Verbundvorhaben Thermoaktivierbare Bio-Klebstoffe (ThermoBiK)

Gemeinsamer Abschlussbericht der Verbundpartner zum 31.03.2018

Gefördert durch:
Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages
FNR Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.

Vorhabenbezeichnung: Thermoaktivierbare Bio-Klebstoffe

Teilvorhaben 1: Entwicklung neuer Polyesterpolyole und Polyurethandispersionen
Zuwendungsempfänger: Covestro Deutschland AG; FKZ 22018212

Teilvorhaben 2: Anwendungstechnische Untersuchungen mit Schwerpunkt auf den Schuhbereich
Zuwendungsempfänger: Henkel AG & Co. KGaA; FKZ 22032112

Teilvorhaben 3: Anwendungstechnische Untersuchungen für Einsatzbereiche in der Möbelindustrie und Automobilindustrie
Zuwendungsempfänger: Jowat SE; FKZ 22032212

Laufzeit des Vorhabens: 01.08.2014 – 31.12.2017

Schlussbericht

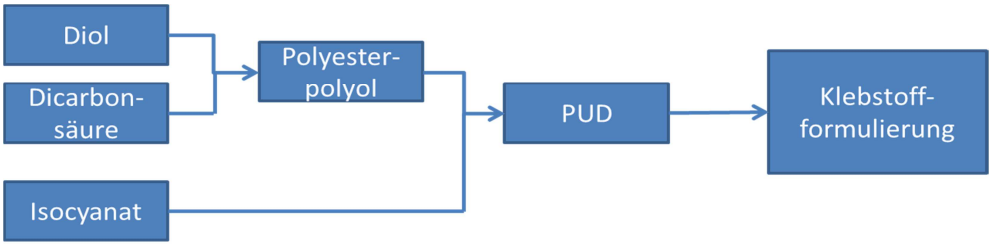
I. Ziele

1. Ausgangssituation und Stand der Technik

Polyurethan- Dispersionsklebstoffe (PUD-Klebstoffe) sind im Vergleich zu anderen Klebstofftypen eher im hochpreisigen Segment angesiedelt und weisen eine große Spannbreite von Eigenschaften hinsichtlich ihrer Applikationsform, Verarbeitungsmöglichkeiten und Endeigenschaften auf.

Lösungsmittelhaltige Polyurethanklebstoffe können mittlerweile technisch, initiiert durch zunehmenden Druck von Markt- und Verbraucherseite, durch lösemittelfreie, wasserbasierte Polyurethandispersionen (PUD) ersetzt werden. Dadurch ergeben sich je nach Anwendungsgebiet technische Vorteile (z.B. die Unabhängigkeit der Viskosität von der Molmasse der eingesetzten Polymere) aber auch Nachteile (z.B. längere Trocknungszeiten). Um die Nachteile zu eliminieren, ist es entscheidend, technisch hochleistungsfähige Polyurethandispersionen einzusetzen. Diese basieren bis heute ausschließlich auf petrochemischer Basis.

Lösemittelfreie, wasserbasierte PUD-Klebstoffe werden bei der Herstellung einer Vielzahl von Konsumgütern eingesetzt. Produzenten in den Schwerpunktbereichen Automobil, Möbel und Schuh verwenden dabei typischerweise einzeln an Werkstoffe und Fertigungsverfahren angepasste, thermoaktivierbare Klebstoffformulierungen. Hauptkomponenten (neben Wasser), aus denen die Klebstoffdispersionen bestehen, sind Polyurethane aus Isocyanaten und Polyesterpolyolen wobei die Eigenschaften des Polyurethans im Wesentlichen durch die Polyesterpolyolkomponente bestimmt werden. Polyesterpolyole werden heute kommerziell aus erdölbasierten Diolen und Dicarbonsäuren hergestellt. Zwingende Eigenschaft der Polyesterpolyole für den Einsatz in den o.g. Zielanwendungen ist eine gute Kristallisation, da nur dann die erforderliche Thermoaktivierbarkeit der PUD erzielt werden kann. Mittels Thermoaktivierung wird die bei Raumtemperatur nichtklebrige Schicht klebfähig.



PUD-Bausteine zur Herstellung von thermoaktivierbaren Klebstoffformulierungen

2. Aufgabenstellung und Ziele des Projekts

Der Markt verlangt in den letzten Jahren, insbesondere im Bereich der Schuhproduktion und im Automobilbereich, zunehmend nach High-Performance Klebstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe.
Ein Wechsel hin zu biobasierten Einsatzstoffen zur Herstellung von Diolen und Dicarbonsäuren verspricht längerfristig wirtschaftliche und ökologische Vorteile (im langfristigen Mittel steigender Ölpreis macht Bioverfahren konkurrenzfähig; der Einsatz nachwachsender Rohstoffe ermöglicht einen geringeren Carbon Footprint): Schon heute gibt es einzelne biotechnologisch hergestellte Diole und Dicarbonsäuren, die mittelfristig vermutlich preislich mit petrochemisch hergestellten Stoffen konkurrieren können. Für viele andere Diole und Dicarbonsäuren stecken solche biotechnologischen Verfahren in den Kinderschuhen oder sind noch gar nicht erarbeitet. Die literaturbekannten Verfahren beruhen zudem meist auf Nährstoffen für die Nutzorganismen, die derzeit in erster Linie im Ausland und aus Nutzpflanzen, die in Konkurrenz zur Nahrungsmittelindustrie stehen produziert werden. Sind Bioverfahren auf diese Nährstoffe angewiesen, könnten sich langfristig neuerliche Abhängigkeiten von Exportländern ergeben, die es zu begrenzen bzw. vermeiden gilt. Vielversprechende, einheimische Rohstoffe sind z.B. Lignocellulose, Stärke, Saccharose und Glycerin.

Im vorliegenden Projekt „Thermoaktivierbare Bio-Klebstoffe (ThermoBiK)“ sollten aus biobasierten Dicarbonsäuren und Diolen kristallisierende Polyesterpolyole zum Einsatz in wässrigen PU-Klebstoffen hergestellt werden. Zu diesem Zweck mussten sowohl die technische Machbarkeit als auch die wirtschaftliche und ökologische Darstellbarkeit systematisch geprüft werden. Dabei war experimentell herauszufinden, ob bereits erhältliche biobasierte Diole und Dicarbonsäuren zu qualitativ hochwertigen Klebstoffformulierungen verarbeitet werden können. Grundlage zur ökologischen Bewertung bietet das Life Cycle Assessment für die aussichtsreichsten Diol- und Dicarbonsäurekandidaten.

Ziel des vorliegenden Projekts war die Entwicklung stabiler, wässriger PU-Dispersionen auf Basis biobasierter Diole und Dicarbonsäure, die bei ihrem Einsatz in den Zielanwendungen Automobil (Interior), Möbel und Schuh mindestens gleichwertige Klebeigenschaften aufweisen wie die herkömmlichen petrochemisch basierten Alternativen des Stands der Technik. Insbesondere sollten diese PU-Dispersionen

- eine Kristallisation zeigen, die Voraussetzung für die benötigte Thermoaktivierbarkeit ist, so dass die Anfangsfestigkeit den Klebstoffanforderungen entspricht
- stabil in einem pH- Bereich von 6.0- 8.0 sein
- eine Thermoaktivierklebung im Bereich von ca. 50-75 ℃ ermöglichen
- über einen Zeitraum von mind. 4 Wochen bei 30 Grad hydrolysebeständig sein
- mindestens 50% biobasierten Anteil (auf Festharz) enthalten bei signifikant, d.h. mindestens 25% reduziertem Carbon Footprint nachzuweisen durch ein Life Cycle Assessment nach ISO 14040/ISO 14044.

Im einfachsten Fall würde man die für die Klebstoffformulierungen benötigten Diole und Dicarbonsäuren auf petrochemischer Basis durch identische Substanzen biobasierten Ursprungs substituieren. Allerdings ist zum heutigen Stand der Technik eine 1:1 Substitution aufgrund mangelnder Verfügbarkeit am Markt nicht oder nur vereinzelt möglich, so dass auf ähnliche Diole oder Dicarbonsäuren ausgewichen werden muss. Dadurch ändern sich im Regelfall die Klebeeigenschaften der resultierenden Klebstoffformulierung.

Im Hinblick auf die Chancen einer zeitnahen Markteinführung solcher Klebstoffe sollen dabei biobasierte Rohstoffe eingesetzt werden, die bereits heute in industriellen Mengen und zu konkurrenzfähigen Preisen verfügbar sind oder von denen dies in naher Zukunft erwartet werden kann.

Die Bearbeitung im Projekt gemäß Projektplan erfolgte in folgenden Arbeitspaketen:

AP 1 : Projektbegleitende Beobachtung der Patentsituation und des Angebots kommerziell verfügbarer biobasierten Rohstoffe

AP 2 : Synthese neuer PUDs auf Basis kommerziell verfügbarer biobasierter Rohstoffe

AP 2.1: Entwicklung neuer Polyesterpolyole auf Basis verfügbarer biobasierter Rohstoffe

AP 2.2: Entwicklung von PUDs auf Basis ausgewählter Polyesterpolyole aus AP 2.1

AP 2.3: Neue Klebstoffformulierungen auf Basis ausgewählter PUDs aus AP 2.2

AP 3 : Upscaling der optimalen Rezepturen

AP 4 : Life Cycle Assessment

AP 5 : Kommunikationsmaßnahmen

Die Bearbeitung fand im Rahmen von 3 Teilvorhaben statt.

Im **Teilvorhaben 1** (Entwicklung neuer Polyesterpolyole und Polyurethandispersionen, FKZ 22018212) bearbeitete die Covestro Deutschland AG (im Folgenden Covestro) im Wesentlichen die Synthese der Polyesterpolyole und Polyurethandispersionen (AP 2.1, AP 2.2), die in den beiden anderen Teilvorhaben als Rohstoffe für die Klebstoffformulierungen eingesetzt wurden, sowie das Upscale (AP 3) dieser Klebrohstoffe sowie die Analyse der Patentsituation auf der Rohstoffseite (AP 1). Daneben bearbeitete das Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT im Auftrag von Covestro die Nachhaltigkeitsbetrachtung (Life Cycle Assessment) der im Gesamtvorhaben entwickelten Produkte, auch in den jeweiligen Anwendungen.

Im **Teilvorhaben 2** (Anwendungstechnische Untersuchungen mit Schwerpunkt auf den Schuhbereich; FKZ 22032112) bearbeitete die Henkel AG & Co. KGaA die anwendungstechnische Prüfung und Bewertung der in AP 2.2 hergestellten PU-Dispersionen in der Anwendung Schuhherstellung, spezielle Sohlenklebung, incl. der Entwicklung geeigneter Klebstoffformulierungen, in für die Anwendung typischen Prüfverfahren (AP 2.3, AP 3), sowie die Bewertung der Patentsituation im Hinblick auf die Zielanwendung Schuhsohlenverklebung (AP 1).

Im **Teilvorhaben 3** (Anwendungstechnische Untersuchungen für Einsatzbereiche in der Möbelindustrie und Automobilindustrie; FKZ 22032212) bearbeitete die Jowat SE die anwendungstechnische Prüfung und Bewertung der in AP 2.2 hergestellten PU-Dispersionen in den Anwendung Holz-/Möbelindustrie, insbesond. Herstellung von Möbelfronten durch Kaschierung, und Automobil, insbesond. Kaschierung von dekorativen Autoinnenraumteilen, incl. der Entwicklung geeigneter Klebstoffformulierungen, in für die Anwendung typischen Prüfverfahren (AP 2.3, AP 3), sowie die Bewertung der Patentsituation im Hinblick auf die Zielanwendungen (AP 1).

3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

- Zusammenarbeit mit Fraunhofer UMSICHT für die Themenstellung Life Cycle Analysis, wie oben beschrieben

- Herstellung eines Demonstratorteils unter liniennahen Bedingungen in einem Kundenversuch durch Jowat SE

II. Ergebnisse

1. Erzielte Ergebnisse

AP 1 Beobachtung und Bewertung der Patentsituation:

Auf Basis der im ersten Berichtszeitraum durchgeführten Patentrecherchen wurde die Patentsituation kontinuierlich weiter beobachtet und die Patentrecherchen aktualisiert. Covestro betrachtete dabei Patente und Patentanmeldungen betreffend die Rohstoffseite (Polyurethandispersionen, Polyurethane und zugrundeliegende Polyester auf Basis nachwachsender Rohstoffe), Henkel und Jowat Patente / Patentanmeldungen zu entsprechenden Klebstoffen für die Zielanwendungen des Projekts.

Für eine ausgewählte vorläufige Formulierung wurde am 22.11.2017 eine Freedom to operate Recherche durchgeführt. Das Ziel der Suche war die Zusammensetzung der Polyurethans zur Herstellung einer Dispersion, die als Klebstoff verwendet werden kann. Focus der Recherche lag auf Dokumente mit einem Anmeldedatum nach dem 1.11.1997 und vor dem 14.11.2017.

Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über relevante Patente / Patentanmeldungen die im Berichtszeitraum eingehender aus Projektsicht bewertet wurden:

Patent Nummer	Anmelder	Titel	Priorität
WO2006115226	MITSUBISHI CHEMICAL CORP	POLYESTER DERIVED FROM BIOMASS RESOURCES AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF	20050422
JP2008094888A	MITSUBISHI CHEM CORP	METHOD FOR PRODUCING POLYESTER	20061006
EP3215548A	BASF SE	POLYURETHANE DISPERSIONS BASED ON RENEWABLE RAW MATERIALS	20141103
US2016152761A	BASF SE	POLYURETHANE BASED ON RENEWABLE RAW MATERIALS	20130702
WO13083456A1	BASF SE	VERWENDUNG VON WAESSRIGEN POLYURETHANDISPERSIONEN ZUR VERBUNDFOLIENKASCHIERUNG	20111209
US2018051120A	LUBRIZOL ADVANCED MAT INC	CRYSTALLINE THERMOPLASTIC POLYURETHANE COMPOSITION FOR HOT-MELT ADHESIVES	20150312

US8629236B2	AXALTA COATING SYSTEMS IP CO	POLYESTER HAVING RENEWABLE 1,3-PROPANEDIOL	20100928
US2011257273A	NIPPON BEE CHEMICAL CO LTD	POLYESTER RESIN AND PURPOSES THEREOF	20100420

Als vermutlich wichtigstes und für die Zielprodukte des Projekts relevantes Patent ist die WO 2006/115226 der Fa. Mitsubishi Chemical Corporation anzusehen, die 2010 als europ. Patent EP1882712B1 mit folgendem Hauptanspruch erteilt wurde:

1. Polyester, der von Biomasseressourcen stammt, umfassend als Hauptwiederholungseinheit davon eine Dicarbonsäureeinheit und eine Dioleinheit, wobei mindestens eine der Dicarbonsäure und des Diols, die als Rohmaterial des Polyesters verwendet werden, von Biomasseressourcen erhalten wird und der Stickstoffatomgehalt in dem Polyester, ausgenommen die Stickstoffatome, die in der kovalent gebundenen funktionellen Gruppe in dem Polyestermolekül enthalten sind, hinsichtlich des Massenanteils, 0,01 ppm oder größer, jedoch nicht größer als 1000 ppm bezogen auf den Polyester ist und wobei eine Menge an terminaler Säure in dem Polyester 100 Äquivalente / metrische Tonne oder weniger ist.

Das Patent befindet sich derzeit im Beschwerdeverfahren beim europ. Patentamt; die Bedeutung dieses Patents zeigt sich u.a. im Umfang der Patentakte beim europ. Patentamt von derzeit ca. 4000 Seiten.

Covestro ist in kontinuierlicher Diskussion mit Rohstofflieferanten relevanter biobasierter Rohstoffe, die für die Synthese der den PU-Dispersionen zugrundeliegenden Polyestern eingesetzt werden. Seitens dieser Rohstofflieferanten besteht das Verständnis, dass sie Covestro ggf. im Umfang der nach Abschluss des Einspruchs- und ggf. Beschwerdeverfahrens verbleibenden rechtsbeständigen Patentansprüche der EP1882712 durch Lizenznahme freistellen werden.

Die Patentanmeldung EP3215548 A1 der BASF SE mit dem ursprünglichen Anspruch:

1. Polyurethandispersion PUD enthaltend mindestens ein Polyurethan P auf Basis mindestens eines Polyisocyanats und mindestens eines Polyesterpolyols PES, wobei das Polyesterpolyol PES auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A und mindestens einer Dicarbonsaure D basiert, wobei mindestens ein mehrwertiger Alkohol A und/oder mindestens eine Dicarbonsaure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

befindet sich im Prüfungsverfahren und ein neuer Anspruchssatz wurde eingereicht, der auf einen bestimmten Molekulargewichtsbereich eingeschränkt. Diese Patentanmeldung bleibt unter Beobachtung im Hinblick auf die Projektziele.

Zur Patentanmeldung WO2015/000722A1 (BASF SE; Polyurethan auf Basis mindestens eines Polyisocyanats und mindestens eines Polyesterpolyols, wobei das Polyesterpolyol auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol und einer Mischung aus mindestens zwei Dicarbonsäuren basiert, wobei mindestens eine der mindestens zwei Dicarbonsäuren zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde) legt der inzwischen verfügbare internat. Recherchebericht nahe, dass die Ansprüche in der derzeitigen Form vermutlich nicht erteilt werden können. Gleichwohl bleibt diese Patentanmeldung ebenfalls unter Beobachtung im Hinblick auf die Projektziele.

Die WO 2008/104541 (BASF SE; Verfahren zur Herstellung von Polyesteralkoholen auf Basis von Bernsteinsäure, die biologisch durch Fermentation von Kohlehydraten hergestellt wurde) wurde aufgrund fehlender Abgrenzung zum vorhandenen Stand der Technik inzwischen zurückgezogen.

Die von der Fa. Lubrizol Advanced Materials, Inc. angemeldete US20140107311 beansprucht thermoplastische Polyurethane (TPUs) aufgebaut aus (1) auf biobasiertem 1,3-Propandiol basierten Polyesterpolyolen, (2) Polyisocyanaten und (3) Diolen als Kettenverlängerern. Diese Patentanmeldung wird weiter beobachtet, wenngleich der Einsatz Diol-basierter Kettenverlängerer für die Polyurethanpolymere des vorliegenden Projekts nicht zwingend erforderlich ist.

Das der Axalta Coating Systems IP Co., LLC in USA erteilte Patent US8629236 B2 beansprucht Polyester auf Basis biobasierten 1,3-Propandiols wurde im Laufe des Erteilungsverfahrens soweit auf eine enge Zusammensetzung des Polyesters eingeschränkt, dass das Patent als nicht mehr hinderlich im Hinblick auf die im Projekt entwickelten Polyester betrachtet werden kann. Das Patent wurde inzwischen von Axalta zurückgezogen.

Die Patentanmeldung US2011257273A1 der Fa. NIPPON BEE CHEMICAL beansprucht amorphe Polyesterharze des Molekulargewichtsbereichs M_n 500 – 5000, die zu 40 – 95 % aus biobasierten Rohstoffen aufgebaut sind; im Hinblick auf das Projektziel (thermoaktivierbare Polyurethane auf Basis zumindest teilkristalliner Polyurethan- bzw. Polyesterpolymere) ist die Patentanmeldung nicht hinderlich.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass – bis Projektende - keine Schutzrechte identifiziert werden konnten, die dem Vorhaben grundsätzlich entgegenstehen. Einschränkend muss hinzugefügt werden, dass eine weiterführende Freedom-to-operate-(FTO) Aussage erst getätigt werden kann, wenn die genaue und finale Zusammensetzung der PU-Dispersion, die in der Zielanwendung kommerzialisiert werden soll, letztlich feststeht und die Prüfungsverfahren abgeschlossen sind.

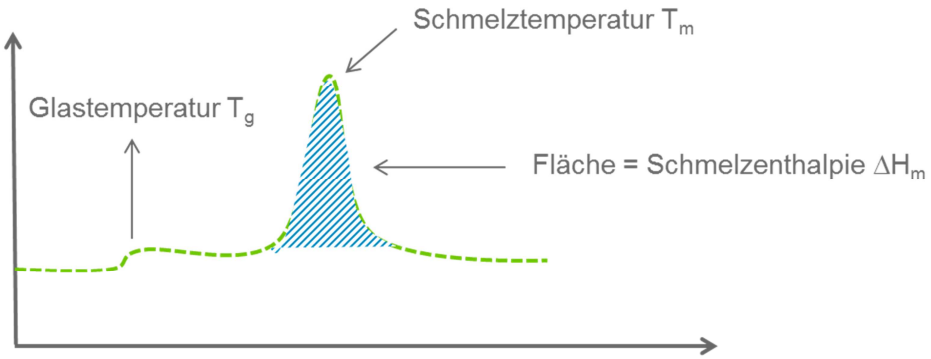
Die obige Diskussion der Fremdschutzrechte zeigt aber aus welchem Grund das Verfassen eigener Schutzrechte im Rahmen des ThermoBiK-Projekts schwierig war und ist. „Biobasiert“ ist als Anmeldekriterium für neue Patentanmeldungen nicht ausreichend; vielmehr ist die Identifizierung technischer Effekte / Vorteile der im Projekt generierten Polyester, Polyurethane oder der darauf basierenden Klebstoffe im Hinblick auf die Schaffung eigener IP notwendig. Eigene Patentanmeldungen bezogen auf die PUD bzw. deren Herstellprozess sind in Diskussion.

Die Patentsituation wurde während der Projektlaufzeit regelmäßig überwacht. Im Fokus der Arbeiten stand die Substitution fossiler Materialien mit (teilweise) nachwachsenden Rohstoffen, wobei die eigentlichen Anwendungen und Prozesse jedoch nicht zwangsläufig geändert werden sollten. Aus diesem Grund sind Neuanmeldungen am ehesten auf der Rohstoffseite (Polyester, PUDs; Beobachtung durch Covestro) zu erwarten. Mit Ausnahme der verwendeten biobasierten Polyester sind Henkel und Jowat keine näheren Details zur PUD-Synthese bekannt, was die Ableitung von patentwürdigen Struktur-Wirkungsbeziehungen nur in Zusammenarbeit mit Covestro erlaubt. Beschränkt auf die alleinigen Formulierungsarbeiten seitens Henkel und Jowat (z.B. Einfluss und Wechselwirkung bestimmter Additive auf/mit dem PUD-Bindemittel) wurden keine neuen erfinderischen Erkenntnisse gewonnen.

AP 2 Synthese neuer PUDs auf Basis kommerziell verfügbarer biobasierter Rohstoffe

AP 2.1 Entwicklung neuer Polyesterpolyole auf Basis verfügbarer biobasierter Rohstoffe:

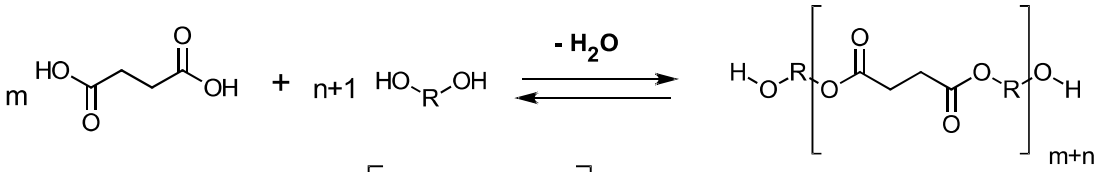
Im Rahmen des Projektes wurden eine Reihe von Polyesterpolyolen, Molekulargewicht Mn ~ 2000 g/mol, hergestellt und charakterisiert. Die thermischen Eigenschaften dieser Polyester, insbesondere das Kristallisationsverhalten sind sehr wichtig bei der Entwicklung von thermoaktivierbaren Klebstoffen.



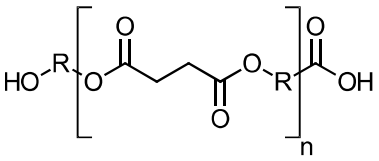
Wesentlich für die Bewertung dieser Polyester sind Schmelzverhalten (→ hat Einfluss auf Produzier- und Verarbeitbarkeit zu PUDs, sowie die notwendige Applikationstemperatur beim Kleben) und Rheologie / Kristallinität (→ hat Einfluss auf den Klebeprozess und die Eigenschaften der Klebung) der „konventionellen“ (petrochem. basierten) Produkte zu gelangen.

Polyester auf Basis von Biobernsteinsäure mit 100 % Bioanteil sind entweder zu hochschmelzend oder amorph. Durch entsprechende Zusätze einer weiteren Diol- oder Disäurekomponente können jedoch Polyester hergestellt werden, die hinsichtlich biobasiertem Anteil, Schmelztemperatur und Kristallinität den Anforderungen genügen. In mehreren Screenings erwies sich ein Polyester aus Bernsteinsäure / Adipinsäure als am besten geeignet für die Entwicklung der Polyurethandispersionen für Thermoaktivierklebstoffe.
Leider zeigten sich im Verlauf des Projektes bei Reproduktionen des Polyesters sowohl im Labormaßstab (5 bis 20 kg) als auch im Kleintechnikumsmaßstab (50 kg) deutlich zu hohe Säurezahlen (> 1,5) sowie schwankende OH-Zahlen, was eine Optimierung der daraus hergestellten PUDs schwierig gestaltete und vergleichsweise große Schwankungen in den Eigenschaften von nachgestellten Ansätzen verursachte. Ebenfalls führte auch die Verwendung von Biobernsteinsäuren diverser Lieferanten zu deutlich unterschiedlichen Polyestereigenschaften. Hier muss bei einer gegebenenfalls in der Zukunft geplanten Markteinführung eine gleichbleibende Rohstoffqualität sichergestellt werden.

Den Einfluss der schwankenden Säurezahlen kann wie folgt verdeutlicht werden: Gemäß einer idealisierten Reaktionsgleichung der Polyestersynthese erhält man nur OH-Endgruppen:

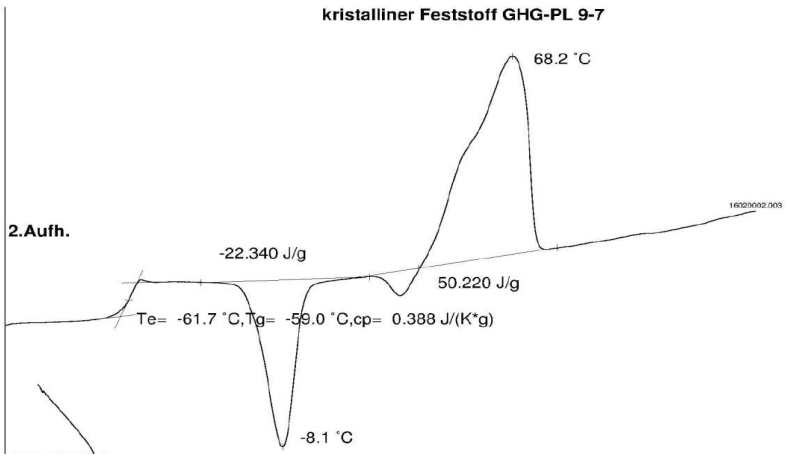


Nebenkomponente:



In der Realität bilden sich aber auch Säureendgruppen, die bei der Additionsreaktion mit Diisocyanaten zu Polyurethanen als Kettenabbrecher wirken und somit zu niedrigeren Molgewichten des Polymers führen.

Durch Optimierung der Reaktions- und Destillationsbedingungen (Sumpftemperatur, Kopftemperatur, Vakuum) konnte im 50 kg-Maßstab eine konstantere PES-Qualität und niedrigere Säurezahlen realisiert werden. Als am besten geeigneter Polyester wurde dabei GHG PL-9 mit einer Schmelztemperatur von ca. 68 ℃ und einer Schmelzenthalpie von 50 J/g identifiziert (siehe DSC-Diagramm).

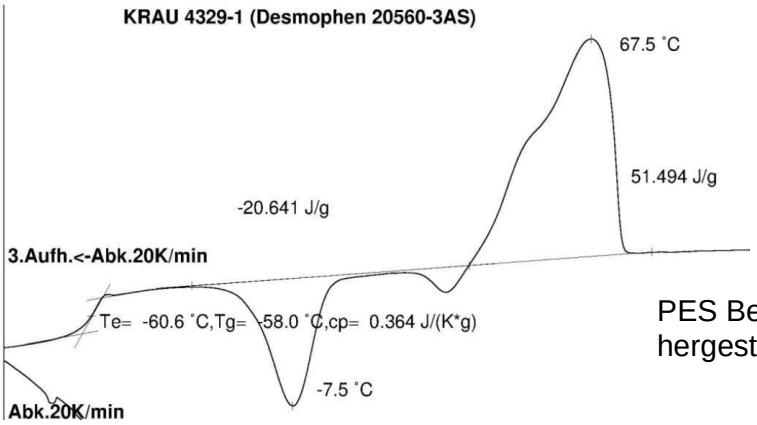


Dieser Polyester bewährte sich auch bei der Entwicklung und Optimierung der Polyurethandispersionen und bildete die Rohstoffbasis der PUDs bzw. der Klebstoffe mit der am besten bewerteten Performance.

<u>Reproduktion und Upscale des Polyesters</u>

Der so ausgewählte Polyester GHG PL-9 wurde mehrmals im 5 kg- und 50 kg Maßstab reproduziert. Im weiteren Projektverlauf erfolgte dann ein Upscale des Polyesters GHG PL-9 in den Produktionsmaßstab sowie eine Produktregistrierung unter der Bezeichnung Desmophen 20560-3AS. Eine Erstproduktion im 5 to-Maßstab konnte erfolgreich durchgeführt werden, die dabei erhaltene Polyesterqualität erwies sich sowohl hinsichtlich den Kenndaten (konstante OH-Zahl, Säurezahl = 0,91) als auch der Reaktivität während der PUD-Synthese als ausgezeichnet und erreichte ein mit den petrochemisch basierten Standard-Polyestern vergleichbares Niveau.

Die kalorische Phasenstruktur (das DSC-Diagramm) des technisch hergestellten Polyesters Desmophen 20560-3AS ist nahezu identisch mit dem im Labormaßstab hergestellten GHG-PL 9, was ebenfalls als Zeichen für einen gelungenen Upscale zu bewerten ist.

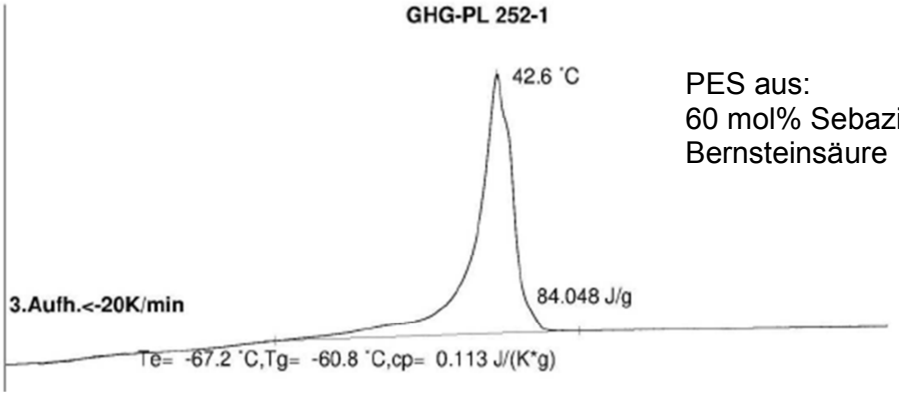


PES Bernsteinsäure / Adipinsäure, hergestellt im Produktionsmaßstab

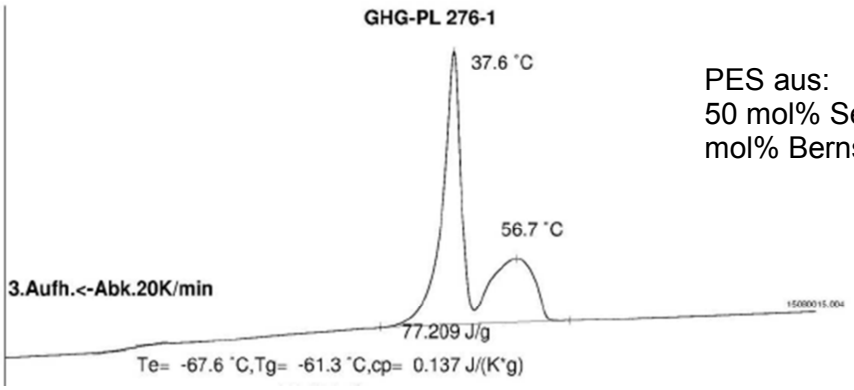
Mit dem großtechnisch hergestellten Polyester Desmophen 20560-3AS wurde die Feinoptimierung der PUDs sowie deren Upscale-Versuche im Kleintechnikumsmaßstab durchgeführt.

In einem zweiten Entwicklungspfad wurden Sebazinsäure-basierte Polyester synthetisiert, da mit Sebazinsäure ein höherer biobasierter Anteil realisiert werden kann. Binäre PES aus Sebazinsäure und Butandiol zeigen einen Schmelzpunkt um die 60℃ und eine hohe Kristallinität, sind aber aufgru nd des im Vergleich zu Bernsteinsäure (und zu petrochemischer Adipinsäure) signifikant höheren Preises und ungünstigeren Carbon Footprints nicht erste Wahl. Deshalb wurde stattdessen die Entwicklung ternärer Systeme aus Bernsteinsäure, Sebazinsäure und Butandiol angegangen, die allesamt als nachwachsende Rohstoffe zur Verfügung stehen.

Bei der Polyestersynthese wurde keine streng lineare Abhängigkeit von Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie von der Zusammensetzung gefunden. Ein Molverhältnis von 60% Sebazinsäure und 40 % Bernsteinsäure führt zu einer Schmelztemperatur von 43℃ bei ausgeprägter Kristallinität (84 J/g S chmelzenthalpie). Die Schmelztemperatur liegt somit ca. 5℃ niedriger als bei de n standardmäßig eingesetzten Adipinsäure-Polyestern, was durchaus Vorteile bei der Applikation und Thermoaktivierung mit sich bringen kann.
Bei niedrigeren Sebazinsäuregehalten steigt die Schmelztemperatur an, wobei in den DSC-Messungen bei einem Gehalt von 50 mol-% Bernsteinsäure bzw. von 60 mol-% Bernsteinsäure jeweils ein zweiter Schmelzpeak beobachtet wird (bei 38 bzw. 32℃ Schmelztemperatur), was einen Hinweis auf Phasentrennung oder auf Polymorphismus geben könnte.



PES aus:
60 mol% Sebazinsäure, 40 mol% Bernsteinsäure



PES aus:
50 mol% Sebazinsäure, 50 mol% Bernsteinsäure

Der Polyester aus 60 mol-% Sebazinsäure und 40 mol-% Bernsteinsäure (GHG PL-252 stellte den besten Kompromiss hinsichtlich Kristallinität, Schmelztemperatur, Preis und Nachhaltigkeit dar und war die Grundlage für am besten bewerteten PUDs auf Basis von Sebazinsäure-Polyestern. Da diese PUDs jedoch in den anwendungstechnischen Ausprüfungen nicht die Performance der PUDs auf Basis des Bernsteinsäure-Adipinsäure-Polyesters erreichten und zudem Sebazinsäure, wie bereits erwähnt, als Rohstoff im Vergleich zu Bernsteinsäure signifikant teurer ist, wurde von einem Upscale des Polyesters in den Produktionsmaßstab abgesehen.

AP 2.2 Entwicklung neuer PUDs auf Basis ausgewählter Polyesterpolyole aus AP 2.1:

Auf Basis dieser Polyesterpolyole wurden PU-Dispersionen (PUDs) synthetisiert und charakterisiert. Die PUDs haben Feststoffgehalte im Bereich 40 – 50 % und mittlere Teilchengrößen im Bereich 140 – 250 nm; dies sind durchaus übliche Werte im Zielbereich. Die PUDs wurden weiterhin durch ihre polymerphysikalischen Eigenschaften mittels thermomechanischer Analyse (TMA) und Kristallisationsverhalten nach Abkühlen charakterisiert (s. weiter unten). Eine Teilkristallinität konnte entgegen ersten Erwartungen nicht bei allen Mustern im betrachteten Zeitfenster nachgewiesen werden. Der biobasierte Anteil dieser PUDs lag im Bereich zwischen > 50 bis 90 %.

Ausgewählte PUDs wurden im 5 kg-Maßstab reproduziert und zur Prüfung an Henkel und Jowat bemustert. Die in den jeweiligen Bemusterungsserien am besten bewerteten Produkte wurden weiter optimiert beziehungsweise modifiziert.

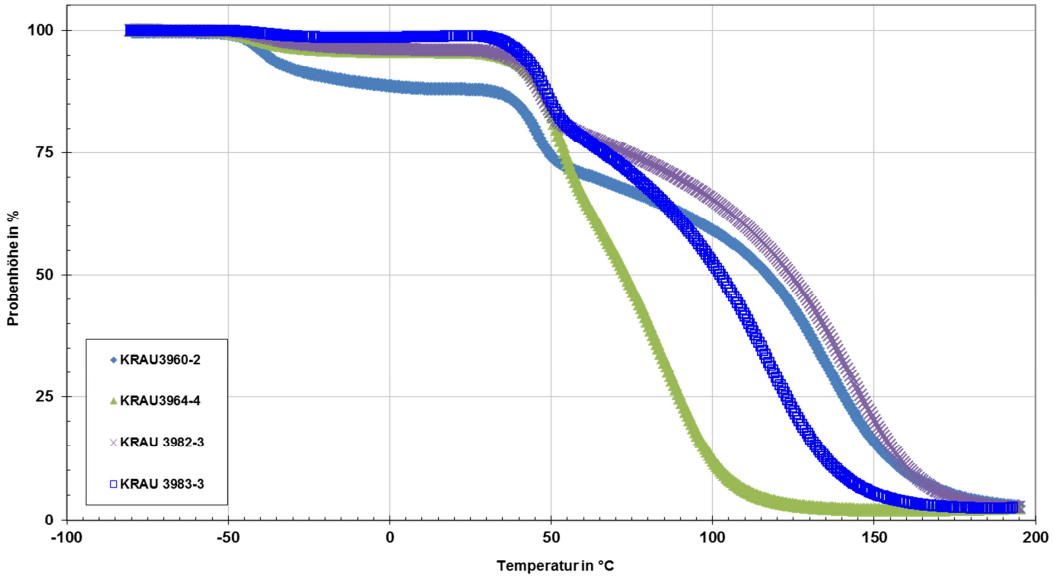
Durch schwankende Säure- und OH-Zahlen der im Labormaßstab hergestellten Polyester gestalteten sich zielgenaue Reproduktionen oder Optimierungen bei der PUD-Synthese zunächst als schwierig. Deshalb zeichnete sich zwischenzeitlich eine Vielzahl der Muster durch sehr hohe Molgewichte deutlich über dem Zielbereich aus, was entsprechend modifizierte Aktivierungsbedingungen bei den anwendungstechnischen Prüfungen, insbesondere höhere Temperaturen, erforderte. Deshalb erwies es sich immer wieder als entscheidend, das „richtige Molgewicht“ einzustellen.

Während in einer ersten Bemusterungsserie die PUDs KRAU 3763-2 und KRAU 3764-2 auf Basis GHG-PL 9-2 (PES aus Bernsteinsäure, Adipinsäure und Butandiol, hergestellt im Labormaßstab) Molgewichte und Tackwerte aufwiesen, die auf dem Niveau der Referenz-PU-Dispersionen lagen, wiesen Nachstellungen und vermeintliche Optimierungen unter KRAU 3960-2, 3964-4, 3982-3 und 3983-3 deutlich höhere Molgewichte und gleichzeitig niedrigere Klebrigkeitswerte auf. Diese wurden mit dem erstmals als 50-kg-Muster aus einer Kleintechnikumsproduktion zur Verfügung stehenden PES GHG-PL 9-6 hergestellt.

