersionsklebstoffen durch eine schlechte Benetzung der Oberfläche und die geringe Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse begrenzt. Es werden fast ausschließlich zweikomponentige Systeme eingesetzt, die durch aufwendige und damit fehlerbehaftete Mischverfahren und eine begrenzte Verarbeitungszeit nachteilig sind. Vor diesem Hintergrund ist die Entwicklung von Formulierungen und Herstellungsverfahren für lösemittelfreie wässrige Kontaktklebstoffe mit den Eigenschaften leistungsfähiger lösemittelhaltiger Kontaktklebstoffe von großem Interesse.

**Zielsetzung:** Die Fa. Renia besitzt seit über 75 Jahren Erfahrungen in der Herstellung und Anwendung von lösemittelhaltigen Kontaktklebstoffen und seit 1951 auf Basis Polychloropren und Polyurethan. Diese Kenntnisse sollen auf die Entwicklung und Anwendung von lösemittelfreien wässrigen Klebstoffen angewendet werden. Es wurden bereits erste Formulierungen auf der Grundlage von Richtrezepturen für spezielle Industriekunden erarbeitet, die erfolgreich im Einsatz sind. Auf dieser Grundlage ist geplant, die Entwicklung auf zwei Wegen zu beschreiten: Es wird die Formulierung lösemittelfreier Kontaktklebstoffe durch am Markt verfügbare wässrige Klebstoffdispersionen unterschiedlicher Typen verfolgt. Weiterhin ist die Herstellung / Produktion von auf dem Rohstoffmarkt nicht verfügbarer Klebstoffdispersionen, insbesondere Dispersionen geeigneter Harze, geplant. Die nach eigenen Entwicklungen produzierten Rohstoffdispersionen sollen für neue Formulierungen herangezogen werden.

Zur **Zielgruppe** gehören die Verarbeiter lösemittelhaltiger Klebstoffe im Schuhhandwerk, in den KMU der Orthopädie-Schuhtechnik und verwandter Betriebe, die bewusst auf lösemittelfreie Systeme wechseln wollen oder wegen gesetzlicher Auflagen umsteigen müssen (VOC-Richtlinie). Mittelfristig soll die Anwendung über die genannte Zielgruppe hinaus gehen.

**Aufgabenstellung:** Lösemittelfreie wässrige Kontaktklebstoffe auf Basis Polychloropren (CR) bestehen aus CR-Latices und Harzdispersionen bzw. flüssigen Harzen. CR-Latices sind verfügbar, aber nur industriell nach großtechnischen Verfahren herzustellen. Es sind Harzdispersionen/-emulsionen verschiedener Hersteller auf dem deutschen Markt verfügbar. Das Angebot ist auf Kolophonium-Derivate (Allergen) und Kohlenwasserstoffharze mit teilweiser mangelhafter Hitze- und Chemikalienbeständigkeit beschränkt. Vor einigen Jahren waren noch Dispersionen aromatischer Terpenphenolharze verfügbar, die heute mangels Nachfrage nur noch auf dem amerikanischen Markt erhältlich sind. Für die selbständige Produktion leistungsfähiger nicht verfügbarer Harzdispersionen sollte eine Methode entwickelt werden, mit der geeignete Harze in Dispersionen / Emulsionen überführt werden können. Dazu sollten verschiedene Verfahren zur Erzeugung von Harzdispersionen erprobt werden.

Der nächste Schritt war die Entwicklung von Dispersions-Klebstoffen mit diesen und auch kommerziell verfügbaren Klebstoffdispersionen. Anschließend sollte die Optimierung der Formulierungen mit dem Ziel einer ausreichenden Hydrolysenbeständigkeit, der Erhöhung der Wärmestandfestigkeit und der Verbesserung der Substratbenetzung folgen. Eine anschließende Testphase war und ist der intensiven Erprobung der Formulierungen bzw. potentiellen Produkte mit Geräteherstellern bei ausgewählten Anwendern und durch Prüfinstitute vorbehalten. Abschließend waren sowohl Auftritte auf Messen und Ausstellungen als auch Kundenbesuche durch Anwendungstechniker erforderlich.

Leistungsfähige einkomponentige Dispersionsklebstoffe, bei denen sich die Zugabe einer zweiten Komponente erübrigt, sind einfacher und ohne Verlust zu verarbeiten. Es war beabsichtigt, die Zugabe von Vernetzern durch den Verarbeiter überflüssig zu machen. Die endgültige Festigkeit der Klebungen sollte z.B. durch eine chemische Reaktion durch den Verarbeiter jederzeit aktiviert werden können. Die Zielprodukte sollten für die Klebung dünner flexibler Schichten aus gängigen Gummi- und Kunststoffen universell einsetzbar sein und sich durch sehr gute Haftung auf polaren und unpolaren Oberflächen auszeichnen.

### 3) Hauptteil

#### 3.1) Lösemittelfreie wässrige Klebstoffe

##### 3.1.1) Lösemittelfreie wässrige Klebstoffe auf Basis Polychloropren (CR)

Zur Entwicklung eines lösemittelfreien Dispersionsklebstoffes mit den klebetechnischen Eigenschaften eines lösemittelhaltigen Kontaktklebstoffes (Klebung der Materialien Gummi, Leder, EVA, PUR, PVC, etc.) wurden Polychloropren–Dispersionen verschiedener Hersteller und Eigenschaften auf ihre Adhäsions- und Kohäsionseigenschaften auf Testgummi (SBR) und EVA getestet. CR–Dispersionen sind wässrige Dispersionen eines Polymers aus 2-Chlorbutadien und werden durch pH-Wert, Gelgehalt und Kristallisationsverhalten unterschieden. Die einzelnen Typen zeichnen sich durch die Dauer der Kontaktklebrigkeit, ihre Wärmestandfestigkeit und ihre Haftung auf unterschiedlichen Materialien aus. Sowohl bei der Kaltklebung (Verbindung der abgelüfteten Klebstofffilme bei Raumtemperatur durch Druck) als auch der Klebung nach Reaktivierung der vollständig getrockneten Filme mittels Wärme war keine Verbindung möglich, die der Anforderung eines Schältestigkeitsversuchs nach DIN EN 1392 gerecht wird. Zur Umstellung von lösemittelhaltigen auf lösemittelfreie wässrige Kontaktklebstoffe auf Basis Polychloropren haben die Rohstoffhersteller Richtrezepturen zur Verfügung gestellt.

