

Texte 27/2003

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 298 95 308
UBA-FB 000452

Untersuchung und Ermittlung emissionsarmer Klebstoffe und Bodenbeläge

Dr. Olaf Wilke
Dr. Oliver Jann
Dipl.-Ing. (FH) Doris Brödner

Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung (BAM)

Kurzfassung

Da sich der Mitteleuropäer zum überwiegenden Teil seines Lebens in Innenräumen aufhält, kommt der Qualität der Luft, die er dort atmet, besondere Bedeutung zu.

Die "Konzeption der Bundesregierung zur Verbesserung der Luftqualität in Innenräumen" beschreibt eine Vielzahl ungelöster Problemfelder und mögliche Abhilfemaßnahmen. Der Beseitigung bzw. Minimierung von Emissionsquellen, die zu einer Verunreinigung der Innenraumluft beitragen, wird dabei aus Vorsorgegründen oberste Priorität eingeräumt.

Zur Umsetzung dieser Konzeption ist es notwendig, Erkenntnisse über den Beitrag einzelner Emissionsquellen, insbesondere der in Innenräumen zur Anwendung kommenden Produkte, zu gewinnen, um gezielt eine Reduzierung der Emission aus diesen Quellen und damit eine Verbesserung der Innenraumluftqualität herbeizuführen. Dies kann nur über die Bestimmung des Emissionsverhaltens der in Innenräumen eingesetzten Produkte unter standardisierten Messbedingungen erfolgen.

Hinzuweisen ist auch auf das Aktionsprogramm Umwelt und Gesundheit (APUG). Dieses gemeinsame Programm des Gesundheitsministeriums und des Umweltmini-

steriums dient dem Ziel, eine Handlungsbasis aufzustellen, auf welcher der Gesundheitszustand der Bürger in bestimmten Bereichen, wie z.B. dem Umgang mit Verbraucherprodukten, sichergestellt wird.

Ansätze zur Ermittlung und Begrenzung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen aus Materialien wurden in den letzten Jahren entwickelt. So sind im Bereich der Möbel, Möbellacke und beschichteten Holzwerkstoffe, die ebenfalls zu den großflächigen Innenraummaterialien gehören, Methoden entwickelt und Emissionsdaten ermittelt worden. Diese Ergebnisse haben erstmals zu einem Umweltzeichen (Blauer Engel) geführt, das die umfassende Ermittlung und Begrenzung des Emissionsverhaltens als wesentlichen Bestandteil beinhaltet (RAL UZ 38 – Emissionsarme Produkte aus Holz und Holzwerkstoffen). Neben den Umweltzeichen-Aktivitäten sind für verschiedene Produkte Vorgehensweisen zur Ermittlung und Kennzeichnung des Emissionsverhaltens entwickelt worden. Zu nennen sind hier RAL-RG 430 für emissionsarme Möbel, EMICODE für emissionsarme Verlegewerkstoffe von der GEV (Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe), das GuT-Signet für Teppiche von der Gemeinschaft umweltfreundlicher Teppichboden sowie Initiativen zur Begrenzung von Emissionen aus Tapeten und Wandfarben (Dispersionsfarben). Für den Bereich der Emissionen aus Bauprodukten ist auch auf die Arbeit des AgBB (Ausschuss für die gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten, siehe Abschnitt 2.2) zu verweisen, sowie auf den Sachverständigenausschuss (SVA) „Gesundheit und Umweltschutz“ des DIBt (Deutsches Institut für Bautechnik).

Für eine umfassende Bewertung des Emissionsverhaltens sind Kenntnisse der zeitlichen Konzentrationsverläufe (Abklingkurven) über einen längeren Zeitraum unverzichtbar, da nur so eine Abschätzung des Langzeit-Emissionsverhaltens möglich ist.

Ziel der Arbeiten war die Untersuchung und Ermittlung emissionsarmer Klebstoffe und Bodenbeläge, um Einblick in den Stand der Technik zu bekommen. Mittels verschiedener Emissionsmesskammern und Emissionsmesszellen wurden unterschiedliche Materialien bzw. Materialkombinationen auf ihr Emissionsverhalten bzw. ihre Emissionscharakteristik über einen Zeitraum von 28 Tagen unter Standardbedingungen ($T = 23\text{ °C}$, r.F. = 50 %, $q = n/L = 1,25\text{ m/h}$, $v = 0,1 - 0,3\text{ m/s}$) untersucht.

Im vorliegenden Bericht wurden 11 Fußbodenbelagskleber, eine Grundierung, eine Spachtelmasse, 14 Teppiche, 5 PVC-Beläge, drei Linoleum-Beläge, ein Kautschukbelag und ein Polyolefinbelag über einen Zeitraum von mindestens 28 Tagen mittels Prüfkammer- bzw. Prü fzellenmessungen auf ihr Emissionsverhalten untersucht. Außerdem wurden die Emissionen aus 7 Materialkombinationen ermittelt. Dazu gehörten drei Komplettaufbauten aus Estrich, Grundierung, Spachtelmasse und Kleber mit den Belägen Teppich, PVC und Linoleum sowie 4 Verbundsysteme. Dies waren: Verbundsystem Estrich/Grundierung/Spachtelmasse/Kleber, Verbundsystem Glasplatte/Kleber/Teppich, Verbundsystem Glasplatte/Kleber/PVC und das Verbundsystem Estrich/Kleber.

Einige wesentliche Ergebnisse sind in den Beispielen ab Seite K3 dargestellt.

Ergänzende Untersuchungen wurden durchgeführt zur Vergleichbarkeit der Emissionsmessungen in unterschiedlichen Prüfkammern (Volumen 1 m³ und 0,02 m³) bzw. Messzellen (Volumen 1 l und 0,035 l [FLEC]).

Hierbei wurde eine gute Vergleichbarkeit festgestellt, wobei definierte Randbedingungen festgelegt waren (flächenspezifische Luftdurchflussrate $q = 1,25 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$; Klima: 23°C, 50 % relative Luftfeuchte; Schmalflächen-/Rückseitenversiegelung).

Des weiteren wurden Versuche durchgeführt, um die Auswirkungen unterschiedlicher Probenherstellung (Trägermaterial, Auftragsmenge, Auftragsart) auf die Emissionen aus den Fußbodenklebern abschätzen zu können.

Beim Einsatz von Estrich oder Spachtelmasse als Trägermaterial für die Kleber wurden beim untersuchten Systemaufbau geringere Emissionen gemessen als bei Versuchen mit Glasplatten als Trägermaterial. Bei unterschiedlicher Auftragsmenge/Schichtstärke ergeben sich auch unterschiedliche Emissionsraten (auch nach Normierung), wogegen verschiedene Auftragsarten (Rakel oder Zahnschachtel) bei gleicher Auftragsmenge (300 g/m³) vergleichbare Emissionen ergaben.

Als Screening-Methode zum schnellen Überblick über das mögliche Emissionspotential wurde die Direkt-Thermodesorption an 42 Fußbodenklebern eingesetzt.

