

Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und
Reaktorsicherheit

Forschungsbericht 204 08 542 (alt) 297 44 542 (neu)

**Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution
umweltrelevanter Flammschutzmittel**

Auftragnehmer:
Öko-Recherche. Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH, Frankfurt/M.

Band I: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht

von

Dr. André Leisewitz
Dr. Hermann Kruse
Dr. Engelbert Schramm

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Dezember 2000

Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und
Reaktorsicherheit

Forschungsbericht 204 08 542 (alt) 297 44 542 (neu)

**Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution
umweltrelevanter Flammschutzmittel**

Auftragnehmer:

Öko-Recherche. Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH, Frankfurt/M.

Band I:

Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht

Dr. André Leisewitz (Öko-Recherche GmbH), Dr. Hermann Kruse (Institut für
Toxikologie der Christian-Albrechts-Universität Kiel) und Dr. Engelbert Schramm
(ISOE GmbH)

Band II:

**Flammhemmende Ausrüstung ausgewählter Produkte – anwendungsbezogene
Betrachtung: Stand der Technik, Trend, Alternativen**

Dr. André Leisewitz und Dr. Winfried Schwarz (Öko-Recherche GmbH)

Band III:

Toxikologisch-ökotoxikologische Stoffprofile ausgewählter Flammschutzmittel

Dr. Hermann Kruse, Olaf Paulsen, Cordula Schau, Mareke Wieben, Uwe Böhde
(Institut für Toxikologie der Christian-Albrechts-Universität Kiel)

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Dezember 2000

Berichts - Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB 000171/1	2.	3.
4. Titel des Berichts Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel Band I: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht; Band II: Flammhemmende Ausrüstung ausgewählter Produkte – anwendungsbezogene Betrachtung: Stand der Technik, Trend, Alternativen Band III: Toxikologisch-ökotoxikologische Stoffprofile ausgewählter Flammschutzmittel		
5. Autoren, Namen, Vornamen Bd.I: Dr. André Leisewitz, Dr. Hermann Kruse, Dr. Engelbert Schramm Bd.II: Dr. André Leisewitz und Dr. Winfried Schwarz Bd.III: Dr. Hermann Kruse, Olaf Paulsen, Cordula Schau, Mareke Wieben, Uwe Böhde	8. Abschlußdatum 31.12.2000 9. Veröffentlichungsdatum März 2001	
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Öko-Recherche, Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH, Kaiserstr. 61, 60329 Frankfurt am Main, in Verbindung mit dem Institut für sozial-ökologische Forschung (ISOE GmbH), Frankfurt/M., und dem Institut für Toxikologie der Christian-Albrechts-Universität Kiel	10. UFOPLAN - Nr. 20408542 (alt) 29744542 (neu) 11. Seitenzahl Bd.I: XII + 191 Bd.II: XIV + 322 Bd.III: IV + 395	
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 14193 Berlin	12. Literaturangaben Bd.I: 116; Bd.II: 480; Bd.III: 690 13. Tabellen und Diagramme Bd.I: 43; Bd.II: 104 14. Abbildungen	
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung Untersucht werden Stand, Trends und Alternativen (Substitutions- und Minderungspotentiale) beim Einsatz von Flammschutzmitteln (FSM) in ausgewählten Produkten aus: Baubereich, Elektrotechnik/Elektronik, Schienenfahrzeugbereich, Textil-/Polstermöbelindustrie. Parallel dazu werden dreizehn Flammschutzmittel hinsichtlich Mengenstrom, Anwendungen und Toxikologie/Ökotoxikologie charakterisiert. Bd.I: Ergebniszusammenfassung zu Flammschutzmitteleinsatz in Deutschland 1999/2000; Charakterisierung von 13 FSM nach Stoff- und Anwendungseigenschaften, Einsatzspektrum, Mengen; Ableitung von Bewertungsgrundlagen für FSM mit Schwergewicht auf Toxikologie/Ökotoxikologie, Kreislauffähigkeit, Substitutions- und Minderungspotentialen; zusammenfassende Stoffbewertung zu 13 FSM; zusammenfassende Übersicht zu FSM-Anwendungen. Bd.II: Anwendungsuntersuchungen (Stand der Technik, Trend, Alternativen) zu FSM bei UP-Harzen (Schienenfahrzeuge), bei PU-Dämm- und Montageschäumen (Baubereich); bei Kunststoffen für E+E-Geräte insgesamt, Außengehäusen für E+E-Geräte und Leiterplatten (Elektro/Elektronikindustrie); bei Polstermöbeln/Matratzen (Textilanwendungen). Bd.III: Toxikologisch/ökotoxikologische Stoffprofile Decabromdiphenylether; Tetrabrombisphenol A; Bis[pentabromphenyl]ethan; Hexabromcyclododecan, Tris[chlorpropyl]phosphat, Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat; N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid, roter Phosphor, Ammoniumpolyphosphat, Melamincyanurat, Aluminiumtrihydroxid, Borax, Antimontrioxid.		
17. Schlagwörter Flammschutzmittel; Brandschutz; Stoffbewertung; Stoffsubstitution; Stoffminderung; Decabromdiphenylether; Tetrabrombisphenol A; Bis[pentabromphenyl]ethan; Hexabromcyclododecan, Tris[chlorpropyl]phosphat, Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat; N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid, roter Phosphor, Ammoniumpolyphosphat, Melamincyanurat, Aluminiumtrihydroxid, Borax, Antimontrioxid; Ungesättigte Polyesterharze; Polyurethan-Dämmschaum; Polyurethan-Montageschaum; Außengehäuse E+E-Geräte; Leiterplatten; Polstermöbel, Matratzen		
Preis	19.	20.

Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB 000171/1	2.	3.
4. Report Title Substituting environmentally relevant flame retardants: Assessment fundamentals Vol. I: Results and summary overview Vol. II: Flame-retardant finishings of selected products – applications-focused analysis: State of the art, trends, alternatives Vol. III: Toxicological and ecotoxicological substance profiles of selected flame retardants		
5. Authors, Family Names, First Names Vol. I: Dr. André Leisewitz, Dr. Hermann Kruse, Dr. Engelbert Schramm Vol. II: Dr. André Leisewitz und Dr. Winfried Schwarz Vol. III: Dr. Hermann Kruse, Olaf Paulsen, Cordula Schau, Mareke Wieben, Uwe Böhde	8. Report Date 31.12.2000 9. Publication Date March 2001	
6. Performing Organisation (Name, Address) Öko-Recherche, Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH, Kaiserstr. 61, 60329 Frankfurt am Main, Germany in cooperation with Institut für sozial-ökologische Forschung (ISOE GmbH), Frankfurt am Main, and Institut für Toxikologie der Christian-Albrechts-Universität Kiel	10. UFOPLAN - Ref. No. 20408542 (alt) 29744542 (neu) 11. No. of Pages Vol.I: XII + 191 Vol.II: XIV + 322 Vol.III: IV + 395	
7. Sponsoring Agency (Name, Address) Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 14193 Berlin, Germany	12. No. of References Vol.I: 116; Vol.II: 480; Vol.III: 690 13. No. of Tables, Diagrams Vol.I: 43; Vol.II: 104 14. No. of Figures:	
15. Supplementary Notes		
16. Abstract The study examines the status, trends and alternatives (substitution and reduction potentials) in the use of flame retardants in selected product sectors: construction; electronics and electrical engineering; rail vehicles; textiles/upholstery. In addition, the study characterises thirteen flame retardants in terms of material flows, applications and toxicology/ecotoxicology. Vol. I: Summary overview of flame retardant applications in Germany in 1999/2000; characterisation of 13 flame retardants in terms of substance properties and application-specific characteristics, range of applications and quantities; derivation of assessment fundamentals for flame retardants, focussing on toxicology/ecotoxicology, suitability for closed-loop substance management, and potential for substitution and reduction; summary assessment of 13 flame retardants; summary overview of flame retardant applications. Vol. II: Analysis of flame retardant applications (state of the art, trends, alternatives) in: unsaturated polyester (UP) resins (rail vehicles); polyurethane (PU) insulating foams and one component foams (OCF) (construction sector); plastics for generic uses in electronic and electrical equipment, in casings for electronic and electrical equipment and in printed circuit boards (electronics/electrical engineering); and in upholstery and mattresses (textile applications). Vol. III: Toxicological/ecotoxicological profiles of substances: Decabromodiphenyl oxide; Tetrabromobisphenol A; Bis[pentabromophenyl]ethane; Hexabromocyclododecane, Tris[chloropropyl] phosphate, Resorcinol-bis-diphenylphosphate; N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonopropionamide, Red phosphorus, Ammonium polyphosphate, Melamin cyanurate, Aluminiumtrihydroxide, Sodium borate decahydrate, Antimony trioxide.		
17. Keywords Flame retardants; fire protection; substance assessment; substance substitution; substance reduction; Decabromodiphenyl oxide; Tetrabromobisphenol A; Bis[pentabromophenyl]ethane; Hexabromocyclododecane, Tris[chloropropyl]phosphate, Resorcinol-bis-diphenylphosphate; N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonopropionamide, Red phosphorus, Ammonium polyphosphate, Melamin cyanurate, Aluminiumtrihydroxide, Sodium borate decahydrate, Antimony trioxide; unsaturated polyester resins; polyurethane insulating foam; polyurethane one component foam; electronic/electrical casings; printed circuit boards; upholstery, mattresses		
Price	19.	20.

Inhalt

Abkürzungen	VII
Vorwort	XI
Kapitel I: Aufgabenstellung und Untersuchungsverfahren	1
1. Aufgabenstellung	2
2. Flammhemmung und Brandschutz - Problemstellungen	3
3. Vorgehensweise	6
3.1 Flammschutzmittel und Stoffprofile	6
3.2 Anwendungsbezogene Betrachtung	7
3.3 Bewertungsgrundlagen	8
4. Kooperationsformen im Rahmen des Projekts	10
Kapitel II: Flammschutzmittel und Flammschutzmittelverbrauch	11
1. Flammschutzmittel: Aufgaben, Wirkungsweise, Gruppen	12
1.1 Funktion von Flammschutzmitteln	12
1.2 Wirkungsweise	12
1.3 Reaktive und additive Flammschutzmittel	13
2. Die wichtigsten Flammschutzmittelgruppen	15
3. Flammschutzmittel - Mengenschätzung	17
3.1 Gesamtverbrauch	17
3.2 Verbrauch nach Flammschutzmittel-Gruppen	18
3.3 Flammgeschützte Kunststoffe nach Flammschutzmittel-Gruppen	18
5. Trend bei Flammschutzmittelverbrauch und -entwicklung	21
6. Quellen und Nachweise	23
Kapitel III: Die untersuchten Flammschutzmittel - allgemeine Charakteristik	25
1. Angaben zu den Einzelstoffen	26
1.1 Decabromdiphenylether [CAS: 1163-19-5]	29
1.2 Tetrabrombisphenol A [CAS: 79-94-7]	30
1.3 Bis(pentabromphenyl)ethan [CAS: 84852-53-9]	31
1.4 Hexabromcyclododecan (HBCD) [CAS: 3194-55-6]	32
1.5 Tris(chlorpropyl)phosphat (TCPP) [CAS: 13674-84-5]	33
1.6 Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat (RDP) [CAS:57583-54-7]	34
1.7 N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid [CAS:20120-33-6]	36
1.8 Roter Phosphor [CAS:7723-14-0]	37
1.9 Ammoniumpolyphosphat (APP) [CAS: 68333-79-9]	38
1.10 Melamincyanurat (MC) [CAS:37640-57-6]	39
1.11 Aluminiumtrihydroxid (ATH) [CAS 21645-51-2]	40
1.12 Natriumborat-decahydrat (Borax) [CAS: 1303-96-4]	41
1.13 Antimontrioxid (ATO) [CAS: 1309-64-4]	42
2. Mengenrepräsentativität der ausgewählten Flammschutzmittel	44
3. Quellen und Nachweise	46

Kapitel IV: Zur Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen für die Umweltrelevanz von Stoffen und Produkten	51
Vorbemerkung	52
1. Umweltrelevanz und Umweltschädlichkeit von Stoffen und Produkten	53
2. Hintergrundsüberlegungen zur Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen für die Substitution umweltrelevanter Chemikalien	55
2.1. Zur Kombination von Ansätzen der Stoff- und Produktbewertung	55
2.2. Exkurs zur gesellschaftlichen Akzeptanz des szientifischen Sachmodells der Stoffbewertung	56
2.3. Folgerungen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel	58
3. Bewertungsdimensionen	60
3.1. Anforderungen an Kriterien und Bewertungsaspekte	60
3.2. Hinweise auf Bestandteile eines neuen Ziel- und Wertesystemes	61
3.3. Kriterien einer vorsorgenden nachhaltigen Stoffpolitik	62
3.4. Datenlage	65
4. Bewertungsgrundlagen	66
4.1. Ableitung der Bewertungsgrundlagen	66
4.2. Vergleichende Bewertungsaspekte	68
4.3. Exkurs: Zur Gewichtung der verschiedenen Phasen	69
5. Abschlußbemerkung	71
6. Quellen und Nachweise	72
Kapitel V: Zusammenfassende Stoffbewertungen	75
Vorbemerkung	76
1. Decabromdiphenylether (DeBDE)	78
1.1 Stoffeigenschaften	78
1.2 Umweltbelastungen	78
1.3 Toxikologie	80
1.4 Ökotoxikologie	81
1.5 Brandfall	81
1.6 Nachgebrauchsphase	81
1.7 Stoffregulierungen	82
1.8 Schlußfolgerungen	82
2. Tetrabrombisphenol A (TBBA)	83
2.1 Stoffeigenschaften	83
2.2 Umweltbelastungen	84
2.4 Ökotoxikologie	86
2.5 Brandfall	86
2.6 Nachgebrauchsphase	86
2.7 Stoffregulierungen	87
2.8 Schlußfolgerungen	87
3. 1,2-Bis(pentabromphenyl)ethan (Saytex 8010)	88
3.1 Stoffeigenschaften	88
3.2 Umweltbelastungen	89
3.3 Toxikologie	89
3.4 Ökotoxikologie	90
3.5 Brandfall	90
3.6 Nachgebrauchsphase	90
3.7 Stoffregulierungen	90
3.8 Schlußfolgerungen	91
4. Hexabromcyclododecan (HBCD)	92
4.1 Stoffeigenschaften	92

4.2 Umweltbelastungen	92
4.3 Toxikologie	94
4.4 Ökotoxikologie	95
4.5 Brandfall	95
4.6 Nachgebrauchsphase	95
4.7 Stoffregulierungen	95
4.8 Schlußfolgerungen	95
5. Trischlorpropylphosphat (TCPP)	97
5.1 Stoffeigenschaften	97
5.2 Umweltbelastungen	97
5.3 Toxikologie	98
5.4 Ökotoxikologie	99
5.5 Brandfall	99
5.6 Recycling	99
5.7 Nachgebrauchsphase	99
5.8 Stoffregulierungen	99
5.9 Schlußfolgerungen	100
6. Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat (RDP)	101
6.1 Stoffeigenschaften	101
6.2 Umweltbelastungen	101
6.3 Toxikologie	102
6.4 Ökotoxikologie	103
6.5 Brandfall	103
6.6 Nachgebrauchsphase	103
6.7 Stoffregulierungen	103
6.8 Schlußfolgerungen	103
7. N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid (Pyrovatex CP neu)	105
7.1 Stoffeigenschaften	105
7.2 Umweltbelastungen	105
7.3 Toxikologie	106
7.4 Ökotoxikologie	107
7.5 Brandfall	107
7.6 Nachgebrauchsphase	107
7.7 Stoffregulierungen	107
7.8 Schlußfolgerungen	107
8. Roter Phosphor	109
8.1 Stoffeigenschaften	109
8.2 Umweltbelastungen	109
8.3 Toxikologie	109
8.4 Ökotoxikologie	110
8.5 Brandfall	110
8.6 Recycling	111
8.7 Stoffregulierungen	111
9. Ammoniumpolyphosphat (APP)	112
9.1 Stoffeigenschaften	112
9.2 Umweltbelastungen	112
9.3 Toxikologie	113
9.4 Ökotoxikologie	113
9.5 Brandfall	113
9.6 Recycling	114
9.7 Stoffregulierungen	114
9.8 Schlußfolgerungen	114
10. Melamincyanurat (MC)	115
10.1 Stoffeigenschaften	115
10.2 Umweltbelastungen	115

10.3 Toxikologie	116
10.4 Ökotoxikologie	116
10.5 Brandfall	116
10.6 Stoffregulierungen	117
10.7 Schlußfolgerungen	117
11. Aluminiumtrihydroxid (ATH)	118
11.1 Stoffeigenschaften	118
11.2 Umweltbelastungen	118
11.3 Toxikologie	118
11.4 Ökotoxikologie	119
11.5 Brandfall	119
11.6 Recycling	120
11.7 Stoffregulierungen	120
11.8 Schlußfolgerungen	120
12. Natriumborat-decahydrat (Borax)	121
12.1 Stoffeigenschaften	121
12.2 Umweltbelastungen	121
12.3 Toxikologie	122
12.4 Ökotoxikologie	123
12.5 Brandfall	123
12.6 Entsorgung/Recycling	123
12.7 Stoffregulierungen	123
12.8 Schlußfolgerungen	124
13. Antimontrioxid (ATO)	125
13.1 Stoffeigenschaften	125
13.2 Umweltbelastungen	125
13.3 Toxikologie	126
13.4 Ökotoxikologie	127
13.5 Brandfall	128
13.6 Entsorgung/Recycling	128
13.7 Stoffregulierungen	128
13.8 Schlußfolgerungen	128
14. Zusammenfassung	130
14.1 Bewertungsgrundlagen und -Kategorien	130
14.2 Zusammenfassende Stoffcharakterisierungen	130
15. Anhang: Flammschutzmittel-Übersicht nach Einstufungen gem. GefStVO	133
Kapitel VI: Flammhemmende Ausrüstung ausgewählter Produkte - Stand der Technik, Trend, Alternativen	139
Vorbemerkung	140
1. Schienenfahrzeuge - Innenausbau- und Außenteile aus UP-Harzen	142
1.1 Kunststoffe bei Schienenfahrzeugen	143
1.2 Brandschutzanforderungen	143
1.3 UP-Harze: Formulierung, Verarbeitung, Brennverhalten	144
1.4 Flammschutzsysteme bei UP-Harzen - Stand, Trend, Einsatzmengen	145
1.5 Brennverhalten und Brandfolgeprodukte halogeniert und halogenfrei flammgeschützter UP-Harze im Vergleich	146
1.6 Materialeigenschaften, Kosten	147
1.7 Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen	147
1.8 Recycling/Entsorgung	148
1.9 Bilanz	148
1.10 Bewertung	149

2. Bauprodukte – Dämm- und Montageschäume aus Polyurethan (mit einem Exkurs zu Polystyrol-Dämmschaum)	150
2.1 Dämmschäume im Baubereich	151
2.2 Brandschutzanforderungen	152
2.3 PUR-Dämm- und Montageschäume: Formulierung, Verarbeitung, Brennverhalten	152
2.4 Flammschutzsysteme für PUR-Dämm- und Montageschäume – Stand, Trend, Einsatzmengen	153
2.5 Emissionen, Brandfolgeprodukte	155
2.6 Materialeigenschaften, Kosten	156
2.7 Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen	156
2.8 Recycling/Entsorgung	158
2.9 Bilanz	158
2.10 Bewertung	159
3. Flammhemmend ausgerüstete Kunststoffe in Geräten der Elektro- und Elektronik-Industrie (E+E-Geräte)	161
3.1 Flammgeschützte Kunststoff für E+E-Geräte - Mengen	161
3.2 Flammschutz nach Kunststoffen und Gerätekomponenten	162
3.3 Anteile der Flammenschutzmittelgruppen	162
3.4 Hauptanwendungsbereiche halogener Flammenschutzmittel	162
3.5 Flammschutz nach Gerätetypen	163
3.6 Bewertung	163
4. Elektro- und Elektronikanwendungen - duroplastische Leiterplatten	164
4.1 Leiterplatten und Leiterplattenbasismaterial	165
4.2 Brandschutzanforderungen (V0-/V1-Standard)	166
4.3 Tränkharze für Leiterplattenbasismaterial: Verarbeitung, Brennverhalten	166
4.4 Flammschutzsysteme für Leiterplattenbasismaterial - Stand, Trend, Einsatzmengen	167
4.5 Emissionen, Brandfolgeprodukte	169
4.6 Materialeigenschaften, Kosten	170
4.7 Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen	171
4.8 Recycling/Entsorgung	171
4.9 Bilanz	171
4.10 Bewertung	172
5. Elektro- und Elektronikanwendungen - thermoplastische Außengehäuse für IT- und TV-Geräte	174
5.1 Thermoplastische Kunststoffe für Außengehäuse von IT- und TV-Geräten	175
5.2 Brandschutzanforderungen (V0-/V1-Standard)	176
5.3 Thermoplasten für Außengehäuse: Verarbeitung, Brennverhalten	176
5.4 Flammschutzsysteme bei Thermoplasten für Außengehäuse – Stand, Trend, Einsatzmengen	177
5.5 Emissionen	179
5.6 Materialeigenschaften, Kosten	180
5.7 Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen	180
5.8 Recycling/Entsorgung	181
5.9 Bilanz	181
5.10 Bewertung	182
6. Textilanwendungen – Bezugstoffe für Polstermöbel und Matratzen	184
6.1 Flammenschutzmittel für Textilien – Übersicht	185
6.2 Werkstoffe für Matratzen und Polsterverbunde	187
6.3 Brandschutzanforderungen	187
6.4 Brennverhalten von Polsterverbunden	188
6.5 Flammschutzrüstung	188
6.6 Bilanz	189
6.7 Bewertung	190

Tabellen	191
-----------------	------------

Übersichten	191
--------------------	------------

Abkürzungen

a	anno
A1, A2	Baustoffklassen nach DIN 4102
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
ADI	acceptable daily intake
Anm.	Anmerkung(en)
AP	Ammoniumphosphat
APME	Association of Plastic Manufacturers in Europe
APP	Ammoniumpolyphosphat
ATH	Aluminiumtrihydrat, -trihydroxid
ATO	Antimontrioxid
B1, B2, B3	Baustoffklassen nach DIN 4102
BADP	Bisphenol A-Diphenyl Phosphat
BMC	Bulk Moulding Compounds
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BS	British Standard
BSEF	Bromine Science and Environmental Forum
BT	Bismaleinimid-Triazin
CAS	Chemical Abstract System
CEM 1, CEM 3	Leiterplatten-Typen
CEN	European Committee for Standardization
CSD	UN-Commission on Sustainable Development
D	Deutschland
DBPNG	Dibromneopentylglycol
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DE	Diphenylether
DeBDPE	Decabromdiphenylether
DEEP	Diethylethylphosphonat
d.h.	das heißt
DIN	Deutsches Institut für Normung
DM	Deutsche Mark
DMMP	Dimethylmethanphosphonat
DPK	Diphenylkresylphosphat
EACEM	European Association of Consumer Electronics Manufacturers
ebd.	ebenda
E+E	Elektro- und Elektronik-
EEG	Elektroenzephalogramm
EFRA	European Flame Retardants Association
eig. Ber.	eigene Berechnung
EN	Europa Norm
EPS	Expandierbares Polystyrol
EU	Europäische Union
EVA	Ethylen-Vinylacetat-Copolymere
F0-F5	Rauchentwicklungsklassen nach NFF16-101
F30 - F120	Feuerwiderstandsklassen nach DIN 4102

FR 1 - FR 4 FSM	Flame Retardant- (Leiterplatten-Typen) Flammschutzmittel
g	Gramm
GefStoffVO	Gefahrstoff-Verordnung
Gew.	Gewicht(s)
GFK	Glasfaserverstärkte Kunststoffe
ggfs.	gegebenenfalls
HB	Horizontal Burning, Flammwidrigkeitsstufe nach UL
HBCD	Hexabromcyclododecan
HET-Säure	Hexachloroendomethylen-tetrahydrophthalsäure
Hg., Hrg.	Herausgeber(in/nen)
HIPS	High Impact Polystyrol
hPa	Hectopascal
IARC	International Agency for Research on Cancer
IT	Informations-Technologie
i.d.R.	in der Regel
k.A.	keine Angabe
Kap.	Kapitel
Kfz	Kraftfahrzeug
KG	Körpergewicht
kg	Kilogramm
kV	Kilovolt
l	Liter
LC ₅₀	letale Konzentration 50
LD ₅₀	letale Dosis 50
log	Logarithmus
LOAEL	Lowest observable adverse effect level
LOEL	Lowest observabel effect level
LOI	Limiting Oxygen Index
lt.	laut
ltr.	Liter
m	Meter
M0-M4	Brennbarkeitsklassen nach NFF 16-101
MAK	Maximale Arbeitsplatz Konzentration
Mbar	Millibar
MC	Melamincyanurat
MDI	Diphenylmethandiisocyanat
Mio	Millionen
MMA	Methylmetacrylat
Mrd	Milliarden
MS	Manuskript
MVA	Müllverbrennungsanlage
NEMA	National Electronics Manufacturers Association
ng	Nanogramm

n.k.	nicht kennzeichnungspflichtig
NL	Niederlande
NOAEL	No observable adverse effect level
NOEL	No observable effect level
o.	ohne
o.a.	oben angeführt(e/r); oder andere
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
OEM	Original Equipment Manufacturer
o.J.	ohne Jahresangabe
p.a.	per anno
PA	Polyamid
Pa	Pascal
PBB	Polybromierte Biphenyle
PBDD/F	Polybromierte Dibenzodioxine/Furane
PBDE, PBDO	Polybromierte Diphenylether
PBDF	Polybromierte Dibenzofurane
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	a) Personalcomputer; b) Polycarbonat
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzodioxine/Furane
PE	Polyethylen
P-Ester	Phosphorsäureester
pg	Picogramm
phr	per hundred of resin
PIR	Polyisocyanurat
PKW	Personenkraftwagen
PMMA	Polymethylmetacrylat
pmol	Picomol
POP	persistent organic pollutions
P _{ow}	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
PP	Polypropylen
ppb	parts per billion
PPE	Polyphenylether
PPE, PPO	Polypropylenoxid
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PU, PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
RA	Risk Assessment
RDP	Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat
RP	Roter Phosphor
R-Sätze	Einstufungen nach GefStoffVO
RTM	Resin Transfer Moulding
s.	siehe
S1-S5	Brennbarkeitsklassen nach DIN 5510
SB	Styrol-Butadien
SBI	Single Burning Item

SE	Selbsteinstufung
sh.	siehe
SMC	Sheet Moulding Compound
SR1, 2	Rauchentwicklungsklassen nach DIN 5510
S-Sätze	Einstufungen nach GefStoffVO
ST1, 2	Tropfbarkeitsklassen nach DIN 5510
t	Tonne
TA	technische Anleitung
Tab.	Tabelle
TBBA	Tetrabrombisphenol A
TBPA	Tetrabromphthalsäureanhydrid
TCEP	Tris(2-chlorethyl)phosphat
TCPP	Tris(chlorisopropyl)phosphat
TDA, TDI	tolerable daily intake
TDI	Toluoldiisocyanat
TE	Toxizitäts-Äquivalent
TEGEWA	Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrhstoff-Industrie e.V.
TEP	Triethylphosphat
TFI	Deutsches Teppich-Forschungsinstitut e.V.
THPC	Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid
TPP	Triphenylphosphat
TRK	Technische Richtkonzentration
TV	Fernseh-
u.ä.	und ähnliche(s)
u.a.m.	und andere(s) mehr
UBA	Umweltbundesamt
Übers.	Übersicht
UL	Underwriters Laboratories
UP	Ungesättigte Polyester
u.U.	unter Umständen
UV	Ultraviolett
V0,V1	Flammwidrigkeitsstufen nach UL
VCI	Verband der Chemischen Industrie e.V.
vgl.	vergleiche
VKE	Verband der Kunststoffherzeugenden Industrie
W	Watt
WEEE	Waste Electrical and Electronic Equipment
WGK	Wassergefährdungsklasse
XPS	Extrudiertes Polystyrol
ZVEI	Zentralverband der Elektrotechnik- und Elektronik-Industrie e.V.
z.B.	zum Beispiel
z.T	zum Teil
zzgl.	zuzüglich
µg	Mikrogramm

Vorwort

Die vorliegende Studie "Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel" wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes in der Zeit vom September 1998 bis Dezember 2000 erarbeitet.

Untersucht werden der derzeitige Stand sowie Trends und Alternativen beim Einsatz von Flammschutzmitteln in ausgewählten Produkten aus dem Baubereich, der Elektrotechnik und Elektronik, dem Schienenfahrzeugbereich und der Textilindustrie. Parallel dazu werden dreizehn unter den Gesichtspunkten Mengenstrom und toxikologisch-ökotoxikologische Bedeutung wichtige Flammschutzmittel hinsichtlich ihrer Stoffeigenschaften näher charakterisiert und bewertet.

In der Bundesrepublik wurden 1999 rd. 100.000 Tonnen Flammschutzmittel verbraucht. Davon entfielen etwa 50 Prozent auf mineralische, ca. 30 Prozent auf halogenierte bzw. Antimon-Halogen-Systeme und rd. 20 auf halogenfreie Phosphor- und sonstige Verbindungen. Um die geforderten Brandschutzeigenschaften zu erreichen, müssen die einzelnen Flammschutzmittel unterschiedlich stark dosiert werden. Die Verteilung nach Flammschutzmittel-Gruppen sieht daher bei den flammhemmend ausgerüsteten Werk- und Kunststoffen anders aus: Ca. 15-20 Prozent enthalten mineralische Flammschutzmittel, mehr als 50 Prozent werden mit halogenierten bzw. Antimon-Halogen-Systemen flammgeschützt und knapp 30 Prozent sind mit sonstigen halogenfreien Flammschutzmitteln ausgerüstet.

Insgesamt zeigt sich bei der Bewertung der ausgewählten Flammschutzsysteme, dass sowohl die bromierten wie die phosphororganischen Flammschutzmittel in jeweils abgestufter Weise toxikologisch-ökotoxikologische Probleme aufwerfen und bei einer Reihe von ihnen Substitutionsbedarf besteht. Zugleich zeigt die anwendungsorientierte Betrachtung der Flammschutzmittelausrüstung, dass in fast allen Anwendungsbereichen Potentiale für eine Minderung des Stoffeinsatzes bei Flammschutzmitteln und eine Ausrüstung mit weniger umweltbelastenden Stoffen bei Gewährleistung der geforderten Brandschutzeigenschaften bestehen. Diese Potentiale werden gegenwärtig aus verschiedenen Gründen nicht ausgeschöpft. Demgegenüber erweisen sich die meisten anderen Flammschutzmittel als weniger umweltrelevant.

Die Studie wurde als Kooperationsprojekt von Öko-Recherche GmbH (Frankfurt/M.) in Verbindung mit dem Institut für Toxikologie der Universität Kiel und dem Institut für sozial-ökologische Forschung (ISOE) GmbH (Frankfurt/M.) erarbeitet.

Band I enthält eine Übersicht zu Forschungsauftrag, zu Flammschutzmitteln und Flammschutzmitteleinsatz in der Bundesrepublik, zu den untersuchten Flammschutzmitteln (Öko-Recherche GmbH) und zu den Bewertungsgrundlagen (ISOE GmbH). Des weiteren enthält der Band eine Zusammenfassung der Hauptergebnisse hinsichtlich Stoffbewertung (Institut für Toxikologie der Universität Kiel) und anwendungsbezogener Untersuchung von Stand und Trend der Flammschutzausrüstung bei ausgewählten Produkten (Öko-Recherche GmbH).

Band II enthält die Untersuchungen zur flammhemmenden Ausrüstung ausgewählter Produkte (Konstruktions- und Verkleidungselemente aus UP-Harzen bei Schienen-

fahrzeugen; Dämm- und Montageschäume aus Polyurethan mit Exkurs zu Polystyrol-Dämmschäumen; eine Übersicht zu Kunststoffen und Flammschutzmitteln bei E+E-Geräten; duroplastische Basismaterialien für Leiterplatten/Flachbaugruppen; thermoplastische Werkstoffe für Außengehäuse von IT- und TV-Geräten; Textilien und Bezugstoffe für Matratzen und Polstermöbel). Band II wurde von Öko-Recherche GmbH erarbeitet.

Band III dokumentiert die für die Bewertung der dreizehn Flammschutzmittel vom Institut für Toxikologie/Kiel zusammengestellten Stoffprofile. Es handelt sich dabei um vier bromierte Verbindungen (Decabromdiphenylether; Tetrabrombisphenol A; Bis[pentabromphenyl]ethan; Hexabromcyclododecan), um drei phosphororganische Flammschutzmittel (Tris[chlorpropyl]phosphat, Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat; N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid), um zwei anorganische Phosphorverbindungen (roter Phosphor, Ammoniumpolyphosphat), ein stickstoffbasiertes Flammschutzmittel (Melamincyanurat), Aluminiumtrihydroxid als mineralisches Flammschutzmittel sowie Borax und den Synergisten Antimontrioxid. Im Anhang zu Bd. III werden außerdem Stellungnahmen der Flammschutzmittelhersteller zu den Entwürfen der Stoffprofile dokumentiert.

Im Rahmen des Projekts fanden zwei workshops mit Flammschutzmittelherstellern und Anwendern sowie Fachexperten statt.

Den Herstellern der o.a. Flammschutzmittel sowie zahlreichen Unternehmen und Fachleuten der anwendenden Industrie ist für Übermittlung von Daten und Sachinformationen zu den Fragestellungen des Projekts zu danken.

Frankfurt a.M./Kiel, Dezember 2000

Kapitel I: Aufgabenstellung und Untersuchungsverfahren

Gliederung

1. Aufgabenstellung

2. Flammhemmung und Brandschutz – Problemstellungen

3. Vorgehensweise

- 3.1 Flammschutzmittel und Stoffprofile
- 3.2 Anwendungsbezogene Betrachtung
- 3.3 Bewertungsgrundlagen

4. Kooperationsformen im Rahmen des Projekts

1. Aufgabenstellung

Aufgabe der vorliegenden Studie ist es, Bewertungsgrundlagen für die Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel zu erarbeiten. Dazu wird eine Auswahl von dreizehn Flammschutzmitteln (einschließlich des Synergisten Antimontrioxid) hinsichtlich ihrer umweltrelevanten Eigenschaften (im Kern: Toxizität, Ökotoxizität, Kreislauffähigkeit) überprüft. Es wird untersucht, wie diese Flammschutzmittel derzeit in wichtigen Anwendungsbereichen eingesetzt werden und von welchen Bedingungen der Flammschutzmitteleinsatz heute abhängig ist.

Die Charakterisierung und Bewertung der "reinen Flammschutzmittel", d.h. der Handelsprodukte, stützt sich auf im Rahmen dieser Studie erstellte Stoffprofile, in denen toxikologisch-ökotoxikologisch relevante Stoffdaten zusammengestellt werden. Diese Stoffprofile werden in Bd. III der Studie dokumentiert.

Die anwendungsbezogene Betrachtung (Bd. II der Studie) soll zugleich ermitteln, ob ggfs. Handlungsmöglichkeiten für eine Substitution umweltbelastender durch weniger problematische Flammschutzmittel bestehen. Die Erarbeitung von entsprechenden Bewertungsgrundlagen geht dabei davon aus, dass die in den jeweiligen Anwendungsbereichen für die untersuchten Produkte geforderten Brandschutznormen einzuhalten sind, dass aber zugleich Umweltbelastungen durch Flammschutzmittel und deren Abbauprodukte vermindert oder entschärft werden sollten.

2. Flammhemmung und Brandschutz - Problemstellungen

Die Ausrüstung von brennbaren Werk- und Kunststoffen mit Flammenschutzmitteln ist im Rahmen des vorbeugenden Brandschutzes ein übliches Verfahren, um das Risiko der Entstehung eines Brandes zu vermindern. Flammenschutzmittel können die Entflammbarkeit von Kunststoffen herabsetzen. Sie wirken in der Brandentstehungsphase, in der sie das Übergreifen einer inneren (z.B. Kurzschluß) oder äußeren Zündquelle auf das flammgeschützte Material und damit das Entstehen eines Brandes verhindern bzw. verzögern und die Flammausbreitung erschweren sollen. Dementsprechend ist z.B. Selbstverlöschung nach Wegfall der Zündquelle eine in vielen Anwendungsbereichen geforderte Materialeigenschaft flammhemmend ausgerüsteter Werkstoffe. Bei genügend hoher und dauerhafter Zufuhr von Energie und Sauerstoff kann jedoch auch bei flammhemmend ausgerüsteten Materialien der Übergang von der Brandentstehung zum Vollbrand und vollständigen Abbrennen nicht verhindert werden. Flammschutzausrüstung ist daher nur ein Element unter vielen im Konzept des vorbeugenden Brandschutzes.

Mit dem rasch zunehmenden Einsatz von Kunststoffen, die i.d.R. gut brennbar sind, hat auch der Verbrauch von Flammenschutzmitteln stark zugenommen. Wie alle Additive sind Flammenschutzmittel grundsätzlich als umweltrelevant zu betrachten, weil sie bzw. ihre Umsetzungs- und Abbauprodukte bei Herstellung, Einarbeitung ins Polymer und im gesamten Lebenszyklus der flammhemmend ausgerüsteten Produkte ggfs. aus diesen freigesetzt und damit in die Umwelt gelangen können. In welchem Maße sie dies tun und inwieweit dies mit Umweltbelastungen verbunden ist, hängt in erster Linie von den stofflichen Eigenschaften der Flammenschutzmittel und von den Substraten ab, bei denen sie eingesetzt werden.

Umweltfunde von toxikologisch und ökotoxikologisch bedenklichen oder gefährlichen Flammenschutzmitteln und ihren Abbauprodukten in den verschiedensten Kompartimenten der Biosphäre (z.B. Sediment; Wasser; Innenraumlufte; Biota) haben in der Vergangenheit Anlaß zur öffentlichen Diskussion und zu stoffverbrauchsmindernden Regulierungen gegeben. Eine Reihe von Flammenschutzmitteln sind aus diesen Gründen verboten worden, bei anderen bestehen freiwillige Einsatzverzichtserklärungen. Gegenwärtig werden eine Reihe von Flammenschutzmitteln im Rahmen der EU-Altstoffverordnung überprüft, z.T. liegen Vorschläge zu weitergehenden Stoff- und Einsatzverboten im Rahmen der europäischen Chemikalienpolitik und -Regulierung vor.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass alle Flammenschutzmittel bzw. ihre Wirkstoffe und Abbauprodukte spätestens mit der Entsorgungsphase umweltrelevant werden können, weil sie dann je nach Entsorgungsweg und -verfahren entweder aus dem Polymer freigesetzt (Verbrennung) oder mit dem jeweiligen Werkstoff in die Umwelt eingetragen werden (Deponat). Ob sie dabei Schadwirkungen entfalten, hängt von den Stoff- und Produkteigenschaften sowie den Entsorgungsverfahren ab.

Im Fall des Recyclings ist dieser Aspekt ebenfalls grundsätzlich von Bedeutung. Werkstoffliche Verwertung ist z.B. mit mechanischer bzw. thermischer Materialbearbeitung verbunden, bei der Flammenschutzmittel als Teil des Werk- und Kunststoffes freigesetzt werden können und/oder mit anderen Komponenten reagieren. Folgerich-

tig müssen Flammschutzmittel auch im Zusammenhang mit der Kreislauffähigkeit und Entsorgungsfreundlichkeit von Produkten betrachtet werden.

Die toxikologisch-ökotoxikologischen Bedenken bei Flammschutzmitteln richten sich nicht nur gegen persistente, bioakkumulierende, toxische bzw. ökotoxische Substanzen, sondern z.B. auch gegen solche mit allergisierenden Eigenschaften, wenn sie von ihrem Verwendungsspektrum her auch bei bestimmungsgemäßem Gebrauch der flammhemmend ausgerüsteten Produkte innenraumrelevant sind. Generell ist dabei zu berücksichtigen, wie und auf welchen Wegen das Flammschutzmittel bzw. seine Abbauprodukte umweltverfügbar sind. Nach Einarbeitung in den jeweiligen Werkstoff – *additiv* als nur physikalisch eingebundener Zusatz oder *reaktiv* als chemisch gebundener, einreagierter Bestandteil der Matrix – tritt das Flammschutzmittel zusammen mit dem jeweiligen Werkstoff bzw. Endprodukt auf. Seine Umweltverfügbarkeit hängt dabei von der Art der Bindung an die Matrix, den Stoffeigenschaften und den Anwendungsbedingungen des Produkts, dem kombinierten Verhalten von Matrix und Flammschutzmittel z.B. bei thermischer Belastung u.ä. Faktoren ab, ist also nicht umstandslos aus den Eigenschaften des "reinen Stoffs" bzw. Handelsprodukts ableitbar.

Stärkere Aufmerksamkeit erfahren gegenwärtig mit der Harmonisierung von Brandschutznormen und -tests im Rahmen der EU die Brandfolgeprodukte. Darunter sind hier Toxizität und Dichte der Rauchgase zu verstehen, die im Brandfall (z.B. Gebrauchsphase der flammgeschützten Produkte oder bei der Entsorgung – Müllverbrennung, Deponiebrände) entstehen und die, wie vergleichende Tests zeigen, durch die Flammschutzmittel in unterschiedlichem Maße beeinflusst werden. Neben dem Aspekt Personenschutz (Rauchgastoxizität und -acidität sowie besonders die Rauchgasdichte wegen der Sichtbehinderung im Fluchtfall) spielt hierbei auch der Sachschutz eine Rolle (Korrosivität von Rauchgasen, Entsorgungskosten im Zusammenhang mit toxischen Abprodukten). Die Bedeutung des Brandfalls (unkontrollierter Brand) ist jedoch im konkreten Fall zu prüfen, weil sie stark von den Anwendungs- und Einsatzbedingungen der jeweiligen Produkte (z.B. in geschlossenen Räumen oder im Freien) abhängig ist.

Die Norm- und Test-Harmonisierung im europäischen Rahmen der (Bauprodukte; Schienenfahrzeuge) verweist auch auf den Zusammenhang zwischen dem in den jeweiligen Tests zugrundegelegten Brandszenario und dem Brandverhalten der flammgeschützten Werk- und Kunststoffe und deren testabhängiger Einstufung. Da Tests entsprechend dem jeweils angenommenen Brandszenario (Energiezufuhr, Sauerstoffversorgung, Positionierung der Testprodukte usw.) stets nur einen Ausschnitt aus einem realen Brandgeschehen abbilden, wird die Flammschutzausrüstung i.d.R. auf die geforderten Testbedingungen "hinformuliert". Zukünftige Veränderungen von Brandschutznormen und -tests können daher auch Änderungen bei der flammhemmenden Ausrüstung erfordern, wenn die Testbedingungen bestanden werden sollen.

Der zunehmende Verbrauch von Flammschutzmitteln ergibt sich nicht nur aus dem wachsenden Kunststoffeinsatz, sondern er ist auch im Zusammenhang mit der Entwicklung der Brandschutznormen und den damit geforderten Standards flammhemmender Ausrüstung von Werk- und Kunststoffen zu sehen. Die Normgebung ist Ergebnis gesellschaftlicher Setzungen und Präferenzen – wie dies gleichermaßen für Umweltstandards gilt – und unterliegt damit unterschiedlichen Sichtweisen, Risiko-

wahrnehmungen, gesellschaftlichen Bedürfnissen und Interessen. Dies zeigt sich in Diskussionen über das notwendige und ausreichende Maß von flammhemmender Ausrüstung bei unterschiedlichen Produkten (z.B. TV-Gehäuse, Polstermöbel, Leiterplatten, Klein- und Bauteile für Elektro- und Elektronik-Geräte) und in unterschiedlicher Normgebung in verschiedenen Ländern. Bei der Entwicklung von Bewertungskriterien ist dieser Aspekt unterschiedlicher gesellschaftlicher Risikowahrnehmung und -bewertung zu berücksichtigen.

3. Vorgehensweise

3.1 Flammschutzmittel und Stoffprofile

In Abstimmung mit dem Umweltbundesamt als Auftraggeber wurde eine Gruppe von dreizehn Flammschutzmitteln einschließlich Antimontrioxid (ATO), das selbst keine flammhemmenden Eigenschaften hat, aber als wirkungssteigernder Synergist bei halogenierten Flammschutzmitteln eingesetzt wird, ausgewählt, um sie genauer auf ihre toxikologischen und ökotoxikologischen Eigenschaften hin zu prüfen. Die entsprechenden Basisinformationen sind in den Stoffprofilen enthalten. Die Stoffprofile beziehen sich in erster Linie auf die "reinen Flammschutzmittel" (Handelsprodukte), z.T. aber auch auf die angewandten Flammschutzmittel, d.h. Eigenschaften der Flammschutzmittel im Flammschutzmittel/Matrix-Verbund, und z.T. auf Eigenschaften des Wirkstoffes des Flammschutzmittels.

Anhand dieser Stoffprofile können die jeweiligen Flammschutzmittel toxikologisch/ökotoxikologisch beurteilt werden (vgl. Kap. V dieses Bandes).