		KRAU 3763-2	KRAU 3764-2	KRAU 3960-2	KRAU 3964-4	KRAU 3982-3	KRAU 3983-3
PES-Basis		BES/ADS	BES/ADS	BES/ADS	BES/ADS	BES/ADS	BES/ADS
pH-Wert		6,5	6,5	6,6	6,2	6,4	6,4
Viskosität	[mPas]	462	558	717	112	849	373
Feststoff-gehalt	[%]	45,0	44,9	44,7	40,5	**49,9**	**50,1**
Mittlere Teilchengröße	[nm]	163	147	134	111	175	194
Molekular-gewicht	rel.	MG mittel	MG hoch	MG sehr hoch	MG hoch	MG sehr hoch	MG sehr hoch

Die PUD-Proben wurden mittels thermomechanischer Analyse (TMA) und Kristallisationsverhalten nach Abkühlen vermessen. Bei den TMA-Messungen zeigt sich das von den Standardprodukten bekannte Verhalten, das sehr stark vom Molgewicht beeinflusst wird. Speziell bei den sehr hochmolekularen Mustern erweichen die Polymere erst bei höheren Temperaturen, was entsprechend hohe Aktiviertemperaturen erfordert. Aufgrund von Erfahrungswerten bei petrochemisch basierten PUDs war es notwendig, durch Reduktion des Molekulargewichts in den Zielbereich auch die Aktiviertemperaturen entsprechend zu reduzieren.

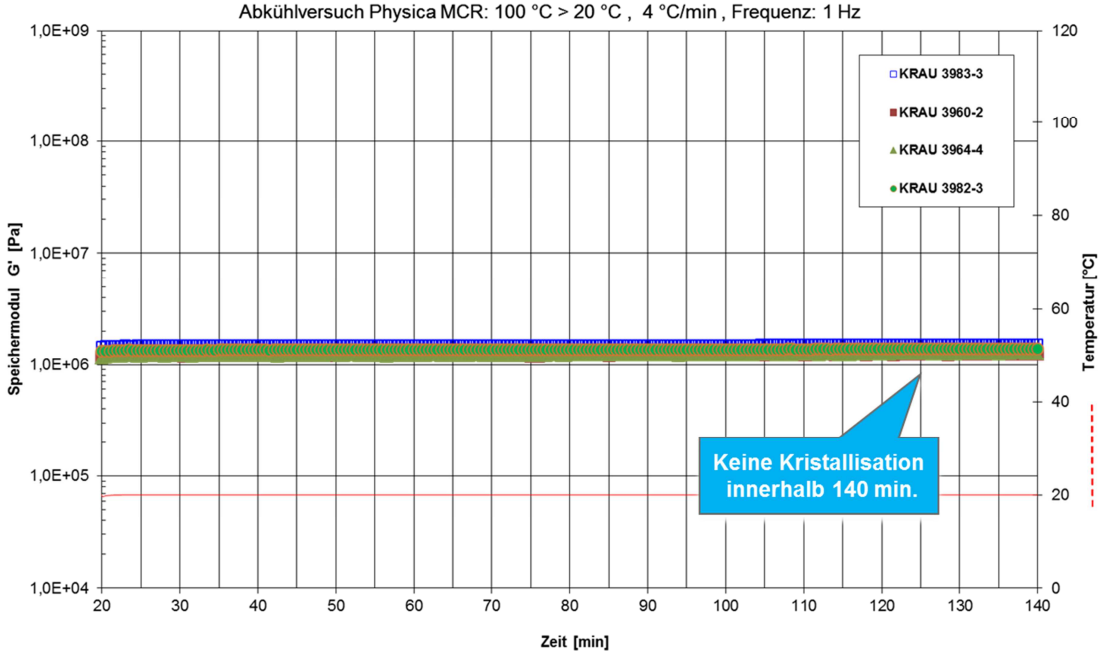
TMA-Messungen



Obwohl die Polyester gemäß DSC-Messungen eine ausreichende Kristallinität aufweisen, kristallisieren die meisten der daraus hergestellten PUDs nicht innerhalb der für die rheologischen Messungen üblicherweise verwendeten Zeitspanne von 140 Minuten. Während die daraus hergestellten Klebstoffe für die Anwendungen Automobil und Möbel akzeptable Klebeigenschaften zeigten, ist insbesondere für Schuhanwendungen eine ausgeprägtere Kristallisationsneigung notwendig. Deshalb sollte während den weiteren PUD-Synthesen u.a. eine Anpassung der Zusammensetzungen vorgenommen werden, um die Kristallisationseigenschaften positiv zu beeinflussen.

Rheologie

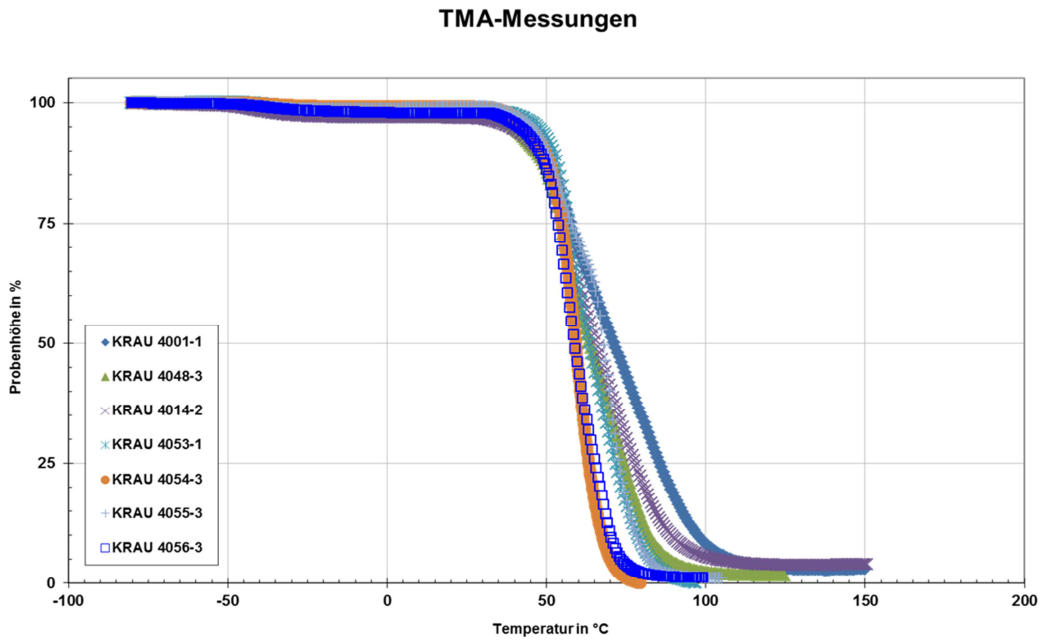
Abkühlversuch Physica MCR: 100 °C > 20 °C , 4 °C/min , Frequenz: 1 Hz



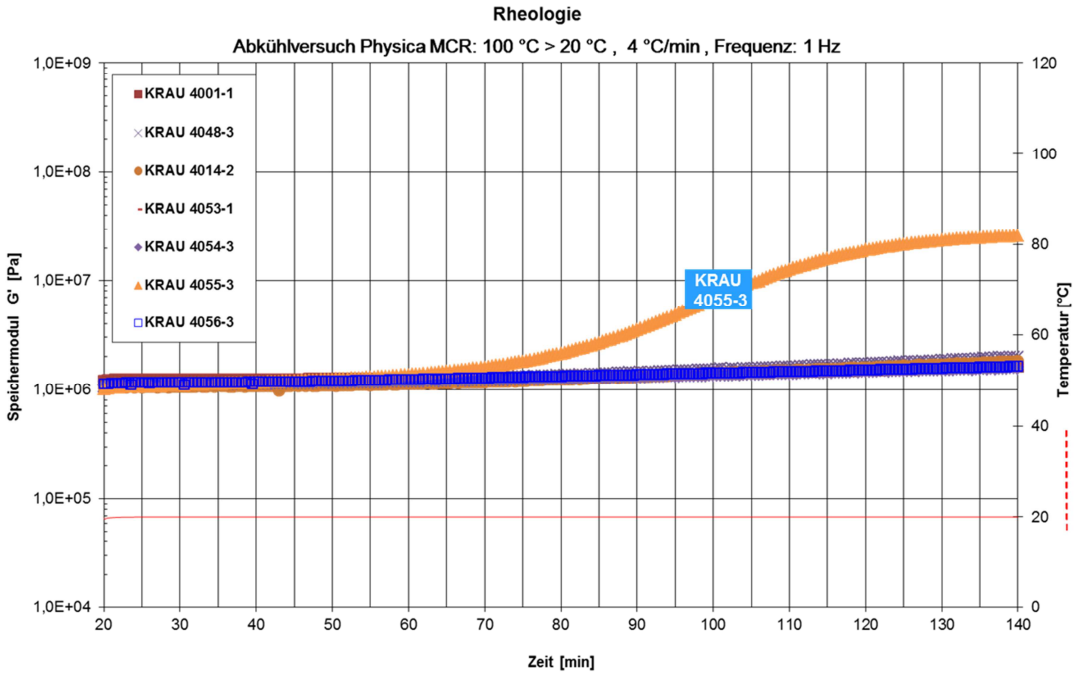
Mit den nun ausreichend in gleichbleibender Qualität zur Verfügung stehenden Polyesterchargen aus Kleintechnikumsproduktionen konnte eine gezielte Variation und somit Optimierung der Molgewichte durchgeführt werden. Des Weiteren gelang es durch Rezepturmodifikationen das Kristallisationsverhalten positiv zu beeinflussen.

		KRAU 4001-2	KRAU 4048-3	KRAU 4014-2	KRAU 4053-1	KRAU 4054-3	KRAU 4055-3	KRAU 4056-3
PE-Basis		BES/ADS	BES/ADS	BES/ADS	BES/ADS	BES/ADS	BES/ADS	BES/ADS
pH-Wert		6,4	7,1	6,7	6,9	6,9	7,2	6,8
Viskosität	[mPas]	217	1364	312	1968	1368	1840	472
Feststoffgehalt	[%]	44,8	39,7	40,0	45,3	45,1	44,2	44,4
mittl.Teilchengröße	[nm]	167	89	133	133	129	125	198

Bei den thermomechanischer Analysen (TMA) und dem dabei untersuchten Erweichungsverhalten zeigte sich, dass tatsächlich eine gezielte Reduktion und Einstellung der Molekulargewichte gelang und diese im für die Standardprodukte üblichen Bereich liegen:



Durch rheologische Messungen konnte gezeigt werden, dass insbesondere KRAU 4055-3 eine deutlich verbesserte Kristallisationsneigung aufweist:

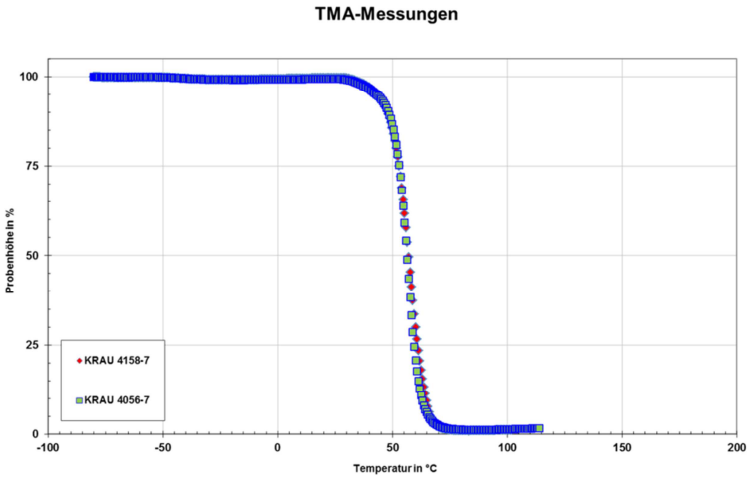


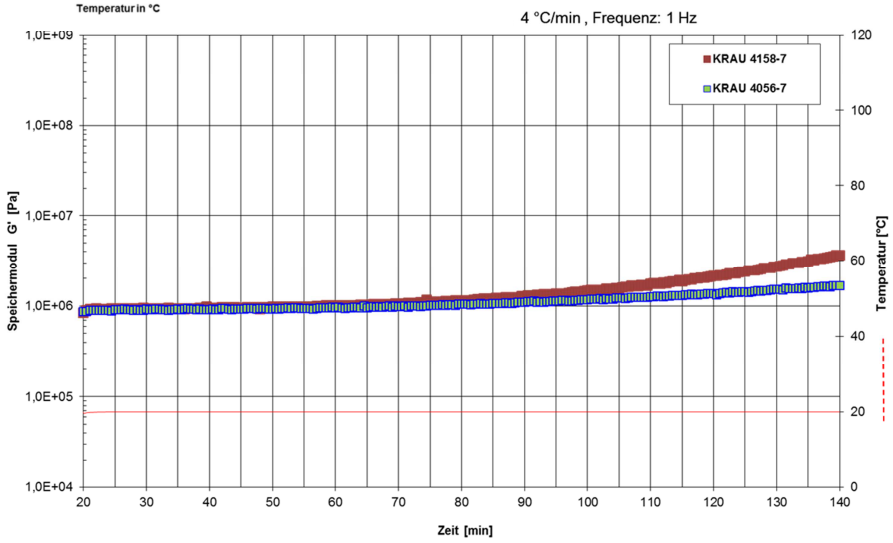
Aus dem Pool dieser Muster zeigten die PUDs KRAU 4056 in den Anwendungen Möbel und Automobil gute und KRAU 4055 mit der schnelleren Kristallisation in der Anwendung Schuh akzeptable anwendungstechnische Eigenschaften. Aus diesem Grund wurden die Rezepturen der beiden PUDs als Ausgangspunkt aller nachgeschalteten Reproduktions-, Optimierungs- und Upscale-Versuche gewählt.

Reproduktion und Upscale der PUDs

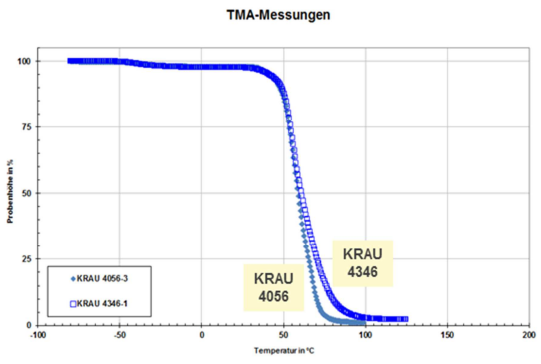
Bei den Reproduktions- und Optimierungs-Versuchen von KRAU 4056 zeigte sich, dass für Anwendungen im Möbel- und Automobilbereich im Gegensatz zu der klassischen petrochemischen Referenz PUDs mit niedrigeren Molgewichten die bessere Performance aufweisen, beispielsweise die seitens Jowat als sehr gut bewerteten und im Rahmen von Kundenversuchen eingesetzten Muster KRAU 4056-7 und 4158-7:

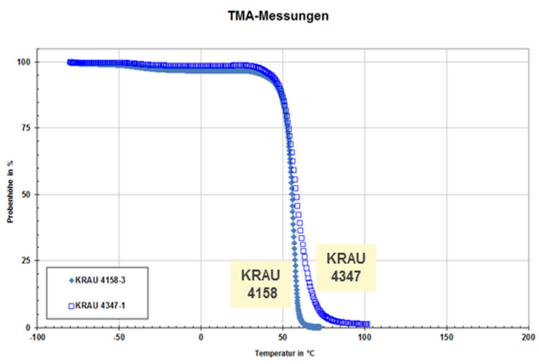
		KRAU 4056-7	KRAU 4158-7
PE-Basis		BES/AS	BES/AS
pH-Wert		6,6	6,7
Viskosität	[mPas]	64	47
Feststoffgehalt	[%]	44,9	45,1
mittl.Teilchengröße	[nm]	207	198





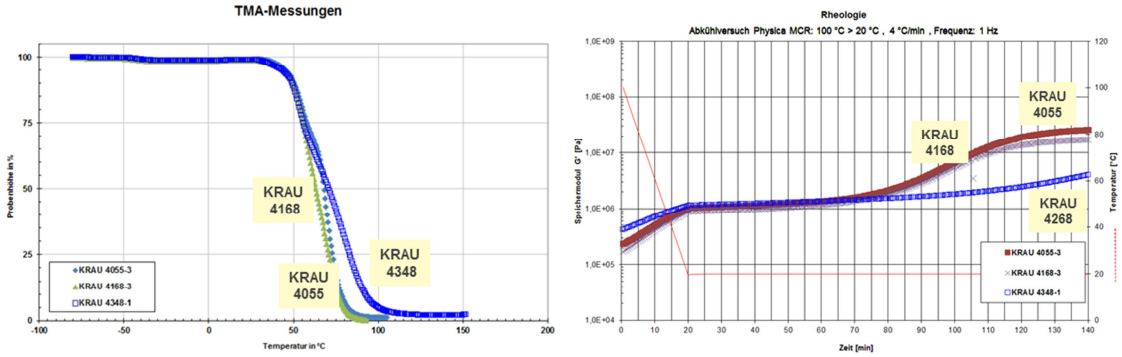
Unter Verwendung von PLT-gesteuerten 17-Liter-Stahlreaktoren und Einsatz der großtechnisch hergestellten Polyestercharge Desmophen 20560-3AS wurden diese Rezepturen einer ersten Upscale-Stufe unterzogen. Wie bereits in AP 2.1 erläutert, weist dieser PES als Qualitätsmerkmal eine geringere Säurezahl auf, so dass die daraus hergestellten PUDs KRAU 4346-1 und KRAU 4347-1 folgerichtig höhere Molgewichte bildeten und die Klebeeigenschaften moderat schlechter ausfielen. Das höhere Molgewicht spiegelt sich in den TMA-Kurven wieder.





Es ist jedoch leicht möglich, das Molgewicht durch sehr geringfügige Rezepturanpassungen so zu verringern bzw. einzustellen, dass es in dem als optimal angesehenen Bereich liegt. Dies konnte nach Abschluss des Projektvorhabens durch eine weitere Versuchsreihe verifiziert werden.

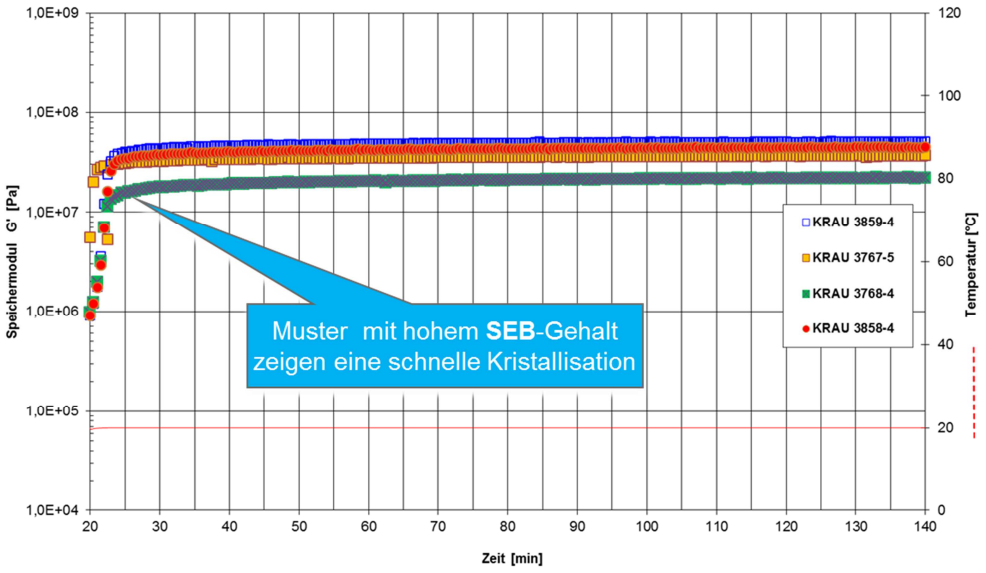
Vergleichbares wurde auch bei Reproduktions- und Optimierungs-Versuchen von KRAU 4055 für Anwendungen im Schuhbereich beobachtet. Die mit Desmophen 20560-3AS im Kleintechnikumsmaßstab hergestellte PUD KRAU 4348-1 weist im Vergleich zu den mit früheren Polyesterchargen synthetisierten PUDs KRAU 4055-3 und KRAU 4168-3 ein deutlich höheres Molgewicht. Als Folge davon setzt die Kristallisation des Polymers verzögert ein und ist insgesamt langsamer.



Auch hier wäre aufgrund der im Projektverlauf gewonnenen Erkenntnisse ein gezieltes Einstellen des Molgewichtes für eine spätere Kommerzialisierungsphase möglich.

In einem zweiten Entwicklungspfad wurden Polyester auf Basis von Sebazinsäure eingesetzt. PUDs aus Polyestern mit hohen Sebazinsäuregehalten (100 bzw. 80 mol-%) zeichnen sich durch eine äußerst schnelle Kristallisation aus.

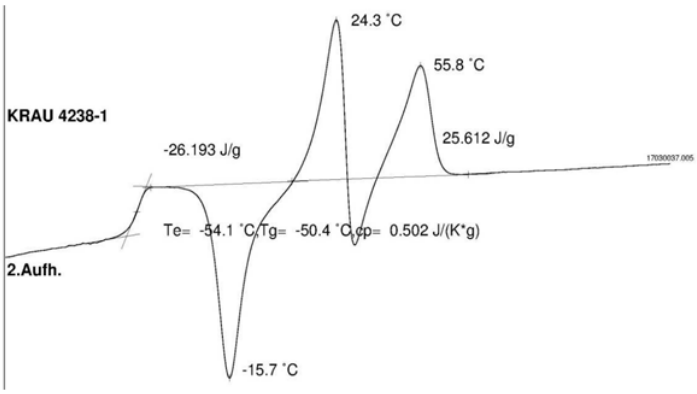
		KRAU 3767-5	KRAU 3768-4	KRAU 3858-4	KRAU 3859-4
PE-Basis		SEB	SEB	SEB (80%) / BES (20%)	SEB (80%) / BES (20%)
pH-Wert		7,8	6,6	6,7	6,3
Viskosität	[mPas]	45	36	103	50
Feststoffgehalt	[%]	40,3	40,7	39,9	40,2
mittl.Teilchengröße	[nm]	242	246	145	165
Molekulargewicht	rel.	hoch	sehr hoch	mittel	mittel



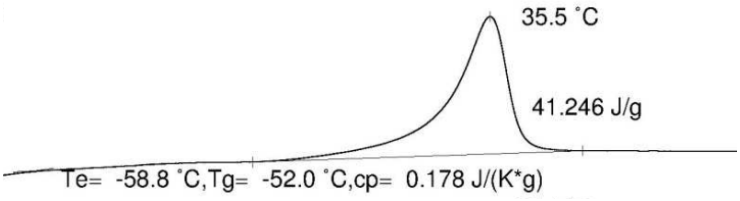
Aufgrund der in ersten Tests unzureichenden Klebeeigenschaften, des im Vergleich zu Bernsteinsäure höheren Preises und gleichzeitig ungünstigeren Carbon Footprintes wurden im weiteren Projektverlauf ausschließlich ternäre Systeme aus Bernsteinsäure, Sebazinsäure und Butandiol mit Sebazinsäuregehalten von 60 und 40 mol-% betrachtet.
In allen Fällen war es möglich, stabile PUDs mit Kenndaten in dem für die Standardprodukte üblichen Bereich zu synthetisieren:

		KRAU 4222-4	KRAU 4238-1	KRAU 4245-3
PE-Basis		SEB(40%) / BES(60%)	SEB(40%) / BES(60%)	SEB(60%) / BES(40%)
pH-Wert		6,7	8,0	6,4
Viskosität	[mPas]	332	221	357
Feststoffgehalt	[%]	44,6	39,9	39,8
mittl.Teilchengröße	[nm]	163	142	135

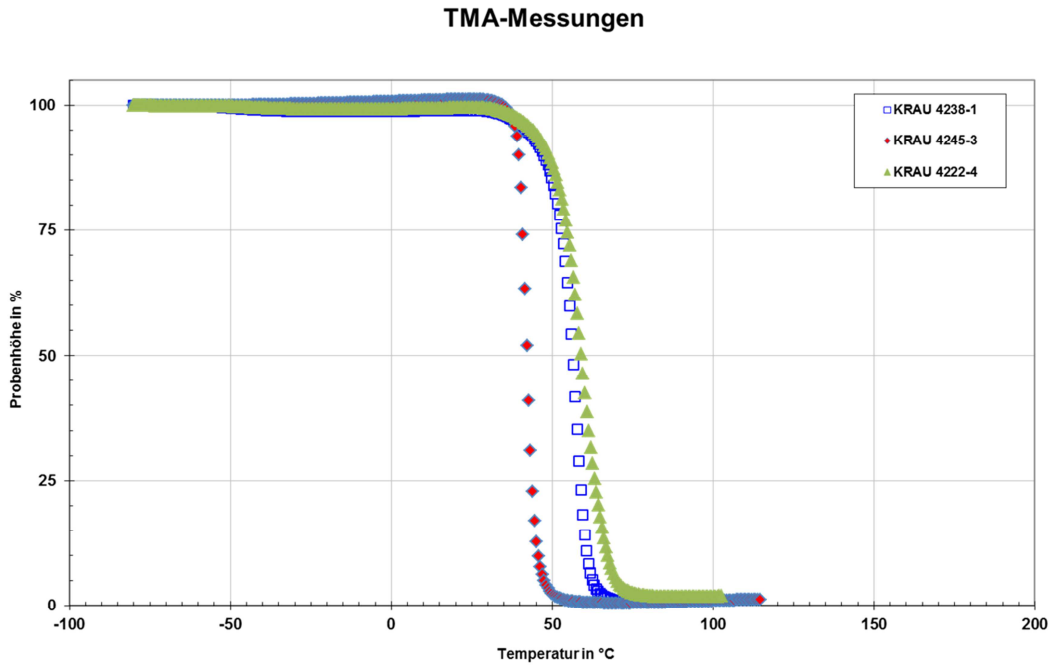
Die Polymere der PUDs auf Basis des Polyesters mit lediglich 40 mol-% Sebazinsäure und 60 mol-% Bernsteinsäure zeigen in der DSC-Messung in Analogie zu dem reinen Polyester 2 Schmelzpunkte:



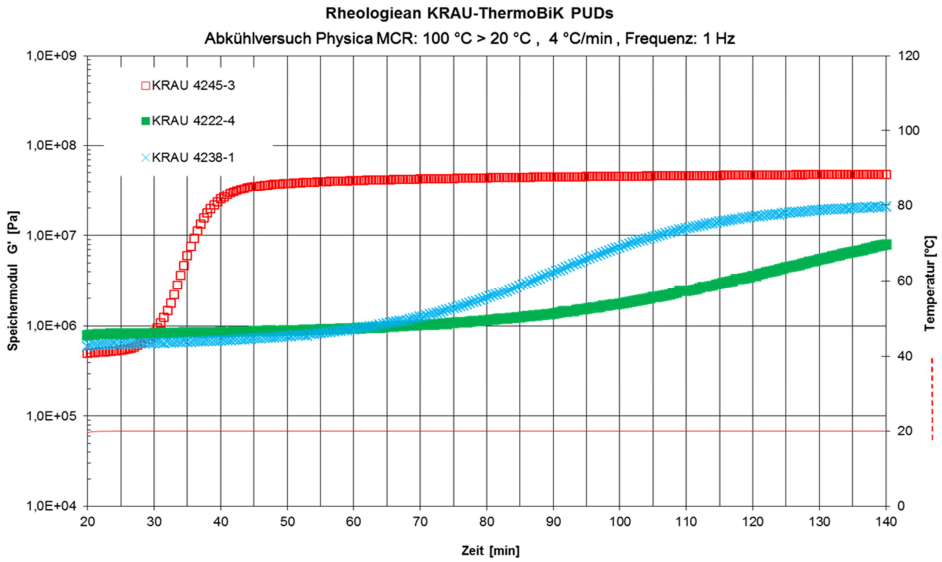
Setzt man hingegen den Polyester mit 60 mol-% Sebazinsäure und 40 mol-% Bernsteinsäure ein (KRAU 4245-3), erhält man einen diskreten Schmelzpeak, der mit ca. 36℃ deutlich unter dem Wert der Standardprodukte (45 – 48℃) liegt:



Dieses äußert sich auch in den TMA-Kurven in Form einer relativ scharfen Erweichung bei knapp 40℃ und somit deutlich niedriger a ls bei den Standardprodukten und auch bei den PUDs, bei denen der PES mit lediglich 40 mol-% Sebazinsäure eingesetzt wurde.



Die Kristallisationsgeschwindigkeit von KRAU 4245 ist deutlich schneller als bei den Produkten mit nur 40 mol-% Sebazinsäure und entspricht in etwa der Kristallisationsgeschwindigkeit der petrochemischen Referenz-PUD:



Die Kombination aus diskretem Schmelzpunkt etwa 10°C unter dem Schmelzpunkt der Standardprodukte, was entsprechend niedrigere Aktivierungstemperaturen ermöglichen könnte, und relativ schneller Kristallisation lässt diese Produkte äußerst attraktiv erscheinen. Dennoch erwiesen sie sich bei den anwendungstechnischen Ausprüfungen sowohl bei Jowat für die Anwendungen Möbel und Automobil als auch bei Henkel für die Anwendung Schuh den Produkten auf Basis des Bernsteinsäure-Polyesters deutlich unterlegen.

Aufstellung der an Jowat und/oder Henkel im Rahmen des Projekts bemusterten PUD-Proben

Muster Nr.	1	2	3	4	5
KRAU-Nr.	3763-2	3764-2	3789-1	3767-5	3768-4
PE-Basis	BES	BES	BES	SEB	SEB

Muster Nr.	6	7	8	9	10
KRAU-Nr.	3858-4	3859-4	3960-2	3964-4	3982-3
PE-Basis	SEB	SEB	BES	BES	BES

Muster Nr.	11	12	13	14	15
KRAU-Nr.	3983-3	4001-2	4048-3	4014-2	4053-1
PE-Basis	BES	BES	BES	BES	BES

Muster Nr.	16	17	18	19	20
KRAU-Nr.	4054-3	4055-3	4056-3	4010-2	4115-1
PE-Basis	BES	BES	BES	SEB	SEB

Muster Nr.	21	22	23	24	25
KRAU-Nr.	4135-3	4158-3	4159-3	4166-1	4167-3
PE-Basis	SEB	BES	BES	BES	BES

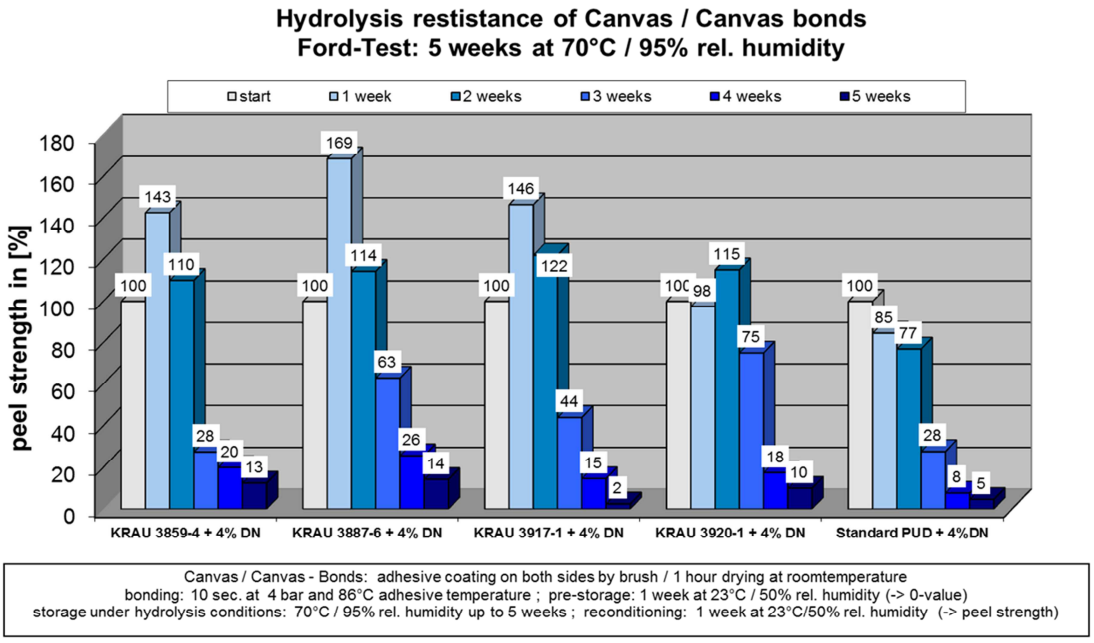
Muster Nr.	26	27	28	29	30
KRAU-Nr.	4165-3	4168-3	4180-4	4184-5	4222-4
PE-Basis	BES	BES	SEB	SEB	SEB

Muster Nr.	31	32	33	34	35
KRAU-Nr.	4238-1	4245-3	4168-8	4180-7	4267-3
PE-Basis	SEB	SEB	BES	SEB	SEB

Muster Nr.	36	37	38	39	40
KRAU-Nr.	4268-3	4222-9	4346-1	4347-1	4148-1
PE-Basis	SEB	SEB	BES	BES	BES

Hydrolysestabilität biobasierter PUDs:

Im Verlauf des Projektes wurde mit einer Auswahl verschiedener PUD-Proben auf Basis Bernsteinsäure und/oder Sebazinsäure Hydrolysetests durchgeführt, um eine orientierende Aussage zu erhalten, ob sich die in der Entwicklung befindlichen Produkte hinsichtlich ihrer Hydrolysestabilität von den im Markt befindlichen Standardproben unterscheiden. Dies ist nach den durchgeführten Tests nicht zu erwarten. Die Ergebnisse zeigen, dass der Abbau der Schälfestigkeit im Hydrolysetest unter Dauerbelastung bei 70℃ / 95 % rel. Feuchte nach ca . 3 Wochen Testdauer deutlich sichtbar wird – aber vergleichbar zum Stabilitätsniveau des Klebstoffs auf Basis der Referenz-PUD:



AP 3 Upscale der optimalen Rezepturen (Polyester und PU-Dispersionen)

Das Upscale des ausgewählten Polyesters GHG PL-9 wurde bei Covestro in mehreren Stufen bis in den 5 t –Maßstab im Produktionsbetrieb durchgeführt, wie in Kap. 2.1 beschrieben.
Die anwendungstechnisch am besten geeigneten PUD-Proben auf Biobernsteinsäure-Basis wurden im Rahmen eines ersten Upcale-Schritts in PLT-gesteuerten 17-Liter-Stahlreaktoren unter Einsatz der großtechnisch hergestellten Polyestercharge Desmophen 20560-3AS im Technikum hergestellt, wie in Kap. 2.2. beschrieben.

Für Polyester und PUDs auf Basis Sebazinsäure wurde aufgrund des gefundenen niedrigeren Eigenschaftsniveaus im Vergleich zu den Biobernsteinsäure-basierten Produkten kein weiteres Upscale durchgeführt.

AP 2.3 Klebstoff-Formulierungen auf Basis ausgewählter PUDs aus AP 2.2

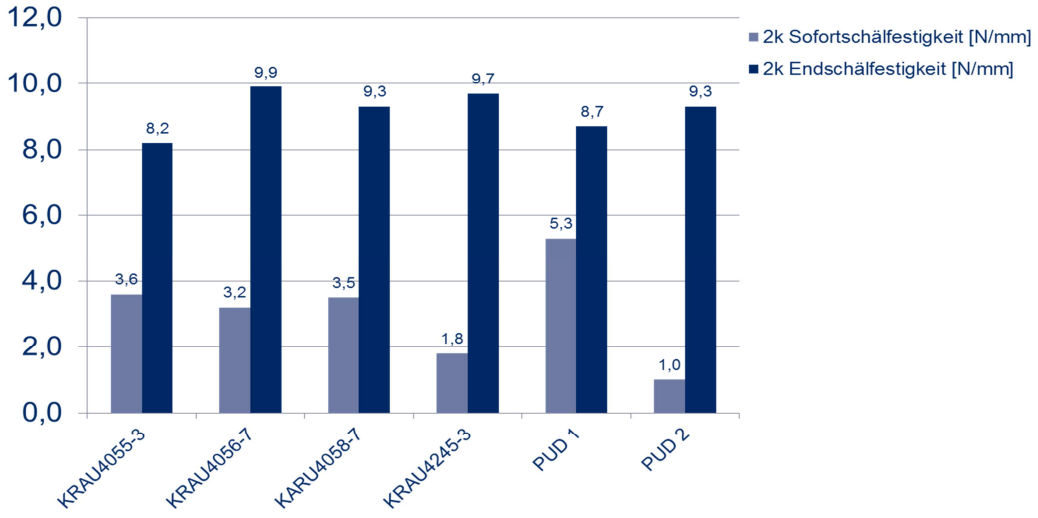
Bei Covestro wurden die allgemeinen Klebeigenschaften und Wärmefestigkeiten der synthetisierten PUDs im Rahmen einer Standardausprüfung mit ca. 90℃ Thermoaktiviertemperatur und 4 bar Druck auf den Substratkombinationen Buchenholz gegen Hart-PVC sowie Weich-PVC gegen Weich-PVC untersucht und mit klassischen Standard-Polyurethandispersionen verglichen.

Diese Aktivier- und Fügebedingungen stellen sicher, dass die kristallinen Segmente der PU-Polymere komplett aufgeschmolzen sind und das geschmolzene Polymer eine ausreichend niedrige Schmelzviskosität hat, um die Substratoberfläche zu benetzen. Die so erhaltenen Prüfergebnisse zeigen somit die Leistungsfähigkeit der PU-Polymere unter „idealen“ Klebebedingungen. In den Zielanwendungen wurde die Klebstoffpolymere von Jowat und Henkel dagegen unter typischen Prozessbedingungen der jeweiligen Anwendung (üblicherweise niedrigere Aktiviertemperaturen und Pressdrücke) geprüft, wodurch sich typischerweise abweichende Testergebnisse ergeben. Beide Tests haben zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines teilkristallinen PU-Klebstoffpolymers ihre Berechtigung.

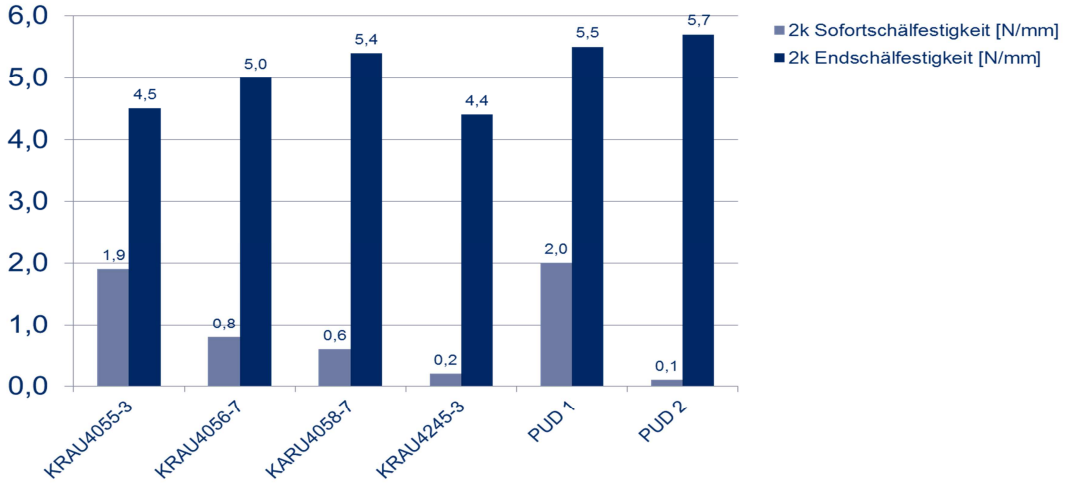
Basis-Klebeigenschaften nach Thermoaktivierklebung bei 90℃:

Die Sofortschälfestigkeiten und 1k-Wärmefestigkeiten (Softening Point) liegen hierbei insbesondere aufgrund der verschiedenen Molekulargewichte auf unterschiedlichem Niveau, aber innerhalb des Bereichs der durch die beiden Referenz-PU-Dispersionen PUD-1 und PUD-2 aufgespannt wird. Die Endschälfestigkeiten und 2k-Wärmefestigkeiten der Proben sowie der Referenz-PUDs liegen weitgehend auf ähnlichem Niveau, wodurch die grundsätzliche Eignung der verschiedenen Varianten nachgewiesen ist.