Tabelle 1. Richtrezeptur der Rohstoffhersteller für lösemittelfreie wässrige Kontaktklebstoffe auf Basis Polychloropren (CR)

Rohstoff	[%] <sup>1)</sup>
Polychloropren (CR).	85,5
ZnO - Dispersion	0,9
Additive	1,5
(SiO <sub>2</sub> – Dispersion)	12,1

<sup>1)</sup>Bezogen auf den Feststoffanteil der Rohstoffdispersionen

Mit Formulierungen nach den Vorgaben der Richtrezeptur (Tab. 1) mit dispergiertem Zinkoxid zum Abfang von abgespaltenem Chlorwasserstoff, eines Antioxidans als Additiv, einer Siliciumdioxid-Dispersion als Füllstoff und zur Steuerung der Rheologie konnten nur nach Reaktivierung auf ca. 70°C Schältestigkeitswerte > 5 N/mm erreicht werden. Durch die geeigneten Kombinationen verschiedener CR–Dispersionen war die Steigerung der Schältestigkeiten möglich.

Die Stabilisierung der CR–Dispersionen durch Additive erhöhte weder die Adhäsion auf EVA oder PUR, noch war die Kaltklebung dieser Materialien möglich. Aus der Erfahrung mit der Entwicklung lösemittelhaltiger Kontaktklebstoffe ist bekannt, dass für diese Eigenschaften Harze notwendig sind. Die in lösemittelhaltigen Kontaktklebstoffen verwendeten Harze werden teilweise auch in Form von Dispersionen / Emulsionen als Klebrohstoff, unter anderem auch für lösemittelfreie wässrige Klebstoffe, angeboten. Um eine ausreichende Adhäsion, besonders auf EVA, zu erhalten, wurden Dispersionen von Harzen auf der Basis von Kohlenwasserstoffen, Kolophoniumestern und Terpenphenol-Derivaten (Erweichungsbereiche: 75°C – 95°C) in Verbindung mit den CR–Dispersionen getestet. Bei

der Entwicklung einer Richtrezeptur wurde das Verhältnis der Feststoffe von CR- und Harz-Dispersionen als Orientierungsgröße für die Optimierung von Adhäsion und Kohäsion angesetzt. Durch Variation des Feststoffverhältnisses der Rohstoffdispersionen von Polychloropren und Harzen wurde ein notwendiger Harzanteil von mindestens 70% bezogen auf den CR-Feststoffanteil für eine ausreichende Haftung auf EVA ermittelt. Mit Zinkoxid, einem Entschäumer, einem Antioxidans und einem Stabilisator sowie Verlaufs- und Rheologie-Modifizierungsmitteln als Zusätze zu den beiden Haupt-Rohstoffdispersionen wurde eine Rezeptur (Tab. 2) aufgestellt, die als Grundlage für weitere Ansätze zur Verbesserung der Klebeeigenschaften und der Hydrolysen-Problematik herangezogen wurde.

Tabelle 2: Grundrezeptur für die Entwicklung von lösemittelfreien, wässrigen Kontaktklebstoffen auf der Basis von Polychloropren (CR)

Klebrohstoff	[ % ] <sup>1)</sup>
CR – Dispersion(en)	50 - 60
Harz – Dispersion(en)	35 – 40
Additive	5 – 10

<sup>1)</sup>Bezogen auf den Feststoffanteil der Rohstoffdispersionen

Um bei den CR-Dispersionen die verschiedenen Merkmale wie pH-Wert, Kristallisationsneigung, Gelgehalt und Kontakklebrigkeit berücksichtigen und die daraus resultierenden Eigenschaften verfolgen zu können, wurde bei der Aufstellung der Rezepturen das Verhältnis der Feststoffanteile der einzelnen CR-Dispersionen  $CR_i : CR_j$  zueinander betrachtet. Auch bei den kommerziell verfügbaren Harzdispersionen wurden der Typ der dispergierten Harze, der Erweichungsbereich und die Adhäsionseigenschaften auf den Materialien in die Überlegungen mit einbezogen und zusätzlich durch die Verhältnisse der Festkörperanteile der Harzdispersionen  $H_k : H_l$  erfasst.

Anhand von Probeklebung und Schältesten wurden CR-Dispersionen mit kurzer Kontakklebrigkeit, niedrigem Gelgehalt und schneller Kristallisation und Dispersionen auf Basis von Kohlenwasserstoffharzen und Kolophoniumestern als hervorragend geeignete Rohstofftypen für die Formulierung leistungsfähiger wässriger lösemittelfreier Kontaktklebstoffe identifiziert. Durch die Erhöhung des Gesamt-Harzanteils auf 85 bis 90% bezogen auf den CR-Feststoffanteil ist eine Steigerung der Adhäsion auf einer Vielzahl von Materialien möglich. An der Optimierung der Rohstoffverhältnisse  $CR_i : CR_j$  und  $H_k : H_l$  wird weiterhin gearbeitet.

### 3.1.2) Lösemittelfreie wässrige Klebstoffe auf Basis Polyurethan (PUR)

Da CR-Klebstoffe gegen die eingesetzten Weichmacher nicht beständig sind, werden in der Schuhindustrie lösemittelhaltige Polyurethan-Klebstoffe in großem Maße zur Verbindung von Materialien auf Basis Gummi, PUR und PVC verwendet. Versuche mit Polyurethan-Dispersionen (s. Tab. 3. Grundrezeptur für die Entwicklung von lösemittelfreien wässrigen Kontaktklebstoffen auf Basis Polyurethan) hatten deren Eignung zur Klebung von Schuhkomponenten aus PVC, PUR und TR sofort bestätigt.