Übersicht I/1: Ausgewählte Flammschutzmittel		
Flammschutzmittel	Abkürzung	CAS-Nr.
Halogenbasierte Flammschutzmittel		
Decabromdiphenylether	Deca	1163-19-5
Tetrabrombisphenol A	TBBA	79-94-7
Bis(pentabromphenyl)ethan	Saytex 8010	84852-53-9
Hexabromcyclododecan	HBCD	3194-55-6
Organische phosphorbasierte Flammschutzmittel		
Tris(chlorpropyl)phosphat	TCPP	13674-84-5
Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat	RDP	57583-54-7
N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid	Pyrovatex CP neu	20120-33-6
Anorganische phosphorbasierte Flammschutzmittel		
Roter Phosphor	RP	7723-14-0
Ammoniumpolyphosphat	APP	68333-79-9
Stickstoffbasierte Flammschutzmittel		
Melamincyanurat	MC	37640-57-6
Mineralische Flammschutzmittel		
Aluminiumtrihydroxid	ATH	21645-51-2
Sonstige Flammschutzmittel		
Natriumborat-decahydrat	Borax	1303-96-4
Synergist		
Antimontrioxid	ATO	1309-64-4

Die ausgewählten Flammschutzmittel (vgl. Übersicht I/1) entstammen allen relevanten Flammschutzmittelgruppen, so dass mit ihrer Betrachtung das Flammschutzmittelspektrum zumindest qualitativ abgedeckt werden kann (vgl. Kap. II.2). Es handelt sich um vier bromierte Flammschutzmittel, darunter ein polybromierter Diphenylether, um drei organische phosphorbasierte Flammschutzmittel (halogeniert und nichthalogeniert), von denen eine Substanz textilspezifisch eingesetzt wird, des weiteren um zwei anorganische Phosphorverbindungen, ein stickstoffbasiertes Flammschutzmittel sowie Borax. Aluminiumtrihydrat wird als wichtigstes mineralisches Flammschutzmittel herangezogen, Antimontrioxid als synergistischer Halogenbegleiter. Je nach Flammschutzmittelgruppe repräsentieren die untersuchten Flammschutzmittel dabei

insgesamt zwischen 50 und über 90 Prozent vom jeweiligen Mengenstrom (vgl. Kap. III.2).

Die genannten Flammschutzmittel stehen in den verschiedenen Anwendungsbereichen z.T. mit anderen Flammschutzmitteln in Konkurrenz. Für eine Reihe in dieser Hinsicht relevanter Flammschutzmittel werden die Einstufungen nach GefStoffVO herangezogen, um sie hinsichtlich ihrer Stoffeigenschaften mit den dreizehn detaillierter untersuchten Flammschutzmitteln vergleichen zu können.

3.2 Anwendungsbezogene Betrachtung

Ein Schwerpunkt der Studie wird auf die anwendungsbezogene Betrachtung der "angewandten" Flammschutzmittel und dabei auf Stand, Trend und Alternativen der Flammschutzmittelausrüstung bei ausgewählten Produkten gelegt.

Die hierfür in Abstimmung mit dem Auftraggeber ausgesuchten Produkte entstammen den beiden großen Anwendungsbereichen von Flammschutzmitteln (Baubereich; Elektro- und Elektronikgeräte) sowie dem Schienenfahrzeugbereich mit seinen besonderen, durch die Fahrbedingungen geprägten Brandschutzanforderungen, und dem hinsichtlich der Notwendigkeit von flammhemmender Ausrüstung umstrittenen Textilbereich. Sie berücksichtigen Produkte mit und ohne Innenraumrelevanz, unterschiedliche Werk- und Kunststoffe (Duro- und Thermoplasten, Textilien) sowie Produkte, die unter sehr unterschiedlichen Bedingungen hergestellt und gehandelt werden und damit teils national-regionalen, teils globalisierten Produktions- und Entwicklungsbedingungen sowie Brandschutznormen unterliegen.

Übersicht I/2: Ausgewählte Produkte nach Verwendungsbereichen und Werkstoffen		
Verwendungsbereich	Produkte	Werkstoffe
Schienenfahrzeuge	Konstruktive und Verkleidungselemente für Innenausbau und Außenteile	Glasfaserverstärkte Kunststoffe auf Basis Ungesättigter Polyesterharze; ferner Phenolharze
Bauprodukte	Dämmstoffe und Montageschaum	Polyurethan-Hartschaum; Exkurs zu Polystyrol-Dämmschaum
Elektro-/Elektronikgeräte	Duroplastische Leiterplatten	Epoxidharze; ferner Phenolharze
Elektro-/Elektronikgeräte	Außengehäuse für IT- und TV-Geräte	Verschiedene Thermoplaste (ABS, PC/ABS, HIPS u.a.)
Textilien	Bezugstoffe für Matratzen und Polstermöbel, Polsterverbunde	Diverse Textilien; PUR-Weichschaum

Da Einsatz und Verhalten von Flammschutzmitteln in hohem Maße von dem jeweiligen Werk- und Kunststoff und dessen Verarbeitungseigenschaften abhängig sind, werden in den Anwendungsuntersuchungen die jeweiligen Kunststoffe und kunststoffspezifischen Flammschutzformulierungen behandelt sowie Daten - sofern vorhanden - zu Emissionen, Brandeigenschaften und -verhalten sowie zu Recyclingmöglichkeiten und Entsorgung der flammhemmend ausgerüsteten Produkte zusammengetragen. Daneben werden stoffliche, werkstoffliche und konstruktive Alternativen zum derzeitigen Stand der flammhemmenden Ausrüstung vorgestellt.

Die ausgewählten Produkte (vgl. Übersicht I/2) stammen aus Bereichen mit unterschiedlichen Brandschutzanforderungen. Es handelt sich um:

- Dämmstoffe und Montageschäume aus Polyurethan-Hartschaum (Baubereich),
- konstruktive und Verkleidungselemente aus ungesättigten, glasfaserverstärkten Polyesterharzen (Schienenfahrzeugbereich),
- Leiterplatten (vornehmlich aus Epoxidharz) und
- Außengehäuse für Computer, Drucker u.ä. IT-Geräte sowie für TV-Geräte aus dem Elektro- und Elektronik-Bereich, sowie um
- Textilien für Matratzen und Polstermöbel.

Die produktspezifischen Brandschutznormen werden in den jeweiligen Anwendungskapiteln erläutert.

Im Laufe der Anwendungsuntersuchungen erwies sich die Berücksichtigung einiger weiterer Produkte und Anwendungsbereiche als notwendig und sinnvoll; dies betrifft u.a. bei den Dämmstoffen die in einem Exkurs behandelten Polystyrol-Dämmstoffe. Bei den Produkten aus dem Elektro-/Elektronikbereich wurden im Fall der Leiterplatten auch komplette Flachbaugruppen mit berücksichtigt. Bei den Außengehäusen erwies es sich angesichts der sehr unterschiedlichen Ausrüstungsverhältnisse und unterschiedlicher Brandschutznormen für Geräte der Informations- und der Unterhaltungselektronik als notwendig, eine ganze Reihe von Produkten näher zu betrachten (Außengehäuse für PC, Drucker, Monitore, Rechner sowie für TV-Geräte). Da die Flammschutzmittelvielfalt entsprechend den unterschiedlichen Kunststoffen bei E+E-Geräten besonders groß ist, wurde zur Abschätzung der Aussagefähigkeit der Ergebnisse aus den Anwendungsfällen Außengehäuse und Leiterplatten ein gesondertes Kapitel über Kunststoffe und Flammschutz bei E+E-Geräten eingefügt.

3.3 Bewertungsgrundlagen

Zur Bewertung der Flammschutzmittel und ihrer Anwendungen werden in dieser Studie in erster Linie Toxizität und Ökotoxizität sowie Kreislauffähigkeit der Produkte herangezogen. Diese Kriterien stellen nur einen Ausschnitt aus dem Spektrum relevanter Bewertungsdimensionen dar. Der Ableitung, pragmatischen Auswahl und Begründung von Bewertungskriterien ist ein gesonderter Abschnitt gewidmet (vgl. Kap. IV).

Dabei wird davon ausgegangen, dass die Bewertung von Flammschutzmitteln unter dem Gesichtspunkt ihrer Umweltrelevanz nur in der Kombination von Stoff- und Anwendungsbetrachtung sinnvoll ist. Toxikologisch-ökotoxikologische Aussagen zu reinen Flammschutzmitteln erfassen zwar einen wesentlichen Aspekt der umweltbezogenen Flammschutzmitteleigenschaften; Möglichkeiten, Produkte entsprechend den geforderten Brandschutznormen auf eine möglichst wenig umweltbelastende Weise auszurüsten oder zu konstruieren, können aber nicht vom reinen Flammschutzmittel, sondern nur von der anwendungsbezogenen "Produkt-Seite" her erfasst werden. Da Flammschutzmittel und Substrat stets aufeinander abgestimmt sein müssen - beide müssen miteinander "kompatibel" sein; die geforderten Materialeigenschaften müssen gewährleistet bleiben usw. - ist eine Flammschutzmittelsubstitution nach dem "drop-in-Verfahren" so oder so nur in seltenen Fällen möglich. Ebenso sind Aussagen zur Recyclingfähigkeit von Flammschutzmitteln unter quasi-experimentellen Be-

dingungen wenig aussagefähig, wenn nicht die Realität von Kunststoffentsorgung und -recycling berücksichtigt werden.

Zum zweiten wird davon ausgegangen, dass in der Kombination von Stoff- und Anwendungsbewertung produkt- und anwendungsspezifisch unterschiedlich zu gewichten ist. Dies gilt z.B. für den Brandfall und Brandfolgeprodukte, denen bei Anwendungen in geschlossenen Räumen höhere Bedeutung zukommt als bei Außenanwendungen. Darüberhinaus wird in Rechnung gestellt, dass intrinsische Stoffeigenschaften wie Persistenz und Bioakkumulierbarkeit in Zukunft für die Stoffbewertung eine größeres Gewicht als im Rahmen der derzeit praktizierten Chemikalienbewertung erlangen werden, also vorsorglich zu berücksichtigen sind.

Die anwendungsbezogene Bewertung von Stand und Trend der FlammSchutzausrüstung geht nicht nur von den Stoffeigenschaften eingesetzter oder alternativ einsetzbarer FlammSchutzmittel aus, sondern berücksichtigt vor dem Hintergrund der zu gewährleistenden Brandschutzeigenschaften der Produkte sich abzeichnende Möglichkeiten einer umweltentlastenden Produktausrüstung oder -gestaltung durch einzelne oder kombinierte Maßnahmen wie Stoffsubstitution, Polymermodifikation, werkstoffliche und konstruktive Alternativen. Die Anwendungsuntersuchungen haben hier die Aufgabe, zu prüfen, ob entsprechende Handlungsmöglichkeiten bestehen und gefördert werden können und sollen.

4. Kooperationsformen im Rahmen des Projekts

Im Rahmen des Projekts wurden im Umweltbundesamt zwei workshops mit Vertretern der flammschutzmittelherstellenden und -anwendenden Industrie sowie Fachexperten durchgeführt, bei denen im ersten Fall (14.6.1999)

- die Flammschutzmittel- und Produktauswahl,
- das Raster für die Stoffprofile,
- Grundlagen des Bewertungsverfahrens

vorgelegt, begründet und diskutiert wurden.

Beim zweiten workshop (6.4.2000) standen Zwischenergebnisse zu

- Flammschutzmittelanwendungen,
- Stoffprofilen und -bewertungen und
- anwendungsbezogener Flammschutzmittelbewertung

im Mittelpunkt. Beim zweiten workshop wurde vereinbart, dass die Hersteller von Flammschutzmitteln die Stoffprofile kommentieren. Die Endfassungen der Stoffprofile und die Stoffbewertungen liegen dabei in alleiniger Verantwortung der Autoren dieser Studie.

Die Daten- und Informationbeschaffung sowohl für die Erstellung der Stoffprofile wie für die Anwendungsuntersuchungen war in hohem Maße auf die Kooperation mit den Herstellern der untersuchten Flammschutzmittel sowie der anwendenden Industrie angewiesen.

Kapitel II: Flammschutzmittel und Flammschutzmittelverbrauch

Gliederung

1. Flammschutzmittel: Aufgaben, Wirkungsweise, Gruppen

- 1.1 Funktion von Flammschutzmitteln
- 1.2 Wirkungsweise
- 1.3 Reaktive und additive Flammschutzmittel

2. Die wichtigsten Flammschutzmittelgruppen

3. Flammschutzmittel - Mengenschätzung

- 3.1 Gesamtverbrauch
- 3.2 Verbrauch nach Flammschutzmittel-Gruppen
- 3.3 Flammgeschützte Kunststoffe nach Flammschutzmittel-Gruppen

4. Flammschutzmittelverbrauch im internationalen Vergleich

5. Trend bei Flammschutzmittelverbrauch und -entwicklung

6. Quellen und Nachweise

1. Flammschutzmittel: Aufgaben, Wirkungsweise, Gruppen

Wir geben in diesem Abschnitt eine kurze Übersicht zu Funktion, Wirkungsweise, Hauptgruppen, Verbrauchsmengen und -Trends von Flammschutzmitteln.

1.1 Funktion von Flammschutzmitteln

Die Aufgabe von Flammschutzmitteln besteht darin, die Entzündung eines Werkstoffs zu erschweren und die Flammausbreitung zu verlangsamen. Sie wirken in der Entstehungsphase eines Brandes, in der sie die Prozesse abbremsen oder unterbinden sollen, die zum Ausbrechen eines vollentwickelten Brandes führen können: Aufheizung des brennbaren Materials, dessen thermische Zersetzung, die Zündung brennbarer Zersetzungsprodukte und die Flammausbreitung. Flammschutzausrüstung kann damit die Entzündbarkeit von Werkstoffen (Kunststoffe, Textilien u.a.) und die Flammenausbreitung reduzieren. Bei angemessen hohen Zündenergien und deren Einwirken über längere Zeit entflammen jedoch auch brandgeschützte Werkstoffe. Flammschutzmittel sind außerdem nur wirksam in der Brandentstehungsphase. Wenn der Brand voll entwickelt ist, können sie die weitere Ausbreitung eines Feuerns nicht mehr verhindern, weil die Temperaturen so hoch sind, dass das flammhemmend ausgerüstete Material sich ungehindert zersetzt und verbrennt. Flammschutzmittel sind insofern nur ein Element unter vielen bei der Brandbekämpfung und auch nur ein Element unter vielen im Konzept des vorbeugenden Brandschutzes, das die Entstehung und Ausbreitung eines Brandes verhindern bzw. eingrenzen soll.

1.2 Wirkungsweise

Flammschutzmittel wirken in der Brandentstehungsphase auf verschiedene, chemische und/oder physikalische Weise (vgl. ANZON o.J.; Sutker 1988; Troitzsch 1990). Ihre Wirkung wird i.d.R. durch die thermische Aufheizung des Werkstoffs, in den sie eingearbeitet sind, ausgelöst. Sie zersetzen sich dabei unter Energieaufnahme, setzen ggfs. brandhemmende Produkte frei bzw. reagieren in brandhemmender Weise mit dem Polymer. Flammschutzmittel und Werkstoff müssen hinsichtlich ihrer Zersetzungstemperaturen aufeinander abgestimmt sein.

Die physikalische Flammschutzmittelwirkung kann in einem *kühlenden* Effekt bestehen, durch den die Entzündungstemperatur unterschritten wird; sie kann in *Ab-schirmeffekten* bestehen, bei denen durch Ausbildung einer festen oder gasförmigen Schutzschicht der Zutritt von Sauerstoff an das sich zersetzende, brennbare Material verhindert oder der "Nachschub" von brennbaren Zersetzungsgasen an die Polymeroberfläche unterbunden wird; sie kann in einem *Verdünnungseffekt* bestehen, durch den das brennbare Material oder die Luft durch nichtbrennbare Zersetzungsgase so verdünnt werden, dass sie sich nicht entzünden. Der flammhemmende Effekt von mineralischen Flammschutzmitteln besteht z.B. sowohl in der Verminderung der Masse an brennbarer Substanz wie in der Kühlung der Matrix und der Verdünnung der brennbaren Gase durch freigesetzten Wasserdampf.

Flammschutzmittel, die chemisch wirken, können dies gleichermaßen sowohl in der festen wie in der gasförmigen Phase tun. Der wichtigste Effekt ist hier die *Unterbin-*

derung der Bildung freier Radikale. Die bei der Verbrennung von Zersetzungsprodukten von Kohlenwasserstoffen auftretende Bildung freier Radikale ist stark exotherm, heizt also den Verbrennungsprozess weiter an und fördert damit die Feuerausbreitung. Halogene (Chlor, Brom), die aus der Zersetzung von halogenierten Flammschutzmitteln stammen, wirken in der Gasphase als Radikalfänger, indem sie $\cdot\text{H}$ - und $\cdot\text{OH}$ -Radikale binden. Dadurch unterbrechen sie den Radikalkettenmechanismus, kühlen den Verbrennungsprozess und stoppen ihn ab. Antimontrioxid, das selbst keinen flammhemmenden Effekt hat, wirkt bei halogenierten Flammschutzmitteln hauptsächlich dadurch *synergistisch*, dass es zu einer stufenweisen, über ein breites Temperaturspektrum erfolgenden Freisetzung von Halogenen führt.

In der festen Phase kann eine chemische Wirkung von Flammschutzmitteln in der *Beförderung der Zersetzung* und einem dadurch ausgelösten "Wegfließen" des brennbaren Materials von der Flamme oder in der *Ausbildung einer verkohlenden Deckschicht* mit sehr hohem Schmelzpunkt (Carbonisierung) bestehen, die sich zwischen brennbares Material und Sauerstoff/Flamme schiebt. Carbonisierung ist ein Effekt besonders von phosphorhaltigen, Phosphorsäure freisetzenden Flammschutzmitteln.

1.3 Reaktive und additive Flammschutzmittel

Um in der geschilderten Weise flammhemmend wirken zu können, müssen die Flammschutzmittel in die Matrix (Polymer) eingearbeitet bzw. dem Substrat (z.B. Textilfasern) aufgelegt werden. Das Flammschutzmittel kann in das Polymer selbst eingebaut (einreagiert) werden, oder Flammschutzmittel und Polymer werden gemischt. Im ersten Fall spricht man von *reaktiven*, im zweiten von *additiven* Flammschutzmitteln. In beiden Fällen müssen Matrix und Flammschutzmittel aufeinander abgestimmt bzw. miteinander kompatibel sein.

Der Hauptvorteil der *reaktiven* Systeme besteht in ihrer chemischen Bindung, durch die das Flammschutzmittel fest eingebunden ist und im Prinzip nicht aus der Matrix migrieren kann. Die Auswirkungen auf die Polymereigenschaften sind eher gering, reaktive FSM haben keine weichmachenden Effekte und beeinflussen die thermische Stabilität des Polymers nicht. Reaktive FSM sind i.d.R. teurer als additive Komponenten. Sie werden hauptsächlich in Duroplasten (Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethane, Polycarbonat) eingesetzt, für die es aber auch additive Flammschutzmittel gibt.

In Thermoplasten finden demgegenüber hauptsächlich *additive* Flammschutzmittel Verwendung, die bei Herstellung des Polymers oder nachträglich eingebracht werden können. Bei Thermoplasten sind bei der Flammschutzmittelauswahl die Verarbeitungstemperaturen zu berücksichtigen. Da additive Flammschutzmittel nicht chemisch gebunden vorliegen, können sie in der Gebrauchs- und Nachgebrauchsphase *leichter* als reaktiv gebundene FSM aus der Matrix freigesetzt werden ("ausbluten"; Verflüchtigung). Hierin liegt unter Umweltsichtspunkten zweifellos ein systematischer Nachteil der additiven Flammschutzmittel, sofern sie umweltrelevant sind.

Durch die notwendige Kompatibilität von Matrix und Flammschutzmittel unter Gesichtspunkten wie Ein- und Verarbeitbarkeit, Auswirkungen auf thermische und mechanische Stabilität des Polymers sowie dessen gewünschte Materialeigenschaften

sind der Substitution von Flammschutzmitteln von vornherein Grenzen gesetzt. Die Praxis zeigt, dass in der Regel Flammschutzmittelsubstitution nach dem "drop-in"-Verfahren nicht möglich ist, sondern entsprechende Anpassungen von Flammschutzmittel und Polymer erfordert.

2. Die wichtigsten Flammschutzmittelgruppen

Im folgenden werden die wichtigsten Flammschutzmittelgruppen kurz charakterisiert. Die Eingruppierung ergibt sich aus der chemischen Konstitution der Flammschutzmittel und den darauf beruhenden Wirkmechanismen. Die in den Gruppen zusammengefassten Stoffe haben in vieler Hinsicht gemeinsame Eigenschaften. Da es sich jedoch jeweils um ein breites Spektrum verwandter Verbindungen handelt, zeigen ihre jeweiligen Stoffeigenschaften hinsichtlich Toxizität und Ökotoxizität ebenfalls eine große Bandbreite, so dass sich aus der Gruppenzugehörigkeit zwar Hinweise auf bestimmte Problemlagen ergeben, aber Einstufungen die konkrete Stoffprüfung voraussetzen (vgl. Kap. V).

Halogenierte Flammschutzmittel: Als Flammschutzmittel mit Gasphasenmechanismus kommen Brom- und Chlorverbindungen in Frage, wobei Brom-Verbindungen wegen einer schwächeren Bindung an Kohlenstoff leichter (früher) freigesetzt werden und effektiver sind. Letzteres wird dadurch noch unterstützt, dass sie in einer engen Temperaturbande als Radikalfänger freigesetzt werden, also konzentriert auftreten. Antimon-Halogen-Systeme können auch in der Festphase zur Carbonisierung beitragen. Ein Nachteil der in der Gasphase wirkenden Halogenverbindungen besteht darin, dass sie bestimmungsgemäß korrosive Gase freisetzen (HBr, HCl) und zugleich die Rauchgasdichte fördern sowie (in sehr unterschiedlichem Ausmaß; vgl. Hutzinger 1990) zur Bildung von Dioxinen/Furanen beitragen.

In der Reihe von aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Halogenverbindungen nimmt die Stärke der Bindung des Halogens an das Grundgerüst des Moleküls zu, die Temperaturstabilität steigt also, die Effektivität nimmt aber ggfs. auch ab. Z.B. sind die polybromierten Diphenylether (z.B. Decabromdiphenylether) als Aromaten temperaturstabiler als cycloaliphatische Bromverbindungen (wie z.B. Hexabromcyclododecan, HBCD), können also bei Kunststoffen eingesetzt werden, die bei relativ hohen Temperaturen verarbeitet werden, erfordern aber Antimontrioxid als effektivitätssteigernden Synergisten.

Die mengenmäßig wichtigsten Verbindungen (vgl. Tab. II/1) sind hier bei den chlorierten Flammschutzmitteln Chlorparaffine als Aliphaten und HET-Säure als cycloaliphatische Verbindung, bei den bromierten Flammschutzmitteln HBCD (cycloaliphatisch), Tetrabrombisphenol A (TBBA) und Derivate sowie die polybromierten Diphenylether, insbesondere Decabromdiphenylether als aromatische Verbindungen.

Eine zweite große Gruppe stellen organische phosphorhaltige Flammschutzmittel dar. Sie wirken primär in der festen (kondensierten) Phase, indem sie bei thermischer Zersetzung Phosphorsäure freisetzen, die zur Carbonisierung des Substrats führt. Die an der Oberfläche des Polymeren gebildete Carbonschicht behindert die weitere Sauerstoffzufuhr bzw. die Oxidation an der Zündquelle und erschwert das Fortschreiten der oxidativen Zersetzung. Besonders effektiv ist dieser Mechanismus in sauerstoffhaltigen Polymeren.

Die Palette organischer phosphorhaltiger Flammschutzmittel ist groß (vgl. Tab. II/1). Phosphorsäureester, Arylphosphate und alkylsubstituierte Derivate sind mengenmäßig am bedeutendsten, wobei halogenierte und halogenfreie Phosphorsäureester zu unterscheiden sind. Der wichtigste Phosphorsäureester ist gegenwärtig TCPP

(Tris[chlorpropyl]phosphat), das als Handelsprodukt selbst eine Mischung aus verschiedenen Isomeren darstellt.

Anorganische Phosphorverbindungen (roter Phosphor, Ammoniumpolyphosphat) wirken ebenfalls über den für Phosphorverbindungen charakteristischen Festphasenmechanismus (Carbonisierung).

Eine dritte große Gruppe stellen anorganische Metallhydroxide dar, unter denen Aluminiumtrihydroxid (ATH) dominiert. ATH ist mengenmäßig das bedeutendste Flammschutzmittel überhaupt, was mit der großen Einsatzmenge zusammenhängt, die notwendig ist, um flammhemmende Wirkung auszulösen. Sie haben damit auch Füllstoffcharakter und vermindern dadurch die Masse an brennbarem Material im Polymer. Die anorganischen Verbindungen, die thermisch relativ wenig stabil sind (was ihren Einsatz ebenso wie die hohen Füllmengen begrenzt), zersetzen sich in der Festphase und bilden dabei nichtbrennbare Gase. Flammhemmende Wirkungsmechanismen sind, wie beim ATH, Kühlung (als Folge endothermer Zersetzung), Schutzschichtbildung und Verdünnung der Verbrennungsgase durch Freisetzung von Wasserdampf. Ein wesentlicher Vorteil der anorganischen Flammschutzmittel besteht darin, dass sie – anders als die in der Gasphase wirkenden und zu unvollständiger Verbrennung führenden halogenierten Flammschutzmittel – wenig Rauch und Ruß abgeben (vgl. Schmidt/Toedt 1996).

Borverbindungen (Borsäure, Borax) werden i.d.R. gemeinsam bei zellulosehaltigen Materialien eingesetzt und wirken sowohl in der Gas- wie in der Festphase (Freisetzung von Wasserdampf; Carbonisierung).

Die Wirkung von Stickstoffverbindungen (Melamin, Melamincyanurat und andere Melaminderivate) wird mit Kühleffekten, Deckschichtbildung und Verdünnung der Gasphase mit inerten Gasen erklärt.

3. Flammschutzmittel - Mengenschätzung

Tab. II/1 gibt eine Übersicht zum Flammschutzmittelverbrauch in der Bundesrepublik 1997.¹ Sie gibt die Größenordnungen der eingesetzten Flammschutzmittel nach Gruppen, z.T. auch nach Einzelverbindungen, wieder.

Unter Verbrauch wird die in der Bundesrepublik eingesetzte bzw. verarbeitete Menge verstanden.²

3.1 Gesamtverbrauch

Tab. II/1 ergibt für 1997 rd. 95.000 Tonnen Flammschutzmittel. Bei einer Umsatzsteigerung von 2-3 Prozent/Jahr ist damit für 1999/2000 mit einem Verbrauch von etwa 100.000 Tonnen Flammschutzmittel in der Bundesrepublik zu rechnen.

Tab. II/1: Flammschutzmittel-Verbrauch, Deutschland 1997 (Schätzung)		
Flammschutzmittel Typ	Tonnen	Prozent
Halogenbasierte Flammschutzmittel	14.500 - 18.500	18
PBDO (Polybromierte Diphenylether)	1.000 - 1.500	
TBBA (Tetrabrombisphenol A)	3.500 - 4.500	
HBCD (Hexabromcyclododecan)	2.000 - 2.500	
andere Bromverbindungen (bromierte Polyole; TBBA-Derivate, Tetabromphthalat-Verbindungen; bromiertes Polystyrol u.a.)	4.000 - 5.000	
Chlorverbindungen (Chlorparaffine; Dechlorane; HET-Säure)	4.000 - 5.000	
Organische phosphorbasierte Flammschutzmittel	13.500 - 16.000	15
Halogenierte organische Phosphorverbindungen	5.500 - 7.000	6
TCP (Tris-chlorpropyl-phosphat)	5.000 - 6.000	
TCEP (Tris-chlorethyl-phosphat); TDCP (Tris-dichlor-propylphosphat)	500 - 1.000	
halogenfreie organische Phosphorverbindungen	8.000 - 9.000	9
- Trialkylphosphate (DMMP, DEEP, Triethylphosphat [TEP])		
- Triarylphosphate (Triarylphosphat, Triphenylphosphat [TPP], Trikresylphosphat [TCP], Diphenylkresylphosphat [DPK] u.a.)		
- Resorcinol-bis-diphenyl-Phosphat (RDP)		
Anorganische Phosphorverbindungen	2.000 - 3.000	3
Roter Phosphor	1.000 - 1.500	
AP/APP (Ammoniumphosphat/Ammoniumpolyphosphat)	1.000 - 1.500	
Sonstige Flammschutzmittel	57.500 - 63.500	65
Melamin/Melaminderivate	1.000 - 2.000	
ATH (Aluminiumtrihydroxid)	45.000 - 47.000	49
Mg(OH) ₂ (Magnesiumhydroxid)	1.000 - 1.500	
Borverbindungen (Borsäure, Borax, u.a.)	3.000 - 4.000	
Zink-Verbindungen	500 - 1.000	
Antimonoxide	7.000 - 8.000	8
Gesamt	87.500-101.000	100

¹ Die Übersicht beruht auf der Befragung von Flammschutzmittelherstellern und -Händlern sowie der Auswertung von verschiedenen Marktstudien. Die Schätzung wurde beim ersten workshop im Rahmen des Projekts als Ausgangsbasis auch für die Auswahl der zu untersuchenden Flammschutzmittel vorgestellt. Einzelne Verbrauchsgrößen wurden aufgrund genauerer Daten korrigiert.

² Also nicht die in den im Inland verbrauchten Endprodukten (ohne Export, incl. Importware) enthaltene bzw. für deren Herstellung eingesetzte Flammschutzmittelmenge. Diese ist bei Waren mit hohem Importüberschuss (z.B. E+E- und TV-Geräte) deutlich größer, was unter dem Abfall- und Entsorgungs-Gesichtspunkt natürlich von Interesse ist. Entsprechende Mengenschätzungen zum Flammschutzmittelgehalt in Produkten nach Gebrauchsphase werden für einige Flammschutzmittel bzw. Wirkstoffe (z.B. Halogene) in den Anwendungskapiteln vorgenommen.

3.2 Verbrauch nach Flammschutzmittel-Gruppen

Die mengenmäßig mit Abstand größte Gruppe sind die *mineralischen* Flammschutzmittel mit einem Anteil von fast 50 Prozent. Die *rein halogenierten* Flammschutzmittel (ohne chlorierte Phosphorsäureester) machen etwa 18 Prozent vom Gesamtverbrauch aus, die organischen und anorganischen *Phosphorverbindungen* ebenfalls etwa 18 Prozent. Die restlichen Anteile entfallen auf *Antimontrioxid* (8 Prozent-Anteil), das der Sache nach zur Gruppe der Antimon-Halogen-Flammschutzmittel gehört, und verschiedene *sonstige* Flammschutzmittel (Stickstoff-, Bor-, Zink- u.a. Verbindungen).

Fasst man die rein halogenierten Flammschutzmittel und die halogenierten Phosphorsäureester zusammen, ergibt sich ein Anteil von 23 Prozent, zusammen mit Antimontrioxid von gut 30 Prozent (Gruppe der Antimon-Halogen-Flammschutzmittel).

Demnach gliedert sich von der Seite der eingesetzten Flammschutzmittel her der Gesamtverbrauch in

- 50 Prozent mineralische,
- 30 Prozent Antimon-Halogen-Verbindungen und
- ca. 20 Prozent halogenfreie Phosphor- und sonstige Verbindungen

als die drei großen Flammschutzmittelsysteme.

3.3 Flammgeschützte Kunststoffe nach Flammschutzmittel-Gruppen

Das Bild sieht jedoch anders aus, wenn man die flammgeschützten Kunststoffe bzw. Werkstoffe betrachtet.

Wegen der sehr hohen Füllgrade bei den mineralischen Flammschutzmitteln (im Durchschnitt ca. 50-60 Prozent vom Produkt gegenüber ca. 15-20 Prozent bei Antimon-Halogen-Ausrüstung und bei phosphororganischer Ausrüstung; vgl. Kap. III) ist der Anteil der mineralisch flammgeschützten Kunststoffe bedeutend geringer als der der mineralischen Flammschutzmittel. Ebenso ist der Anteil der übrigen halogenfrei oder halogeniert flammgeschützten Kunststoffe größer als der Anteil der jeweiligen Flammschutzmittelgruppe.

Wir schätzen daher, dass

- 15-20 Prozent der Kunststoffe *mineralisch* flammgeschützt sind,
- über 50 Prozent *Antimon-Halogen-Verbindungen* enthalten und
- ca. 30 Prozent mit *sonstigen halogenfreien* Flammschutzmitteln ausgerüstet sind.

Von der Seite der Kunststoffe her dominiert also nach wie vor die Ausrüstung mit halogenierten Flammschutzmittelsystemen vor halogenfreien Phosphororganika und mineralischen Flammschutzmitteln.³

³ Berechnungen anhand der Frost&Sullivan-Daten für den europäischen Markt ergeben bei den Polymeren ca. 60 Prozent für Antimon-Halogen, unter 20 Prozent für Phosphor-Verbindungen, unter 20 Prozent für mineralische Flammschutzmittel und ca. 5 Prozent für sonstige Flammschutzmittel.

4. Flammschutzmittelverbrauch im internationalen Vergleich

Die bedeutende Rolle von Importware bei Produkten, die flammgeschützte Komponenten enthalten (insbesondere im E+E-Bereich), unterschiedliche Trends der Flammschutzmittel-Regulierung (freiwilliger PBDE-Verzicht in der Bundesrepublik) und der Brandschutzphilosophie und -Normen machen einen Vergleich von Schätzdaten für den Flammschutzmittelverbrauch in den "Triade"-Regionen Europa, USA und Asien interessant.⁴

Bei einem geschätzten Weltmarkt von über 800.000 Tonnen Flammschutzmitteln entfielen 1996 auf den amerikanischen Markt rd. 38 Prozent, auf den europäischen und asiatischen Markt jeweils über 30 Prozent.

Tab. II/2: Flammschutzmittel-Absatz nach Flammschutzmittel-Typen, USA, Europa und Asien, 1996 (geschätzt, in 1.000 t und Prozent)

Flammschutzmittel-Typ	USA		Europa		Asien	
	1.000 t	%	1.000 t	%	1.000 t	%
Bromierte Flammschutzmittel	67	21	53	21	97	38
Chlorierte Flammschutzmittel	17	5	16	6	11	4
Phosphorsäure-Ester	48	15	65	25	35	14
Antimonoxid	20	6	8	7	30	12
Aluminiumhydroxid	150	48	90	36	75	29
Andere	5	5	13	5	7	3
Zusammen	316	100	255	100	255	100

Zusammengest. nach Townsend 1997

Antimon-Halogen-Flammschutzmittel machten in Amerika und Europa ein Drittel des Flammschutzmittelverbrauchs aus, in Asien über die Hälfte. In der Bundesrepublik liegt der Anteil bei 25 Prozent, also darunter (ohne chlorierte Phosphorsäureester; vgl. Tab. II/1.) Bei Phosphorsäure-Estern ist der relative Verbrauch in Europa deutlich größer als auf den sonstigen Märkten; bei mineralischen Flammschutzmitteln ist der US-Markt nicht nur absolut, sondern auch relativ am größten.

Die neuerdings von den Herstellern veröffentlichten Daten über den internationalen Verbrauch bromierter Flammschutzmittel weichen von den Angaben zu bromierten

⁴ Es handelt sich um globale Schätzdaten aus Marktstudien, die als grobe Orientierungen dienen können, von den Realverbräuchen aber im einzelnen mit Sicherheit abweichen, wie auch der Vergleich von Tab. II/2 und II/3 für bromierten Flammschutzmittel zeigt. Es gibt jedoch keine besseren Daten. In den Angaben für die Triade-Zentren sind nachgeordnete Märkte (Afrika, Russland usw.) entsprechend der Marketing-Zuordnung der Flammschutzmittelhersteller mit enthalten. Wer die Studien der verschiedenen Marktforschungsunternehmen vergleicht, wird deutliche Abweichungen feststellen. So schätzt Townsend (1997) den europäischen Markt auf 255.000 Tonnen, Frost&Sullivan dagegen auf 295.000 Tonnen (F&S 1997). Die Differenz erklärt sich u.a. daraus, dass Townsend Flammschutzmittelverbrauch außerhalb von Kunststoffen nicht erfasst. Bei ATH zählt Townsend z.B. 35.000 Tonnen für Nicht-Kunststoff-Anwendungen und bei Melaminverbindungen 3.000 Tonnen für Intumeszenz-Beschichtungen nicht mit, die "kein Gegenstand der Studie" sind. Ammoniumpolyphosphat für Gummi, Beschichtungen (coatings) und Textilien sowie Borat für Zellulose-Dämmstoffe, Phosphat-Ester für Textilien und lubricants werden ebenfalls nicht berücksichtigt. Dazu kommt die unterschiedliche Bewertung der Funktion von Flammschutzmitteln, die auch als Weichmacher dienen. Chlorparaffine und Phosphat-Ester für PVC werden bei Townsend durchgängig als Flammschutzmittel gewertet, wobei sie auch als sekundäre Weichmacher fungieren. Demgegenüber geht Kirschbaum (1997) bei Phosphorverbindungen wegen ihrer Weichmacherfunktion von einer um 35-40.000 Tonnen niedrigeren Menge aus. Usw.

Flammschutzmitteln in Tab. II/2 deutlich ab. Die absoluten Daten lassen vermuten, dass der europäische Verbrauch an Bromverbindungen in Tab. II/2 (Townsend-Schätzung) eher überschätzt wurde.

Tab. II/3: Bromierte Flammschutzmittel nach Absatzmärkten 1999				
Flammschutzmittel	Amerika	Europa	Asien	Gesamt
Tetrabrombisphenol A	21.600	13.800	85.900	121.300
Hexabromcyclododecan	3.100	8.900	3.900	15.900
Decabromdiphenylether	24.300	7.500	23.000	54.800
Octabromdiphenylether	1.375	450	2.000	3.825
Pentabromdiphenylether	8.290	210	-	8.500
Insgesamt	58.665	30.860	114.800	204.325

Quelle: BSEF 2000

In den großen Dimensionen stimmen die Angaben jedoch überein. Der Schwerpunkt des internationalen Marktes für bromierte Flammschutzmittel liegt eindeutig in Asien und damit vor dem amerikanischen Markt als Hauptverbraucher von Flammschutzmitteln überhaupt. Betrachtet man die einzelnen Flammschutzmittel, sieht das Bild differenzierter aus:

Während in den USA der Anteil der polybromierten Diphenylether an allen bromierten Flammschutzmitteln bei ca. 58 Prozent liegt, beträgt er in Europa 26 Prozent, in Asien 22 Prozent. In der Bundesrepublik liegt der Anteil der PBDO an den bromierten Flammschutzmitteln nach unserer Schätzung weit niedriger, bei maximal 10 Prozent (vgl. Tab. II/1). Derartig starke Differenzen verweisen darauf, dass der hohe PBDO-Verbrauch keine zwingenden technischen Ursachen hat, sondern mit regionalen Gewohnheiten, unterschiedlichem Umweltbewußtsein und ggfs. unterschiedlicher Normung zusammenhängt. Darin zeigen sich mithin auch Substitutions- und Handlungsmöglichkeiten jenseits technischer Sachzwänge.

Der hohe Anteil von Tetrabrombisphenol A am asiatischen Flammschutzmittelmarkt (75 Prozent) gegenüber Europa (45 Prozent) und den USA (37 Prozent) dürfte mit dem starken Gewicht der Elektronik- und Leiterplattenfertigung in asiatischen Zulieferindustrien in Zusammenhang stehen.

In Asien und den USA liegt der HBCD-Anteil am Markt für bromierte Flammschutzmittel bei 3 bzw. 5 Prozent, in Europa dagegen bei 29 Prozent. Ursache ist vermutlich der überproportional hohe Verbrauchsanteil für Polystyrol-Dämmstoffe in Europa als Hauptanwendungsbereich von HBCD, ferner auch die PBDO-Substitution, bei der HBCD eine Rolle spielt.

5. Trend bei Flammschutzmittelverbrauch und -entwicklung

Die Wachstumserwartungen von Flammschutzmittelherstellern spiegeln sich in den Angaben der Tab. II/4. Auf europäischer Ebene ist eine deutliche Abschwächung der Absatzerwartung bei bromierten und eine Fortsetzung der Absatzschwäche bei chlorierten Flammhemmern (außerhalb der chlorierten Phosphorsäureester) zu konstatieren. Phosphorverbindungen zeigen demgegenüber einen vergleichsweise stabilen Trend im Rahmen des allgemeinen Zuwachses. Bei mineralischen Flammschutzmitteln wird für ATH keine überproportionale Ausweitung mehr erwartet. ATH hat derzeit sein Absatzfeld im wesentlichen erobert und entwickelt sich ebenfalls im allgemeinen Wachstumstrend. Überproportionale Zuwächse auf Kosten anderer Flammschutzmittel werden ansonsten kleineren (Nischen-)Produkten wie Magnesiumhydroxid oder Stickstoffverbindungen zugetraut. Die längerfristigen Trenddaten für die Bundesrepublik liegen im Rahmen dieses Bildes.

Tab. II/4: Flammschutzmittel-Verbrauch Europa und Deutschland, Trend- und Prognose-Daten (geschätzte Wachstumsraten p.a. in Prozent)			
Flammschutzmittel-Typ	Europa 1995-2000¹ Zuwachs p.a. / %	Europa 1998-2003² Zuwachs p.a. / %	Deutschland 1993-2003³ Zuwachs p.a. / %
Halogenierte Flammschutzmittel			0,9
- Bromierte FSM	3,0	1,5	
- Chlorierte FSM (ohne Phosphor-Halogene)	-3,0	-3,4	
Phosphorverbindungen			2,0
- Organo-Phosphorverbindungen	2,6	2,2	
- Anorganische Phosphorverbindungen	2,0	2,2	
Aluminiumhydroxid	4,5	2,5	2,3
Magnesiumhydroxid	15,0	10,0	7,6
Antimonoxide	2,5	2,6	2,2
Melaminverbindungen	3,5	3,5	2,8
Durchschnitt	3,1	2,3	1,9

Zusammengest. nach: ¹SRI 1996; ²F&S 1998; ³F&S 1997

Der in den Markterwartungen zum Ausdruck kommende Trend wird von Flamm-schutzmittelherstellern und -Händlern bestätigt. Nach Ansicht der Fa. Clariant gibt es einen klaren Trend zu Produkten mit niedrigem Dampfdruck, die migrationsstabil oder halogenfrei sind (Walz 1998). Ein großer Flammschutzmittelhändler konstatiert Mitte der 90er Jahre: "Die Kontroverse um bromierte Diphenylether, Chlorparaffine und Antimontrioxid hat in den vergangenen Jahren den Markt nachhaltig beeinflusst. Beispielsweise geht der Trend eindeutig zu einer möglichst schnellen und vollständigen Substitution von halogenhaltigen Verbindungen durch halogenfreie Systeme." Zugleich wird konstatiert, dass neben dem wirksamen Flamm-schutz die toxikologische Unbedenklichkeit nicht nur der Flamm-schutzmittel, sondern auch der Zersetzungsprodukte im Brandfall, die Rauchverminderung und die Wiederverwendbarkeit von flammhemmend ausgerüsteten Gegenständen größere Bedeutung gewinnen (Schilling 1995). Die zuletzt genannte Tendenz dürfte auch durch die stärkere Gewichtung von Brandfolgeprodukten bei der europäischen Harmonisierung von Brand-schutznormen bzw. Tests noch an Bedeutung gewinnen (vgl. Mitzlaff 1997; Ebenau 1998; Antonatus 2000).

Die genannten Trends finden auch in Veränderungen der Industriestruktur ihren Ausdruck. Hersteller von Brom-Flammschutzmitteln steigen in den Markt von Phosphorsäureestern und anderen nichthalogenierten Flammschutzmitteln ein. Great Lakes Corp. hat z.B. 1998 das Flammschutzgeschäft der britischen FMC Corp. (Manchester) übernommen, die auf Phosphor-Verbindungen spezialisiert war, und betrachtet sich jetzt weltweit als Nummer eins sowohl bei bromierten Flammschutzmitteln wie bei Phosphorsäureestern. Albemarle führt mit der Reihe "NeendX" 2000 phosphororganische Flammschutzmittel (RDP-Substitute, BADP) für Gehäusewerkstoffe ein, bei denen bromierter Flammschutz rückläufig ist, und kooperiert mit der Borax Flame Retardant Group u.a. mit Blick auf Zinkborate (vgl. NN 2000; Widmer 2000).

Treibende Faktoren bei dieser Umstrukturierung sind Umweltaspekte – sich abzeichnende Umschichtungen in der Bedeutung der Flammschutzmitteltypen – , Marketing-Aspekte wie das Verlangen vieler Endabnehmer nach verschiedenen Flammschutz-Systemen für unterschiedliche Polymere "aus einer Hand" (wobei die kostenbedingten Veränderungen im Polymereinsatz, z.B. bei Gehäusewerkstoffen, von Bedeutung sind), und Aspekte der Rohstoffversorgung.