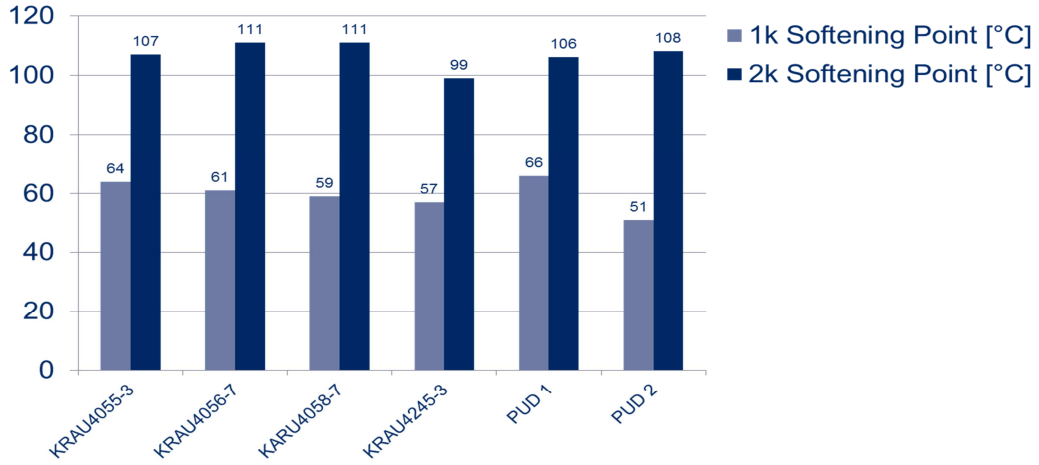
a) Schälfestigkeit auf Weich-PVC (2k: mit 3% Standard-Polyisocyanatvernetzer)



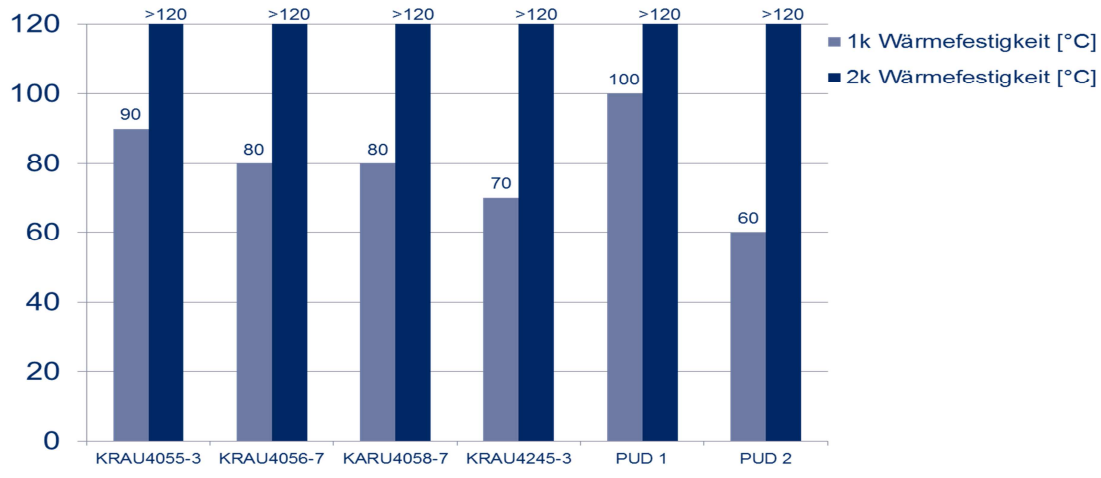
b) Schälfestigkeit auf Buchenholz / Hart-PVC (2k: mit 3% Standard-Polyisocyanat-vernetzer)



c) Softening Point auf Weich-PVC (1k und 2k mit 3% Standard-Polyisocyanat-vernetzer)



d) Wärmefestigkeit auf Buchenholz / Hart-PVC (1k/2k mit 3% Standard- Polyiso-cyanatvernetzer)



Klebstoffprüfungen und Prüfergebnisse Henkel

Verschiedene Muster von PUDs aus AP 2.2., enthaltend Polyesterbausteine basierend auf Bernsteinsäure / Adipinsäure-, Sebazinsäure und Bernsteinsäure-Sebazinsäure-Kombinationen (vergleiche AP 2.1), wurden bei Henkel für die Zielanwendung Schuhklebstoffe auf prinzipielle Eignung geprüft. Nachfolgende Abbildung zeigt typische Klebepunkte bei Schuhen:

Im Rahmen des ThemoBiK-Projekts wurde hauptsächlich die Verklebung der Sohle („Cementing“) betrachtet.

Die Verklebungen wurden nach den „Cementing“-Vorgaben der Henkel-Produktentwicklungsabteilung Schuhklebstoffe in Asien (händische Auftragung des PUD-basierten wässrigen Klebstoffes mittels einer kleinen Bürste) durchgeführt:

<u>Durchführung der Klebetests bei Henkel</u>

Die Testprotokolle wurden im Laufe des Projekts in enger Abstimmung mit Covestro mehrfach angepasst, z.B. durch eine sogenannte „Überaktivierung“. Dabei wurden sowohl die Trocknungszeiten verlängert als auch höhere Temperaturen verwendet. Für die eigentlichen Verklebungen wurden Gummiprüfkörper als Substrate einge-

setzt, wobei das Material realen Schuhsohlen entspricht. Hierbei war leider zu beobachten, dass die Absolutwerte der Messergebnisse stark abhängig von der jeweils verwendeten Charge an Gummisubstraten sind. Einzelne Klebewerte lassen sich also nicht zwangsläufig mit Werten aus anderen Bemusterungsreihen vergleichen. Diese Schwankungen in der Substratqualität sind in einem gewissen Rahmen normal, so werden z.B. Gummisubstrate durch leicht veränderte Bedingungen beim Vulkanisieren unterschiedlich stark vernetzt - wobei deutlich höhere Vernetzung zu maßgeblich spröderen Substraten führt (mit negativen Auswirkungen auf die Haftung und die maximalen Klebewerte). Nichtsdestotrotz konnten die beobachteten Trends der Klebeeigenschaften weitgehend reproduziert werden (jeweils im Vergleich zu kommerziellen Referenz-PUD). Im Folgenden werden die typischen Klebetests sowie die Prüfkörpervorbereitung diskutiert.

Vorbereitung der Prüfkörper:

Die Matte mit den Gummiprüfkörpern wurde halbiert und die Prüflinge ausgeschnitten (ca. 9,9 x 2,0 cm). Die Prüfkörper wurden mit Aceton abgewischt, 3 Minuten bei 60℃ (Standard) im Umluftofen getempert und anschli eßend mit einer nichtwässrigen Primer-Lösung behandelt und nochmals 3 Minuten bei 60℃ getempert.

Klebefestigkeit:

Die gereinigten und geprimerten Prüfkörper wurden mit der Dispersion bestrichen und > 1 Stunde bei Raumtemperatur getrocknet. Dann wurden die Prüfkörper für 5 Minuten im Umluftofen getempert (60 ℃ unter Standa rdbedingungen, 85 ℃ zur Überaktivierung). Zwei Prüfkörper wurden noch im Ofen gefügt und unmittelbar danach miteinander verpresst (4,5 bar für 20 Sekunden) und direkt bzw. nach 30 Minuten Lagerung bei Raumtemperatur an der Zugprüfmaschine (Zwick) zerrissen (Peel / Prüfgeschwindigkeit 100 mm/min.) Neben den reinen Klebekräften wurde auch auf das Versagens- bzw. Bruchbild geachtet, das je nach Probe stark unterschiedlich ausfallen kann:

Unterschiedliche Bruchbilder nach Überaktiverung bei 85 ℃. Links Probe 24, direkt vermessen mit Adhäsionsversagen bei starkem Fadenzug. Rechts Probe 27, nach 30 min mit Materialbruch

Tack-Test:

Die gereinigten und geprimerten Prüfkörper wurden mit der Dispersion bestrichen und zunächst > 1 Stunde bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend erfolgt die Wärmeaktivierung für 5 Minuten bei 85 ℃ (60 ℃ unt er Standardbedingungen) im Umluftofen. Dann wurden sie bei Raumtemperatur gelagert und nach der entsprechenden Zeit (nach 2 , 4 , 6 , 8 , 10 Minuten oder direkt) verpresst (bei 1,3 bar für 10

Sekunden). Danach wurde sofort an der Zugprüfmaschine (Zwick) zerrissen (Geschwindigkeit 1000 mm/min.)

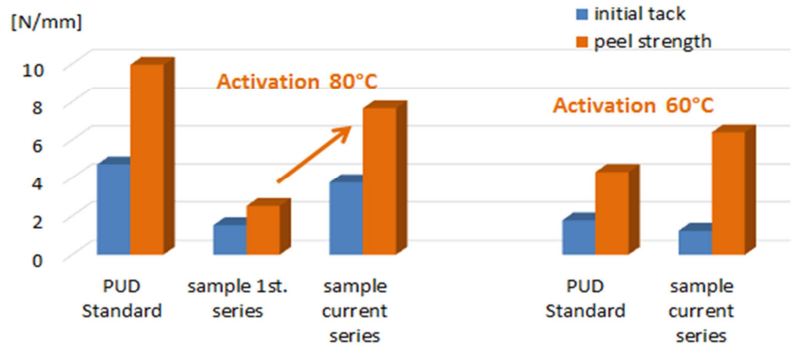
Wärmestand:

Die einseitig gelochten, gereinigten und geprimerten Prüfkörper wurden mit der Dispersion bestrichen und > 1 Stunde bei Raumtemperatur getrocknet. Dann wurden die Prüfkörper für 5 Minuten bei 85 ℃ (60 ℃ unter Sta ndardbedingungen) im Umluftofen getempert. Zwei Prüfkörper wurden noch im Ofen gefügt und unmittelbar danach miteinander verpresst (4,5 bar für 20 Sekunden) und direkt bzw. nach 30 Minuten Lagerung bei Raumtemperatur ein Prüfling mit einen 500 g Gewicht beschwert und das Gegenstück im Ofen bei 80 ℃ aufgehängt. Es wur de die Zeit gemessen bis die Verklebung auseinanderschälte (Abfallen des angehängten Gewichts).

Untersuchungen zum Wärmestand im Umluftofen

Überaktivierung als Mittel zur Weiterentwicklung

Durch die Überaktivierung ließen sich erstmals gute Klebefestigkeiten sowie Tackwerte erzielen und reproduzieren, wobei allerdings anfänglich nicht ganz die Werte der petrochemischen PUD als im Markt befindliche Referenz erreicht werden. Erst durch die veränderten Messbedingungen wurde eine seriöse Differenzierung zwischen einzelnen Proben ermöglicht, welche für die Betrachtung von Struktur-Wirkungsbeziehungen unerlässlich ist. In einer im Mai 2016 erfolgten Bemusterungsreihe von PUDs basierend auf Bernsteinsäure -Polyester (Muster 13 – 18) wurden erstmals gute Klebewerte erzielt, dabei zeigte das Muster 17 sogar höhere Zugscherfestigkeit (ZSF)-Werte als eine kommerzielle Referenzprobe:



Klebewerte nach unterschiedlichen Aktivierungsprotokollen sowie Verbesserung der Ergebnisse im Vergleich zu Projektbeginn

Da eine verlängerte Trocknung bei höheren Temperaturen sowie das Fügen der Prüfkörper im Ofen in der Wärme für die Anwendung als kritisch angesehen wird war es besonders erfreulich, dass die guten Werte auch bei 60 ℃ Aktivierungstemperatur beobachtet werden konnten.

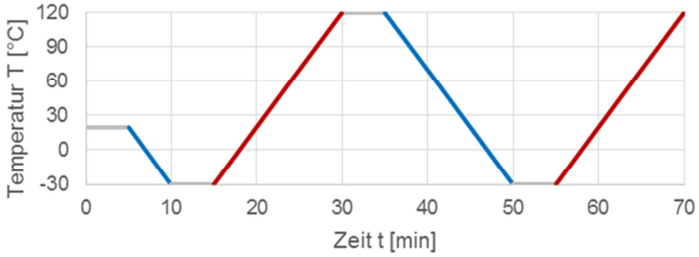
Physikochemische-Thermische-Untersuchungen

Neben den praktischen Anwendungstests wurden die Proben zudem systematisch mittels DSC und oszillatorischer Rheologie untersucht, um genauere Rückschlüsse auf die Wärmeaktivierung sowie deren Kinetik (Kristallisationsneigung / Aufschmelzverhalten) zu erlangen. Für diese Untersuchungen wurden neue Methoden entwickelt, aus denen der Temperaturübergang der Wärmeaktivierung klar hervorgeht und zudem starke Unterschiede (oder auch Ähnlichkeiten) zwischen den einzelnen Proben deutlich sichtbar werden.

Für vergleichende thermische Untersuchungen an Polymeren ist es wichtig, dass die einzelnen Muster über eine definierte Vorgeschichte verfügen. Daher wurden alle Proben zunächst getrocknet, die entsprechenden Polymerfilme aktiviert (also deutlich über den Schmelzpunkt erhitzt) und anschließend für mindestens 24 h bei 40 ℃ (einer Temperatur unterhalb des Schmelzwertes) vorkonditioniert (tempern). Unter diesen Bedingungen findet eine verhältnismäßig langsame Verfestigung statt und kristalline Bereiche werden besser ausgebildet als bei einem schnellen Abkühlen (abschrecken).

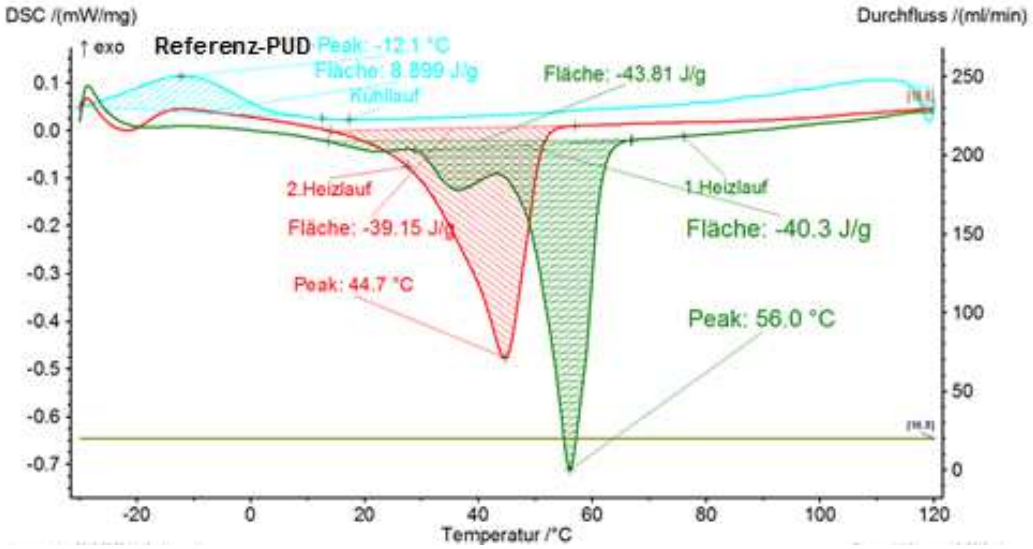
DSC-Messungen

Bei den DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry / Thermische Differenzkalorimetrie) werden insgesamt zwei komplette Heizläufe von 30℃ bis +120℃ sowie ein entsprechender Kühllauf durchfahren. Die Heiz- bzw. Kühlrate beträgt jeweils 10 ℃/min.



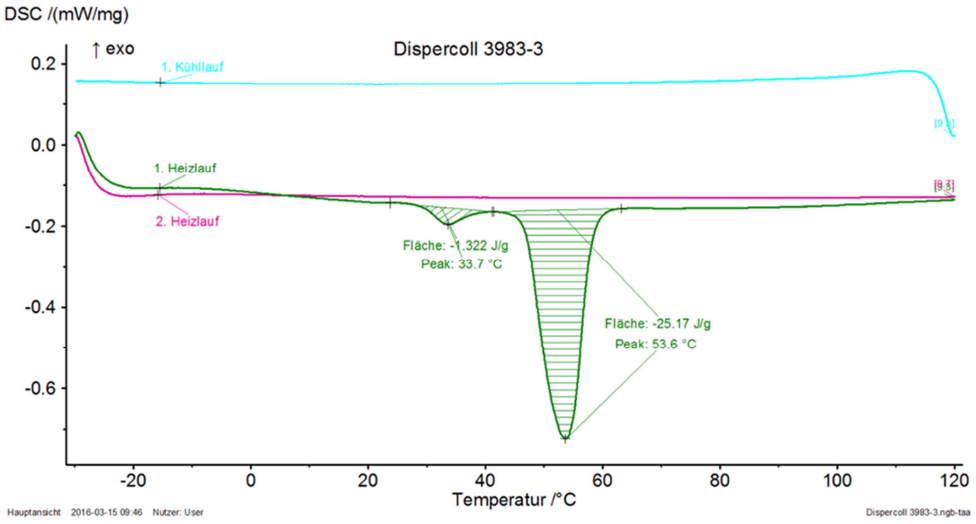
Temperaturprogramm der DSC-Messungen

Die zwei unterschiedlichen Heizkurven können dabei herangezogen werden um Aussagen über die Kristallisationsfähigkeit der PUD-Filme zu treffen. In nachfolgender Abbildung ist das entsprechende DSC-Diagramm für die Referenz-PUD zur Schuhverklebung (auf Basis petrochemischer Rohstoffe) gezeigt:



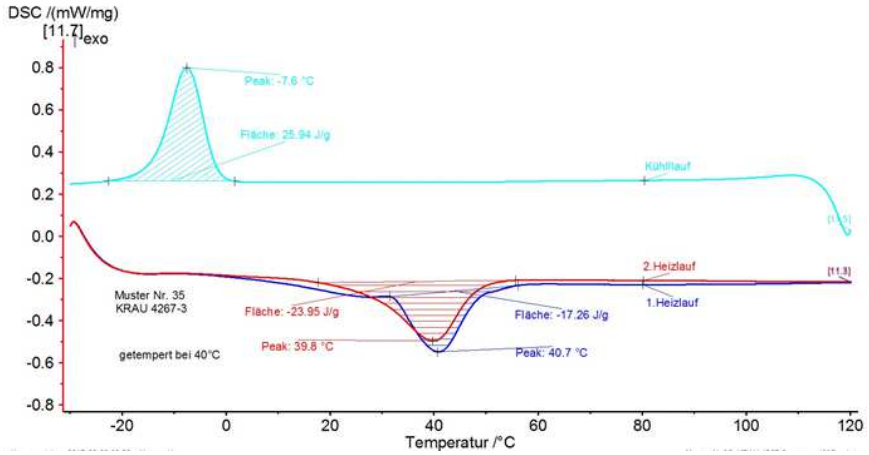
Die entsprechenden Filme zeigen ein ausgeprägtes Kristallisationsverhalten, was die reversible physikalische Vernetzung und somit die Wärmeaktivierung wiederspiegelt.

Die Untersuchungen bestätigen, dass die PUDs basierend auf Bernsteinsäure–Polyestern nur über eine schwach ausgeprägte Kristallisationsneigung verfügen. Exemplarisch ist das DSC-Diagramm für Muster 11 (KRAU 3983-3) gezeigt:



Der PUD-Film basierend auf Bernsteinsäure - Polyestern und zeigt nur nach sehr langsamen Abkühlen bzw. längerem Tempern eine merkliche Kristallinität (1. Heizlauf). Bei schnellerem Abkühlen findet die Kristallisation stark verzögert statt, unter den Bedingungen in der DSC (Kühlrate 10 ℃/min) ist diese deswegen nicht zu beobachten. Darüber hinaus ist die Schmelzenthalpie deutlich geringer als die der Referenz-PUD.

Die sehr langsame Kristallisationskinetik und vergleichsweise niedrige Enthalpie sind für die Schuhverklebung nicht ideal, was sich durch Rheologieuntersuchungen (siehe unten) noch untermauern lässt. Ganz anders hingegen verhalten sich die PUDs basierend auf Polyestern mit Sebazinsäureanteilen, diese zeigen in dieser Hinsicht vielversprechende thermische Eigenschaften:



DSC-Diagramm von Muster 35 (KRAU 4267-3)

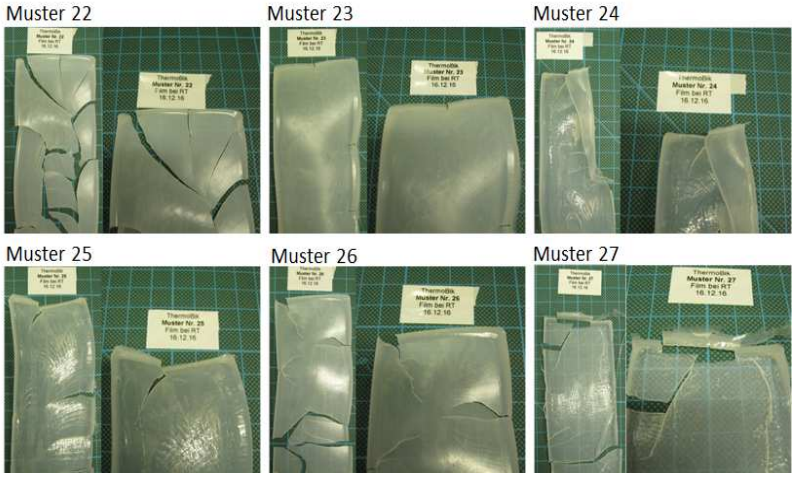
Der PUD-Film basierend auf Bernsteinsäure/Sebazinsäure–Polyestern und zeigt nach Tempern (1. Heizlauf) als auch nach schnellem Abkühlen in der DSC (2. Heizlauf) eine ausgeprägte Kristallinität mit fast identischem Schmelzverhalten bei relativ niedrigen Temperaturen (ca. 40 ℃). Selbst bei schn ellerem Abkühlen mit 10 ℃/min findet die Kristallisation vollständig (man achte auf die Enthalpie) und nur leicht verzögert statt. Der Betrag der Schmelzenthalpie bleibt allerdings weiterhin deutlich geringer als bei der petrochem. Referenz-PUD

Leider wurden für alle Sebazinsäure-Muster bis dato schlechtere Klebeigenschaften als für die Bernsteinsäure -Typen ermittelt. Dabei wurden zwei unterschiedlichen Typen mit unterschiedlichen Bernsteinsäure/Sebazinsäure-Verhältnis untersucht, was sich wiederum auf die Kristallisation auswirkt. Neben der oben gezeigten Wärmeaktivierung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ließ sich somit auch ein zweistufiges Schmelzverhalten zeigen. Beide Phänomene lassen sich potentiell für bestimmte Klebstoffanforderungen gezielt ausnutzen.

<u>Oszillatorische Rheologie / Thermomechanisches Verhalten</u>

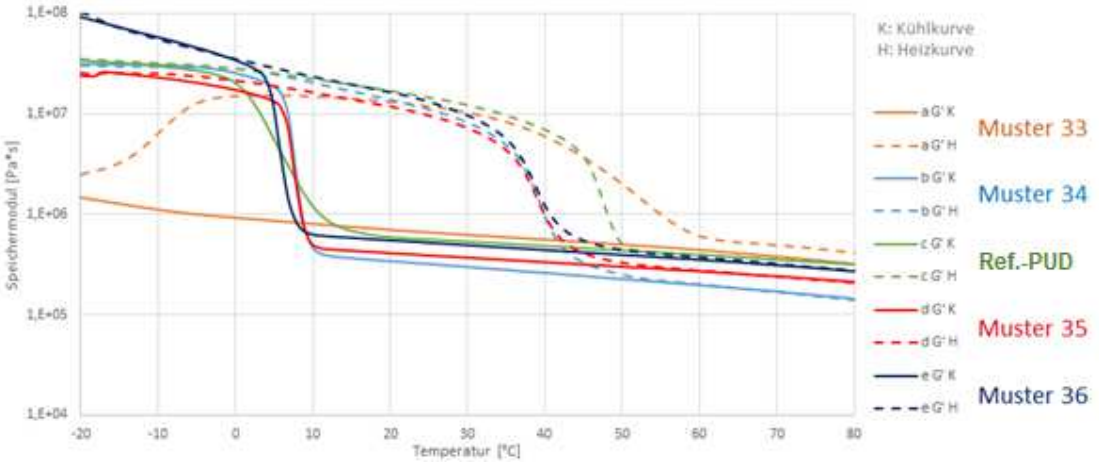
Noch deutlicher und praxisrelevanter als mit der DSC lassen sich die physikochemischen-thermischen Eigenschaften mittels der oszillatorischen Rheologie darstellen. Insbesondere die mechanischen viskoelastischen Kennwerte (Speichermodul G´ / Verlustmodul G´´ / Verlustfaktor tan δ / komplexe Viskosität η* / weitere…) bei unterschiedlichen Temperaturen sind leicht bestimmen und zeigen deutliche Übergänge im Verlauf der Wärmeaktivierung.

Im Vorfeld der Untersuchungen werden Filme hergestellt (Ausgießen der Dispersion in Teflon-Formen, Trocknen lassen bei RT oder 40 ℃). Bereits dieser einfache Vorgang lässt z.T. deutliche Unterschiede zwischen einzelnen PUDs erkennen:

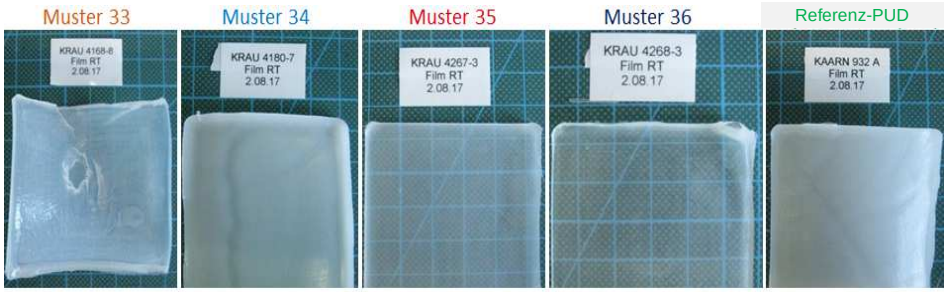


Filme unterschiedlicher PUDs, jeweils unter gleichen Bedingungen getrocknet. Einige Proben sind sehr spröde und zerbrechen leicht, andere sind sehr zäh und plastisch verformbar. Deutliche Unterschiede in der Transparenz sind sichtbar

Anschließend werden aus den Filmen mit einem Locheisen kreisrunde Prüfkörper ausgestanzt, jeweils passend zum verwendeten Durchmesser der Rheometerspindel (in der Regel 25 mm). Mit dem verwendeten Versuchsaufbau lassen sich Heiz- und Kühlraten von bis zu 5 K/min realisieren. Nachfolgende Abbildung zeigt dabei das Verhalten der Referenz-PUD bei einer Temperaturrampe der oszillatorischen Rheologie von -20 ℃ bis 80 ℃ im Vergleich zu untersch iedlichen PUD-Mustern:



Wieder gut erkennbar ist die breite und verzögerte Kristallisationsneigung einer PUD basierend auf Bernsteinsäure–Polyestern (Muster 33). Die PUDs beinhaltend Sebazinsäure als Baustein (Muster 34-36) hingegen zeigen einen sehr definierten Wärmeübergang bei niedrigen Temperaturen und schnelle Rekristallisation als physikalische Vernetzungs- bzw. Aushärtemechanismus.



Probe	Vor der Messung	Nach der Messung
Muster 33	gebogen, leicht biegsam, nicht spröde	Platten trennen sich in der Hitze, Film löst sich schwer von einer Platte, keine Fadenbildung
Muster 34	relativ fest aber biegsam	Platten trennen sich in der Hitze, Film löst sich schwer von einer Platte, keine Fadenbildung
Muster 35	weich, leicht trüb	Platten trennen sich nicht, werden in Lösemittel eingelegt
Muster 36	weich, etwas transparent	Platten trennen sich in der Hitze, Film haftet an einer Platte, lässt sich aber abziehen, keine Fadenbildung
Referenz-PUD	relativ fest aber biegsam	Platten trennen sich in der Hitze, Film leicht entnehmbar, keine Fadenbildung

Fotos der getrockneten Filme mit weiteren Beobachtungsnotizen

Neben dem Bereich der Wärmeaktivierung ist der Speichermodul G´ ein wichtiges Kriterium für eine erste Einschätzung der Haftklebrigkeit (Dahlquist-Kriterium) bzw. des benötigten Anpressdrucks- und dessen Zeitdauer für eine Verklebung. Erfreulicherweise zeigen die Untersuchungsergebnisse, dass sich der Speichermodul nach Wärmeaktivierung im gewünschten Bereich befindet und sich darüber hinaus feinjustieren lässt.

Generell sind die bei Henkel für die Anwendung Schuhsohlenverklebung ermittelten Testergebnisse als positiv zu bewerten, da sie die Entwicklungsrichtung klar vorgeben und eindeutig gezeigt wurde, dass die biobasierten Systeme eine funktionierende Alternative zu den herkömmlichen fossilen PUDs darstellen. Es wurde gezeigt, dass sich gute Klebeigenschaften (ZSF, Wärmestand, etc...) erzielen lassen und die Klebstoff-Formulierungen für >6 Monate stabil sind. Generell ist eine Verbesserung individueller Klebeeigenschaften wünschenswert, welche weit über eine einfache Spezifikation hinausgehen. Dazu zählen insbesondere technisch nur schwer quantifizierbare Attribute, wie z.B. die Haftklebrigkeit nach Wärmeaktivierung - insbesondere deren Veränderung über die ersten 15 Minuten. Ohne die guten Basiseigenschaften zu kompromittieren sind dazu wie bei jedem komplexen Klebstoffsystem ausführliche Optimierungen notwendig.

Henkel hat im Hinblick auf die Anwendung Schuhverklebung zusammen mit Covestro und dem Fraunhofer UMSICHT weiterhin an der Evaluierung der LCA-Werte gearbeitet. Diese Arbeiten werden in AP 4 diskutiert.

Prüfung und Prüfergebnisse Jowat

Die Jowat SE verarbeitet Polyurethandispersionen (PUD's) auf petrochemischer Basis, um sie entsprechend der Kundenanforderungen zu Klebstoffen für bestimmte Anwendungen zu formulieren. Jowat entwickelt und vertreibt dabei PU-Dispersionsklebstoffe für die Anwendungen Holz- und Möbelindustrie sowie die Automobilindustrie.

In der Holz- und Möbelindustrie werden wässrige Polyurethandispersionsklebstoffe hauptsächlich im 3D-Verfahren eingesetzt. Mit diesem Verfahren werden Möbeltüren- und fronten hergestellt, die mit Kunststofffolien als dekorative Oberfläche, z.B. in Holzoptik oder Hochglanz, kaschiert werden. Verwendung finden diese überwiegend im Küchen- oder Badbereich.

In der Automobilindustrie kommen Polyurethandispersionen zur Kaschierung von dekorativen Innenraumteilen, wie Türseitenteil- und Dachhimmelverkleidungen sowie Armaturentafeln zum Einsatz.

Bisher wurden für die Klebstoffanwendungen ausschließlich petrochemische Rohstoffe eingesetzt. Als Referenz wurden 2 marktgängige teilkristalline Polyesterurethandispersionen herangezogen, die sowohl in der Holz- und Möbelindustrie, als auch in der Automobilindustrie als Hauptformulierungsbestandteil in wässrigen Reaktivierklebstoffen verwendet werden. Beide zeichnen sich durch eine relativ schnelle Rekristallisation und damit einem schnellen Festigkeitsaufbau bei Abkühlung aus. Die Unterschiede sind im Wesentlichen im Molekulargewicht zu sehen. Ref. PUD 2 hat ein relativ niedriges Molekulargewicht und damit eine höhere Klebrigkeit bei gleicher Aktivierungstemperatur als Ref. PUD 1, die ein relativ hohes Molekulargewicht besitzt. Damit werden die Eigenschaften vorgegeben an denen sich die neuen, biobasierten PU-Dispersionen orientieren sollten. Die Jowat SE hat in diesem Projekt untersucht in wie weit die von Covestro gelieferten biobasierten Polyurethandispersionen für die zuvor beschriebenen Anwendungen in der Holz- und Möbelindustrie (3D-Verfahren) und für Kaschierungen in der Automobilindustrie geeignet sein können.

Wie bereits in der Aufgabenstellung erläutert, sind rein petrochemisch basierte Polyurethandispersionen Stand der Technik. Die Schutzrechtslage wurde insbesondere durch den Projektpartner Covestro analysiert und beobachtet.

Ergebnisse

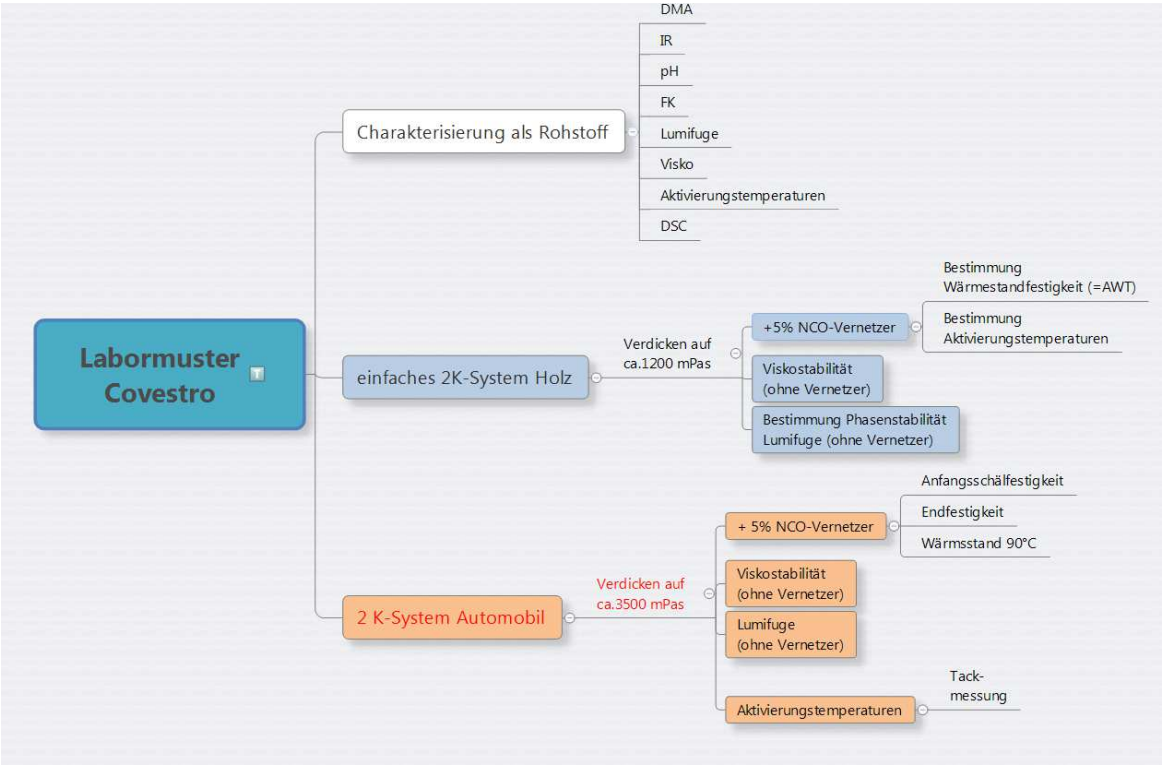
<u>Übersicht und generelles Vorgehen</u>

Im Projektverlauf und der anschließenden kostenneutralen Verlängerung wurde Jowat von der Fa. Covestro mit insgesamt 44 verschiedenen Polyurethandispersionen als Klebrohstoff bemustert. 39 davon waren Kleinmuster (ca. 1 kg) die sich im Wesentlichen hinsichtlich der Monomerzusammensetzung und Molekulargewicht unterschieden. 5 weitere Muster (1-5 kg) waren Reproduktionen oder Scale-ups von den Labormustern, die sich im Verlauf der Prüfungen als besonders geeignet oder als von den Eigenschaften her als besonders interessant herausgestellt hatten.

Die Muster wurden eingehend hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften charakterisiert. Die technischen Daten wie pH, Feststoffgehalt (FK) und Viskosität stimmten weitestgehend mit den von Covestro übermittelten Daten überein, geringe Abweichungen lagen im Rahmen der Messgenauigkeit. Die von Covestro zur Verfügung gestellten Muster waren wie folgt spezifiziert:

- Feststoffgehalt: 39,8 % bis 50,2 %
- pH: 6,43 bis 7,3
- Viskosität: 50 bis 2170 mPas

Alle Muster durchliefen den folgendem Schema dargestellten Versuchsplan:



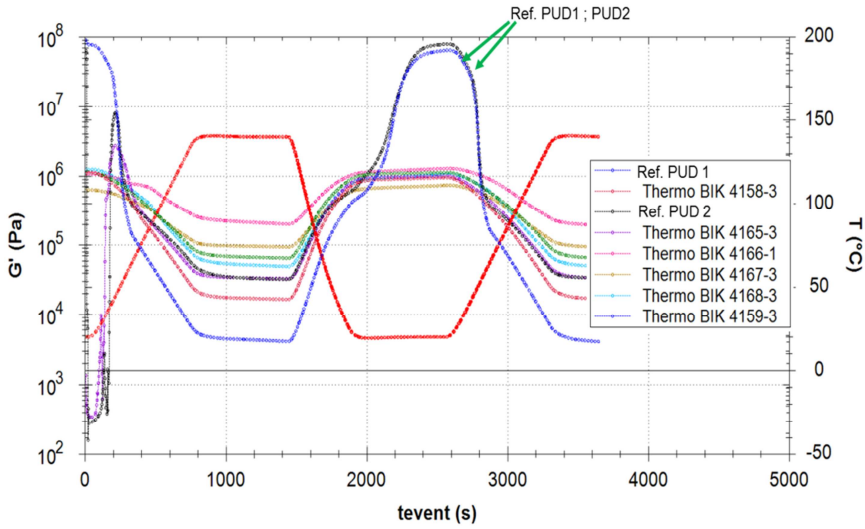
Versuchsplan zur Charakterisierung der Musterrohstoffe

Die Charakterisierung als Rohstoff unter Klebstoffaspekten stellte einen bedeutenden Arbeitsanteil im Projektverlauf dar. Insbesondere zeitaufwendige polymerrheologische Untersuchungen wie DMA (Dynamisch Mechanische Analyse) und temperaturabhängige Messungen der Oberflächenklebrigkeiten zur Bestimmung der Aktivierungstemperaturen gaben zuverlässige Aussagen, ob die Polyurethandispersionsmuster auf Basis nachwachsender Rohstoffe in ihren Eigenschaften die Referenz-Dispersionen erreichen können. Weiter wurden die neuen Rohstoffe in Modellrezepturen eingesetzt und so in anwendungstechnischen Prüfungen für den Bereich Holz und Automobil evaluiert.