Ein Vergleich der in Prüfkammern nach 24 Stunden gemessenen Emissionen mit den Werten der Direkt-Thermodesorption ergab gute Übereinstimmungen. Eine Aussage

über das Langzeit-Emissionsverhalten von Klebern ist aber weder mit dem 24-Stunden Kammer-/Zellenwert, noch mit der direkten Thermodesorption möglich.

Beispiel Kleber 1

Abbildung K1 zeigt den Verlauf der TVOC-Konzentration, d.h. die Summe aus den 13 nachgewiesenen Substanzen im Retentionsbereich zwischen n-Hexan und n-Hexadekan, die eine Konzentration von $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aufwiesen. Abbildung K2 zeigt den Konzentrationsverlauf des TSVOC-Wertes (Summe der Substanzen mit einem Siedepunkt größer als der von n-Hexadekan) im Vergleich zum TVOC-Wert. Während der TVOC-Wert im Verlauf von 28 Tagen ein Abklingen zeigt, bleibt der TSVOC-Wert über den Prüfzeitraum konstant. Nach 28 Tagen ist der TSVOC-Wert größer als der TVOC-Wert. Abbildung K3 zeigt die Konzentrationsverläufe für 3 Hauptsubstanzen, die eine unterschiedliche Flüchtigkeit aufweisen. α -Pinen (Siedepunkt 156°C) mit der anfangs höchsten Konzentration klingt bis zum 14. Tag von $295 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ab, Phenoxyethanol (Siedepunkt 245°C) zeigt eine langsamere Abnahme der Konzentration und Methylpalmitat (Hexadekansäuremethylester, Siedepunkt 417°C) ist über den gesamten Prüfzeitraum mit einer fast konstanten Konzentration zu finden. Tabelle K1 zeigt alle emittierenden Substanzen ($>1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) aus Kleber 1 mit ihren Konzentrationen.

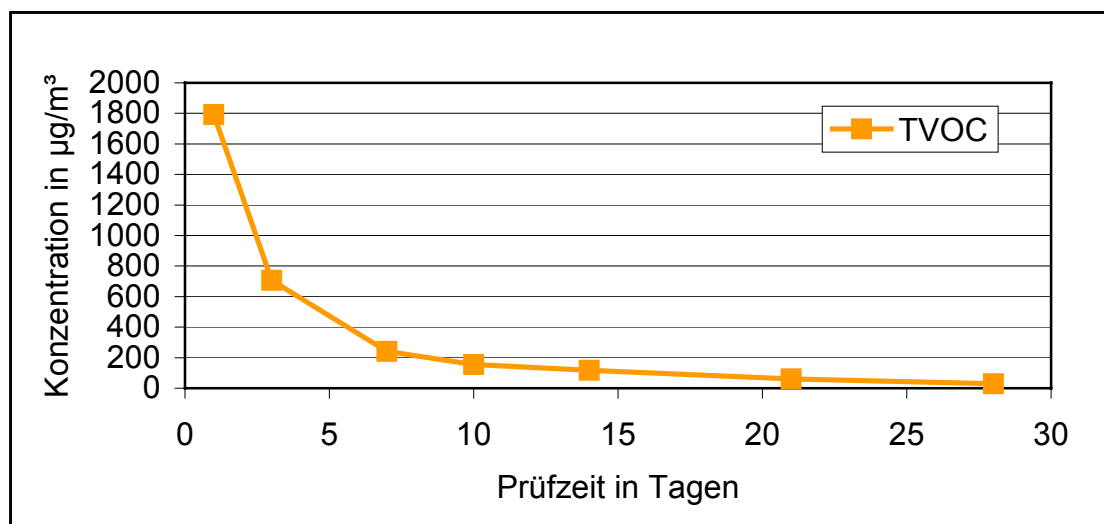


Abbildung K1: Verlauf der TVOC-Konzentration für Kleber 1

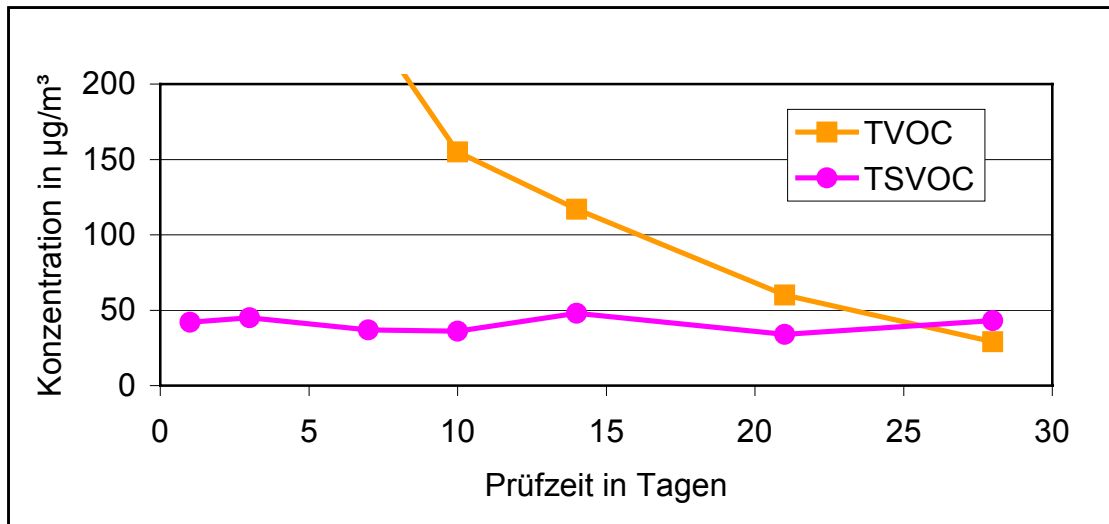


Abbildung K2: Verlauf der TSVOC-Konzentration im Vergleich zur TVOC-Konzentration für Kleber 1