Die Brom-Industrie hat 1997 mit Blick auf die Umweltdiskussion ihre Interessen im "Bromine Science and Environmental Forum" (BSEF) gepoolt.⁵ Bei der Stoff-Regulierung auf der europäischen Ebene spielt neben der Altstoffbewertung (Risk-Assessments zu Decabromdiphenylether und Hexabromcyclododecan derzeit die Auseinandersetzung um die Elektronik-Schrottverordnung⁶ die wichtigste Rolle.

⁵ Gründungsmitglieder: Albemarle Corp., Dead Sea Bromine; Great Lakes Chemical Corp., Elf Atochem, TOSOH Corp. (vgl. CheManager H. 3/1998, S. 23).

⁶ Der Richtlinienvorschlag der Europäischen Kommission für eine Elektronikschrott-Verordnung und für eine Verordnung über die Beschränkung von gefährlichen Stoffen in elektrischen und elektronischen Geräten (vgl. CEC 2000) verlangt in der ersten Verordnung, Anhang II, die Entfernung von Kunststoffen mit bromierten Flammschutzmitteln aus dem getrennt gesammelten Elektronikschrott. Im Entwurf der zweiten Verordnung wird ein Verbot für Polybromierte Biphenyle (PBB) und Polybromierte Diphenylether (PBDE) ab 2008 vorgeschlagen.

6. Quellen und Nachweise

- Antonatus, E. 2000: Brandverhalten von Baustoffen. Europäische Harmonisierung. In: Kunststoffe 90, 2000, H. 5, S. 41-44
- ANZON o.J.: Principles of flame-retardancy and test methods. Technical Memorandum 1&2, Wallsend/UK o.J.
- BASF 1998: Thermoplaste. Brandschutztechnische Aspekte, Ludwigshafen 1998
- BSEF 2000: Bromine Science and Environmental Forum, Brussels, Major Brominated Flame Retardants Volume Estimates, 27. 7. 2000
- CEC 2000: Commission of the European Communities, Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on Waste Electrical and Electronic Equipment; Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, Brussels 13.6.2000
- Ebenau, A. 1998: Stand und Zukunft des vorbeugenden Brandschutzes in Schienenfahrzeugen, in: Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Fachtagung Kunststoffe, Brandschutz und Flammschutzmittel – Bestandsaufnahme und neue Entwicklungen, Würzburg 1998, S. D/1-D/14
- F&S 1997: Frost & Sullivan, European Flame Retardant Chemical Markets, London 1997
- F&S 1998: Frost & Sullivan, European Flame Retardant Chemical Markets, London 1998
- Hutzinger, O. 1990: Untersuchung der möglichen Freisetzung von polybromierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen beim Brand flammgeschützter Kunststoffe, Umweltbundesamt/Berlin, UBA-Forschungsbericht 104 03 362, Bayreuth 1990
- Kirschbaum, G. 1997: Das Anwendungsspektrum von mineralischen Produkten im Flammschutzbereich, Vortrag Haus der Technik/Essen v. 17./18.11.1998, und pers. Mitt. v. 17.11.1998
- Mitzlaff, M. 1997: Europäische Harmonisierung im Bauwesen, in: Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Fachtagung Kunststoffe, Brandschutz und Flammschutzmittel – Bestandsaufnahme und neue Entwicklungen, Würzburg 1998, S. A/1-A/14
- NN 2000: Flammschutz durch Borax und Albemarle, in: EuropaChemie H. 1/2000, S. 2
- SRI 1996: SRI International, Specialty Chemicals: Flame Retardants, by L. Smart u.a., December 1996
- Schilling, B. 1995: Umweltaspekte prägen den Markt, in: Chemische Industrie, H. 4/1995, S. 21-23
- Schmidt R./W. Toedt 1996: Risikofaktor Brandgas: Ein gelöstes Problem? IN: GAK (Gummi-Fasern-Kunststoffe), 49, 1996, H. 6, S. 494-497
- Sutker, B. J. 1998: Flame Retardants, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th compl. rev. ed, Vol. A 11, Weinheim u.a. 1988, S. 123-140
- Troitzsch, J. H. 1990: International Plastics Flammability Handbook. Principles – Regulations – Testing and Approval. 2nd Ed., Munich u.a. 1990
- Townsend 1997: Phillip Townsend Ass. Inc., Chemical Additives for Plastics. Apparent Supplier Strategies – 1997. Consumption, Forecasts, Trends, Mount Olive/NJ 1997
- Walz, R. 1998: Dr. R. Walz, Clariant GmbH, Frankfurt am Main, schriftl. Mitt. v. 19.5.1998

Widmer, A. 2000: Für Bromverbindungen schmilzt der Kredit - trotz Kostenvorteil, in:
Chemische Rundschau Nr. 7/2000 v. 31. 3. 2000, S. 16

Kapitel III: Die untersuchten Flammschutzmittel - allgemeine Charakteristik

Gliederung

1. Angaben zu den Einzelstoffen

- 1.1 Decabromdiphenylether [CAS: 1163-19-5]
- 1.2 Tetrabrombisphenol A [CAS: 79-94-7]
- 1.3 Bis(pentabromphenyl)ethan [CAS: 84852-53-9]
- 1.4 Hexabromcyclododecan (HBCD) [CAS: 3194-55-6]
- 1.5 Tris(chlorpropyl)phosphat (TCPP) [CAS: 13674-84-5]
- 1.6 Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat (RDP) [CAS: 57583-54-7]
- 1.7 N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid [CAS: 20120-33-6]
- 1.8 Roter Phosphor [CAS: 7723-14-0]
- 1.9 Ammoniumpolyphosphat (APP) [CAS: 68333-79-9]
- 1.10 Melamincyanurat (MC) [CAS: 37640-57-6]
- 1.11 Aluminiumtrihydroxid (ATH) [CAS: 21645-51-2]
- 1.12 Natriumborat-decahydrat (Borax) [CAS: 1303-96-4]
- 1.13 Antimontrioxid (ATO) [CAS: 1309-64-4]

2. Mengenrepräsentativität der ausgewählten Flammschutzmittel

3. Quellen und Nachweise

1. Angaben zu den Einzelstoffen

In der folgenden Übersicht werden die in dieser Studie auf ihre Stoffeigenschaften untersuchten Flammschutzmittel mit Kurzcharakteristiken zu ihren Anwendungseigenschaften und Anwendungsbereichen vorgestellt. Die Angaben dienen hier nur zur allgemeinen Einordnung der untersuchten Stoffe. Die toxikologisch und ökotoxikologisch relevanten Stoffeigenschaften stehen bei dieser Übersicht nicht zur Diskussion; sie werden detailliert in den Stoffprofilen (vgl. Bd. III der Studie) dokumentiert und in Kap. V dieses Bandes zusammengefasst, kommentiert und bewertet.⁷

Die folgenden Kurzbeschreibungen enthalten eine allgemeine Charakterisierung des Flammschutzmittels und seiner Wirkungsweise, Angaben zu den Anwendungsbereichen nach Polymeren/Substraten und Endprodukten sowie Mengendaten (polymer-/substratbezogene Dosiermengen, Produktions- und Verbrauchsdaten) und die Angabe der bei dieser Studie berücksichtigten Handelsprodukte. Aufgeführt werden ferner chemiepolitische Stoffregulierungen, worunter hier Überprüfungen nach EU-Altstoff-Verordnung (Risk Assessments), freiwillige Reduktions- und Risikominierungsmaßnahmen u.ä.m. verstanden werden, die den Einsatz und Absatz der Flammschutzmittel begrenzen bzw. regulieren.

Bei den Mengenangaben handelt es sich um Schätzungen der Verbrauchsmengen für den deutschen Markt. Die Angaben stützten sich auf Auskünfte und Unterlagen von Herstellern und FSM-Handel. Eine nach wie vor brauchbare Übersicht zu den in Europa vermarkteten Flammschutzmitteln stellt die 1996 veröffentlichte Übersicht der EFRA dar (EFRA 1996).

Die Angaben zu Anwendungsbereichen und Mengen sind in den beiden Übersichten III/1 tabellarisch zusammengefasst.

⁷ Eine Reihe von Flammschutzmitteln, die in den Anwendungsuntersuchungen (Bd. II) als Substitute bzw. als quantitativ bedeutsame Flammschutzmittel identifiziert wurden und die nicht zu der Liste der 13 detaillierter untersuchten FSM gehören, für die also keine Stoffprofile erstellt wurden, können anhand ihrer Einstufungen nach GefStoffVO in den Vergleich einbezogen werden (vgl. Tab. V/14 und V/15 sowie Abschnitt 2 dieses Kapitels).

Übersicht III/1-1: Untersuchte Flammenschutzmittel nach Kunststoff-Anwendungen, Endprodukten und Mengenrelevanz			
Halogenbasierte Flammenschutzmittel und organische Phosphor-Verbindungen			
Flammenschutzmittel	Potentielle Kunststoffe/Substrate	Potentielle Endprodukte	Mengenrelevanz/Tonnen (Einsatz)
Halogenbasierte Flammenschutzmittel			
Decabromdiphenylether (Deca)	HIPS; PBT/PET; Polyesterharze; Polyethylen; Polypropylen; ABS; Polyamid; Polycarbonat; Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR); Textilien	Gehäuse; elektr. Bauteile; Textilrückenbeschichtungen	D: 1.000 t (Verwendungsbeschränkung)
Tetrabrombisphenol A (TBBA)	Epoxidharze; Polycarbonat- und Phenolharze; HIPS; ABS; PBT/PET u.a.	Leiterplatten; Gehäusewerkstoffe; elektr. Bauteile u.a.	D: 3.500 – 4.500 t
Bis(pentabromphenyl)ethan	HIPS u.a. Styrol-Polymere; ABS; PA; thermoplastische Polyolefine u.a.	Gehäuse; elektr. Bauteile; Kabel u.a.	D: < 1.000 t
Hexabromcyclododecan (HBCD)	Polystyrol (EPS, XPS); HIPS; Acryl- und Latex-Dispersionen	Dämmstoffe (EPS; XPS); Textilrückenbeschichtung; Gehäuse	D: > 2.500 t
Organische phosphorasierte Flammenschutzmittel			
Tris(chlorpropyl)phosphat (TCPP)	PUR-Hart- und Weichschaum; Ungesättigte Polyesterharze, Phenolharze; Thermoplasten; Textilien	PUR-Dämmschaum; Montageschaum; Weichschaum (Sitze, Matratzen); Textilrückenbeschichtung	D: 5.000 - 6.000 t
Resorcinol-bis-diphenylphosphat (RDP)	PC/ABS, PPO-HIPS; technische Thermoplaste, thermoplastisches PUR, PUR-Schäume	Gehäusewerkstoffe; Spezialkabel	D: ca. 1.000 t
Pyrovatex CP neu	Zellulose-Fasern (ausgenommen Jute)	Textilien: Arbeitschutzkleidung; Heimtextilien (für Export)	D: Produktion > 1.000 t, Verbrauch < 100 t

Übersicht III/1-2: Untersuchte Flammschutzmittel nach Kunststoff-Anwendungen, Endprodukten und Mengenrelevanz			
Flammschutzmittel	Kunststoffe/Substrat	Endprodukte	Mengenrelevanz (Einsatz)
Anorganische phosphorbasierte Flammschutzmittel			
Roter Phosphor	Thermo- und duroplastische Kondensationspolymerisate (Polyamid, Polyester, Polyurethane, Epoxidharze u.a.)	Bauteile für Elektro- und Elektronik-anwendungen, Kabel, Gießharze, Kleber, Dispersionen für Kfz-Textilien	D: 1.000 – 1.500 t
Ammoniumpolyphosphat (APP)	Polyurethan-Schäume (hart u. weich); Polypropylen; Epoxid- und Polyesterharze; zellulosehaltige Materialien; Latices für Textiltrückenbeschichtung	Intumeszenzbeschichtungen; PUR-Weich- und Hartschaum; Kleber, Dichtstoffe; Gießharze und Bauteile für Elektroanwendungen; Textiltrückenbeschichtungen	D: 1.000 – 1.500 t
Stickstoffverbindungen			
Melamincyanurat	Polyamide; thermoplastisches Polyurethan	Spritzgußteile (Steckverbinder, Gehäuseteile); Spezial-Kabel	D: 500 – 1.000 t
Mineralische Flammschutzmittel			
Aluminiumtrihydroxid (ATH)	Duroplaste (Polyester-, Epoxid-, Acryl-, Melamin-, Phenolharze; Polyurethane); Thermoplaste (Polypropylen, Polyethylen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, PVC; Latices; wässrige Dispersionen	Glasfaserverstärkte Verbundmaterialien (Lamine, Konstruktionswerkstoffe); PUR-Weich- u. Hartschaum, -coatings; Kabel; Spritzgußteile; Teppich- und Textiltrückenbeschichtung; Dispersionsfarben	D: 45.000 – 47.000
Sonstige Flammschutzmittel			
Natriumborat-decahydrat (Borax)	Zellulosehaltige Materialien	Dämmstoffe auf Zellulosebasis	D: 1.000 - 1.500 t
Synergist			
Antimontrioxid (ATO)	Thermoplaste und einige Duroplaste (ausgenommen Polystyrol, PUR-Schaum); Weich-PVC; Natur- und Synthesekautschuk; Textiltrückenbeschichtungen	PVC-Kabel und -Folien; thermoplastische Bauteile für Elektro/Elektronik-Geräte; Textilbeschichtungen u.a.	D: 7.000 - 8.000 t

1.1 Decabromdiphenylether [CAS: 1163-19-5]

Allgemeine Charakterisierung: Decabromdiphenylether wird seit Ende der siebziger Jahre hergestellt und ist der mit Abstand wichtigste Vertreter der polybromierten Diphenylether (globaler Verbrauch 1999: 55.000 Tonnen). Deca kommt als kristallines Pulver in den Handel und wird als additives Flammschutzmittel eingesetzt. Wie alle PBDEs wird Deca nur als Flammschutzmittel verwendet. Deca ist im Vergleich zu anderen Flammschutzmitteln kostengünstig. In der Bundesrepublik hat die freiwillige Verichtsverpflichtung von VKE und TEGEWA (1986) zu einer ausgeprägten Verbrauchsminderung bei PBDO, darunter auch Deca, geführt. Deca ist jedoch nicht verboten und über den Handel verfügbar.

Wirkungsweise: Deca wirkt wie alle bromierten Flammschutzmittel in der Gasphase. Es ist sehr temperaturstabil (Schmelzpunkt ca. 300 °C) und wegen seines hohen Bromgehalts (83 Prozent) ein sehr effektives Flammschutzmittel.

Synergist, Additivierung: Einsatz i.d.R. in Kombination mit Antimontrioxid als Synergist (Verhältnis 2:1 bis 3:1).

Anwendungsbereiche nach Polymeren und Werkstoffen: Deca ist ein "general purpose"-Flammschutzmittel, das in fast allen Polymeren eingesetzt werden kann. Es zeigt hohe thermische Stabilität und kann daher besonders in Kunststoffen verwendet werden, die bei höheren Temperaturen verarbeitet werden. Einsatz u.a. in High Impact Polystyrol (HIPS), Polycarbonat, thermoplastischen Polyestern (PET, PBT), Polyesterharzen, Sheet Moulding Compounds (SMC), Polyethylen, Polypropylen, ABS, Polyamid, bei Textilien (Polypropylen-Stoffe und Polstermöbel). (Die Einsatzbereiche von Deca, HBCD und Bis[pentabromphenyl]ethan überschneiden sich z.T.)

Anwendungsbereiche nach Endprodukten: Gehäusewerkstoffe und technische Thermoplasten für E+E- und TV-Geräte, Kabeln, Textilrückenbeschichtungen u.a.m.

Für Anfang der 90er Jahre wird folgende Verwendungsstruktur angegeben: Ca. 30 Prozent für HIPS (Gehäuse u.a.); 20 Prozent thermoplastische Polyester für elektrische/elektronische Bauteile, Schalter usw.; 15 Prozent für Polyamid (Spritzgußmaterial, elektrische/elektronische Bauelemente); 10 Prozent Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) für Latex, Textilrückenbeschichtungen; ca. 5 Prozent für Polycarbonat (Gehäusewerkstoffe u.a.); 15 Prozent für andere Polymere. Albemarle Corp. (2000) gibt demgegenüber an, dass Deca zu 85 Prozent in HIPS für Gehäuse bei E+E-Geräten eingesetzt wird.

Vorkommen in den untersuchten Anwendungsbereichen: Gehäusewerkstoffe, technische Thermoplasten für E+E-Geräte (Bauteile, Zukaufteile); Textilrückenbeschichtung.

Füllmengen: 5-30 Prozent

Produktion: Bis 1999 wurde < 1.000 t in Europa produziert. Aktuelle Produktionsstandorte der drei Hersteller Albemarle Corp, Great Lakes Chemical Corp. und Dead Sea Bromine Group liegen in den USA und in Israel (je ein Standort).

Verbrauchsmengen: Der Absatz für Europa wird von BSEF mit 7.500 Tonnen (1999) angegeben. Auf Grund der freiwilligen Selbstverpflichtungen von VKE und TEGEWA (1986) ist der Verbrauch in der Bundesrepublik Deutschland relativ gering und wird auf ca. 1.000 Tonnen geschätzt. Das Vorkommen in Produkten und damit auch das Aufkommen im Elektronikschrott kann wegen der hohen Importquoten bei E+E-Geräten höher liegen. Verbrauchstrend: abnehmend.

Produkte (Marken):

- FR-1210 (Dead Sea Bromine Group)
- Saytex 102 E (Albemarle Corp.)
- Great Lakes DE-83 R (Great Lakes Chemical Europe Ltd.)

Stoffregulierung: Deca unterliegt einem Risk Assessment nach 793/93/EEC. In der Bundesrepublik Deutschland haben die TEGEWA und der Verband der Kunststoffzeugenden Industrie (VKE) 1986 einen freiwilligen Verzicht auf den Einsatz von polybromierten Diphenylethern mitgeteilt, darunter Decabromdiphenylether. Im Rahmen der OECD wurde 1995 ein freiwillige Vereinbarung zur Risikominderung bei bromierten Flammschutzmitteln incl. PBDO abgeschlossen (Erhöhung der Produktreinheit, Emissionsminderung bei Herstellern). Indirekte Regulierung über die Dioxin-Verordnung 1994.

Angaben nach: Albemarle Corp.1999a und b, 2000a; BSEF 2000; CMA 1999; Dead Sea Bromine 1997; DEPA 1999; Dioxin-Verordnung 1994; Great Lakes Chemical Corporation 2000; KEMI 1999; Kunststoffe 1997; OECD 1994; RA Deca 2000

1.2 Tetrabrombisphenol A [CAS: 79-94-7]

Allgemeine Charakterisierung: Tetrabrombisphenol A (TBBA) ist das mengenmäßig mit Abstand bedeutendste bromierte Flammschutzmittel (weltweiter Verbrauch 1999 lt. BSEF 121.000 Tonnen). TBBA wird nur für den Gebrauch als Flammschutzmittel bzw. Flammschutzmittelvorläufer für TBBA-Derivate hergestellt und hauptsächlich reaktiv, zu einem kleineren Teil (ca. 15-20 Prozent) auch additiv eingesetzt.

Wirkungsweise: TBBA wirkt wie alle bromierten Flammschutzmittel in der Gasphase. TBBA hat mittlere thermische Stabilität (Schmelzpunkt ca. 180 °C). Der Wirkstoffgehalt (Bromgehalt) liegt bei 59 Gew.-Prozent.

Synergist, Additivierung: TBBA wird außerhalb seiner Hauptverwendung (Epoxidharz für FR4-Leiterplatten) meist in Kombination mit Antimontrioxid als Synergist eingesetzt.

Anwendungsbereiche nach Polymeren und Werkstoffen: Bei einem Absatz von rd. 13.800 Tonnen in Europa (1999) ergab sich lt. Dead Sea Bromine Group (2000) folgende Verwendung: rd. 70 Prozent in Epoxidharz für Leiterplatten (reaktiv); 15 Prozent in HIPS (hauptsächlich für Gehäusewerkstoffe, additiv); 10 Prozent für Weiterverarbeitung zu TBBA-Derivaten; 5 Prozent additiv in sonstigen Polymeren wie u.a. ABS und thermoplastische Polyester (PBT, PET). In Polycarbonat, Phenol-Harzen und ungesättigten Polyester-Harzen wird TBBA reaktiv eingesetzt.

Anwendungsbereiche nach Endprodukten: Leiterplattenbasismaterial und epoxidische Pressmassen für Bauteilumhüllungen; Gehäuse für E+E-Geräte; Bauteile für E+E-Geräte u.a.

Vorkommen in den untersuchten Anwendungsbereichen: Leiterplattenbasismaterial, Pressmassen für Bauteile; Gehäusewerkstoffe; Bauteile für E+E-Geräte; Schienenfahrzeuge.

Füllmengen: 11-20 Prozent, je nach Polymer.

Produktion: Ein Standort in Europa (Broomchemie, Terneuzen/NL), sonst Produktion in den USA (Albemarle Corp; Great Lakes Chemical Corp.) und in Israel (Bromine Compounds Ltd (= Dead Sea Bromine Group) und Tetrabrom Chem. Ltd. (= Dead Sea Bromine Group/Great Lakes Chemical Corp.).

Verbrauchsmengen: Bundesrepublik Deutschland: Der europäische Markt für TBBA lag 1999 lt. BSEF (2000) bei 13.800 Tonnen. In dieser Studie wird der Verbrauch in der Bundesrepublik für Leiterplatten auf 2.700 Tonnen, insgesamt auf ca. 3.800 Tonnen geschätzt. (Der Einsatz von TBBA-Derivaten wird auf 500-1.000 Tonnen geschätzt.) Wegen des hohen Importanteils bei E+E-Geräten ist der auf TBBA zurückgehende Bromgehalt im Leiterplattenschrott größer und repräsentiert eine geschätzte Verwendungsmenge von TBBA von 4.200-5.100 Tonnen. Verbrauchstrend stabil.

Produkte (Marken):

- Saytex RB 100 (Albemarle Corp.)
- FR-1524 (Dead Sea Bromine Group)
- Great Lakes BA-59P (Great Lakes Chemical Corp.)

Stoffregulierung: Im Rahmen der OECD wurde 1995 eine freiwillige Vereinbarung zur Risikominderung bei bromierten Flammschutzmitteln incl. TBBA abgeschlossen. Indirekte Regulierung über die Dioxin-Verordnung 1994.

Angaben nach: Albemarle Corp. 1997; BSEF 2000; CMA 1999; Dead Sea Bromine O.J.; 2000; DEPA 1999; Dioxin-Verordnung 1994; IPCS 1995; NRC 2000; OECD 1994.

1.3 Bis(pentabromphenyl)ethan [CAS: 84852-53-9]

Allgemeine Charakterisierung: Bei Bis(pentabromphenyl)ethan (Produktname: Saytex 8010) handelt es sich um ein additives Flammschutzmittel hoher thermischer Stabilität, das ein ähnliches, aber eingeschränkteres Einsatzspektrum wie Decabromdiphenylether aufweist, jedoch deutlich teurer ist. Saytex 8010 wird als Substitut für Deca angeboten. Seit Mitte der 80er Jahre auf dem Markt.

Wirkungsweise: Bis(pentabromphenyl)ethan wirkt wie alle bromierten Flammschutzmittel in der Gasphase. Es ist sehr temperaturstabil (Schmelzpunkt ca. 350 °C) und hat einen Bromgehalt, der mit 82 Prozent ähnlich hoch ist wie bei Deca.

Synergist, Additivierung: Einsatz in Verbindung mit Antimontrioxid als Synergist (Verhältnis 2:1 bis 3:1).

Anwendungsbereiche nach Polymeren und Werkstoffen: Haupteinsatzbereich sind HIPS, ferner ABS und Styrol-Polymere, Polyamid, Polypropylen, Polyethylen. Genannt werden allgemein technische Harze, Kabel, Elastomere.

Anwendungsbereiche nach Endprodukten: Gehäusewerkstoffe aus HIPS; Bauteile für E+E-Geräte; Dämmschäume; Kabel; Textilien u.a.

Vorkommen in den untersuchten Anwendungsbereichen: Gehäusewerkstoffe, Textilien

Füllmengen: 12 Prozent (+ 4 Prozent ATO)

Produktion: Herstellung bei Albemarle Corp. in den USA

Verbrauchsmengen: Bundesrepublik Deutschland: Absatzzahlen sind nicht bekannt; der europäische Absatz wird auf 2.500 Tonnen/Jahr, der Verbrauch in der Bundesrepublik auf < 1.000 Tonnen/Jahr geschätzt. Verbrauchstrend zunehmend.

Produkte (Marken):

– Saytex 8010 (Albemarle Corp.)

Stoffregulierung: Indirekte Regulierung über die Dioxin-Verordnung 1994.

Angaben nach: Albemarle Corp. 1999c, 2000b; DEPA 1999; Dioxin-Verordnung 1994.

1.4 Hexabromcyclododecan (HBCD) [CAS: 3194-55-6]

Allgemeine Charakterisierung: Nach Volumen drittwichtigstes der bromierten Flammschutzmittel (globaler Umsatz lt. BSEF 1999 ca. 16.000 Tonnen). Pulverförmiges, additives Flammschutzmittel. HBCD hat in der Bundesrepublik z.T. Decabromdiphenylether substituiert.

Wirkungsweise: HBCD wirkt wie alle bromierten Flammschutzmittel in der Gasphase. Mittlere thermische Stabilität (Schmelzpunkt bei 175-195 °C, je nach Produktreinheit und Temperaturstabilisierung). Bromgehalt 73-75 Prozent (je nach Produktreinheit und Temperaturstabilisierung).

Synergist, Additivierung: Bei Textilrückenbeschichtungen wird HBCD in Kombination mit Antimontrioxid, bei Polystyrol in Kombination mit Dicumylperoxid (Verhältnis 5:3) eingesetzt.

Anwendungsbereiche nach Polymeren und Werkstoffen: Polystyrol (EPS, XPS), HIPS, SAN-Harze, Polypropylen, Textil- und Teppichrückenbeschichtungen

Anwendungsbereiche nach Endprodukten: Ca. 85 Prozent in Polystyrol-Dämmschäumen, 10 Prozent in Textilrückenbeschichtungen, 5 Prozent in HIPS u.a.

Vorkommen in den untersuchten Anwendungsbereichen: Polystyrol-Dämmschäume; Gehäusewerkstoffe

Füllmengen: Expandiertes Polystyrol meist ca. 1 Prozent, z.T. 2-3 Prozent; HIPS 1-4 Gew.-Prozent

Produktion: Die Produktion in der Bundesrepublik ist 1996 eingestellt worden. Herstellung in Europa in Hamlock/Großbritannien (Great Lakes Chemical Corp.) und in Terneuzen/NL (Broomchemie/Dead Sea Bromine Group). Albemarle Corp. stellt HBCD in den USA her.

Verbrauchsmengen: Bundesrepublik Deutschland: Der Absatz in Europa lag lt. BSEF 1999 bei 8.900 Tonnen. Der Absatz in der Bundesrepublik wird auf > 2.500 Tonnen geschätzt, davon >2000 Tonnen für Polystyrol-Dämmschaum und ca. 500 Tonnen für Textil- und Teppichrückenbeschichtungen. Verbrauchstrend statisch.

Produkte (Marken):

- FR 1206 (Bromine Compounds Ltd. [Dead Sea Bromine Group])
- Saytex HBCD (Albemarle Corp.)
- Great Lakes CD-75P (Great Lakes Chemical Corp.)
- Great Lakes SP-75 (Great Lakes Chemical Corp.)

Stoffregulierung: HBCD unterliegt einem Risk Assessment nach 793/93/EEC. Indirekte Regulierung über die Dioxin-Verordnung 1994.

Angaben nach: Albemarle Corp. 1999a; BASF 2000; Broomchemie 2000; BSEF 2000; DEPA 1999; Dioxin-Verordnung 1994; RA HBCD 1999.

1.5 Tris(chlorpropyl)phosphat (TCPP) [CAS: 13674-84-5]

Allgemeine Charakterisierung: TCPP besteht als Handelsprodukt aus einem Gemisch von vier organischen halogenierten Phosphorsäureestern, das in flüssiger Form als additives Flammschutzmittel, aber auch als flammhemmend eingestellter Weichmacher Verwendung findet. Hauptbestandteile sind mit ca. 75 Prozent Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat und mit 15-30 Prozent Bis(1-chlor-2-propyl)-2-chlorpropylphosphat. TCPP macht in Europa rd. 80 Prozent der chlorierten phosphororganischen Flammschutzmittel aus und ist damit volumenmäßig das bedeutendste der organischen Phosphorsäureester-Flammschutzmittel überhaupt.

Wirkungsweise: Bei chlorierten Phosphorsäureestern wirken sowohl die Halogen- wie die Phosphorkomponente flammhemmend (Festphasen- und Gasphasenmechanismen). Der Wirkstoffgehalt liegt bei 9-10 Gew.-Prozent Phosphor und ca. 32 Gew.-Prozent Chlor. TCPP zersetzt sich thermisch ab 150 °C, ist also weniger stabil als die o.a. bromierten Flammschutzmittel.

Synergist, Additivierung, Stoffkombination: TCPP wird allein oder in Kombination mit anderen Flammschutzmitteln, z.B. bromierten Polyolen oder anderen organischen Phosphorsäureestern in Polyurethan-Dämm- und Montageschäumen, eingesetzt.

Anwendungsbereiche nach Polymeren und Werkstoffen: Hauptsächlich Polyurethan-Schäume; ferner ungesättigte Polyesterharze und Phenolharze, in Thermoplasten und für Textilien.

Anwendungsbereiche nach Endprodukten: Hauptsächlich Polyurethan-Dämm- und -Montageschäume (Hartschaum) und Polyurethan-Weichschäume für Möbel, Polster, Autositze, Matratzen u.ä., ferner für Textil-Rückenbeschichtungen.

Vorkommen in den untersuchten Anwendungsbereichen: Polyurethan-Dämm- und Montageschäume; Weichschäume für Matratzen, Polster u.ä.

Füllmengen: Bei Dämmschäumen ca. 5 Gew.-Prozent, bei Montageschäumen ca. 14 Gew.-Prozent (je nach Schaumtyp und Kombination mit anderen Flammschutzmitteln). In Weichschäumen 3-5 Gew.-Prozent.

Produktion: BASF AG, Ludwigshafen; Bayer AG, Leverkusen; Akzo Nobel, Bitterfeld. Sonst Importware.

Verbrauchsmengen: Bundesrepublik Deutschland: Ca. 5.000 Tonnen TCPP für Polyurethan-Dämm- und Montageschäume; < 1.000 Tonnen für Polstermöbel und -sitze, Matratzen u.ä. Anwendungen (Weichschaum). Verbrauchstrend statisch.

Produkte (Marken):

- Levagard PP (Bayer AG)
- Fyrol PCF (Akzo Nobel Chemicals B.V.)
- TCPP (BASF AG)
- Antiblaze TMCP (Albright & Wilson GmbH)
- Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (Clariant GmbH)

Stoffregulierung: keine

Angaben nach: AKZO Nobel 1998a, 2000; Albright & Wilson o.J.; Bayer AG 2000a; Clariant 2000a; Eurofoam 1999; IPCS 1998; KEMI 1996; Stevens/Mann 1999; Troitzsch 1990

1.6 Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat (RDP) [CAS:57583-54-7]

Allgemeine Charakterisierung: Bei RDP handelt es sich um ein überbrücktes Arylphosphat, das als additives Flammschutzmittel, aber auch als Weichmacher Verwendung findet. Die Handelsprodukte sind Zubereitungen mit einem Gehalt von zwischen < 6 und < 5 Prozent Triphenylphosphat (TPP). RDP wird als Substitut für halogenierte FSM bei Gehäusewerkstoffen und für TPP angeboten (Vorteil geringere Flüchtigkeit, höhere thermische Stabilität und höherer P-Gehalt gegenüber TPP).

Wirkungsweise: RDP ist thermisch stabil; es zersetzt sich oberhalb 300 °C. RDP wirkt primär über einen Festphasenmechanismus durch Dehydratisierung und Carbonisierung der Oberfläche des Polymers, wodurch der Nachschub an brennbarem Material für die Gasphase und der Sauerstoffzutritt zur Zündquelle behindert werden. Daneben wird auch ein (schwächerer) Gasphasenmechanismus angenommen. Der Wirkstoffgehalt liegt je nach Produkt zwischen 10 und 11 Gew.-Prozent Phosphor.

Synergist, Additivierung, Stoffkombination: RDP, das als Handelsprodukt bereits Triphenylphosphat enthält, wird z.T. im Gemisch mit TPP eingesetzt, wobei RDP eine geringere Flüchtigkeit als TPP hat und dort ohne zusätzlich TPP-Beimischung verwendet wird, wo Ausgasen von TPP bei der Verarbeitung (Belagbildung im Werkzeug) vermieden werden soll. Ein Lieferant gibt an, dass die Zugabe geringer Mengen Halogenverbindungen synergistisch wirkt. Bei PC/ABS wird 0,5 Prozent Polytetrafluorethylen (PTFE) zur Erhöhung der Viskosität der Schmelze und Vermeiden von brennendem Abtropfen zugesetzt.

Anwendungsbereiche nach Polymeren und Werkstoffen: Hauptsächlich PC-ABS-Blends und für PPO-HIPS. Ferner angeboten für technische Thermoplasten generell und für Polyurethan-Systeme (thermoplastisches PU und PUR-Schäume). RDP dient auch als Prozesshilfe zur Verbesserung des Schmelzflusses bei dünnwandigen Teilen.

Anwendungsbereiche nach Endprodukten: Gehäusewerkstoffe, Spezialkabel

Vorkommen in den untersuchten Anwendungsbereichen: Gehäuse von E+E-Geräten, Leiterplatten, PUR-Dämmschäume

Füllmengen: 4-9 Prozent in PC/ABS (je nach Mischungsverhältnis); 10-13 Prozent in PPO-HIPS

Produktion: Herstellung in der Bundesrepublik Deutschland durch Akzo Nobel (Bitterfeld), sonst in Großbritannien (Great Lakes Chemical Corp.) und Japan (Daihachi Chemical Industry).

Verbrauchsmengen: Bundesrepublik Deutschland: ca. 1.000 Tonnen. Verbrauchstrend zunehmend.

Produkte (Marken):

- Fyrolflex RDP von Akzo Nobel
- Reofos RDP von Great Lakes Chemical Corp. UK
- CR-733-S von Nordmann, Rassmann & Co, Herst. Daihachi Chemical Industry, Japan

Stoffregulierung: keine

Angaben nach: Akzo Nobel 1998b; Bayer AG 1997, 2000b; Great Lakes o.J.; Jabs 2000; NRC 1993; NRC 2000

1.7 N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid [CAS:20120-33-6]

Allgemeine Charakterisierung: Mengenmäßig wichtiges Flammschutzmittel für die Permanentausrüstung von Baumwoll-Textilien im Zivilbereich. "Faserreaktives", d.h. durch Vernetzungsreaktion mit der Faser gebundenes Flammschutzmittel. Das Handelsprodukt (Pyrovatex CP neu) ist flüssig.

Wirkungsweise: Pyrovatex CP wirkt als Lewis-Säure: Die Zellulose wird bei ca. 250 °C dehydratisiert und es bildet sich eine stabile Kohleschicht, die eine Freisetzung von brennbarem Material behindert. Der Wirkstoffgehalt liegt bei 14,1 Gew.-Prozent Phosphor und 6,4 Gew.-Prozent Stickstoff.

Synergist, Additivierung, Stoffkombination: Für die Applikation sind Hilfsstoffe erforderlich (z.B. Melaminharz und Orthophosphorsäure).

Anwendungsbereiche nach Polymeren und Werkstoffen: Zellulosefaser, ausgenommen Jute.

Anwendungsbereiche nach Endprodukten: Heimtextilien; Arbeitsschutzkleidung aus Baumwolle, Baumwolle Polyester und Baumwolle/Aramid (In der Bundesrepublik Deutschland nur für Arbeitsschutzkleidung, im Ausland für Kindernachbekleidung und für Möbelbezugsstoffe aus Baumwolle).

Vorkommen in den untersuchten Anwendungsbereichen: Möbelbezugsstoffe für Exportware.

Füllmengen: Mindestauflage je nach Norm 13-18 Gew.-Prozent.

Produktion: Herstellung in der Bundesrepublik Deutschland hauptsächlich für den Export durch Ciba Spezialitätenchemie Pfersee GmbH, Langweid, Thor GmbH, Speyer, Schill & Seilacher GmbH & Co, Böblingen (Produktionsmenge > 1000 Tonnen).

Verbrauchsmengen: Bundesrepublik Deutschland: < 100 Tonnen. Verbrauchstrend stabil.

Produkte (Marken):

- Pyrovatex CP neu von CIBA Pfersee
- Aflammit KWB von Thor GmbH
- Flacavon WO von Schill und Seilacher
- Amgard TFR1 von Albright und Wilson

Stoffregulierung: WGK 1 (Selbsteinstufung)

Angaben nach: Albright & Wilson o.J.; CIBA 1998, 1999; Schill & Seilacher 1999

1.8 Roter Phosphor [CAS:7723-14-0]

Allgemeine Charakterisierung: Roter Phosphor kommt als additives Flammenschutzmittel zur Anwendung. Das Handelsprodukt wird durch Benetzung mit Zusatzstoffen phlegmatisiert bzw. durch Mikroverkapselung (z.B. mit Phenol-Formaldehyd-Harzen) stabilisiert. Am Gesamtverbrauch von Rotem Phosphor (global ca. 7.500 Tonnen) macht der Flammenschutzmittelanteil rd. 18 Prozent aus. Einsatzbegrenzung für sichtbare Anwendungen durch die rote Farbe.

Wirkungsweise: Roter Phosphor zersetzt sich thermisch oberhalb 400 °C. Er wirkt als Flammenschutzmittel über einen Festphasenmechanismus: Bildung einer festen, glasartigen Verkohlungsschicht auf dem Polymer, die hauptsächlich aus Polyphosphorsäure besteht und die den Nachschub an brennbarem Material in die Gasphase behindert. Der für die Bildung der Polyphosphorsäure benötigte Sauerstoff stammt bevorzugt aus der Matrix (Polymer o.a. Material). Daher ist Roter Phosphor als FSM in Materialien mit hohem Sauerstoff-Gehalt (wie Zellulose, sauerstoffhaltige Kunststoffe) am effektivsten. In Polyolefinen und Polystyrol (sauerstofffrei) sind dagegen Synergisten erforderlich.

Synergist, Additivierung: Je nach Anwendung werden stickstoffhaltige oder halogenhaltige FSM empfohlen.

Anwendungsbereiche nach Polymeren und Werkstoffen: Kondensationspolymere (besonders Polyamid, Polyester, Polyurethane, Polyisocyanurate, Epoxidharze). Bei Polyolefinen und Polystyrol nur in Verbindung mit Synergisten. Dispersionen für Textilausrüstung.

Anwendungsbereiche nach Endprodukten: Bauteile aus Polyamid für Elektro- und Elektronikgeräte; GFK-Kunststoffe für Elektroanwendungen, Kabel, Gießharze (Epoxid-Harze), Kunststoffkleber, geschlossenzellige Schaumstoffe, Kfz-Textilien.

Vorkommen in den untersuchten Anwendungsbereichen: Epoxidharze für Leiterplatten; PUR-Dämmschaum; Leiterplatten. (E+E-Geräte-Sektor: für Bauteile aus PA angeboten und als vorkommend berichtet, jedoch nicht im einzelnen untersucht.)

Füllmengen: 2-10 Prozent.

Produktion: Herstellung in der Bundesrepublik Deutschland durch Clariant GmbH, Sulzbach

Verbrauchsmengen: Bundesrepublik Deutschland: 1.000 - 1.500 Tonnen; Verbrauchstrend statisch.

Produkte (Marken):

- Exolit RP-Reihe von Clariant GmbH

Stoffregulierung: keine

Angaben nach: Clariant 1998, 2000b,c; EFRA 1996; NRC 2000; Troitzsch 1990

1.9 Ammoniumpolyphosphat (APP) [CAS: 68333-79-9]

Allgemeine Charakterisierung: Additives stickstoff- und phosphorhaltiges Flammschutzmittel, kristallin oder als wässrige Lösung. Gegenüber sonstigen Anwendungen von Ammoniumphosphat (z.B. Düngemittel) ist der Flammschutzmitteleinsatz mengenmäßig marginal.

Wirkungsweise: APP beginnt sich oberhalb 275 °C zu zersetzen. Die flammhemmende Wirkung besteht wie bei phosphorhaltigen Systemen generell in der Freisetzung von Polyphosphorsäure und Carbonisierung. In Intumeszenzsystemen wirkt APP in Kombination mit "Kohle"-Spendern und Treibmitteln als Säurespender. Zugleich wird ein Gasphasenmechanismus postuliert (Freisetzung unbrennbarer Gase, die den Zutritt von Sauerstoff zum brennbaren Substrat verhindern). Der Wirkstoffgehalt der einzelnen Produkte ist unterschiedlich; APP 422 von Clariant GmbH enthält z.B. 31,5 Prozent Phosphor und 14,5 Prozent Stickstoff.

Synergist, Additivierung, Stoffkombination: In Intumeszenz-Systemen wird APP mit Polyalkohol (Pentaerythrit) als Kohlespender und Treibmittel (z.B. Melamin) im Verhältnis 3:1:1, in UP-Harzen in Kombination mit Aluminiumtrihydrat (ATH) im Verhältnis 1:5 eingesetzt.

Anwendungsbereiche nach Polymeren und Werkstoffen: Polyurethan-Schäume (Hart- und Weichschaum); Polypropylen; Epoxid- und Polyesterharze; Zellulosehaltige Systeme, waschbeständige Textilrückenbeschichtung (Kombination von APP z.B. mit Vinylacetat-Dispersion).

Anwendungsbereiche nach Endprodukten: Intumeszenz-Beschichtungen (bes. Stahlträger); PUR-Weich- und Hartschaum; ferner Gießharze und Bauteile aus PP für E+E-Geräte; Dichtstoffe, Kleber.

Vorkommen in den untersuchten Anwendungsbereichen: Ungesättigte Polyesterharze für Schienenfahrzeuge; PUR-Dämmschaum; Textil-Rückenbeschichtung

Füllmengen: Bei PUR-Weichschaum 4-10 Teile/100 Teile Polyol; bei PUR-Hartschaum B2 je nach Treibmittel und Raumgewicht 20-45 Teile/100 Teile Polyol; Thermoplasten, Kleber und Dichtstoffe 10-20 Gew.-Prozent. In Intumeszenz-Beschichtungen liegt der APP-Gehalt bei 9-15 Gew.-Prozent.

Produktion: Herstellung in der Bundesrepublik Deutschland durch Clariant GmbH, Sulzbach

Verbrauchsmengen: Bundesrepublik Deutschland: Ca. 1.000-1.500 Tonnen. Verbrauchstrend: zunehmend.

Produkte (Marken):

- Exolit APP 422 von Clariant GmbH
- FR cros 484 Budenheim Iberica
- Antiblaze CL, Antiblaze TR von Albright & Wilson

Stoffregulierung: keine

Angaben nach: Albright & Wilson o.J.; Chemische Fabrik Budenheim 1999; Clariant 1997, 1999, 2000d; Witte 1999.

1.10 Melamincyanurat (MC) [CAS:37640-57-6]

Allgemeine Charakterisierung: Additives stickstoffhaltiges Flammschutzmittel, kristallin. Bisher Nischenprodukt mit geringer Mengenbedeutung, nur als Flammschutzmittel hergestellt.

Wirkungsweise: Es wird angenommen, dass MC durch Kühlungseffekt und durch Verdünnung der Sauerstoffatmosphäre mit unbrennbaren Gasen flammhemmend wirkt. Der Wirkstoffgehalt (Stickstoff) liegt bei 48-49 Prozent. MC zeigt hohe Temperaturstabilität (Zersetzung ab 350 °C).

Synergist, Additivierung, Stoffkombination: In Polyamid als alleiniges Flammschutzmittel einzusetzen, sonst in Kombination mit anderen Flammschutzmitteln.

Anwendungsbereiche nach Polymeren und Werkstoffen: Polyamide (im wesentlichen PA 6 und PA66) und thermoplastisches Polyurethan. Wegen seiner Temperaturstabilität ist MC für Kunststoffe mit höheren Verarbeitungstemperaturen wie technische Thermoplaste geeignet; Teppichbodenrückenbeschichtung.

Anwendungsbereiche nach Endprodukten: Spritzgußteile wie Steckverbinder, Gehäuseteile; PKW-Kabel aus thermoplastischem PUR (korrosionsfest); Teppichbodenrückenbeschichtung.

Vorkommen in den untersuchten Anwendungsbereichen: Textilien; E+E-Geräte-Sektor: angeboten und als vorkommend berichtet, jedoch nicht im einzelnen untersucht (Bauteile aus PA); Leiterplatten, Versuchsmaterial.