Jedoch ist für die Klebung die Trocknung und Erwärmung des aufgetragenen Klebstofffilms notwendig. Weiterhin ist die Klebung von EVA mit PUR-Klebstoffen nur mit einem lösemittelhaltigen Primer möglich. Da Polyurethan-Dispersionen für Klebstoffe niedrige Erweichungsbereiche aufweisen und durch chemische Abbaubarkeit hydrolyseempfindlich sind, werden sie generell mit einem Isocyanat-Vernetzer als zweite Komponente verarbeitet. Die Anwendung wird durch das notwendige, gründliche, maschinelle Einmischen der zweiten Komponente Isocyanat erschwert. Außerdem ist die begrenzte Topfzeit durch die unerwünschten Nebenreaktionen von Isocyanaten mit Wasser zu berücksichtigen. Beide Faktoren führen zu Fehlverklebungen bzw. zur Reduzierung der Langlebigkeit der Klebungen. Angesichts dieser Problematik ist die Formulierung der Polyurethan-Dispersionen mit einem Vernetzer, der bei Raumtemperatur inaktiv ist und erst bei der für die Verarbeitung notwendigen Erwärmung der Polyurethan-Dispersion als zweite Komponente aktiv wird, von besonderer Bedeutung für die industrielle und auch handwerkliche Anwendung. Es wird dafür vorausgesetzt, dass bei Reaktivierung des mit dem Klebstoff beschichteten Materials im Klebstofffilm ein reaktives Intermediat gebildet wird, das sofort mit dem in der Dispersion vorhandenen Polyurethan eine Vernetzung eingeht.

Tabelle 3: Grundrezeptur für die Entwicklung von lösemittelfreien, wässrigen Kontaktklebstoffen auf der Basis von Polyurethan (PUR)

Klebstoff	[ % ] <sup>1)</sup>
PUR – Dispersion(en)	85 - 95
Additive	5 - 15

<sup>1)</sup>Bezogen auf den Feststoffanteil der Rohstoffdispersionen

Mehrere für die Verwendung als Klebstoff geeignete Polyurethan-Dispersionen mit Erweichungsbereichen zwischen 40°C und 80°C wurden mit den üblichen stabilisierenden Additiven und einer bei Erwärmung aktiv werdenden Substanz auf Basis eines Cyanursäuretriamids gemischt. Mit diesen Formulierungen wurden Probeklebung auf Gummi, PUR, PVC und TR durchgeführt. Erwartungsgemäß war für die Klebungen die Aktivierung des getrockneten Klebstofffilms auf 70 bis 80°C notwendig. Durch Erwärmung auf ca. 80°C wird das Triamid zersetzt, sodass die reaktiven Zwischenprodukte mit den Hydroxylgruppen des Polymers zu einem Netzwerk kondensieren können. Zum Vergleich der Festigkeiten wurden Materialkombinationen mit den PUR-Dispersionen ohne einen thermoaktiven Vernetzer und auch nach Zugabe eines bei Raumtemperatur aktiven Isocyanat-Vernetzers geklebt und auf Wärmestandfestigkeit und Hydrolysebeständigkeit getestet. Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen, zeigen aber bereits die erwarteten positiven Ergebnisse bei den wärmeraktiven Formulierungen.

### 3.1.3) Lösemittelfreie wässrige Klebstoffe auf Basis Polychloropren (CR) und Polyurethan (PUR)

Mit dem Ziel, die klebetechnischen Eigenschaften der CR-basierenden (Fähigkeit zur Klebung von EVA) und der PUR-basierenden (Fähigkeit zur Klebung von PVC und TR) wässrigen lösemittelfreien Kontaktklebstoffe in einem System zu vereinen, wurde zuerst die Verträglichkeit der PUR-Dispersion mit einer Harz-Dispersion getestet. Die Kombination von PUR- und Harz-Dispersionen auf Basis von Kolophoniumderivaten, Terpenphenol- oder Kohlenwasserstoffharzen ergab nur begrenzt stabile Formulierungen, die eine geringe Haftung auf EVA zeigten und zu Lasten des Materialspektrums der reinen PUR-Systeme gingen. Auch die Versuche, ca. 50 %ige wässrige Lösungen neutralisierter Harze in PUR-Dispersionen einzurühren, scheiterten an der Instabilität der Dispersionen. Erst durch die Kombination aller drei Rohstoff-Typen im Verhältnis PUR : CR : Harz  $\approx$  1,2 : 1,0 : 0,7 (Feststoffanteil) und der Stabilisierung des Gemisches mit den für die Formulierung der CR-Klebstoffe verwendeten Additive (s. Tab.4) konnte eine stabile Formulierung erhalten werden, die den eingangs formulierten Anforderungen eines Kontaktklebstoffes gerecht wurde.

Tabelle 4: Grundrezeptur für die Entwicklung von lösemittelfreien, wässrigen Kontaktklebstoffen auf der Basis von Polychloropren(CR) und Polyurethan(PUR)

Klebrohstoff	[ % ] <sup>1)</sup>
CR – Dispersion(en)	30 – 40
PUR – Dispersion(en)	35 – 40
Harz – Dispersion(en)	15 – 20
Additive	1 - 5