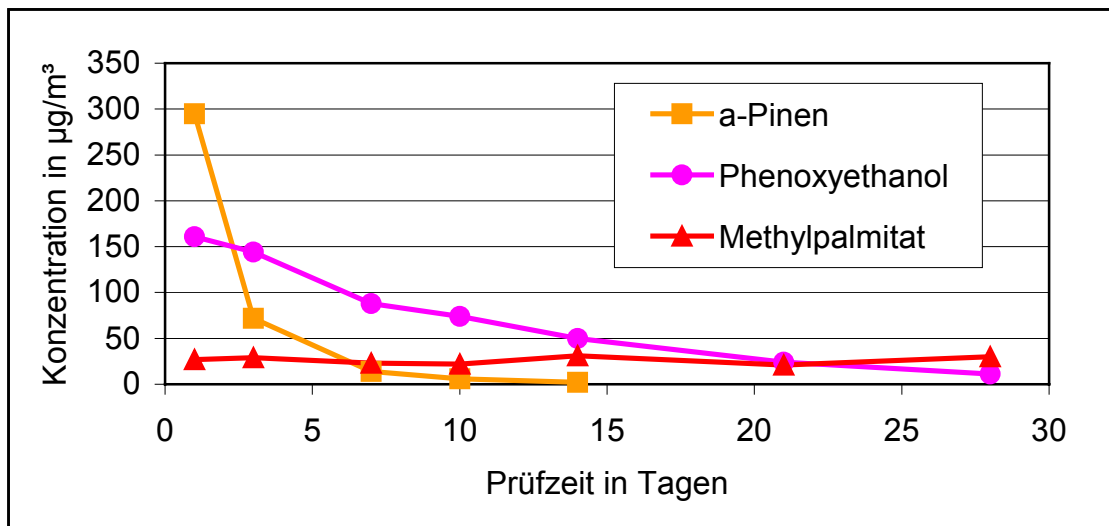


Abbildung K3: Konzentrationsverlauf für 3 Hauptkomponenten aus Kleber 1

Tabelle K1: Konzentrationen der Einzelsubstanzen für Kleber 1

Kleber 1	24h	3.Tag	7.Tag	10.Tag	14.Tag	21.Tag	28.Tag
	Konzentration in µg/m³						
Essigsäure	301	120	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Ethylenglykol	493	77	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
α-Pinen	295	72	14	6	2	< BG	< BG
β-Pinen	63	17	4	2	< BG	< BG	< BG
2-Ethylhexanol	26	7	2	< BG	< BG	< BG	< BG
Terpineol	159	73	23	2	7	2	< BG
Phenoxyethanol	161	144	88	74	50	24	11
Terpen	46	34	18	2	7	3	1
Sesquiterpen	65	34	14	9	5	2	1
Pentadekan	19	14	9	7	4	2	< BG

Caryophyllen	68	39	18	12	6	3	1
Decyloxiran	46	29	13	8	5	1	< BG
Methylaurat	51	46	39	34	30	22	14
TVOC	1792	706	241	155	117	60	29
Methylmyristat	15	16	15	14	16	13	13
Methylpalmitat	27	29	23	22	31	21	30
TSVOC	42	45	37	36	48	34	43

Beispiel Komplettaufbauten

Einige bereits einzeln vermessene Produkte wurden auch als Komplettaufbauten geprüft. Die Emissionen aus den Komplettaufbauten wurden durch Sorptionseffekte und durch unterschiedliche Durchlässigkeit der Bodenbeläge beeinflusst. Die Komplettaufbauten mit Linoleum und PVC emittierten die gleichen Substanzen mit vergleichbaren Emissionsraten wie die Bodenbeläge alleine. Dagegen wurden aus dem Teppich-Komplettaufbau auch Emissionen aus unteren Schichten gefunden.

Dabei konnte aus dem Teppich-Komplettaufbau eine Substanz nachgewiesen werden, welche bei den Untersuchungen der Einzelmaterialien nicht auftrat. Einige Substanzen wurden aus dem Teppich-Komplettaufbau in der Anfangsphase der Prüfung (24 h-Wert) in höheren Konzentrationen bestimmt als bei den Einzelmaterialien.

Schwerflüchtige Substanzen (SVOC), die aus dem Verbundsystemsystem Kleber/Spachtelmasse/Grundierung noch emittierten, wurden vermutlich durch den Teppich zurückgehalten. Auch nach über 200 Tagen waren sie nicht nachweisbar.

Die Emissionen aus allen drei Komplettaufbauten waren jeweils geringer als die Summe der Emissionen der Einzelmaterialien.

Tabelle K2 zeigt die Konzentrationen für die Substanzen aus dem Komplettaufbau Teppich (Grundierung, Spachtelmasse, Kleber 36, Teppich 1). Die Substanzen, die für den Teppich 1 allein nachgewiesen wurden (Cyclohexanol, VOCs, 4-Phenylcyclohexen), wurden hierbei mit fast gleichen Konzentrationen gefunden. Die anderen Substanzen stammen vom Kleber 36, wobei aus dem Komplettaufbau die schwerer flüchtigen VOCs α -Terpineol und Phenoxypropanol sowie die SVOC (nicht identifizierbar) des Klebers nicht gefunden wurden.

Tabelle K2: Substanzen aus dem Kompletttaufbau Teppich mit Konzentrationsangaben

Teppich 1	24h	10.Tag	28.Tag
Kompletttaufbau	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Aceton	73	56	88
Butanol	484	55	13
Dioxan	51	3	<BG
Butylether	44	3	1
α -Pinen	84	15	2
Butylacetat	29	2	<BG
Cyclohexanol	18	5	2
β -Pinen	26	6	1
VOCs (n>10)	126	34	12
2-Ethylhexanol	76	45	18
2-Ethylhexylacetat	4	3	1
4-Phenylcyclohexen	74	28	12
TVOC	1089	255	150
TSVOC	0	0	0

Abbildung K4 zeigt den Vergleich der flächenspezifischen Emissionsraten aus den Einzelmaterialien, dem Verbundsystem Kleber/Spachtelmasse/Grundierung und dem Komplettsystem mit Teppich als Balkendiagramm. Das Verbundsystem wies geringere Emissionen auf, als die Summe der Einzelmaterialien (Grundierung, Spachtelmasse, Kleber). Die Emissionen aus dem Kompletttaufbau (Teppich als Deckschicht) lagen noch einmal niedriger.