Füllmengen: 6,5-15 Prozent.

Produktion: Herstellung in der EU (nicht in der Bundesrepublik Deutschland) u.a. durch DSM Melapur (NL-Geleen) und CFB Chemische Fabrik Budenheim (Spanien).

Verbrauchsmengen: Bundesrepublik Deutschland: ca. 500-1.000 Tonnen. Verbrauchstrend zunehmend.

Produkte (Marken):

- Fyrol MC von Akzo Nobel N.V.
- Budit 314, 315 von CFB Chemische Fabrik Budenheim
- Melapur MC von DSM Melapur

Stoffregulierung: keine

Angaben nach: Akzo Nobel 1998c; Chemische Fabrik Budenheim 1999b; DSM Melapur 1998/1999/2000; Grabner 1998.

1.11 Aluminiumtrihydroxid (ATH) [CAS 21645-51-2]

Allgemeine Charakterisierung: Additives mineralisches Flammschutzmittel, Füllstoff und Additiv zur Rauchgasminderung. ATH ist ein relativ schwach wirkendes Flammschutzmittel und muss daher in großen Füllmengen eingesetzt werden, was seinen Anwendungsbereich wegen der damit verbundenen Beeinflussung der Polymer- und Werkstoffeigenschaften einschränkt. Die Anwendung von ATH wird auch dadurch eingeschränkt, dass sich ATH ab 200 °C zersetzt, also in Kunststoffen mit höheren Prozesstemperaturen und hohen Betriebstemperaturen nicht eingesetzt werden kann.

Wirkungsweise: Ab 200 °C findet eine endotherme Phasenumwandlung mit Wasserabspaltung statt, die zur Kühlung der Matrix und Verdünnung der Sauerstoffatmosphäre führt. Flammhemmend wirkt außerdem Deckschichtbildung durch Verkohlungsprodukte (Carbonisierung). ATH vermindert die Rauchgasdichte durch Adsorption von Rußteilchen an die Deckschicht.

Synergist, Additivierung: In vielen Fällen Coating mit organischen Carboxyl- oder Aminoverbindungen (0,1 - 2 Prozent vom Handelsprodukt) als Formulierungshilfe, um hohe Füllmengen in die Matrix einbringen zu können. Kombination mit Fließverbesserern und Dispergieradditiven.

Anwendungsbereiche nach Polymeren und Werkstoffen: ATH wird hauptsächlich in Duroplasten wie Ungesättigten Polyesterharzen, Epoxid-, Acryl-, Melamin- und Phenol-Harzen eingesetzt, ferner in Polyurethanen, in Thermoplasten und thermoplastischen Elastomeren (PP, PE, EVA, PVC). Außerdem in Latices und wässrigen Dispersionen.

Anwendungsbereiche nach Endprodukten: Glasfaserverstärkte Kunststoffe (Laminat, Konstruktionswerkstoffe); Polyurethan-Weich- und Hartschaum; Polyurethan-Lacke und -Farben; Förderbänder; Kabel, Spritzgußteile; Rückenbeschichtungen von Teppichen und Geweben; Dispersionsfarben.

Vorkommen in den untersuchten Anwendungsbereichen: Ungesättigte Polyesterharze für Schienenfahrzeuge; Leiterplatten (CEM 3); Polyurethan-Dämmschaum.

Füllmengen: 30-600 Prozent (Duroplaste: 100-150 Gew.-Prozent; Thermoplaste 50-60 Gew.-Prozent; Teppichrücken bis 600 Gew.-Prozent bez. auf Latex-Trockensubstanz; Dispersionsfarben 100-400 Gew.Prozent)

Produktion: Herstellung in der Bundesrepublik Deutschland durch Alusuisse Martinswerk GmbH (Bergheim) und Nabalwerke Aluminumhydroxid GmbH (Schwandorf)

Verbrauchsmengen: Bundesrepublik Deutschland: Ca. 45.000 - 47.000 Tonnen. Verbrauchstrend stabil.

Produkte (Marken):

- Martinal-Reihe von Alusuisse Martinswerk GmbH;
- Apyral-Reihe von Nabalwerke Aluminumhydroxid GmbH
- Securoc A von Incemin AG

Stoffregulierung: keine

Angaben nach: Byk Chemie 1998; Incemin o.J., 1998; Martinswerk 1997,1998,1999; Nabaltec o.J.

1.12 Natriumborat-decahydrat (Borax) [CAS: 1303-96-4]

Allgemeine Charakterisierung: Borax gelangt als kristallines Pulver in den Handel. Es dient als additives Flammenschutzmittel für Zellulose-Anwendungen. Gegenüber dem sonstigen Verbrauch von Borax für Waschmittel und die Glas-, Emaille- und Keramik-Industrie stellt der Flammenschutzmittelverbrauch mit max. 1 Prozent eine Nischenanwendung dar.

Wirkungsweise: Borax wirkt vornehmlich in der festen Phase (Carbonsierung, Freisetzung von chemisch gebundenem Wasser). Es zeigt wenig Wirkung bei Nachglimmen/Schwelbränden.

Synergist, Additivierung: Einsatz i.d.R. in Kombination mit Borsäure als Anti-Schwelbrandmittel und ggfs. mit Ammoniumsulfat

Anwendungsbereiche nach Polymeren und Werkstoffen: Einsatz bei zellulosehaltigen Materialien.

Anwendungsbereiche nach Endprodukten: B2-Dämmstoffplatten für Wärme- und Akustik-Dämmung auf Zellulosebasis.

Vorkommen in den untersuchten Anwendungsbereichen: Dämmstoffbereich (Dämmstoffmaterialien auf Zellulosebasis wurden jedoch nicht untersucht.)

Füllmengen: 10 (-40) Gew.-Prozent

Produktion: Für den europäischen Markt in Coudekerque/F (US Borax) und in der Türkei (Etimine GmbH)

Verbrauchsmengen: Bundesrepublik Deutschland: 1.500 Tonnen. Verbrauchstrend statisch.

Produkte (Marken):

- Borax Decahydrate (Borax Consolidated Ltd.)
- Borax Decahydrat (Enichem Deutschland Chemie Handels GmbH)

Stoffregulierung: keine

Angaben nach: Deutsche Borax GmbH, o.J.; Enichem 1998; Etimine 1999; Homann 1999; NRC 2000

1.13 Antimontrioxid (ATO) [CAS: 1309-64-4]

Allgemeine Charakterisierung: Antimontrioxid ist kein Flammschutzmittel, sondern ein Flammschutzmittel-Synergist für halogenierte Flammschutzmittel bzw. halogenhaltige Polymere, der die Wirksamkeit der halogenierten Flammschutzmittel steigert bzw. in Kombination mit Halogenen aus halogenierten Polymeren flammhemmend wirkt. ATO kommt (wegen Staubgefahr und Krebsverdacht) angefeuchtet oder gepastet bzw. gekapselt sowie als Teil von masterbatches in den Handel. ATO wird ferner in der Emailleindustrie (Trübungsmittel) und in der Glasindustrie (Läuterungsmittel), ferner bei der Glasfaserherstellung verwendet.

Wirkungsweise: ATO ist thermisch sehr stabil (Schmelzpunkt 656 °C). Die Reaktionen, die dem Synergismus von Antimontrioxid und Halogenen zugrundeliegen, sind nicht eindeutig geklärt. Der Synergismus bei der Flammhemmung beruht nach allgemeiner Meinung in erster Linie auf Gasphasenmechanismen, aber auch auf der Förderung von Carbonisierung in der Festphase, der Hemmung des Sauerstoffzutritts zur Brandzone durch deren Überlagerung mit schwerem Dampf, der Kühlung des Brandmaterials durch schrittweise Bildung von Antimonhalogen-Produkten.

Synergist, Additivierung: ATO wird i.d.R. zusammen mit halogenierten Flammschutzmitteln eingesetzt, wobei halogenierte Flammschutzmittel auch ohne ATO als Synergist Verwendung finden und es umgekehrt Anwendungsbereiche von ATO zur Flammhemmung (in halogenhaltigen Polymeren) gibt, wo keine Flammschutzmittel zugesetzt werden.

Anwendungsbereiche nach Polymeren und Werkstoffen: ATO ist Flammschutzmittel-Synergist für halogenierte Flammschutzmittel in Thermoplasten, wenig in Duroplasten, nicht in Polystyrol und in Polyurethan-Schaum. Es wird außerdem in Weich-PVC-Compounds eingesetzt. Der europäische ATO-Markt für Flammschutzanwendungen gliederte sich nach Hersteller-Angaben von 1998 bei einem Gesamtabsatz von rd. 22.000 Tonnen wie folgt: Thermoplasten: 50 Prozent, PVC (Kabel, Folien) 32 Prozent; Gummi 11 Prozent, Ungesättigte Polyester- und Epoxidharze (Duroplasten) 2 Prozent, Textil 5 Prozent.

Anwendungsbereiche nach Endprodukten: Produkte aus Thermoplasten für E+E-Geräte, Kabel, Farben, Papier, Textilien u.a. (Mitte der 90er Jahre ca. 60 Prozent für Bauprodukte, 30 Prozent für E+E-Geräte und 10 Prozent für sonstige Anwendungen.)

Vorkommen in den untersuchten Anwendungsbereichen: Schienenfahrzeuge, Leiterplatten, Gehäuse, Textilien.

Füllmengen: Die Kombination von halogenierten Flammschutzmitteln und Antimontrioxid liegt i.d.R. bei 2:1 bis 3:1.

Produktion: Große Hersteller sind Great Lakes Chemical (AZ) Ltd. (ehemals Anzon) in Wallsend/UK, Campine N.V. in Diegem/Belgien, Mine de la Lucette, Paris. Rohstoffbezug aus China und Südafrika.

Verbrauchsmengen: Bundesrepublik Deutschland: 6.000-7.000 Tonnen. Verbrauchstrend statisch/abnehmend.

Produkte (Marken):

- Timonox-Reihe von Great Lakes Chemical (AZ) Ltd.
- Antiox-Reihe von Campine N.V.
- Plastriox-, Polytriox-, Triox-Reihe von Mine de la Lucette (Paris)
- Stibial (Enichem Deutschland Chemie-Handels GmbH)

Stoffregulierung: keine

Angaben nach: Campine 1994, 1998; Berstermann 1986; Enichem 1998; NRC 1998; Troitzsch 1990; Great Lakes 1998, 1999; Van Velzen 1998

2. Mengenrepräsentativität der ausgewählten Flammschutzmittel

Inwieweit sind die untersuchten 13 Flammschutzmittel für den Flammschutzmittelverbrauch in der Bundesrepublik (Tab. III/1) repräsentativ?

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Flammschutzmittel waren alle relevanten Gruppen berücksichtigt worden. Quantitativ ist jedoch zu fragen, wie groß die mit der Auswahl erfasste Flammschutzmittelmenge ist. Tab. III/1 stellt die untersuchten Flammschutzmittel und den geschätzten Gesamtverbrauch an Flammschutzmitteln nach den drei großen Gruppen "Antimon-Halogen-Flammschutzmittel", mineralische Flammschutzmittel und "sonstige halogenfreie Flammschutzmittel" einander gegenüber.

Tab. III/1: Mengenrepräsentativität der untersuchten Flammschutzmittel nach Flammschutzmittel-Gruppen			
Flammschutzmittel-Gruppe	Untersuchte FSM/t (durchschnittliche Schätzmenge)¹	Gesamtmenge der Gruppe/t (durchschnittliche Schätzmenge)²	Anteil der untersuchten FSM an der Gesamtmenge/%
Antimon-Halogen-Gruppe	21.500	30.000	72
Mineralische Flammschutzmittel	46.000	47.000	98
Sonstige halogenfreie Flammschutzmittel	8.500	16.750	51
Gesamt	76.000	93.750	81

¹ Vgl. Übersicht III/1; ² vgl. Tab. II/1

Bei der Antimon-Halogen-Gruppe werden vier bromierte Flammschutzmittel (Decabromdiphenylether, TBBA, Bis[pentabromphenyl]ethan und HBCD), TCPP als chloriertes FSM und Antimontrioxid als Synergist berücksichtigt. Der Anteil dieser Flammschutzmittel an der Gesamtgruppe liegt bei über 70 Prozent. Quantitativ bedeutende Flammschutzmittel, die hier keine Berücksichtigung finden, sind Chlorparaffine und bromierte Polyole⁸.

Bei den mineralischen Flammschutzmitteln wird mit ATH als dem mengenmäßig dominierenden FSM zwangsläufig die gesamte Gruppe quantitativ abgedeckt (98 Prozent)⁹.

Bei den sonstigen Flammschutzmitteln macht der Anteil der hinsichtlich ihrer Stoffeigenschaften untersuchten Flammschutzmittel rund die Hälfte (51 Prozent) an der gesamten Gruppe aus. Die halogenfreien phosphororganischen Verbindungen (Pyrovatex CP; RDP) sind hier nicht so gut repräsentiert wie die anorganischen Phosphorverbindungen (roter Phosphor, Ammoniumpolyphosphat). Da die halogenfreien Aryl-, Alkyl- und Bis-Phosphate als Substitute für halogenierte Verbindungen an Be-

⁸ In Tab. V/15 werden aus der Gruppe der Antimon-Halogen-Systeme zusätzlich aufgeführt: Bromierte Polyole, bromiertes Polystyrol, Dibromneopentylglykol, Tetrabromphthalsäureanhydrid (TBPA) sowie Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (THCP). Zu dieser Gruppe gehört schließlich auch der HBCD-Synergist Dicumylperoxid.

⁹ Tab. V/15 enthält auch Magnesiumhydroxid.

deutung gewinnen, wurden eine Reihe von ihnen in Tab. V/15 aufgenommen ¹⁰. Bei den Stickstoffverbindungen ist Melamincyanurat ein kleineres Produkt¹¹, bei den Bor-Verbindungen entfällt auf Borax etwa die Hälfte vom Absatz der Gruppe. Zusätzlich werden in Tab. V/15 noch Zinkborat und expandierbarer Graphit berücksichtigt.

Zusammengefasst machen die 13 näher untersuchten Flammenschutzmittel (incl. ATO) vom Stoffstrom her rund 80 Prozent der eingesetzten Flammschutzmittelmenge aus.

¹⁰ Tab. V/15 enthält aus der Gruppe der halogenfreien organischen Phosphor-Verbindungen Diethyl-ethylphosphonat (DEEP), Triethylphosphat (TEP), Tri(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP), Diphenylkresylphosphat (DPK), Tricresylphosphat (TCP) und Triphenylphosphat sowie "Struktol" als reaktive organische Phosphorverbindung für Epoxidharz, außerdem Ammoniumphosphat.

¹¹ In Tab. V/15 wird zusätzlich Melamin als Hauptvertreter der Gruppe berücksichtigt.

3. Quellen und Nachweise

- AKZO Nobel 1998a: Dr. J. Ridder, Akzo Nobel Chemicals B.V., Amersfoort/NL, pers. Mitt. v. 26.10.1998
- AKZO Nobel 1998b: Azo Nobel Chemicals Inc., Fyrolflex RDP, technisches Datenblatt
- AKZO Nobel 1998c: Akzo Nobel Chemicals Inc., Fyrol MC, technisches Datenblatt, Dobbs Ferry/USA 1998
- AKZO Nobel 2000: W. Clous, Akzo Nobel Chemicals B.V., Amersfoort/NL, schriftl. Mitt. v. 12.4.2000
- Albemarle Corp. 1997: Saytex RB 1000, technisches Datenblatt, 1997
- Albemarle Corp. 1999a: <http://www.albemarle.com/saytexsolidtherm.htm>
- Albemarle Corp. 1999b: Saytex 102 E, technisches Datenblatt, 1999
- Albemarle Corp. 1999c: Saytex 8010, technisches Datenblatt, 1999
- Albemarle Corp. 2000a: Dr. M. Hardy, Albemarle Corp., Baton Rouge, schriftl. Kommentar zum Stoffprofil Decabromdiphenylether v. 17. 7. 2000
- Albemarle Corp. 2000b: Dr. P. Ranken, Dr. B. Smith, Albemarle Corp., Baton Rouge, Fachgespr. v. 27. 3. 2000, Frankfurt/M.
- Albright & Wilson o.J.: Phosphorus Derivatives & Acrylics, Oldbury/UK o.J.
- Alcan Chemicals 1997/1998: Alcan Chemicals Europe, Chalfont Park/UK, Alcan FRF Flammhemmende Qualitäten. Datenblatt 100G, 1998; Alcan Superfine Flammhemmende Standard-Qualitäten, Datenblatt 140G, 1997
- BASF 2000: Dr. H.-U. Werther, BASF AG, Ludwigshafen, schriftl. Mitt. v. 9.2.2000
- Bayer AG 1997: Bayer AG, Leverkusen, Bayblend FR. Informationen zum Flammschutzsystem. Anwendungstechnische Information ATI 3004, d,e
- Bayer AG 2000a: Dr. A. Marx, Bayer AG, Leverkusen, schriftl. Mitt. v. 9.3.2000
- Bayer AG 2000b: Dr. B. Stock, Bayer AG Leverkusen, schriftl. Mitt. v. 23.6.2000
- Berstermann, H.-M. 1986: Ersatzstoffe für Antimontrioxid. Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz – Gefährliche Arbeitsstoffe – GA 24, Dortmund 1986
- Borax o.J.: Deutsche Borax GmbH, Sulzbach, Borate als Brandschutzmittel in Zellulosedämmstoffen, Sonderdruck, o.J., 5 S.; dies., Borax (Firmenschrift, o.J.)
- Broomchemie 2000: L. Tange, Broomchemie B.V., Terneuzen, pers. Mitt. v. 14.4.2000
- BSEF 2000: Bromine Science and Environmental Forum, Brussels, Major Brominated Flame Retardants Volume Estimates, 27. 7. 2000
- Byk Chemie 1998: Byk-Chemie GmbH, 46462 Wesel, Byk-Additive für SMC/BMC. Technisches Gruppenmerkblatt HGD 1-3, Wesel 1998
- Campine 1994: B. Vandenberk, Campine N.V. B-Diegem, Antimony trioxide, hygiene and safety aspects, Flame retardants '94, S. 163-168
- Campine 1998: M. Berendsen, Campine N.V., B-Diegem, Systems with halogen containing flame retardants and antimony, in: Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Kunststoffe, Brandschutz und Flammschutzmittel – Bestandsaufnahme und neue Entwicklungen, Würzburg 2./3.12.1998, S. F/1-HF/13; ders., pers. Mitt. 2.12.1998
- Chemische Fabrik Budenheim 1999a: FR Cros 330 Flammschutzmittel; FR Cros 485 Flammschutzmittel; FR Cros 484 Flammschutzmittel – Technische Datenblätter, 55253 Budenheim, 1999
- Chemische Fabrik Budenheim 1999b: Budit 314 Flammschutzmittel; Budit 315 Flammschutzmittel, Technische Datenblätter, Budenheim 1999

- Ciba 1998: Ciba Spezialitätenchemie Pfersee GmbH, 86462 Langweid, Pyrovatex CP neu. Wasch- und chemikalienbeständige flammhemmende Ausrüstung von Zellulosefasern, technisches Datenblatt, 1998
- Ciba 1999: Ciba Spezialitätenchemie Pfersee GmbH, 86462 Langweid, Dr. R. Puk, pers. Mitt. v. 1.7.1999; R. Niederstadt/R. Puk, schriftl. Mitt. v. 8.10.1999
- Clariant 1998: Clariant GmbH, Sulzbach, Exolit RP 614, Merkblatt
- Clariant 1999: Clariant GmbH, Sulzbach, Exolit APP 422, technisches Datenblatt
- Clariant 2000a: Dr. A. Beard, Clariant GmbH, Hürth-Knappsack, schriftl. Mitt. v. 17.3.2000; Dr. R. Walz, Clariant GmbH, Sulzbach, pers. Mitt. v. 31.3.2000
- Clariant 2000b: Dr. A. Beard, Clariant GmbH, Hürth-Knappsack, Exolit Red Phosphorus – Environmental Information, supplied for UBA-Vorhaben 20406 542, 14.1.2000;
- Clariant 2000c: Clariant GmbH, Sulzbach, R. Walz/A. Beard, Chemical Behaviour of Red Phosphorus in Water, 14.1.2000
- Clariant 2000d: Dr. A. Beard, Clariant GmbH, Hürth-Knappsack, Exolit AP 422 – Environmental Information, supplied for UBA-Vorhaben 20406 542, 14.1.2000
- CMA 1999: Second and Final Report by the Chemical Manufacturers Association to the Organization for Economic Cooperation and Development on the June 30, 1995 Voluntary Industry Commitment on Selected Brominated Flame Retardants. Schreiben von Courtney M. Price, Chemstar, an Richard Sigman, OECD, vom 13.12.1999, mit Anlagen, 68 Seiten
- Dead Sea Bromine o.J.: FR-1524, technisches Datenblatt, o.J.
- Dead Sea Bromine 1997: FR-1210, technisches Datenblatt, 1997
- Dead Sea Bromine 2000: O. Manor, schriftl. Mitt. v. 7.8.2000
- DEPA 1999: Danish Environmental Protection Agency, Brominated Flame Retardants. Substance Flow Analysis and Assessment of Alternatives, o.O. (Kopenhagen) 1999
- Dioxin-Verordnung 1994: Erste Verordnung zur Änderung der Chemikalien-Verbotsverordnung ("Dioxin-Verordnung"), BGBl I Nr. 42 v. 15.7.1994, S. 1493-1495
- DSM Melapur 1998/99: Mg. R. Grabner, DSM Melapur, Geleen/NL, pers. Mitt. v. 26./28.10. 1998, v. 23.9.1999 und v. 11.5.2000
- EFRA 1996: European Flame Retardants Association, European Flame Retardants & their Applications, Bruxelles 1996
- Enichem 1998: Enichem Deutschland GmbH, Eschborn, B. Haupt-Gött, pers. Mitt. v. 14.12.1998
- Etimine 1999: Etimine GmbH, Darmstadt, R. Annas, pers. Mitt. v. 11.3.1999
- Eurofoam 1999: Eurofoam Deutschland GmbH, 66450 Bexbach, E. Kraus, pers. Mitt. v. 19.2.1999
- Grabner, R. 1998: R. Grabner, DSM Melapur, Halogenfreier Flammschutz auf Basis von Melaminderivaten, Vortrag 17./18.11.1998 Haus der Technik/Essen, MS
- Great Lakes Chemical (AZ) Ltd. 1998: Hygienic forms of antimony oxide. Data Sheet 122, Wallsend/UK 1999
- Great Lakes Chemical (AZ) Ltd. 1999: "Timonox" Antimontrioxid - Standard Qualitäten. Datenblatt 112, Wallsend/UK 1999
- Great Lakes Chemical Corp. o.J.: Reofos RDP. Technisches Datenblatt, Great Lakes Chemical Corp., Manchester, o.J.
- Great Lakes Chemical Corp. 2000: Polymer Additives, Indianapolis o.J. (2000)
- Homann 1999: Homann Dämmstoffwerk GmbH & Co KG, 06534 Berga, Technische Information Homatherm Dämmplatten aus Zellulose; schriftl. Mitt. v. 12.3.1999

- Incemin 1998: Dr. G. Kirschbaum, Incemin AG, CH-Holderbank, Das Anwendungsspektrum mineralischer Produkte im Flammschutzbereich, Vortrag 17./18.11.1998, Haus der Technik/Essen, MS.
- Incemin o.J.: Incemin AG, CH-Holderbank, White and pure additives based on minerals, Firmenschrift
- IPCS 1995: Tetrabromobisphenol A and Derivatives, Environmental Health Criteria 172, IPCS/WHO, Geneva 1995
- IPCS 1998: Flame Retardants: Tris(chlorpropyl)phosphate and Tris(2-chlorethyl)phosphate, Environmental Health Criteria 209, IPCS/WHO, Geneva 1998
- Jabs, G. 2000: Anwendungen organischer Phosphorsäureester als Flammschutzmittel in Polymeren, in: Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, 4. Fachtagung Kunststoffe, Brandschutz und Flammschutzmittel, Würzburg 10./11.5.2000, S. G/3-G/13
- KEMI 1996: The Swedish National Chemicals Inspectorate, The flame retardants project. Final report, KEMI-report 5/1996, Solna 1996
- KEMI 1999: The Swedish National Chemicals Inspectorate, Phase out of PBDEs and PBBs. Report on a Governmental Commission, Solna 1999
- Kunststoffe 1997: NN, Verzicht auf polybromierte Diphenylether, in: Kunststoffe 87, 1997, H. 7, S. 827
- Martinswerk 1997: Martinswerk GmbH, 50102 Bergheim, Martinal/Magnifin, Bergheim 1997
- Martinswerk 1998: Martinswerk GmbH, 50102 Bergheim, Dr. M. Weber, Fachgespräch v. 1.10.1998
- Martinswerk 1998: Martinswerk GmbH, 50102 Bergheim, Dr. R. Schmidt, Dr. M. Weber, Fachgespräch v. 4.5.1999
- Nabaltec o.J.: Nabaltec Nabwerk Aluminiumhydroxid Technologie GmbH, 92409 Schwandorf, Apyral. Der flammhemmende Füllstoff, Schwandorf o.J.
- NRC 1993: Nordmann, Rassmann GmbH & Co., Hamburg, CR-733-S. Resorcinol bis-diphenylphosphat – ein halogenfreies Flammschutzmittel der Daihachi Chemical Industry, Technisches Datenblatt, Hamburg 1993
- NRC 1998: Nordmann, Rassmann GmbH & Co., Hamburg, B. Schilling, pers. Mitt. v. 22.5.1998
- NRC 2000: Nordmann, Rassmann GmbH & Co., Hamburg, M. Dranicki, Fachgespr. v. 26.4.2000
- OECD 1994: OECD (Ed.), Selected Brominated Flame Retardants, Risk Reduction Monograph No. 3, Paris 1994
- RA Deca 2000: Risk Assessment: Existing Substance Regulation 793/93/EEC: Bis(pentabromobiphenyl)ether, Draft of February 2000
- RA HBCD 1999: Risk Assessment Hexabromocyclododecane, Draft March 1999
- Schill & Seilacher 1999: Dr. D. Wolber, Dr. W. Zinser, Fachgespräch v. 30.6.1999
- Stevens/Mann 1999: Stevens, G. C., A. H. Mann, Risks and benefits in the Use of Flame Retardants in Consumer Products. University of Surrey, Polymer Research Centre Report, Guildford 1999, Annexe 6F
- TEGEWA 1986: Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e.V., Freiwilliger Verzicht auf den Einsatz polybromierter Diphenylether für technische Textilien, Frankfurt/M. 1.12.1986
- Troitzsch, J. H. 1990: International Plastics Flammability Handbook. Principles – Regulations - Testing and Approval. 2nd Ed., Munich u.a. 1990
- Van Velzen, D.H. u.a. 1998: Antimony, its sources, applications and flow paths into urban and industrial waste: a review, in: Waste Management & Research 16, 1998, H. 1, S. 32-40

- VKE 1986: Verband der Kunststoffherzeugenden Industrie e.V., Freiwilliger Verzicht auf den Einsatz polybromierter Diphenylether (PBDE) als Flammschutzmittel für Kunststoffe, Schreiben vom 22.12.1986
- Witte, A. 1999: Flammschutzmittel in Polyurethan-Kunststoffen, Vortrag 15./16.6.1999 Haus der Technik/Essen, MS

Kapitel IV: Zur Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen für die Umweltrelevanz von Stoffen und Produkten

Gliederung

Vorbemerkung

1. Umweltrelevanz und Umweltschädlichkeit von Stoffen und Produkten

- 2. Hintergrundsüberlegungen zur Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen für die Substitution umweltrelevanter Chemikalien
 - 2.1. Zur Kombination von Ansätzen der Stoff- und Produktbewertung
 - 2.2. Exkurs zur gesellschaftlichen Akzeptanz des szientifischen Sachmodells der Stoffbewertung
 - 2.3. Folgerungen zur Substitution umweltrelevanter Flammenschutzmittel

3. Bewertungsdimensionen

- 3.1. Anforderungen an Kriterien und Bewertungsaspekte
- 3.2 Hinweise auf Bestandteile eines neuen Ziel- und Wertesystems
- 3.3 Kriterien einer vorsorgenden nachhaltigen Stoffpolitik
- 3.4 Datenlage

4. Bewertungsgrundlagen

- 4.1 Ableitung der Bewertungsgrundlagen
- 4.2 Vergleichende Bewertungsaspekte
- 4.3 Exkurs: Zur Gewichtung der verschiedenen Phasen

5. Quellen und Nachweise

Vorbemerkung

In diesem Kapitel stellen wir einige – notwendigerweise z.T. allgemeine und über den im Rahmen dieses Vorhabens möglichen, pragmatischen Zugang zur Bewertungsproblematik hinausgehende – Überlegungen vor, die sich auf die Entwicklung von Bewertungskriterien für Industriechemikalien im allgemeinen und Flammschutzmitteln im besonderen beziehen.

Dabei sollen Berücksichtigung finden:

- die gesellschaftlich kontroverse Diskussion über Chemikalien-Risiken;
- die sich aus den übergreifenden ("globalen") Umweltproblemen ergebende Notwendigkeit, zukünftig stärker "intrinsischen" Stoffeigenschaften (wie Persistenz oder Bioakkumulationsfähigkeit) und dem Gesichtspunkt der Stoffminde- rung bei der Stoffbewertung Rechnung zutragen,
- die Umsetzung allgemeiner Ziele der Umweltpolitik wie Nachhaltigkeit und Kreis- lauffähigkeit in Bewertungskriterien.

Abschnitt 1 dient einer Klärung dessen, was im Rahmen dieser Studie unter "Umweltrelevanz" verstanden wird. Im *Abschnitt 2* werden Hintergrundüberlegungen vor- getragen, die für die Entwicklung der im folgenden vorgeschlagenen allgemeinen Bewertungskriterien ausschlaggebend sind. Diese allgemeinen Kriterien sind Ge- genstand von *Abschnitt 3*. Ein wesentliches Ergebnis der Stoff- und Anwendungsbe- trachtung besteht darin, dass für eine Stoffbewertung anhand des allgemeinen Be- wertungsrasters, wie es in *Abschnitt 3* skizziert wird, noch zu große Informationsdefi- zite bestehen. Das macht auf der Basis heute verfügbarer Informationen zu Flamm- schutzmitteln und Flammschutzmittelanwendungen – wie sie in Bd. II (Anwendungs- betrachtung) und in Bd. III (Stoffprofile) gegeben werden – einen pragmatisch-hand- habbaren Bewertungsansatz notwendig. Er wird in *Abschnitt 4* näher dargestellt.

1. Umweltrelevanz und Umweltschädlichkeit von Stoffen und Produkten

Beim Umgang mit Chemikalien wird es für das Stoffstrommanagement auf der Ebene der gesamten Wirtschaft und Gesellschaft ebenso wie für das betriebliche und überbetriebliche Geschehen zunehmend wichtiger, nicht mehr ausschließlich die chemikalienrechtlich relevanten Schadpotenziale zu berücksichtigen. Für das Ermöglichen von Umweltvorsorge und die Förderung nachhaltiger Entwicklung wie für das Orientieren des betrieblichen Handelns an umfassender Produkthaftung ist ausdrücklich zu fragen, welche Umweltrelevanz überhaupt ein verwendeter (oder zum Einsatz vorgesehener) Stoff haben könnte.

Grundsätzlich ist bei mengenunabhängiger Betrachtung keine Chemikalie in allen Umweltkompartimenten umweltneutral oder gar umweltfreundlich. Allerdings ist bisher kaum geklärt, wie sich Stoffe hinsichtlich ihrer Umweltrelevanz unterscheiden lassen.

Begriff der Umweltrelevanz

Der Begriff der *Umweltrelevanz* selbst wird bisher in der Fachliteratur kaum verwendet und ist dort nicht systematisch eingeführt. Es existieren aber relevante Vorarbeiten (vgl. Umweltbundesamt 1999). Dennoch ist der Begriff "Umweltrelevanz" in gewisser Weise selbsterklärend. Beispielsweise lässt sich, wie auch die beiden im Vorhaben durchgeführten Workshops zeigten, Konsens darüber herbei führen, dass Abschätzungen einer Umweltrelevanz einerseits breiter angelegt werden müssen als jene zur *Umweltschädlichkeit*, andererseits aber die Umweltschädlichkeitsbetrachtungen enthalten müssen: Neben manifeste Umweltgefahrenpotenziale und latente Gefährdungspotenziale für Beschäftigte, Umwelt und Verbraucher sollten bei der Abschätzung der Umweltrelevanz eines Stoffes bzw. Produktes insbesondere Gesichtspunkte eines *umweltgerechteren Managements der Stoffströme*, aber auch der "*kritischen Belastung*" der *Umweltmedien* berücksichtigt werden.

Nach derzeitigem Verständnis könnten insbesondere die folgenden Gesichtspunkte bei der Abschätzung bzw. Bewertung der Umweltrelevanz berücksichtigt werden:

- Schutz vor Schädigung von Organismen,
- Schutz vor Beeinträchtigung der Naturhaushaltspotenziale,
- Erhalt der Biodiversität,
- Erhalt des atmosphärischen Systems,
- Kein "Auffüllen" der Umweltmedien,
- Minderung der Belastung mit persistenten Verbindungen,
- Arbeitsschutz,
- Verbraucherschutz,
- Ressourcenschonung (Materialintensität, Kreislauffähigkeit).

Diese zu einem umfassenden Konzept der Umweltrelevanz gehörenden Gesichtspunkte, die weiter unten noch (soweit nötig) erläutert werden, wurden bei den im Vorhaben durchgeführten Workshops als allgemeiner Rahmen vorgestellt. Die an den Workshops beteiligten Sachverständigen aus Industrie und Umweltforschung haben ihnen im Hinblick auf die im Vorhaben zu untersuchende Flamm-schutzproblematik zugestimmt.

Flammschutzmittel und flammgeschütztes Produkt im lifecycle

Bei dieser Diskussion wurde auch bestätigt, dass die Umweltrelevanz von Flammschutzmitteln nicht alleine auf der Ebene der Handelsprodukte und ihrer Formulierungen bestimmt werden kann. Vielmehr gilt, dass Flammschutzmittel wie die meisten Spezialchemikalien - wenn von der Produktionsphase abgesehen wird - nicht einzeln vorkommen, sondern in einem (unter Brandschutzaspekten zu schützenden) Produkt kombiniert sind. Dieses Produkt enthält dann neben dem Werkstoff (z.B. Polymer) Flammschutzmittel, sowie evtl. weitere Chemikalien, etwa Weichmacher, Farbpigmente und Synergisten. Flammschutzmittel entfalten in der Praxis ihre flammeschützende Wirkung nicht isoliert von den anderen chemischen Verbindungen, sondern meist in Kombination mit ihnen.

Die Flammschutzmittel sind fast immer in die zu schützende Matrix eingelagert, wobei diese Einlagerung durch Diffusionsprozesse (z.B. über Tränkbäder bei Textilien oder Hölzern), durch Zusatz zu den - dann häufig thermoplastischen - Kunststoffen oder durch Einreaktion ins Polymer (z.B. bei Duroplasten) erzeugt wird. Je nach Art der Anwendung und der Phase im lifecycle können Flammschutzmittel und Werkstoff bzw. die weiteren Chemikalien im Produkt verschieden miteinander reagieren; Reaktionsprodukte und Überschüsse an Chemikalien können insbesondere in der *Herstellungsphase* (Flammschutzmittelproduktion und Einarbeitung in das Produkt) bzw. zeitnah im Anschluß daran in der *Gebrauchsphase* an die Umwelt abgegeben werden. Ähnliches gilt auch für additive Flammschutzmittel (hier kann es z.B. zu einem Ausgasen von Flammschutzmitteln kommen). Auch in der *Nachgebrauchsphase* kann es, z.B. bei Demontage und bei stofflicher Verwertung zu Emissionen in die Umwelt kommen. U.U. können im Produkt vorliegende und durch Flammschutzmittel wesentlich bestimmte Stoffgemische die Wiederaufarbeitung stören, so dass dann nur noch eine - z.B. unter dem Aspekt der nachhaltigen Ressourcenschonung nicht erstrebenswerte - thermische Verwertung der Produkte möglich ist. Auch bei der unkontrollierten Verbrennung und auf der Deponie können aus den flammgeschützten Produkten Problemstoffe in die Umwelt emittieren.

Ein besonderer Fall ist die *Brandphase*, in der es bei unterschiedlichen Brandbedingungen zu chemischen Reaktionen von Matrixwerkstoff, Flammschutzmittel und anderen Stoffen (z.B. weiteren Additiven, Luftsauerstoff, Salzen) und damit zur Entstehung von teilweise hochproblematischen Brandfolgeprodukten kommt.

Die Bewertung der Umweltrelevanz von Chemikalien mit flammeschützender Wirkung wird dadurch komplexer, dass das gleiche Flammschutzmittel oft in unterschiedliche Polymere eingebunden wird. Da das zudem auf verschiedene Arten (reaktiv, oder als Additiv) geschehen kann, sind sehr unterschiedliche Freisetzungen des Flammschutzmittels bzw. seiner Umsetzungsprodukte aus der Kunststoffmatrix zu erwarten. Je nach Anwendungsfall und dabei jeweils zu verfolgender Brandschutzphilosophie ergeben sich unterschiedliche Brandschutzanforderungen und sind damit verschiedenen hohe Ausrüstungen mit Flammschutzmitteln zu erwarten. Für die Abschätzung und Bewertung der Umweltrelevanz wird es folglich nicht ausreichen, sich alleine auf intrinsische Stoffeigenschaften der Flammschutzmittel zu beschränken. Vielmehr müssen hier auch umweltrelevante Gesichtspunkte, die sich aus der Anwendung ergeben, angemessen berücksichtigt werden. Aus diesen Überlegungen sind neben den stofflichen Eigenschaften der Flammschutzmittel auch die mit ihnen ausgerüsteten Produkte mit ihren Eigenschaften in ihrem life-cycle zu betrachten.

2. Hintergrundsüberlegungen zur Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen für die Substitution umweltrelevanter Chemikalien

Die in diesem Abschnitt folgenden Überlegungen sind allgemeinerer Natur. Da sie bei der Erarbeitung möglicher Bewertungsgrundlagen handlungsleitend waren, werden sie hier vorgestellt. Es ist aber nicht unbedingt notwendig, sie gedanklich nachzuvollziehen, um die mit ihrer Hilfe erarbeiteten, weiter unten (vgl. Abschn. 3 und 4) dargestellten Ergebnisse würdigen zu können.

2.1. Zur Kombination von Ansätzen der Stoff- und Produktbewertung

Verfahren zur Bewertung der stofflichen Eigenschaften von Chemikalien sind bereits im 19. Jahrhundert entwickelt worden (vgl. Hien 1994, Milles 1997, Büschenfeld 1998). Um Partialinteressen zurückzudrängen, hat die Toxikologie sich bereits damals bei der Stoffbewertung an einer szientifisch kontrollierbaren Vorgehensweise orientiert. Entsprechend wird bei der Betrachtung der stofflichen Eigenschaften bis heute davon ausgegangen, dass ein sinnvolles Bewertungsverfahren

- auf einem möglichst genauen und wissenschaftlich richtigen Sachmodell fußen sollte,
- sich möglichst exakt auf ein definiertes Ziel- oder Wertsystem beziehen sollte,
- eine formal konsistente Bewertungsstruktur besitzen sollte und
- zu einer handlungsbezogenen Ordnung der bewerteten Alternativen führen sollte (Bechmann n. Fränze 1998, Kluge et al. 1995).

Diese Überlegungen gelten zwar ansatzweise auch bei Verfahren der Produktbewertung. Allerdings sind dort die jeweils verwendeten Sachmodelle und Wertesysteme sehr stark vom jeweiligen Anwendungskontext und dessen Besonderheiten abhängig. Anders als in der Stoffbewertung, wo wenige zugrundeliegenden Kausalitätsmodelle und auch die Indikatorsysteme in Wissenschaft und Praxis breit akzeptiert werden und zudem universell für sehr viele unterschiedliche Anwendungsbereiche einsetzbar sind (z.B. die OECD-Kriterien zur Stoffbewertung nach Chemikalienrecht), werden folglich in der Produktbewertung sehr viele Ziel- und Wertesysteme und Indikatoren auf enge, sehr spezifische Anwendungsbereiche beschränkt. Aufgrund der sich z.T. ergebenden Komplexität und einer notwendigerweise pragmatischen Orientierung müssen hier andererseits Sachmodelle stark vereinfacht werden und sind demnach häufig nur noch entfernt gegenstandsadäquat. Beispielsweise werden Rauchgasversuche mit Proben aus einem Material anstelle von komplex zusammengesetzten Systemen, z.B. der Fahrgastzelle eines Pkw, durchgeführt; die Raumbedingungen von Brandversuchen (Luftsauerstoffmenge, Temperatur), die in der Wirklichkeit über ein breites Spektrum streuen können, können nur in einer engen Bandbreite berücksichtigt werden.

Während die normative Ebene der Stoffbewertung auch durch die Gesetzgebung entscheidend geprägt wurde, werden die Wert- bzw. Zielsysteme der Produktbewertung wesentlich von Teilen der anwendenden Praxis (in technischen Normen) festgelegt.¹

¹ Hier können Partialinteressen überwiegen und die Normen so ausgerichtet sein, dass bestimmte Materialien günstig oder ungünstig abschneiden. Historisch waren die Kunststoffe zunächst durch die Brandschutz-Normierung als Baumaterialien benachteiligt - vgl. Schramm et al. 1996.

Die Verfahren zur Bewertung von stofflichen Eigenschaften divergieren erheblich von den Verfahren zur Produktbewertung. In der industriellen Praxis wurden daher bis vor wenigen Jahren *Verfahren einer Stoffbewertung* und *Verfahren einer Produktbewertung* nicht systematisch, sondern bestenfalls pragmatisch aufeinander bezogen. Entsprechend wurden in der Umwelt- oder auch in der Technologiepolitik die Stoff- und die Produktbewertung gedanklich voneinander getrennt. Mittlerweile liegen aber erste Ansätze für eine integrative Zusammenschau der Produkt- und der stofflichen Dimensionen vor (vgl. Gensch et al. 1995, Umweltbundesamt 1999), die wertvolle Orientierungen für die Weiterarbeit liefern können.

Grundsätzlich sollten auch für Kombinationen von Produkt- und Stoffbewertungen als Anforderungen an Bewertungsverfahren die folgenden Gesichtspunkte akzeptiert werden: Sie sollten

- auf einem Sachmodell beruhen,
- auf ein definiertes Ziel- bzw. Wertesystem orientieren,
- eine formal konsistente Bewertungsstruktur haben
- und handlungsbezogen bewertete Alternativen enthalten.

Folglich wäre ein neuartiges, die Umweltrelevanz stofflicher Eigenschaften und die adäquate Berücksichtigung von Anwendungsbedingungen (z.B. Brandschutz) integrierendes Sachmodell der Bewertung von Umweltrelevanz zukünftig zugrunde zu legen. Ein solches Sachmodell kann - ebenso wie das Wert- bzw. Zielsystem - nicht unabhängig von der Praxis erarbeitet werden. Die partizipative Erarbeitung dieser systematischen Grundlagen der integrierten Stoff- und Produktbewertung stellt eine gesellschaftliche, politische und wissenschaftliche Herausforderung dar.

2.2. Exkurs zur gesellschaftlichen Akzeptanz des szientifischen Sachmodells der Stoffbewertung

Veränderungen im Ziel- und Wertsystem

Es steht zu vermuten, dass sich unter der Zielperspektive nachhaltiger Entwicklung² das dem Sachmodell und der pragmatischen Bewertung für Umweltrelevanz zugrundeliegende Ziel- bzw. Wertsystem ohnehin selbst verändern und transformieren wird.³ Bei einer gezielten Transformation des Ziel- bzw. Wertsystems sollte nicht ausser Acht gelassen werden, dass die bisherige Stoffbewertung und das ihr zugrundeliegende szientifische Sachmodell nur von einem Teil der Bevölkerung rückhaltlos ak-

² Nachhaltige Entwicklung ist nicht alleine eine innergesellschaftliche Orientierung, sondern zugleich eine mit der auf der UN-Konferenz in Rio erarbeiteten Agenda 21 völkerrechtlich verbindlich festgeschriebene Zielperspektive, die international durch UN-Commission on Sustainable Development (CSD) mit dem CSD-Prozeß umgesetzt wird. Dieser "Nach-Rio"-Prozeß betont nicht alleine die Naturbasiertheit von zukünftiger Entwicklung, sondern zugleich die Gerechtigkeit zwischen Norden und Süden und zwischen den Generationen sowie den Gedanken der Partizipation.