<u>Ergebnisse zu den Rohstoffen:</u>

Die DMA-Untersuchungen lassen deutliche Unterschiede der innerhalb des Projektes zur Verfügung gestellten Muster auf Basis nachwachsender Rohstoffe erkennen. Al-

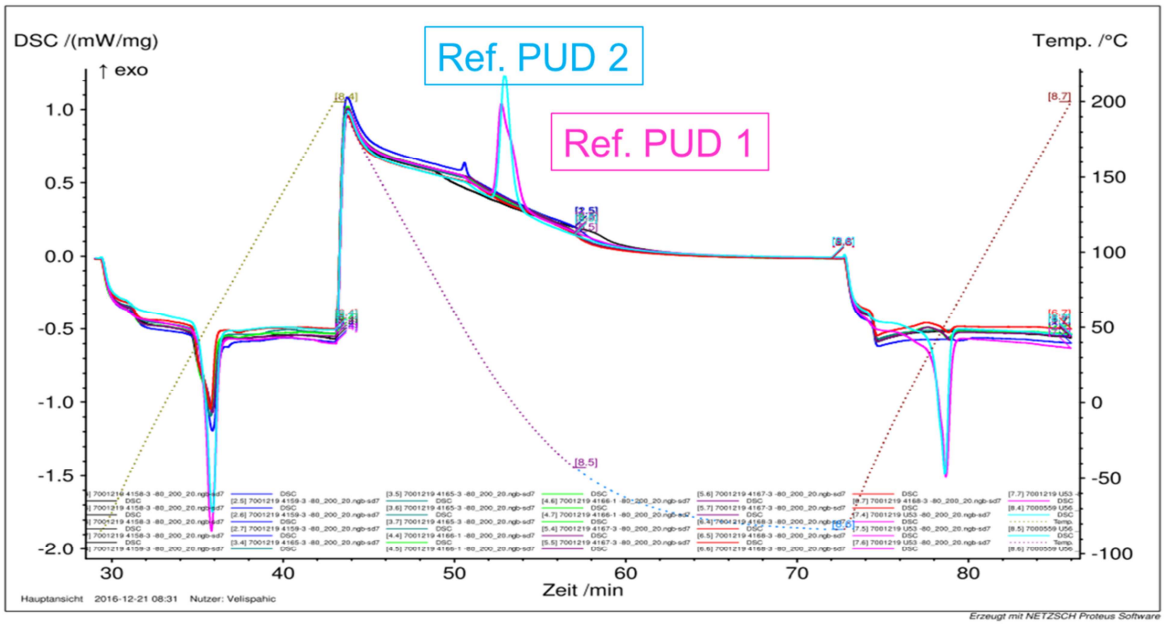
lein das Rekristallisationsverhalten zeigt im Vergleich mit den Referenzsubstanzen Ref. PUD 1 und Ref. PUD 2 die stärksten Unterschiede. Einige der Muster verhielten sich amorph und zeigten innerhalb der Messzeit keine Rekristallisation oder hatten nur einen geringen Kristallisationspeak. Auch der Speichermodul G' bei Aktivierungstemperatur (Dekristallisation) lag bei den Mustern und den Referenzdispersionen auf deutlich unterschiedlichem Niveau:



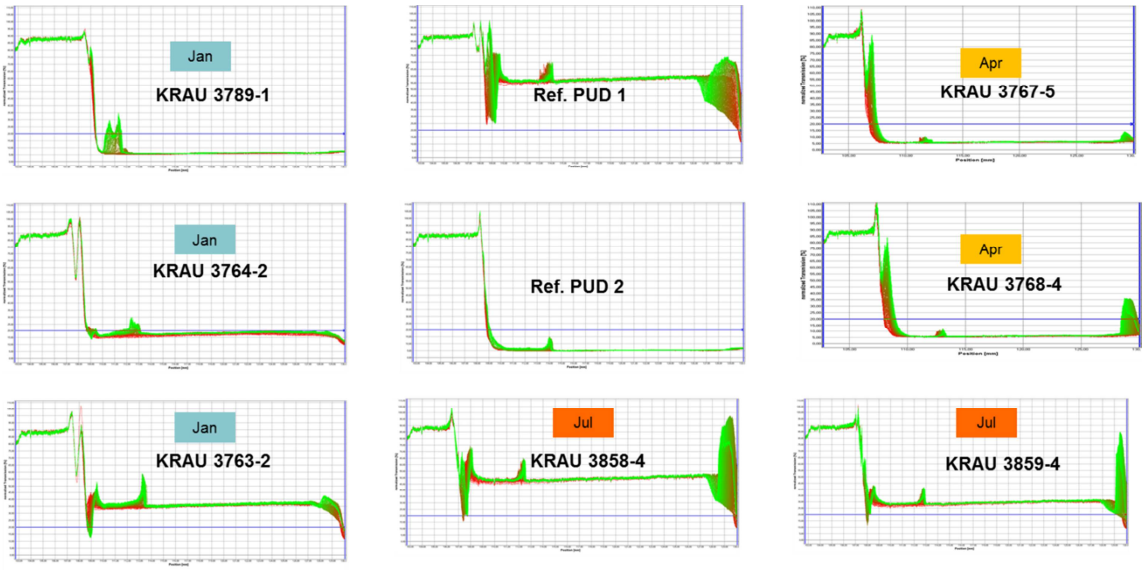
DMA-Untersuchungen (G') der ausgewählter Rohstoffe im Vergleich zu den Referenz-PUDs

Unabhängig davon ließen sich mit allen Mustern Klebungen für Laborprüfkörper herstellen, die eine ausreichende Anfangsfestigkeit zeigten (Anwendung 3D-Möbelkaschierung).

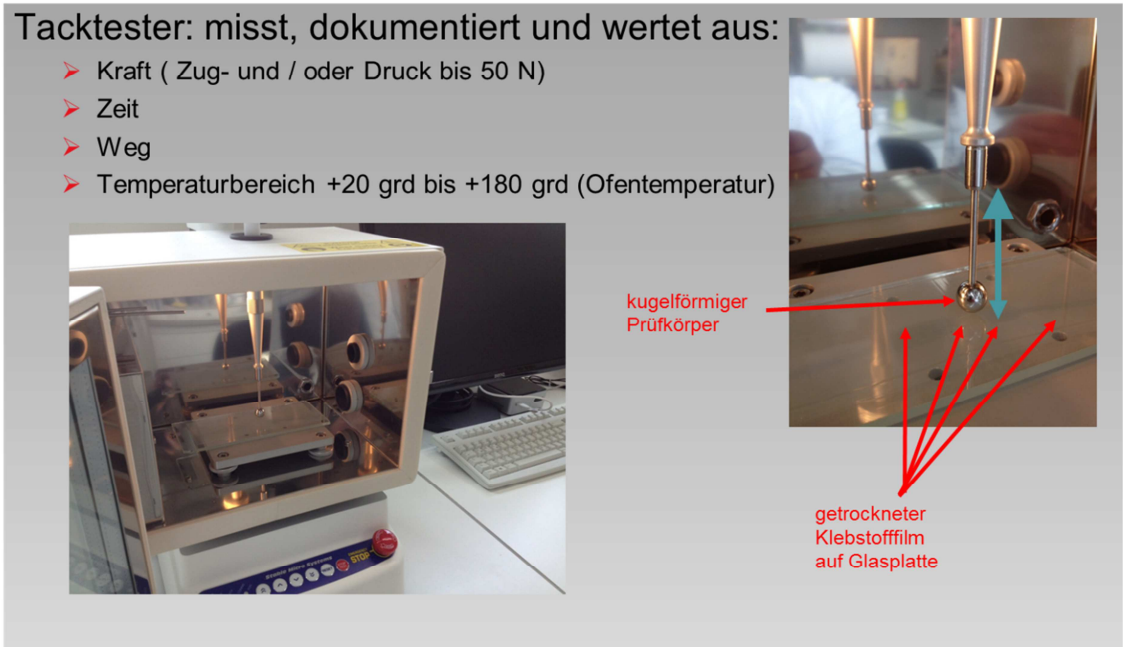
Parallel zu den polymerrheologischen Messungen konnten die thermischen Übergänge, wie sie bei der Aktivierung von PU-Dispersionen stattfinden auch in DSC-Messungen nachgewiesen werden. Auch hier wurde gefunden, dass die Produkte auf nachwachsender Rohstoffbasis eine verzögerte, bzw. keine Kristallisation beim Durchlaufen der Abkühlkurve zeigten:



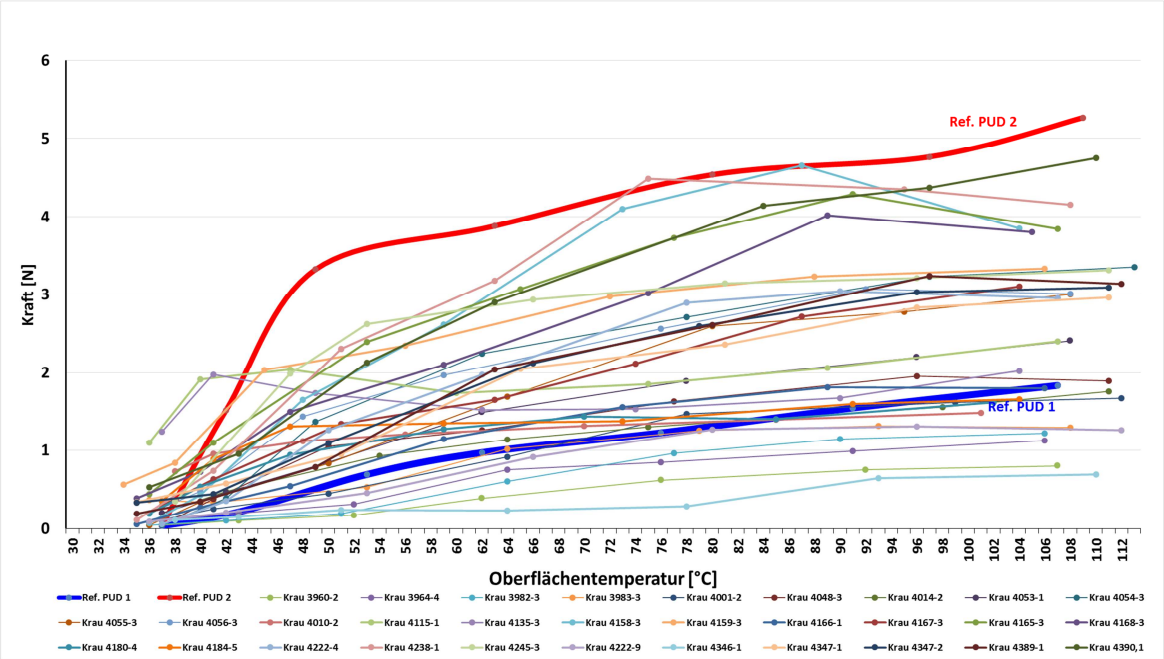
Die Lagerstabilität der von Covestro zur Verfügung gestellten Mustermaterialien wurde anhand von Lumifugenmessungen überprüft. Dabei wird die Sedimentationsgeschwindigkeit der polymeren Phase während eines Zentrifugenlaufes bei 40℃ über einen Zeitraum von 200 min bei 4000 U/min bestimmt. Langjährige Erfahrungen mit dieser Messung lassen eine Korrelation zu Stabilitäten unter realen Lagerungsbedingungen zu. Die Ergebnisse zeigten, dass alle Muster die Stabilitätskriterien von mindestens 6 Monaten bei RT erfüllen. Nachfolgende Zusammenstellung zeigt dies anhand ausgewählter Muster:



Zur Abschätzung der Aktivierungstemperatur und der erzielbaren Oberflächenklebrigkeit unter Anwendungsbedingungen wurden die getrockneten Klebstofffilme in einem Tacktester temperaturabhängig geprüft. Gemessen wird dabei die Abzugskraft der Kugel von der Oberfläche. Den Versuchsaufbau erläutert folgende Abbildung:



Als Referenzmaterialien dienten wiederum Ref. PUD 1 und Ref. PUD 2. Die Übersicht aller geprüften Rohstoffmuster (Tackdiagramme der getrockneten Klebstofffilme in Abhängigkeit von der Temperatur) lässt gut erkennen, dass der überwiegende Anteil der Proben bezüglich der Oberflächenklebrigkeit sich bei Aktivierung so verhält, dass die Eigenschaften sich innerhalb des Bereiches befinden, der durch die beiden Referenz-PUDs (fette blaue und rote Linie) begrenzt wird:



Das heißt, dass ein Großteil der Muster die Grundvoraussetzungen erfüllt, um weitere spezifische anwendungstechnische Prüfungen für den Holz-und Möbelbereich sowie für den Automobilbereich zu durchlaufen.

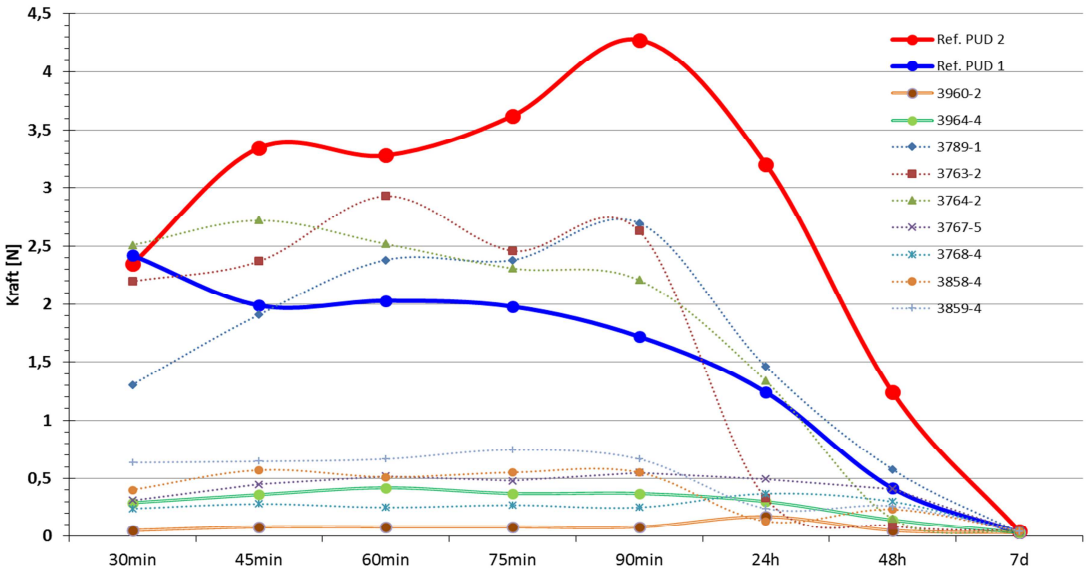
Anwendungtechnische Prüfungen für den Bereich Holz und 3D-Verarbeitung (einfaches 2K-System Holz)

Die Muster auf Basis der biobasierten Rohstoffe wurden nach dem erfolgreichen Basisscreening zu einem 2K-Modellsystem formuliert, dabei wurden die PUDs mit einem PU-Verdicker auf eine Brookfieldviskosität von ca. 1200-2000 mPas eingestellt (typisch für eine Spritzapplikation mit gutem Verlauf auf der MDF-Oberfläche und gutem Standvermögen auf der Schmalfläche im zweiten Spritzdurchgang). Die so hergestellten Muster wurden 8 Wochen bei Raumtemperatur und 4 Wochen bei 40℃ gelagert, um Aussagen zur Viskositätsstabilität zu erhalten. Es wurden Viskositätsschwankungen festgestellt, die für die Raumtemperaturlagerungen aber noch im Rahmen der tolerierbaren Abweichungen (±30% der Ausgangsviskosität) lagen. Bei den 40℃-Lagerungen wurde häufig ein deutlicher Abb au der Viskosität nach einer Lagerzeit von 4 Wochen gefunden. Hierbei konnte nicht unterschieden werden, ob der Viskositätsabfall auf einen hydrolytischen Abbau des Polymers zurückzuführen war oder der eingesetzte Verdicker für die jeweilige PUD nicht optimal gewählt war.

Die Stabilitätsuntersuchungen zur Phasenseparation mit der Lumifuge zeigten sehr ähnliches Verhalten vergleichbar zu den unverdickten Rohstoffen, es waren keine Auffälligkeiten zu erkennen.

Auch die Tacktesterprüfungen zur Messung der Oberflächenklebrigkeit bei ansteigendem Temperaturprofil zeigten ein Verhalten analog zu den unmodifizierten Rohstoffen. Ein negativer Einfluss des Verdickungsmittels war nicht zu erkennen.

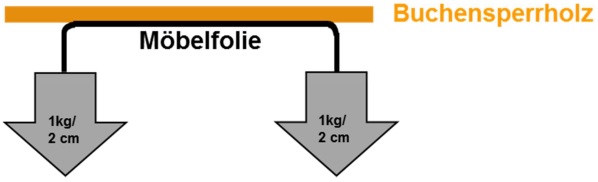
Weiterführende Untersuchungen zum Tackverlauf während der Umsetzung mit wasseremulgierbaren aliphatischen Polyisocyanatvernetzern bei einer konstanten Temperatur zeigen deutliche Unterschiede zu den Referenzmaterialien:



Tackverlauf bei isothermer Vernetzung von PUD's mit 5% aliph. Polyisocyanatvernetzer bei 72℃

Der Übersichtlichkeit halber wurden nicht alle Muster in dem Diagramm dargestellt. Die Werte für die Oberflächenklebrigkeiten der Muster (3789-1; 3763-2; 3764-2) befinden sich größtenteils innerhalb des Bereiches, der von den beiden Referenz-PUDs begrenzt wird. Die anderen Muster zeigen in Kombination mit Polyisocyanaten keine ausreichende Oberflächenklebrigkeit. Möglicherweise haben diese Muster eine schnellere Umsetzungsgeschwindigkeit mit Isocyanaten und vernetzen daher schneller, was zu einer (zu) kurzen offenen Zeit und damit einhergehend zu einer Verringerung der Oberflächenklebrigkeit führt. Diese Hypothese wurde aber nicht weiter untersucht.

Für die klebtechnischen Untersuchungen wurden die Muster mit 5% eines wasseremulgierbaren, aliphatischen Polyisocyanatvernetzers gemischt und innerhalb der Topfzeit wurden die Klebstoffe mit einem Rakel auf Buchensperrholz aufgetragen. Nach einer Trockenzeit von 1h wurden diese in einer Flachpresse mit einer geprimerten PVC-Möbelfolie 3 min bei 90℃ gepresst, so dass am Ende der Presszeit eine Aktivierungstemperatur von 72℃ in der Klebefuge er reicht wurde.

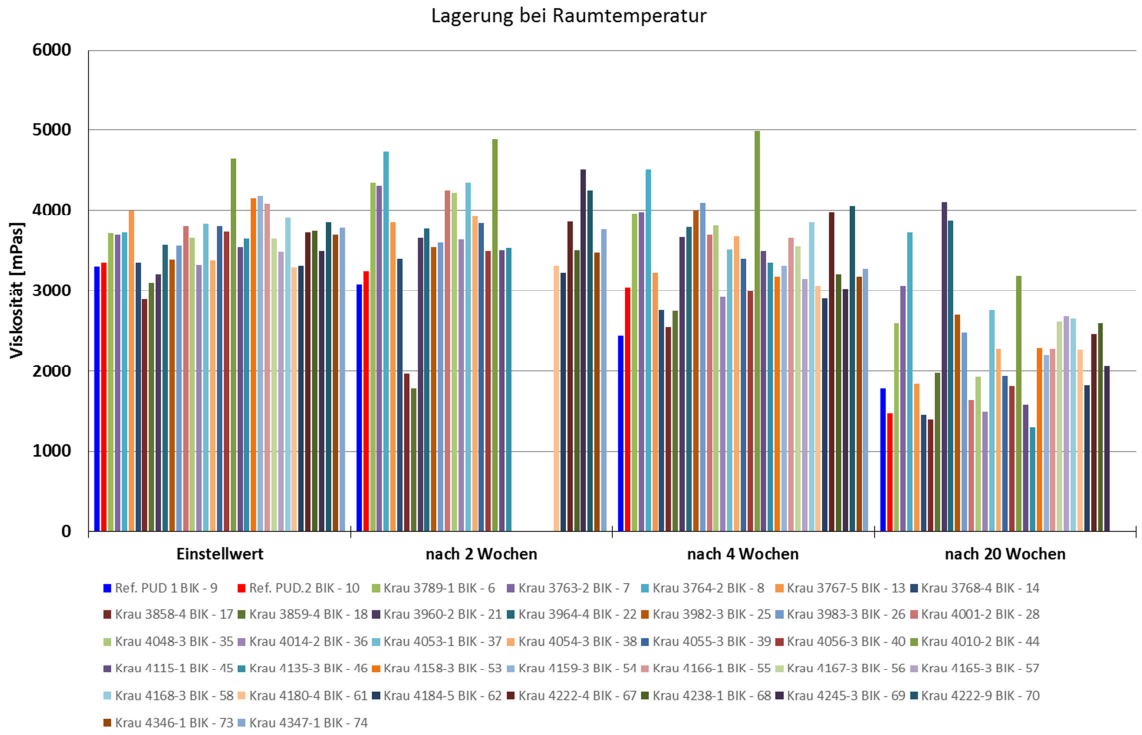


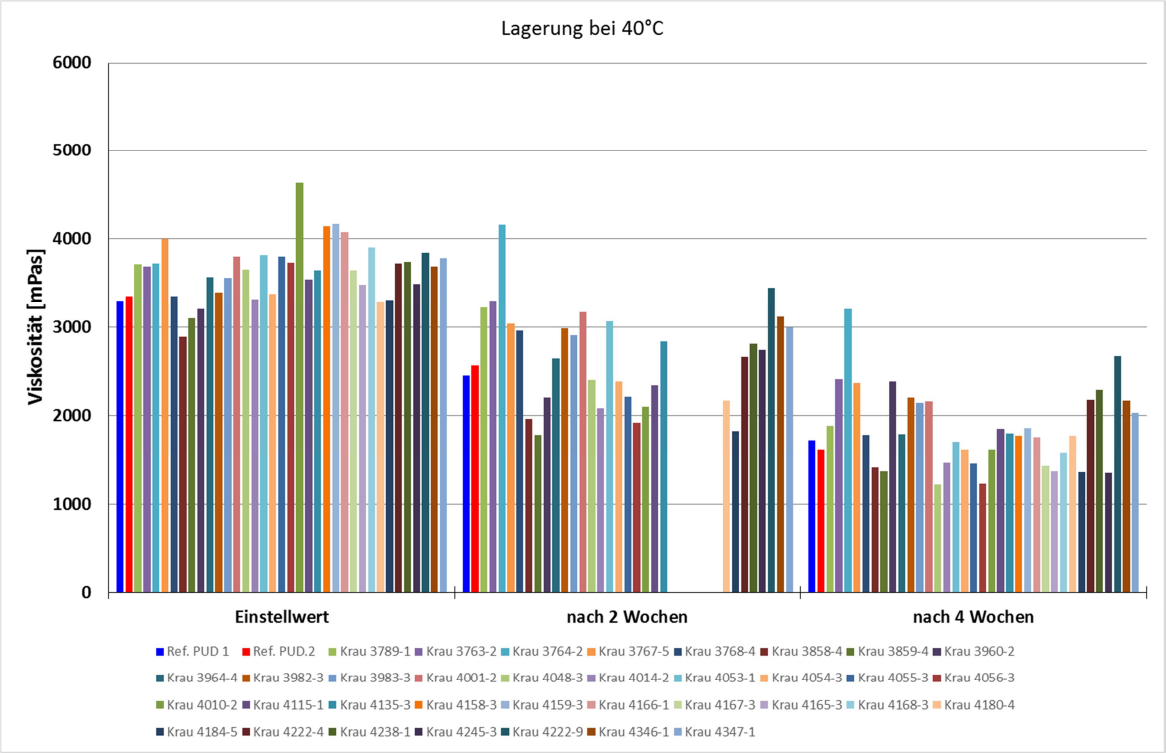
Prüfaufbau aufsteigende Wärmestandfestigkeit (schematisch)

Nach einer Liegezeit von 7 Tagen bei RT wurden die Laminate in 2 cm breite Prüfstreifen aufgeschnitten, die Folienenden mit 1 kg Gewicht belastet und im 90°-Winkel im aufsteigenden Wärmetest (Steigerung 10℃/h, beginnend ab 50℃) belastet. Abbruchkriterien waren eine beginnende Delamination oder Materialbruch der Dekorfolie. Die geprüften Muster erreichten die für den Anwendungsbereich Holz vorgegebenen Werte der Referenzsubstanzen (Ref. PUD 1: ≥ 90℃; Ref. PUD 2: ≥80℃).

Anwendungstechnische Prüfungen für den Bereich Automobil (2K-System Automobil)

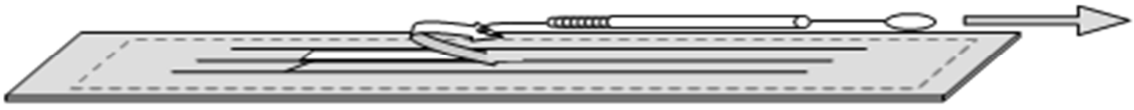
Für die anwendungstechnischen Untersuchungen wurden die Dispersionsmuster in einer Modellrezeptur mit einem Polyurethanverdicker auf einen Viskositätswert von 3.500 bis 4.000 mPas (Brookfieldviskosität) eingestellt, welches einer typischen Applikationsviskosität im Spritzauftrag entspricht. Die Ansätze wurden bei Raumtemperatur und bei 40℃ gelagert, um Hinweise auf die St abilität der Formulierungen zu bekommen. Wesentliche Unterschiede sind bei den unterschiedlichen Lagerungstemperaturen nicht zu erkennen; vergleicht man den Viskositätsverlauf bei Lagerung bei Raumtemperatur (20 Wochen) und 40℃ (4 Wochen) so sieht man, dass die PUDs auf biologischer Rohstoffbasis sich unter Stabilitätsgesichtspunkten sehr ähnlich verhalten wie die petrochemischen Referenzprodukte (leuchtend blaue / rote Säulen):





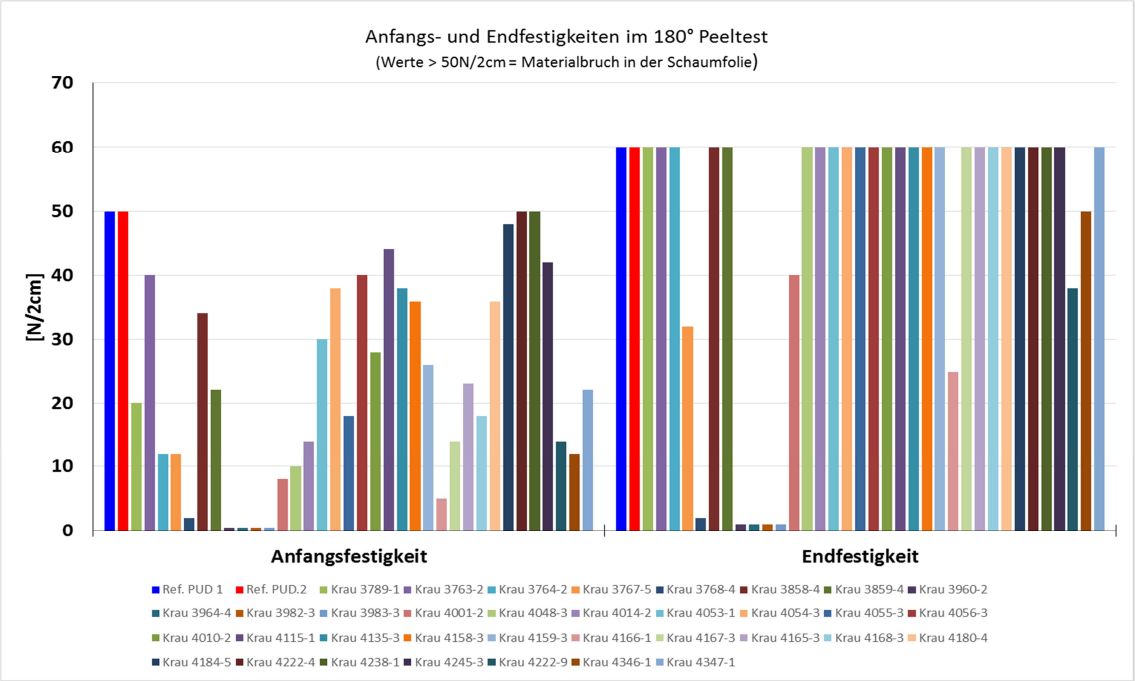
Über die gesamte Lagerzeit ist bei beiden Lagertemperaturen ein gewisser Viskositätsabfall zu beobachten.

Als automobiltypische Substrate wurden ABS-Trägerplatten und eine PVC-Schaumfolie für die Verklebungen ausgewählt. Die Prüfmuster wurden mit 5% eines aliphatischen wasseremulgierbaren Polyisocyanats gemischt, anschließend als 120 µm Nassfilm auf die ABS-Platte aufgerakelt und bei Raumtemperatur getrocknet. Innerhalb von 60-90 min erfolgte die Weiterverarbeitung. Die mit Klebstoff beschichtete ABS-Platte und PVC-Schaumfolie wurden aufeinanderliegend 5 min im Trockenschrank bei 95℃ erwärmt; aus dem Ofen genommen und dann sofort bei 1,2 bar 20 sec lang verpresst. Sofort nach dem Pressen wurden 2 x 2,0 cm breite Streifen in die Dekorfolie eingeschnitten und dann im Winkel von 180° mit einer Federwaage abgezogen und die Schälkraft bestimmt (180° Peel-Test):

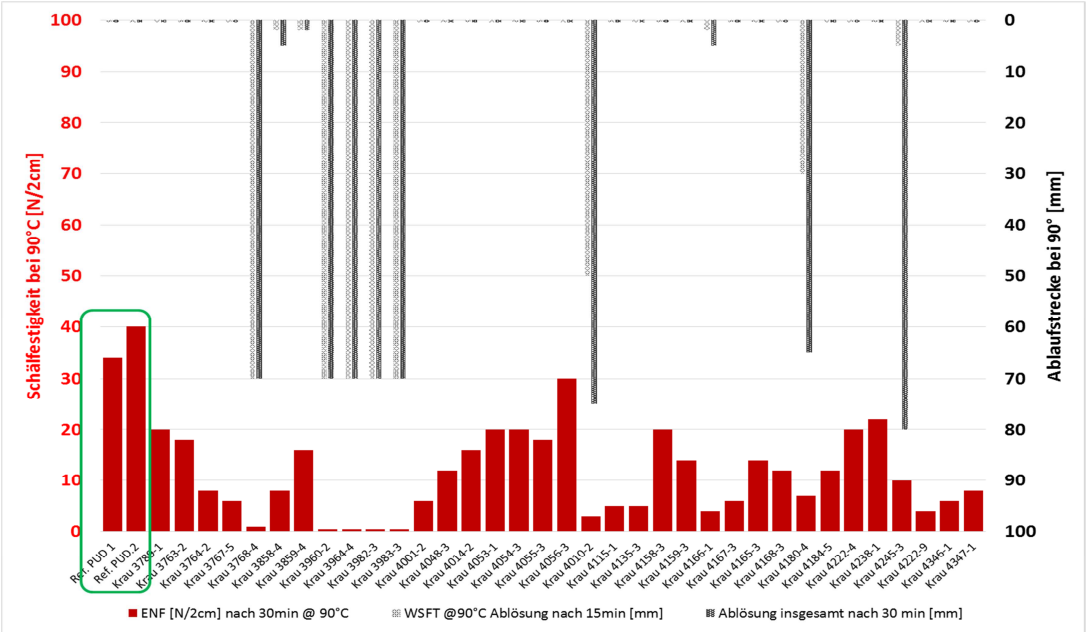


Das Abziehen der Streifen erfolgte exakt 70 sec nach dem Pressen und wurde als Anfangsfestigkeit in N/2cm definiert.

Die hohen Anfangsfestigkeiten der Referenzdispersionen wurden nur von wenigen Mustern erreicht. Die Endfestigkeit wurde 24 h nach dem Verpressen am selben Prüfkörper bestimmt. Ziel war eine Schälfestigkeit von >50N/2cm oder Materialbruch in der Schaumfolie. Dieses wurde von den meisten Mustern erreicht, wie nachfolgende Abbildung zeigt:



Nach einer Vernetzungszeit von 7 Tagen bei Raumtemperatur wurden die Prüfkörper bei 90℃ senkrecht in einem Trockenschrank aufgehän gt und die Schaumfolie im 180°-Winkel mit einem Gewicht von 100 g belastet. G emessen wurde die Ablaufstrecke in mm über einen Zeitraum von 30 min. Anschließend wurde noch die Schälfestigkeit der Dekorfolie bei 90℃ bestimmt:



Bestimmung der statischen Wärmestandfestigkeit (graue Säulen) und der dynamischen Schälfestigkeit (rote Säulen) bei 90℃

Bei der Bestimmung der statischen Wärmestandfestigkeit unter Gewichtsbelastung (graue Säulen) zeigte dieser Test relativ wenige Differenzierungsmöglichkeiten zur Beurteilung der Dispersionsmuster. Das Ziel, bei 90℃ möglichst keine Ablösung zu beobachten wurde von über 50% der bemusterten neuen Rohstoffe erfüllt. Es zeigt

sich aber auch deutlich, dass man bei der Bestimmung der dynamischen Schälfestigkeit bei 90℃ (rote Säulen) eine deutlich bes sere Differenzierung zwischen den Mustern erhielt. Die petrochemischen Referenz-PUDs erzielten in diesem Test die höchsten Festigkeiten (rote Säulen grün umrandet). Hier zeigt sich, dass die biobasierten PUDs im Bereich der Kohäsion im vernetzten Zustand noch Verbesserungspotential haben.

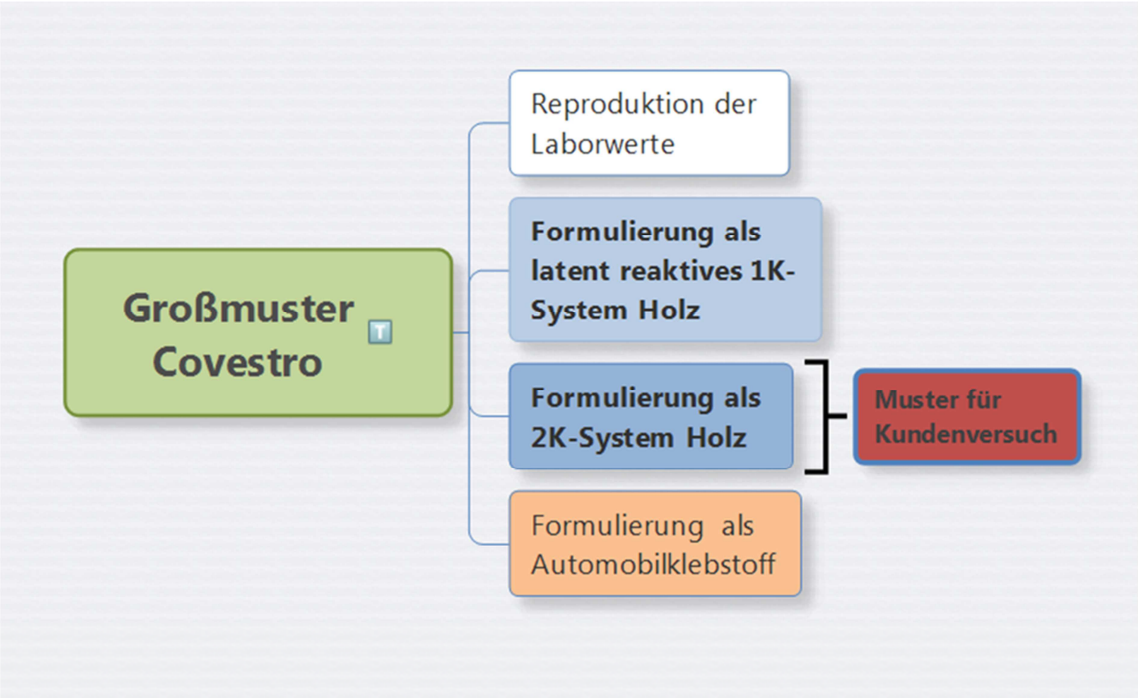
Aufgrund der Vielzahl der Ergebnisse wurde zur besseren Übersicht eine Ergebnismatrix (s. folgende Seite) erstellt. Die Bewertung der einzelnen Eigenschaften erfolgte nach dem Ampelsystem. Da keines der biobasierten Muster eine optimale Performance in allen Bereichen zeigte, wurden die beiden besten Kompromissmuster noch einmal reproduziert und anschließend im Scale-up hergestellt. Zu den Hauptauswahlkriterien gehörten eine möglichst hohe Anfangsfestigkeit und eine hohe Schälkraft bei 90℃ im Automobiltest.

Aufgrund der Ergebnismatrix wurde entschieden, die Muster KRAU 4056-3, KRAU 4158-3 und im späteren Verlauf des Projektes KRAU 4222-4 zu reproduzieren und davon eine größere Menge herstellen zu lassen. Diese wurden unter der Bezeichnung KRAU 4056-7; KRAU 4158-7 und KRAU 4222-9 geprüft. Weitere größere Reproduktionsmuster M38 und M39 aus der Übersichtsmatrix konnten aus Zeitgründen innerhalb der verbliebenen Projektdauer nicht mehr ausführlich geprüft werden.