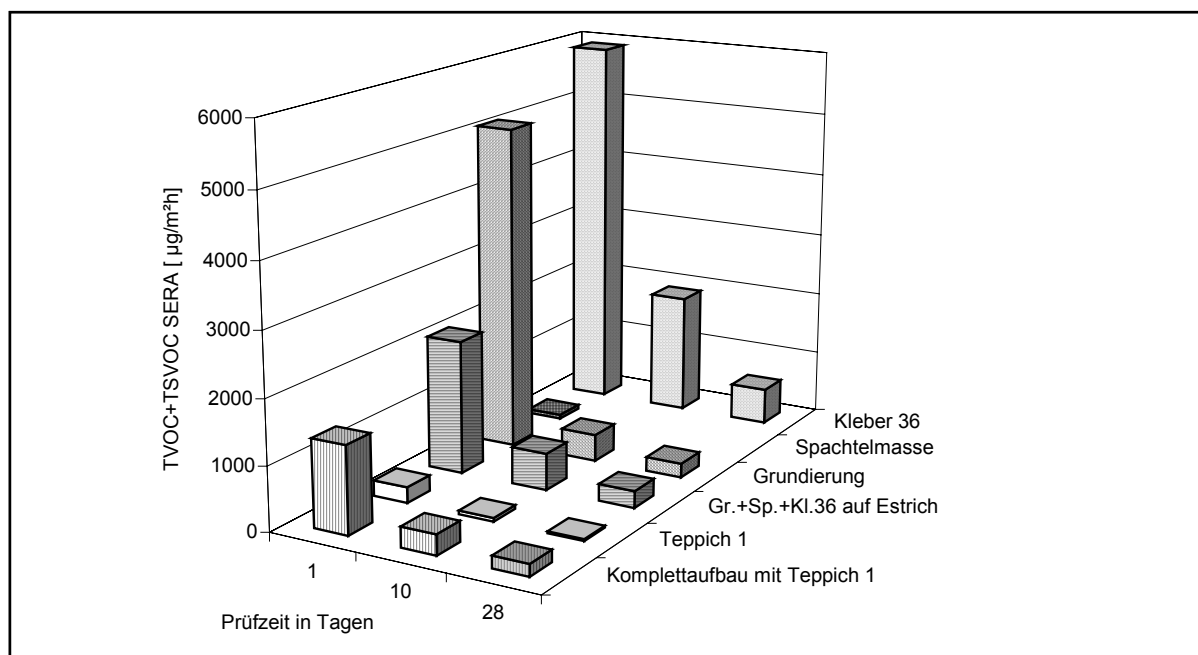


Abbildung K4: Vergleich der flächenspezifischen Emissionsraten aus Einzelmaterialien und dem Komplettaufbau mit Teppich 1

Beispiel Verbundsystem

Durch die Ergebnisse der Messungen an den Komplettsystemen stellte sich die Frage nach der grundsätzlichen Durchlässigkeit der elastischen Bodenbeläge. Im projektbegleitenden Expertenkreis wurde darauf hingewiesen, dass diese Bodenbeläge eine Durchlässigkeit gerade für polare Substanzen wie Glykolether zeigen müssten. Deshalb wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem Kleber 12, der Butyldiglykol und N-Methylpyrrolidon als Hauptemissionen aufwies, auf einer Glasplatte mit dem 2 mm dicken PVC-Belag 1 abgedeckt wurde. Mit Hilfe einer aufgesetzten BAM-Emissionszelle wurde über einen Zeitraum von mehr als 100 Tagen der Luftraum über dem PVC auf diese Substanzen untersucht. In Abbildung K5 sind die Konzentrationsverläufe dargestellt. Es zeigte sich, dass tatsächlich eine Permeation von Butyldiglykol und N-Methylpyrrolidon durch den PVC-Belag auftrat. Butyldiglykol konnte dabei nach 20 Tagen in der Zelle gemessen werden, N-Methylpyrrolidon wurde nach 62 Tagen nachgewiesen.

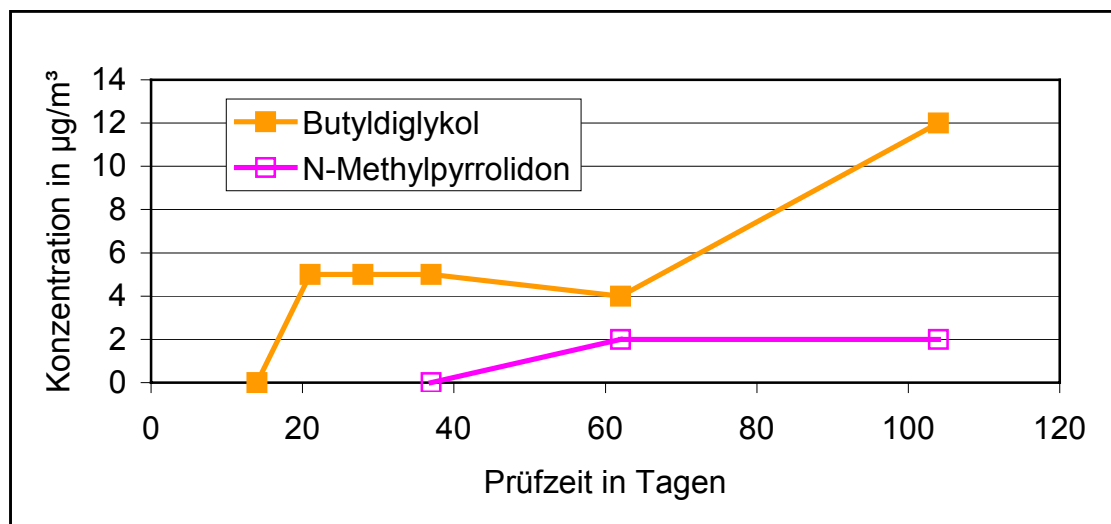


Abbildung K5: Permeation von Butyldiglykol und N-Methylpyrrolidon durch PVC

Beispiel Sekundäremissionen

Bei den Untersuchungen an den EC-1 Klebern konnten bei 2 Klebern Sekundäremissionen nachgewiesen werden. Hierbei handelte es sich um Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone und organische Säuren). Diese Substanzen wurden teilweise erst nach einer Prüfzeit von mehr als 28 Tagen gefunden. Im einzelnen nachgewiesen wurden: Aceton, Pentanal, Hexanal, 3-Heptanon, Heptanal, 2-Ethylhexanal, Oktanal, 2-Oktanon, Nonanal, 2-Octenal, Dekanal, 2-Nonenal, 3-Isopropylbenzaldehyd, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Hexansäure und Heptansäure. Dabei ist anzumerken, dass die Säuren zeitverzögert erst einige Wochen nach den entsprechenden Aldehyden auftraten. Auffällig war, dass von den Säuren die Heptansäure die höchsten Konzentrationen aufwies (Anstieg bis $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$, siehe Abbildung K6).

Die Substanzen haben teilweise eine sehr niedrige Geruchsschwelle, d.h. sie sind schon bei geringen Konzentrationen zu riechen, und könnten deshalb für unangenehme Gerüche, die in der Praxis meist Hauptgrund von Reklamationen sind, verantwortlich sein.

Abbildung K6 zeigt den Konzentrationsverlauf am Beispiel von Hexanal bzw. Heptanal und den entsprechenden Säuren Hexan- bzw. Heptansäure aus Kleber 4. Die Aldehyde traten dabei zuerst nach 46 Tagen auf, zeigten einen Konzentrationsanstieg über 30 Tage und danach einen Konzentrationsabfall. Die Hexansäure zeigte zeitversetzt einen ähnlichen Verlauf, bei der Heptansäure dagegen war vom ersten Auftreten nach 56 Tagen bis zum 154. Tag ein Konzentrationsanstieg zu beobachten.

Die Entstehung dieser Sekundäremissionen könnte mit einem Einsatz von Tallharzen bzw. Tallölen in den Klebern zusammenhängen. Darin können ungesättigte Fettsäuren wie Linolsäure und Ölsäure enthalten sein, von denen bekannt ist, dass sie durch Oxidation mit Luftsauerstoff zu einigen der genannten Substanzen umgesetzt werden.