<sup>1)</sup>Bezogen auf den Feststoffanteil der Rohstoffdispersionen

Zur Optimierung der Rezeptur wurden, wie bei der Entwicklung der CR-Systeme, mehrere Formulierungen von CR-Dispersionen verschiedener Eigenschaften und Dispersionen unterschiedlicher Harztypen der Grundrezeptur (Tab. 4) entsprechend getestet. Bedingt durch den hohen PUR-Anteil blieb nach dem Abdampfen des Wassers ein in Abhängigkeit vom Harztyp und Harzanteil mehr oder weniger stumpfer Klebstofffilm auf dem Material zurück, dessen Klebrigkeit für eine Kaltklebung nicht ausreichend war und der deshalb aktiviert werden musste. Zusätzlich zu den Materialien Gummi, PUR, Leder und Kork konnten auch EVA-Materialien unterschiedlicher Shore-Härten geklebt werden. Aufgrund der Unbeständigkeit der CR-Dispersionen gegenüber Weichmachern war die Klebung von Weich-PVC als Sohle oder in Form von Kunstleder nicht möglich. Zur Zeit wird die Verträglichkeit mit einem thermoaktiven Vernetzer auf Basis eines Triaminotriazins als zweite Komponente getestet, der als Additiv der Formulierung zugegeben werden kann und bei Erwärmung auf 80°C aktiv wird. Mit stabilen, einen thermoaktiven Vernetzer enthaltenden Formulierung sollten dann hohe Schäl- und Wärmestandfestigkeiten erzielt werden können.

### 3.1.4) Methoden

Nach vorausgegangenen Handversuchen mit ca. 100g wurden die Ansätze generell im 750g bis 1000g – Maßstab durch sukzessive Zugabe der Rohstoffe bei laufendem Rührer produktionsähnlich formuliert. Die Zugabe der Additive Zinkoxid, Emulgator, Entschäumer, Verlaufs- und Verdickungsmittel erfolgte unter exakter Berücksichtigung der Mengen. Nach vollständiger Durchmischung und Ruhen der homogenen Mischungen über 12 Stunden wurde die Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter bestimmt und bei Bedarf durch Zugabe von Wasser korrigiert. Sobald die Viskosität für eine Auftragsart (Sprühgerät, Pinsel- oder Walzenauftrag) eingestellt war, wurden ca. 500 g für ein Standardmuster abgefüllt. Diese Rückstellmuster wurden verschlossen, ruhig gelagert und in regelmäßigen Abständen auf Erscheinungsbild und Stabilität der Formulierung kontrolliert. Mit dem Rest wurden Probeklebungen durchgeführt.

Um die Klebeeigenschaften der Klebstoffe, d.h. die Eignung der einzelnen Ansätze zum Kleben der verschiedenen Materialien zu testen, wurden mit allen Formulierungen Probeklebungen mit den in der Schuhindustrie gebräuchlichen Materialien wie Leder, Gummi, TR, PUR, PVC, EVA, Kork und auch auf Testgummi (SBR) durchgeführt. Die Materialien wurden miteinander und in üblichen Kombinationen geklebt. Dazu wurden die Klebstoffe mit einem Pinsel auf normgerechte 3 x 15 cm große Streifen aufgetragen, deren Oberfläche zuvor gereinigt worden war. Der Reinigungsprozeß bestand aus dem Anschleifen der Oberfläche der Füge­teile mit einer in der Schuhbranche gebräuchlichen Bandschleifmaschine zur Entfernung von fabrikationsbedingten Verunreinigungen (Trennmittel, Wachse). Weichmacher enthaltende Kunststoffe, z.B. PVC, wurden nach dem Anschleifen zur Entfernung von an die Oberfläche diffundierter Öle und Wachse zusätzlich mit Aceton abgerieben. Zur Verbesserung der Klebeeigenschaften spezieller in der Sohlen- und Schuhbodenfertigung eingesetzter Gummimischungen (z.B. TR) wurde das Verfahren der Halogenierung der (geschliffenen) Materialoberfläche mittels in Ethylacetat gelöster Trichlorisocyanursäure erfolgreich angewendet. Jedoch war diese Methode nur bei Dispersionen auf Basis Polyurethan ohne die Anwesenheit einer CR-Dispersion wirksam.

Klebstoffe mit einer streichfähigen Konsistenz (800 – 2000 mPa•s) wurden mit einem Kunststoffpinsel dünn aufgetragen und die Füge­teile bei Raumtemperatur zum Ablüften des Wassers liegen gelassen. Die weißlichen (PUR-Basis) bzw. gelb-weißlichen (CR-Basis, CR/PUR-Basis) Klebstoffe benötigen 20 bis 30 Minuten, bis ein transparenter, trockener, klebefähiger Klebstofffilm auf den Materialien zurück blieb. Dieser Ablüfte- und Trocknungsprozess konnte durch das Abdampfen und Absaugen des Dampfes in einem Wärmeschrank bei 55°C auf wenige Minuten verkürzt werden. Anschließend wurden die Füge­teile mit den getrockneten Klebstofffilmen auf Raumtemperatur abgekühlt. Für die Klebung mit lösemittelfreien wässrigen CR-Klebstoffen wurden die Füge­teile mit ihren vollständig getrockneten Klebstofffilmen bei Raumtemperatur aufeinander fixiert, von Hand angedrückt und in einer Stempelpresse mit 2 bis 4 bar 30 bis 60 Sekunden lang gepresst (Kaltklebung). Die bei Raumtemperatur stumpfen Klebstoffe auf PUR-Basis und CR/PUR-Basis setzen die Aktivierung der getrockneten Klebstofffilme durch Erwärmung auf 70 bis 80°C mittels einer geeigneten Wärmequelle (IR-Lampe) voraus. Anschließend werden die Füge­teile mit ihren reaktivierten (klebrigen) Filmen miteinander ver-

bunden und gepresst (Warmklebung). Unmittelbar nach dem Pressen wurden die geklebten Materialstreifen zur Ermittlung des Sofortwertes einem Schälfestigkeitstest [N/mm] unterzogen. Anschließend wurde die Probeklebung bei Raumtemperatur gelagert. Nach 24 Stunden und nochmals nach 3 Tagen wurden erneut die Schälfestigkeiten gemessen und das Reißbild auf Adhäsionsbruch, Kohäsionsbruch und Materialbruch hin kontrolliert.