Ergebnismatrix

		FK [%]	"Holz" Lagerstab RT	"Automob." Lagerstab RT	"Holz" Lagerstab 40℃	"Automob." Lagerstab 40℃	AWT-"Holz"	Anfangs-festigkeit Automobil	End-festigkeit Automobil	Wstf @90℃; 180°Peel	Peel @90℃	DSC kristallin	Tack-verlauf	
	Ref. PUD 1	40	mittel ↓	mittel-gut↓	mittel ↓	mittel-gut↓	90	50	fest / MB	0	34	ja	mittel	
	Ref. PUD 2	50	mittel ↓	mittel-gut↓	mittel ↓	mittel-gut↓	80	50	fest / MB	0	40	ja	sehr hoch	
	Krau 3789-1	45	mittel ↓	mittel-gut↓	mittel ↓	mittel-gut↓	40	20	fest / MB	0	20	nein	invers	
	Krau 3763-2	45	mittel ↓	mittel-gut↓	mittel ↓	mittel-gut↓	90	40	fest / MB	0	18	nein	hoch	
	Krau 3764-2	40	mittel ↓	mittel-gut↓	mittel ↓	mittel-gut↓	90	12	fest / MB	0	8	nein	mittel	
	Krau 3767-5	40	mittel ↓	mittel-gut↓	mittel ↓	mittel-gut↓	90	12	32	0	6	ja	niedrig	
	Krau 3768-4	40	mittel ↓	mittel-gut↓	mittel ↓	mittel-gut↓	90	2	2	70	1	ja	niedrig	
	Krau 3858-4	40	mittel ↓	mittel-gut↓	mittel ↓	mittel-gut↓	90	34	fest / MB	5	8	ja	niedrig	
	Krau 3859-4	40	mittel ↓	mittel-gut↓	mittel ↓	mittel-gut↓	90	22	fest / MB	2	16	ja	niedrig	
	Krau 3960-2	45	gut	gut	mittel-gut↓	mittel-gut↓	90	0	0	0	0	stark verzögert	niedrig	
	Krau 3964-4	40	gut	gut	mittel-gut↓	mittel-gut↓	90	0	0	0	0	stark verzögert	niedrig	
	Krau 3982-3	50	gut	mittel-gut↑	mittel ↓	mittel ↓	90	0	0	0	0	stark verzögert	mittel	
	Krau 3983-3	50	gut	mittel-gut↑	mittel-gut↓	mittel ↓	90	0	0	0	0	stark verzögert	mittel	
	Krau 4001-2	45	gut	mittel-gut↑	mittel ↓	mittel ↓	90	8	40	0	6	stark verzögert	mittel	
	Krau 4048-3	40	gut	mittel-gut↑	mittel ↓	mittel ↓	90	10	fest / MB	0	12	stark verzögert	mittel	
	Krau 4014-2	40	baut ab	mittel-gut↑	mittel ↓	mittel ↓	90	14	fest / MB	0	16	stark verzögert	mittel	
	Krau 4053-1	45	mittel ↓	mittel-gut↑	mittel ↓	mittel ↓	90	30	fest / MB	0	20	stark verzögert	mittel	
	Krau 4054-3	45	gut	mittel-gut↑	mittel ↓	mittel ↓	90	38	fest / MB	0	20	stark verzögert	hoch	
	Krau 4055-3	44	gut	mittel-gut↓	mittel ↓	mittel ↓	90	18	fest / MB	0	18	stark verzögert	hoch	
	Krau 4056-3	44	baut ab	mittel-gut↓	mittel-gut↓	mittel ↓	90	40	fest / MB	0	30	stark verzögert	hoch	Krau 4056-7
M38	Krau 4346-1	45					90	12	fest / MB	0	6			
	Krau 4010-2	40	mittel-gut↑	gut	gut	mittel ↓	90	28	fest / MB	75	3	ja	mittel	
	Krau 4115-1	40	mittel-gut↑	gut	mittel-gut↓	mittel ↓	90	44	fest / MB	0	5	ja	mittel	
	Krau 4135-3	40	mittel-gut↑	gut	mittel-gut↓	mittel ↓	90	38	fest / MB	0	5	ja	mittel	
	Krau 4158-3	45	mittel-gut↓	mittel-gut↓	mittel-gut↓	mittel ↓	80	36	fest / MB	0	20	stark verzögert	hoch	Krau 4158-7
M39	Krau 4347-1	44					90	22	fest / MB	0	8			
	Krau 4159-3	45	mittel-gut↑	mittel-gut↓	mittel-gut↓	mittel ↓	90	26	fest / MB	0	14	stark verzögert	hoch	
	Krau 4166-1	45	mittel-gut↑	mittel-gut↓	mittel-gut↓	mittel ↓	90	5	25	5	4	stark verzögert	mittel	
	Krau 4167-3	45	mittel-gut↑	mittel-gut↓	mittel-gut↓	mittel ↓	90	14	fest / MB	0	6	stark verzögert	mittel	
	Krau 4165-3	45	mittel-gut↓	mittel-gut↓	mittel-gut↓	mittel ↓	90	23	fest / MB	0	14	stark verzögert	hoch	
	Krau 4168-3	45	mittel-gut↓	gut	mittel-gut↓	mittel ↓	90	18	fest / MB	0	12	stark verzögert	hoch	
	Krau 4180-4	45	mittel-gut↑	mittel-gut↓	mittel-gut↓	mittel ↓	90	36	fest / MB	65	7	leicht verzögert	mittel	
	Krau 4184-5	40	mittel-gut↓	mittel-gut↓	mittel-gut↓	mittel ↓	90	48	fest / MB	0	12	leicht verzögert	mittel	
	Krau 4222-4	45	mittel-gut↑	mittel-gut↑	mittel-gut↓	mittel ↓	90	50	fest / MB	0	20	stark verzögert	hoch	
M37	Krau 4222-9	45	mittel-gut↑	mittel-gut↓	mittel-gut↓	mittel ↓	90	14	38	0	4	stark verzögert	mittel	

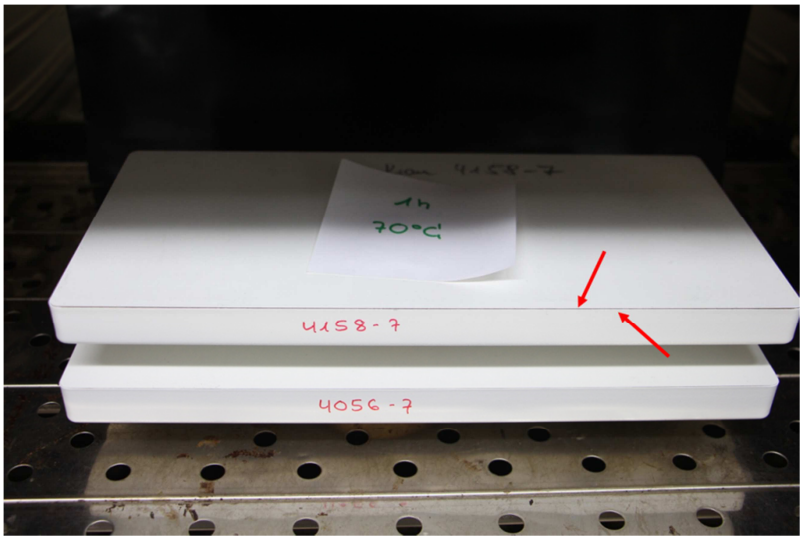
Mit den Mustern KRAU 4056-7 und KRAU 4158-7 wurden auch Formulierungen in ausreichender Menge für Kundenversuche hergestellt (siehe Arbeitsplan für Großmuster:



Zunächst wurde überprüft, ob die Messwerte, die anhand der Vorläufermuster erzielt wurden, mit den Großmustern reproduziert werden konnten. Für KRAU 4056-7 und KRAU 4158-7 wurden gute Übereinstimmungen der Eigenschaften mit den Labormustern gefunden. Diese Muster wurden in einer kommerziellen Formulierung anstelle der Referenz- PUD1 1 zu 1 ausgetauscht. Der Anteil der nachwachsenden Rohstoffe in den Formulierungen beträgt > 60%.

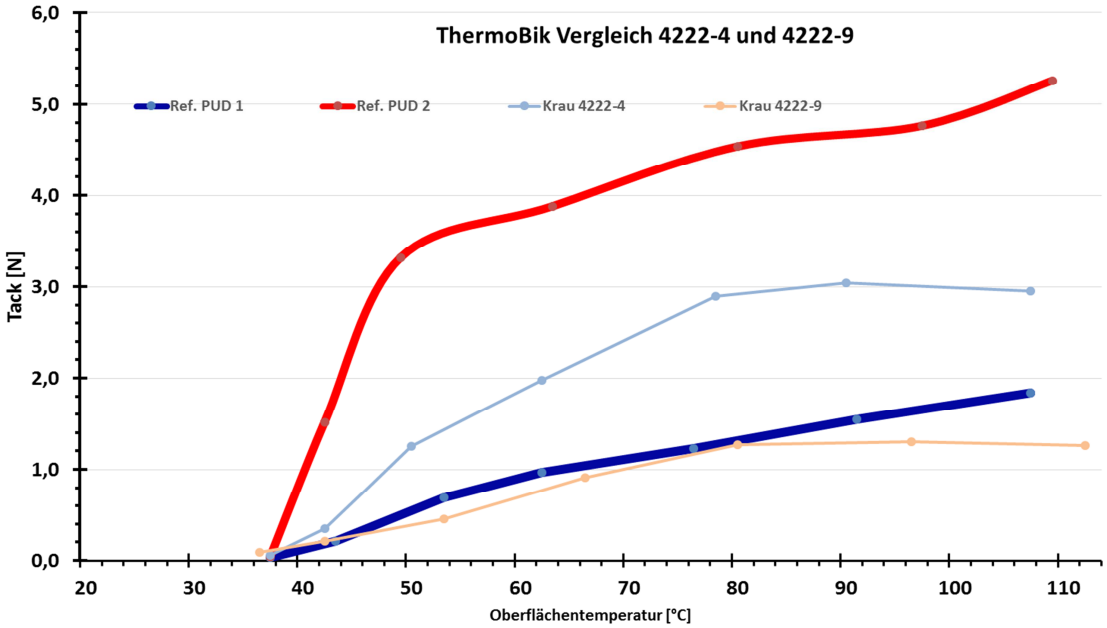
Für Kundenversuche wurde zwei 2K-Klebstoffformulierungen zur Abprüfung auf einer 3D-Presse bereitgestellt. Der Versuch erfolgte im Vergleich zu kommerziellen (petrochemisch basierten) Mustern der Fa. Jowat SE. Beim Klebstoffauftrag per Sprühpistole und bei der weiteren Verarbeitung in der 3D-Presse waren keine grundsätzlichen Unterschiede zum Referenzklebstoff zu erkennen. Die Anfangsfestigkeit der biobasierten Muster war ausreichend und alle Klebstofffugen waren nach Durchlaufen des 3D-Prozesses geschlossen. Nach einer Vernetzungszeit von 7 Tagen bei Raumtemperatur wurden die beim Kunden hergestellten Türfronten einem aufsteigenden Wärmetest unterzogen.

Hier zeigte sich bereits nach 1h bei 70℃, dass die Dekorfolie der Front, die mit dem Muster KRAU 4158-7 hergestellt worden war, im Randbereich schrumpfte und eine beginnende Fugenöffnung erkennbar war. Das Muster, das mit KRAU 4056-7 hergestellt worden war zeigte graduell eine etwas bessere Wärmestandfestigkeit, hier war ein Folienschrumpf erst nach der zweiten Stunde bei 70℃ zu erkennen. Die Kundenanforderung an eine Wärmestandfestigkeit von 1h bei 90℃ ohne Folienschrumpf wurde damit von beiden Mustern nicht erfüllt.

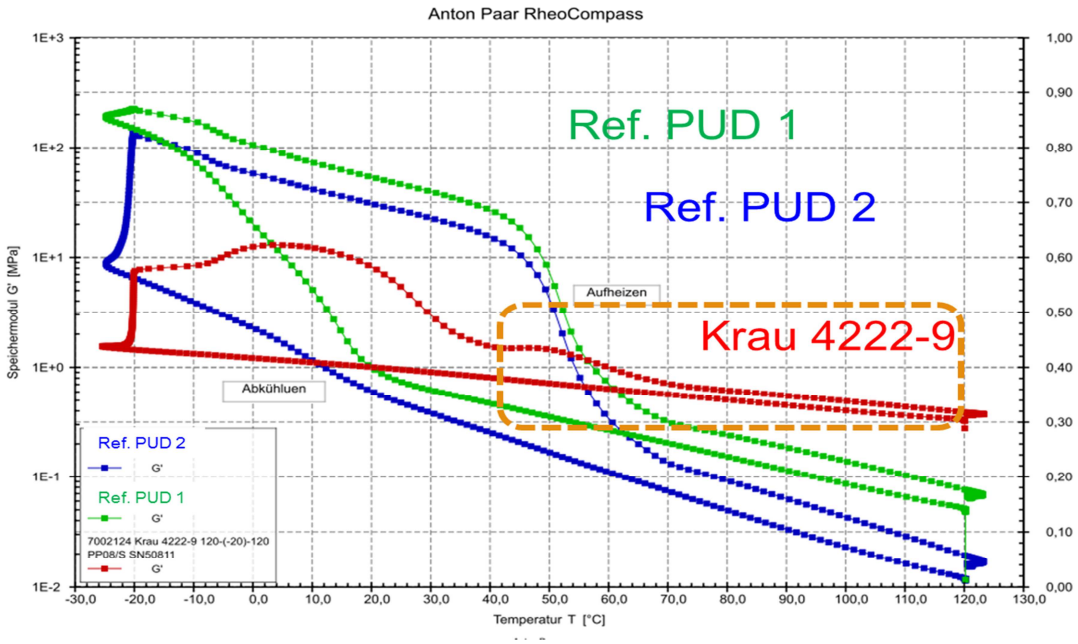


Folienschrumpf im aufsteigenden Wärmetest an Kundenmustern

Das Muster KRAU 4222-9 wurde nicht weiter formuliert und für Kundenversuche eingesetzt, da die Abweichungen in den klebtechnischen Eigenschaften im Vergleich zum Labormuster KRAU 4222-4 zu groß waren. Am Beispiel der Tackmessungen gut zu erkennen, dass der Tackverlauf von KRAU 4222-9 deutlich vom Verlauf des Labormusters KRAU 4222-4 abweicht:



Dieses Verhalten ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf ein höheres Molekulargewicht des Musters KRAU 4222-9 im Vergleich zu KRAU 4222-4 zurückzuführen. DMA-Messungen konnten diese Annahme bestätigen. Betrachtet man nur den Speichermodul G' im Vergleich zu den beiden Referenz-PUDs, so findet man, dass dieser oberhalb der Aktivierungstemperatur auf einem deutlich höheren Niveau liegt als der Speichermodul der Referenzsubstanzen:



Zusätzlich zu einem flachen, zweistufigen Aufschmelzverhalten, ist beim Abkühlvorgang eine Rekristallisation innerhalb der Messzeit nicht zu beobachten:

Zusätzlich wurde für den Anwendungsbereich Holz versucht, ein latent reaktives 1K System zu formulieren. Analog zu kommerziellen Referenzsystemen wurden die Muster KRAU 4056-7 und KRAU 4158-7 als Drop-in-Variante für Ref. PUD 1 eingesetzt, (Ansätze 1K-1 und 1K-2 in der Tabelle. Diese Klebstoffformulierungen enthielten noch zusätzliche petrochemische PUDs als Formulierungsbestandteil. Man erhielt lagerstabile latent reaktive PUDs von denen die Formulierung auf Basis KRAU 4158-7 im aufsteigenden Wärmetest ebenso 90℃ erreichte wie das kommerzielle Referenzsystem. Die Formulierung auf Basis KRAU 4056-7 erreichte dagegen nur 60℃. Wenn die zusätzlichen, in der kommerz iellen Rezeptur eingesetzten PUDs aus den Formulierungen entfernt und die latent reaktiven 1K-PUDs ausschließlich auf Basis von KRAU 4056-7 und KRAU 4158-7 aufgebaut wurden (1K-1.1 und 1K-2.1), so wurden im aufsteigenden Wärmetest nur noch 50℃ erreicht (das

Bestimmung der Wärmestandfestigkeiten im aufsteigenden Wärmetest:

	1K-Referenz	1K-1	1K-2	1K-1.1	1K-2.1
KRAU 4056-7		**X**		**XX**	
KRAU 4158-7			**X**		**XX**
Referenz-PUD		**X**	**X**		
Viskosität [mPas]		**3210**	**2780**	**2970**	**3110**
pH-Wert		8,5	8,8	8,4	8,3
Lumifuge		243	305	95	306
Lagerung RT					
Viskosität [mPas] 2 Wo		3490	2990	3270	3560
Viskosität [mPas] 4 Wo		3330	3100	-	-
Viskosität [mPas]8 Wo		4050	3410	3650	3930
Lagerung 40℃					
Viskosität [mPas] 2 Wo		3800	3610	4090	4270
Viskosität [mPas] 4 Wo		2990	3050	4420	4530
			1K		
AWT [℃]	90	60	90	50	50

entspricht dem Wärmestand einer unvernetzten PU-Dispersion). Es konnte im Rahmen des Projektes nicht geklärt werden, ob dieser Befund möglicherweise das Resultat einer Inkompatibilität des latent reaktiven Polyisocyanats und der biobasierten PUDs ist.

Die beiden Großmuster KRAU 4056-7 und 4158-7 wurden ebenfalls für die Anwendung in der Automobilindustrie formuliert. Externe Versuche beim Kunden konnten nicht durchgeführt werden, daher wurden diese Formulierungen im hauseigenen Technikum auf einer Vakuumtiefziehanlage der Fa. Illig ausgeprüft. In dieser Anlage wurden Armablagen des Audi A4 mit einer PVC-Schaumfolie kaschiert. Der Klebstoff wurde im Spritzauftrag auf den ABS-Träger aufgesprüht und getrocknet. Anschließend erfolgte eine Voraktivierung des Klebstoffes bei 90℃ über 1 Minute und danach wurde in einem halbautomatischen Prozess die auf 150℃ erwärmte und dadurch flexibilisierte Folie unter Vakuum auf den Träger aufkaschiert und in der Anlage abgekühlt. Die anschließende Prüfung der Schälfestigkeit an 2 cm breiten Streifen erfolgte analog zu der weiter oben beschrieben Laborprüfmethode. In nebenstehender Tabelle sind die Ergebnisse dieser Prüfungen aufgeführt. Im Rahmen der Messgenauigkeiten werden mit den beiden biobasierten Dispersionen (KRAU 4056-7 und KRAU 4158-7) im Vergleich zu den reinen Referenzdispersionen vergleichbare Anfangsfestigkeiten erhalten. Die Bestimmung der Endfestigkeiten nach 24h zeigt immer Materialbruch in der Dekorfolie.

Bestimmung der Anfangs- und Endfestigkeiten nach Kaschierung im Technikum:

Versuche Automobilanwendung im Technikum				
Ref. PUD 1	100			
Ref. PUD 2		100		
KRAU 4056-7			100	
KRAU 4158-7				100
HF 821	5	2	5	5
Viskosität [mPas]	**3850**	**4380**	**3980**	**3870**
Visko 2Wo [mPas]	3780	4530	3750	3470
	plus 5% aliphatisches Isocyanat			
	Verpressung auf der Illig			
ANF [N/2cm]	**23**	**16**	**22**	**14**
nach 24h [N/2cm]	**fest**	**fest**	**fest**	**fest**

Damit erfüllen diese beiden Dispersionen die Grundvoraussetzungen, um auch als Formulierungsbestandteil für Klebstoffe im Automobilbereich eingesetzt zu werden.

AP 4 Life cycle Assessment

Im Rahmen der Nachhaltigkeitsbetrachtung wurde im ThermoBiK-Projekt seitens Fraunhofer UMSICHT der Carbon Footprint und der biobasierte C-Anteil für verschiedene PUD-Rezepturen berechnet und ausgewiesen. Darüber hinaus wurden zwei Anwendungen betrachtet: die Sohlenklebung bei der Schuhfertigung und die Kaschierung von 3D-Möbelfronten mit Dekorfolien. Ziel der Nachhaltigkeitsbewertung ist es, bereits im Entwicklungsprozess von PUD solche Rezepturen zu identifizieren, die das Potenzial aufweisen, die Projektziele zu erreichen. Nämlich Rezepturen zu identifizieren mit einem biobasierten C-Anteil von mehr als 50 % und einer Reduktion des Carbon Footprints gegenüber dem fossilen Pendant (= Standard / Ref. PUD) von mehr als 25 %. Für das oder die finalen Produkte soll dann am Ende der Projektlaufzeit eine umfassende Ökobilanzierung (LCA) erstellt werden.

AP 4.1 Nachhaltigkeitsbewertung zur Steuerung der Innovation

Methodik:

Da die Nachhaltigkeitsbewertung der PUD-Rezepturen maßgeblich von den in PUD verwendeten Substanzen abhängt, ist es wichtig, diese zunächst aus technischer, chemischer und ökologischer Sicht zu charakterisieren. Dazu sind für die verwendeten Substanzen Steckbriefe erstellt worden, welche folgende Kriterien adressieren:

- Name und Trivialname des Stoffes, Synonyme
- Chemische Eigenschaften
- Hintergrundinformationen
- Carbon Footprint [kg CO_2-Äq. (fossil und biogen)]
- Literaturquellen und Bemerkungen

Aufbauend auf den Steckbriefen wurde in der Ökobilanzierungssoftware GaBi 8.2 ein parametrisiertes Stoffstrommodell erstellt, welches die Berechnung von Ökobilanzparametern verschiedener PUD-Rezepturen erlaubt.

Die Methodik wurde im Rahmen des Projekts um weitere Nachhaltigkeitsaspekte erweitert, und die Ergebnisse dieser ökologischen Bewertung dargelegt und strategisch ausgewertet.

Untersuchungsraum und Systemgrenzen:

Im ThermoBiK-Projekt wurden folgende Hauptziele definiert:

- Mindestens 50 % biobasierter C-Anteil in PUD
- Reduktion des Carbon Footprints um 25 % gegenüber herkömmlichen PUD

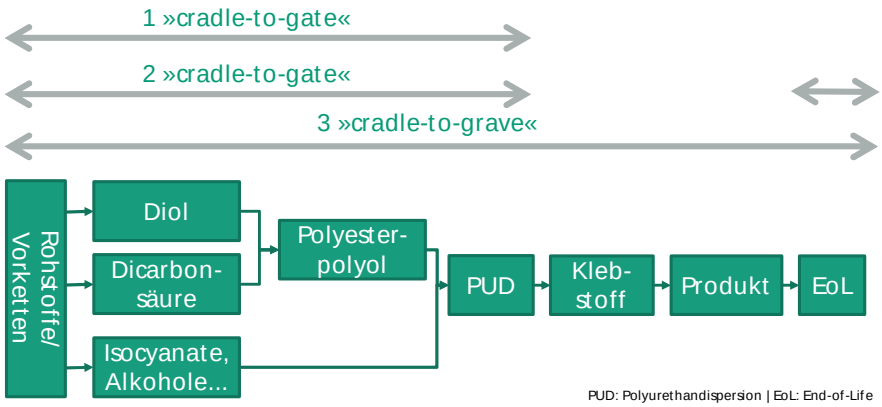
Zusätzlich sollen die biobasierten PUD-Klebstoffe vergleichbare oder bessere Anwendungseigenschaften als heute im Markt befindliche PUD-Klebstoffe haben.

Einfluss auf die Zielgrößen Reduzierung Carbon Footprint und biobasierter C-Anteil haben insbesondere die eingesetzten und teilweise biobasierten Rohstoffe, der Aufwand der Verarbeitung der Rohstoffe zum Klebstoff und ggf. Emissionen, die in der Entsorgung der Klebstoffe nach Nutzung anfallen.

Ergänzend soll betrachtet werden, wie die lebenszyklusweiten ökologischen Wirkungen der biobasierten PUD-Klebstoffe abschneiden im Vergleich zu konventionellen PUD-Klebstoffen.

Die oben definierten Hauptziele beziehen sich auf die PUD. Mit der Formulierung der PUD (Auswahl von Diolen und Dicarbonsäuren) und dem entwickelten Herstellungsprozess hat Covestro unmittelbaren Einfluss auf die Ökobilanz des Produktes. Dementsprechend wird eine cradle-to-gate-Analyse durchgeführt, die alle Material- und Energiebedarfe sowie Emissionen in Boden, Wasser und Luft von der Gewinnung der Rohstoffe bis zum Werkstor von Covestro einschließt.

Neben der Herstellung der PUD hat deren Weiterverarbeitung und Anwendung als Klebstoff als auch die Entsorgung des Klebstoffs Einfluss auf die lebenszyklusweiten potenziellen Umweltwirkungen. Um die Umweltwirkungen der Weiterverarbeitung, Anwendung und Entsorgung ebenfalls zu erfassen und Aussagen zur Bedeutung der einzelnen Lebenszyklusabschnitte zu machen, werden zusätzlich die Optionen cradle-to-gate mit End-of-Life und cradle-to-grave betrachtet, wie im Folgenden dargestellt:



- Bilanzgrenze 1 »cradle-to-gate« (Standard Covestro)
- Bilanzgrenze 2 »cradle-to-gate« mit End-of-Life
- Bilanzgrenze 3 »cradle-to-grave«

Die Bilanzgrenze 1 bezieht sich auf die Hauptziele des Projekts, wohingegen die Bilanzgrenzen 2 und 3 der Einordnung der Ergebnisse dienen. Daher liegt der Fokus der Betrachtung auf der Bilanzgrenze 1.

Funktionelle Einheit (FU)

Die funktionelle Einheit FU ist nach ISO 14040 definiert als »quantifizierter Nutzen eines Produktsystems für die Verwendung als Vergleichseinheit« [DIN EN ISO 14040].

Entsprechend der Zielstellung des Projekts wird die FU:

- 1 kg PUD-Feststoffanteil (also PUD ohne Wasser)

gewählt. Ergänzend dazu werden für die Bilanzgrenze 3 produktspezifische Umrechnungen berücksichtigt, die den Bezug zur Anwendung herstellen:

- Schuhsohlen: 1 kg PUD Trockenmasse (TM) entspricht einer Schuhklebfläche von 2,7 m^2 und somit ca. 100 Paar Schuhen
- Möbelindustrie: entspricht einer Möbelklebfläche von 31,8 m^2 und somit 30,3 Bauteilen

Im Rahmen des ThermoBiK-Projekts konnte exemplarisch in den Anwendungen Schuhsohlen und Möbelindustrie gezeigt werden, dass mit biobasierten PUD vergleichbare Klebleistungen erzielt werden können.

Umweltwirkungskategorien

Aufgrund der globalen und weitreichenden Auswirkungen kommt dem Klimawandel eine besondere Rolle zu. Die zugehörige Wirkungskategorie Klimawandel bezieht sich auf die negativen Umweltwirkungen der anthropogen bedingten Erwärmung der Erdatmosphäre und ist eine der in Ökobilanzen am häufigsten untersuchten Wirkungskategorien.

Das Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) hat mit der Berechnung der Treibhauspotenziale (GWP = global warming potential) für die klimarelevanten Gase ein geeignetes und international anerkanntes System erstellt, mit dem diese innerhalb der Wirkungskategorie Klimaveränderung (Treibhauspotenzial) umgerechnet und aggregiert werden können. Dieses System bietet die Möglichkeit, über den Wirkungsindikator »Verstärkung der Infrarotstrahlung« mit dem Wirkungsindikatorwert (Einheit) »CO_2-Äquivalente (CO_2-Äq)« und den Charakterisierungsfaktor »Treibhauspotenzial GWP für jedes Treibhausgas« das Treibhauspotenzial eines Produktes in seinem Lebenszyklus zu berechnen. Zur Bewertung der Klimawirksamkeit der entwickelten biobasierten PUD und der fossil-basierten PUD wird deshalb der Wirkungsindikator »Verstärkung der Infrarotstrahlung« verwendet, der unter anderen die Treibhausgase Kohlenstoffdioxid (CO_2), Methan (CH_4), Distickstoffmonoxid (Lachgas, N_2O), Fluorkohlenwasserstoffe (FKW) und Schwefelhexafluorid (SF6) berücksichtigt. Der Treibhauseffekt lässt sich wie folgt berechnen:

Treibhauseffekt (kg CO_2-Äquivalente) = $GWP_i \cdot x_i$ in die Luft (kg),

wobei GWP_i das global warming potential des Treibhausgases »i« ist (Gewichtungsfaktor) und x_i die absolute Masse des emittierten Treibhausgases »i« bezeichnet.

Als GWP_i werden die Charakterisierungsfaktoren nach ILCD v 1.09 verwendet [JRC-2010]. Als Verweilzeit der Treibhausgase in der Atmosphäre wird ein Zeitraum von 100 Jahren angenommen.

Beim Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen wie Mais oder Holz wird CO_2 während des Pflanzenwachstums durch die Photosynthese der Atmosphäre entzogen und in der Pflanze chemisch gespeichert. Wird der in der Biomasse enthaltene Kohlenstoff später z. B. durch Verbrennung in Form von CO_2 wieder freigesetzt, wurden in der Summe keine zusätzlichen Treibhausgase in die Atmosphäre emittiert. Daher wird in der Treibhausgas-Bilanzierung unterschieden zwischen CO_2-Emissionen aus fossilen Quellen und aus biogenen Quellen.

Neben dem Klimawandel werden in der Ökobilanz weitere Umweltwirkungskategorien betrachtet. Diese Studie folgt den Empfehlungen der EU [JRC-2010]. Es

werden die durch das International Reference Life Cycle Data System (ILCD) empfohlenen Wirkungsabschätzungsmethoden (Version 1.09) verwendet. Folgende Wirkungskategorien werden demnach betrachtet:

Emissionsbezogene Kategorien:

- Klimawandel
- Ozonabbau
- Sommersmog
- Versauerung
- Eutrophierung
- Feinstaub
- Ionisierende Strahlung

Ressourcenbezogene Kategorien:

- Landnutzung
- Wasser

Sensitivitätsanalysen

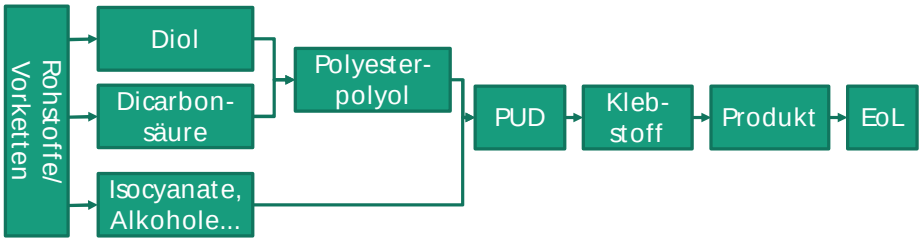
Zur Analyse der Treiber von Umweltwirkungen werden zum einen eine Beitragsanalyse und zum anderen eine Szenarioanalyse mit unterschiedlichen Prozessparametern durchgeführt.
In der Beitragsanalyse wird geprüft, welchen Anteil die unterschiedlichen Prozesse an den gesamten Umweltwirkungen haben. Unterschieden wird zwischen den folgenden Lebenszyklusabschnitten:

- Herstellung Polyester
- Herstellung Isocyanate und Alkohole
- Verarbeitungsaufwand
- ggf. Anwendung Klebstoff
- ggf. End-of-life

In der Szenarioanalyse werden die Formulierungen verändert, um deren Einfluss auf das Endergebnis näher zu untersuchen.

Beschreibung und ökologische Bewertung der wichtigsten Einsatzstoffe für die PUDs

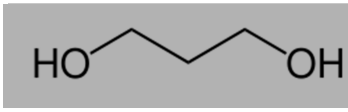
Als Einsatzstoffe für PUD kommen Diole, Dicarbonsäuren, aliphatische Isocyanate, weitere Alkohole, Emulgatoren und Kettenverlängerer zum Einsatz. Einen Überblick zur Synthese zeigt das folgende Schema:



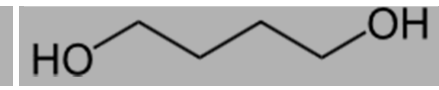
Im Folgenden werden die wesentlichen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien in Form von Steckbriefen dargestellt. Diese umfassen folgende Aspekte:

- Name und Trivialname des Stoffes, Synonyme
- Ökobilanz-Datensatz (falls vorhanden)
- Hintergrundinformationen
- Verfahrensroute
- Ausgangssubstanzen
- Anzahl C-Atome
- Biobasierter Anteil
- Carbon Footprint [kg CO_2-Äq. (fossil und biogen)]
- Literaturquellen und Bemerkungen

1,3-Propandiol (1,3-PDO)

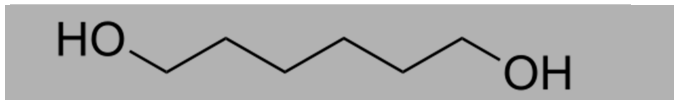
1,3-Propandiol	
Summenformel	$C_3H_8O_2$
CAS-Nummer	504-63-2
Molare Masse	76,10 g/mol
Anzahl C-Atome	3
Biobasierter C-Anteil	0 % (fossiles Produkt) oder 100 % (biobasiertes Produkt)
Gew.-Anteil C	47,31%
Herstellungsverfahren fossil	▪ Degussa-Verfahren: Ausgangsstoff: Acrolein ▪ Shell-Verfahren: Ausgangsstoff: Ethylenoxid
Herstellungsverfahren biobasiert	▪ Vergärung von Glucose, Glycerol
Gabi-Datensatz/Literaturquelle	
Bezeichnung Datensatz	Ökologische Innovationspolitik – Mehr Ressourceneffizienz und Klimaschutz durch nachhaltige stoffliche Nutzungen von Biomasse [Rettenmaier-2014]
Carbon Footprint	
Carbon Footprint (fossile Rohstoffe)	5,1 kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg 5,1 kg CO_2-Äq $_{inkl.biogen}$/kg Route: Shell-Verfahren Quelle: [Rettenmaier-2014]
Carbon Footprint (biobasierte Rohstoffe)	3,7 kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg 1,8 kg CO_2-Äq $_{inkl.biogen}$/kg Route: Fermentation von Zucker aus Zuckerrüben Quelle: [Rettenmaier-2014]

1,4-Butandiol

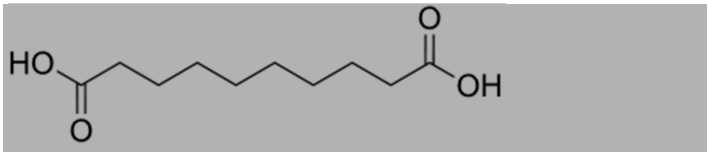
1,4-Butandiol auch: 1,4-Butylenglycole	
Summenformel	$C_4H_{10}O_2$
CAS-Nummer	110-63-4
Molare Masse	90,12 g/mol
Anzahl C-Atome	4
Biobasierter C-Anteil	0 % (fossiles Produkt) oder 100 % (biobas. Produkt)
Gew.-Anteil C	53,26 %
Herstellungsverfahren fossil (s.u.)	▪ Reppe-Synthese von Formaldehyd und Acetylen (Reppe-Synthese) ▪ Ausgangsstoff: Butadien ▪ Ausgangsstoff: Maleinsäure ▪ Sachsse-Bartholomé-Verfahren ▪ H_2-Lichtbogen-Pyrolyse ▪ Niederdruckverfahren
Herstellungsverfahren biobasiert (s.u.)	▪ Herstellung aus Biogas über Acetylen und Methanol ▪ Ausgangsstoff: E. coli Genomatica-Verfahren: Herstellung auf Basis von stärke- oder zuckerhaltigen Pflanzen ▪ Ausgangsstoff: Bernsteinsäure
Gabi-Datensatz/ Literaturquelle	Life-Cycle Fossil Energy Consumption and Greenhouse Gas Emission of Bioderived Chemicals and Their Conventional Counterparts. In: Environmental Science & Technology [Adom-2014]
Carbon Footprint	
Carbon Footprint (fossile Rohstoffe)	Quelle: [Adom-2014] 6,2 kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg 6,2 kg CO_2-Äq $_{inkl.biogen}$/kg Quelle: [Thinkstep-2015a]; H_2 aus Steamcracker 4,51 kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg 4,53 kg CO_2-Äq $_{inkl.biogen}$/kg Quelle: [Thinkstep-2015b]; H_2 aus Dampfreformierung Erdgas 4,98 kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg 4,99 kg CO_2-Äq $_{inkl.biogen}$/kg Route: Reppe-Synthese
Carbon Footprint (biobasierte Rohstoffe)	4,9 kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg 3,2 kg CO_2-Äq.$_{biogen}$/kg

Für die Bilanzierung des fossil-basierten 1,4-Butandiols wird der Datensatz »DE: Butandiol (aus Ethin, H_2 aus Dampfreformierung Erdgas) verwendet [Thinkstep-2015b].

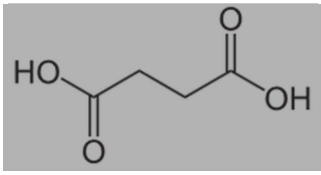
1,6-Hexandiol

1,6 Hexandiol	
Summenformel	$C_6H_{14}O_2$
CAS-Nummer	629-11-8
Molare Masse	118,18 g/mol
Anzahl C-Atome	6
Biobasierter C-Anteil	0 % (fossil) oder 100 % (biogen)
Gew.-Anteil C	60,9 %
Herstellungsverfahren fossil	▪ Ausgangsstoff: Cyclohexan ▪ Hydrierung von Caprolacton, ω-Hydroxycapronsäure oder Adipinsäure [Borgel et al. 2006]
Carbon Footprint	
Carbon Footprint (fossiles Produkt)	3,147* kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg *Standardabweichung: 1,311 kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg; Route: Abschätzung über EstiMol; Quelle: Hexane-1,6-diol [Wernet et al. 2009]
Carbon Footprint (biobasiertes Produkt)	Keine Werte vorhanden kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg; Keine Werte vorhanden kg CO_2-Äq.$_{inkl.\ biogen}$/kg

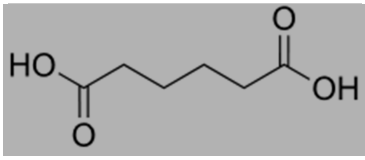
Sebazinsäure

Sebazinsäure	
Summenformel	$C_{10}H_{18}O_4$
CAS-Nummer	111-20-6
Molare Masse	202,25 g/mol
Anzahl C-Atome	10
Biobasierter C-Anteil	0 %(fossiles Produkt) oder 100 % (biobasiertes Produkt)
Gew.-Anteil C	59,33 %
Herstellungsverfahren biobasiert	▪ Alkalische Spaltung von Rizinusöl (modelliertes Verfahren) ▪ Kolbe-Elektrolyse ▪ Oxidation von Stearinsäure
Gabi-Datensatz/Literaturquelle	
Bezeichnung Datensatz	Fraunhofer UMSICHT- eigenes GaBi-Modell, basierend auf Daten zum Anbau und Gewinnung von Rizinusöl [Helling-2009] und Daten zur Erzeugung von Sebazinsäure [Vasishtha-1990]
Carbon Footprint	
Carbon Footprint (fossile Rohstoffe)	4,48* kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg *Standardabweichung: 2,497 kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg; Route: Abschätzung über EstiMol Quelle: Decanedioic acid [Wernet-2009]
Carbon Footprint (biobasiertes Produkt)	4,19 kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg (Soja aus USA) Route: Alkalische Spaltung von Rizinusöl Quelle: eigenes GaBi-Modell
	2,23 kg CO_2-Äq.$_{inkl.biogen}$/kg (Soja aus USA) Route: Alkalische Spaltung von Rizinusöl Quelle: eigenes GaBi-Modell

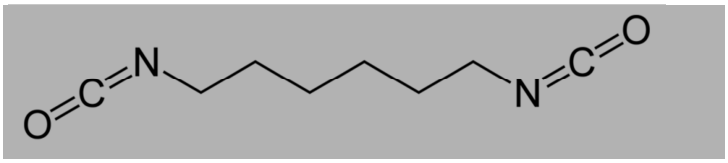
Bernsteinsäure

Bernsteinsäure	
Summenformel	$C_4H_6O_4$
CAS-Nummer	110-15-6
Molare Masse	118,09 g/mol
Anzahl C-Atome	4
Biobasierter C-Anteil	0 % (fossiles Produkt) oder 100 % (biobasiertes Produkt)
Gew.-Anteil C	40,65 % (fossil)
Herstellungsverfahren fossil	▪ Ausgangsstoff: Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid ▪ Ausgangsstoff: 1,4-Butandiol ▪ Ausgangsstoff: Ethylenglycol ▪ Pd-katalysierte Methoxycarbonylierung von Ethylen ▪ Carbonylierung von Acetylen
Herstellungsverfahren biobasiert	▪ Zucker oder Cellulose ▪ Lävulinsäure
Gabi-Datensatz/Literaturquelle	
Bezeichnung Datensatz	Paper: »Succinic acid production derived from carbohydrates: An energy and greenhouse gas assessment of a platform chemical toward a bio-based economy« [Cok-2014].
Carbon Footprint	
Carbon Footprint (fossiles Produkt)	1,94 kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg; 1,94 kg CO_2-Äq.$_{inkl.\ biogen}$/kg Route: Hydrierung von Maleinsäure (production mix) Quelle: [Cok-2014]
Carbon Footprint (biobasiertes Produkt)	2,2 kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg; 0,88 kg CO_2-Äq.$_{inkl.\ biogen}$/kg Route: Direktkristallisation auf Basis von Mais (EU-Herkunft) Quelle: [Cok-2014]

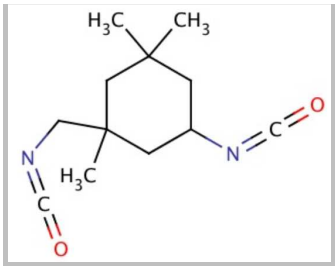
Adipinsäure

Adipinsäure	
Summenformel	$C_6H_{10}O_4$
CAS-Nummer	124-04-9
Molare Masse	146,14 g/mol
Anzahl C-Atome	6
Biobasierter C-Anteil	0 % (fossil) oder 100 % (biogen)
Gew.-Anteil C	49,27 % (fossil)
Herstellungsverfahren fossil	▪ Umsetzung mit Butadien und vollständige Hydrolyse von Dimethyladipat ▪ Oxidation von Cyclohexen ▪ Decarbonylierung von 5-Hydroxymethyl-furfural (5-HMF)
Herstellungsverfahren biobasiert	▪ Fermentation von Fetten/Ölen oder von Glucose mittels E.coli
Gabi-Datensatz/Literaturquelle	
Bezeichnung Datensatz	Adipic acid; via cyclohexane [Thinkstep-2013a]
Carbon Footprint	
Carbon Footprint (fossil)	6,31 kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg [Thinkstep-2013a] 6,31 kg CO_2-Äq.$_{inkl.\ biogen}$/kg Route: aus Cyclohexen mit Kaliumpermanganat Quelle: [Thinkstep-2013a]

Hexamethylendiisocyanat (HMDI)

Hexamethylen-diisocyanat (HMDI)	
Synonyme	HDI, 1,6-diisocyanatohexan, 1,6-hexandiisocyanat
Summenformel	$C_8H_{12}N_2O_2$
CAS-Nummer	822-06-0
Molare Masse	168,19 g/mol
Anzahl C-Atome	8
Biobasierter C-Anteil	0 % (fossil)
Gew.-Anteil C	57,08 %
Herstellungsverfahren fossil	▪ Herstellung aus Hexamethylendiamin und Phosgen ▪ Herstellung aus Urea und n-Butanol
Gabi-Datensatz/Literaturquelle	
Bezeichnung Datensatz	PlasticsEurope-Datensatz: EU-27: Aliphatic Isocyanates ALIPA [Alipa-2014] Hexamethylene diisocyanate (HMDI) by-product HCl; from hexamethylenediamine (HDI) by phosgenation; single producer, at plant; (en) [Thinkstep-2013d; Thinkstep-2013d] → data on demand
Carbon Footprint	
Carbon Footprint (fossiles Produkt)	6,51 kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg 6,53 kg CO_2-Äq.$_{inkl.\ biogen}$/kg Route: aus Hexamethylendiamin mit Phosgen Quelle: [Alipa-2014]

Isophorondiisocyanat (IPDI)

Isophoron-diisocyanat (IPDI)	
Summenformel	$C_{12}H_{18}N_2O_2$
CAS-Nummer	4098-71-9
Molare Masse	222,32 g/mol
Anzahl C-Atome	12
Biobasierter C-Anteil	0 % (fossil)
Gew.-Anteil C	57,07 %
Herstellungsverfahren fossil	▪ Herstellung aus Isophorondiamin und Phosgen
Gabi-Datensatz/Literaturquelle	
Bezeichnung Datensatz	PlasticsEurope-Datensatz: EU-27: Aliphatic Isocyanates ALIPA Aliphatic Isocyanates for Polyurethane Products ALIPA [Alipa-2014]
Carbon Footprint	
Carbon Footprint (fossiles Produkt)	6,51 kg CO_2-Äq.$_{fossil}$/kg 6,53 kg CO_2-Äq.$_{inkl.\ biogen}$/kg Route: fossil aus Isophorondiamin und Phosgen Quelle: [Alipa-2014]

Herstellung der PUDs

Im Rahmen des ThermoBiK-Projekts wurden die für die Herstellung der Polyester und für die Herstellung der darauf basierenden PUDs benötigten Material- und Energiebedarfe sowie Emissionen bilanziert. Die dazu verwendeten und seitens Covestro zur Verfügung gestellten Daten sind vertraulich und unterliegen der Geheimhaltung. Die Bilanzierung basiert auf Durchschnittswerten zur Herstellung von konventionellen PUDs. Es wird angenommen, dass die Aufwendungen im Fall der Herstellung von biobasierten PUD ähnlich sind.
Ergebnisse dieser Bilanzierung werden nachfolgend dargestellt und diskutiert.