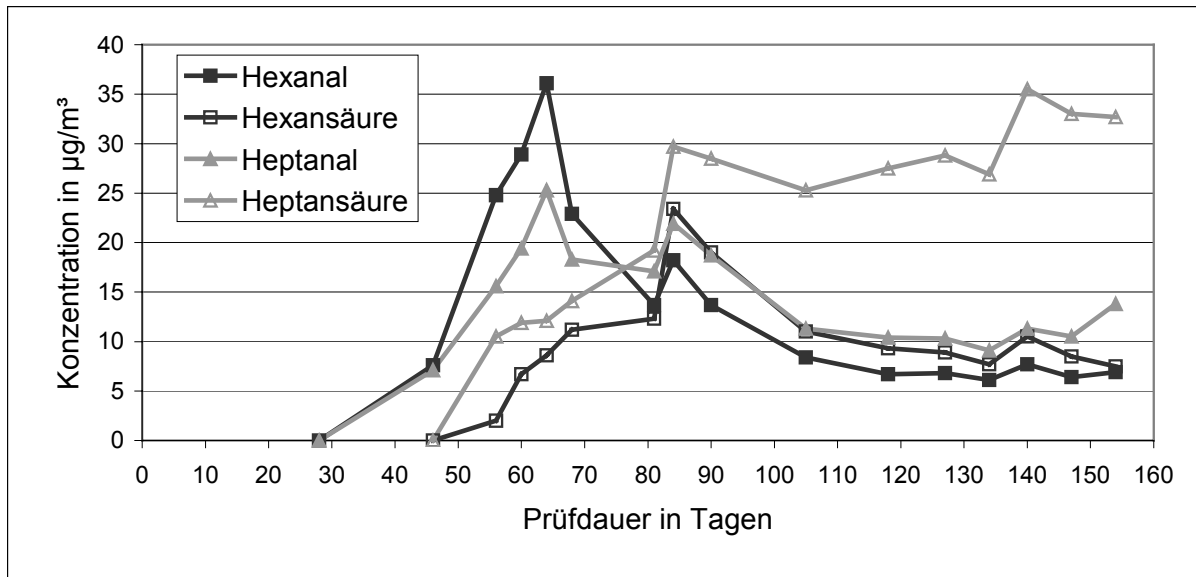


Abbildung K6: Konzentrationsverlauf ausgesuchter Aldehyde und Säuren, die als Sekundäremissionen auftraten, bei Kleber 4

Schlussbemerkung

Die Erkenntnisse aus den im Rahmen des Forschungsvorhabens durchgeführten Untersuchungen und Emissionsmessungen an Fußbodenklebstoffen, anderen Verlegewerkstoffen und Bodenbelägen sind in ein Prüfverfahren eingeflossen (siehe Anhang des Abschlussberichtes), welches die Basis für ein Umweltzeichen (Blauer Engel) "emissionsarme Verlegewerkstoffe" darstellen soll.

Abstract

Since human beings live a predominant part of their life indoors, special importance is given to the quality of the air that they must breathe.

The "Concept of the Federal German Government for the improvement of indoor air quality" [5] describes a large number of unresolved problems and possible remedial actions. On prevention grounds, the chief priority is to eliminate and/or minimise emission sources that increase impurity of air indoors.

Also to mention is the "Action-Program Environment and Health" (Aktionsprogramm Umwelt und Gesundheit, APUG). This program was initialized by the Ministry of Health and the Ministry of Environment and has the aim to establish a basis which insures the state of health for citizens when using consumer products.

In order to implement this concept it is necessary to gain information about the contribution to the overall emission of individual emission sources, in particular products commonly used in indoor applications. This will help achieve a reduction in emissions and an improvement to the indoor air quality. This can only be performed through identifying the emission behaviour of the products used in interiors under standardised test conditions.

Moves towards determining and limiting emissions of volatile organic compounds from materials have been developed in the last few years. Methods have been developed and emission dates determined for furniture, furniture varnishes and coated wood based materials associated with large-area interior materials. These results have for the first time led to an environmental label (blue angel) which includes the comprehensive determination and limit of the emission behaviour (RAL UZ 38 - Low-emission products of wood and wood based materials) as an essential component. In addition to the environmental label, methods were developed for the determination and characterisation of low-level emission for different products. Here RAL-RG 430 must be cited for low-emission furniture, the EMICODE for low-emission products for flooring installation from the Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe (Association for Emission-Controlled Products for Flooring Installation - GEV), and the GuT-Symbol for carpets from the Gemeinschaft umweltfreundlicher Teppichboden (Association of Environmentally Friendly Floor Carpets) (see section 2.2) as well as other initiatives directed towards limiting emissions from wallpaper and wall paints (emulsion paints).

Concerning the emissions from building products, the activity of the Ausschuss für die gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten (Committee for Health Evaluation of Building Products - AgBB) has to be referred to (see Section 2.2), as well as the 'Health and Environmental Protection' expert committee of the Deutsches Institut für Bautechnik (German Institute for Construction Technology - DIBt) in connection with the establishment of a materials database for building products.

For a comprehensive evaluation of emission behaviour, knowledge of the decay curves over a long period of time is indispensable since only through understanding this it is possible to make an estimate of the long-term emission behaviour.

The objective of the research was to investigate and measure low-emission adhesives and floor coverings to get an insight into the state of the art. By means of various emission test chambers and emission test cells, the emission behaviour of different materials and material systems have been examined with regard to their emission pattern over a period of 28 days under standard conditions ($T = 23\text{ °C}$, $RH = 50\%$, $q = n/L = 1.25\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, $v = 0.1 - 0.3\text{ m/s}$).

Emissions from a total of 13 different floor covering adhesives, a primer, a filler material, 14 carpets, 5 PVC coverings, 3 linoleum coverings, a rubber covering and a polyolefin covering) have been tested in the survey in test chamber and test cells investigations over a period of minimum 28 days. In addition, measurements on 7 flooring compositions have been performed. These were flooring compositions of screed, primer, filler material and adhesive with carpet, PVC and linoleum coverings plus 4 composite systems. The following composite systems have been tested: screed/primer/filler/adhesive, glass plate/adhesive/carpet, glass plate/adhesive/PVC and screed/adhesive.

Some main results are shown as examples on pages starting with A3.

Additional investigations have been performed to check the comparability of emission tests in 1-m^3 and 0.02-m^3 test chambers and 1-litre and 0.035-litre [FLEC] test cells.

The investigations have proved good comparability under clearly defined boundary conditions (area-specific air flow rate: $q = 1.25\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$; temperature: 23 °C , relative air humidity: 50% ; sealed narrow and reverse sides).

Further tests have been carried out to estimate the effect of different sample preparation methods (primary backing, amount applied and method of application) on the emissions from floor adhesives.

Using screed or filler material as a primary backing for the adhesive, the flooring structure tested exhibited less emission than in tests using glass plates as a primary backing. Various amounts applied, i.e. different layer thicknesses produced different rates of emission (even after standardisation), while the method of application (film applicator or notched trowel) yielded similar emissions for the same amount applied (300 g/m^2).

Direct thermal desorption was used on 42 floor adhesives as a screening method to provide a quick overview of the potential emission.

A comparison between the emissions measured in test chambers after 24 hours and the values of the direct thermodesorption showed good agreement. However, neither the 24-hour chamber or cell values, nor direct thermodesorption are suitable to forecast the long-term emission behaviour of adhesives.