³ Da der Focus nachhaltiger Entwicklung nicht alleine auf der Dimension der Umwelt liegt, ist eine erhebliche Erweiterung des der Bewertung zugrundezulegenden Ziel- und Wertsystems erforderlich (vgl. Enquetekommission 1994, 1997, Umweltbundesamt 1999): Dabei müssen ressourcenökonomische Gesichtspunkte aufgenommen werden; andererseits sollte ein solches Wertesystem aber auch offen sein gegenüber Gesichtspunkten wie der Verteilungsgerechtigkeit, der "accountability" und dem gesellschaftlichen Aushandlungsprozeß über nachhaltige Entwicklung (vgl. Becker/Jahn 1999).

zeptiert wird. Es kann sogar von einer gesellschaftlichen Akzeptanzkrise der wissenschaftlichen Stoffbewertung gesprochen werden. Diese Akzeptanzkrise der Stoffbewertung beruht vermutlich darauf, dass die Bevölkerung und Teile der Medien die Hintergrundannahmen der Stoffbewertung nicht allgemein teilen, die bei bestimmten Bevölkerungsgruppen sogar auf Unverständnis stoßen. Die wenig erfolgreichen PR-Kampagnen etwa des Verbandes der Chemischen Industrie zur Hebung der Akzeptanz des wissenschaftlichen Modells zeigen, dass es vermutlich nicht ausreichend sein wird, einfach um Verständnis für das wissenschaftliche Stoffbewertungsmodell zu werben. Vielmehr wird es mittel- bis langfristig darauf ankommen, ein verbessertes Ziel- bzw. Wertsystem zu entwickeln, das in der Gesellschaft auf eine breitere Zustimmung stößt.

Unterschiedliche Sicht auf Risiken

Daher ist zu überlegen, ob das der Bewertung zugrundeliegende Wertsystem noch weiterhin wie bisher ausschließlich innerscientifisch orientiert bleiben sollte. Werden die Ursachen für die Akzeptanzprobleme der Stoffbewertung berücksichtigt, könnte auf diese Art und Weise eine veränderte Zielstellung aufgegriffen werden: Die in Folge der Akzeptanzprobleme von Großtechnologien wie der Atomkraft und der Gentechnologie ausdifferenzierte sozialwissenschaftliche Risikoforschung hat z.B. verdeutlicht, dass eine ausschließliche Orientierung an naturwissenschaftlich bzw. versicherungsmathematisch orientierten Umgangsweisen mit Risiken für einen breiten gesellschaftlichen Rückhalt nicht ausreichend ist. Zwischen Risiken und Gefährdungspotentialen wird zwar in der Gesellschaft weit weniger scharf unterschieden als im naturwissenschaftlich-technischen Risikodiskurs (Bechmann 1993, Wiedemann 1999). Andererseits hat sich auch gezeigt, dass erhebliche Erkenntnisgrenzen bei der wissenschaftlichen Erfassung von Gefährdungen und Risiken bestehen. Langfristig besteht zudem stoffpolitisch das Problem, dass bestimmte Risiken nicht ausgeschlossen werden können, weil sie nicht gewußt werden: Ungewollte Wirkungen von Chemikalien auf die Umwelt (und z.T. auch auf die menschliche Gesundheit) werden häufig erst nach langjähriger Verwendung dieser Stoffe erkannt (z.B. Seveso-Dioxin, DDT, FCKW).

Umgang mit Wissensdefiziten

Trotz aller Wirkungsabschätzungen und (öko)toxikologischer Untersuchungen bleiben bei Risiko- und Gefährdungsabschätzungen in der Entwicklungsphase eines Stoffes z.T. nicht-intendierte Wirkungen deshalb außer Betracht, weil sie (noch) nicht gewußt werden können. Ungewollte Wirkungen von Chemikalien auf die Umwelt und z.T. auch auf die menschliche Gesundheit, die nicht durch das "analytische Fenster" der durchgeführten Tests an sehr wenigen ausgewählten Indikator-Spezies erkennbar sind, werden häufig erst nach langjähriger Verwendung dieser Stoffe erkannt. Auch treten neue Gefährdungen und Risiken auf, die in der bei der Stoffbewertung verwendeten Hintergrundphilosophie noch keine Rolle gespielt haben.

Um mit den erheblichen Erkenntnisgrenzen bei der wissenschaftlichen Abschätzung/Erfassung von Gefährdungen und Risiken gesellschaftlich angemessen umgehen zu können, ist zumindest eine strikte Orientierung an den Prinzipien einer Umweltvorsorge und einer weitgehenden Produktverantwortung erforderlich. Angesichts der Nichtwissens-Problematik sollten z.B. auch hypothetisch, noch nicht empirisch abgesicherte Risikobetrachtungen tendenziell berücksichtigt werden (vgl. Schramm 1998). Die Problematik des "Nichtwissens" muß bei der Entwicklung eines verbesserten Ziel- und Wertesystemes für die Stoff- und Produktbewertung systematisch Berücksichtigung finden.

Berücksichtigung öffentlicher Wert- und Zielvorstellungen

Die Schlußfolgerungen, die angesichts von Unsicherheiten und Nichtwissen in der Bevölkerung und in der Öffentlichkeit für einen Umgang mit chemischen Substanzen gezogen werden, sollten aber schon jetzt in die Debatte um die Umweltrelevanz von Chemikalien einbezogen werden: Hier ist einerseits das *Minimierungsgebot* zu nennen, das für einige Bereiche der Umweltpolitik bereits durchgesetzt ist (z.B. Trinkwasserverordnung). Andererseits bilden mehr oder wenige diffuse Vorstellungen einer *"Entchemisierung"* oder *"Entgiftung"* eine Hintergrundvorstellung für die allgemeine Forderung nach Produkten, die z.B. frei von halogenorganischen Verbindungen sind, oder nach einem ausschließlichen Einsatz von Naturstoffen anstelle von naturfremden Chemikalien (Xenobiotika).

Nur wenn die in der Bevölkerung und der Öffentlichkeit vorhandenen Wert- und Zielvorstellungen zum Einsatz von Chemikalien bei Innovationen in Flammschutzsystemen und beim Stoffstrommanagement berücksichtigt werden, lassen sich eventuelle Akzeptanzprobleme vermindern.

2.3. Folgerungen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel

Die Annahme, dass in der chemischen und in der flammschutzmittelanwendenden Industrie zur Vorbereitung von Substitutionsprozessen immer ein umfassendes Screening der Substitute und ihrer branchenübergreifenden Einsatzmöglichkeiten geschieht, ist wirklichkeitsfremd. Aufgrund der Verwertungsbedingungen in den Unternehmen wird ein solches Screening entlang der Wertschöpfungskette, das sich meistens bestenfalls mittel- bis langfristig "rechnet", durch vereinfachte Betrachtungsweisen ersetzt. Hier bietet die zusätzliche Orientierung an nicht-scientifischen, aber von den Konsumenten geteilten Wertmaßstäben (z.B. "Entchemisierung") häufig eine ausreichende Richtungssicherheit. Folglich ist es für eine Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel nicht erforderlich, als unabdingbare Voraussetzung ein neues Wert- und Zielsystem für die integrierte Betrachtung von Stoff und Produkt unter Beteiligung aller Interessierten zu entwickeln.⁴

⁴ Dies erlaubt, die Ansprüche an die Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel zu reduzieren. Es geht nicht darum, operationalisierte Kriterien für die von Einzelinteressen geleitete Innovation und ein zugrundeliegendes Screening (z.B. auf Basis der OECD-Kriterien zur Stoffbewertung) zu erarbeiten, sondern Kriterien, die die stoffpolitisch-ökologischen Handlungsfelder abbilden und damit die Wahrung des Stoffstrommanagements auf gesamtgesellschaftlicher Ebene erlauben.

In den verschiedenen Bereichen, in denen Flammschutzmittel eingesetzt werden, bestehen z.T. unterschiedliche Innovationsdynamiken. Sie sind von jeweils besonderen sozio-ökonomischen Bedingungen und Mechanismen, aber auch von unterschiedlichen stofflich-materiellen Voraussetzungen abhängig, wie die anwendungsbezogene Betrachtung im Vorhaben verdeutlichte (vgl. Bd. II).

Verallgemeinert läßt sich zu den Triebkräften bezüglich einer Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel folgendes festhalten (vgl. auch Schramm et al. 1996):

Die betriebswirtschaftlich treibenden Kräfte bei der Substitution von umweltrelevanten Flammschutzmitteln sind in erster Linie in Kostenersparnissen begründet. In die gleiche Richtung wirken auch ordnungspolitische Initiativen und freiwillige Vereinbarungen zum Aufbau von Recyclingsystemen, die staatliche Regulierungen vorwegnehmen bzw. überflüssig machen sollen und durch die die Gestaltungsmacht über die Stoffströme in den Unternehmen bleibt. Aus diesen Gründen werden derzeit z.T. umweltrelevante Flammschutzmittel (z.B. Halogene mit Dioxinbildungspotential) durch andere Wirkstoffe ersetzt.⁵ In einigen Bereichen, wo sich das anbietet (z.B. Gehäuse im Elektro- und Elektroniksektor), wird dabei z.T. auch auf Möglichkeiten eines konstruktiven Brandschutzes zurückgegriffen, wodurch auf eine chemische Ausrüstung mit Flammschutzmitteln (völlig oder weitgehend) verzichtet werden kann.

Allgemein können neben diesen Triebkräften, die eine Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel begünstigen, auch hemmende Kräfte identifiziert werden: Auch hier sind in erster Linie die Kosten zu nennen. Entscheidend ist aber auch die Kooperation entlang der Wertschöpfungskette. Die kunststoffverarbeitende Industrie betreibt, wenn es nicht zu einer gezielten Kooperation mit Kunststoff- oder Flammenschutzmittelherstellern kommt, ihre Produktinnovationen oder Produktoptimierungen bei Produkten mit Flammchutzanforderungen meistens, ohne dass ihr genau bekannt ist, welche Flammenschutzmittel die Bestandteile des jeweiligen Compounds sind.⁶ Die Innovationsrichtung wird in solchen Fällen primär von Kostengesichtspunkten und von der Einhaltung erforderlicher Brandschutz-Tests bestimmt, nur sekundär gezielt von stofflichen und ökologischen Gesichtspunkten. Ein Wille zur Umgestaltung alleine ist allerdings nicht ausreichend, um seitens der Anwender gezielt eine stoffliche oder werkstoffliche Substitution von besonders umweltrelevanten Flammenschutzmitteln betreiben zu können; vielmehr ist es notwendig, dass die beteiligten Unternehmen auf den Innovationsprozeß zugreifen können. In aller Regel kann die kunststoffverarbeitende Industrie aufgrund ihrer ökonomisch vergleichsweise schwächeren Situation Innovationen, mit denen sich umweltrelevante Flammenschutzmittel substituieren lassen, nur in einer gezielten Zusammenarbeit mit Kunststofflieferanten oder Flammenschutzmittelherstellern entwickeln. Sehr häufig sind daher gezielte stoffliche Substitutionen umweltrelevanter Flammenschutzmittel von wirtschaftlichen Interessen einzelner Flammenschutzmittelhersteller bzw. der Kunststoffanbieter⁷ und ggfs. auch vom Zwischenhandel abhängig.

⁵ Nur zu einem geringen Teil handelt es sich hierbei um eine stoffliche Substitution alleine des Flammenschutzmittels; in den meisten Fällen wird der Werkstoff ausgetauscht, wobei in der neuen Matrix ein weniger umweltrelevantes Flammschutzsystem enthalten ist.

⁶ Wenn aber bereits alternative Flammschutzsysteme für die Anwendung auf dem Markt sind, können Vorgaben (z.B. antimonfrei) gemacht werden.

⁷ Systemhäuser haben sich, sobald eine Marktsättigung erreicht ist, eher als hemmendes Element erwiesen, wie die Entwicklung im Bereich der PUR-Schäume zeigt. Selbstformulierern ist es offenbar leichter möglich, umweltrelevante Flammenschutzmittel zu ersetzen.

3. Bewertungsdimensionen

3.1. Anforderungen an Kriterien und Bewertungsaspekte

Die Entwicklung von Kriterien und Bewertungsaspekten zur Umweltrelevanz von Flammschutzmitteln hat sich an folgenden Aufgabenstellungen zu orientieren:

- Zum einen sollen sie auf staatlicher Ebene der Vorbereitung einer einheitlichen Bewertung der Umweltrelevanz von Flammschutzmitteln in Produkten, die für bestimmte Anwendungsbereichen verwendet werden, dienen und die Zusammenschau von Stoffeigenschaften und Anwendungsgesichtspunkten mit dem Ziel seines gesellschaftlichen und eines internationalen Stoffstrommanagements (EU-Stoffregulierung, Labelling) erleichtern;
- zum anderen sollen sie orientierende Leitplanken für das innerbetriebliche (bzw. branchenübergreifende) Innovationsgeschehen darstellen, um hier eine verbesserte Richtungssicherheit unter den sich rasch verändernden gesellschaftlichen Rahmenbedingungen zu geben.
- Die alleinige Berücksichtigung von konventionellen Bewertungsmethoden, wie sie aufbauend auf den OECD-Kriterien zur Operationalisierung des Chemikaliengesetzes festgelegt worden sind, ist dabei für das betriebliche und überbetriebliche Stoffstrommanagement nicht mehr ausreichend, da weitere Umweltgesichtspunkte sowie Anwendungsaspekte einbezogen werden müssen. Ergänzend zu den OECD-Kriterien sollten daher weitere Kriterien entwickelt werden, um konkrete und meßbare Aussagen über die Umweltrelevanz von Stoffen bzw. Produkten zu ermöglichen.

Erste Operationalisierungsversuche für die Bewertung von Flammschutzmitteln auch in ihren Anwendungskontexten, die direkt auf mögliche Test- und Einstufungsverfahren abzielten, wurden bereits in einer früheren Studie für das Umweltbundesamt vorgelegt und den Fachkreisen vorgestellt (vgl. Schramm et al. 1996).

In diesem Vorhaben wir davon ausgegangen, dass einzelne Bewertungsaspekte aufgrund eines Kriterienrasters zur Umweltrelevanz abgeleitet werden könnten. Dabei sollten möglichst bereits gebräuchliche Kriterien zur Umweltrelevanz Berücksichtigung finden (z.B. Wassergefährdungsklassen nach Wasserhaushaltsgesetz). Eine unterschiedliche Wichtung der einzelnen Lebensphasen von Flammschutzmitteln bzw. deren Anwendungen kann sinnvoll sein. Der Aufbau eines entsprechenden Kriterienrasters mit allgemein geteilten Gewichtungsfaktoren für die verschiedenen Phasen wird jedoch nur mittel- bis langfristig erfüllbar sein.

Daher wurden für die relevanten umwelt- bis stoffpolitischen Handlungsfelder *pragmatisch* grundsätzliche Kriterien und Handlungsprinzipien identifiziert, aus denen sich Bewertungsaspekte ableiten lassen. Solche vergleichsweise allgemeinen Bewertungsaspekte ermöglichen es aufgrund ihrer Leitplankenfunktion, die Zielrichtung bei der Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel grob anzugeben.

Ein Problem stellt die vergleichende Bewertung von stofflichen Eigenschaften der Flammenschutzmittel in den unterschiedlichen Anwendungsprodukten dar. Hier war nur ein pragmatisches Herangehen und Aufzeigen von offenen Fragen möglich. Die Gewichtung der verschiedenen Phasen im Lebenszyklus der Produkte (Herstellung, Anwendung/Brandfall, Nachgebrauchsphase) stellt ebenfalls ein pragmatisch zu lösendes Problem dar. Bei der *konkreten* Betrachtung von Stoffen in spezifischen Anwendungen/Produkten in Einzelfallbetrachtungen werden häufig aber allgemeinere stoffspezifische Gesichtspunkte relativiert.⁸

3.2. Hinweise auf Bestandteile eines neuen Ziel- und Wertesystemes

Angesichts der Schädigungen der Ozonschicht und der anthropogenen Klimaveränderung hat sich in den letzten Jahren das Verständnis des stofflichen Umweltgefährdungspotenzials in der Gesellschaft und in der Politik grundsätzlich erweitert.

Die Gefährdung der Erdatmosphäre hat deutlich gemacht, dass die Bewertung der Umweltschadpotenziale von Stoffen und Produkten mit Hilfe der konventionellen toxikologischen und ökotoxikologischen Testverfahren alleine nicht mehr ausreichend sind (vgl. Kluge, Schramm, Hien 1995). Bezogen auf die Umweltmedien Wasser, Boden und Luft müssen "critical loads" (auch hinsichtlich ihrer zeitlichen Dynamik) abgeschätzt werden; hierbei kann sich u.a. an additiven Bewertungsverfahren orientiert werden, wie sie beispielsweise für die Bewertung von Immissionen in Fließgewässern der Bund-Länder-Arbeitskreis Qualitätsziele für Oberflächengewässer erarbeitet hat. Zukünftig könnte auch die völkerrechtliche Konvention zum Schutz der Biodiversität möglicherweise dazu führen, dass neben den experimentell in der Toxikologie und Ökotoxikologie erzeugten stofflichen Wirkungen auf wenige exemplarische Indikator-Organismen auch Effekte auf Assoziationen von Organismen (z.B. Lebensgemeinschaften eines Ökosystems) mitbetrachtet werden müssen (vgl. Kluge, Schramm, Hien 1995).

Eine auch in den nächsten Jahren noch zweckmäßige Definition von Umweltrelevanz muß zudem Gesichtspunkte eines Stoffstrommanagements berücksichtigen, die auf einem Verständnis nachhaltiger Entwicklung aufbauen. Das völkerrechtlich verbindliche Prinzip, dass die jetzige Generation auch für die nachfolgenden Generationen verantwortungsvoll handeln soll, ist menschheitsgeschichtlich neu. Entsprechende ökonomische Instrumente, die dieses in der Agenda 21 festgeschriebene "Prinzip Verantwortung" (Jonas 1979) absichern helfen (z.B. Internalisierung von zukünftig wirkenden externen Effekten), sind bisher nicht operationalisiert bzw. implementiert.

Auch wenn gesamtgesellschaftlich noch kein gemeinsames, operationalisierbares Verständnis von Nachhaltiger Entwicklung vorliegt, so kann doch - aufbauend auf Vorarbeiten der Enquetekommission "Schutz des Menschen und der Umwelt" des Deutschen Bundestages, insbesondere deren ressourcenökonomischer Regeln - festgestellt werden, dass zumindest die wirtschaftliche und gesellschaftliche Hand-

⁸ Eine solche pragmatische Betrachtung, die die konkreten Anwendungsbedingungen berücksichtigt (z.B.: Einpolymerisation des Flammschutzmittels; innenraumrelevante Anwendung) kann grundlegende toxikologisch/ökotoxikologische Kriterien wie etwa das Auftreten eines Stoffes in Nahrungsnetzen (z.B. FSM in Muttermilch) nicht relativieren; auch dann nicht, wenn z.B. über die Eintragspfade Unklarheit besteht oder andere Verwendungsformen des Stoffes (z.B. als Weichmacher) bekannt sind.

lungsfähigkeit der folgenden Generationen erhalten werden soll. Dazu müssen die wirtschaftliche, die soziale und die ökologische Dimension gleichermaßen berücksichtigt werden. Insbesondere nicht-erneuerbare Ressourcen sind äußerst sparsam zu bewirtschaften. Damit dies ohne qualitative Absenkung des Konsumniveaus gelingen kann, ist vermutlich der Materialeinsatz zu minimieren und die Materialintensität zu erhöhen (Faktor 4 bzw. Faktor 10-Diskussion, "ökologischer Rucksack"). Daher wird es auch erforderlich sein, die Stoffflüsse möglichst im Kreislauf zu führen. Entsprechend sind daher die Leitgedanken des Kreislaufwirtschaftsgesetzes zu berücksichtigen und in der betrieblichen Praxis zu verwirklichen (Recyclebarkeit der Produkte, Entsorgungsfreundlichkeit).

3.3. Kriterien einer vorsorgenden nachhaltigen Stoffpolitik

Für die weitere Konkretisierung dieser Gedanken kann beispielhaft auf die Arbeiten des Umweltbundesamtes für eine vorsorgende nachhaltige Stoffpolitik (1999) zurückgegriffen werden, die auf dem zweiten Workshop vorgestellt worden sind (Vortrag Eggers; vgl. Übersicht IV/1).

Verringerung des Materialaufwandes für Produkte und Dienstleistungen ohne gravierende Nutzungseinbußen. Als Kriterium wurde für den Materialaufwand hat das Umweltbundesamt (1999) vorgeschlagen: Materialintensität von Produkten und Dienstleistungen im gesamten Lebenszyklus.

Verringerung des Verbrauchs an natürlichen stofflichen Ressourcen. Dabei wurde Ressourcenverbrauch wie folgt definiert: Umfang und Art des Ressourcenverbrauchs für Produkte und Dienstleistungen im gesamten Lebenszyklus.

Verringerung des Energieeinsatzes bei der Gewinnung, Verarbeitung, Nutzung und Entsorgung von Stoffen. Als Kriterium für den Energieeinsatz wurde hier vorgeschlagen: Energieverbrauch im Lebenszyklus von Produkten.

Erhöhung der langfristigen Gebrauchstauglichkeit von Produkten. Als Kriterium für eine langfristige Gebrauchstauglichkeit wurde die Haltbarkeit von Produkten sowie die Reparaturfreundlichkeit und Anpaßbarkeit von Produkten definiert.

Verbesserung der umweltverträglichen Verwertung. Als Kriterien der umweltverträglichen Verwertung wurden vorgeschlagen: Verwertbarkeit von Produkten; Umweltverträglichkeit von Verwertungsverfahren.

Minimierung von Emissionen auf das technisch unvermeidbare Maß. Als Bewertungsaspekte wurden hier die Menge und Schädlichkeit der Emissionen vorgeschlagen.

Verringerung der Komplexität von Stoffströmen. Als Kriterien für die Komplexität von Stoffströmen gelten: Vielstufigkeit und Vernetzung der technischen Prozesse; Umfang des Kontrollaufwandes bei technischen Prozessen zur Minimierung von Unfallrisiken; Gefährdungspotenzial von Zwischenprodukten.

Entwicklung von Stoffen mit umwelt- und gesundheitsverträglichen Eigenschaften, soweit sie bei Produktion, Verarbeitung oder Gebrauch in die Umwelt eingetragen

werden (insbesondere Stoffe mit offener Anwendung). Hierzu ist ein ökologisches und gesundheitliches Eigenschaftsprofil von Stoffen zu entwickeln.

Risikoreduktion zur Vermeidung einer Überlastung der Umwelt durch ökotoxische und toxische Stoffe. Als Kriterien wurde im Vortrag auf dem 2. Workshop die Orientierung an intrinsischen Stoffeigenschaften mit den folgenden Handlungszielen vorgeschlagen. "Der irreversible Eintrag von persistenten und/oder bioakkumulierenden Fremdstoffen (Xenobiotika) in die Umwelt ist unabhängig von ihrer Toxizität vollständig zu vermeiden. Dies gilt auch für Metaboliten mit solchen Eigenschaften" (Umweltbundesamt 1999: 21; vgl. Übers. IV/1).

Übersicht IV/1: Umweltbundesamt, Stoffpolitische Kriterien				
Stoffgruppe	Eigenschaften			
	persistent und/oder bioakkumulierend	kanzerogen, mutagen, reproduktionstoxisch	in sonstiger Hinsicht toxisch/ökotoxisch	nicht rückholbar
Xenobiotika	irreversibler Eintrag ist vollständig zu vermeiden	Eintrag ist vollständig zu vermeiden	Reduktion des Umwelteintrags auf das technisch unvermeidbare Maß	Erhöhung des stofflichen Eintrags ist zu vermeiden
Naturstoffe	keine Erhöhung der geogenen/ biogenen Hintergrundbelastung	keine Erhöhung der geogenen/ biogenen Hintergrundbelastung	Reduktion des Umwelteintrags auf das technisch unvermeidbare Maß	Erhöhung des stofflichen Eintrags ist zu vermeiden

Quelle: H.-H. Eggers, Umweltbundesamt, Vortrag 2. Workshop, 6.4.2000; Umweltbundesamt 1999

Auch der Eintrag von Fremdstoffen mit kanzerogenen, mutagenen oder reproduktionstoxischen Wirkungen in die Umwelt ist vollständig zu vermeiden. Entsprechendes gilt auch für Metaboliten mit solchen Eigenschaften. Nicht nur Xenobiotika, sondern auch Naturstoffe sind kritisch zu beurteilen: Eine anthropogene Freisetzung von Naturstoffen mit persistenten und/oder bioakkumulierenden Eigenschaften oder kanzerogenen, mutagenen oder reproduktionstoxischen Wirkungen in die Umwelt darf nicht zu einer Erhöhung der geogenen oder biogenen Hintergrundbelastung führen. Auch ist eine Erhöhung stofflicher Einträge in die Umweltmedien unabhängig von bisher erkannten Wirkungen und anderen intrinsischen Eigenschaften zu vermeiden, falls die Rückholbarkeit des Stoffes aus der Umwelt aufgrund der hohen Verteilung und/oder des geringen Austausches praktisch nicht möglich ist (Umweltbundesamt 1999: 22f.).

Die Gewichtung der Kriterien, die aus den vorgenannten Handlungsfeldern abgeleitet werden können, sind für verschiedene zu betrachtende Stoffe und Anwendungen unterschiedlich. Konkurrenzbeziehungen zwischen den vom Umweltbundesamt (1999) identifizierten stoffpolitischen Handlungsfeldern sind dabei nicht auszuschließen. Zur Vereinfachung lassen sie sich aber mit Blick auf das vorliegende Vorhaben der Entwicklung von Bewertungskriterien für die Substitution umweltrelevanter Flammenschutzmittel in zwei allgemeinen Handlungsprinzipien zusammenfassen, dem *Verminderungsgebot* und dem *Optimierungsgebot*. Diese beiden Handlungsgebote sind nicht unabhängig voneinander, sondern stehen in einem engen Zusammenhang und ergänzen sich komplementär.

Das Verminderungsgebot erfordert vor allen Dingen ein aktives Aussteuern bzw. Vermindern von

- Problemstoffen (POPs, persistente/bioakkumulierbare Verbindungen),
- mutagenen / kanzerogenen / reproduktionstoxischen Stoffen.

Das *Verminderungsgebot* zielt weiterhin auf Reduktionen

- aller Emissionen auf das technisch unvermeidbare Maß,
- beim Ressourcenverbrauch,
- in den ökologischen Rucksäcken,
- beim Energieeinsatz (Extraktion/Herstellung/Anwendung/Recycling),
- bei den Abfallmengen.

Komplementär dazu ist das *Optimierungsgebot* zu sehen. Das Optimierungsgebot zielt auf die Verbesserung der

- toxischen/ökotoxischen Unbedenklichkeit,
- atmosphärischen Unbedenklichkeit,
- ökosystemaren Unbedenklichkeit,
- der Ressourcenschonung.

Die Innovationsprozesse werden bei einer Orientierung am Optimierungsgebot weiterhin zu einer Vermehrung

- umweltgeschlossener Anwendungen
- der Recyclingfähigkeit der Produkte,
- der Materialintensität,
- der Entsorgungsfreundlichkeit,
- der Nutzung nachwachsender Rohstoffe

führen. Ziel ist die Verminderung des Einsatzes besonders umweltrelevanter Stoffe, wobei und die Gewährleistung des jeweils in den Anwendungsfeldern geforderten Brandschutzniveaus eine Grundvoraussetzung ist.

3.4. Datenlage

Es gehört zu den aus unserer Sicht wichtigen, allerdings nicht unerwarteten Ergebnissen der Stoff- und Anwendungsbetrachtungen im Rahmen dieser Studie, dass die Grunddaten, die für ein so umfassendes Bewertungsvorgehen, wie es im vorhergehenden Abschnitt skizziert worden ist, gegenwärtig nur sehr unvollständig vorliegen. Die Entwicklung von Bewertungskriterien schließt insofern das Feststellen von Informationsdefiziten ein, die für künftiges Vorgehen erst geschlossen werden müssen. Insbesondere die je nach use-pattern und life-cycle unterschiedlichen "Verknüpfungen" zwischen

- stofflichen Gefährdungspotentialen,
- Matrixabhängigkeiten (Polymer usw.), und
- Expositionen

sind - von sehr wenigen Ausnahmen abgesehen - nicht (hinreichend genau) bekannt. Dass auch bereits Wißbares noch nicht gewußt wird, unterstreicht die Nichtwissens-Problematik.

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde daher - ausgehend von den vorgestellten allgemeinen Bewertungskriterien (Abschn. 3.3) - auf der Grundlage des verfügbaren Kenntnisstandes (und im beschränkten Rahmen des Projekts) ein vereinfachter Zugang gewählt, indem Toxikologie, Ökotoxikologie und Kreislauffähigkeit als gleichgewichtige Betrachtungsebenen verwendet werden (vgl. Abschn. 4).

Nur jeweils innerhalb der verschiedenen Anwendungsfelder ist es ansatzweise möglich, verschiedene Flammenschutzmittel hinsichtlich ihrer Umweltrelevanz bei gleichen oder ähnlichen Anwendungen zu vergleichen.

Stoffminderung und ökologische Optimierung durch stoffliche, werkstoffliche und auch konstruktive Substitution auf weniger problematische Substanzen/Anwendungen werden damit die wesentlichen Bezugspunkte für einen künftigen umweltgerechteren Umgang mit umweltrelevanten Flammenschutzmitteln.

4. Bewertungsgrundlagen

4.1. Ableitung der Bewertungsgrundlagen

Ein Teil der Daten, aus denen sich eine Umweltrelevanz bestimmen läßt (z.B. Ökobilanzen, Produktlinienbetrachtungen, Materialintensitätsbetrachtungen), liegt derzeit für fast alle betrachteten Flammschutzmittel und ihre Anwendungen (noch) nicht vor.⁹

Aus pragmatischen Gründen konzentriert sich das Vorhaben bei der Betrachtung der Umweltrelevanz auf jene ökologischen und gesundheitlichen Bewertungsdimensionen, die bisher in der stoffpolitischen Diskussion eine besondere Rolle spielen. Dies sind neben den herkömmlich betrachteten toxikologischen und ökotoxikologischen Kriterien insbesondere die *Innenraumluftbelastung* (in der Produktionsphase, bei der Anwendung - z.B. durch "fogging" oder auch im Hausstaub, sowie im Brandfall), der *Gewässerschutz* und die *Kreislauffähigkeit*.¹⁰

Bezogen auf das oben (Kapitel 3) herausgestellte Minimierungs- und Optimierungsgebot bedeutet dies, dass derzeit als Zielstellungen

- die Verminderung der Toxizität/Ökotoxizität der eingesetzten Wirkstoffe,
- die Verminderung der Einsatzmengen von Flammschutzmitteln und
- die Erhöhung der Kreislauffähigkeit durch stoffliche, werkstoffliche oder konstruktive Substitution problematischer Flammschutzmittel

als prioritär angesehen werden.

Mit Hilfe der im Vorhaben angefertigten Stoffprofile und der spezifischen Anwendungsbetrachtungen läßt sich ein erster Zugang für eine differenzierte Berücksichtigung der Bezugspunkte Stoffdaten, Zusammenspiel mit der Matrix, Verhalten in der Nachgebrauchsphase erreichen. Eine solche integrierende Kombination von einzelstoff- und anwendungs-/verfahrensbezogener Betrachtung erfordert zur Beurteilung der Umweltrelevanz auch, dass die Mengenaspekte berücksichtigt werden; insbesondere sind dies die im Rahmen der Anwendungsbetrachtungen gewonnenen Informationen über Gesamtmengen der Stoffe und die abgeschätzten Emissionen in die Umwelt (Gesamtbelastung).

Bei der Erarbeitung der Stoffprofile und der Anwendungsbetrachtungen müssen dazu grundsätzlich sehr unterschiedliche Bezugspunkte berücksichtigt bzw. nach Möglichkeit entsprechende Daten herangezogen werden:

- Handelsprodukte: In den Handelsprodukten, die den Ausgangspunkt der Untersuchung bilden, liegen die als Flammschutzmittel eingesetzten Chemikalien im all-

⁹ Anders als zu den durch diese Verfahren abgedeckten Dimensionen der Materialintensität, der Ressourcen- und Energienutzung sowie der Entsorgungsfreundlichkeit sind zur Kreislauffähigkeit zum Teil belastbare Informationen vorhanden.

¹⁰ Das Verhalten im Recyclingprozeß ist auch ein Indikator für andere, aufgrund der Datenlage nicht direkt berücksichtigbare Kriterien einer Umweltrelevanz: Je nachdem, ob sich ein Produkt gut recyceln läßt oder ob hierbei eingesetzte Wirkstoffe oder deren Umsetzungsprodukte in der Matrix stören (z.B. Halogene aus Flammschutzmitteln), unterscheidet sich die Materialintensität in der Produktkette und damit die Umweltrelevanz auch des Flammschutzmittels, das nicht mittelbar im Kreis geführt werden kann. Auch die Entsorgungsfreundlichkeit verbessert sich z.T. bei recyclinggerechten Materialien.

gemeinen nicht in Reinform vor, sondern in Isomerengemischen und mit technischen Verunreinigungen.¹¹

- Stoffe und Abbauprodukte: Die als Flammenschutzmittel eingesetzten Stoffe sind keineswegs unveränderlich. Die Flammenschutzmittel reagieren i.d.R. nicht nur unter bestimmten Umweltveränderungen (z.B. Herstellung des Produktes, Leaching), sondern - bei Langzeit-Betrachtung - auch unter stabilen Bedingungen und zerfallen. Daher sind auch die verschiedenen möglichen Abbauprozesse und die Abbauprodukte der Stoffe selbst zu berücksichtigen.
- FSM im Zusammenspiel mit Matrix: Nicht nur additive Flammenschutzmittel, aber auch die beim Einreagieren von Flammenschutzmitteln in die Matrix entstehen Nebenprodukte können aus der Matrix emittieren. Im Brandfall entstehen je nach Matrix und Brandbedingungen unterschiedliche Brandfolgeprodukte, die häufig problematisch und bei Bewertungen zu berücksichtigen sind.
- Use-pattern der FSM: Brandschutzphilosophie in den jeweiligen Anwendungsfeldern und technische Anforderungen zum Flammenschutz; evtl. Informationen zur Substituierbarkeit durch andere weniger umweltrelevante Flammenschutzmittel.
- Life-cycle der Produkte: In den verschiedenen Phasen des life-cycle (Produktion, Anwendung, Brandfall, Nachgebrauchsphase) können umweltrelevante Stoffe in unterschiedlicher Weise aus den Produkten emittieren.
- Kreislauffähigkeit: Informationen dazu, ob die eingesetzten Stoffe unter Praxisbedingungen das Recycling - vor allem von genutzten Material (und nicht vorrangig von Produktionsabfällen) - stören oder gar verunmöglichen.

Übersicht IV/2: Bewertungsgrundlagen für Zielsetzungen im Umgang mit umweltrelevanten Flammenschutzmitteln

Ziel	Bewertungsgrundlagen	Lebenszyklus
Verminderung der Toxizität (Ökotoxizität) der eingesetzten FSM	1. Stoffprofile und Bewertung der Handelsprodukte 2. Informationen zum Verhalten von FSM/Matrix (Anwendungsbetrachtungen)	alle Stationen
Erhöhung der Kreislauffähigkeit durch FSM-Substitution	Informationen/Daten zur Kreislauffähigkeit (Anwendungsbetrachtung, Stoffprofile)	Nachgebrauchsphase
Verminderung von Stoffeinsätzen	Informationen zur Möglichkeit der FSM-Minimierung; Handlungsmöglichkeiten (Anwendungsbetrachtung)	Gebrauchsphase (z.T. auch Produktionsphase)

- Einsatzmengen der Formulierung und Gesamtbelastung: Die identifizierten Wirkungen sind immer abhängig von der Dosis. Daher ist es notwendig, die eingesetzten und freiwerdenden Mengen abzuschätzen. Neben den Produktionsmengen bzw. konsumierten Mengen müssen nach Möglichkeit, wenn dies die Datenlage zulässt, auch die bereits in den Produkten akkumulierten Mengen abgeschätzt werden, da diese früher oder später in der Nachgebrauchsphase wie-

¹¹ Allerdings hat z.T. eine Risikominimierung bei den Handelsprodukten durch Verbesserung der Reinheit stattgefunden, z.B. durch Einsatz von mittlerweile praktisch dioxinfreiem HBCD in Polystyrolen (mdl. Mitteilung von Dr. Werther, BASF, 1999).

der freigesetzt werden können. Daneben sind - soweit dies aufgrund der Einzeldaten (z.B. Funde im Sediment) überhaupt möglich ist - auch Aussagen über die Emissionen bzw. Immissionen wünschenswert.

Auf dem Hintergrund dieser Überlegen wurden die in Übers. IV/2 zusammengestellten Bewertungsgrundlagen für die Zielsetzungen im Umgang mit umweltrelevanten Flammschutzmitteln identifiziert.

4.2 Vergleichende Bewertungsaspekte

Die in den Übersichten IV/1 und 2 aufgeführten Bewertungskriterien betreffen die Ebene der Stoffeigenschaften ebenso wie die Ebene der Anwendungen. Hervorzuheben sind

Bewertungskriterien (Stoffe)

- Persistenz
- Bioakkumulation
- Toxizität
- Ökotoxizität

Bewertungskriterien (Anwendungen)

- Recycling-Behinderung
- Emissionsneigung, insbesondere in Innenräume bzw. in Gewässer (bei bestimmungsgemäßem Gebrauch, auf der Deponie, in der Herstellungsphase)
- Brandfolgeprodukte (Rauchgasdichte, Rauchgastoxizität und Korrosivität, Löschwasserproblematik usw.)

Bei der Anwendung dieser Bewertungskriterien stellen sich allerdings erhebliche *Gewichtungsprobleme*. Erstens ist es zu gewichten, wenn konkurrierende Flammschutzmittel bei unterschiedlichen Kriterien "auffällig" werden. Zweitens müssen die unterschiedlichen life-cycle-Phasen gegeneinander gewichtet werden (vgl. 4.3.); je nach Anwendungsfall kann es hier zu sehr unterschiedlichen Wichtungen kommen.¹²

Beim derzeitigen Stand des Wissens und den fehlenden Einigungen über Wert- und Zielsysteme (vgl. Abschn. 2) können hier keine "standardisierten" Gewichtungsfaktoren verwendet werden. Vielmehr muss die Gewichtung im Einzelfall pragmatisch festgelegt werden.

Bei diesen Gewichtungsproblemen sind Anwendungsbedingungen und deren Auswirkungen auf Emissionen bzw. Immissionen zu beachten: Beispielsweise können lipophile Flammschutzmittel, die in Textilien eingesetzt werden, bei Hautkontakt unbeabsichtigt vom menschlichen Organismus aufgenommen werden. Durch additive, flüchtige Flammschutzmittel kann es bei unzureichender Einbindung in die Matrix zu Innenraumbelastungen kommen; so können auch Stäube dauerhaft belastet werden. Hier ist besonders auf die Toxizität der Ausgasungen bzw. der Stäube zu achten.

¹² Beispielsweise ist die Rauchgasdichte für Tunnelanwendungen wesentlich gewichtiger als für echte Aussenanwendungen.

Im Einzelfall besteht hier aber aus Anwendersicht ein Interesse, gemessene Immissionen gegebenenfalls zu relativieren. Z.B. könnte ein Auftreten eines Flammschutzmittels in der Muttermilch oder im Hausstaub, wenn die Chemikalie auch anders angewendet wird oder wurde, nur teilweise auf Anwendungen als Flammschutzmittel zurückzuführen sein. Die Fragestellung, ob die Emissionen aus der Flammschutzmittelausrüstung kausal eher wesentlich oder eher vernachlässigbar im Vergleich zu anderen Anwendungen und Freisetzungsquellen sind, ist aus dem Gesichtspunkt der Umweltrelevanz des Stoffes in gewisser Hinsicht akademisch.¹³ Grundsätzlich gilt hier das Minimierungsgebot für *alle* Anwendungen, die zu einer entsprechenden Umweltbelastung führen können.

4.3. Exkurs: Zur Gewichtung der verschiedenen Phasen

In der *Produktionsphase* ist in jedem Fall darauf zu achten, dass möglichst keine Emissionen freigesetzt werden. Wo kein produktionsintegrierter Umwelt- und Arbeitsschutz möglich ist, sind alle Möglichkeiten des additiven Arbeits- und Umweltschutzes auszuschöpfen.

Je nach Anwendung gibt es in der *Konsumphase* unterschiedlich hohe Umweltbelastungen. Die Emission in die Innenraumluft muß verhindert werden; ohne dauerhafte und vollständige Einbindung in die Matrix sind zunächst alle Flammschutzmittel als innenraumrelevant einzuschätzen.

Im allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass der *Brandfall* ein seltener Spezialfall in der Anwendungsphase ist. Es ist aufgrund der geringen Eintrittswahrscheinlichkeit des Brandfalles und dem Überwiegen der "normalen" Anwendungsfälle teilweise von Vertretern der Kunststoffhersteller und der Chemischen Industrie unter Hinweis auf pragmatische Gründe vorgeschlagen worden, den Brandfall und die dort evtl. entstehenden Schadstoffe (z.B. Dioxine aus Produkten, die mit halogenorganischen Flammschutzmitteln versehen sind), aus der Betrachtung einer Umweltrelevanz auszuklammern und sich für entstehende Problemstoffe auf die normale Anwendung zu konzentrieren. Diese Sicht ist jedoch nicht haltbar und wird in der Praxis der Flammschutzmittelausrüstung auch nicht geteilt. Entstehende *Brandfolgeprodukte* spielen für die Bewertung der Flammschutzmittel immer eine wesentliche Rolle, sowohl unter den Gesichtspunkten der Brandbekämpfung als auch des Personen- und Sachschutzes. Bei Brandfällen in speziellen Anwendungen (z.B. bei Bränden in geschlossenen Räumen etwa in einem Fahrzeug, oder bei Bränden in großen Gebäuden wie Flughäfen oder Tunneln) ist auf jeden Fall eine andere Gewichtung vorzunehmen. Hier wird aufgrund der erheblichen Luftbelastung durch Brandfolgeprodukte und der in Folge hervorgerufenen Schäden z.B. an Gebäudeteilen die Betrachtung der im Brandfall entstehenden Problemstoffe und ihr Vergleich mit den bei Substituten auftretenden Problemstoffen äußerst praxisrelevant sein.

¹³ Hier muß jeweils erst nachgewiesen werden, dass die beobachteten Immissionen nicht aus den Flammschutzanwendungen kommen können (z.B. wegen deren Einkapselung in die Matrix). Eine - spekulative - Plausibilisierung dieses Gedankenganges ohne empirische Unterfütterungen reicht hier nicht aus; hier sollten vielmehr Messungen vorgelegt werden ("Umkehr der Beweispflicht"), sofern nicht umgehend der entsprechende Stoff durch einen weniger umweltrelevanten substituiert wird.

Daneben ist für bestimmte Anwendungen (z.B. Gebäude) auch die Betrachtung der *Rauchgasdichte* wichtig, da eine hohe Dichte der Rauchgase im Brandfall das Vordringen der Feuerwehr zum Brandherd und damit insbesondere die Rettung Gefährdeter unmöglich macht. Ähnliche Probleme bestehen hinsichtlich der *Korrosivität* und *Toxizität* der entstehenden Rauchgase (neben Halogenwasserstoffsäuren ist hier das Augenmerk auch auf Blausäure zu lenken, die bei der Ausrüstung mit stickstoffhaltigen Verbindungen usw. entstehen kann).

Bei Anwendungen, bei denen im Brandfall in größerem Umfang gelöscht werden muß, sind auch evtl. Belastungen des *Löschwassers* zu beachten, wozu bisher allerdings fast keine Kenntnisse veröffentlicht worden sind. Unter Umständen sind aufgrund der Löschwasserproblematik entsprechende Anwendungen vorsorglich auch aus bestimmten Trinkwasserschutzgebieten fernzuhalten, um eine Kontamination wichtiger Ressourcen zu vermeiden.

Die Bedeutung der *Nachgebrauchsphase* ist aufgrund der für die meisten Anwendungsbereiche noch zu konkretisierenden Vorschriften des Kreislaufwirtschaftsgesetzes, z.B. der Elektronikschrottverordnung, erheblich. Unter dem Gesichtspunkt des Verminderungsgebots sollte keine Weiterverarbeitung von flammgeschützten Materialien (z.B. durch einen Abbau des Polymers), sondern möglichst deren Wiederverwendung angestrebt werden. Eine thermische Wiederverwertung und die Ausfiltrierung (und Wiedergewinnung von Grundstoffen wie z.B. Brom oder auch Chlor kann - trotz anderslautender Ansichten (vgl. Drohmann & Tange 2000) - keinesfalls als breit einsetzbare Lösung angestrebt werden, sondern ist bestenfalls in technologischen Sackgassen (bis zur erfolgten Substitutierung der umweltrelevanten Flammschutzmittel) ein kurz- bis mittelfristiger Behelf. Generell ist als Reihenfolge zu nennen: Recycling vor Demontage vor thermischer Verwertung vor Deponierung. Die Verbrennung gewinnt zwar wegen der TA Siedlungsabfall an Bedeutung. In bestimmten Anwendungsfällen (z.B. Bauschuttfraktion) ist aber weiterhin an Deponierungen zu denken; in diesen Fällen sind die Auslaugungsrisiken ins Grundwasser und die Gewährleistung des Bodenschutzes besonders zu beachten.