Die Formulierungen der im Rahmen des Projekts synthetisierten PUDs sowie der Referenz-Dispersionen wurden seitens Covestro zur Verfügung gestellt und unterliegen der Geheimhaltung.

Ergebnisse der Bilanzierung untersuchte PUD-Rezepturen

Im Rahmen des ThermoBiK-Projekts wurden bernsteinsäurebasierte und sebazinsäurebasierte Rezepturen ökobilanziell untersucht. Folgende Rezepturen wurden betrachtet:

- Bernsteinsäurebasiert: KRAU 3763-2, KRAU 3764-2, KRAU 3789-1, KRAU 4055 = Muster 17, KRAU 4056 = Muster 18, KRAU 4158 = Muster 22, KRAU 4168 = Muster 27
- Sebazinsäurebasiert: KRAU 3767-2, KRAU 3892-1, KRAU 4180 = Muster 28, KRAU 4184 = Muster 29, KRAU 4222 = Muster 30, KRAU 4238 = Muster 31, KRAU 4267 = Muster 35, KRAU 4268 = Muster 36

Detaillierte Untersuchungen der Umweltwirkungen werden für die im Projekt am vielversprechendsten bernsteinsäurebasierten Rezepturen KRAU 4055 (Muster 17) und KRAU 4056 (Muster 18) sowie für die sebazinsäurebasierte Rezeptur KRAU 4180 (Muster 19) beispielhaft durchgeführt. Die weiteren Rezepturen weichen nicht deutlich von den ausgewählten Rezepturen ab, so dass keine deutlichen Abweichungen in den Umweltwirkungen zu erwarten sind.

Stoffstrommodell

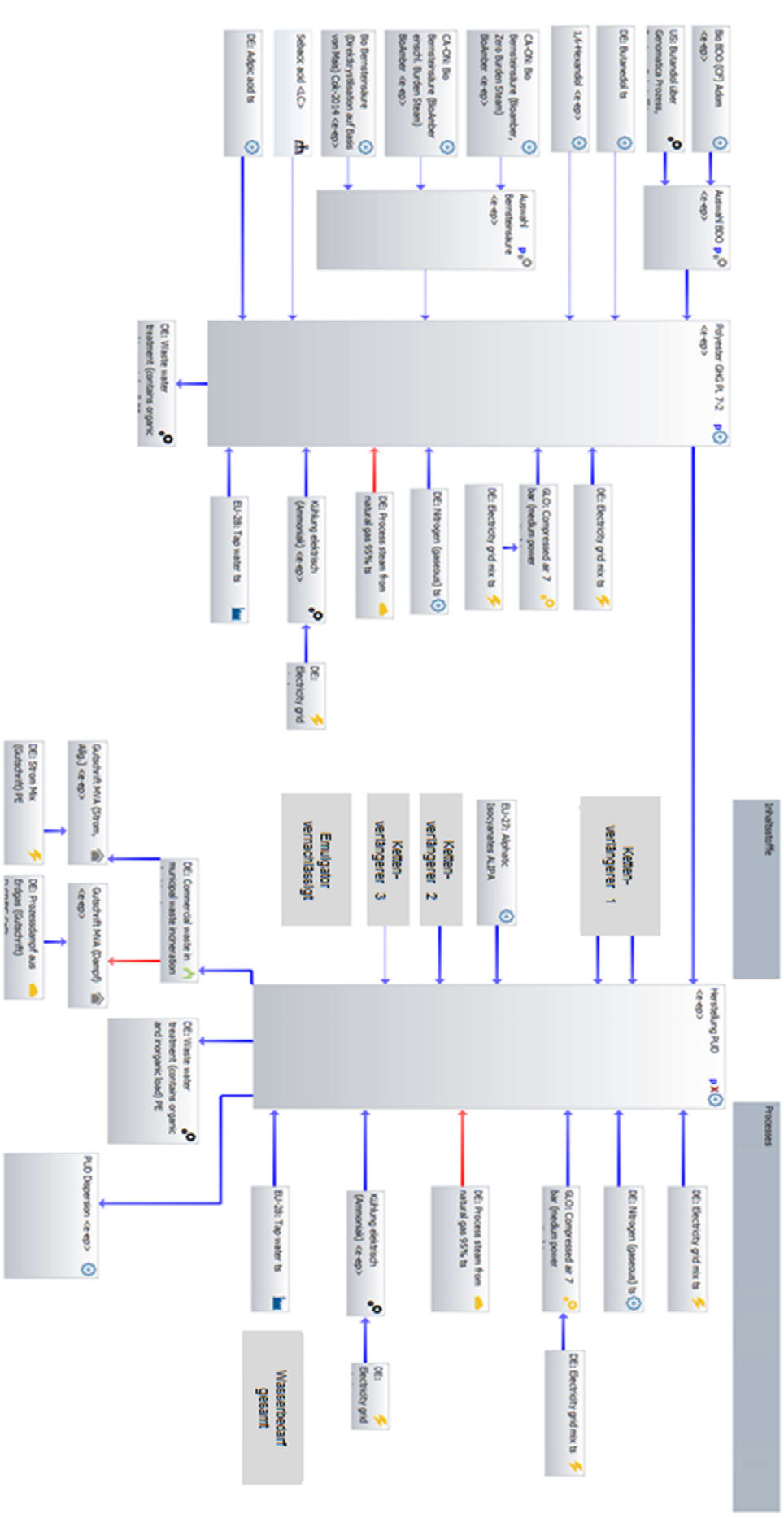
Basierend auf den in nachfolgender Tabelle dargestellten Hintergrunddaten, welche in den Steckbriefen vorgestellt wurden, sowie den spezifischen Material- und Energiebedarfen zur Polyestersynthese und Weiterverarbeitung zur PUD, wurde ein Stoffstrommodell in der Ökobilanzsoftware GaBi erstellt.

Auswahl von Datensätzen für das Stoffstrommodell

Einsatzstoff	Hintergrunddatensatz	Carbon Footprint cradle-to-gate	Quelle
Bio-BDO	Kein Datensatz verfügbar; Route: Fermentation von Glucose aus Getreide	4,9	[Adom-2014]
BDO fossil	DE: Butandiol (aus Ethin, H2 aus Dampfreformierung Erdgas)	4,98	[Thinkstep-2015b]
Sebazinsäure	eigenes GaBi-Modell (Route: Alkalische Spaltung von Rizinusöl; Hintergrunddaten Rizinusöl: Soja aus USA)	4,19	basierend auf [Vasishtha-1990]
Bio-Bernsteinsäure	Kein Datensatz verfügbar; Bernsteinsäure (Direktkristallisation auf Basis von Mais)	2,2	[Cok-2014]
Hexamethylendiisocyanat (HMDI)	EU-27: Aliphatic Isocyanates ALIPA	6,51	[Alipa-2014]
Isophorondiisocyanat (IPDI)	EU-27: Aliphatic Isocyanates ALIPA	6,51	[Alipa-2014]
1,6 Hexandiol (fossil)	Abschätzung über EstiMol	3,15	[Wernet-2009]
Kettenverlängerer		3,72	
Kettenverlängerer		5,61	
Adipinsäure (fossil)	DE: Adipinsäure ts	6,31	[Thinkstep-2013a]

Bei den in obiger Tabelle dargestellten Carbon Footprints ist zu beachten, dass bei den fossilbasierten Chemikalien zusätzliche fossile Treibhausgasemissionen in der End-of-Life-Phase entstehen, wohingegen bei den biobasierten Chemikalien keine weiteren fossilen Treibhausgasemissionen emittiert werden. Da es sich hier um »cradle-to-gate« Werte handelt, sind Emissionen der End-of-Life-Phase in den dargestellten Carbon Footprint Werten nicht berücksichtigt.

Mithilfe des Stoffstrommodells (s. folgende Seite) ist es möglich über Modellparameter verschiedene PUD-Rezepturen abzubilden und deren Carbon Footprints zu berechnen:


PUD (parametrisiert)
Bio BDO (CF) Aldm
US: Butandiol über Genomatica Prozess
DE: Butandiol ts
Auswahl BDO
1,4-Hexandiol
CA-ON: Bio Bernsteinsäure (Basamber, Zero Burden Steam) Bioester
CA-ON: Bio Bernsteinsäure (Bioester einschl. Burden Steam) Bioester
Bio Bernsteinsäure (Direktfermentation auf Basis von Mais) Cak-2014
Auswahl Bernsteinsäure
Sebacic acid
DE: Adipic acid ts
Polyester GHG PL 7-2
DE: Waste water treatment (contains organic
EU-28: Tap water ts
Kühlung elektrisch (Ammoniak)
DE: Electricity grid
DE: Process steam from natural gas 95% ts
DE: Nitrogen (gaseous) ts
GLO: Compressed air 7 bar (medium power
DE: Electricity grid mix ts
DE: Electricity grid mix ts
Inhaltsstoffe
Ketten-verlängerer 1
EU-27: Aliphatic Isocyanates ALIPA
Ketten-verlängerer 2
Ketten-verlängerer 3
Emulgator vernachlässigt
Herstellung PUD
Processes
DE: Electricity grid mix ts
DE: Nitrogen (gaseous) ts
GLO: Compressed air 7 bar (medium power
DE: Electricity grid mix ts
DE: Process steam from natural gas 95% ts
Kühlung elektrisch (Ammoniak)
DE: Electricity grid
EU-28: Tap water ts
Wasserbedarf gesamt
DE: Strom Mix (Gutschrift) PE
Gutschrift MIA (Strom, Alg.)
DE: Prozessdampf aus Erdgas (Gutschrift)
Gutschrift MIA (Dampf)
DE: Commercial waste in municipal waste incineration
DE: Waste water treatment (contains organic and inorganic load) PE
PUD Dispersion

Methodik Carbon Footprint

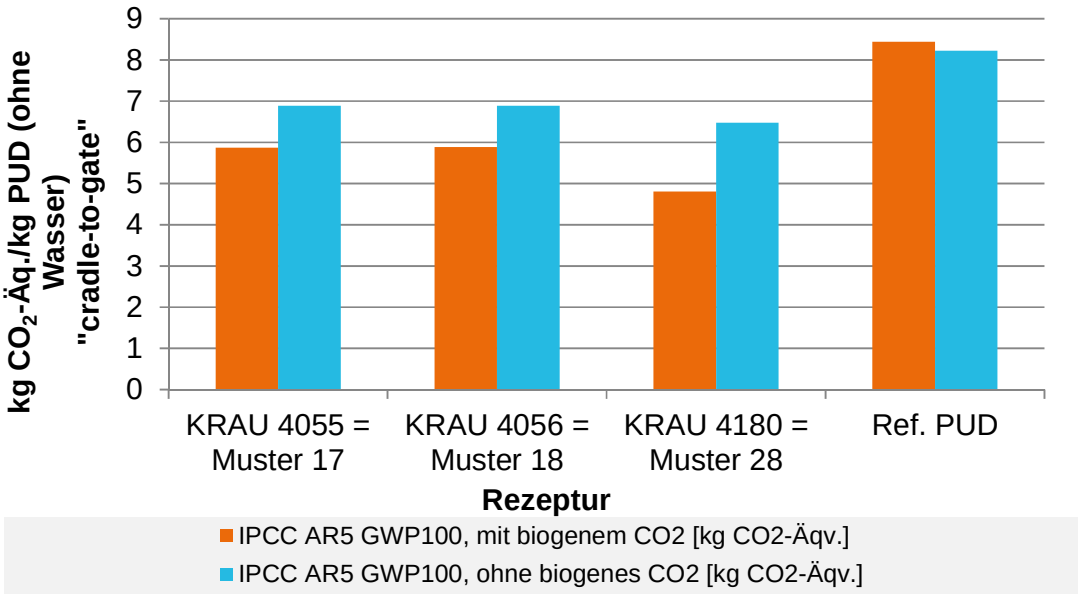
Der Carbon Footprint ist ein Maß für den Gesamtbetrag von Treibhausgasemissionen ausgedrückt in CO_2-Äquivalenten (CO_2-Äq.) eines Produkts, der in der Regel über die Lebensstadien eines Produkts gebildet wird. Eine Unterscheidung zwischen Treibhausgasemissionen aus fossilen oder biobasierten Quellen kann dabei sinnvoll sein. Je nach Wahl der Systemgrenzen hat die Berücksichtigung des biobasierten Kohlenstoffs einen starken Einfluss auf den Carbon Footprint, insbesondere dann, wenn eine Gutschrift für die Fixierung von CO_2 in der Biomasse durch Photosynthese vergeben wird.
Die Fixierung von CO_2 in Pflanzen und die Vergabe einer Gutschrift in gleicher Höhe führen zu einem Vorteil für biobasierte Produkte. Zu bedenken ist, dass die gleiche Menge an zunächst gebundenem CO_2 am Ende des Lebenszyklus wieder emittiert wird. In Summe trägt die Fixierung und spätere Freisetzung von CO_2 aus biogenen Quellen (biobasierten Produkten) weder zur Klimabelastung noch zur Klimaschonung bei. Es ist somit ausreichend, die Treibhausgasemissionen aus fossilen Quellen über den gesamten Lebensweg eines Produkts zu erfassen.
Im Gegensatz zu biobasierten Produkten werden am Ende des Lebenszyklus von Produkten aus fossilen Rohstoffen deutlich mehr Treibhausgasemissionen aus fossilen Quellen frei, die zum Carbon Footprint beitragen.
Im Rahmen von ThermoBiK wird gemäß der Empfehlung des Joint Research Centers der Europäischen Union der Carbon Footprint für den gesamten Lebenszyklus berechnet

1) unter Berücksichtigung der Treibhausgasemissionen nur aus fossilen Quellen (ohne biogenes CO_2),
2) unter Berücksichtigung aller Treibhausgasemissionen (mit biogenem CO_2).

Als Äquivalenzfaktoren (characterisation factors) werden die Werte des fünften IPCC Berichts (AR5) [Myhre und Shindell 2013] verwendet, die ebenfalls denen nach ILCD v 1.09 entsprechen [JRC-2010].
Soweit nicht gesondert vermerkt werden im Nachfolgenden grundsätzlich biobasierte Bernsteinsäure und Sebazinsäure eingesetzt.

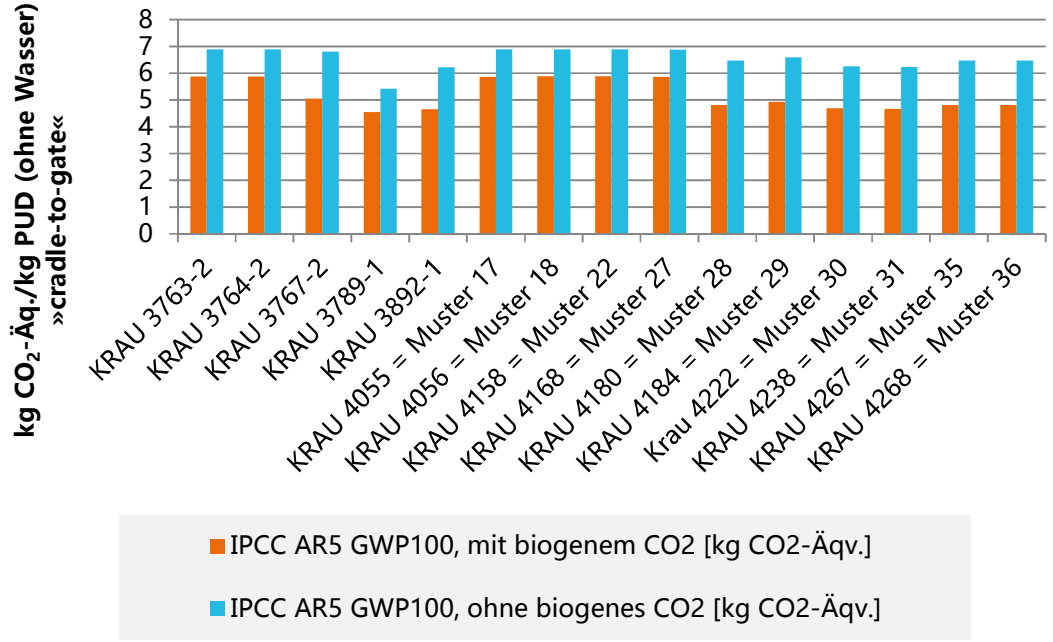
Carbon Footprint Ergebnisse »cradle-to-gate«

Für die aufgrund der guten klebtechnischen Eigenschaften ausgewählten Labormuster KRAU 4055 (Muster 17), KRAU 4056 (Muster 18) und KRAU 4180 (Muster 28) Ergibt die Berechnung der Treibhausgasemissionen der Rezepturen pro kg PUD Feststoffgehalt bis zum Werkstor (cradle-to-gate) folgendes Ergebnis:

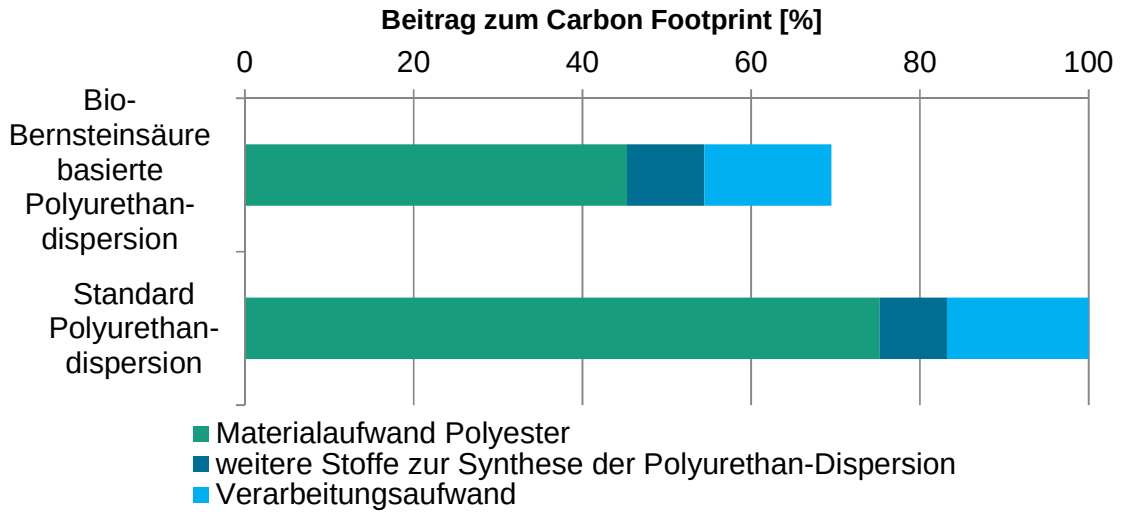


Das heißt, Emissionen während der Verwertung (Entsorgung) sind in den angegebenen Zahlen noch nicht berücksichtigt. Zu erkennen ist, dass die bernsteinsäurebasierten Muster 17 und 18 Treibhausgasemissionen in Höhe von ca. 7 kg CO_2-Äq./kg Trockenmasse (TM) aufweisen, wohingegen die Treibhausgasemissionen des sebazinsäurebasierten Musters 28 bei lediglich 6,5 kg CO_2-Äq./kg TM liegen. Bei Berücksichtigung der Aufnahme von CO_2 aus der Atmosphäre durch den verarbeitete Biomasse sowie möglicher CO_2-Emissionen aus biogenen Quellen (IPCC AR5 GWP100, mit biogenem CO_2) ergeben sich Treibhausgasemissionen in Höhe von ca. 6 bzw. 5 kg CO_2-Äq./kg PUD (TM).

Weitere, ebenfalls im Projekt entwickelten PUD-Rezepturen zeigen ähnliche Werte:

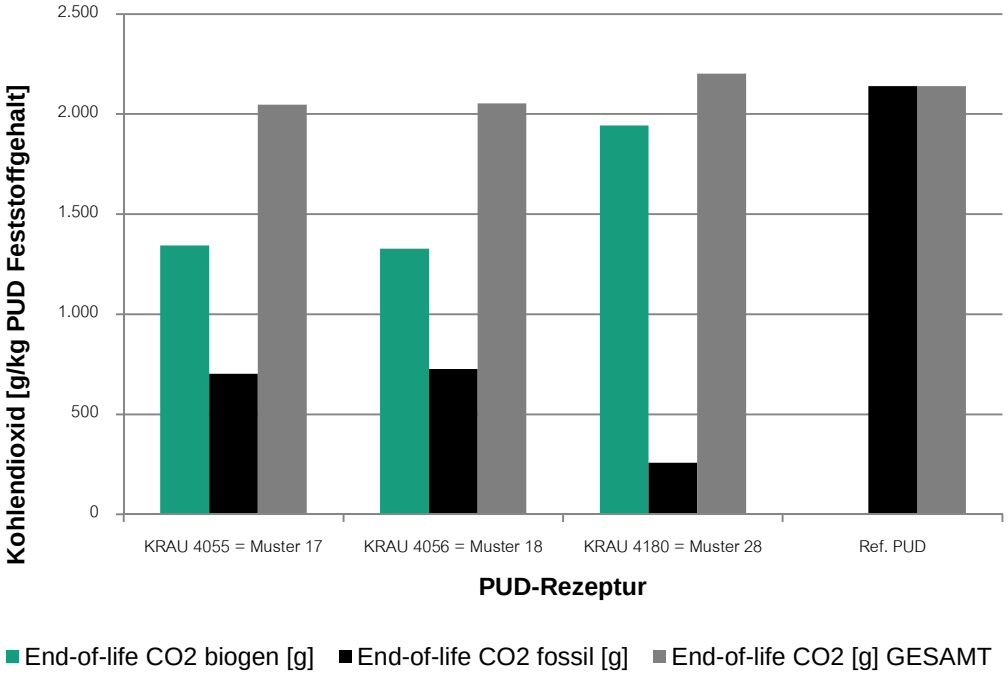


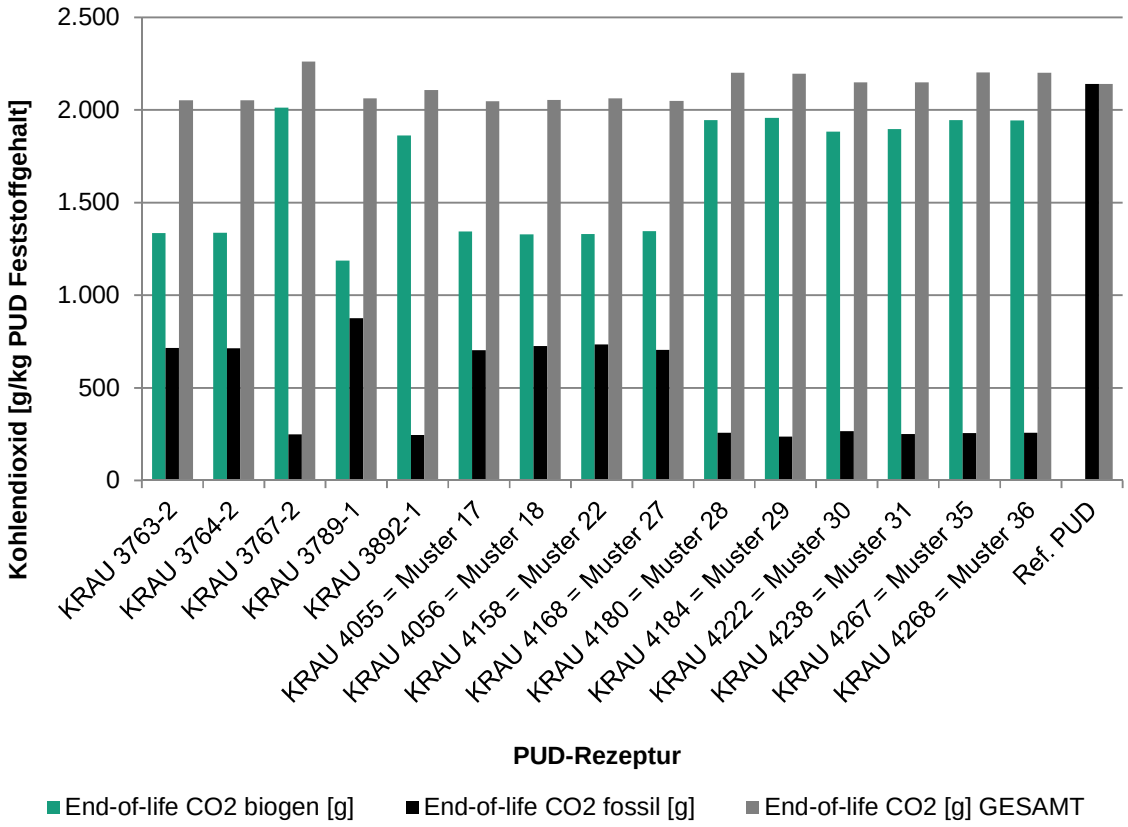
Wie die visualisierte Analyse der Beiträge einzelner Prozesse zum gesamten Carbon Footprint zeigt, ist ein Großteil der Emissionen auf den Polyester zurückzuführen. Im Vergleich zur fossilen Referenz werden die Treibhausgaseinsparungen im Wesentlichen durch die Reduktion des Carbon Footprints des Polyesters erzielt (Muster 17):



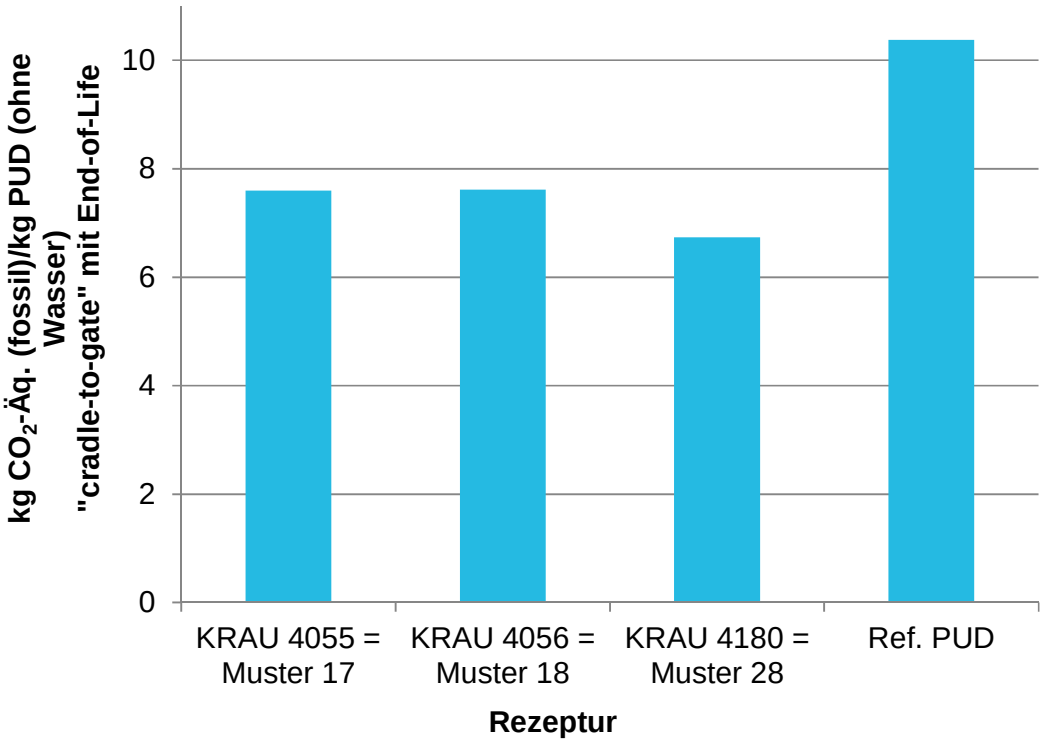
Carbon Footprint Ergebnisse »cradle-to-gate« mit End-of-Life

Auf Basis der Massenverhältnisse zwischen biobasiertem und fossilem Kohlenstoff in der PUD-Rezeptur, wurde der biobasierte und fossile C-Anteil berechnet. Abhängig von den Stoffmengen an biobasiertem und fossilem C in der PUD (ohne Wasser) wurden zusätzlich die Massen an emittiertem biogenen und fossilen CO_2 berechnet. Diese sind in den beiden nachfolgenden Abbildungen für die untersuchten Rezepturen dargestellt:

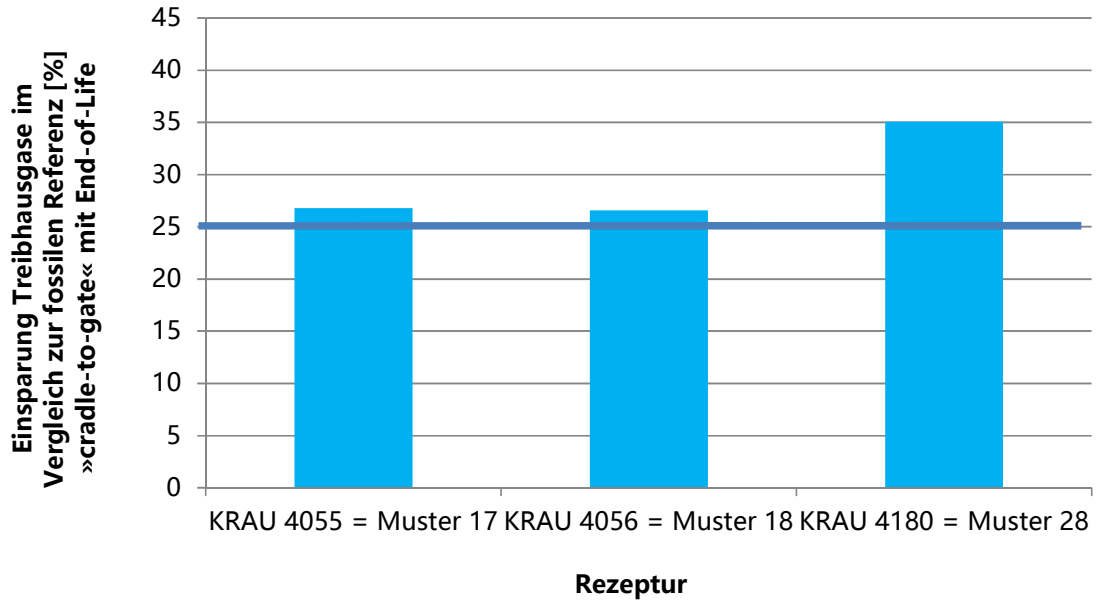




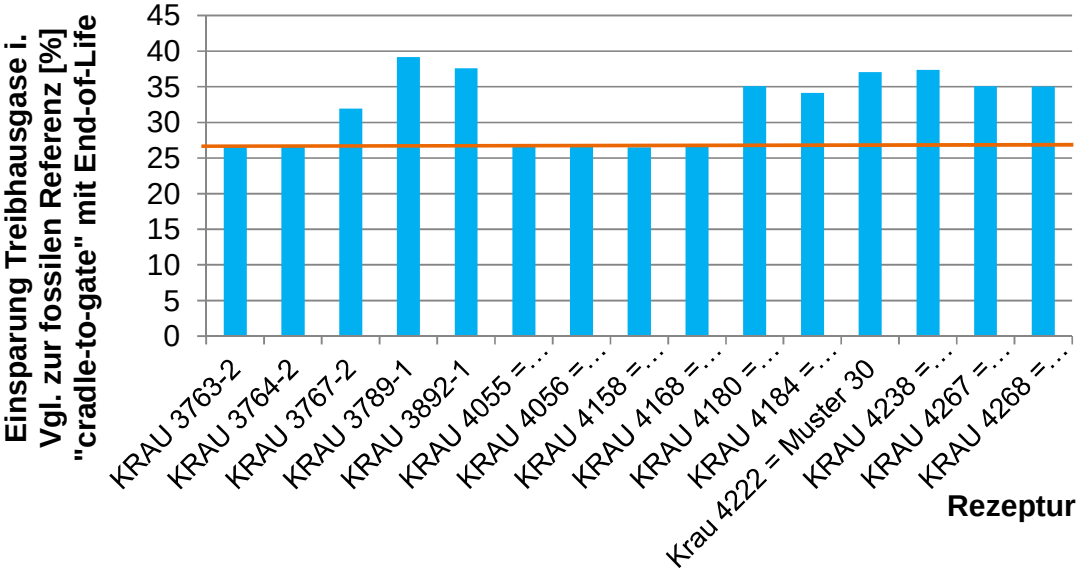
Unter Berücksichtigung der beschriebenen CO_2-Emissionen in der End-of-Life-Phase ergeben sich folgende Treibhausgasemissionen einschließlich End-of-Life:



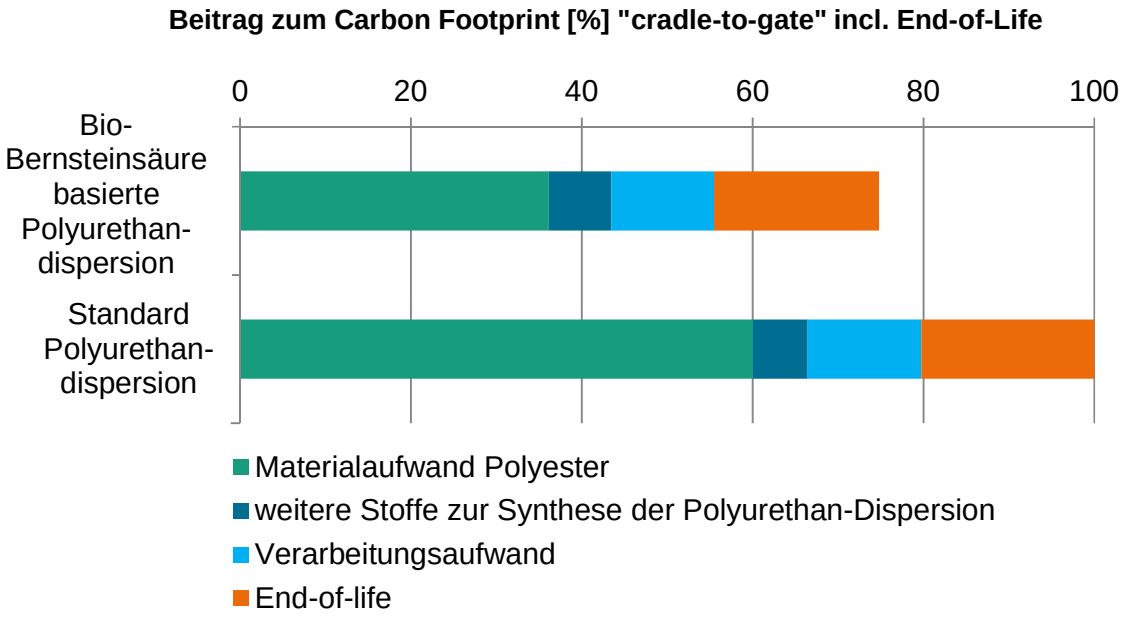
Für die Berechnung der Treibhausgasemissionen im End-of-Life wurde eine thermische Verwertung des Klebstoffs unter vollständiger Oxidation angenommen. Das heißt, die Gesamtheit der im Klebstoff enthaltenen C-Atome werden per Annahme vollständig zu CO_2 konvertiert. Zu erkennen ist, dass die Treibhausgasemissionen der biobernsteinsäurebasierten Muster 17 und 18 ohne Berücksichtigung von biogenem CO_2 höhere Treibhausgasemissionen als das sebazinsäurebasierte Muster 28 aufweisen, aber deutliche weniger als die fossil-basierte Referenz. Die Berücksichtigung von biogenem CO_2 führt zu den gleichen Ergebnissen wie ohne deren Berücksichtigung, da das in der Biomasse gebundenen CO_2 im End-of-Life wieder in Form von CO_2 freigesetzt wird. Als prozentuale Treibhausgaseinsparungen der biobasierten PUD-Rezepturen Muster 17,18 und 28 gegenüber der Referenz-PUD ergeben sich:



Auch bei allen weiteren getesteten Rezepturen lassen sich mehr als 25 % Treibhausgaseinsparungen erzielen:

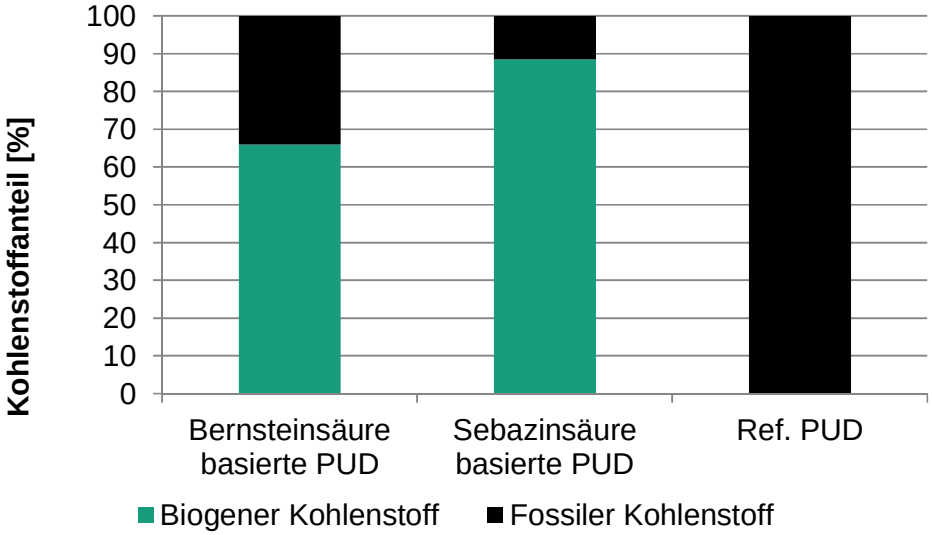


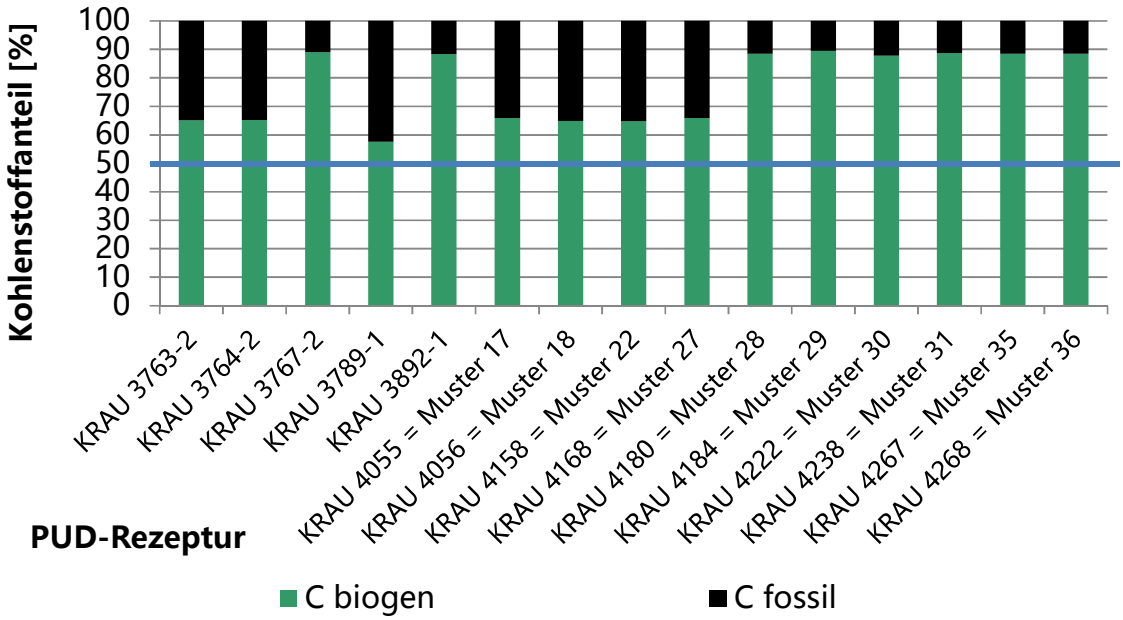
Die Beitragsanalyse der einzelnen Prozesse zum gesamten Carbon Footprint (anhand von Muster 17) zeigt, dass ein Großteil der Emissionen auf den Polyester zurückzuführen ist. Im Vergleich zur fossilen Referenz werden die Treibhausgaseinsparungen im Wesentlichen durch die Reduktion des Carbon Footprints des Polyesters (Rohstoffe) erzielt. Der Anteil der Treibhausgasemissionen verursacht durch weitere zur Synthese der PUDs verwendete Rohstoffe, durch die Prozessführung (Polyester und PUD) sowie durch die Entsorgung (End-of-Life-Phase) ist bei der bernsteinsäurebasierten PUD dagegen vergleichbar mit dem Anteil der fossilen Referenz:



Biobasierte C-Gehalte

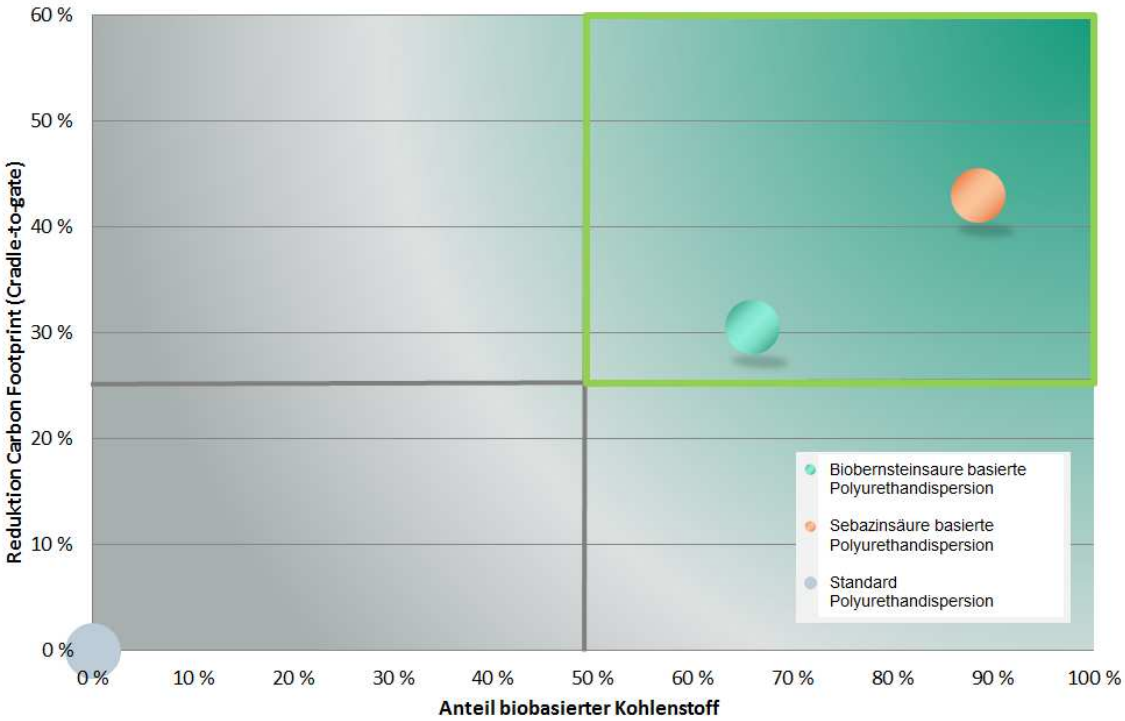
Eine Analyse des biobasierten C-Gehalts der Muster 17, 18 und 28 als auch der anderen untersuchten Rezepturen zeigt einen biobasierten C-Anteil von größer als 50 % bei allen Mustern. Mehr als 85 % biobasierten C-Anteil weisen die sebazinsäurebasierten Muster auf:



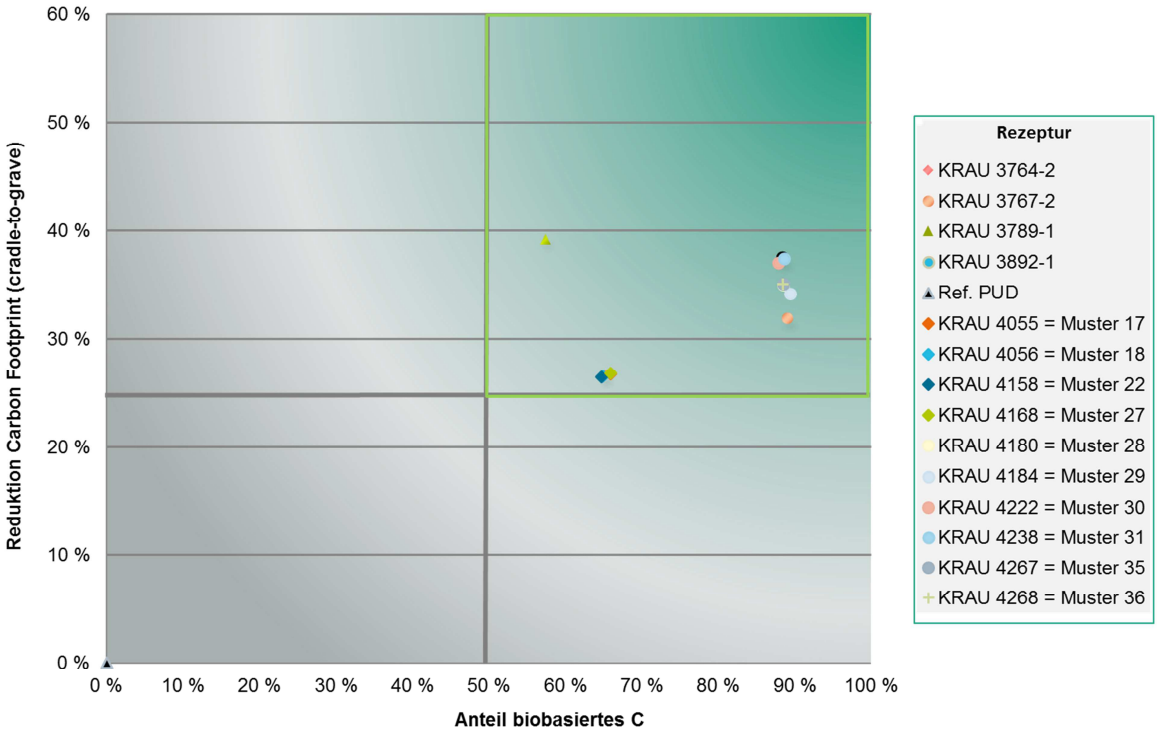


Fastscreening-Instrument und Interpretation

Basierend auf den berechneten Carbon Footprints der PUD-Rezepturen sowie deren biobasierten C-Gehalten lassen sich die PUD-Rezepturen hinsichtlich der beiden Zielkriterien bewerten. Ziel ist es, PUD-Rezepturen zu identifizieren, die einen biobasierten C-Anteil von mehr als 50 % aufweisen und eine Reduktion des Carbon Footprints gegenüber dem fossilen Pendant (Standard Polyurethandispersion) von mehr als 25 % erlauben. Diese Anforderungen erfüllen sowohl die bernsteinsäurebasierten PUD als auch die sebazinsäurebasierten PUDs (Cradle-to-Gate Betrachtung):



Besonders große Vorteile hinsichtlich des biobasierten C-Gehalts als auch hinsichtlich der Treibhausgasemissionseinsparungen zeigen die sebazinsäurebasierten PUD, welche Sebazinsäure anstatt fossiler Adipinsäure enthalten. Auch unter Anwendung der Systemgrenzen »cradle-to-gate« einschließlich End-of-Life werden für alle Rezepturen die Ziele erfüllt, wie in nachfolgender Darstellung zusammengefasst:



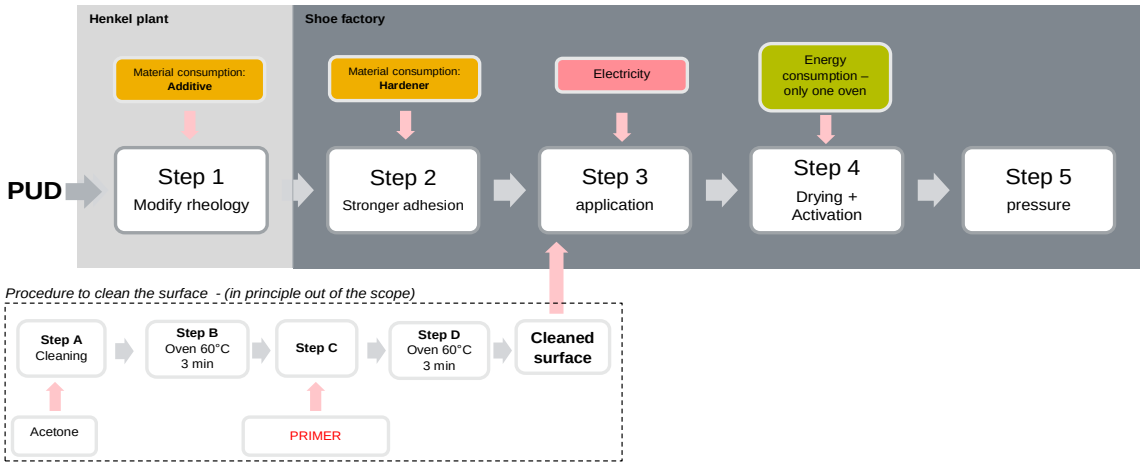
Anwendungsbeispiele PUD

Es werden insgesamt drei Anwendungsfelder betrachtet:

- Sohlenklebung bei der Schuhfertigung,
- Kaschierung von 3D-Möbelfronten mit Dekorfolien sowie
- die Herstellung von Einbauteilen wie z. B. Armaturentafeln oder Türseitenteilen

PUD für Schuhsohlenklebung

Der Einsatz von biobasierten PUD in der Sohlenklebung wird durch die Henkel AG & Co. KGaA untersucht. Der Anwendungsprozess der Sohlenklebung stellt sich exemplarisch wie folgt dar:



Nach einer Additivierung der PUD durch Henkel wird in der Schuhfabrik ein Vernetzer zugesetzt. Nach manuellem Aufbringen der Dispersion auf die Sohlenoberflächen wird in einem mit Infrarotlampen ausgerüstetem Ofen die Dispersion getrocknet und aktiviert. Anschließend werden die Oberflächen unter Andrücken miteinander verklebt. Die für den Prozess bilanzierten Aufwendungen sind in nachfolgender Tabelle an einem Beispiel zusammengefasst (kann in anderen Schuhfertigungsanlagen abweichen):

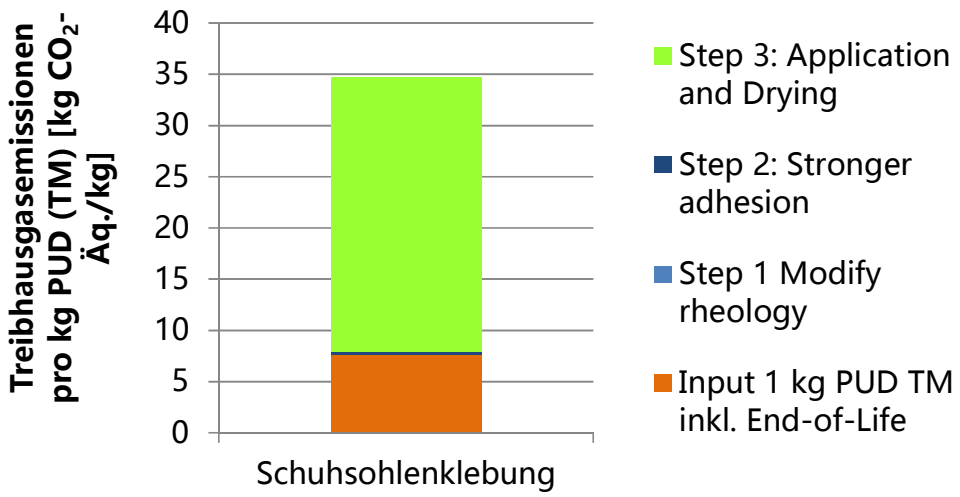
Inputs für die Beklebung von 100 Paaren Schuhen (entspricht 1 kg PUD TM und einer Klebfläche von 2,7 m^2 bei einer Fläche pro Schuhpaar von 0,027 m^2)

Material- und Energiebedarf	Hintergrund-daten	Ein-heit	Menge
Klebfläche von einem kg PUD TM (in der Anwendung 50 % TM)		m^2	2,7
Additiv: Verdicker; Polyurethan (Binder)	PUD Standard	kg	0,0023
Vernetzer: LOCTITE AQUACE ARF-40	EU-27: Aliphatic Isocyanates ALIPA	kg	0,024

Strom für Aufbringen der PUD		kWh	zu vernachlässigen
Strom für Trocknung PUD	EU-28: Strom Mix PE	kWh	60 (entspricht 30 kWh bei einer 50 %igen Dispersion)

Da kein Datensatz zur Bilanzierung von Strom in den typischen Staaten für Schuhproduktion in Asien (z.B. Korea) in der GaBi-Software vorliegt, werden vergleichbare Hintergrunddaten herangezogen. Wie [Lee at al. (2004)] gezeigt hat ähnelt der koreanische Strommix sehr dem europäischen Strommix. So beträgt der Carbon Footprint des koreanischen Strommixes laut [Lee at al. (2004)] 0,46 kg CO_2-Äq./kWh, wohingegen der Carbon Footprint des europäischen Strommixes 0,45 kg CO_2-Äq./kWh[2] beträgt. Die Netzverluste liegen mit 4,9 % etwas geringer als die europäischen und der Anteil an Atomstrom liegt mit 43 % höher als in Europa.

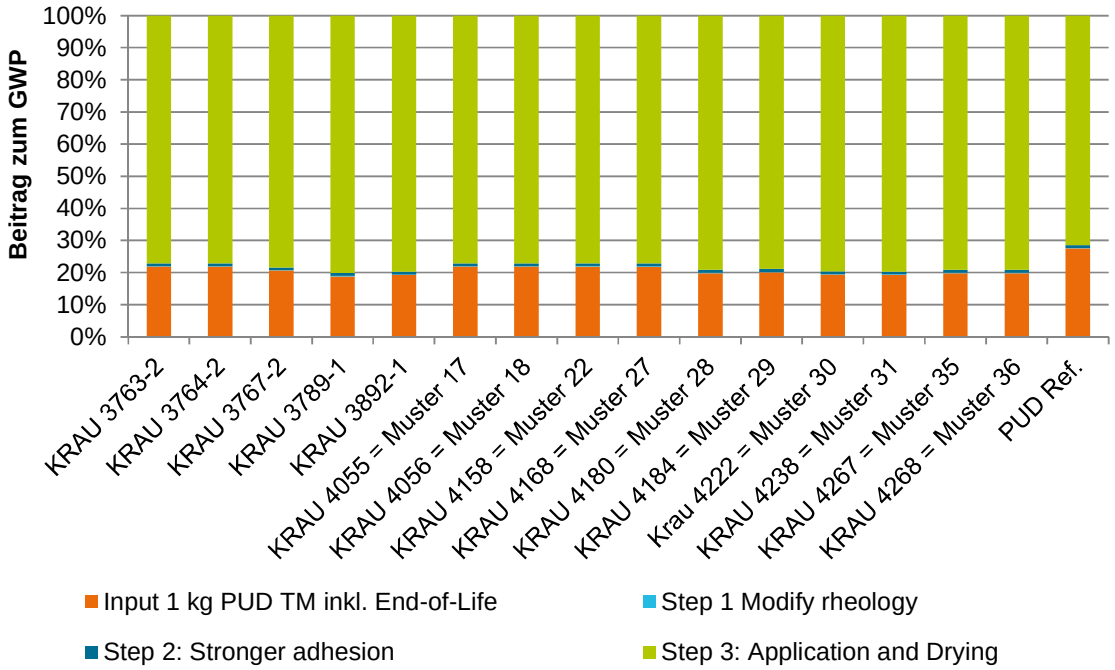
Im gewählten Beispiel, das auf typischen Daten für die Anwendung Schuhsohlenverklebung in Asien basiert, können pro kg PUD TM ca. 100 Paar Schuhsohlen (0,027 m^2/Paar) geklebt werden. Durch den hohen Energieeinsatz von 60 kWh/kg PUD TM entsteht der größte Anteil der Treibhausgasemissionen bei der Trocknung des Klebers. Der zweitgrößte Anteil der Treibhausgasemissionen resultiert im Fall Muster 17 aus der Herstellung und Entsorgung von der PUD:



Je nach Produktionsstätte und Prozess können diese Werte abweichen; das betrachtete Beispiel stellt aber einen typischen Fall dar.

Eine Literaturanalyse zum Energieverbrauch der Trocknung mit Infrarotlampen hat ergeben, dass der Wert von 30 kWh kg PUD (50 % TM) im realistischen Rahmen liegt. Die tatsächliche Wärme die zur Trocknung der PUD benötigt wird (Verdampfungswärme) liegt hingegen unter 1 kWh. Dadurch, dass die Schuhsohlen manuell mit der PUD eingepinselt werden und diese im Anschluss manuell auf ein Fließband gelegt werden, welches durch den mit Infrarotstrahlern ausgestatteten Ofen fährt, trifft ein Großteil der Wärme nicht auf den Klebstoff, sondern trifft beispielsweise auf das leere Fließband. Zudem wird in der Praxis oftmals länger getrocknet als nötig,

um das Risiko einer nicht vollständigen Trocknung auszuschließen. Als Konsequenz verursacht die Applikation der PUD daher oftmals um die 80 % der lebenszyklusweiten Treibhausgasemissionen:



PUD für Kaschierung von 3D-Möbelfronten

Der Einsatz von biobasierten PUD in der Kaschierung von 3D-Möbelfronten-Oberflächen sowie bei der Klebung von Einbauteilen im Automobilsektor wurde seitens Jowat SE untersucht.

Im Rahmen der Ökobilanzierung wird ausschließlich die Anwendung von biobasierten PUD für die Kaschierung von 3D-Möbelfronten untersucht. Für diese Anwendung wird der PUD ein Vernetzer hinzugefügt und die Dispersion auf die Möbeloberflächen aufgetragen.

Bei der sogenannten 3D-Thermokaschierung oder auch Verpressung wird eine thermoplastische Folie (meist PVC) im Vakuumverfahren auf einen profilierten MDF[2]-Träger aufgetragen. Dazu wird ein Presssystem verwendet, welches in zwei Prozessschritten abläuft: 1) dem Vorwärmen und 2) der 3D-Verformung. Die gewünschte Verformung der Folie erfolgt durch das erzeugte Vakuum von unten und Pressdruck von oben.

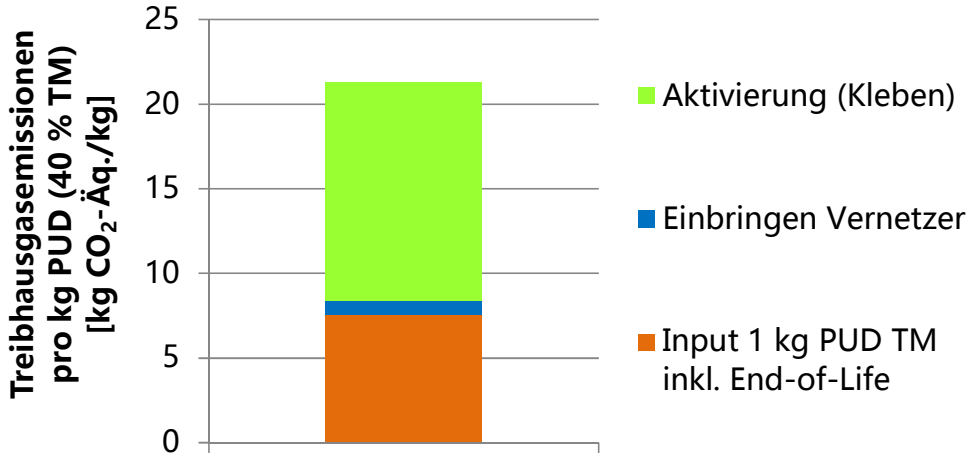
Die für den Prozess der Kaschierung von 3D-Möbelfronten bilanzierten Aufwendungen stellen sich wie folgt dar (PUD mit einem Feststoffgehalt von 40 % verwendet):

[2] MDF = Mitteldichte Faserplatte

Material- und Energiebedarf	Hintergrunddaten	Einheit	Menge
Menge PUD TM pro m^2 Holzfläche mit PVC Folie glatt		kg PUD TM/m^2	0,025
Menge PUD TM pro m^2 Holzfläche mit PVC Folie für Kanten		kg PUD TM/m^2	0,0475
Fläche Bauteil		m^2	0,5
Stärke Bauteil		m	0,01
Menge PUD TM pro Bauteil inkl. Verlust durch aufsprühen		kg	0,033
Anzahl Bauteile pro kg PUD TM		Anzahl	30,3
Verlust PUD TM durch Auftragen		kg/kg	0,25
Vernetzer: aliphatische Isocyanate	EU-27: Aliphatic Isocyanates ALIPA	kg/kg PUD TM	0,125
Strom für Aufbringen der PUD		kWh	zu vernachlässigen
Strom zum Kleben (Verpressen) pro kg PUD TM	EU-28: Strom Mix PE	kWh/kg	20

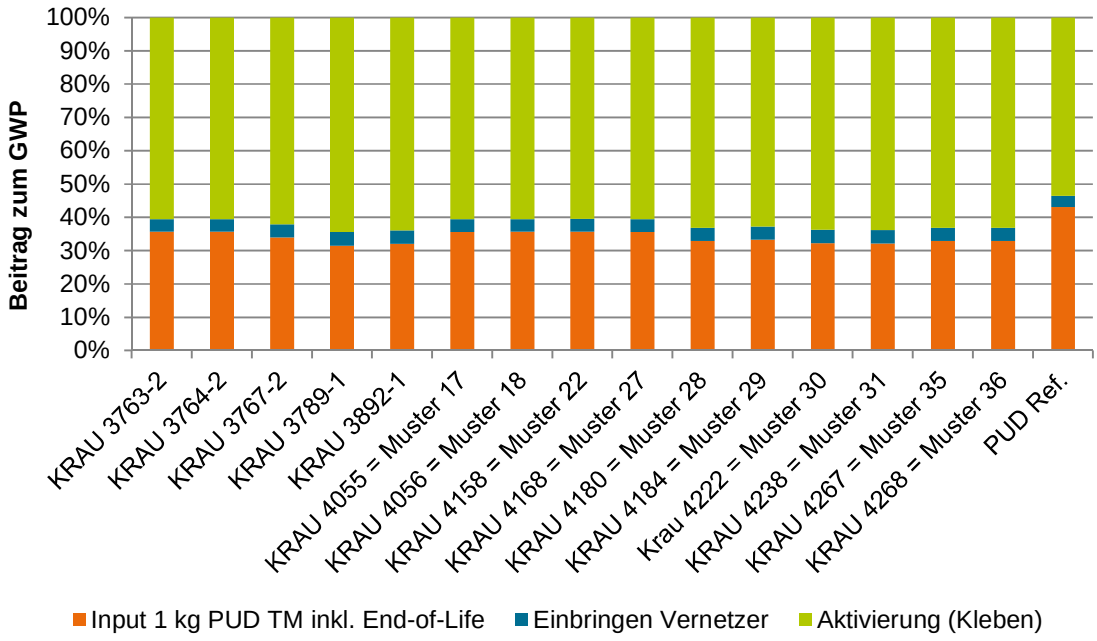
Je nach Größe der Anlage liegt der Strombedarf für das 3D-Verpressen der thermoplastischen Folie bei kleinen Anlagen bei 0,39 kWh/Bauteil, bei mittleren Anlagen bei 0,66 kWh/Bauteil und bei großen Anlagen bei 0,94 kWh/Bauteil. Für diese Studie wird von einer mittleren Anlage ausgegangen.

Betrachtet man für die Kaschierung von 3D-Möbelfronten-Oberflächen die Beiträge der einzelnen Prozessschritte am Beispiel von Muster 17, so ist zu erkennen, dass der Anwendungsprozess (das Aktivieren des Klebstoffes) im Vergleich zu Sohlenklebung nur fast die Hälfte der gesamten Treibhausgasemissionen ausmacht:



Dies ist dadurch zu erklären, dass die thermische Energie bei Kaschierung von 3D-Möbelfronten-Oberflächen gezielt eingesetzt werden kann.

Ein ähnliches Bild zeigt sich für die Anwendung weiterer im ThermoBiK-Projekt entwickelter Rezepturen in der Kaschierung von 3D-Möbelfronten-Oberflächen:



AP 4.2 Nachhaltigkeitsbewertung der entwickelten Zielprodukte (Ökobilanzierung finaler PUDs)

Herstellerdaten für biobasierte Rohstoffe

Sowohl Bio-Bernsteinsäure, Sebazinsäure als auch Bio-Butandiol stellen wichtige Rohstoffe der Synthese der biobasierten PU-Dispersionen dar. Für Sebazinsäure liegen keine Ökobilanzstudien oder Datensätze vor. Für Bernsteinsäure als auch für

Bio-Butandiol liegen ausschließlich Literaturdaten zu Treibhausgasemissionen und Energiebilanzen vor. Andere Wirkungskategorien werden nicht adressiert.

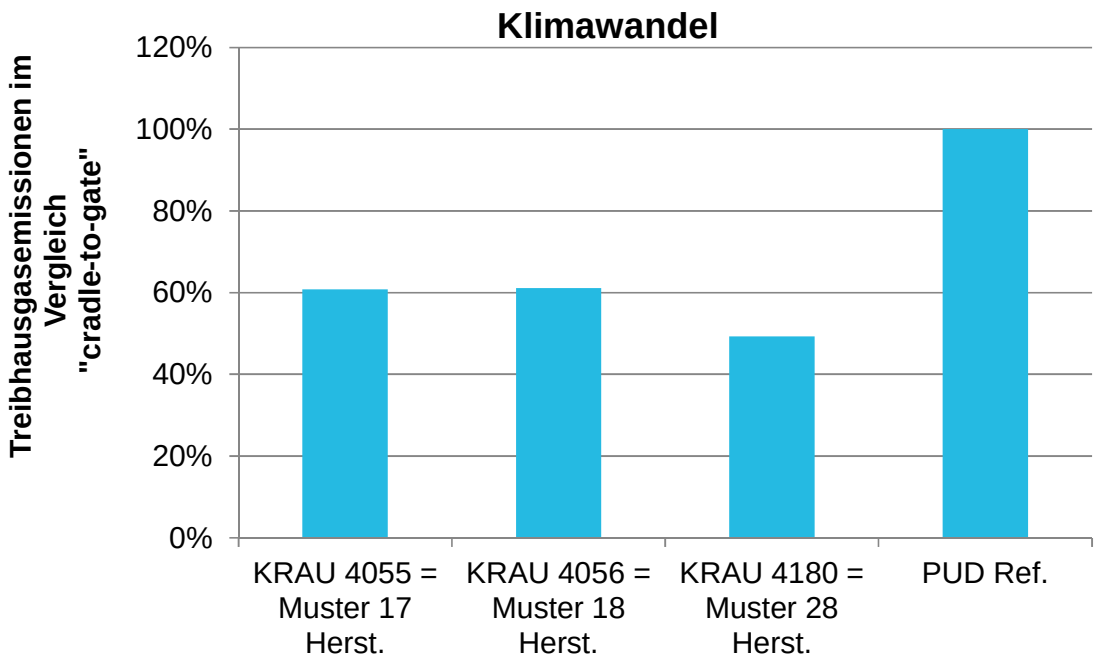
In Zusammenarbeit mit Covestro und Bayer Technology Services wurden seitens der Hersteller der biobasierten Rohstoffe LCA-Daten zur Bernsteinsäure (ausschließlich Auszüge der Wirkungsabschätzung in Excel) und zu Bio-Butandiol (GaBi-Datensatz sowie Datensatz in Zusammenarbeit mit thinkstep; letzterer wurde im Rahmen der Ökobilanz verwendet) bezogen. Aus Geheimhaltungsgründen können die Daten nicht näher präsentiert werden. Die Daten werden genutzt, um Aussagen zu weiteren Wirkungsabschätzungsmethoden machen zu können.

Ergebnisse »Cradle-to-gate«

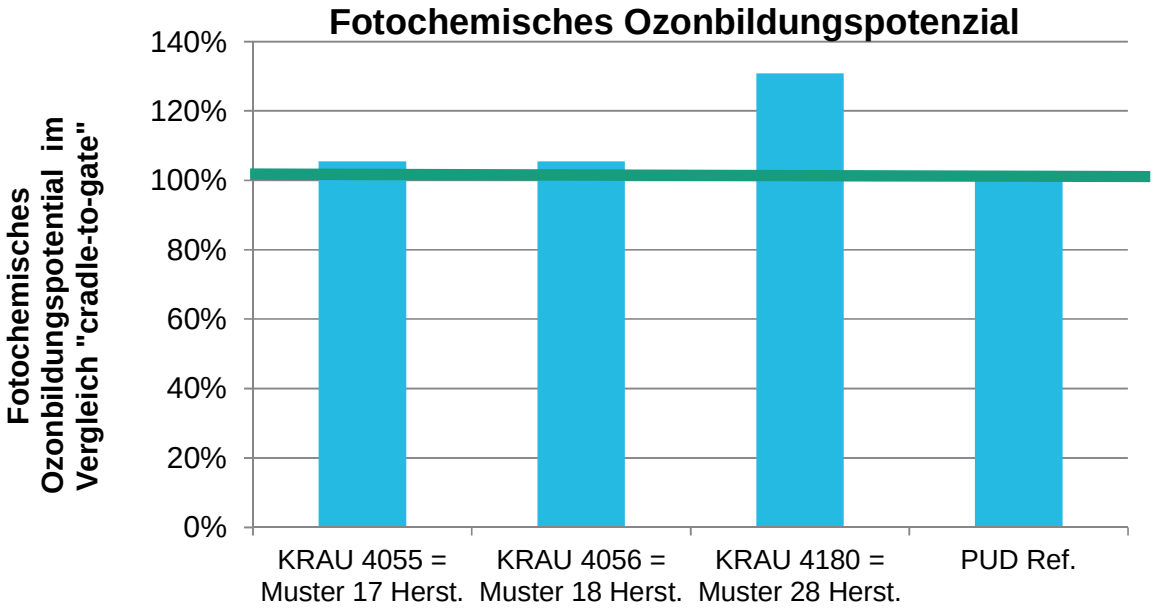
Eine vollständige Ökobilanzierung wird für die Muster 17, 18 und 28 durchgeführt (KRAU 4055, 4056 und 4180). Für die Ökobilanzierung werden die Herstellerdaten verwendet. Die Ökobilanzierung der PUDs bezieht sich ausschließlich auf den Bilanzierungsraum cradle-to-gate, um einen klaren Fokus zum entwickelten Produkt zu ermöglichen. Die End-of-Life-Phase wird bewusst nicht betrachtet, da diese Phase nur bedingt durch den Hersteller beeinflusst werden kann, der Entsorgungspfad nicht eindeutig definiert ist und keine vollständigen Daten zum End-of-Life vorliegen.

Aufgrund von unvollständigen Daten zu den biobasierten Rohstoffen werden zudem neben der Kategorie Klimawandel nur die Kategorien Ozonabbau, Sommersmog und Versauerung betrachtet.

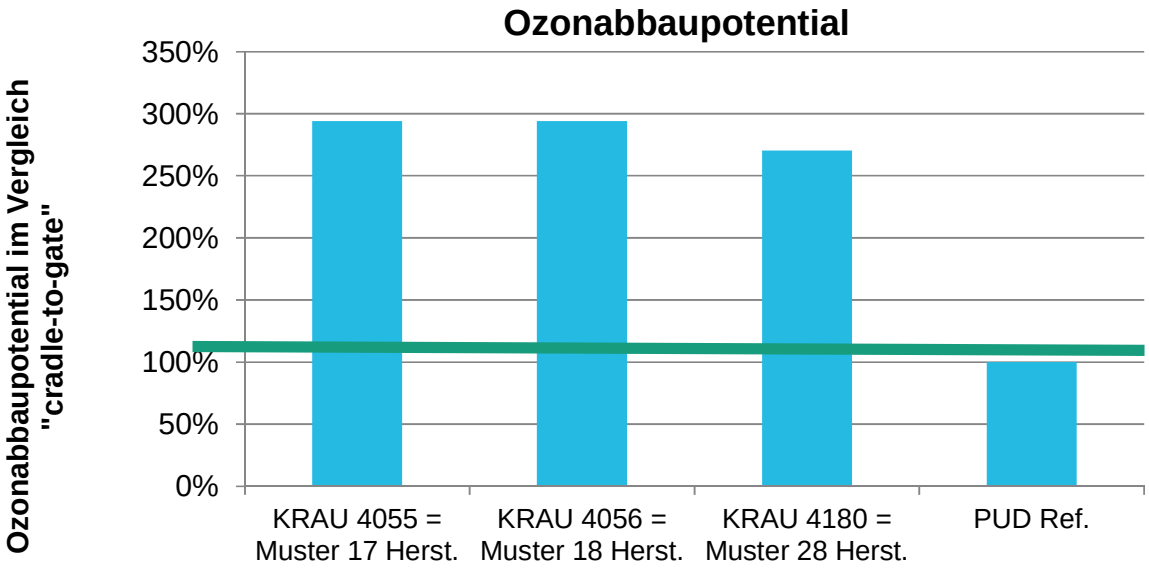
Unter Verwendung o.g. Herstellerangaben ergeben sich **Carbon Footprint-**Werte, die ca. 20 % unter den Werten liegen, die auf Basis der Literaturwerte berechnet wurden:



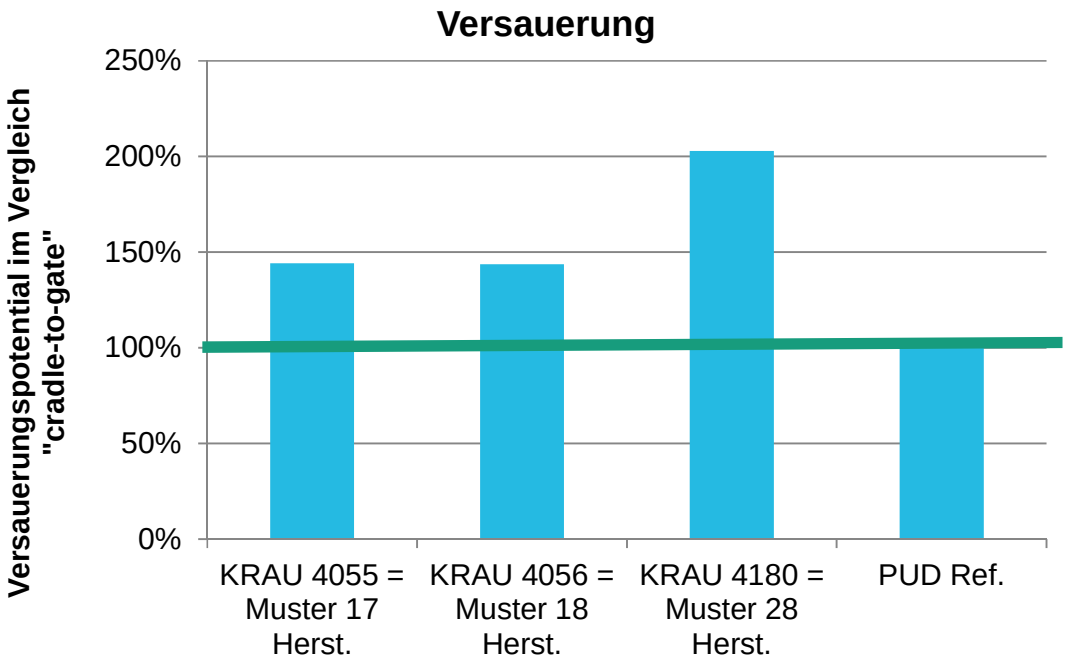
Bei der Auswertung zur Umweltwirkungskategorie **fotochemische Ozonbildungspotenzial (Sommersmog)** wurde bei den bernsteinsäurebasierten PUDs ein vergleichbares Niveau wie das fossile Pendant berechnet. Das sebazinsäurebasierte Muster 28 zeigt ein leicht erhöhtes fotochemische Ozonbildungspotenzial, welches durch die Sebazinsäure bedingt ist. Neben der Sebazinsäure tragen insbesondere das Butandiol und der Einsatz von Isocyanaten zum fotochemische Ozonbildungspotenzial bei:



Das **Ozonabbaupotenzial** der biobasierten PUDs liegt dagegen mehr als doppelt so hoch wie bei der fossilen Referenz. Treiber sind die Herstellung von Kettenverlängerer und Isocyanate, die in etwas größeren Mengen in den biobasierten Rezepturen eingesetzt werden. Insgesamt ist die Menge an ozonabbauenden Substanzen aber auf einem sehr geringen Niveau von ca. $1 * 10^{-8}$ kg CFC11-Äq und sollte daher nicht überinterpretiert werden.