Example Adhesive 1

Abbildung K1 shows the TVOC concentration vs time profile, i.e. the sum of 13 verified substances' concentration with a concentration of $> 1 \mu\text{g/m}^3$ in the retention range between n-hexane and n-hexadecane. Abbildung K2 shows the concentration vs time profile of the TSVOC value (sum of the concentration of the substances with a boiling point greater than that of n-hexadecane) compared with the TVOC value. While the TVOC value exhibits a decay over the period of 28 days, the TSVOC value remains constant over the test period. After 28 days the TSVOC value is greater than the TVOC value. Abbildung K3 illustrates the concentration vs time profiles for three main substances which show a different volatility. The concentration of α -pinene (boiling point 156°C) with the greatest initial value decreases by the 14th day from $295 \mu\text{g/m}^3$ to $2 \mu\text{g/m}^3$, phenoxyethanol (boiling point 245°C) shows a slower concentration decrease and methyl palmitate (hexadecane acid methyl ester, boiling point 417°C) exhibits an almost constant concentration over the entire test period.

Table A1 shows all emitted substances ($>1 \mu\text{g/m}^3$) from adhesive 1 and their concentrations.

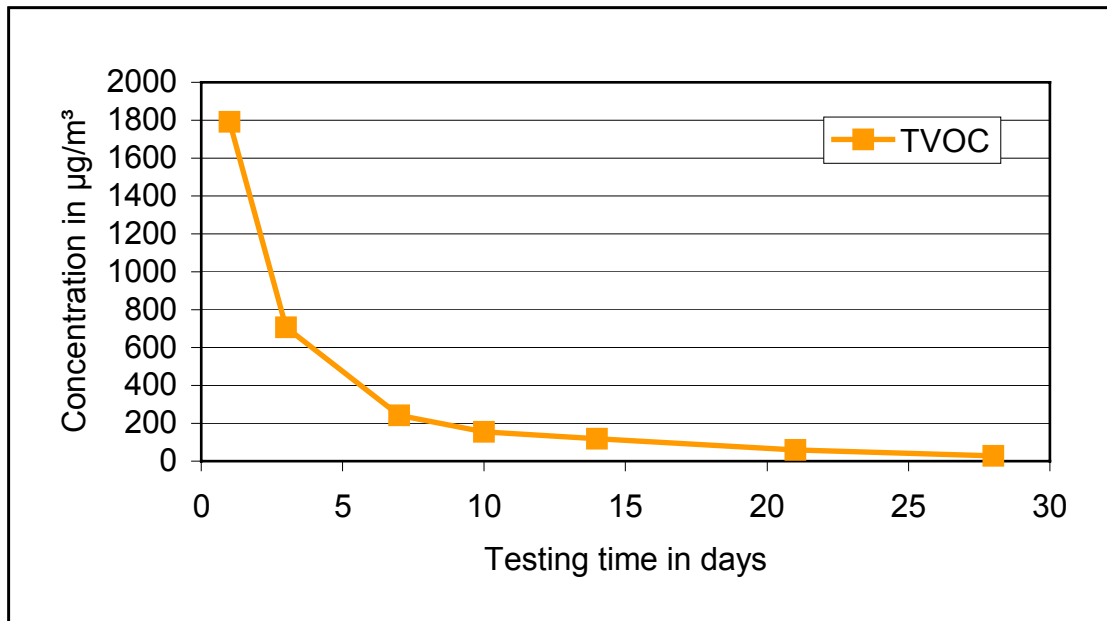


Figure A7: TVOC concentration vs time profile for adhesive 1

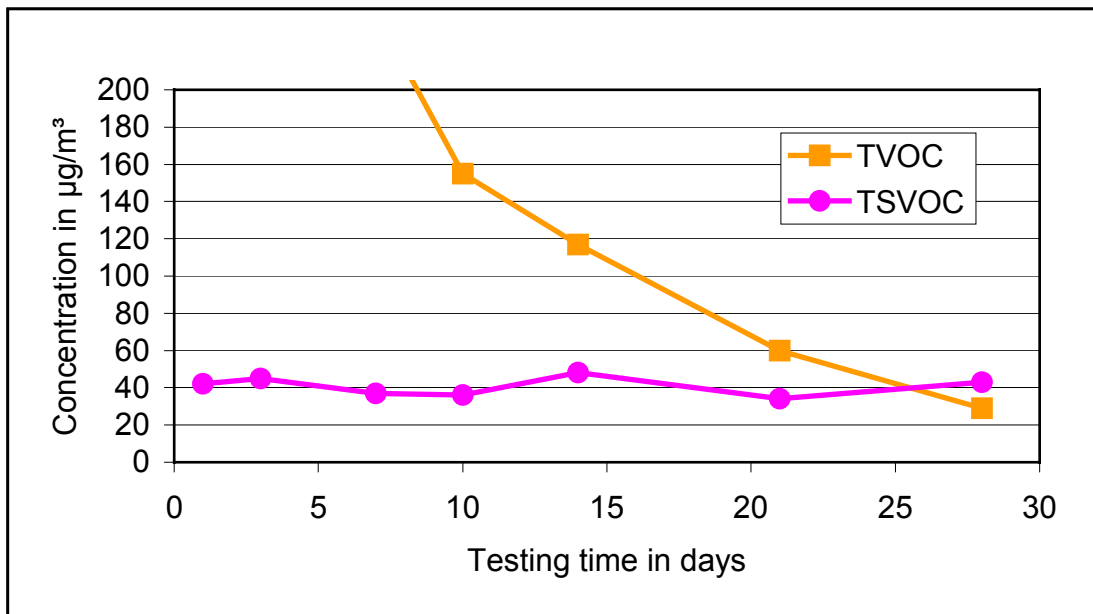


Figure A8: TSVOC concentration vs time profile compared with TVOC concentration vs time profile for adhesive 1

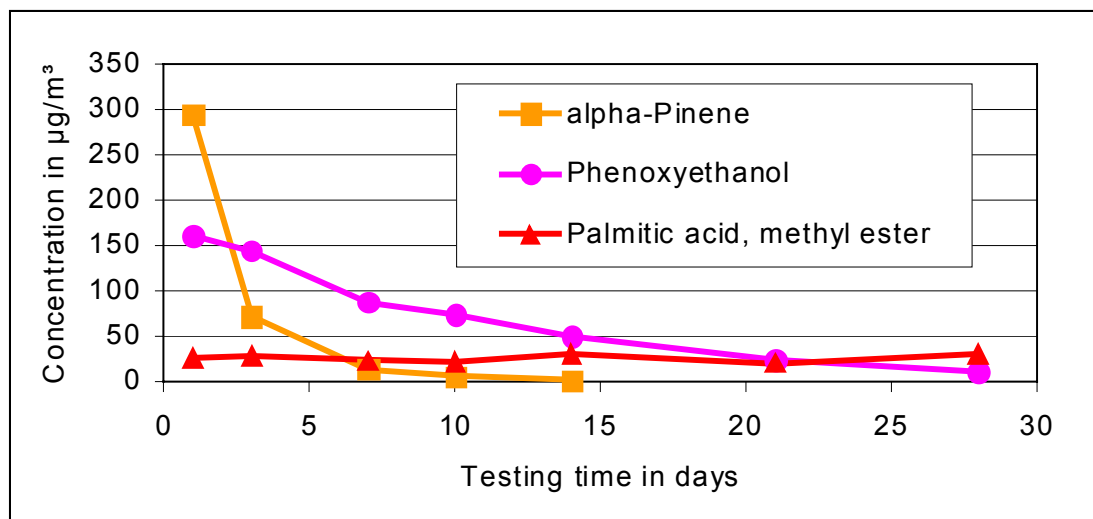


Figure A9: Concentration vs time profiles for three main components of adhesive 1