Für den Auftrag sprühfähiger Klebstoffe mit einer niedrigen Viskosität von 350 bis 450 mPa•s wurde ein von der Fa. BIMA, Hechingen, hergestelltes mit Druckluft betriebenes Sprühgerät eingesetzt.

### 3.2) Ergebnisse und Diskussion der Ergebnisse

Das Ziel des Projekts war die möglichst einfache Klebung der Materialien Leder, Gummi, EVA, PUR, PVC, Textilien, Kork etc. mit lösemittelfreien, wässrigen Kontaktklebstoffen. Dies wurde mit geringen Abstrichen erreicht: Die in der Schuh- und orthopädischen Industrie üblicherweise mit lösemittelhaltigen Kontaktklebstoffen geklebten Materialien können auch mit lösemittelfreien wässrigen Kontaktklebstoffen geklebt werden.

Das Klebeverfahren ist für lösemittelhaltige und wässrige lösemittelfreie Klebstoffsysteme gleich:

- 1) Vorbereitung der Materialoberfläche
- 2) Klebstoffauftrag mittels Pinsel, Walzensystem oder Sprühgerät
- 3) ablüften lassen
- 4) zusammenfügen
- 5) pressen
- 6) evtl. auskühlen lassen

Das Hauptmerkmal der lösemittelfreien wässrigen Systeme ist die notwendige und längere Ablüftezeit, die bis zur vollständigen Trocknung der Klebstofffilme eingehalten werden muss. Durch geeignete Hilfsmittel, wie z.B. Infrarot- oder Mikrowellengeräte, kann die Ablüftezeit auf wenige Minuten verkürzt werden. Auch bei der Verarbeitung lösemittelhaltiger Klebstoffe muss eine Ablüftezeit beachtet werden; jedoch ist diese wegen der Flüchtigkeit der Lösemittel kürzer und deren zusätzlichen Auswirkungen auf das Material wie z.B. das Anquellen der Oberfläche, flexibel gestaltbar.

Als Maß für die Leistungsfähigkeit eines Klebstoffsystems wurden die Klebkraft und die Haftung auf einem bestimmten Materialspektrum herangezogen. Zum Vergleich der Festigkeiten von Formulierungen innerhalb einer Rohstoffklasse (CR, PUR, CR/PUR) wurden die Materialien EVA, PUR, PVC, TR und Leder auf Testgummi geklebt. Das Adhäsions- und Kohäsionsverhalten der Formulierungen sowie die Zunahme der Klebekraft wurde durch den Schältestversuch in drei Stufen verfolgt. Unmittelbar nach dem Zusammenlegen und Pressen der Füge­teile wurde die Anfangsfestigkeit der Klebung gemessen und als „Sofortwert“ vermerkt. Das Anwachsen der Klebkraft durch die fortschreitende Kristallisation des Klebstofffilms wurde nach einem Tag mit der Messung des 24-Stundenwertes beobachtet. Erfahrungsgemäß ist die endgültige Klebkraft nach 2-3 Tagen erreicht.

Durch die Formulierung mit Harzdispersionen sind die reinen CR-Systeme derart konzipiert worden, dass sie kalt verarbeitet werden konnten und eine gute Haftung an EVA und auch an PE aufwiesen. Diese Eigenschaft wurde durch niedrige Anfangshaftungen bezahlt. Diese Tatsache war auf Reste von Feuchtigkeit in dem bei Raumtemperatur abgelüfteten Klebstofffilm und der mangelnden Interdiffusion zurückzuführen. Nach 24 Stunden war bereits zu beobachten, dass mit den CR-Systemen dauerhafte und belastbare Klebeverbindungen erzielbar sind, die je nach Füge­teilstärke bis zum Materialbruch führen können. Es ist zu beachten, dass auf Hart-PVC eine ausreichende Festigkeit erzielt wurde, Weich-PVC (Kunstleder) aber aufgrund der Unbeständigkeit der Dispersionen gegen Weichmacher nicht langfristig geklebt werden konnte.

Tabelle.5.Schälfestigkeiten lösemittelfreier wässriger Polychloropren-Klebstoffe

Materialkombination		Schälfestigkeit		
		[ N / mm ]		
		Sof.	24 h	3Tage
Testgummi	Testgummi	1,8	3,9	6,5
Testgummi	EVA	2	3,6	6,4
EVA	EVA	2	5	6,7
Testgummi	PUR	2	3	4
Testgummi	Leder	2,3	6	7

Testgummi: SBR (6 mm), PFI, Pirmasens  
 EVA: Lunasoft (6 mm), Fa. Freudenberg, Weinheim  
 PUR: Purolast (4 mm), Fa, Schomburg & Graf  
 Leder: Sohlenleder (4 mm), Fa. Rendenbach, Trier

Die hohen Festigkeiten der PUR-Systeme sind auf die adhäsionsverstärkende Wirkung der bei einigen Gummimaterialien notwendigen Halogenierung und die Vernetzung zurückzuführen. PUR-Klebstoffe müssen durch Wärmezufuhr reaktiviert werden. Dabei entweichen sämtliche Feuchtigkeitsspuren. Offensichtlich übt das thermoaktive Additiv die entscheidende Wirkung auf die Festigkeit und Langlebigkeit des Klebstofffilms aus. EVA kann nicht ohne einen zusätzlicher Primer geklebt werden.

Tabelle 6. Schälfestigkeiten lösemittelfreier wässriger Polyurethanklebstoffe

Materialkombination		Schälfestigkeit		
		[ N/mm ]		
		Sof.	24 h	3Tage
Testgummi	Testgummi	4	5	7
Testgummi	PUR	2 - 3	4 - 5	5 - 7
Testgummi	PVC	2 - 3	6 - 9	9 - 12
Testgummi	TR	1 - 4	6 - 8	8 - 12
Testgummi	Leder	3	8 - 14	9 - 14

Testgummi: SBR (6 mm), PFI, Pirmasens  
 PUR: Purolast (4 mm), Fa, Schomburg & Graf  
 PVC: 6 mm, Fa. Algeo, Liverpool, GB  
 TR: SBSR (6 mm), PFI, Pirmasens  
 Leder: Sohlenleder (4 mm), Fa. Rendenbach, Trier

Durch die Kombination von CR- mit PUR-Dispersionen in Gegenwart von Harzdispersionen blieb die erforderliche Haftung auf EVA erhalten. Die Klebkraft war mit der eines reinen CR-Systems vergleichbar. Auch bei diesen Klebstoffen war keine Klebung von Weich-PVC möglich.