Das **Versauerungspotenzial** der biobasierten PUDs ist ebenfalls erhöht gegenüber dem fossilen Pendant. Treiber sind die biobasierten Stoffe Sebazinsäure, Bio-Butandiol und Bernsteinsäure. Grund sind versauernde Emissionen beim Anbau der Biomasse, die beispielsweise durch den Einsatz von landwirtschaftlichen Maschinen entstehen. Die Versauerung von Böden ist aber oftmals ein lokales Problem, so dass eine regionalspezifische Analyse eine sinnvolle Ergänzung wäre. Insgesamt ist die Versauerungsproblematik, auch durch den verbreiteten Einsatz von Technologien zur Rauchgasreinigung in der Industrie, heutzutage kein akutes Problem mehr.



Weitere Analysen konnten aufgrund mangelnder Daten nicht durchgeführt werden. Tendenziell ergeben sich für biobasierte Chemikalien weitere Vorteile im Hinblick auf den Einsatz fossiler Rohstoffe und Nachteile in der Kategorie Eutrophierung, die oftmals stark durch den Einsatz von Düngern beeinflusst ist. Zudem wird für den Anbau von Biomasse Agrarfläche benötigt, die bei fossilen Chemikalien nicht benötigt wird.

Die Aggregation verschiedener Umweltwirkungen zu einem Single-Indikator ist prinzipiell durch Normierung und Gewichtung der Ergebnisse möglich. Eine solche Gewichtung basiert aber immer auf einer Wertevorstellung und ist somit subjektiv. Aufgrund der Subjektivität und einer abnehmenden Transparenz der Informationen raten die Ökobilanznormen ISO 14040/44 daher von einer Aggregation und der alleinigen Ausweisung eines Single-Indikators ab.

Diskussion der LCA-Ergebnisse

Vollständigkeit der Daten, Datenqualität und Konsistenz

Die für die die Bewertung des Carbon Footprints und des biobasierten C-Gehalts relevanten Informationen und Daten lagen vor; ergebnisrelevante Lücken sind nach Einschätzung der Autoren nicht vorhanden. Für die Untersuchung weiterer Wirkungskategorien lagen die Sachbilanzdaten nur unvollständig vor. Insbesondere Sachbilanzdaten (wie z. B. die Menge einzelner Treibhausgase) zur Bernsteinsäure lagen nicht vor, sondern ausschließlich Daten zur Wirkungsabschätzungsindikatoren die bereits aufaggregiert sind, wie beispielsweise kg CO_2-Äq.. Da die angewendeten Wirkungsabschätzungsmethoden sich unterscheiden, ergeben sich hier Unsicherheiten. Die Anwendung von Wirkungsabschätzungsmethoden wurden aber einheitlich bei allen untersuchten Mustern angewendet, so dass eine Vergleichbarkeit im Rahmen dieser Studie gegeben ist.

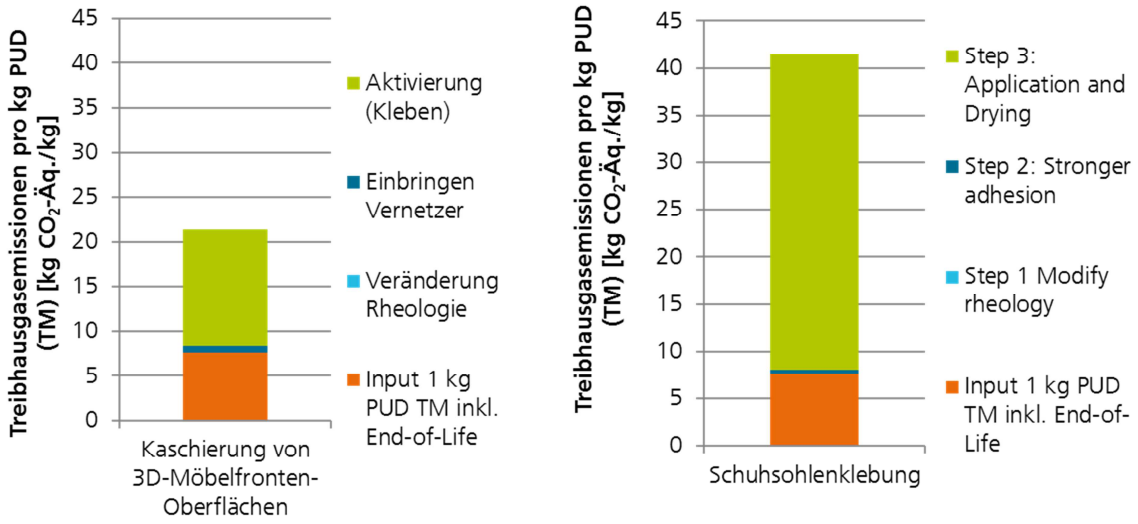
Für unterschiedliche Fragestellungen wurden drei verschiedenen Systemgrenzen betrachtet:
Bilanzgrenze 1 »cradle-to-gate« (Standard Covestro)
Bilanzgrenze 2 »cradle-to-gate« mit End-of-Life
Bilanzgrenze 3 »cradle-to-grave«

Die erste Bilanzgrenze adressiert die Umweltwirkung der PUD bis zum Werkstor und ist relevant für die Kennzeichnung des Produkts. Die zweite Bilanzierung ergänzt die Treibhausgasemissionen in der End-of-Life-Phase des Produkts. Hierzu wurde vereinfacht eine vollständige thermische Entsorgung angenommen. Die dritte Bilanzgrenze adressiert die Frage, wie bedeutsam die Reduktion von Treibhausgasemissionen durch den Einsatz von biobasierten PUD im Hinblick auf die lebenszyklusweiten Emissionen unter Berücksichtigung verschiedener Anwendungen ist.

Bewertung der Ergebnisse

Die Analyse des Treibhausgasreduzierungspotenzial durch die Substitution fossilbasierter PUD durch biobasierte hat gezeigt, dass die Treibhausgasemissionen um mehr als 25 % gesenkt werden können. Gleiches gilt, wenn die End-of-Life-Phase mitberücksichtigt wird. Für alle entwickelten Rezepturen konnte gezeigt werden, dass mehr als 50 % des C durch biobasierten C ersetzt werden können. Insbesondere die sebazinsäurebasierten Rezepturen haben einen biobasierten C-Anteil von ca. 90 %.

Die Einordnung der Emissionen der Klebstoffherstellung und deren Anwendung in den Bereichen Kaschierung von 3D-Möbelfronten-Oberflächen und Schuhsohlenklebung hat gezeigt, dass die Anwendung der Klebstoffe einen Großteil der lebenszyklusweiten Treibhausgasemissionen ausmacht. Da der Aktivierungs- und Trocknungsprozess in der Kaschierung von 3D-Möbelfronten-Oberflächen effizienter umgesetzt wird als in der Schuhsohlenklebung, ist der Einfluss der biobasierten PUD auf die lebenszyklusweiten Treibhausgasemissionen („cradle-to-grave“) bei der Kaschierung von 3D-Möbelfronten-Oberflächen größer, wie die Gegenüberstellung zeigt:



Limitationen der Ergebnisse

Die Ergebnisse der untersuchten PUD-Rezepturen sowie deren Anwendungen sind nach Auffassung der Auftragnehmer innerhalb der definierten Randbedingungen belastbar. Für den Fall, dass von den Annahmen abgewichen wird, sollten die folgenden Einschränkungen berücksichtigt werden.

Einschränkungen hinsichtlich zukünftiger Entwicklungen:

Die Aussagen der vorliegenden Ökobilanz beziehen sich auf den Entwicklungsstand im Jahr 2017. Sowohl die Produktion biobasierter Chemikalien als auch die Konversion der biobasierten Chemikalien zu biobasierten PUD als auch die Effizienz der Applikationsprozesse bei den Verarbeitern können in der Zukunft noch weiter optimiert werden. Zudem ist davon auszugehen, dass die Umweltwirkungen der Ölgewinnung in Zukunft durch eine zunehmende Verknappung konventioneller Ölquellen tendenziell zunehmen werden. Solche zukünftigen Entwicklungen sind in den Analysen nicht berücksichtigt.

Einschränkungen durch die Wahl der Bewertungsmethode:

Die in der vorliegenden Studie angewandte Indikatorenauswahl erfolgte hinsichtlich der Relevanz für biobasierte Produkte. Zudem wurden weitestgehend die empfohlenen Wirkungsabschätzungsmethoden des European Commission Joint Research Centre (JRC) ausgewählt, welche bereits durch das JRC hinsichtlich ihrer Eignung untersucht wurden [JRC-2010]. Die Anwendung anderer Bewertungsmethoden könnte ggf. zu einer anderen Einschätzung des Systemvergleichs führen.

Einschränkungen hinsichtlich der länderspezifischen Gültigkeit der Ergebnisse:

Die Ergebnisse dieser Studie gelten für die Situation in Deutschland. Dies betrifft insbesondere den bilanzierten Strommix in der Herstellung der PUD. Da die Rohstoffe oftmals aus anderen Ländern importiert werden und auch die Schuhsohlenverklebung in Korea und anderen asiatischen Staaten durchgeführt wird, wurden weitere geografische Rahmenbedingungen berücksichtigt. Die Anwendung der Aussagen auf abweichende geographische Rahmenbedingungen ist nicht möglich.

Einschränkungen hinsichtlich der verwendeten Daten:

Die in den vorstehenden Kapiteln dargestellten Ergebnisse gelten unter Verwendung der verwendeten Primärdaten und Datensätze (Hintergrunddaten), wie jeweils angegeben. Die Verwendung abweichender Datensätze kann zu abweichenden Ergebnissen führen. Gerade die Wahl von anderen Daten zur Produktion biobasierter Säuren (Bernsteinsäure, Sebazinsäure) kann zu deutlichen Änderungen führen.

Fazit und Empfehlungen

Die Arbeiten im Projekt »Thermoaktivierbare Bio-Klebstoffe« haben gezeigt, dass semikristalline Polyesterbausteine aus biobasierten Rohstoffen hergestellt und zur Synthese von stabilen PUD mit einem Feststoffgehalt von 40 % – 50 % verwendet werden können. Der Einsatz der biobasierten PUD in bestehende Klebstoffanwendungen und deren Füge- bzw. Verarbeitungsprozesse ist technisch möglich. Neben den guten Klebeigenschaften zeigen die biobasierten PUD zudem Vorteile im Hinblick auf den Klimaschutz. Der biobasierte C-Anteil der biobasierten PUD liegt weit über 50 % und die Formulierung der biobasierten PUD ermöglicht eine Verringerung der Treibhausgasemissionen um mehr als 25 % gegenüber der fossilen PUD. Die synthetisierten biobasierten PUD sind für die anvisierten Zielanwendungen wie Sohlenklebung bei der Schuhfertigung, die Kaschierung von Automobil-Innenraumelementen oder die Kaschierung von 3D-Möbelfronten-Oberflächen mit Dekorfolien geeignet und können dort fossilbasierte PUD ersetzen.

Die Analyse weiterer Umweltkategorien hat gezeigt, dass ggf. Trade-Offs in den Kategorien Ozonabbaupotenzial und Versauerung auftreten können. Auch wenn die ozonabbaurelevanten Emissionen sich auf einem sehr geringen Niveau befinden könnten diese weiter gesenkt werden, indem die Menge an Kettenverlängerer verringert wird oder ein anderer Typ Kettenverlängerer eingesetzt wird. Die versauernden Emissionen resultieren insbesondere aus dem Anbau von Biomasse und lassen sich kaum verringern. Auch diese sind aus Sicht der Autoren als nicht besonders relevant anzusehen.

Zudem konnte gezeigt werden, dass die Anwendung der thermoaktivierbaren Klebstoffe einen großen Einfluss auf die lebenszyklusweiten Treibhausgasemissionen hat. Sowohl technische Optimierungen der Energiebereitstellung als auch das Reduzieren von Wärmeverlusten durch eine optimierte Steuerung der Aktivierungs- und Trocknungsprozesse insbesondere bei der Schuhklebung können zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen beitragen. Auch könnten niedrigere Aktivierungstemperaturen, die ggf. bei biobasierten PUD erreicht werden können, einen energetischen Vorteil gegenüber fossil-basierten PUD bieten.

2. Verwertung

Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass es technisch möglich sein wird bio-basierte PUDs als Near-Drop-in Lösungen für Klebstoffformulierungen für die Zielanwendungen einzusetzen. Für den Holz- und Möbelbereich sowie den Automobilsektor ist die Umsetzungswahrscheinlichkeit höher, da die Performance der im Projekt hergestellten biobasierten PU-Klebstoffe näher am Marktstandard ist als in der Schuhanwendung.

Covestro plant nach Projektabschluss biobasierte PU-Dispersionen aktiv im Markt vorzustellen. Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten solcher Produkte werden wesentlich durch Kosten-/Nutzen-Überlegungen bestimmt werden, d.h. wie groß wird der Preisunterschied zu etablierten, fossil-basierten PU-Dispersionen sowie die technische Leistungsfähigkeit i. Vgl. zu den etablierten Produkten sein.

Seitens Jowat und Henkel hängen die Erfolgsaussichten stark von den Liefermöglichkeiten und Konditionen seitens Covestro ab. Es wurde eine Lernkurve durchlaufen, an deren Ende die grundsätzliche technische Machbarkeit aber als gegeben anzusehen ist.

Ein sehr wichtiges Kriterium für eine kommerzielle Vermarktung der entwickelten biobasierten PU-Dispersionen und Klebstoffe ist der Preis. Dieser wird im Wesentlichen durch die Rohstoffkosten der biobasierten Rohstoffe wie Bernsteinsäure, Sebazinsäure, Butandiol und Propandiol bestimmt. Zurzeit liegen die Einkaufspreise dieser Rohstoffe noch deutlich über den der petrochemischen Pendants, bei Sebazinsäure sogar sehr deutlich darüber. Das macht eine erfolgreiche Vermarktung zum jetzigen Zeitpunkt schwierig und wenig wahrscheinlich. Es darf allerdings erwartet werden, dass sich mittelfristig die Rohstoffpreisniveaus von PU-Rohstoffen aus biobasierter und petrochemischer Herstellung angleichen werden.

Kundenseitig ist zu erwarten, dass die biobasierten Dispersionen neben dem Attribut „biobasiert“ noch weitere positive Eigenschaften mitbringen sollten. Es haben nach Projektende weitere Treffen der Partner stattgefunden und die Partner sind grundsätzlich willens, eine kommerzielle Umsetzung anzustreben. Die Möglichkeiten dafür müssen insbesondere auch mit anderen Partnern aus der Wertschöpfungskette, die näher am Konsumenten sind, evaluiert werden.

3. Erkenntnisse von Dritten

Mit Ausnahme von Patentanmeldungen sind im Laufe des Projekts keine Ergebnisse von dritter Seite bekannt geworden, die relevant für die Bearbeitung / Erreichung der technischen und ökologischen (Carbon Footprint) Projektziele sind. Die patentrechtliche Situation wird weiter oben im Ergebnisteil beschrieben und bewertet.

4. Veröffentlichungen

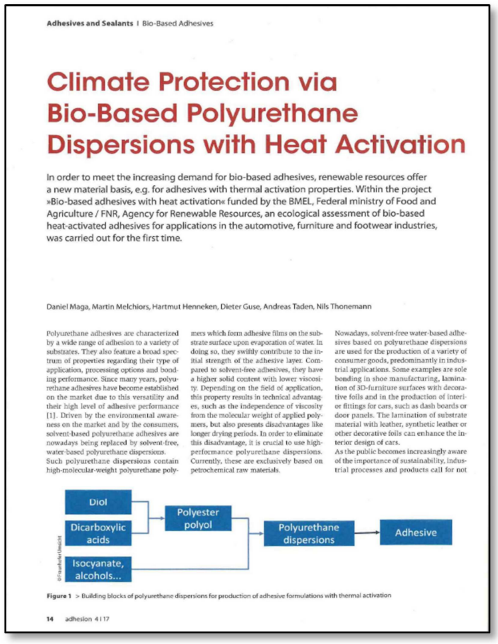
AP 5: Kommunikationsmaßnahmen

Im Rahmen der Projektlaufzeit wurden Projektergebnisse und Teilergebnisse auf mehreren Konferenzen und Tagungen vorgestellt:

- CLIB Forum Neue biobasierte Rohstoffe für Beschichtungen und Klebstoffe, Düsseldorf, Dez. 2015
- CLIB International Conference 2016, Düsseldorf, Jan. 2016
- DECHEMA / 16. Kolloquium: Gemeinsame Forschung in der Klebtechnik, Köln, März 2016
- 5. Netzwerktreffen Kooperationsnetzwerk BioPlastik, Martinsried, April 2016
- FEICA 2016 European Adhesive & Sealant Conference and EXPO, Wien, Sept. 2016
- IN Adhesives Symposium on Adhesives, München, Feb. 2017
- 9th Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstocks for the Chemical Industry, Karlsruhe, März 2017
- Hannover Messe 2017 (Stand der FNR), April 2017
- Statusworkshop nachwachsende Rohstoffe, Potsdam-Golm, Mai 2017
- AFTPVA* Annual Meeting, Paris, Nov. 2017
  (*: Association Française des Techniciens des Peintures, des Vernis et des Adhésifs)
- 18. Münchner Wissenschaftstage, November 2017

Darüberhinaus wurden 2 Publikationen in klebstoffrelevanten Fachzeitschriften veröffentlicht:

- Klimaschutz durch biobasierte Klebstoffe, Adhäsion Kleben und Dichten, 61, 9/2017, 16.
- Climate protection via bio-based polyurethane dispersions with heat activation, Adhesives & Sealants, 14, 4/2017, 14.



Literaturverzeichnis

Adom, F.; Dunn, Jennifer B.; Han, J.; Sather N. (2014): Life-Cycle Fossil Energy Consumption and Greenhouse Gas Emission of Bioderived Chemicals and Their Conventional Counterparts. In: *Environmental Science & Technology. DOI:* 10.1021/es503766e.

Alipa (2014): Aliphatic Isocyanates for Polyurethane Products ALIPA. Online verfügbar unter http://www.alipa.org/uploads/ALIPA%20Eco-Profile%20%20Aliph%20Isocy%202014-12.pdf.

Borgel, F.; Diefenbacher, A. D.; Heck, L. E.; Krause, A. D.; Sirch, T.; Tebben, G. D. (2006): Verfahren zur Herstellung von 1,6-Hexandiol A process for preparing 1,6-hexanediol: Google Patents. Online verfügbar unter http://www.google.com/patents/DE102004054047A1?cl=en.

Cok, Benjamin; Tsiropoulos, Ioannis; Roes, Alexander L.; Patel, Martin K. (2014): Succinic acid production derived from carbohydrates: An energy and greenhouse gas assessment of a platform chemical toward a bio-based economy. In: *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 8 (1), S. 16–29. DOI: 10.1002/bbb.1427.

DIN EN ISO 14040, November 2009: Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework (ISO 14040:2006).

Helling, Richard K.; Russell, David A. (2009): Use of life cycle assessment to characterize the environmental impacts of polyol production options. In: *Green Chem.* 11 (3), S. 380. DOI: 10.1039/b815833a.

JRC (2010): ILCD Handbook: Recommendations for Life Cycle Impact Assessment in the European context. European Commission Joint Research Centre Institute for Environment and Sustainability.

Lee, Kun-Mo; Lee, Sang-Yong; Hur, Tak (2004): Life cycle inventory analysis for electricity in Korea. In: *Energy* 29 (1), S. 87–101. DOI: 10.1016/j.energy.2003.08.007.

Myhre, G.; Shindell, D. (2013): Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: T. Stocker, et al. eds. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Hg. v. Cambridge, United Kingdom and New York, USA: Cambridge University Press.

Rettenmaier, Nils; Detzel, Andreas; Keller, Heiko; Kauertz, Benedikt; Gärtner, Sven; Reinhardt, Joachim (2014): Ökologische Innovationspolitik – Mehr Ressourceneffizienz und Klimaschutz durch nachhaltige stoffliche Nutzungen von Biomasse. Anlage: Lebenszyklusanalysen für ausgewählte bio-basierte Produkte Langfassung des AP 4-Berichts. Hg. v. Umweltbundesamt. IFEU- Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH. Dessau-Roßlau.

Thinkstep (2013a): Adipic acid; via cyclohexane. Online verfügbar unter http://gabi-documentation-2014.gabi-software.com/xml-data/processes/f7914637-a1f5-4a84-ba6e-699e96f63e4e.xml.

Thinkstep (2013d): Hexamethylene diisocyanate (HMDI) by-product HCl; from hexamethylenediamine (HDI) by phosgenation; single producer, at plant; (en). Online verfügbar unter http://gabi-documentation-2014.gabi-software.com/xml-data/processes/b7a14dea-9241-425e-ac0c-39c9f569d740.xml.

Thinkstep (2015a): DE: Butanediol; from ethyne, H_2 from steam cracker; production mix, at plant; (en). Online verfügbar unter http://gabi-documentation-2016.gabi-software.com/xml-data/processes/b0e2989c-f9e2-434a-8092-082297e5981b.xml, zuletzt geprüft am 17.02.2016.

Thinkstep (2015b): DE: Butanediol; from ethyne, H_2 from steamreforming natural gas; production mix, at plant; (en). Online verfügbar unter http://gabi-documentation-2016.gabi-software.com/xml-data/processes/0eb56435-48f7-4f8c-b29d-dc8be469ce45.xml, zuletzt geprüft am 17.02.2016.

Vasishtha, A. K.; Trivedi, R. K.; Das, G. (1990): Sebacic acid and 2-octanol from castor oil. Journal of the American Oil Chemists' Society. In: *J Am Oil Chem Soc* 67 (5), S. 333–337. DOI: 10.1007/BF02539685.

Wernet, Gregor; Papadokonstantakis, Stavros; Hellweg, Stefanie; Hungerbühler, Konrad (2009): Bridging data gaps in environmental assessments. Modeling impacts of fine and basic chemical production. In: *Green Chem.* 11 (11), S. 1826. DOI: 10.1039/b905558d.

ANHANG

(Nur bei gemeinsamem Schlussbericht von Verbundvorhaben erforderlich)

- kurze Darstellung der Arbeiten und Ergebnisse der Teilvorhaben des Verbundes
- ggf. auf ausführlichere Darstellung im gemeinsamen Teil des Abschlussberichts verweisen

Teilvorhaben 1:
Entwicklung neuer Polyesterpolyole und Polyurethandispersionen, FKZ 22018212,
Covestro Deutschland AG

Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Im vorliegenden Projekt „Thermoaktivierbare Bio-Klebstoffe (ThermoBiK)“ sollten aus biobasierten Dicarbonsäuren und Diolen kristallisierende Polyesterpolyole und daraus hergestellte Polyurethandispersionen zum Einsatz in wässrigen PU-Klebstoffen hergestellt werden. Zu diesem Zweck mussten sowohl die technische Machbarkeit als auch die wirtschaftliche und ökologische Darstellbarkeit systematisch geprüft werden. Im Hinblick auf die Chancen einer zeitnahen Markteinführung solcher Klebstoffe sollten dabei für die Synthese biobasierten Rohstoffe eingesetzt werden, die bereits heute in industriellen Mengen und zu konkurrenzfähigen Preisen verfügbar sind oder von denen dies in naher Zukunft erwartet werden kann.

Ziel des vorliegenden Projekts war die Entwicklung stabiler, wässriger PU-Dispersionen auf Basis biobasierter Diole und Dicarbonsäure, die bei ihrem Einsatz in den Zielanwendungen Automobil (Interior), Möbel und Schuh mindestens gleichwertige Klebeigenschaften aufweisen wie die herkömmlichen petrochemisch basierten Alternativen des Stands der Technik. Insbesondere sollten diese PU-Dispersionen

- eine Kristallisation zeigen, die Voraussetzung für die benötigte Thermoaktivierbarkeit ist, so dass die Anfangsfestigkeit den Klebstoffanforderungen entspricht
- stabil in einem pH- Bereich von 6.0- 8.0 sein
- eine Thermoaktivierklebung im Bereich von ca. 50-75 ℃ ermöglichen
- über einen Zeitraum von mind. 4 Wochen bei 30 Grad hydrolysebeständig sein
- mindestens 50% biobasierten Anteil (auf Festharz) enthalten bei signifikant, d.h. mindestens 25% reduziertem Carbon Footprint

Grundlage zur ökologischen Bewertung bietet das Life Cycle Assessment für die aussichtsreichsten Diol- und Dicarbonsäurekandidaten und der daraus hergestellten Polyester und PU-Dispersionen.

Bearbeitete Arbeitspakete

Durch Covestro wurden im Projekt folgenden Arbeitspakete bearbeitet:

AP 1 : Projektbegleitende Beobachtung der Patentsituation und des Angebots kommerziell verfügbarer biobasierter Rohstoffe

AP 2.1: Entwicklung neuer Polyesterpolyole auf Basis verfügbarer biobasierter Rohstoffe

AP 2.2: Entwicklung von PUDs auf Basis ausgewählter Polyesterpolyole aus AP 2.1

AP 3 : Upscaling der optimalen Rezepturen

AP 5 : Kommunikationsmaßnahmen

Durch den im Auftrag von Covestro im Teilvorhaben FKZ 22018212 operierenden Partner Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-und Energietechnik UMSICHT wurde bearbeitet:

AP 4: Nachhaltigkeitsbetrachtung (Life Cycle Assessment).

Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

AP 1: Auf Basis der im ersten Berichtszeitraum durchgeführten Patentrecherchen wurde die Patentsituation kontinuierlich weiter beobachtet und die Patentrecherche aktualisiert. Covestro betrachtet dabei Patente und Patentanmeldungen betreffend die Rohstoffseite (Polyurethandispersionen (PUDs), Polyurethane und diesen zugrundeliegende Polyester auf Basis nachwachsender Rohstoffe). Als vermutlich wichtigstes und für die Zielprodukte des Projekts relevantes Patent ist die WO 2006/115226 der Fa. Mitsubishi Chemical Corporation anzusehen, die 2010 als europ. Patent EP1882712B1 erteilt wurde, und sich derzeit im Beschwerdeverfahren befindet. Zwei weitere, als relevant erachtete Patente der BASF (EP3016989 und WO2016071245) befinden sich im Prüfungsverfahren und werden beobachtet.

Als Fazit lässt sich zum gegenwärtigen Zeitpunkt festhalten, dass keine Schutzrechte identifiziert werden konnten, die dem Vorhaben grundsätzlich entgegenstehen.

AP 2.1: Im Rahmen des Projektes wurden eine Reihe von teilkristallinen Polyesterpolyolen auf Basis Biobernsteinsäure und Sebazinsäure hergestellt und charakterisiert. Es konnte herausgearbeitet werden dass die Rohstoffqualität der eingesetzten biobasierten Rohstoffe verglichen mit entsprechenden petrochemisch hergestellten Rohstoffen deutlich mehr schwankt , und einen kritischen Parameter für die Synthese der daraus hergestellten PU-Dispersionen darstellt. Die besten Ergebnisse für die Zielanwendungen wurden mit dem Polyester GHG-PL-9 auf Basis Biobernsteinsäure erzielt; dieser Polyester bewährte sich auch bei der Entwicklung und Optimierung der Polyurethandispersionen und bildete die Rohstoffbasis der PUDs bzw. der Klebstoffe mit der am besten bewerteten Performance.
Parallel werden weiterhin Polyester auf Basis Sebazinsäure bearbeitet. Insbesondere Mischpolyester auf Basis Sebazinsäure / Bernsteinsäure zeigen ein interessantes und vom Verhältnis Sebazinsäure : Bernsteinsäure abhängendes Schmelz- und Kris-

tallisationsverhalten. Sie wurden als Baustein in entsprechenden PU-Dispersionen eingesetzt.

AP 2.2: Auf Basis der Biobernsteinsäurebasierten Polyesterpolyole wurden PU-Dispersionen (PUDs) synthetisiert und charakterisiert. Die PUDs haben Feststoffgehalte im Bereich 40 – 50 % und gute kolloidale Stabilität. PUDs auf Basis GHG-PL-9 zeigen einen breiten Schmelzbereich und verzögerte Kristallisation. Aus dem Pool dieser Muster zeigten die PUDs KRAU 4055 und KRAU 4056 gute anwendungstechnische Ergebnisse, und wurden daher mit verschiedenen Polyesterchargen reproduziert. Eine orientierende Prüfung dieser Muster nach Aktivierung bei 90℃ bei Covestro (Screening; ersetzt nicht die anwendungsnahe klebtechnische Ausprüfung durch Jowat und Henkel) zeigt bei allen Mustern Klebwerte im Bereich der petrochemisch basierten Referenz-Dispersionen. Die Variation des Molekulargewichts der PUDs erlaubt es die Eigenschaften in diesem Bereich gezielt zu verschieben.

PUDs auf Basis verschiedener Sebazinsäure/Bernsteinsäure-Mischpolyester wurden ebenfalls hergestellt und charakterisiert. Der Feststoffgehalt dieser PUDs beträgt ~ 40 % bei guter Dispersionsstabilität; die resultierenden Filme zeigen durchaus interessante und attraktive thermische Eigenschaften, eine zügige Kristallisation und einen vergleichsweise engen Erweichungsbereich bei der TMA-Messung.

AP 3: Der Polyester GHG PL-9 wurde mehrmals im 5 kg- und 50 kg Maßstab reproduziert. Im weiteren Projektverlauf erfolgte dann ein Upscale dieses Polyesters in den Produktionsmaßstab sowie eine Produktregistrierung. Eine Erstproduktion im 5 to-Maßstab konnte erfolgreich durchgeführt werden, die dabei erhaltene Polyesterqualität erwies sich sowohl hinsichtlich den Kenndaten (konstante OH-Zahl, niedrige Säurezahl), der kalorischen Phasenstruktur (DSC), als auch der Reaktivität während der PUD-Synthese als ausgezeichnet und erreichte ein mit den petrochemisch basierten Standard-Polyestern vergleichbares Niveau. Mit der großtechnisch hergestellten Polyestercharge wurden dann die Feinoptimierung der PUDs sowie deren Upscale-Versuche im Kleintechnikumsmaßstab durchgeführt.

Polyester auf Basis Sebazinsäure wurden nicht in den Produktionsmaßstab übertragen, weil die auf Sebazinsäurepolyestern basierenden PU-Dispersionen in den anwendungstechnischen Ausprüfungen nicht die Performance der PU-Dispersionen auf Basis der Bernsteinsäure -Polyester erreichten. Zudem ist der Rohstoff Sebazinsäure nach derzeitigem Stand im Vergleich zur Biobernsteinsäure sowohl deutlich teurer als auch nur eingeschränkt verfügbar.

AP 4: Die Analyse des Treibhausgasreduzierungspotenzial durch die Substitution fossil-basierter PUD durch biobasierte hat gezeigt, dass die Treibhausgasemissionen um mehr als 25 % gesenkt werden können. Gleiches gilt, wenn die End-of-Life-Phase mitberücksichtigt wird. Für alle entwickelten PU-Dispersionen konnte gezeigt werden, dass mehr als 50 % des C durch biobasiertes C ersetzt werden können. Insbesondere die sebazinsäurebasierten PU-Dispersionen haben einen biobasierten C-Anteil von ca. 90 %.

Die Einordnung der Emissionen der Klebstoffherstellung und deren Anwendung in den Bereichen Kaschierung von 3D-Möbelfronten-Oberflächen und Schuhsohlenklebung hat gezeigt, dass die Anwendung der Klebstoffe einen Großteil der lebenszyklusweiten Treibhausgasemissionen ausmacht. Da der Aktivierungs- und Trocknungsprozess in der Kaschierung von 3D-Möbelfronten-Oberflächen effizienter umgesetzt wird als in der Schuhsohlenklebung, ist der Einfluss der biobasierten PUD auf die lebenszyklusweiten Treibhausgasemissionen („cradle-to-grave“) bei der Kaschierung von 3D-Möbelfronten-Oberflächen größer.

AP 5: Im Rahmen der Projektlaufzeit wurden Projektergebnisse und Teilergebnisse auf mehreren Konferenzen und Tagungen vorgestellt. Darüberhinaus wurden 2 Publikationen in klebstoffrelevanten Fachzeitschriften veröffentlicht:

- Klimaschutz durch biobasierte Klebstoffe, Adhäsion Kleben und Dichten, 61, 9/2017, 16.
- Climate protection via bio-based polyurethane dispersions with heat activation, Adhesives & Sealants, 14, 4/2017, 14.

Teilvorhaben 2:
Anwendungstechnische Untersuchungen mit Schwerpunkt auf den Schuhbereich; FKZ 22032112; Henkel AG & Co. KGaA

Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Umfangreiche Prüfung und Weiterentwicklung der biobasierten, thermoaktivierbaren PUDs für die Zielanwendung Schuhklebstoffe, insbesondere zur Verklebung der Sohle („Cementing“).

Bearbeitete Arbeitspakete

Neben rein anwendungstechnischer Tests und Formulierungsarbeiten (Additivierung / Dispersionsstabilität / Viskositätseinstellung / Auftragungsvermögen / Trocknungsverhalten / Wärmeaktivierung (bei z.T. stark unterschiedlichen Bedingungen) / Tack (Haftklebrigkeit) / Klebetests (unterschiedliche Zeiten und Aushärtebedingungen) / Wärmestand / etc…) wurden physikochemische Untersuchungsmethoden herangezogen (DSC / Rheologie) und z.T. spezifisch für die Bearbeitung des Teilvorhabens neu entwickelt. Ein weiterer Aspekt betraf die LCA-Analyse, für die grundlegende Kenndaten (Prozessdauer, Temperaturen, Stromverbrauch, etc…) ermittelt wurden. Darüber hinaus wurde die Patentsituation evaluiert und laufend überwacht.

Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

Die biobasierten, thermoaktivierbaren PUDs sind grundlegend zur Anwendung Schuhsohlenverklebung geeignet und stellen eine funktionierende Alternative zu den herkömmlichen fossilen PUDs dar.

Dabei ist generell ist eine Verbesserung individueller Klebeeigenschaften wünschenswert, welche weit über eine einfache Spezifikation hinausgehen. Dazu zählen insbesondere technisch nur schwer quantifizierbare Attribute, wie z.B. die Haftklebrigkeit nach Wärmeaktivierung - insbesondere deren Veränderung über die ersten 15 Minuten. Ohne die guten Basiseigenschaften zu kompromittieren sind dazu wie bei jedem komplexen Klebstoffsystem weitere ausführliche Optimierungen notwendig.

Teilvorhaben 3:
Anwendungstechnische Untersuchungen für Einsatzbereiche in der Möbelindustrie und Automobilindustrie; FKZ 22032212; Jowat SE

Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Umfangreiche Prüfung und Weiterentwicklung der biobasierten, thermoaktivierbaren PUDs für die Zielanwendungen in der Möbel- und Automobilindustrie.

Bearbeitete Arbeitspakete

Durch Jowat wurden im Projekt folgenden Arbeitspakete bearbeitet:

AP 1: Projektbegleitende Beobachtung der Patentsituation

AP 2.3: Neue Klebstoffformulierungen auf Basis ausgewählter PUDs aus AP 2.2

AP 3: Upscaling der optimalen Rezepturen

AP 4: Mitarbeit im Bereich Ökobilanzierung der PUD für Kaschierung von 3D-Möbelfronten (AP im Unterauftrag von Covestro vom Partner Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-und Energietechnik (UMSICHT) bearbeitet)

AP 5: Kommunikationsmaßnahmen

Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

Es wurden zahlreiche verschiedene PUD Muster von Covestro erhalten und für die Zielanwendungen Möbel- und Automobilkaschierung ausgeprüft. Diese PUD zeigten teilweise sehr unterschiedliche Eigenschaftsprofile. Einige dieser biobasierten, thermoaktivierbaren PUDs sind grundlegend zur Anwendung in der Möbel- und Automobilindustrie geeignet und stellen eine prinzipiell funktionierende Alternative zu den herkömmlichen fossilen PUDs dar, die das Potential haben durch geeignete Formulierung in den Zielanwendungen die konventionellen petrochemischen Systeme zu ersetzen.

Im Möbelbereich konnten zwei 2K-Klebstoffformulierungen auch bei einem Kunden im realen Anwendungsfall getestet werden. Der Versuch erfolgte im Vergleich zu kommerziellen (petrochemisch basierten) Mustern der Fa. Jowat. Beim Klebstoffauftrag und bei der weiteren Verarbeitung waren keine grundsätzlichen Unterschiede zum Referenzklebstoff ersichtlich. Die Anfangsfestigkeit der biobasierten Muster war ausreichend. Nach erfolgter Vernetzung wurden aber die konkreten Kundenanforderungen bzgl. Wärmestandfestigkeit noch nicht ganz erfüllt.

Im Automobilbereich konnten keine externe Versuche beim Kunden durchgeführt, dafür aber mit 2 Formulierungen im hauseigenen Technikum auf einer Vakuumtiefziehanlage Armablagen des Audi A4 mit einer PVC-Schaumfolie kaschiert werden. Mit den beiden biobasierten Dispersionen wurden im Vergleich zu den reinen Referenzdispersionen vergleichbare Anfangsfestigkeiten erhalten und die Bestimmung der Endfestigkeiten nach 24h zeigte immer Materialbruch in der Dekorfolie. Damit

erfüllen diese beiden Dispersionen die Grundvoraussetzungen, um auch als Formulierungsbestandteil für Klebstoffe im Automobilbereich eingesetzt zu werden.

Im Rahmen der Projektlaufzeit wurden Projektergebnisse und Teilergebnisse auf mehreren Konferenzen/Tagungen und Messen vorgestellt.

Aktive Beteiligung Jowat (Vortragende oder Standbetreuung):

- Clib International Conference 2016, Düsseldorf, Jan. 2016
- 5. Netzwerktreffen Kooperationsnetzwerk BioPlastik, Martinsried, April 2016
- IN Adhesives Symposium on Adhesives, München, Feb. 2017
- Hannover Messe 2017 (Stand der FNR), April 2017
- 18. Münchner Wissenschaftstage, November 2017

Begleitung durch Jowat (Teilnahme an der Veranstaltung, Vortrag durch Projektpartner)

- Statusworkshop nachwachsende Rohstoffe, Potsdam-Golm, Mai 2017
- 9th Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstocks for the Chemical Industry, Karlsruhe, März 2017
- DECHEMA / 16. Kolloquium: Gemeinsame Forschung in der Klebtechnik, Köln, März 2016

Jowat war zudem an den 2 gemeinsamen Publikationen der Projektpartner beteiligt:

- Klimaschutz durch biobasierte Klebstoffe, Adhäsion Kleben und Dichten, 61, 9/2017, 16.
- Climate protection via bio-based polyurethane dispersions with heat activation, Adhesives & Sealants, 14, 4/2017, 14.