Die Recyclingfähigkeit wird angesichts der oben geäußerten Überlegungen entsprechend hoch gewichtet. Bei zu demontierenden Anwendungen ist auf die Arbeitsplatzbedingungen (Luftbelastung am Arbeitsplatz) und in zweiter Linie auch auf den Gewässerschutz zu achten.

Bei Abgleichen der genannten Faktoren sollte es möglich sein, innerhalb eines Anwendungsfeldes verschiedene Stoffe/Anwendungen hinsichtlich ihrer Umweltrelevanz miteinander zu vergleichen.

Auf diesen Ausgangüberlegungen beruht die Vorgehensweise bei den Stoffprofilen und den Anwendungsbetrachtungen; sie wurden für die resultierende Bewertung der betrachteten Flammschutzmittel und Aussagen zu Substitutionsrichtungen herangezogen.

5. Abschlußbemerkung

Wir betrachten die in Abschnitt 3.3. vorgestellten "Kriterien einer vorsorgenden nachhaltigen Stoffpolitik" als allgemeine Grundlagen, an denen sich eine weitere Diskussion über die Bewertung von Chemikalien (hier: Flammschutzmittel) orientieren kann. Ihre Anwendung und praktische "Operationalisierung" setzt jedoch breitere Stoff- und Anwendungskenntnisse voraus, als wie sie gegenwärtig verfügbar sind. Wie die Stoffprofile (Bd. III) sowie die zusammenfassenden *stoffbezogenen* Bewertungen in Kap. V dieses Bandes zeigen, fehlen z.B. für viele Stoffe selbst wichtige Daten zur Toxizität und Ökotoxizität. Sie müssen daher in der stoffbezogenen Bewertungszusammenfassung in Kap. V/14 in die Rubrik "wegen Kenntnisdefiziten keine Empfehlung möglich" eingeordnet werden.

Die Bewertung im Rahmen dieser Studie beschränkt sich daher auf die in Abschnitt 4 herausgestellten Aspekte Toxikologie/Ökotoxikologie und Kreislauffähigkeit. Wichtige stoffbezogene Kriterien sind dabei Stoffeigenschaften wie Persistenz, Bioakkumulationsfähigkeit, Toxizität und Ökotoxizität. Bei den anwendungsbezogenen Kriterien sind u.a. Recycling-Verhalten, anwendungsabhängige Migrations-/Emissionsneigung und Auswirkungen auf Brandfolgeprodukte zu nennen.

Die anwendungsbezogenen Untersuchungen (Bd. II) zu Stand und Trend der Flammschutzausrüstung bei unterschiedlichen Produkten und Werkstoffen sollen u.a. die Mengenrelevanz feststellen und prüfen, ob in den einzelnen Produktbereichen Substitutions- und Minderungspotentiale bestehen. Daraus resultierende *anwendungsbezogene* Bewertungen finden sich jeweils am Ende der Anwendungskapitel in Bd. II und in zusammengefasster Form in Kap. VI dieses Bandes.

6. Quellen und Nachweise

- Bechmann, G., (Hg.) (1993): Risiko und Gesellschaft: Grundlagen und Ergebnisse interdisziplinärer Risikoforschung. Opladen
- Büschendorf, J. (1998): Visionen des Fortschritts: Grenzwerte in der Gewässerschutzdebatte um 1900. In: H.-L. Dienel (Hg.), Der Optimismus der Ingenieure. Triumph der Technik in der Krise der Moderne um 1900. Stuttgart, S. 77-128
- Becker, Egon/Jahn, Thomas (Hg.) (1999): Sustainability and the Social Sciences. A cross-disciplinary approach to integrating environmental considerations into theoretical reorientation. London, New York
- Drohmann, D., & L. Tange, (2000): Bromine Recycling with Energy Recovery from Plastics of E & E Equipment as Part of an integrated waste management concept for WEEE plastics containing brominated flame retardants. In: H. Reichl/H. Griesse (Ed.), Joint International Congress and Exhibition "Electronics goes green 2000+", Proceedings Vol. 1, Technical Lectures, Berlin/Offenbach 2000, S. 403-405
- Enquête-Kommission (Enquête-Kommission "Schutz des Menschen und der Umwelt" des Deutschen Bundestages) (Hg.) (1994): Die Industriegesellschaft gestalten. Perspektiven für einen nachhaltigen Umgang mit Stoff- und Materialströmen. Bonn
- Enquête-Kommission (Enquête-Kommission "Schutz des Menschen und der Umwelt" des Deutschen Bundestages) (Hg.) (1997): Konzept Nachhaltigkeit. Fundamente für die Gesellschaft von morgen. Zur Sache 1/97
- Fränzle, O. (1998): Integrative Umweltbewertung - das Beispiel der Ökotoxikologie. In: W. Theobald (Hg.), Integrative Umweltbewertung. Theorie und Beispiele aus der Praxis. Berlin, Heidelberg, S. 249-269
- Gensch, C.-O., et al. (1995): Gesamtökologische Betrachtung der Herstellung und Anwendung chemischer Produkte. Bausteine für ein strategisches Stoffstrommanagement. UBA-Text 7/95. Berlin
- Hien, W., (1994): Chemische Industrie und Krebs. Zur Soziologie des wissenschaftlichen und sozialen Umgangs mit arbeitsbedingten Krebserkrankungen in Deutschland. Bremerhaven
- Jonas, H., (1979): Das Prinzip Verantwortung. Versuch einer Ethik für die technologische Zivilisation. Frankfurt a. M.
- Kluge, Th./E. Schramm/Hien, W. (1995): Sammlung von Methoden und Kriterien, nach denen Sachverständigengremien Stoffe bewerten. In: Enquete-Kommission "Schutz des Menschen und der Umwelt" des Deutschen Bundestages (Hrsg.), Umweltverträgliches Stoffstrommanagement, Band 3, Bewertung. Bonn
- Manahan, St. E. 1999: Industrial Ecology. Environmental Chemistry and Hazardous Waste. Boca Raton usw.
- Milles, D. (1997): What are Occupational Diseases? Risk and Risk Management in Industrial Medicine in Germany, 1880-1920. In: R. Cooter/ B. Luckin (Hg.), Accidents in History. Injuries, Fatalities and Social Relations. Amsterdam, S. 179-195
- Pfriem, R./ St. Zundel (1999): Greening the innovation system? Zeitschrift für angewandte Umweltforschung 12: S. 158-162
- Scheringer, M. (1999): Persistenz und Reichweite von Umweltchemikalien. Weinheim

- Schramm, E./M. Buchert/D. Bunke et.al.(1996): Stoffflüsse ausgewählter chemischer Stoffe: Beispiele für ein Produktliniencontrolling. UBA Text 80/96. Berlin
- Schramm, E. (1998): Arzneimittelrückstände in den Gewässern - Handlungs- und Forschungsanforderungen aus sozialökologischer Sicht. In: Hessische Landesanstalt für Umwelt (Hg.), Arzneimittel in Gewässern - Risiko für Mensch, Tier und Umwelt?. Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz Heft 254/98, S. 11-16
- Schramm, E./Th. Kluge (1999): Endokrin wirksame Substanzen - Bewertung und Handlungsanforderungen aus der Perspektive nachhaltiger Entwicklung. In: ATV Vereinigung für Abwasser, Abfall, Gewässerschutz (Hg.), Endokrine Stoffe, ATV Schriftenreihe H. 15. Hennef, S. 51-65
- Umweltbundesamt (1999): Handlungsfelder und Kriterien für eine vorsorgende und nachhaltige Stoffpolitik am Beispiel PVC. Berlin = Beiträge für eine nachhaltige Entwicklung 1
- Weterings, R.A.P.M./J.B. Opschoor (1992): The Ecocapacity as a Challenge to Technological Development. Rijswijk = Publicatie Raad voor het Milieu- en Natuuronderzoek 74a
- Wiedemann, P.M. (1999): Risikokommunikation: Ansätze, Probleme und Verbesserungsmöglichkeiten. In: Forum Clausthal (Hg.), Konfliktkommunikation. Schriftenreihe Forum Clausthal H. 10, S. 15-43
- Zundel, S./D. Bunke/E. Schramm/M. Steinfeldt (1998): Stoffstrommanagement. Zwischenbilanz einer Diskussion. In: Zeitschrift für Umweltpolitik und Umweltrecht 3/98, S. 317-339

Kapitel V: Zusammenfassende Stoffbewertungen

Gliederung

Vorbemerkung

1. Decabromdiphenylether [CAS: 1163-19-5]
2. Tetrabrombisphenol A [CAS: 79-94-7]
3. Bis(pentabromphenyl)ethan [CAS: 84852-53-9]
4. Hexabromcyclododecan (HBCD) [CAS: 3194-55-6]
5. Tris(chlorpropyl)phosphat (TCPP) [CAS: 13674-84-5]
6. Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat (RDP) [CAS:57583-54-7]
7. N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid [CAS: 20120-33-6]
8. Roter Phosphor [CAS:7723-14-0]
9. Ammoniumpolyphosphat (APP) [CAS: 68333-79-9]
10. Melamincyanurat (MC) [CAS:37640-57-6]
11. Aluminiumtrihydroxid (ATH) [CAS 21645-51-2]
12. Natriumborat-decahydrat (Borax) [CAS: 1303-96-4]
13. Antimontrioxid (ATO) [CAS: 1309-64-4]
14. Zusammenfassung

Vorbemerkung

Zur toxikologischen Beurteilung industriell produzierter, unnatürlicher Stoffe oder anthropogen bedingter Anreicherungen für natürlich vorkommende Verbindungen und Elemente ist zunächst deren Vorkommen in den Medien Wasser, Boden, Luft, aber auch in Innenräumen und der Nahrung zu hinterfragen; denn letztlich sind es die Belastungskonzentrationen, die für Gesundheitsbeeinträchtigungen und ökosystemare Schäden verantwortlich sind. Hierzu müssen zuverlässige Messungen mit Hilfe abgesicherter analytischer Methoden durchgeführt werden, um Zufallsbefunde sicher ausschließen zu können.

Danach sind Befunde am Menschen selbst zu erheben (Humanbiomonitoring). Neben dem Nachweis bereits eingeführter Stoffe in der Umwelt sind Voraussagen für das Vorkommen neuer Stoffe notwendig, um Zulassungen rechtfertigen zu können. Basis solcher Modellrechnungen sind physiko-chemische und biochemische Daten wie z.B. Siedepunkt, Schmelzpunkt, Dampfdruck, Wasserdampflichkeit, Abbaubarkeit in der Atmosphäre, in Wasser und Boden sowie die biochemische Abbaubarkeit. Hinsichtlich des Verhaltens in den Nahrungsnetzen sind Wasserlöslichkeit und Fettlöslichkeit wichtige Eigenschaften. Sorgfältig muß auch die p-H-Beständigkeit von Stoffen, die auf dem Prüfstand stehen, untersucht werden.

Für die anschließende toxikologische Prüfung müssen Daten zur Toxikokinetik und Toxikodynamik erhoben werden. In tierexperimentellen Studien (möglichst mehrere Tierspezies) ist zunächst die Resorption nach inhalativer, dermalen und oraler Aufnahme zu untersuchen. Danach sind Fragen der Stoffumwandlungen im Organismus zu klären, da nicht selten von Metaboliten eine höhere Toxizität ausgeht als von den Ausgangsverbindungen selbst. Im Zusammenhang mit der Metabolitenauflärung müssen die Halbwertszeiten in den verschiedenen Organen bestimmt werden, um Aussagen zu Anreicherungen der Stoffe im Organismus machen zu können.

Auf dieser Grundlage müssen toxische Effekte untersucht werden. Wenig hilfreich sind akute Wirkungen zur toxikologischen Beurteilung. So kann z.B. ein LD₅₀-Wert nicht zur Abschätzung der chronischen Toxizität verwendet werden. Notwendig sind äußerst aufwendige Langzeituntersuchungen zur Darstellung von Dosis-Wirkungskurven, die es ermöglichen sollen, auch im Niedrigdosisbereich Schäden an Mensch und Umwelt erkennen zu können. Selbstverständlich müssen hierbei das am empfindlichsten reagierende Organ des Menschen bzw. die am ehesten betroffene Tier- oder Pflanzenart berücksichtigt werden.

Neben Effekten an Atemwegen, an der Haut, am Nerven- und Immunsystem sowie allergischen Wirkungen haben krebserzeugende Eigenschaften den höchsten Stellenwert. Erweist sich eine Substanz als kanzerogen, gibt es für diesen Stoff keinen Schwellenwert, d.h. es gilt das Minimierungsgebot, was letztendlich dazu führen muß, dass auf den Einsatz einer solchen Verbindung verzichtet werden muß.

Die bislang genannten Prüfkriterien müssen ergänzt werden durch Betrachtungen der Anwendungen des Stoffes. Es müssen z.B. Risiken bei der Herstellung und Verarbeitung genauso geprüft werden wie das Verhalten in Brandfällen und bei der Entsorgung oder Rückgewinnung.

Schließlich müssen die offiziellen Stoffregulierungen geprüft werden, ob sie den neuesten Erkenntnisstand zu den zu beurteilenden Stoffen berücksichtigen.

Für 12 ausgewählte Flammschutzmittel und einen Synergisten wurden die in der Vorbemerkung als wesentlich herausgestellten Stoffeigenschaften hinterfragt. Zunächst wurden die in der Literatur zur Verfügung stehenden Daten sorgfältig recherchiert und zu Stoffprofilen zusammengetragen. Substantiell ergänzt wurden die Ergebnisse durch Informationen der Hersteller.¹

Wie lückenhaft trotz alledem die Stoffprofile sind, geht aus der systematischen Erfassung der Daten unmittelbar hervor. Unter Berücksichtigung der Datenlücken wurden die folgenden Kurzbewertungen erarbeitet, die sowohl kritische Eigenschaften der einzelnen Flammschutzmittel herausstellen, aber auch auf fehlende Untersuchungen hinweisen. Es zeigt sich des öfteren, dass entscheidende Bewertungskriterien, wie z.B. Belastungsdaten für Umgebungsmedien oder Untersuchungen zu krebserzeugenden Eigenschaften, fehlen, so dass keine Risikoabschätzungen bzw. Herleitungen von Toleranzwerten vorgenommen werden können.

Letztlich ist nur eine Bewertung von Flammschutzmittelgruppen möglich, die sich hinsichtlich von Risiken für die menschliche Gesundheit und ökosystemarer Schäden differenzieren lassen.

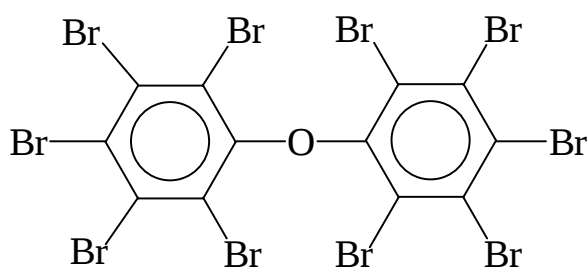
Die Kurzbewertungen sollten zusammen mit den in Bd. III zusammengestellten Stoffprofilen gelesen werden. Allgemeine Angaben zu den untersuchten Stoffen (z.B. Wirkungsmechanismus, Einsatzbereiche, Einsatzmengen) finden sich in Kapitel III dieses Bandes. Eine abschließende Zusammenfassung geben wir im Anschluß an die Einzelstoff-Betrachtungen.

¹ Die in Band III dieser Studie dokumentierten Stoffprofile sind die Grundlage für die im folgenden zusammengestellten Bewertungen der Einzelstoffe. Bei den Stoffprofilen werden die ausgewertete Literatur und sonstigen Quellen aufgeführt. Im Anhang zu Bd. III werden außerdem die Kommentare der Flammschutzmittel-Hersteller zu den Entwürfen der Stoffprofile dokumentiert. Diese Kommentierung war beim zweiten workshop im Rahmen des Projektes vereinbart worden.

1. Decabromdiphenylether (DeBDE)²

1.1 Stoffeigenschaften

Decabromdiphenylether ist bei Raumtemperatur fest und schmilzt bei 300°C. Deca wird in einer breiten Palette von Polymeren einschl. High Impact Polystyrol, technische Thermoplasten, Textilrückenbeschichtungen u.ä. als additives Flammschutzmittel eingesetzt. Der Stoff³ besitzt die Summenformel C₁₂Br₁₀O (Molekulargewicht: 959,22 Dalton) und die CAS-Nr. 1163-19-5. Thermische Zersetzung tritt ab ca. 300°C ein. Über die Zersetzungsprodukte liegen unzureichende Erkenntnisse vor.



Bis(pentabromophenyl)ether (IUPAC-Name)

Der Dampfdruck von $4,6 \cdot 10^{-6}$ Pa bei 21°C ist relativ niedrig. Hinsichtlich des Verhaltens in den Ökosystemen ist die schlechte Wasserlöslichkeit von nur 0,1 µg/l Wasser bei 25°C von Bedeutung. Der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (angegeben als Logarithmus) von > 5 weist auf ein Bioakkumulationsvermögen hin. Während keine Angaben zum mikrobiellen Abbau des DeBDE in der Literatur vorliegen, wird über Photodegradation berichtet. Unter UV-Einstrahlung entstehen in der Außenluft aus DeBDE niedriger bromierte Diphenylether.

Technisches DeBDE enthielt vor 1970 ca. 20 % Nonabromdiphenylether und wenige Prozente niedrigbromierte Diphenylether. Das z.Zt. verwendete DeBDE hat einen Reinheitsgrad von > 97 %. Bromierte Dioxine und Furane wurden in technischen Produkten nicht nachgewiesen.

1.2 Umweltbelastungen

Die Quellen für Umweltbelastungen sind im wesentlichen die DeBDE-Produktions- und Verarbeitungsstätten. Weitere Belastungen gibt es durch Freisetzung von DeBDE und dessen Abbauprodukten aus Kunststoff-Bedarfsgegenständen wie z.B. Computermonitoren, TV-Geräten, Geräten der Elektro- und Elektronikindustrie in der

² Siehe Stoffprofil Decabromdiphenylether, Bd. III, S. 4-47

³ Deca wird in Deutschland von den verbandsgebundenen Unternehmen der Kunststoff- und Textilindustrie auf freiwilliger Basis nicht mehr eingesetzt.

Gebrauchs- und Entsorgungsphase sowie beim Elektronikschrott- und Kunststoffsrecycling.

Übersicht V/1: Decabromdiphenylether (DeBDE), CAS-Nr. 1163-19-5 [additiv]	
1. Physikochemische Daten	
1.1 Dampfdruck	$4,6 \times 10^{-6}$ Pa (21°C): niedrig
1.2 Log _{KOW}	> 5: Bioakkumulation wahrscheinlich
1.3 Wasserlöslichkeit	0,1 µg/l: schlechte Wasserlöslichkeit
2. Humantoxikologie	
2.1 Toxikokinetik	Anreicherung in Leber, Nebennieren, Milz und Fett
2.2 Akute Toxizität	<u>Oral:</u> LD ₅₀ (Ratte) > 2000 bis > 5000 mg/kg <u>Inhalativ:</u> LD ₅₀ (Ratte) > 50 mg/l <u>Dermal</u> LD ₅₀ (Kaninchen) > 2000 mg/kg KG DecaBDE ist akut nicht toxisch
2.3 Langzeittoxizität (Organe)	Es gibt keine Daten zur Langzeit-Toxizität
2.3 Teratogenität	Keine teratogenen Effekte bis 100 mg/kg Körpergewicht
2.4 Mutagenität	Widersprüchlich
2.5 Kanzerogenität	Krebsverdacht
3. Ökotoxikologie	
3.1 Umweltvorkommen	Hohe Sedimentkonzentrationen in Flüssen. In Innenräumen nachgewiesen.
3.2 Abbaubarkeit	Persistent. Es gibt Hinweise für einen Abbau zu niedriger bromierten, problematischeren BDE wie PentaBDE
3.3 Akkumulation	Akkumulation in Nahrungsnetzen nicht nachgewiesen
3.4 Sonstiges	Ausgeprägtes Dioxin-/Furanbildungspotential bei Verbrennung bzw. Recycling
4. Datenlage	Relativ gut, Kanzerogenität jedoch ungeklärt
5. Fazit	Anwendungsverzicht

Die Analyse des DeBDE ist sehr aufwendig. Als verlässlich hat sich nach sorgfältiger Extraktion aus der Matrix sowie der Kombination mehrerer chromatographischen Reinigungsschritte die Analyse mittels der an die Massenspektrometrie gekoppelter Kapillargaschromatographie erwiesen. Die Nachweisgrenzen für Umweltproben liegen bei etwa 0.1 µg/kg Material bzw. 0.9 pg/m³ Luft.

Über das Vorkommen von DeBDE in der Innenraumluft existieren modellhafte Schätzungen, die für Risikoabschätzungen wenig hilfreich sind. Den Modellrechnungen zufolge sollen die Raumluftbelastungen im Bereich von 0,5 µg/m³ liegen, wobei ca. 50 % an Partikel gebunden sein sollen. Dass diese Annahmen unrealistisch hoch sind, zeigen orientierende Messungen. In Räumen mit Computern und Fernsehern, deren elektrische Bauteile thermisch belastet sind, wurden 0,5 bis 3 µg DeBDE/g Staub nachgewiesen. In der Innenraumluft von solchen Räumen wiesen BERGMANN et al. 0.08 ng DeBDE/m³ nach. Dagegen fand KEMMLEIN bei einer Nachweisgrenze von 0.9 pg/m³ kein DeBDE in einem Computer-Schulungsraum. Ob für diese Belastungsunterschiede unterschiedliche DeBDE-Gehalte in den Computergehäusen verantwortlich sind, wurde nicht untersucht. Die Gesamtkonzentration polybromierter Diphenylether wird von BALL mit ca. 1 ng/m³ angegeben. Unmittelbar am Fernseher konnten auch polybromierte Dibenzofurane im mittleren Pikogramm-Bereich/m³ analysiert werden.

Über das Vorkommen in der allgemeinen Außenluft liegen keine verlässlichen Angaben vor. Schätzungen gehen von etwa 4 ng DeBDE/m³ Luft aus. Gemessen wurden im Umfeld einer Produktionsstätte 20 ng bis 25 µg DeBDE/m³ Außenluft. In Luftproben aus dem Berliner Raum wurde kein DeBDE nachgewiesen.

Über das Vorkommen von DeBDE im Sediment existieren Untersuchungen. Während in europäischen Flußmündungen 200 bis 1.700 µg/kg Trockengewicht gefunden wurden, liegt die Hintergrundbelastung von Flußsedimenten deutlich unter 5 µg/kg Trockensubstanz. Bemerkenswert ist die stärkere Anreicherung des DeBDE gegenüber anderen polybromierten DE im Sediment. Dieses kann mit der besonders hohen Affinität des DeBDE zu Partikeln erklärt werden.

Im Klärschlamm fanden schwedische Wissenschaftler 160 bis 260 µg/kg Trockensubstanz.

In den Nahrungsnetzen konnten bislang keine DeBDE-Konzentrationen > 1 µg/kg Feuchtgewicht (Nachweisgrenze) nachgewiesen werden. Lediglich im Bereich von DeBDE-Quellen liegen die DeBDE-Konzentrationen geringfügig über der Nachweisgrenze (Muscheln). Der Vollständigkeit halber sei auf Untersuchungen an Muttermilch hingewiesen, die lediglich eine Belastung mit niedrigerbromierten Diphenylethern im unteren µg-Bereich/kg Muttermilchfett belegen. Aus diesen Befunden kann der Schluß gezogen werden, dass die Biokonzentration der niedriger bromierten DE höher ist als die des DeBDE.

1.3 Toxikologie

Zur Resorption des DeBDE existieren Rattenversuche, die auf eine Resorptionsrate von etwa 6 % nach oraler Aufnahme schließen lassen. Zur inhalativen Resorption gibt es in der Literatur keine Angaben. Resorbiertes DeBDE wird, wie Versuche mit radioaktiv markiertem DeBDE zeigen, in Leber, Nebennieren, Milz und Fett angereichert.

Es liegen zwar keine verlässliche Daten zur Halbwertszeit in den genannten Geweben vor. Es wird jedoch berichtet, dass Fettakkumulationen über "90 Tage erhalten bleiben".

Der Metabolismus des DeBDE ist nicht aufgeklärt.

Zur Toxizität des DeBDE gibt es tierexperimentelle Befunde. Betroffen sind Leber – Lebergewichtszunahme bei Gabe von ca. 100 mg/kg Körpergewicht über 14 Tage – und Nieren – Nierengewebsdegenerationen bei Gabe von 800 mg/kg Körpergewicht über 30 Tage. Die Angaben zu Effekten an Schleimhäuten und der Haut sind widersprüchlich. Während Tierexperimente keine Hinweise auf Augenirritationen und Hautreizungen geben, wird von belasteten Arbeitern über Hautirritationen und Dermatitis berichtet, wenn eine Exposition gegenüber Lösungen vorlag. Es ist unklar, ob DeBDE endokrin wirksam ist oder Effekte am Immunsystem hervorruft.

Hinsichtlich einer toxikologischen Beurteilung sind die Untersuchungen zur Kanzerogenität von ausschlaggebender Bedeutung.

Verfütterungen von 3500 bis 7000 mg DeBD/kg KG bei Mäusen bzw. 1200 bis 2400 mg DeBDE/kg KG bei Ratten liefern Hinweise auf ein erhöhtes Krebsrisiko an Leber, Bauchspeicheldrüse, Schilddrüse sowie für Leukämie. Die Ergebnisse sind nicht eindeutig, was letztlich mit kanzerogen wirkenden Verunreinigungen des DeBDE zusammenhängen kann. Da zahlreiche Mutagenitätstests negativ sind, wird DeBDE als nicht genotoxisch eingestuft. Es gibt auch Untersuchungen an BASF-Mitarbeitern, die jedoch wegen des kleinen Kollektivs keine statistische Analyse zulassen. Bemerkenswert ist allerdings das erhöhte Vorkommen von Speiseröhrenkrebs, Rektumkarzinomen und Duodenalkrebs in einer kleinen Gruppe exponierter Arbeiter. Aufgrund der widersprüchlichen Befunde wird von NTP und IARC keine Einstufung zur Kanzerogenität vorgenommen.

Wegen des bestehenden Krebsverdachts ist die Herleitung von duldbaren Tagesdosen für den Menschen nur unter großem Vorbehalt möglich. Die Angabe von Krebsrisiken mit Hilfe von unit risk-Werten ist wegen der unsicheren Datenlage ebenfalls nicht möglich.

Hinsichtlich von nicht kanzerogen Organschäden ist in der Literatur die niedrigste NOEL-Dosis mit 8 mg/kg Körpergewicht und Tag angegeben. Hieraus errechnet sich mit einem Sicherheitsfaktor von 1000 ein TDA-Wert von 8 µg/kg Körpergewicht und Tag. Schutz vor einem karzinogenen Risiko gibt diese Dosis nicht.

1.4 Ökotoxikologie

Die Konzentrationen, die keine Effekte auf Invertebraten, Fische und Algen hervorrufen, werden in der Literatur mit 2 µg DeBDE/l Wasser angegeben.

1.5 Brandfall

Im Brandfall entsteht neben Kohlenstoffoxiden Bromwasserstoffsäure, die schleimhautreizend wirkt und zu Korrosionen an Metallgegenständen führt. Die Entstehung von Dioxinen und Furanen bei thermischer Beanspruchung von DeBDE-haltigen Kunststoffen und bei Bränden ist durch zahlreiche Untersuchungen belegt. In Wischproben nach Bränden werden Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und Octabromdibenzofurane in Konzentrationen bis zu 120 ng/m² nachgewiesen.

1.6 Nachgebrauchsphase

Auslaugversuche mit DeBDE-haltigen Kunststoffen unter unterschiedlichen Bedingungen zeigen geringe Ausbeuten, so dass die Risiken für das Grundwasser als gering bewertet werden.

Mehrere Untersuchungen an Verbrennungsanlagen belegen die Entstehung erheblicher Mengen Dioxine/Furane bei Vorkommen von DeBDE im Verbrennungsgut. Im Zusammenhang mit DeBDE-haltigen Kunststoffen in der Verbrennung ist zu hinterfragen, wie gut Filtertechniken die Dioxine und Furane aus dem Rauchgas zurückhalten können.

Als problematisch ist die Freisetzung von Deca beim Recycling einzuschätzen. So wurden in einem Recycling-Betrieb für Elektronikschrott beim Zerlegen der Geräte Luftbelastungen von 11.5 bis 70 ng/m³ gemessen. Im Blut der Arbeiter konnten 5 µg DeBDE/kg Blutfett (Median-Wert) nachgewiesen werden.

Der Vollständigkeit halber sei auf das Vorkommen der Bromdibenzodioxine und -furane in den recycelten Materialien hingewiesen. Besonders problematisch ist dabei das Vorkommen der hochtoxischen 2,3,7,8-polybromierten Dibenzodioxine und -furane in Produkten nach dem Recycling DeBDE-haltiger Kunststoffe. Aus diesen Beobachtungen folgt, dass DeBDE zu den besonders Dioxin-trächtigen Verbindungen gezählt werden muß.

1.7 Stoffregulierungen

Als Grenzwerte für DeBDE-haltige Produkte sind die in der Dioxinverordnung festgelegten Werte von 1 µg (Summe aus vier 2,3,7,8-substituierten Tetra- und Pentabromdibenzodioxinen und -furanen) bzw. 5 µg (Summe aus acht 2,3,7,8-substituierten Tetra-, Penta- und Hexabromdibenzodioxinen und -furanen)/kg zu nennen.

1.8 Schlußfolgerungen

Das als additives Flammschutzmittel eingesetzte DeBDE gehört zu den bromierten Diphenylethern. Akkumulationen für DeBDE sind im Gegensatz zu den niedriger bromierten Diphenylethern in den Nahrungsnetzen bisher nicht nachgewiesen worden.

Erwartungsgemäß werden in der Raumluft, Außenluft und Sedimenten von Flußästuaren DeBDE-Belastungen nachgewiesen, wobei die Konzentrationen im Sediment im Umfeld DeBDE-produzierender und verarbeitender Betriebe erheblich sind. Mit dem Vorkommen von DeBDE in der Raumluft geht auch das Vorkommen von bromierten Furanen einher, wie Messungen in der näheren Umgebung von Computern belegen.

Die zur Feststellung der Toxizität des DeBDE durchgeführten Versuche zeigen eine Akkumulation im Fettgewebe der Versuchstiere und Wirkungen auf Leber und Nieren. Die Wirkungen auf Augen und Haut sind widersprüchlich. Während Tierversuche negative Ergebnisse liefern, liegen Hinweise aus der Arbeitsmedizin auf Haut- und Augenirritationen vor.

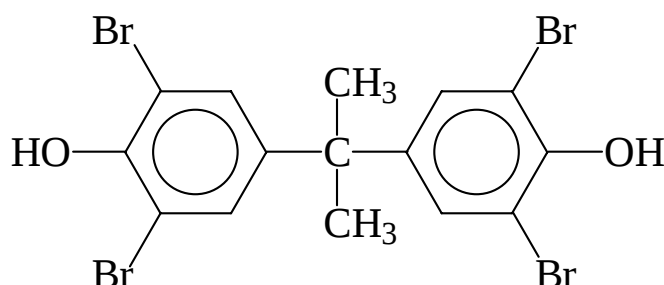
Besonders bedenklich sind die Hinweise auf kanzerogene Wirkungen des DeBDE sowohl im Tierexperiment als auch bei betroffenen Arbeitnehmern.

Bei Bränden, bei der Verbrennung in der Müllverbrennungsanlage und bei Recycling-Prozessen werden erhebliche Mengen an bromierten Dioxinen und Furanen gebildet. Besonders hervorzuheben ist das hohe Furanbildungspotential bei thermischen Prozessen. Die vorliegenden Befunde lassen den Schluß zu, dass aufgrund des DeBDE-Vorkommens in den Sedimenten, der Raumluft und Außenluft DeBDE als Flammschutzmittel substituiert werden sollte, auch wenn es sich in den Nahrungsketten weniger anreichert als die niedriger bromierten Diphenylether.

2. Tetrabrombisphenol A (TBBA)⁴

2.1 Stoffeigenschaften

Tetrabrombisphenol A (offizieller Name: 2,2',6,6'-Tetra-brom-4,4'-isopropylidendiphenol) ist ein kristalliner Feststoff, der als Reinverbindung bei 182°C schmilzt und einen Siedepunkt von 316°C hat. Über die Temperatur der thermischen Zersetzung existieren keine Angaben. TBBA wird überwiegend als reaktives Flammschutzmittel (ca. 80 %) für Epoxidharze und additiv in verschiedenen hauptsächlich technischen Thermoplasten eingesetzt. TBBA hat die Summenformel $C_{15}H_{12}Br_4O_2$ (Molekulargewicht: 543.9 Dalton), die CAS-Nr. 79-94-7 und die Struktur



Wegen der Aromatenüberbrückung mit einem Kohlenstoff ist das Dioxin-/Furanbildungspotential vermindert. Verunreinigt ist das technische Produkt mit geringen Mengen (< 1%) niedriger bromierter Phenole und mit Brom. Von toxikologischer Relevanz sind die 1986 im Bereich von 10 bis 30 µg/kg TBBA nachgewiesenen bromierten Dibenzofurane und -dioxine. Ob auch die besonders humantoxischen 2,3,7,8 substituierten Dioxine und Furane vorkommen, wird in der Literatur widersprüchlich referiert.

Der Dampfdruck des TBBA ist mit ~ 1.3 mbar bei 20°C nicht zu vernachlässigen. Ein Übergang in die Raumluft ist nicht auszuschließen.

Über das Ausdampfen von additivem TBBA zusammen mit Wasser (Wasserdampflichkeit) liegen keine Angaben vor. Hiermit ist allerdings aufgrund der phenolischen Struktur zu rechnen.

Die Löslichkeit in Wasser wird bei 25°C mit 4.16 mg/l angegeben. Trotz der nicht unerheblichen Wasserlöslichkeit liegt der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (angegeben als Logarithmus) bei ca. 5, so dass mit Anreicherungen in der aquatischen Nahrungskette gerechnet werden muß. Hinzu kommt die große Persistenz (Halbwertszeit von 7 bis 80 Tagen - je nach Jahreszeit – in Wasser), die die Biokonzentration weiter begünstigt.

⁴ Siehe Stoffprofil Tetrabrombisphenol A, Bd. III, S. 48-75

Übersicht V/2: Tetrabrombisphenol A (TBBA), CAS-Nr. 79-94-7 [reaktiv/additiv]	
1. Physikochemische Daten	
1.1 Dampfdruck	Ca. 130 Pa: gering; ein Übergang in die Raumluft ist nicht auszuschließen
1.2 Log _{KOW}	5; Bioakkumulation wahrscheinlich
1.3 Wasserlöslichkeit	4.16 mg/l (25°C): mittel
2. Humantoxikologie	
2.1 Toxikokinetik	Anreicherung in Leber und Gonaden
2.2 Akute Toxizität	Haut und Schleimhäute zeigten sich im Tierexperiment als Zielorgane erster Effekte
2.3 Langzeittoxizität (Organe)	Inhalativ toxisch. LOAEL für Organschäden (Ratte): >100 mg/kg KG Schwach östrogene Wirkung
2.3 Teratogenität	Keine Hinweise auf teratogene Wirkungen im Tierexperiment
2.4 Mutagenität	Keine Hinweise auf mutagene Wirkungen im Tierexperiment
2.5 Kanzerogenität	Es liegen keine Kanzerogenitätsstudien vor
3. Ökotoxikologie	
3.1 Umweltvorkommen	Nachgewiesen in Innenräumen, Muttermilch u. Klärschlamm. Anreicherung in Nahrungsketten. Hohe Sedimentbelastung in der Nähe von Punktquellen.
3.2 Abbaubarkeit	Persistent
3.3 Akkumulation	In Nahrungsnetzen (besonders in den aquatischen) nachgewiesen.
3.4 Sonstiges	Hohe Toxizität für Wasserorganismen. Dioxin-/Furanbildungspotential vermindert durch Kohlenstoffüberbrückung
4. Datenlage	Allgemein gut, Kanzerogenitätsprüfung fehlt.
5. Fazit	Anwendungsverzicht für additives TBBA, Substitution wünschenswert für reaktives TBBA

Die Halbwertszeit in der Luft wird mit 5 bis 6 Tagen angegeben. Es wurden 8 Abbauprodukte bei Kammerversuchen unter UV-Einstrahlung (254 nm) identifiziert.

Hinsichtlich der Bioakkumulation ist zu erwähnen, dass im Sediment eine Methylierung der phenolischen OH-Gruppen zu Mono- bzw. Dimethylethern stattfindet, die lipophiler als die Ausgangsverbindungen sind. Von einer Bioakkumulation der Ether in den aquatischen Nahrungsketten muß folglich ausgegangen werden.

2.2 Umweltbelastungen

Die Analytik des TBBA sowie seiner Methylether ist aufwendig. Nach sorgfältiger Abtrennung von der Matrix mittels Extraktion gelingt die Identifizierung und Quantifizierung am sichersten mit Hilfe der an ein Massenspektrometer gekoppelten Kapillargaschromatographie.

Außenluftmessungen wurden ohne Nachweis durchgeführt (Nachweisgrenze nicht genannt). Lediglich im Umfeld einer TBBA-Produktionsstätte wurden 1,8 µg TBBA/m³ analysiert.

Über das Vorkommen von TBBA in Innenräumen gibt es ebenfalls keine systematischen Untersuchungen. Gelegentlich wird jedoch bei Einzelmessungen TBBA in Luft- und Hausstaubproben nachgewiesen. So ist uns bekannt, dass von 2 Laboratorien in Hausstaubaliquoten mehrere Milligramm TBBA/kg Staub analysiert

werden konnten. In Büroräumen mit Computern wurden TBBA-Konzentrationen in der Luft von 0.01 - 0.07 ng/m³ festgestellt.

Aufgrund seiner festen Bindung an Partikel sind in Gewässern nahe TBBA-Produktionsstätten erwartungsgemäß stark erhöhte TBBA-Belastungen nachgewiesen worden: Flußabwärts einer Fabrik wurden bis zu 330 mg TBBA/kg Sediment gemessen.

Die Hintergrundbelastungen von Flüssen, in die Abwässer eingeleitet werden, liegen für Fluss-Sedimente in Deutschland um 20 µg/kg Trockensubstanz. Ähnliche Werte werden aus den USA und Japan berichtet. Für das Wasservorkommen liegen nur japanische Angaben vor. Es wird über eine Hintergrundbelastung von ca. 50 ng/l Wasser berichtet. Weitere Analysen zur Hintergrundbelastung von Gewässern sind dringend notwendig.

Böden wurden nur in Ausnahmefällen auf TBBA untersucht. In der Nähe einer Produktionsstätte wurden z.B. TBBA-Gehalte von ca. 200 ng TBBA/kg Trockensubstanz nachgewiesen. Schwedischer Klärschlamm enthielt 1998 3 bis 75 µg TBBA/kg Trockensubstanz. Wird ein derartig belasteter Klärschlamm regelmäßig auf landwirtschaftlich genutzte Flächen aufgetragen, ist es nicht erstaunlich, dass TBBA-Konzentrationen im Bereich einiger ng/kg Boden-Trockensubstanz nachgewiesen werden können.

Wie aufgrund des Octanol-Wasser-Koeffizienten zu erwarten, werden TBBA und die methylierten Derivate in den Nahrungsnetzen angereichert. Dies gilt ganz besonders für die aquatische Nahrungskette. Während KEMMLEIN (2000) 0,5 bis 1 µg TBBA/kg Fischfettprobe nachweisen konnte, fanden Japaner im Schellfisch 1985 1 - 5 µg TBBA-Methylester/kg Frischgewicht.

Hinsichtlich einer toxikologischen Bewertung ist von einer herausragenden Bedeutung, dass TBBA neuerdings auch in Muttermilchproben analysiert wurde: KEMMLEIN findet in Berliner Muttermilchproben bis zu 1 µg TBBA/kg Muttermilchfett; in einer dänischen Muttermilchprobe wurden sogar 11 µg TBBA/kg Muttermilchfett analysiert. Aufgrund dieser Hinweise sind weitere Muttermilchanalysen unumgänglich.

2.3 Toxikologie

Über die Resorptionsraten nach inhalativer und oraler Exposition liegen weder Humanerkenntnisse noch fundierte tierexperimentelle Ergebnisse vor. Aus Rattenversuchen ist lediglich bekannt, dass eine einmal oral verabreichte TBBA-Dosis nach der Resorption in Leber und Gonaden angereichert wird. Die Halbwertszeit in den verschiedenen Organen der Ratte liegt zwischen einem Tag (Leber) und drei Tagen (Fettgewebe). Die Ausscheidung erfolgt ganz überwiegend unmetabolisiert über Faeces. Die Halbwertszeit im Blut wird mit 20 Stunden angegeben.

Über die Toxizität des TBBA beim Menschen liegen keine Erkenntnisse vor. Aus Tierexperimenten ist bekannt, dass die Zielorgane für erste Effekte die Schleimhäute (Blutabsonderung aus der Nase), die Haut (leichte Erythembildung nach

Applikationen auf wunder Haut), das Auge (Rötung des Bindegewebes) und das Enzymsystem (mikrosomale Induktion) sind. Ferner wird über eine schwach-östrogene Wirkung von TBBA berichtet. Die Effekt-auslösenden Dosen sind hoch.

Bedenklich ist, dass keine Kanzerogenitätsstudien zum TBBA vorliegen. Allerdings liefern die Tierexperimente keine Hinweise auf mutagene und teratogene Wirkungen des TBBA.

Die Angabe eines NOAEL ist nur unter größtem Vorbehalt möglich, da das kanzerogene Risiko unbekannt ist. Die niedrigste Organschäden auslösende Dosis (LOAEL) wird in der Literatur mit > 100 mg/kg Körpergewicht (Ratte) angegeben. Zur Übertragung auf den Menschen sollte nach Vorschlag des Umweltbundesamtes der übliche, für nicht kanzerogene Stoffe geltende Faktor von 100 auf 1000 erhöht werden. Hieraus resultiert ein TDA-Wert (täglich duldbare Aufnahme) von 0.1 mg/kg Körpergewicht. Dieser TDA-Wert darf jedoch nur zur groben Risikoabschätzung herangezogen werden. Unter aller Vorsicht folgt aus der Risikoabschätzung die Aussage, dass die in der Innenraumluft nachgewiesenen Belastungen gegenüber TBBA vernachlässigbar gering sind.

2.4 Ökotoxikologie

Im Wasser vorkommende TBBA-Konzentrationen von 1 bis 10 $\mu\text{g/l}$ rufen Effekte bei 50 % der Invertebraten hervor, wie Experimente im Labor zeigen. Auch Fische reagieren bereits bei Konzentrationen von 150 bis 300 $\mu\text{g/l}$ auf TBBA. Über TBBA-Effekte auf Mikroorganismen im Boden sowie auf Pflanzen und Tiere liegen keine Angaben in der Literatur vor.

2.5 Brandfall

Im Brandfall entstehen, wie anlässlich eines Großbrandes, bei dem erhebliche Mengen TBBA verbrannten, erkannt wurde, 2,3,7,8-substituierte tetra-, penta- und hexabromierte Dibenzofurane und -dioxine. Die Konzentrationen liegen im mittleren Nanogrammbereich/kg Brandstaub. Die relativ niedrigen Konzentrationen stimmen gut überein mit den aus der Struktur des TBBA hergeleiteten Voraussagen.

2.6 Nachgebrauchsphase

Bei der Verbrennung von TBBA-haltigen Polymeren in Müllverbrennungsanlagen entstehen polybromierte Dibenzofurane und Dibenzodioxine. Eine aufwendige Reinigung der Rauchgase ist notwendig, um tolerable Emissionskonzentrationen einzuhalten.

Über das mögliche Ausbluten von TBBA auf Deponien liegen keine Erkenntnisse vor. Neue Untersuchungen von RIESS (1999) weisen jedoch darauf hin, dass TBBA aus ABS in Abhängigkeit von der Lipophilie des Lösungsmittels bis zu 98.4 % mobilisiert werden kann. Von besonderem Interesse für das Verhalten von TBBA-haltigen Kunststoffen auf Deponien ist die Tatsache, dass mit steigender Temperatur der mobilisierbare Anteil von TBBA steigt.

Als nicht unbedenklich erwies sich die Rückgewinnung von Kupfer und Kunststoff aus mit TBBA flammgeschützten Leiterplatten: In geschredderten Leiterplatten wurden Dioxin- und Furankonzentrationen von 30 ng bis 1 µg/kg Material nachgewiesen. Unter thermischer Beanspruchung bis 300 °C stieg die Konzentration um 4,5 µg/kg an. Begünstigt wird die Dioxin- und Furanbildung in der Wärme durch die katalytische Wirkung von Kupfer in den Leiterplatten. Dennoch liegen die gemessenen Konzentrationen unter den Grenzwerten der Dioxin-Verordnung.