Tabelle 7. Schälfestigkeiten lösemittelfreier wässriger CR/PUR-Klebstoffe

Materialkombination		Schälfestigkeit [ N/mm ]		
		Sof.	24 h	3Tage
Testgummi	Testgummi	3	3,5	4
Testgummi	EVA	4	5	6,7
EVA	EVA	4	4,7	6,6
Testgummi	PUR	2,5	4	5,5
Testgummi	Leder	2,5	5	6,5

Testgummi: SBR (6 mm), PFI, Pirmasens

EVA: Lunasoft (6 mm), Fa. Freudenberg, Weinheim

PUR: Purolast (4 mm), Fa. Schomburg & Graf

Leder: Sohlenleder (4 mm), Fa. Rendenbach, Trier

Bedingt durch die niedrigen Erweichungspunkte des Polychloroprens und der Harze in Dispersion war die Wärmestandfestigkeit der wässrigen, lösemittelfreien Klebstoffe auf Basis CR mit ca. 55°C etwas niedriger als bei konventionellen, lösemittelhaltigen CR-Klebstoffen. Die Wärmestandfestigkeit der wässrigen PUR-Systeme ging mit den Erweichungsbereichen der Rohstoff-Dispersionen einher und bewegte sich zwischen 45°C und 70°C ebenfalls analog zu lösemittelhaltigen PUR-Systemen. Durch die Zugabe einer zweiten Vernetzer-Komponente wurde die Temperaturbeständigkeit der Systeme auf ca. 95°C erhöht.

Die ausgehärteten Klebungen wurden durch Lagerung bei 55°C in einem Wärmeschrank einem Alterungstest unterzogen. Bei diesen Tests wurden an Klebungen mit unterschiedlichen EVA-Materialien und CR-basierenden Klebstoff-Systemen bereits nach 7 Tagen bei einigen Materialien ein teilweise bis vollständiges Ablösen des Klebstofffilms vom EVA-Material und auch die Auflösung des Klebstofffilms beobachtet. Bei Lagerung dieser Klebungen unter Normalbedingungen tritt dieses Stadium erst nach frühestens vier Wochen ein. EVA ist ein getriebenes Material, aus dem je nach Hersteller mit CR- bzw. Harz-Dispersionen nicht verträgliche Inhaltsstoffe (Treibmittel, Additive) austreten können. Durch vorheriges Tempern der EVA-Materialien kann dieser Effekt reduziert bzw. beseitigt werden. Dieser Vorgang ist mit einer Volumenreduzierung des EVA-Materials verbunden. Generell ist bei der Entwicklung und Verarbeitung von wässrigen, lösemittelfreien (Kontakt)-Klebstoffen die Prüfung der Materialien auf Eignung durch vorausgehende Tests und ein Hinweis an die Verarbeiter empfehlenswert.

### 3.3) Umweltentlastung

Lösemittelhaltige Klebstoffe bestehen aus einem Gemisch von Klebrohstoffen und verschiedenen organischen Lösemitteln (75% – 85% VOC), die aus begrenzten Ressourcen (Erdöl) gewonnen werden. Das Chemikaliengesetz stuft lösemittelhaltige Klebstoffe als Gefahrstoffe ein, die laut Verordnung als brennbar, reizend oder gesundheitsgefährdend und oft auch als umweltgefährlich mit einer entsprechenden Symbolik versehen und mit Hinweisen für die sichere Verarbeitung gekennzeichnet werden müssen. Die Erfahrung zeigt, dass diese Hinweise mehr oder weniger beachtet werden.

Um lösemittelhaltige Klebstoffe problemlos transportieren zu können, müssen sie in speziell zugelassenen, auf Dichtigkeit und Stabilität geprüften, UN-(Blech) Gebinden abgefüllt werden. Der Transport von gefährlichen Gütern auf der Straße, der Bahn, zur See und in der Luft ist durch Gesetze und Verordnungen (ADR, GGVSE, etc.) geregelt. Mengenbegrenzungen und Sicherheitsauflagen sind zur Vermeidung von Unfällen und Umweltkatastrophen eingeführt worden.

Betriebe, in denen lösemittelhaltige Klebstoffe verarbeitet werden, sind überwachungsbedürftig und müssen für den Schutz der Gesundheit ihrer Mitarbeiter Sorge tragen. Hierzu zählen regelmäßige medizinische Untersuchungen und die Überwachung der Arbeitsplätze. Außerdem schreiben die Gefahrstoffverordnung und REACH sowie eine Zertifizierung nach EN ISO 9001:2000 die Reduzierung von Gefahrstoffen vor. Beim Arbeiten mit lösemittelhaltigen Klebstoffen müssen nach dem Auftragen des Klebstoffs die Lösemittel abdampfen, damit ein klebefähiger Film auf dem Substrat zurückbleibt. Die Lösemitteldämpfe, die während der Verarbeitung der Klebstoffe entweichen, dürfen einen zulässigen Anteil in der Raumluft nicht überschreiten. Die Einhaltung der maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (AGW) in den Werkstätten Klebstoff verarbeitender Betriebe wird durch die Gewerbeaufsicht/ Amt für Arbeitssicherheit und die Berufsgenossenschaft kontrolliert. Es ist üblich, dass mit Hilfe von Lüftungs- und Absauganlagen die flüchtigen Lösemitteldämpfe zentral abgesaugt und mit drei- bis achtfachem Luftaustausch pro Stunde **ungefiltert** in die Umwelt eingeleitet werden. Bei Einhaltung der Grenzwerte ist das durchaus legal.