Table A3: Concentration of the substances for adhesive 1

Adhesive 1	24h	Day 3	Day 7	Day 10	Day 14	Day 21	Day 28
	Concentration in µg/m³						
Acetic acid	301	120	ND	ND	ND	ND	ND
Ethylene glycol	493	77	ND	ND	ND	ND	ND
α-Pinene	295	72	14	6	2	ND	ND
β-Pinene	63	17	4	2	ND	ND	ND
2-Ethylhexanol	26	7	2	ND	ND	ND	ND
Terpineol	159	73	23	2	7	2	ND
Phenoxyethanol	161	144	88	74	50	24	11
Terpene	46	34	18	2	7	3	1
Sesquiterpene	65	34	14	9	5	2	1
Pentadecane	19	14	9	7	4	2	ND
Caryophyllene	68	39	18	12	6	3	1
Decyl oxirane	46	29	13	8	5	1	ND
Methyl laurate	51	46	39	34	30	22	14
TVOC	1792	706	241	155	117	60	29
Methyl myristate	15	16	15	14	16	13	13
Methyl palmitate	27	29	23	22	31	21	30
TSVOC	42	45	37	36	48	34	43

ND: non detectable

Example Flooring Structure

Some products already measured separately were tested here as flooring structures. The emission from the complete structure was influenced by sorption effects and different permeabilities of the floor coverings. The flooring structure of linoleum and

PVC emitted the same substances showing comparable emission rates as the individual floor coverings themselves. On the other hand substituting carpet in the flooring structure produced emissions from the lower layers as well.

It is interesting to note that when carpet was tested in the flooring structure, it emitted a substance which did not occur in the tests on the individual materials. Certain substances were also present in higher concentrations in the initial phase of the tests (24-h value) on the flooring structure with carpet than in the single materials.

Semivolatile organic compounds (SVOC) emitted from the adhesive/filler/primer system were apparently retained by the carpet: they were not detectable even beyond 200 days. Emissions from the complete structures were smaller than the sum of the individual materials' emissions.

Table A2 shows the concentrations for the substances from the flooring structure (primer, filler, adhesive 36 and carpet 1). The substances that were verified for carpet 1 only (cyclohexanol, VOC, 4-phenyl cyclohexene), were found in almost the same concentrations. Other substances come from adhesive 36, but the less volatile VOCs, α -terpineol and phenoxy propanol, as well as the (non identifiable) SVOCs verified in the adhesive have not been found in the flooring structure

Table A4: Concentration of substances from flooring structure with carpet 1

Carpet 1	24 h	Day 10	Day 28
Flooring structure	Concentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Acetone	73	56	88
Butanol	484	55	13
Dioxan	51	3	ND
Butyl ether	44	3	1
α -Pinene	84	15	2
Butyl acetate	29	2	ND
Cyclohexanol	18	5	2
α -Pinene	26	6	1
VOCs (n>10)	126	34	12
2-Ethyl hexanol	76	45	18
2-Ethyl hexyl acetate	4	3	1
4-Phenyl cyclohexene	74	28	12
TVOC	1089	255	150
TSVOC	0	0	0

Abbildung K4 shows the comparison of the area specific emission rates from the individual materials, the adhesive/filler/primer composite and the flooring structure with carpet in the form of a bar graph. The composite exhibited smaller emissions, than the sum of the individual materials (primer, filler and adhesive). The emissions from the flooring structure with carpet as a covering layer were even lower.

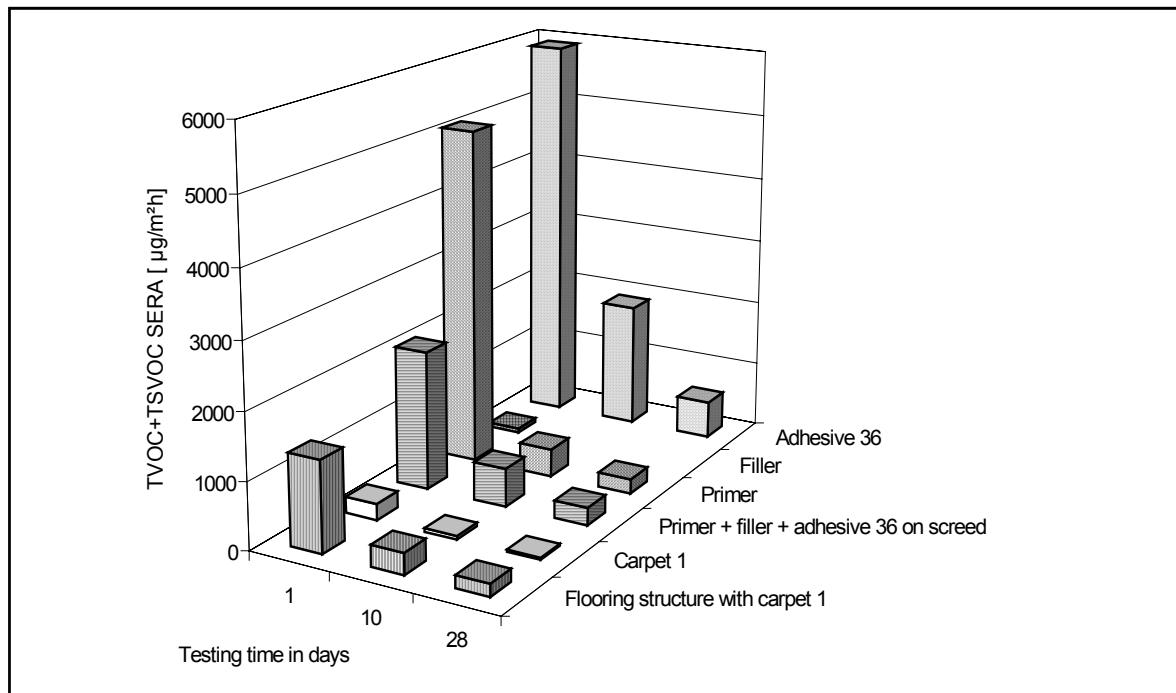


Figure A10: Comparison of the area specific emission rates from individual materials and the flooring structure with carpet 1

Example composite

Based on the measurement results from flooring structures, a question about the fundamental permeability of the elastic floor coverings emerged. Experts were of the opinion that these floor coverings were only going to show a permeability for polar substances such as glycol ether. Therefore a test has been carried out in which adhesive 12 emitting butyl diglycol and N-methyl pyrrolidone as the main emission was placed on a glass plate and covered with a 2 mm thick PVC covering. With the aid of a BAM emission test cell the atmosphere over the PVC was tested on these substances over a period of more than 100 days. Abbildung K5 illustrates the concentration profiles. It has been found that butyl diglycol and N-methyl pyrrolidone in fact can

permeate through the PVC covering: butyl diglycol was measured in the cell after 20 days, N-methyl pyrrolidone was first found after 62 days.