2.7 Stoffregulierungen

TBBA gilt als umweltgefährlich (Klassifizierung N). Es ist ebenfalls als sehr giftig für Wasserorganismen (R50-53) eingestuft. Eine Freisetzung von TBBA in die Umwelt ist zu vermeiden (S61). Für seine Entsorgung gelten besondere Vorschriften (S60).

Als Grenzwerte für TBBA-haltige Produkte sind die in der Dioxinverordnung festgelegten Werte von 1 µg (Summe aus vier 2,3,7,8-substituierten Tetra- und Pentabromdibenzodioxinen und -furanen) bzw. 5 µg (Summe aus acht 2,3,7,8-substituierten Tetra-, Penta- und Hexabromdibenzodioxinen und -furanen) pro kg Produkt zu nennen.

2.8 Schlußfolgerungen

TBBA ist ein vierfach bromiertes, durch ein Kohlenstoff überbrücktes Diphenol, das demzufolge als reaktives Flammenschutzmittel z.B. in Epoxidharzen eingesetzt wird. Während hieraus keine Freisetzungen in die Umwelt zu befürchten sind, können von seinem Einsatz als additives Flammenschutzmittel in Gehäusewerkstoffen und technischen Thermoplasten Emissionen ausgehen. Aufgrund der Aromatenüberbrückung ist das Dioxinbildungspotential gering. Eine mittelmäßige Wasserlöslichkeit, zusammen mit Persistenz und einem Oktanol/Wasser-Koeffizienten von 5, führt in aquatischen Systemen zu Anreicherungen sowohl im Sediment (Hintergrundbelastung ~ 20 µg/kg Sediment) und von 0,5 bis 1 µg TBBA/kg Fischfettproben in nicht erkennbar belasteten Gewässern. Besorgniserregend ist der aktuelle Nachweis von TBBA in Frauenmilchproben.

Erwartungsgemäß wird auch im Hausstaub und in der Innenraumluft TBBA nachgewiesen.

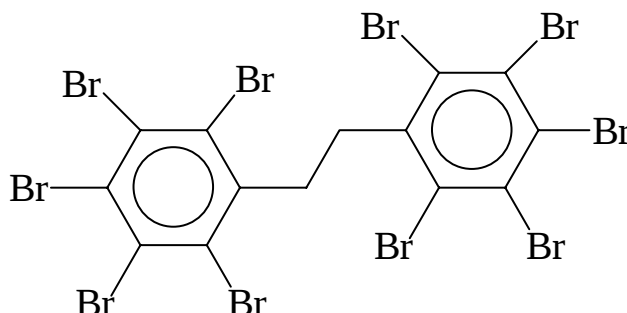
Zur Toxikokinetik liegen Rattenexperimente vor. Nach einer Halbwertszeit von ca. 20 Stunden im Blut wird TBBA größtenteils unmetabolisiert ausgeschieden. Organanreicherungen sind nicht bekannt. Als Organschäden sind Effekte an den Schleimhäuten und Augenirritationen bei hohen Belastungen bekannt. Kanzerogenitätsdaten fehlen. Hinsichtlich von Wirkungen auf Ökosysteme fällt auf, dass bereits Wasserkonzentrationen von 1-10 µg/ltr. Invertebraten zu 50% schädigen. Während die im Brandfall gebildeten Dioxin- und Furankonzentrationen niedrig sind, sind in geschredderten Leiterplatten bis zu 4,5 µg für die Summe der Dioxine und Furane pro kg Schreddergut nachgewiesen worden.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass von einem weiteren Einsatz von TBBA abgeraten werden muß, weil TBBA Eingang in die Nahrungsnetze gefunden hat. Diese Empfehlung wird unterstützt durch die erhebliche Ökotoxizität und durch das Fehlen von Kanzerogenitätsstudien.

3. 1,2-Bis(pentabromphenyl)ethan (Saytex 8010)⁵

3.1 Stoffeigenschaften

1,2-Bis(pentabromphenyl)ethan ist eine kristalline Substanz, die im Reinzustand bei 361°C schmilzt. Der Stoff hat die Zusammensetzung C₁₄ H₄ Br₁₀ und somit ein Molekulargewicht von 971,2 Dalton. Seine CAS-Nr. ist 84852-53-9. Die Strukturformel von Saytex 8010 zeigt, dass die Verbindung wegen einer Aromatenüberbrückung von zwei Kohlenstoffen ein vermindertes Dioxinbildungspotential hat:



Das vor allem für elektrische Bauteile (Polystyrol, Polyamid, Polyolefine) als additives Flammschutzmittel eingesetzte Produkt ist mit mindestens 98,5 % 1,2-Bis(pentabromphenyl)ethan relativ rein. Die Hauptverunreinigung ist Nonabromdiphenylethan. Bei mit 1,2-Bis(pentabromphenyl)ethan flammgeschützten Kunststoffen lag die Summe der toxikologisch relevanten Verunreinigungen (acht 2,3,7,8-substituierte Kongenere bromierter Dioxine und Furane) unter der Nachweisgrenze (0,02-0,03 µg/kg). Sie enthielten maximal 64 µg Tetra- bis Octabromdioxine/furane.

Der Dampfdruck von Saytex 8010 ist mit $< 1 \times 10^{-4}$ Pa bei 20°C sehr niedrig, so dass in Innenräumen, in denen Kunststoffe mit Saytex 8010 vorkommen, keine wesentlichen Raumluftbelastungen zu erwarten sind. Die Wasserlöslichkeit ist mit 0,72 µg/l sehr niedrig. Der Octanol/Wasser-Koeffizient (dekadischer Logarithmus) liegt bei 3,2. Eine Anreicherung in den Nahrungsketten ist zu erwarten.

Die Verbindung ist bis ca. 300°C thermisch stabil. Über die Lichtstabilität liegen in der Literatur keine Angaben vor. Die unter Xenon-Licht-Einwirkung beobachtete Zersetzung ist auf den realen Abbau nicht übertragbar. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass unter Lichteinstrahlung Brom abgespalten wird, wobei niedriger bromierte Diphenylethane entstehen. Auch über die Säure- und Basenstabilität liegen keine Erkenntnisse vor.

⁵ Siehe Stoffprofil 1,2-Bis(pentabromphenyl)ethan, Bd. III, S. 76-90

Übersicht V/3: Bis(pentabromphenyl)ethan, CAS-Nr. 84852-53-9 [additiv]	
1. Physikochemische Daten	
1.1 Dampfdruck	$< 1 \times 10^{-4}$ Pa (20°C): sehr niedrig
1.2 Log _{KOW}	3.2: Bioakkumulation möglich
1.3 Wasserlöslichkeit	0,72 µg/l: sehr geringe Wasserlöslichkeit
2. Humantoxikologie	
2.1 Toxikokinetik	Es liegen keine Angaben zu Resorption und zum Metabolismus vor
2.2 Akute Toxizität	Oral: LD ₅₀ (Ratte) > 5000 mg/kg Dermal LD ₅₀ (Kaninchen) > 2000 mg/kg KG
2.3 Langzeittoxizität (Organe)	NOEL 1000mg/kg KG
2.3 Teratogenität	Keine Hinweise
2.4 Mutagenität	Keine Hinweise
2.5 Kanzerogenität	Es liegen keine Kanzerogenitätsstudien vor
3. Ökotoxikologie	
3.1 Umweltvorkommen	Es liegen keine Untersuchungen vor
3.2 Abbaubarkeit	Gering
3.3 Akkumulation	Akkumulation in Nahrungsnetzen nicht nachgewiesen
3.4 Sonstiges	Geringes Dioxin-/ Furanbildungspotential bei Verbrennung und Recycling
4. Datenlage	Ungenügend, Kanzerogenitätsstudie fehlt
5. Fazit	Aufgrund der Datenlage keine Empfehlung möglich

3.2 Umweltbelastungen

Über das Vorkommen von Saytex 8010 in der Innenraumluft, in Hausstäuben, in der Außenluft, in Boden und Wasser existieren keine Angaben. Ein Nachweis in den vorgenannten Medien dürfte auch wegen der komplizierten Analytik und der z.Zt. noch geringen Belastungen schwierig sein. Um so wichtiger ist jedoch, in den Endgliedern der Nahrungsketten und in Klärschlämmen mit verbesserter Analytik (geringere Nachweisgrenze) frühzeitig nach 1,2-Bis-(pentabromphenyl)ethan zu suchen. Hier bieten sich Fische und Sedimente flußabwärts von Saytex 8010 produzierenden und verarbeitenden Betrieben an. Ebenso sollte das Blut- und Fettgewebe betroffener Arbeitnehmer analysiert werden.

3.3 Toxikologie

Obgleich Fütterungsversuche (Ratten) mit Decabromdiphenylethan zur Feststellung von schädlichen Effekten durchgeführt wurden, gibt es keine Angaben zur Resorption des inhalativ, oral und dermal verabreichten Stoffes. Die Autoren berichten, dass die Resorption "nicht signifikant" ist. Es existieren auch keine Angaben zum Metabolismus und zur Halbwertszeit. Eine Anreicherung im Fettgewebe wird ausgeschlossen, obgleich Struktur und Octanol/Wasser-Koeffizient dafür sprechen.

Über toxische Wirkungen geben die Versuche an Ratten Hinweise: Ratten erhielten über 90 Tage mit dem Futter 100, 320 und 1000 mg Saytex 8010/kg Futter. Bei der Dosis > 320 mg/kg Futter wurden Veränderungen an der Lunge, bei der Dosis > 1000 mg/kg Futter zelluläre Leberveränderungen festgestellt. Bei der höchsten Dosis von 1000 mg Saytex 8010/kg Futter konnten keine Veränderungen an Nieren, Herz,

Hormon- und Immunsystem beobachtet werden. Die Substanz hat keine Schleimhaut-reizenden Wirkungen. Mögliche allergische Effekte wurden nicht untersucht. Die Mutagenitätstests verliefen negativ. Auf Langzeitbeobachtungen zur Kanzerogenität wurde verzichtet. Der NOEL wird vom Hersteller mit 1000 mg/kg KG und Tag angegeben. Da die Kanzerogenität nicht untersucht wurde, sollte zur Übertragung auf den TDA-Wert für den Menschen ein Sicherheitsfaktor von $100 \times 10 = 1000$ (zusätzlicher Faktor 10, wenn keine Untersuchungen zur Kanzerogenität vorliegen) berücksichtigt werden. Damit ergibt sich ein TDA-Wert von 1000 µg/kg KG. Eine Anreicherung im Fettgewebe des Menschen kann bei dieser Dosis nicht ausgeschlossen werden.

3.4 Ökotoxikologie

Es existieren keine Untersuchungsergebnisse zur Akkumulation des Decabromdiphenylethans. Für die Fischtoxizität werden vom Hersteller Konzentrationen genannt, die im Wasser nicht löslich sind!

3.5 Brandfall

Im Brandfall oder bei thermischer Beanspruchung $> 320^{\circ}\text{C}$ entstehen aus Decabromdiphenylethan Bromwasserstoffsäure, Brom und Kohlenstoffoxide. Vorgelegte Daten aus Verbrennungsversuchen bestätigen die Erwartung eines stark verminderten Dioxin/Furanbildungspotentials.

3.6 Nachgebrauchsphase

Der Hersteller hat eine Auslaugung von Saytex 8010 aus Kunststoffen auf Deponien nicht ausgeschlossen.

Über die Entstehungen von Dioxinen und Furanen während der Verbrennung von mit Saytex 8010 ausgerüstetem HIPS liegen unterschiedliche Ergebnisse vor. Während einerseits die 2,3,7,8-substituierten Dioxine und Furane unterhalb ihrer jeweiligen Nachweisgrenze von 0.1 - 100 ppb lagen, wurden in anderen Untersuchungen Furankonzentrationen von bis zu 47.5 µg 2,3,4,7,8,-PeBDF/kg nachgewiesen. Von den Reinigungstechniken der jeweiligen Müllverbrennungsanlage hängt es ab, inwieweit solche Konzentrationen aus dem Rauchgas entfernt werden können.

Ein Recycling von Saytex 8010-haltigen Kunststoffen ist möglich: Selbst nach fünfmaligem Recyclen lagen die Dioxin- und Furan-Konzentrationen unter den Höchstmengen der Dioxinverordnung.

3.7 Stoffregulierungen

Hier liegen uns keine Angaben vor.

3.8 Schlußfolgerungen

Das Flammschutzmittel Saytex 8010 ist ein vollständig am Aromaten bromiertes Diphenylethan. Mit dieser Struktur ist das Dioxin- und Furanbildungspotential bei thermischen Belastungen stark vermindert. Dennoch sind im Ausgangsmaterial Spuren von bromierten Dioxinen und Furanen nachweisbar. Wegen des niedrigen Dampfdruckes und eines Octanol/Wasser-Koeffizienten von 3,2 sind keine erheblichen Umweltbelastungen zu erwarten. Dennoch ist eine Umweltüberwachung notwendig, um ggfs. eintretende Umweltbelastungen erkennen zu können, wenn es zu einem vermehrten Einsatz von Saytex 8010 kommt.

Die Toxikologie des Saytex 8010 ist noch nicht überzeugend untersucht, das gilt sowohl für die Toxikokinetik wie auch für die kanzerogene Wirkung. Bevor zur Kanzerogenität keine zuverlässigen Ergebnisse aus Tierexperimenten vorgelegt werden, gilt die Verbindung als verdächtig.

Im Brandfall entstehen u.a. Bromwasserstoffsäure und Brom. Die Konzentrationen der gebildeten Dioxine und Furane sind ausweislich von Verbrennungsexperimenten im Vergleich zu PBDE gering. Während vom Hersteller ein Ausbluten von Saytex 8010 auf Deponien nicht ausgeschlossen werden kann, ist die Verbrennung in Müllverbrennungsanlagen weniger problematisch, wie Untersuchungen gezeigt haben.

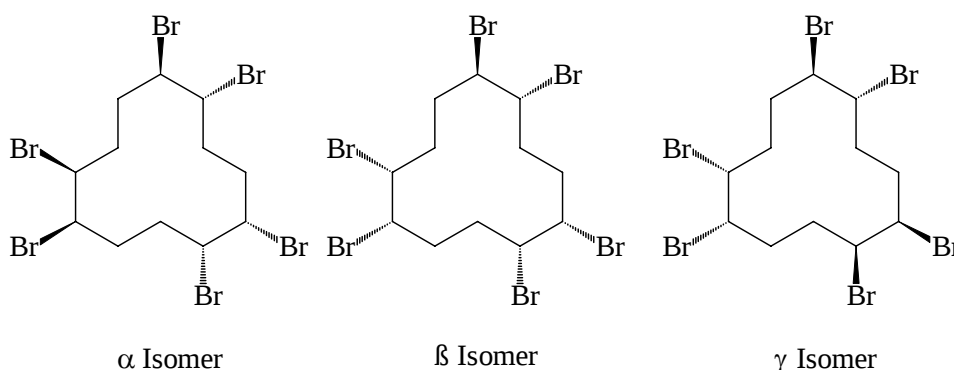
Beim Recycling liegen die entstehenden Dioxin- und Furan-Konzentrationen im fünf mal recycelten Produkt noch unter den gesetzlichen Höchstmengen.

Insgesamt gesehen ist es notwendig, weitere Untersuchungen vorzunehmen, bevor über die Verwendung des Saytex 8010 aus toxikologischer Sicht endgültig geurteilt werden kann.

4. Hexabromcyclododecan (HBCD)⁶

4.1 Stoffeigenschaften

Hexabromcyclododecan ist ein farbloser Feststoff, der im Reinzustand bei 195° C schmilzt. Der als Flammschutzmittel eingesetzte Stoff hat die chemische Formel $C_{12}H_{18}Br_6$ (Molekulargewicht: 641,7 Dalton) und die CAS-Nr. 3194-55-6. Thermisch zersetzt wird HBCD bei 230°C. Als Flammschutzmittel wird ein technisches Produkt verwendet, das 3 isomere Formen des HBCD enthält.



Zur Stabilisierung des technischen Produktes werden Zusätze eingesetzt, die nicht offengelegt sind. HBCD wird in Kombination mit Antimontrioxid oder Dicumylperoxid als additives Flammschutzmittel eingesetzt. Ob das Dicumylperoxid aus dem flammgeschützten Produkt ausdampfen kann, ist unbekannt. Als Verunreinigungen des HBCD kommen Cyclododecane vor, die mit weniger als 6 Bromatomen substituiert sind. Der Dampfdruck des HBCD ist mit 6×10^{-5} Pa bei Raumtemperatur sehr niedrig. Hinsichtlich der Beurteilung des Verhaltens in den Ökosystemen ist die niedrige Wasserlöslichkeit von nur 3,4 µg/l Wasser bei 25° C zu erwähnen. Aufgrund des Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (angegeben als Logarithmus) von ca. 6 und der Persistenz des HBCD ist eine Anreicherung in den Nahrungsnetzen zu erwarten. HBCD wird innerhalb von 28 Tagen nicht biologisch abgebaut, daraus wird geschlossen, dass HBCD unter aeroben Bedingungen schwer bioabbaubar ist.

4.2 Umweltbelastungen

Die Verwendung von HBCD als additives Flammschutzmittel in Polystyrol (es wird ganz überwiegend hierfür eingesetzt) und Textilrückbeschichtungen hat bereits zu Belastungen der Umwelt geführt. Dies gilt vor allem für die HBCD-einsetzenden Textilhersteller, die mit ihrem Abwasser die aquatischen Systeme in ihrem Umfeld belasten.

⁶ Siehe Stoffprofil Hexabromcyclododecan, Bd. III, S. 91-122

Übersicht V/4: Hexabromcyclododecan (HBCD), CAS-Nr. 3194-55-6 [additiv]	
1. Physikochemische Daten	
1.1 Dampfdruck	6×10^{-5} Pa (Raumtemperatur): sehr niedrig
1.2 Log _{KOW}	Ca. 6: Bioakkumulation wahrscheinlich
1.3 Wasserlöslichkeit	3,4 µg/l (25° C): sehr geringe Wasserlöslichkeit
2. Humantoxikologie	
2.1 Toxikokinetik	Anreicherung im Fettgewebe nachgewiesen
2.2 Akute Toxizität	<u>Oral:</u> LD ₅₀ (Ratte) > 1000 bis > 10000 mg/kg <u>Inhalativ:</u> LD ₅₀ (Ratte) > 200 mg/m ³ <u>Dermal</u> LD ₅₀ (Kaninchen) > 8000 bis > 20000 mg/kg KG
2.3 Langzeittoxizität (Organe)	LOEL (Maus) 13 mg/kg KG
2.3 Teratogenität	Keine Hinweise
2.4 Mutagenität	Keine Hinweise
2.5 Kanzerogenität	Keine Hinweise
3. Ökotoxikologie	
3.1 Umweltvorkommen	Z. T. hohe Anreicherung im Sediment (Punktquellen aus Textilindustrie) Nachgewiesen in Klärschlamm.
3.2 Abbaubarkeit	Gering
3.3 Akkumulation	Persistent, in Nahrungsnetzen nicht nachgewiesen
3.4 Sonstiges	Geringes Dioxin-/Furanbildungspotential
4. Datenlage	Relativ gut
5. Fazit	Minderung sinnvoll

Die Analytik des HBCD in Umweltproben hat sich als schwierig erwiesen. Verlässliche Daten sind nach sorgfältiger Probenvorbereitung nur von der an die Massenspektrometrie gekoppelten Kapillargaschromatographie zu erwarten. Die Angaben der bislang nachgewiesenen Konzentrationen sind keineswegs repräsentativ, sie können lediglich als Orientierung dienen: Zu wenige Meßdaten wurden mit noch nicht ausgereiften analytischen Methoden erhoben.

Schwedische Wissenschaftler fanden in der Außenluft HBCD in einer Konzentration von etwa 6 pg/m³. In der Außenluft überwiegt partikelgebundenes HBCD.

In der Innenraumluft wurde bislang noch kein HBCD nachgewiesen.

Es fehlen auch verlässliche Belastungsdaten für Wasser und Sediment. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit des HBCD und wegen seiner ausgeprägten Fähigkeit, an Partikel zu binden, dürfte das Wasser weniger, dafür das Sediment höher belastet sein. Als Hintergrundwert für oberflächliches Wasser werden in der Literatur 5-20 ng HBCD/l genannt. Hinsichtlich der Sediment-Belastungen wurde festgestellt, dass aufgrund von Punktquellen (z.B. Textilindustrie) die Konzentrationen im Sediment extrem unterschiedlich sind. In japanischen Sedimenten wurden 1986/87 als allgemeine Hintergrundbelastung 20 - 90 µg HBCD/kg Sediment nachgewiesen. In belasteten Flußregionen fanden schwedische Wissenschaftler 1999 ca. 1.600 µg/kg Sediment-Trockensubstanz.

Für Böden werden in der Literatur keine HBCD-Messdaten genannt. Die aufgrund von Modellen geschätzten Konzentrationen von 5 bis 1.630 µg/kg Boden dürften aber unrealistisch hoch sein, da die Belastung aus der Luft gering ist. Allenfalls sind Einträge über kontaminierten Klärschlamm möglich. So wiesen schwedische Wissenschaftler ca. 50 µg HBCD/kg Klärschlamm-Trockensubstanz nach. Ob diese

Konzentrationen toxikologisch relevant sind, hängt von der Abbaubarkeit des HBCD im Boden und den Transferfaktoren Boden/Pflanzen ab. Leider fehlen Angaben zu beiden Eigenschaften.

Schließlich ist das Vorkommen des lipophilen HBCD in den Nahrungsnetzen von Interesse, da die HBCD-Belastung des Menschen vorrangig über die Nahrung erfolgen dürfte. Die vorgelegten groben Schätzungen, denen zufolge in der Nahrung 7 – 3600 µg/kg vorkommen können (theoretisch abgeleiteter Wert für Fisch) und die über alle Pfade täglich aufgenommene HBCD-Menge bei 39 µg/kg Körpergewicht liegen könnte, gehen von Emissionsannahmen aus, die nach neuen Meßbefunden deutlich zu hoch liegen. HBCD konnte weder in Humanmilchproben aus den neuen Bundesländern noch in Kuhmilchproben aus dem brandenburgischen und westfälischen Raum nachgewiesen werden (Nachweisgrenze ca. 0.1 µg/kg Fett). In einem Fall wurde HBCD in hoher Konzentration in Fisch nachgewiesen (Schweden, Nähe Textilausrüster, 8 mg/kg Muskelfett).

4.3 Toxikologie

Untersuchungen an Ratten zur Aufklärung der Toxikokinetik zeigen, dass nach nahezu vollständiger Resorption einer einmal oral verabreichten Dosis eine Verteilung in Leber, Nieren, Gonaden und Fettgewebe erfolgt. Die Elimination aus dem Blut verläuft in 2 Phasen mit Halbwertszeiten von 4 bzw. 17 Stunden. Der Abbau aus der Fettphase verläuft wesentlich langsamer. Zahlenangaben zur Halbwertszeit fehlen jedoch. Mit steigender Dosis scheint ein geringerer Anteil des HBCD metabolisiert zu werden. Die Ursprungssubstanz und die beim Abbau gebildeten 4 Metabolite, deren Strukturen unbekannt sind, werden über Faeces (72%) und Urin (16%) ausgeschieden.

Die toxikologische Beurteilung des vom Menschen täglich über Inhalation und Nahrung aufgenommenen HBCD ist unsicher, da weder Erkenntnisse zur Toxizität beim Menschen vorliegen, noch ausreichend zuverlässige Dosiswirkungsangaben bei Tieren im Niedrigdosisbereich bei chronischer Belastung existieren. HBCD-Dosierungen bei Ratten von 90 mg/kg KG und Tag führen zu Lebergewichtsveränderungen. Hautkontakte verursachen Entzündungen und Hautsensibilisierungen.

Widersprüchlich sind die Angaben zur inhalativen Toxizität. Die Hinweise reichen von "keine Effekte" bis "Reizungen an den Atemwegen".

Tierexperimente geben keine Hinweise auf teratogene und mutagene Wirkungen. Da ein sorgfältiger Langzeitversuch an Mäusen zur Kanzerogenität des HBCD keine Hinweise auf krebserzeugende Wirkung zeigt, kann mit Hilfe eines LOEL (lowest observed effect level) ein Toleranzwert für die tägliche Aufnahme über Nahrung und Luft hergeleitet werden.

Für Mäuse wurde in einem 18 monatigen Fütterungsversuch ein LOEL von 13 mg/kg Körpergewicht und Tag hinsichtlich erster Leberveränderungen erkannt. Ausgehend von diesem Wert, unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 100, erhält man eine täglich duldbare HBCD-Aufnahme von ca. 130 µg/kg Körpergewicht und Tag.

Da die voranstehende toxikologische Beurteilung keine Kombinationswirkungen berücksichtigt und von nur wenigen Tierexperimenten ausgeht, ist der hergeleitete Toleranzwert mit Vorsicht anzuwenden. Weitere Tierexperimente sind erforderlich. Hinzu kommt, dass die realen Expositionen noch weitgehend unbekannt sind.

4.4 Ökotoxikologie

Aufgrund des hohen Octanol/Wasserkoeffizienten ist eine erhebliche Anreicherung in den fettreichen Kompartimenten der Lebewesen zu befürchten. Welche Folgen die Akkumulation des HBCD für die einzelnen Lebewesen hat, ist nicht geklärt. Es existieren lediglich EC₅₀-Daten für Invertebraten und LC₅₀-Angaben für Fische, die zeigen, dass HBCD für diese Organismen toxisch ist.

4.5 Brandfall

Im Brandfall entstehen aus HBCD u.a. Bromwasserstoffsäure, Kohlenmonoxid, Brom und in Spuren Dioxine und Furane mit Bromsubstitution. Untersuchungen zur Dioxinbildung bei Bränden zeigen jedoch, dass bei Vorkommen von HBCD bei Bränden keine nennenswerten Dioxinerhöhungen im Brandstaub nachweisbar waren.

4.6 Nachgebrauchsphase

Nicht ohne Risiken ist die Entsorgung von HBCD-haltigen Kunststoffen auf Deponien, da Eluatversuche zeigen, dass aus Kunststoffen HBCD freigesetzt wird. Ob die eluierten Mengen in das Grundwasser gelangen können, oder fest an Deponiematerialien gebunden werden, ist noch nicht untersucht worden.

Untersuchungen am Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen haben gezeigt, dass die Konzentrationen von bromhaltigen Dioxinen und Furanen im Abgas nicht erhöht sind, wenn HBCD dem Verbrennungsgut hinzugefügt wird.

4.7 Stoffregulierungen

Nach den Kriterien der Gefahrstoff-Verordnung wird vom Umweltbundesamt eine Einstufung in Klasse N (gefährlich für die Umwelt) und eine Kennzeichnung R 53 (kann Gewässerschäden bewirken) vorgeschlagen. Im Risk-Assessment wird wegen der schlechten Bioabbaubarkeit und der hohen Lipophilie sowie der Wirkungen auf Wasserlebewesen eine Klassifizierung nach R 50/53 empfohlen. Aufgrund der sensibilisierenden Effekte sollte eine Klassifizierung nach R 43 erfolgen.

4.8 Schlußfolgerungen

HBCD kann als additives Flammenschutzmittel in die Umgebungsmedien übergehen. Hierfür liegen zur Zeit jedoch keine belastbaren Befunde vor. HBCD wurde in der Raumluft nicht nachgewiesen. Problematisch ist jedoch der HBCD-Eintrag in

Flußsedimente bei textilherstellenden Fabriken. Trotz seines hohen Octanol/Wasser-Koeffizienten konnte HBCD in den Nahrungsketten mit Ausnahme eines Einzelfundes (Fisch im Umfeld eines Textilausrüsters) nicht gefunden werden. Allerdings fehlen verlässliche Untersuchungen.

Da mit den Befunden der Nahrungsmitteluntersuchungen die Abschätzung der täglichen HBCD-Aufnahme von 39 µg/kg Körpergewicht unvereinbar ist, muß eine systematische Analyse der Endglieder der Nahrungsketten durchgeführt werden oder es muß die Modellannahme revidiert werden.

Die toxikologischen Untersuchungen zeigen lediglich für die Haut Auffälligkeiten: Sensibilisierungen und Entzündungen werden berichtet. Dagegen zeigen Langzeitversuche an Mäusen weder teratogene noch kanzerogene Effekte. Aufgrund dieser Ergebnisse kann ein TDI-Wert in Höhe von 139 µg/kg Körpergewicht toxikologisch vertreten werden.

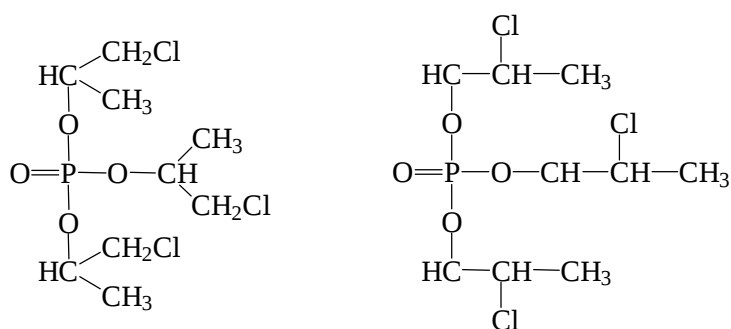
Weder bei der Müllverbrennung noch im Brandfall werden erhöhte Konzentrationen für bromierte Dioxine und Furane gefunden. Ein Ausbluten auf Deponien ist möglich.

Trotz der wenig belastenden Befunde bleibt ein nicht unerhebliches Restrisiko wegen noch ausstehender analytischer Untersuchungen zum Vorkommen in den Nahrungsnetzen.

5. Trischlorpropylphosphat (TCPP)⁷

5.1 Stoffeigenschaften

Trischlorpropylphosphat ist bei Raumtemperatur flüssig und hat einen Siedepunkt von etwa 342°C (Schmelzpunkt: ungefähr - 40°C). Sein Molekulargewicht beträgt 327 Dalton (C₉H₁₈Cl₃O₄P). Registriert ist die all-iso-Form unter der CAS-Nr. 13674-84-5. Als technisches Produkt – im wesentlichen als additives Flammschutzmittel in Polyurethanschäumen - kommt ein Gemisch aus folgenden Isomeren in den Handel



iso-Form

Zwei weitere Formen kommen vor. In den meisten Produkten dominiert ein Gemisch aus beiden obigen Strukturen (Summe etwa 90%). Der Flammpunkt des isomeren Gemisches liegt bei ca. 200°C. Ab 150°C zersetzt sich die Verbindung. In Gegenwart starker Säuren und Basen entstehen Phosphorsäure und Chlorpropanole, die aufgrund tierexperimenteller Untersuchungen in Verdacht stehen, krebserzeugend zu wirken.

Der Dampfdruck für das Isomerengemisch liegt bei ca. 100 Pa bei 20 °C. Damit sind geringe Übergänge von TCPP aus offenen Quellen in die Raumluft nicht auszuschließen. In Wasser ist TCPP mit ca. 1g/ltr. gut löslich. Der Octanol/Wasserkoeffizient liegt bei etwa 3. Berücksichtigt man darüber hinaus, dass TCPP schwer abbaubar ist, dann ist davon auszugehen, dass die isomeren Verbindungen in den Nahrungsnetzen akkumulieren können.

5.2 Umweltbelastungen

Die mit Hilfe der Gaschromatographie (Elektroneneinfangdetektor) analysierbaren Isomere sind in der Umwelt weit verbreitet. Während für die Außenluft keine Belastungsdaten vorliegen, gibt es zahlreiche Ergebnisse für das Vorkommen von TCPP in wässrigen Systemen. Die nachgewiesenen Konzentrationen liegen zwischen 0,05 und 10 µg/ltr. Wasser. In Anbetracht des Akkumulationspotentials von

⁷ Siehe Stoffprofil Trischlorpropylphosphat, Bd. III, S. 124-150

TCPP sollten die duldbaren Konzentrationen im Wasser deutlich unter 0,1 µg/ltr. liegen. Im Sediment von Flüssen akkumulieren bis zu 165 µg/kg Trockensubstanz. Für das Vorkommen in Klärschlamm und Böden gibt es keine Hinweise.

Übersicht V/5: Trischlorpropylphosphat (TCPP), CAS-Nr. 13674-84-5 [additiv]	
1. Physikochemische Daten	
1.1 Dampfdruck	100 Pa (20°C): gering
1.2 Log _{KOW}	Ca. 3: Bioakkumulation nicht auszuschliessen
1.3 Wasserlöslichkeit	Ca. 1g/l: gute Löslichkeit
2. Humantoxikologie	
2.1 Toxikokinetik	Anreicherung in Leber und Nieren
2.2 Akute Toxizität	<u>Oral:</u> LD ₅₀ (Ratte) 500 - 4200 mg/kg KG mg/kg <u>Inhalativ:</u> LD ₅₀ (Ratte) > 4.6 mg/l bis > 17.8 mg/l <u>Dermal</u> LD ₅₀ (Kaninchen) 1230 bis > 5000 mg/kg KG TCPP ist nicht akut toxisch
2.3 Langzeittoxizität (Organe)	Es liegen nur wenige Daten zur Langzeit-Tox vor, NOEL: 36 mg/kg KG
2.3 Teratogenität	Keine Hinweise auf teratogene Effekte
2.4 Mutagenität	Hinweise auf Mutagenität
2.5 Kanzerogenität	Es liegen keine Untersuchungen vor. Kanzerogenitätsverdacht
3. Ökotoxikologie	
3.1 Umweltvorkommen	Nachgewiesen in Gewässern, Sediment und Hausstaub
3.2 Abbaubarkeit	Gering
3.3 Akkumulation	Akkumulation in Nahrungsnetzen nicht nachgewiesen
3.4 Sonstiges	WGK 2
4. Datenlage	Ungenügend
5. Fazit	Substitution wünschenswert

Bemerkenswert sind die TCPP-Vorkommen im Hausstaub. Hier gibt es zahlreiche Untersuchungsergebnisse, die Belastungen des Staubes von 1-14 mg/kg anzeigen. Während für Humanmaterial (noch) keine Analysendaten vorliegen, gibt es Warenkorbuntersuchungen. Die Konzentrationen liegen im Bereich weniger µg/kg Nahrungsmittel.

5.3 Toxikologie

Die Resorption von TCPP nach oraler, inhalativer und dermaler Aufnahme ist nicht bekannt. Hier besteht ein akuter Forschungsbedarf. Bei den Tierexperimenten läßt sich nach der Verfütterung eine Anreicherung in Leber und Nieren feststellen. Als Metabolite werden im Tierexperiment Hydroxyprodukte der Phosphorsäure erkannt. Die Halbwertszeiten im Plasma liegen im Bereich von 2-3 Tagen. Von Ratten werden ca. 90% der aufgenommenen Dosis nach 72 Stunden ausgeschieden.

Toxische Effekte werden im Tierexperiment an Leber (ab 300 mg/kg Körpergewicht und Tag Veränderung des Lebergewichtes) und Nieren (Degeneration der Nierentubuli bei männlichen Ratten ab 7.500 mg/kg Futter und Tag sowie ab 50 mg/kg und Tag Veränderungen der Nierenfunktion) beobachtet.

Über Haut- und Schleimhautreizungen beim Menschen liegen unterschiedliche Angaben in der Literatur vor. Unbestritten sind Haut- und Augenreizungen bei Tieren. Die Hinweise aus verschiedenen Experimenten auf mutagene Wirkung sind sehr ernstzunehmen: Lymphom-Test, DNA-Test, Zweizell-Transformationstest und Hefe-Genmutationstest sind positiv. Aus diesem Grunde ist es unverständlich und unakzeptabel, dass keine Untersuchungen zur Kanzerogenität vorgelegt wurden. Wegen des Fehlens der Befunde zur Kanzerogenität kann ein NOEL nur unter großem Vorbehalt zur Risikoabschätzung herangezogen werden. Der aus Tierexperimenten abgeleitete NOEL-Wert von 36 mg/kg Körpergewicht berücksichtigt keine Krebsrisiken! Mit einem Sicherheitsfaktor von 1000 (1000 ist notwendig, da die Kanzerogenität nicht untersucht wurde) ergibt sich für den Menschen eine tolerable Tagesdosis von 36 µg/kg Körpergewicht. Bei hohen Wohnungsstaubbelastungen (s. oben) kann diese kritische Dosis von Kindern im Krabbelalter erreicht werden.

5.4 Ökotoxikologie

Zahlreiche Untersuchungen zu Wirkungen des TCPP auf Wasserlebewesen wurden durchgeführt. Die unwirksamen Dosen werden mit 6 mg/ltr. Wasser angegeben. Diese Konzentrationen liegen deutlich über den in Wasser nachgewiesenen Konzentrationen.

5.5 Brandfall

Im Brandfall entstehen Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Phosphorverbindungen (Phosphoroxide wie z.B. Phosphorpentoxid) und Salzsäure. Besonders hinzuweisen ist auf die stark schleimhautreizenden Phosphoroxide und die Salzsäure: Neben dem Auge sind vor allem die oberen Luftwege betroffen.

5.6 Recycling

Über das Verhalten von TCPP beim Recycling von mit TCPP flammgeschützten Kunststoffen ist nichts bekannt.

5.7 Nachgebrauchsphase

Die Verbrennung in Müllverbrennungsanlagen ist unproblematisch. Die entstehenden Oxide des Kohlenstoffs und des Phosphors sowie die Salzsäure können mit den üblichen Filtertechniken zurückgehalten werden.

5.8 Stoffregulierungen

Die Kennzeichnung von TCPP erfolgt nach der Gefahrstoffverordnung. Die Substanz gilt als gesundheitsschädlich (X_n) und erhält die R-Nummern 22 sowie 52 und 53, die TCPP als schädlich für Wasserorganismen ausweist (nicht alle Handelsprodukte sind mit R 52/53 ausgezeichnet). Demzufolge ist TCPP in die Wassergefährdungsklasse

2 eingeordnet. Außerdem gibt es die S-Nummern 13, 21 sowie 36/37, die den Arbeitnehmer vor Gesundheitsschäden schützen sollen.

5.9 Schlußfolgerungen

TCPP gehört zu den Chloralkyl-phosphorsäureestern. Eine hohe Umweltpersistenz, verbunden mit einer mittleren Lipophilie, führt zu Belastungen der aquatischen und terrestrischen Nahrungsketten. In Nahrungsmitteln wurden bis zu 100 µg TCPP/kg nachgewiesen. In Innenräumen können Hausstaubbelastungen im unteren mg-Bereich/kg nachgewiesen werden, die auf die Anwendung von TCPP als additives Flammschutzmittel (oder Weichmacher) in PUR, Tapeten, Wandanstrichen u. a. Materialien zurückzuführen sind.

Die Untersuchungen von Humanproben und der Innenraumluft sind unzulänglich. Hier besteht erheblicher Nachholbedarf.

Untersuchungen zur Toxikokinetik zeigen, dass die Bluthalbwertszeit bei Ratten im Bereich von 2-3 Tagen liegt. Es erfolgt eine Akkumulation in Leber und Nieren. Erwartungsgemäß sind Niere und Leber Zielorgane erster Wirkungen. Auch Schleimhaut- und Hautreizungen sind bekannt. Ein NOEL für Organschäden wird mit 30 mg/kg Körpergewicht und Tag angegeben. Hieraus eine täglich duldbare Aufnahmemenge abzuleiten ist äußerst problematisch, da ernstzunehmende Hinweise auf kanzerogene Wirkungen vorliegen.

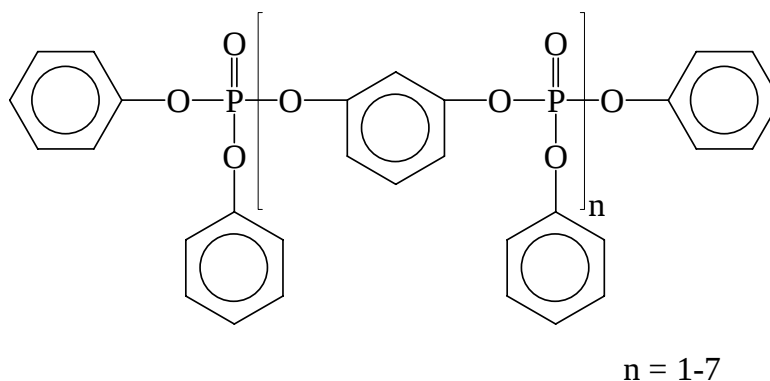
Die Verbrennung in einer Müllverbrennungsanlage ist unproblematisch.

Zusammenfassend halten wir aufgrund der Nachweise von TCPP in Umweltproben und der Ungeklärtheit eventueller kanzerogener Wirkungen die Substitution von TCPP für anstrebenswert, eine Minderung des Stoffeinsatzes auf jeden Fall für sinnvoll.

6. Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat (RDP)⁸

6.1 Stoffeigenschaften

Das Flammschutzmittel Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat (RDP; CAS-Nr. 57583-54-7) ist bei Raumtemperatur flüssig und siedet bei ungefähr 300°C. Es wird als Kongenerengemisch eingesetzt:



Für $n = 1$ ergibt sich eine Summenformel von $C_{30} H_{24} O_8 P_2$ (Molekulargewicht: 574,5 Dalton). Zur Wasserlöslichkeit liegen keine exakten Angaben vor ("in Wasser unlöslich" bzw. "nicht bzw. wenig mischbar mit Wasser"). Der Oktanol/Wasser-Koeffizient ist nicht angegeben.

Je nach Hersteller kommen unterschiedlich zusammengesetzte technische Gemische für technische Thermoplasten (PC/ABS) auf den Markt. Die Handelsprodukte sind Zubereitungen mit einem Gehalt von < 5 bis < 6 Prozent Triphenylphosphat. Nähere Angaben über die Zusammensetzung sind nicht bekannt.

Über die Lichtstabilität von RDP liegen keine Angaben in der Literatur vor. Hinsichtlich der Säure/Basen-Stabilität wird lediglich über eintretende Reaktionen berichtet, wenn Säuren und Basen zugegen sind. Hydrolyseprodukte werden nicht genannt. Aufgrund der chemischen Struktur ist von Esterspaltungen auszugehen, wobei Phenol, Resorcinol und Phosphorsäuren entstehen. Allerdings ist auch eine weitergehende Polymerisation möglich.

Der Dampfdruck ist mit 138 Pa bei 38 °C gering.

6.2 Umweltbelastungen

Über das Umweltvorkommen von RDP und seiner Abbauprodukte existieren keine Angaben. Untersuchungen im Umfeld von Produktions- und Verarbeitungsanlagen wären ebenso notwendig wie Untersuchungen an Hausstäuben von Wohnungen, in

⁸ Siehe Stoffprofil Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat, Bd. III, S. 151-162

Übersicht V/6: Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat (RDP), CAS-Nr. 57583-54-7 [additiv]	
1. Physikochemische Daten	
1.1 Dampfdruck	< 130 Pa: gering; Übergang in die Raumluft nicht auszuschliessen
1.2 Log _{KOW}	Keine Angabe
1.3 Wasserlöslichkeit	Keine Angabe
2. Humantoxikologie	
2.1 Toxikokinetik	Anreicherung im Organismus findet nicht statt
2.2 Akute Toxizität	
2.3 Langzeittoxizität (Organe)	NO(A)EL (Ratte): 0.1 mg/l (inhalativ)
2.3 Teratogenität	Keine Hinweise auf Teratogenität
2.4 Mutagenität	Keine Hinweise auf Mutagenität
2.5 Kanzerogenität	Es liegen keine Untersuchungen vor
3. Ökotoxikologie	
3.1 Umweltvorkommen	Es liegen keine Untersuchungen vor
3.2 Abbaubarkeit	"Inhärent"
3.3 Akkumulation	Akkumulation in Nahrungsketten nicht nachgewiesen
3.4 Sonstiges	Entsorgung unproblematisch. Keine Angaben zum Verhalten beim Recycling.
4. Datenlage	Ungenügend. Kanzerogenitätsstudie fehlt.
5. Fazit	Aufgrund der Datenlage keine Empfehlung möglich

denen Bedarfsgegenstände, wie z.B. Gehäuse von Elektrogeräten, mit RDP ausgestattet sind. Es gibt immerhin Hinweise, dass beim Umgang mit RDP an Produktionsstätten RDP-haltige Dämpfe und Aerosole entstehen.

Eine Anreicherung im Organismus ist wegen des beobachteten Metabolismus zu polaren Abbauprodukten (sh. 6.3) unwahrscheinlich.

6.3 Toxikologie

Bei der toxikologischen Bewertung von RDP ist davon auszugehen, dass Gemische mit Triphenylphosphat zum Einsatz kommen. Zu berücksichtigen ist, dass die Tierexperimente mit den Gemischen durchgeführt wurden. Obgleich keine Resorptionsraten nach inhalativer, dermaler und oraler Applikation bestimmt wurden, wurde anhand C-14 markierter Präparate beobachtet, dass trotz anfänglicher geringer Anreicherung in Lunge und Knochen keine Bioakkumulation stattfindet. Als Ausscheidungsprodukte wurden Resorcinoldiphenylphosphat (Halbester) und dessen Hydroxy-Verbindung, Resorcinol und Hydroxy RDP identifiziert.