Lösemittelfreie wässrige Klebstoffe bestehen aus Klebrohstoffen, die feinst in Wasser verteilt sind. Bei Dispersionen dient die wässrige Phase als Transportmedium für die Klebrohstoffe zum Auftragen auf die zu klebenden Substrate. Im Gegensatz dazu sind bei den lösemittelhaltigen Klebstoffen die Rohstoffe in Lösemitteln gelöst und werden als Gemisch aufgetragen. Nach dem Abdampfen des Wassers aus den wässrigen Klebstoffen bzw. der Lösemittel aus den lösemittelhaltigen Klebstoffen bleibt ein Film zurück, der das Kleben ermöglicht. Bei der Entwicklung der Dispersionsklebstoffe wurde besonderer Wert darauf gelegt, dass mit dem Wechsel von organischen Lösemitteln zu Wasser als Medium das Gefährdungspotential der Klebstoffe für den Menschen und die belastende Emissionen für die Umwelt minimiert werden.

Die aktuelle VOC-Richtlinie erlaubt maximal 25g Lösemittel pro produziertes Paar Schuhe. Das entspricht ungefähr 35g eines handelsüblichen lösemittelhaltigen Kontaktklebstoffes mit 15% bis 20 % Feststoffanteil. Da der Feststoffanteil in lösemittelfreien, wässrigen Klebstoffen (40 – 60%) höher ist als in lösemittelhaltigen Klebstoffen (ca. 20%), ist eine Reduzierung des Klebstoffverbrauchs und effizienteres Arbeiten möglich. Damit ist auch ein geringeres Transportvolumen (und geringere Kosten) und eine effizientere Lagerhaltung verbunden.

Lösemittelfreie wässrige Klebstoffe benötigen längere Ablüftezeiten als lösemittelhaltige Klebstoffe. Die längeren Ablüftezeiten können durch eine Änderung des Produktionsablaufs (längere Trocknenstrecken) oder des Arbeitsrhythmus kompensiert werden. Alternativ ist auch die kontrollierte und zielgerichtete Zufuhr von Wärme mittels geeigneter Trocknungsgeräte möglich, die ohne die für Lösemitteldämpfe notwendigen Schutzmaßnahmen betrieben werden können.

Die Gewinnung der Lösemittel aus Erdöl, der Transport, die Verarbeitung sowie das Auffangen der flüchtigen Dämpfe und ihre Rückgewinnung sind aufwendige Prozesse und erfordern viel Energie. Lösemittel, die für den Reinigungsprozeß verwendet worden sind, müssen per Destillation zurückgewonnen werden, um in den Produktionszyklus zurückgeführt werden zu können. Andernfalls müssen sie als Sondermüll entsorgt werden. Das Wasser für die Herstellung der lösemittelfreien wässrigen Klebstoffe wird dem Wasserhaushalt entnommen. Die Reinigung der Produktionsanlagen ist problemlos. Aus Restmengen kann in vielen Fällen der Feststoffanteil durch pH-Wert – Änderung und Neutralisation abgetrennt und die wässrige Phase nach Aufarbeitung erneut zur Produktion der Klebstoffe verwendet oder problemlos entsorgt werden.

### **3. 4) Maßnahmen zur Verbreitung**

Bereits in einem frühen Stadium hat die Fa. Renia mit der Ausgabe von Mustermengen von noch in der Entwicklung befindlichen wässrigen lösemittelfreien Produkte an interessierte Anwender begonnen. Diese Klientel setzt sich überwiegend aus überzeugten umstellungswilligen Handwerkern und Kleinserienproduzenten zusammen, die an lösemittelfreien Klebstoffen zur Reduzierung der Belastung durchaus interessiert sind und Bereitschaft zeigen, eine Änderung des Arbeitsverfahrens zu akzeptieren. Durch die Verschärfung der VOC-Richtlinie und mit Einführung von REACH hat der Druck auf die Verarbeiter, auf umweltfreundliche Systeme zu wechseln, in Europa erheblich zugenommen.

Auf der Inter-Schuh-Service 2007 in Wiesbaden (24./25.03.2007) ([www.iss2007.de](http://www.iss2007.de)) und der Internationalen Fachmesse für Sanitäts-, Reha-, Orthopädie-Technik- und Orthopädie-Schuhtechnikfachhändler EXPOLIFE '07 in Kassel (19.04. – 21.04.2007) ([www.expolife.de](http://www.expolife.de)) wurden bereits jeweils 30- bis 45-minütige Vorträge zur Anwendung von Dispersionsklebstoffen gehalten. Nach anschließenden eingehenden Gesprächen zwischen interessierten Fachbesuchern und Anwendungstechnikern der Fa. Renia wurden Unterlagen und 200g – Klebstoffmuster ausgegeben. Durch den Außendienst und eine für alle Kunden der Fa. Renia zur Verfügung stehende Hotline werden diese Kontakte aufrechterhalten, um konstruktive Anmerkungen in die Optimierung der Produkte mit einfließen lassen zu können.

Im Mai 2007 wurde ein Workshop zur Anwendung von Dispersionsklebstoffen bei der Anfertigung von Einlagen und orthopädischen Zurichtungen zusammen mit der Fa. Freudenberg, Weinheim, in Nürnberg abgehalten.

Informationen über die Anwendung der wässrigen lösemittelfreien Kontaktklebstoffe sind auf der Homepage [www.renia.com](http://www.renia.com) veröffentlicht und werden bald in Fachzeitschriften eingehend behandelt, da die Nachfrage seitens des Handwerks, mittlerer industrieller Betriebe und weiterer branchenfremder Anwender zunimmt.