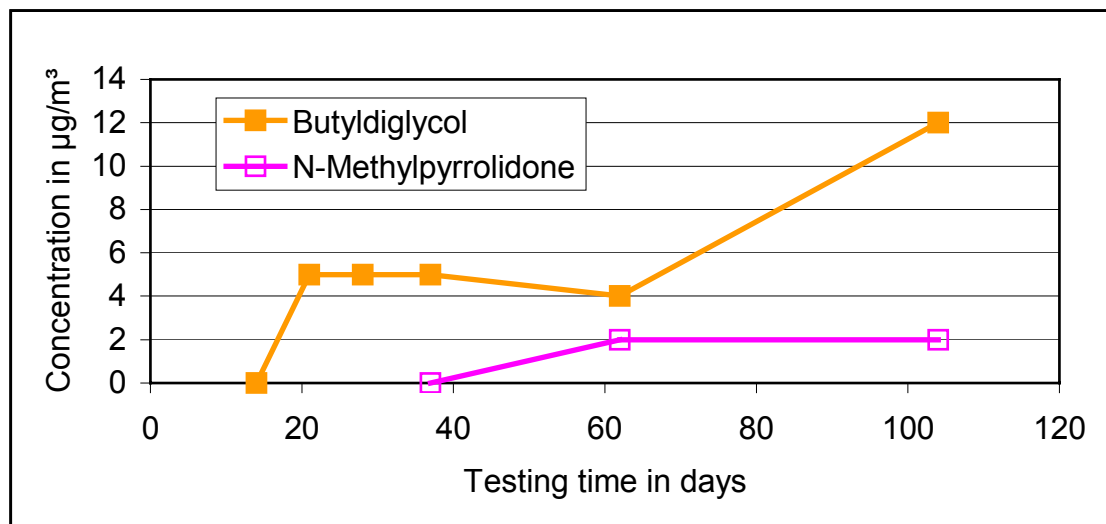


Figure A11: Permeation of butyl diglycol and N-methyl pyrrolidone through PVC

Example secondary emissions

The tests on the EC-1 adhesives have verified secondary emissions from two of the adhesives: carbonyl compounds (aldehydes, ketones and organic acids). Some of these substances were first found after a test period of more than 28 days. The following compounds have been verified: acetone, pentanal, hexanal, 3-heptanon, heptanal, 2-ethyl hexanal, octanal, 2-octanon, nonanal, 2-octenal, decanal, 2-nonenal, 3-isopropyl benzaldehyde, propionic acid, butyric acid, valeric acid, hexanoic acid and heptanoic acid. It should be noted that the emergence of the acids was delayed by some weeks after the emergence of the corresponding aldehydes. It also was conspicuous that heptanoic acid showed the highest concentrations (up to 37 µg/m³, see Abbildung K6).

Some of the substances have a very low odour threshold, i.e. even small concentrations of them can be smelt, therefore they may be responsible for unpleasant odours - the main reasons of complaints.

Abbildung K6 shows the concentration profiles on the example of hexanal and heptanal and the corresponding acids, i. e. hexanoic and heptanoic acid from adhesive

4. Aldehydes first emerged after 46 days in this case, and showed a concentration rise over 30 days followed by a concentration decay. Hexanoic acid showed a similar behaviour with a certain delay, heptanoic acid however exhibited a concentration rise from its first occurrence after 56 days until day 154.

The source of these secondary emissions may be the use of tall resins or tall oils in the adhesives. Therein unsaturated fatty acids like linoleic acid or oleic acid can be contained. It is known that these compounds are transformed by oxidation to some of the above mentioned substances.

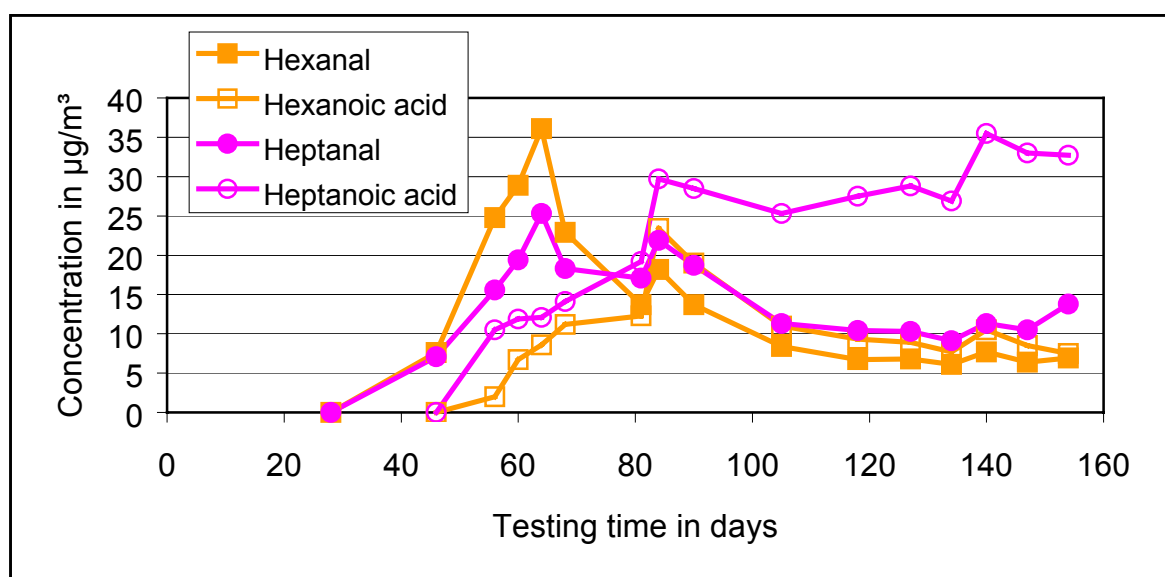


Figure A12: Concentration profiles of selected aldehydes and acids - secondary emissions from adhesive 4

Concluding remark

Knowledge gained from the investigations and emission measurements performed within the research project on flooring adhesives, products for flooring installation and floor coverings have been integrated in a testing method (see Appendix of the Final Report) and this should serve as a basis for an environmental label (Blue Angel) 'low-emission products for flooring installation'.