Mit den im folgenden aufgeführten Firmen, die langjährige Verarbeiter lösemittelhaltiger Klebstoffe sind, bestehen Kooperationen zur Einführung und Anwendung von lösemittelfreien wässrigen Klebstoffsystemen:

Für die Klebung von Leder auf Gummi in ihrer Schuhproduktion in Slupz, Polen, hat die Fa. Gino Rossi einen pH-neutralen lösemittelfreien wässrigen Kontakklebstoff auf Basis einer PUR-Dispersion eingeführt. Dieses Entwicklungsprodukt wurde von einem Krakauer Prüfungsinstitut mit positivem Ergebnis getestet. Zur kompletten Umstellung der Produktion sind noch geringfügige Optimierungen am Klebstoff und an den Maschinen notwendig.

Die Fa. Secco, Polen, verwendet bereits ein innerhalb dieses Projektes entwickeltes, kalt verarbeitbares lösemittelfreies wässriges Klebstoff-System auf Basis einer CR-Dispersion in ihrer Einlagenproduktion für die Klebung von Kork, Leder, Textilien und Polstermaterialien. Dieser Klebstoff wird gesprüht und zeichnet sich durch seine hohe Kontakklebrigkeit, kurze Verarbeitungszeiten und Schweißbeständigkeit aus.

Die Fa. Lederfabrik Rendenbach jr., Trier, Gerberei und Produzent von Ledersohlen und -absätzen für die Fertigung hochwertiger Schuhe, erprobt für die Leder- und Absatzgummi-Klebung ein Versuchsprodukt aus dieser Entwicklung auf Basis einer PUR-Dispersion sehr erfolgreich. Die Klebewerte sind vom Pirmasenser Prüf- und Forschungsinstitut bestätigt worden. Der Hydrolysetest entwickelte sich problematisch, da er für Leder in der durchgeführten Form ungeeignet ist. Die Produktion soll kurzfristig auf den Einsatz von Dispersionsklebstoffen umgestellt werden.

Einige im In- und europäischen Ausland ansässige Produzenten orthopädischer Einlagen testen verschiedene lösemittelfreie, wässrige Klebstoffentwicklungen für die Klebung von EVA, Leder und Textilien auf Einlagenrohlinge aus Polyethylen/Polypropylen. In einigen Fällen ist die Freigabe für die Produktion bereits erfolgt.

Seit kurzem bezieht die Fa. BIMA, Hechingen, Hersteller von Maschinen für die Schuhindustrie und Sprühgeräten für Klebstoffe, größere Mengen einer sprühfähigen Version eines lösemittelfreien wässrigen Kontakklebstoffes auf Basis einer Polychloropren-Dispersion für die Klebung von Schuhkomponenten.

#### 4) Fazit

Mit den im Rahmen dieses Projekts entwickelten drei lösemittelfreien wässrigen Klebstoffsystemen auf der Basis von Polychloropren-, Polyurethan- und Harzdispersionen können nahezu alle Materialien geklebt werden, jedoch ist die Wahl des richtigen Klebstoffsystems Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung. Beim derzeitigen Stand der Technik ist die universelle Anwendbarkeit und der einfache komplette Austausch der lösemittelhaltigen Systeme gegen ein lösemittelfreies System aus mehreren Gründen nur nach Veränderungen in der Anwendungstechnik möglich:

Die lösemittelfreien Klebstoffe benötigen aufgrund des Transportmittels Wasser eine längere Ablüfzeit. Sie müssen ohne die das Material anlösenden Lösemittel auskommen. Je nach Materialzusammensetzung und -beschaffenheit führt diese Eigenschaft zu Einbußen bei der Anfangshaftung des Klebstoffs und kann Folgen für die weitere Verarbeitung mit sich bringen. Der Verbleib von (Spuren an) feuchtigkeitsanziehenden oder feuchtigkeithaltenden für die Stabilität notwendigen Additiven senkt die Temperatur- und Hydrolysebeständigkeit der Klebung, so dass für spezielle Anwendungen ein Vernetzer zwingend erforderlich ist. Bei den wärmereaktiven Klebstoffsystemen ist die exakte Einhaltung der Aktiviertemperatur besonders wichtig. Je genauer die Temperatur gesteuert und überwacht wird, umso kürzer sind Aktivierzeiten und Abkühlphasen. Durch Präzision können Kosten eingespart werden.

Gegenwärtige Arbeiten erstrecken sich unter Berücksichtigung des pH-Wertes in Anbetracht der Problematik mit chromgegerbtem Leder auf die Optimierung der Formulierungen durch die Variation der verwendeten und die Einführung neuer Additive, insbesondere bei den Formulierungen der Polyurethan-Dispersionen. Von großem Interesse ist, inwieweit auf Additive, die die Hydrolysebeständigkeit negativ beeinflussen, verzichtet werden kann. Da das Angebot an Harzdispersionen begrenzt ist, ist die Fortsetzung der Arbeiten zur Dispergierung von Kolophonium- und Maleinatharzen unabdingbar.

Um die wässrigen lösemittelfreien Klebstoffe in den kooperierenden Firmen zu etablieren, ist nach wie vor eine intensive Betreuung durch den technischen Außendienst notwendig, da für die Dispersionsysteme präzises Arbeiten bei der Beachtung der Ablüfzeit und der Temperaturführung unabdingbar ist. Sobald die Mitarbeiter der potentiellen Kunden ihre kritische Einstellung gegenüber Dispersionen abgelegt und ihren persönlichen Vorteil durch die Reduzierung der Lösemittelbelastung erkannt haben, wächst die Begeisterung für wässrige Klebstoffsysteme und der Rückschritt zu lösemittelhaltigen Produkten wird verbaut sein. Um schließlich die Flucht der Verarbeiter in von REACH nicht betroffene Staaten zu vermeiden, ist letztendlich auch eine entsprechende Sensibilität seitens der Behörden gefordert.

Für Teile dieses Projekts wurde die Erteilung eines Patents beim Deutschen Bundespatentamt beantragt.