Bei oraler (keine Konzentrationsangabe) und inhalativer (0,5 mg/l) Applikation wiesen Ratten Lungengewichtszunahme, Lebervergrößerung und periportale Hypertrophie auf. Ein wesentlicher Befund ist, dass die technischen Produkte keine Cholinesterasehemmung, evtl. hervorgerufen durch Triphenylphosphat, bewirken. Zur kanzerogenen Wirkung liegen keine Untersuchungen vor.

Die Aussagen zu Effekten am Auge, zu Schleimhautreizungen und zu Wirkungen an der Haut sind widersprüchlich. Einerseits wird vor Hautkontakt gewarnt, andererseits wird berichtet, dass keine Effekte an Auge, Schleimhaut und Haut beobachtet wurden. Lediglich von Akzo Nobel werden Augenirritationen eingeräumt. Als NOEL hinsichtlich inhalativer Effekte werden für die Ratte 100 µg/ltr. Atemluft genannt.

Dieser Wert liegt weit über den in der Raumluft möglicherweise vorkommenden Konzentrationen.

6.4 Ökotoxikologie

Über Effekte an Ökosystemen liegen keine Angaben vor. Anzumerken bleibt, dass Triphenylphosphat (TPP), das Bestandteil von RDP-Handelsprodukten ist, akut toxisch für Gewässerorganismen ist

6.5 Brandfall

Im Brandfall werden Kohlenstoffoxide und Phosphoroxide freigesetzt. Ob auch organische Bruchstücke des Moleküls bei unvollständiger Verbrennung emittiert werden, ist unbekannt. Es ist davon auszugehen, dass im Brandfall stark schleimhautreizende Verbindungen (Phosphoroxide reagieren an der feuchten Schleimhaut zu Säuren) entstehen.

6.6 Nachgebrauchsphase

Es wird zwar eine Ablage auf Deponien als zulässig erachtet, u. E. sollte jedoch eine Zersetzung in Phosphorsäure und Phenole in Betracht gezogen werden, da diese Stoffe bodenpassabel sind und in das Grundwasser gelangen können. Hinsichtlich der Verbrennung der mit RDP ausgerüsteten PC/ABS-Blende in Müllverbrennungsanlagen wird vom Hersteller lediglich darauf hingewiesen, dass sie unproblematisch sei. Welche Untersuchungen dieser Aussage zugrunde liegen, ist uns nicht bekannt.

6.7 Stoffregulierungen

In der Gefahrstoffverordnung sind für RDP R 52/53 (schädlich für Wasserorganismen) und S 61 (Freisetzung in die Umwelt vermeiden) genannt. Von den Herstellern selbst wird RDP in die Wassergefährdungsklasse 1 bzw. 2 eingeordnet. Es wird auch darauf verwiesen, dass RDP nicht ins Grundwasser gelangen darf.

6.8 Schlußfolgerungen

RDP ist ein halogenfreies Phenylphosphat, das wegen unterschiedlich vieler Resorcinol-Brücken als Kongenerengemisch auftritt. Verschnitten wird das technische Produkt, das überwiegend für Gehäusewerkstoffe (wie PC/ABS, PPO-HIPS) eingesetzt wird, mit Triphenylphosphat.

Ob eine Freisetzung von RDP aus flammgeschützten Kunststoffen relevant ist, kann nicht beantwortet werden, da es keine analytischen Befunde hierzu gibt.

Gelangt RDP in den Organismus, sind Anreicherungen unwahrscheinlich, da eine rasche Metabolisierung in Phenole und Phosphorsäuren eintritt. Als toxische Effekte wurden im Rattenexperiment Lungengewichtszunahme, Lebervergrößerung und Augenirritationen beobachtet. Über die Dosis liegen keine Angaben vor. Bemerkenswert ist, dass technische Produkte, denen Triphenylphosphat zugesetzt wurde, keine Acetyl-Cholinesterasehemmung zeigen. Es liegen keine Untersuchungen zur Kanzerogenität vor.

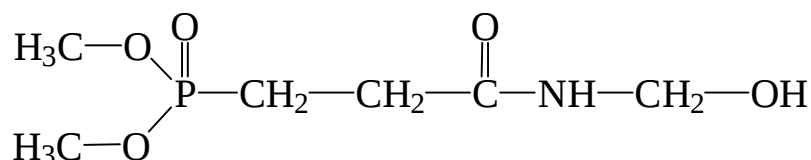
Das Verhalten bei der Entsorgung ist unproblematisch. Zum Verhalten beim Recycling liegen keine Informationen vor.

Insgesamt gesehen handelt es sich beim RDP um ein unzulänglich untersuchtes Flammschutzmittel, über dessen Anwendung toxikologisch erst geurteilt werden kann, wenn Untersuchungen zum Vorkommen in Umgebungsmedien und bezüglich der Kanzerogenität vorliegen.

7. N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid (Pyrovatex CP neu)⁹

7.1 Stoffeigenschaften

N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid ist bei Raumtemperatur flüssig und siedet im Reinzustand bei 290°C. Die Substanz hat die Summenformel C₆H₁₄NO₅P (Molekulargewicht: 211,2 Dalton) und ist im CAS-Register verzeichnet unter 20120-33-6. Hinweise auf ihre physiko-chemische Stabilität liefert die Strukturformel



Während im alkalischen Milieu rasch eine Formaldehydabspaltung erfolgt, verläuft die Esterspaltung unter Freisetzung von Methanol am Phosphorsäureesterteil unter sauren Bedingungen langsam. In Kochsalz ist die Verbindung beständig. Dem Flammenschutzmittel Pyrovatex wird zur Stabilisierung Ethylenharnstoff als Formaldehydfänger bis zu 3% zugesetzt. Dennoch enthält das Produkt bis zu 1% Formaldehyd und bis zu 3% Methanol.

Zur Wasserlöslichkeit von Pyrovatex liegen uns keine Angaben vor, die Strukturformel lässt eine gute Wasserlöslichkeit erwarten. Der Oktanol/Wasser-Koeffizient von - 1,7 zeigt, dass eine Akkumulation in den Nahrungsnetzen nicht zu befürchten ist. Der Dampfdruck von 23 hPa bei 20°C ist erstaunlich hoch. Welche Formaldehyd-Emissionen von dem Produkt ausgehen, ist nicht publiziert.

7.2 Umweltbelastungen

Das N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid wird als fasergebundenes Flammenschutzmittel für Baumwolle eingesetzt. Es wird in der Bundesrepublik nur für Arbeitsschutzkleidung, im Ausland auch für Heimtextilien (wie Möbelbezugsstoffe, Kindernachtbekleidungen) verwendet. Es gibt keine Angaben zum Vorkommen des Flammenschutzmittels in der Innenraumluft, Hausstäuben, Außenluft, Wasser, Boden und Klärschlamm. Wünschenswert wären zumindest Angaben über die von dem Flammenschutzmittel ausgehenden Formaldehyd-Emissionen in Räumen, in denen N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid in Bedarfsgegenständen mit Baumwolle vorkommt.

Es liegen Angaben des Herstellers zur Belastung des Abwassers und der Abluft bei Produktion und Verarbeitung vor: Bei der Herstellung von 10 t Pyrovatex CP sollen lediglich 20 kg des Produktes ins Wasser freigesetzt werden. Eine Prüfung auf Pro-

⁹ Siehe Stoffprofil N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid, Bd. III, S. 163-173

Übersicht V/7: N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid (Pyrovatex CP neu), CAS-Nr: 20120-33-6 [faseraktiv]	
1. Physikochemische Daten	
1.1 Dampfdruck	2300 Pa (20°C): hoch
1.2 Log _{KOW}	- 1.68 (25°C): keine Akkumulation in Nahrungsnetzen zu erwarten
1.3 Wasserlöslichkeit	Keine Angaben (vermutlich gut wasserlöslich)
2. Humantoxikologie	
2.1 Toxikokinetik	Es liegen keine Untersuchungen vor
2.2 Akute Toxizität	Hinweise auf Haut- u. Schleimhautreizungen
2.3 Langzeittoxizität (Organe)	NO(A)EL (Ratte): > 1000 mg/kg
2.3 Teratogenität	Es liegen keine Untersuchungen vor
2.4 Mutagenität	Keine Hinweise auf Mutagenität
2.5 Kanzerogenität	Es liegen keine Untersuchungen vor
3. Ökotoxikologie	
3.1 Umweltvorkommen	Es liegen keine Untersuchungen vor
3.2 Abbaubarkeit	mittel
3.3 Akkumulation	Akkumulation in Nahrungsnetzen nicht nachgewiesen
3.4 Sonstiges	Algtoxizität relativ hoch
4. Datenlage	Ungenügend
5. Fazit	Aufgrund der Datenlage keine Empfehlung möglich

dukt und Produktvorstufen im Umfeld der Anlagen (Luft, Wasser und Sediment) sollte erfolgen. Das gleiche gilt auch für die Verarbeitungsbetriebe.

7.3 Toxikologie

Da keine Belastungsdaten für Umweltmedien vorliegen, ist eine toxikologische Bewertung substanzlos. Es können lediglich die im Tierexperiment gewonnenen Erfahrungen mit Pyrovatex CP interpretiert werden.

Über die Toxikokinetik des Stoffes existieren keine Angaben. Hinsichtlich toxischer Wirkungen liegen Hinweise auf Haut- und Schleimhautreizungen vor. Zu beanstanden ist, dass die Kanzerogenität im Langzeitversuch nicht untersucht wurde. Im Ames-Test wurden keine Effekte gesehen.

Erwartungsgemäß gibt es Hautschäden durch N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid, wofür letztendlich die Freisetzung von Formaldehyd verantwortlich sein dürfte. Folgerichtig wurden mit Speichel und Schweiß Pyrovatex CP-haltige Textilien extrahiert und die Extrakte an Augen und Haut von Versuchstieren getestet. Es wird von leichten Reizungen am Auge bei hohen Dosen berichtet. Eine sensibilisierende Wirkung auf die Haut des Meerschweinchens hängt ganz wesentlich von der dem Flammschutzmittel zugefügten Menge des Formaldehydfängers ab. Für den Menschen wird eine sensibilisierende Wirkung auf die Haut nicht ausgeschlossen.

Hinsichtlich der Herleitung tolerabler täglicher Dosen existiert ein NOEL-Wert (1000 mg/kg KG Ratte und Tag), der keine Angaben zu den toxikodynamischen Endpunkten enthält, so dass eine Herleitung eines TDA-Wertes unseriös ist. Zur

toxikologischen Risikoabschätzung müssen belastbare Untersuchungen zum NOEL und zur Kanzerogenität im Langzeit-Test vorgelegt werden.

7.4 Ökotoxikologie

Aufgrund des physikochemischen Verhaltens (Oktanol/Wasser-Koeffizient und Wasserlöslichkeit) sind keine Akkumulationen und chronischen Effekte zu befürchten. Lediglich in Flüssen in der Nähe der Herstellungs- und Verarbeitungsbetriebe sind Schäden an den Wasserorganismen nicht auszuschließen, zumal der NOEL-Wert für Algen mit 22 mg N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid/l niedrig ist.

7.5 Brandfall

Im Brandfall ist bei Gegenwart von Baumwolle, die mit Pyrovatex CP behandelt wurde, mit der Freisetzung von Blausäure, nitrosen Gasen, Phosphoroxiden und Kohlenmonoxid zu rechnen. Inwieweit diesen toxischen Gasen, die aus der Zersetzung von Pyrovatex stammen, mengenmäßig eine Bedeutung zukommt, hängt von den jeweiligen Brandsituationen ab.

7.6 Nachgebrauchsphase

Hierzu liegen keine Angaben vor. Dennoch muß davon ausgegangen werden, dass auf der Deponie eine Zersetzung des Produkts stattfindet, wobei Abbauprodukte ausgasen oder aber ins Grundwasser gelangen können. Auch das Produkt selbst kann durch Wasser ausgelaugt werden und in das Grundwasser gelangen.

Zur Verbrennung in Müllverbrennungsanlagen liegen keine Untersuchungen vor.

7.7 Stoffregulierungen

Die Gefahrstoff-VO sieht Vorsichtsmaßnahmen hinsichtlich der Hautsensibilisierung (R 43) vor. R 40 weist auf mögliche irreversible Schäden hin. Die S-Sätze 23, 24 und 37 weisen auf allergische Effekte durch N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid hin. Die Substanz muß gekennzeichnet werden mit Xi, um auf reizende Effekte hinzuweisen. Die Substanz wird in die Wassergefährdungsklasse 1 eingeordnet (schwach wassergefährdende Effekte).

7.8 Schlußfolgerungen

Pyrovatex CP neu ist ein halogenfreier Phosphonpropionsäureamiddimethylester, der am Stickstoff mit einer Hydroxymethylengruppe substituiert ist. Eingesetzt wird Pyrovatex CP neu zum Flammschutz von Baumwolle.

Aus der Strukturformel läßt sich ableiten, dass Pyrovatex CP neu, bevorzugt im alkalischen Milieu, Formaldehyd abspaltet und in saurer Umgebung in Methanol und

Phosphorsäuren zerfällt. Pyrovatex CP neu reichert sich aufgrund seines negativen Octanol/Wasserkoeffizienten nicht in den Nahrungsketten an.

Wegen der leichten Abspaltung von Formaldehyd wird dem Produkt Ethylenharnstoff als Formaldehydfänger zugesetzt.

Es liegen keine Angaben zum Vorkommen von Pyrovatex CP neu in Umweltproben vor.

Die Toxikokinetik des Stoffes ist unbekannt. Als toxische Wirkungen werden Haut- und Schleimhautreizungen beschrieben, wobei Dosis/Wirkungsangaben fehlen. Versuche zur Kanzerogenität wurden nicht durchgeführt. Es liegen nur Baumwoll-Extraktionsversuche mit Schweiß und Speichel vor, es fehlen jedoch gezielte Untersuchungen zum Transfer des Flammschutzmittels über die Haut in den Organismus.

Im Brandfall entstehen aus Pyrovatex CP neu u.a. Blausäure und nitrose Gase. Über das Deponieverhalten und die Beeinflussung der Rauchgase in Müllverbrennungsanlagen liegen keine Angaben vor.

Insgesamt gesehen handelt es sich bei dem Flammschutzmittel Pyrovatex CP neu um ein zu wenig untersuchtes Produkt. Es wird lediglich über Haut- und Schleimhautreizungen berichtet, deren Ursachen in der Abspaltung von Formaldehyd und Phosphorsäuren liegt.

Es bestehen erhebliche Wissenslücken hinsichtlich der Toxizität des Pyrovatex CP neu und seines Transfers von der Kleidung in den menschlichen Organismus.

8. Roter Phosphor¹⁰

8.1 Stoffeigenschaften

Roter Phosphor (RP) ist neben dem weißen Phosphor eine stabile Modifikationsform des Elementes Phosphor, der im Periodensystem in der fünften Hauptgruppe steht und die Ordnungszahl 15 hat. Sein Atomgewicht beträgt 31 Dalton. Roter Phosphor wird ab 400°C flüchtig. Die Struktur von rotem Phosphor ist amorph.

Der mikroverkapselte (z.B. mit Phenol-Formaldehyd-Harzen) oder in ein thermoplastisches Polymer eingebundene rote Phosphor wird im wesentlichen für Kondensationspolymere als Flammenschutzmittel eingesetzt. Verunreinigt ist das technische Produkt im wesentlichen mit an der Luft selbstentzündlichem weißem Phosphor (bis zu 200 mg/kg roter Phosphor).

Für eine ökotoxikologische Beurteilung ist von Interesse, dass der rote Phosphor im Wasser sehr schwer löslich ist; langsam an der Oberfläche mit Wasser reagiert, wobei unter Disproportionierung Phosphin (Phosphor in der Oxidationsstufe -3) und hypophosphorige Säure (Phosphor in der Oxidationsstufe +1) entstehen. Die hypophosphorige Säure kann weiter oxidiert werden in phosphorige (III+) und Phosphorsäure (V+). Im alkalischen Milieu wird die Reaktion beschleunigt. Auch an der Luft erfolgt die gleiche Reaktion zu Phosphin- und Phosphorsäuren.

8.2 Umweltbelastungen

Über Belastungen von Innen- und Außenluft, Boden (über Klärschlamm), Wasser und Sediment infolge der Anwendung von rotem Phosphor als Flammenschutzmittel liegen in der Literatur keine Angaben vor. Wenn überhaupt, sind geringfügige Phosphoranreicherungen im Hausstaub möglich, wenn von Kunststoffen verkapselter Phosphor abgerieben wird. Messungen hierzu existieren nicht. Risiken einer Phosphorkontamination der Umwelt infolge des Einsatzes von RP als Flammenschutzmittel sind sehr unwahrscheinlich. Vom inertisierten - mikroverkapselten - RP gehen keine Umweltprobleme aus.

Es wird die Möglichkeit diskutiert, dass an Kunststoffschnittflächen aus rotem Phosphor bei Luft- und Wasserzutritt Phosphin entsteht, das inhalativ aufgenommen sehr toxisch ist. Auf Grund der geringen Freisetzung von elementarem Phosphor aus Kunststoffen in Innenräumen kann eine toxikologisch bedenkliche Bildung von Phosphin jedoch ausgeschlossen werden.

8.3 Toxikologie

Die orale Aufnahme von freiem, rotem Phosphor ist wegen dessen Zersetzbarkeit in der Umwelt (s. oben) unwahrscheinlich. Ob es bei oraler Aufnahme mikroverkapselten RP zur Resorption kommt, ist bisher nicht untersucht worden.

¹⁰ Siehe Stoffprofil Roter Phosphor, Bd. III, S. 174-187

Übersicht V/8: Roter Phosphor (RP), CAS-Nr: 7723-14-0 [additiv]	
1. Physikochemische Daten	
1.1 Dampfdruck	< 10 Pa (20°C): niedrig
1.2 Log _{KOW}	Ökosystemare Anreicherungen sind nicht zu erwarten
1.3 Wasserlöslichkeit	Unlöslich in Wasser
2. Humantoxikologie	
2.1 Toxikokinetik	Es liegen keine Untersuchungen zu Resorption und Metabolismus vor
2.2 Akute Toxizität	<u>Inhalativ:</u> LD ₅₀ (Ratte) 4.3 mg/l Akute Toxizität gering, da Metabolismus rasch Haut- und Schleimhautreizung (wegen Säurebildung)
2.3 Langzeittoxizität (Organe)	Es liegen keine Untersuchungen vor
2.3 Teratogenität	Schwache Hinweise
2.4 Mutagenität	Es liegen keine Untersuchungen vor
2.5 Kanzerogenität	Es liegen keine Untersuchungen vor
3. Ökotoxikologie	
3.1 Umweltvorkommen	Es liegen keine Untersuchungen vor
3.2 Abbaubarkeit	RP ist in Kläranlagen durch Adsorption an den Klärschlamm eliminierbar
3.3 Akkumulation	
3.4 Sonstiges	Freisetzung von Phosphoroxiden und Phosphorsäuren im Brandfall
4. Datenlage	Ausreichend
5. Fazit	Verwendung unproblematisch

Ebensowenig ist bekannt, wie groß die in ungünstigstem Fall aufgenommenen RP-Mengen sein können. Während die gesundheitlichen Risiken durch orale Aufnahme RP-belasteter Kunststoffstäube gering sein dürften, ist bei Haut- und Schleimhautkontakt von reizenden Effekten wegen der gebildeten Säuren auszugehen. Betroffen sind bei unmittelbarem Kontakt mit RP vor allem das Auge und die Atemwege. Je nach Einwirkzeit und Dosis können leichte Reizungen bis hin zu Gewebeerstörungen eintreten. Die LD₅₀ für Phosphor kann für eine toxikologische Bewertung nicht herangezogen werden, da aufgrund der hohen chemischen Reaktivität von Phosphor rasch dessen Folgeprodukte Phosphin und Phosphorsäuren gebildet werden.

8.4 Ökotoxikologie

Es ist nicht zu erwarten, dass von dem in Kunststoff eingesetzten Flammschutzmittel RP ökosystemare Anreicherungen und Effekte ausgehen, da die Reaktionen zu Phosphin und Phosphorsäuren rasch ablaufen.

8.5 Brandfall

Im Brandfall entstehen aus RP je nach Sauerstoffgehalt Phosphorsäuren und Polyphosphorsäuren mit unterschiedlichen Oxidationsstufen des Phosphors und unterschiedlichem Polymerisationsgrad. Diese Säuren verbleiben überwiegend in der Asche. Bei hoher Sauerstoffzufuhr entstehen flüchtige Phosphoroxide, deren Vorkommen in Brandgasen zu Haut- und Schleimhautreizungen der unmittelbar Betroffenen führen kann. Unter Sauerstoffmangel wird auch weißer Phosphor gebildet, der an der Luft selbstentzündlich ist.

Bei der Verbrennung RP-haltiger Kunststoffe in der Müllverbrennungsanlage entstehen polymere Phosphorsäuren, die in der Schlacke verbleiben, sowie Phosphoroxide in Rauchgas. Durch übliche Rauchgasreinigungen können diese Gase zurückgehalten werden.

8.6 Recycling

Die Angaben der Hersteller zum Recycling sind unbefriedigend.

8.7 Stoffregulierungen

Reiner Roter Phosphor gilt als gefährlich für Wasserorganismen und wurde deshalb in N und R 50 eingestuft. Eine Umstufung der Handelsprodukte (Zubereitungen mit Rotem Phosphor) in R 52 (schädlich für Wasserorganismen) wurde vom Hersteller beantragt. Wegen seiner Entzündlichkeit an der Luft und Explosionsfähigkeit mit Luftsauerstoff gelten R 11 und R 16. Wegen der Risiken der Phosphinbildung darf RP nicht in geschlossenen Gefäßen verwahrt werden (S 7).

8.8. Schlußfolgerungen

Der in Kondensationspolymeren eingesetzte RP oder in mikroverkapselter Form für thermoplastische Polymere verwendete RP kann nur an den Kunststoffschnittflächen in die Umwelt freigesetzt werden. An der Oberfläche reagiert der Phosphor mit Wasser zu Phosphin und hypophosphoriger Säure. Danach erfolgt eine Oxydation an der Luft zu Phosphoroxiden bzw. Phosphorsäuren. Das Vorkommen von Phosphorverbindungen in Umweltproben aufgrund der Anwendung des RP als Flamschutzmittel ist nicht abgrenzbar von dem natürlichen Vorkommen der Phosphorverbindungen. Gesundheitliche Risiken durch Freisetzung von toxischem Phosphin an Kunststoffschnittflächen können aufgrund geringer Dosen vernachlässigt werden.

Obgleich die Resorption des mikroverkapselten RP nicht untersucht wurde, ist von einer zu vernachlässigenden geringen Resorption auszugehen; Organeffekte sind nicht zu erwarten. Lediglich der Kontakt des RP mit Haut und Schleimhäuten kann aufgrund der Bildung von Säuren an feuchten Organen zu Reizungen führen.

Negative Effekte auf aquatische Systeme sind nicht zu befürchten, da die Konzentrationen der freigesetzten Phosphorverbindungen gering sind im Vergleich zu dem natürlichen Vorkommen.

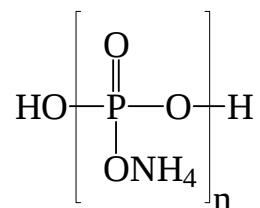
Nicht zu vernachlässigen sind allerdings die im Brandfall freigesetzten Phosphoroxide und Säuren, die bei unmittelbar Betroffenen zu Haut- und Schleimhautreizungen führen können.

Trotz der als günstig zu bewertenden Eigenschaften des als Flamschutzmittel eingesetzten RP bleiben ungeklärte Fragen nach dem Recycling RP-haltiger Kunststoffe.

9. Ammoniumpolyphosphat (APP)¹¹

9.1 Stoffeigenschaften

Ammoniumpolyphosphat ist ein kristallines, anorganisches Salz, das bei ca. 275°C schmilzt und sich unter Ammoniak-Freisetzung ab ca. 300°C zersetzt. Bei einem Polymerisationsgrad von etwa $n = 1.000$ ergibt sich ein Molekulargewicht von ca. 100.000 Dalton. Seine CAS-Nr. ist 68333-79-9. Es hat die Strukturformel



$$n > 1.000,$$

woraus sich die Summenformel $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ ergibt.

Das z.Zt. hauptsächlich für Polyurethan und Intumeszenzbeschichtungen verwendete Flammschutzmittel wird z.T. in wässriger Lösung, versetzt mit einigen % Harnstoff, eingesetzt.

Hinsichtlich seiner toxikologischen und ökotoxikologischen Beurteilung ist herauszustellen, dass der Dampfdruck des Ammoniumpolyphosphats (Feststoff) bei Raumtemperatur extrem niedrig ist. Bei höheren Temperaturen spielt eher eine Zersetzung unter Freisetzung von Ammoniak eine Rolle (s. oben). Ein Octanol/Wasser-Koeffizient wird nicht bestimmt. Die Wasserlöslichkeit liegt bei etwa 10 g/l Wasser.

9.2 Umweltbelastungen

Umweltbelastungen durch Ammoniumpolyphosphat sind für das aquatische System (Wasser und Sediment) allenfalls in unmittelbarer Umgehung von Produktions- und Verarbeitungsstätten denkbar. Durch APP als Flammschutzmittel verursachte Belastungen des Grundwassers unter Deponien werden bei den hohen Hintergrundbelastungen gegenüber Phosphat nicht erkennbar sein. Wegen seiner physikochemischen Eigenschaften sind keine Außenluftkontaminationen durch APP zu erwarten. Ob es in Hausstäuben angereichert wird, wenn APP-haltige Produkte im Hause verwendet werden, ist nicht bekannt. In Nahrungsnetzen wird es keine Anreicherungen geben.

¹¹ Siehe Stoffprofil Ammoniumpolyphosphat, Bd. III, S. 188-198

Übersicht V/9: Ammoniumpolyphosphat (APP), CAS-Nr. 68333-79-9 [additiv]	
1. Physikochemische Daten	
1.1 Dampfdruck	< 100 Pa (20°C): niedrig
1.2 Log _{KOW}	Nicht angebbbar
1.3 Wasserlöslichkeit	10 g/l:sehr gut
2. Humantoxikologie	
2.1 Toxikokinetik	Es liegen keine Untersuchungen vor
2.2 Akute Toxizität	Keine toxischen Effekte zu erwarten. Schleimhautreizungen möglich.
2.3 Langzeittoxizität (Organe)	Es liegen keine Untersuchungen vor
2.3 Teratogenität	Es liegen keine Untersuchungen vor
2.4 Mutagenität	Keine Hinweise auf Mutagenität
2.5 Kanzerogenität	Es liegen keine Untersuchungen vor
3. Ökotoxikologie	
3.1 Umweltvorkommen	Es liegen keine Untersuchungen vor
3.2 Abbaubarkeit	Abbau in Böden und Klärschlamm erfolgt rasch
3.3 Akkumulation	Akkumulation in Nahrungsnetzen nicht nachgewiesen
3.4 Sonstiges	Im Brandfall entstehen Stickoxide und Ammoniak
4. Datenlage	Ausreichend
5. Fazit	Verwendung unproblematisch

9.3 Toxikologie

Obgleich keine Angaben zur Resorption von APP nach oraler Aufnahme vorliegen, ist aufgrund von Erfahrungen mit vergleichbaren Verbindungen von einer hohen Resorptionsrate auszugehen. Metabolisiert wird APP zu Ammonium und Phosphat, die mit solchen Konzentrationen in den allgemeinen Stickstoff- und Phosphat-Kreislauf eingehen, die in Hinblick auf die Hintergrundbelastung unbedeutend sind. Weder erhebliche Belastungen des Organismus noch toxische Effekte sind zu befürchten, wenn APP als additives Flammenschutzmittel in Kunststoff eingesetzt wird. Es sind lediglich reizende Effekte an der Haut und den Schleimhäuten zu erwarten, wenn APP als Feststoff oder wäßrige Lösung Kontakt mit der Haut hat, da im wäßrigen Medium eine Hydrolyse in Säure und Ammoniumsalze stattfindet. Angaben über Dosis-Wirkungsbeziehungen gibt es in der Literatur nicht. Aus den Angaben der LD₅₀ (> 2000 mg/kg) können keine Rückschlüsse auf die chronische Toxizität gezogen werden.

9.4 Ökotoxikologie

Von den in Polyurethan eingesetzten APP-Mengen sind – dies gilt nicht für die Umgebung von Herstellungs- und Verarbeitungsbetrieben - keine meßbaren Belastungen der Ökosysteme zu befürchten. Der Abbau in Böden und Klärschlamm erfolgt rasch zu Ammonium und Phosphat.

Obgleich keine genauen Angaben zur Mengenrelevanz vorliegen, muß aus Gründen der Vollständigkeit auf das Problem der Gwässereutrophierung hingewiesen werden.

9.5 Brandfall

Sowohl im Brandfall als auch bei der Müllverbrennung entstehen, je nach Verbrennungsbedingungen, aus APP-haltigen Kunststoffen Stickoxide und

Ammoniak in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen sowie Phosphoroxide. Gesundheitliche Effekte sind durch diese aggressiven Gase im Brandfall nicht auszuschließen.

9.6 Recycling

APP wirkt sich nach Herstellerangaben nicht hinderlich auf das Recycling von PUR aus.

9.7 Stoffregulierungen

Ammoniumpolyphosphat ist nach der Gefahrstoffverordnung nicht kennzeichnungspflichtig. Allerdings wird es von den Herstellern selbst in die Wassergefährdungsklasse 1 eingeordnet, da bei massiven Belastungen Gewässereutrophierungen nicht auszuschließen sind.

9.8 Schlußfolgerungen

Ammoniumpolyphosphat (APP) wird überwiegend für Polyurethan und Intumeszenzbeschichtungen als additives Flammschutzmittel eingesetzt. Eine Freisetzung in die Umgebung wird dadurch möglich. Von den geringen zu erwartenden Emissionen gehen jedoch (abgesehen von Fertigungs- und Verarbeitungsanlagen) keine bedenklichen Zusatzbelastungen für Gewässer, für das Grundwasser und Hausstäube aus. Hinsichtlich toxischer Wirkungen sind keine schädlichen Effekte bekannt. Es wird lediglich über Haut- und Schleimhautreizungen bei unmittelbarem Hautkontakt berichtet, da an feuchten Organflächen durch Hydrolyse Phosphorsäuren entstehen.

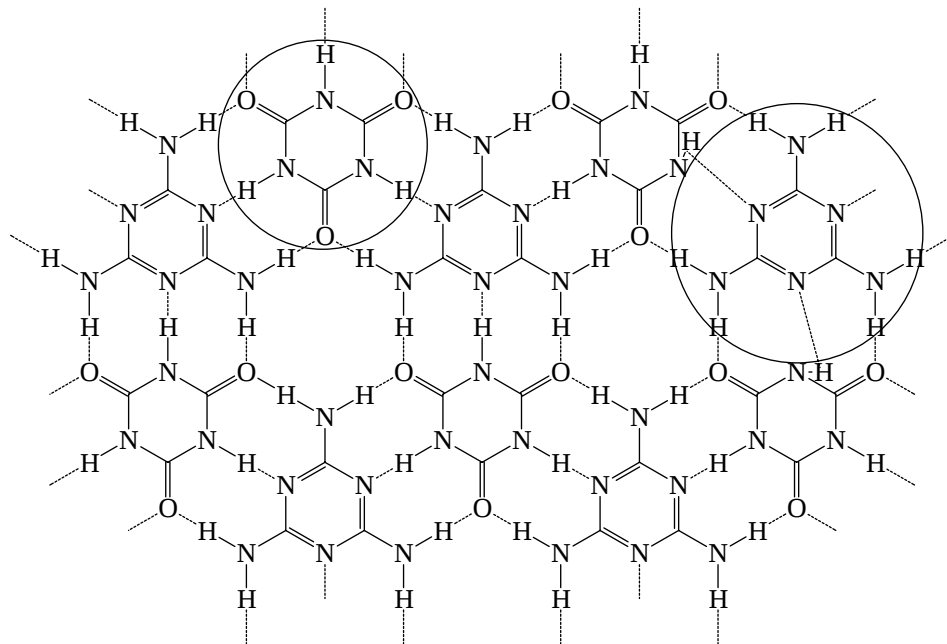
Im Brandfall entstehen u.a. Stickoxide und Ammoniak. Günstig ist das Verhalten von APP beim Recycling.

Insgesamt gesehen handelt es sich bei APP aus toxikologischer Sicht um ein unproblematisches Flammschutzmittel.

10. Melamincyanurat (MC)¹²

10.1 Stoffeigenschaften

Melamincyanurat (CAS-Nr. 37640-57-6) ist eine kristalline, farblose Substanz. Das Molekulargewicht beträgt 255,2 Dalton. Der offizielle Name ist 1,3,5-triazine-2,4,6-(1H, 3H, 5H) trione/1,3,5-triazine-2,4,6-triamin (1:1), woraus sich die Summenformel $C_6 H_9 N_9 O_3$ ergibt.



Das im wesentlichen für Polyamide verwendete MC hat eine Reinheit von > 99%. Verunreinigt ist das technische Produkt bis zu 0,5% mit Melamin und mit maximal 0,2% Isocyanursäure. Ab 350°C zersetzt sich MC in Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Ammoniak, Stickoxide und in geringen Mengen zu Blausäure und Isocyanaten. Eine Anreicherung von MC in Octanol im Vergleich zum Wasser findet nicht statt, so dass eine Bioakkumulation in den Nahrungsnetzen nicht zu befürchten ist. Die Löslichkeit in Wasser ist gut: Sie liegt bei etwa 2,8 g/l (25°C).

10.2 Umweltbelastungen

Die Belastungen am Arbeitsplatz mit staubgebundenem MC sind bekannt. Belastungen der Umwelt, sowohl in der Nähe von MC-Produktionsstätten wie auch in der allgemeinen Umgebung, sind jedoch nicht bekannt. Belastungen des Grundwassers unter Deponien sind wegen der Wasserlöslichkeit des MC nicht auszuschließen.

¹² Siehe Stoffprofil Melamincyanurat, Bd. III, S. 199-206

Übersicht V/10: Melamincyanurat (MC), CAS-Nr. 37640-57-6 [additiv]	
1. Physikochemische Daten	
1.1 Dampfdruck	Nicht angebbbar
1.2 Log _{KOW}	< 0: keine Anreicherung in Nahrungsnetzen zu erwarten
1.3 Wasserlöslichkeit	ca. 2.8 g/l (25°C): sehr gut
2. Humantoxikologie	
2.1 Toxikokinetik	Es liegen keine Untersuchungen vor
2.2 Akute Toxizität	Hohe LD ₅₀ und LC ₅₀ -Werte, jedoch aufgrund mangelnder Datenlage keine Aussage möglich
2.3 Langzeittoxizität (Organe)	s.o.
2.3 Teratogenität	Es liegen keine Untersuchungen vor
2.4 Mutagenität	Keine Hinweise auf Mutagenität
2.5 Kanzerogenität	Widersprüchliche Angaben
3. Ökotoxikologie	
3.1 Umweltvorkommen	Es liegen keine Untersuchungen vor
3.2 Abbaubarkeit	Grundsätzlich biologisch abbaubar (keine genauen Daten)
3.3 Akkumulation	Akkumulation in Nahrungsnetzen nicht nachgewiesen
3.4 Sonstiges	Entstehung von HCN im Brandfall
4. Datenlage	Unbefriedigend
5. Fazit	Aufgrund der Datenlage keine Empfehlung möglich

10.3 Toxikologie

Zur Toxizität des MC können keine Angaben gemacht werden, da sowohl zur Toxikokinetik wie auch zu Dosiswirkungsbeziehungen keine verwertbaren Daten in der Literatur und von den Herstellerfirmen verfügbar sind. Allein auf Basis der hohen LD₅₀ (>2000 mg/kg) und LC₅₀ (>100 mg/l) ist eine Einstufung in "wenig toxisch" nicht zulässig. Ein Mutagenitätstest wurde mit negativem Ergebnis durchgeführt. Die Angaben zur Kanzerogenität sind widersprüchlich. Als Wirkungen werden lediglich Hautreizungen, Augenreizungen und Atembeschwerden bei inhalativer Aufnahme genannt. Aufgrund eines Unfalls wird angegeben, dass eine oral aufgenommene Dosis von ca. 10g zu Unterleibsbeschwerden geführt hat. Eine fundierte toxikologische Beurteilung ist nur möglich, wenn für chronische Belastungen Dosiswirkungsbeziehungen vorliegen.

10.4 Ökotoxikologie

Es wird zwar berichtet, dass MC grundsätzlich biologisch abbaubar ist, allerdings fehlen Hinweise auf Abbauprodukte und Halbwertszeiten. Zu Effekten auf Mikroorganismen, Tiere und Pflanzen liegen keine Angaben vor.

10.5 Brandfall

Im Brandfall entstehen bei Temperaturen über 350° Ammoniak, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickoxide, Blausäure und Isocyanate. Da die bei Bränden aus MC gebildete Blausäure und Isocyanate in nicht unerheblichen Mengen anfallen, ist der Einsatz von MC als Flammschutzmittel in Innenräumen problematisch.

10.6 Stoffregulierungen

Hierzu liegen uns keine Informationen vor.

10.7 Schlußfolgerungen

Das vor allem für Polyamide eingesetzte MC ist ein polymeres Produkt aus Triamin und Triazin. Es hat eine gute Wasserlöslichkeit und neigt nicht zur Akkumulation in den Nahrungsketten. Über das Vorkommen von MC in den Umgebungsmedien Luft, Boden und Wasser liegen keine Befunde vor.

Die Toxikologie des MC ist nicht untersucht. Eine Beurteilung allein aufgrund der Einstufung durch den Hersteller in "wenig toxisch" und dem Hinweis auf schwach schleimhautreizende Wirkungen ist unmöglich.

Zur Ökotoxikologie existiert lediglich die Aussage, dass MC "grundsätzlich biologisch abbaubar" ist.

Im Brandfall entstehen Ammoniak, Kohlenmonoxid, Stickoxide, Blausäure und Isocyanate. Wegen der zwei zuletzt genannten Brandgase ist bei Vorkommen von MC in Innenräumen im Fall von Zimmerbränden mit sehr toxischen Brandgasen zu rechnen.

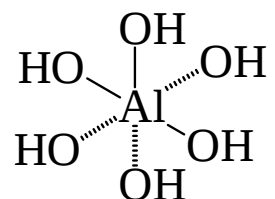
Ein Ausbluten von MC auf Deponien kann nicht ausgeschlossen werden.

Eine toxikologische Bewertung von MC aufgrund der vorliegenden Daten ist zur Zeit nicht möglich.

11. Aluminiumtrihydroxid (ATH)¹³

11.1 Stoffeigenschaften

Das Molekulargewicht der kristallinen Verbindung Aluminiumtrihydroxid (ATH) beträgt 78 Dalton und gilt für die Summenformel $\text{Al}(\text{OH})_3$. Die Struktur von kristallinem ATH läßt sich als monokline Elementarzelle mit oktaedrischer Umgebung eines Al-Atoms durch sechs OH-Gruppen beschreiben, wobei jede OH-Gruppe gleichzeitig zwei Al-Atomen angehört:



Die Verbindung ist nicht unzersetzt schmelzbar: als anorganische Verbindung ist ATH nicht brennbar. Beim Erhitzen auf Temperaturen $> 200^\circ\text{C}$ erfolgt Wasserabspaltung unter Bildung von hydratisierten Aluminiumoxiden.

ATH ist in neutralem Wasser mit ca. 1,5 mg/l schwer löslich. In Säuren und Basen ist Aluminiumtrihydroxid unter Bildung komplexer Ionen besser löslich. Als Flammschutzmittel kommt kristallines, besonders schwer lösliches $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ zum Einsatz, das durch Fällung aus Natriumaluminat-Lösungen gewonnen wird. In den Handel kommt ATH in unterschiedlichen Partikelgrößen (1 μm bis $>5 \mu\text{m}$ [gemahlene ATH-Typen]), wobei die Partikel oft mit Carboxyl- oder Aminoverbindungen (0,1-2% Gewichtsanteil am Flammschutzmittel) überzogen sind.

11.2 Umweltbelastungen

Wegen des ubiquitären Vorkommens von Aluminiumoxidhydraten in Boden, Pflanzen und Luft macht es wenig Sinn, die aus dem Einsatz von Flammschutzmitteln resultierenden Umweltbelastungen zu bestimmen. Hinzu kommt, dass die Analytik geringer Aluminiummengen durch allgegenwärtiges Aluminium sehr störanfällig ist.

11.3 Toxikologie

Die von dem Einsatz in Flammschutzmitteln ausgehenden Belastungen des Menschen (oral, dermal und inhalativ) dürften in einem Bereich liegen, der toxikologisch nicht relevant ist. Allenfalls die inhalative Aufnahme muß hinsichtlich möglicher kanzerogener Effekte kleiner Partikel, die Aluminium enthalten, geprüft werden.

¹³ Siehe Stoffprofil Aluminiumtrihydroxid, Bd. III, S. 207-230

Übersicht V/11: Aluminiumtrihydroxid (ATH), CAS-Nr. 21645-51-2 [additiv]	
1. Physikochemische Daten	
1.1 Dampfdruck	Bei 20°C nicht meßbar
1.2 Log _{KOW}	
1.3 Wasserlöslichkeit	Gering
2. Humantoxikologie	
2.1 Toxikokinetik	Es liegen keine Untersuchungen vor
2.2 Akute Toxizität	Zielorgane sind Nervensystem und Immunsystem (hohe Dosen)
2.3 Langzeittoxizität (Organe)	Insgesamt toxikologisch nicht relevant
2.3 Teratogenität	Teratogene Effekte nur in Kombination mit Aluminiumlactat oder Milchsäure
2.4 Mutagenität	Mitogen, zytotoxisch
2.5 Kanzerogenität	Keine Hinweise auf Kanzerogenität
3. Ökotoxikologie	
3.1 Umweltvorkommen	Kaum abzuheben von geogenem Gehalt
3.2 Abbaubarkeit	Es liegen keine Untersuchungen vor
3.3 Akkumulation	Akkumulation in Nahrungsnetzen nicht nachgewiesen
3.4 Sonstiges	
4. Datenlage	Ausreichend
5. Fazit	Verwendung unproblematisch

Dennoch sollen - soweit bekannt - Toxikokinetik und Effekte hoher Aluminiumdosen kurz vorgestellt werden. Die orale Resorption von ATH hängt wesentlich von der Gegenwart komplexbildender organischer Säuren (z.B. Zitronensäure) ab. ATH reichert sich im Gehirn von Ratten an. Die Halbwertszeit des resorbierten Aluminiums ist nicht bekannt. Hohe Dosen von ATH bewirken Störungen am Nervensystem und Immunsystem (200 mg/kg KG und Tag). Außerdem wird bei Föten eine verminderte Körpergewichtszunahme beobachtet, wenn die Muttertiere über das Futter belastet werden.

11.4 Ökotoxikologie

Bei Belastungen des Wassers mit mehr als 1,5 mg Aluminium (gebunden als Hydroxid)/litr können erste Verhaltensstörungen, wie z.B. Verminderung der Fortbewegungsaktivität von Wasserlebewesen beobachtet werden. Es liegen ebenfalls Erkenntnisse zu Wirkungen auf Pflanzen vor. So wird z.B. eine Anreicherung von Aluminium bei sinkendem pH-Wert des Bodens (saurer Regen) an den Wurzeln als ein Faktor für das Waldsterben diskutiert.

11.5 Brandfall

Hier ist von besonderem Interesse, ob im Brandfall oder unter anderen thermischen Einflüssen kanzerogen wirkende Aluminiumpartikel entstehen können. Dies ist nicht der Fall, da in Abhängigkeit von der Temperatur die hexagonalen Plättchen des ATH erhalten bleiben (bis 600°C). Es bilden sich laut Herstelleraussage keine nadelförmigen Aluminiumtrioxide, da durch Sinterung der Plättchenkanten größere flächige Strukturen bzw. kugelige Teilchen entstehen.

11.6 Recycling

ATH behindert das Recycling grundsätzlich nicht. Angaben über eventuell damit einhergehende Gesundheits- und Umweltbelastungen liegen jedoch nicht vor.

11.7 Stoffregulierungen

Nach den EU-Richtlinien und der Gefahrstoffverordnung ist ATH nicht kennzeichnungspflichtig. Der Grenzwert für Aluminium im Trinkwasser beträgt 0,2 mg Aluminium/l. Der BAT-Wert für Aluminium im Urin ist mit 200 µg Aluminium/l angegeben. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) liegt bei 1,5 mg/m³ für Aluminium. In Form von Faserstäuben werden Aluminiumverbindungen als krebserzeugend in der Kategorie II eingestuft. R- und S-Sätze sind für ATH nicht festgelegt.

11.8 Schlußfolgerungen

ATH wird als mineralisches Flammschutzmittel direkt oder mit Kunststoffüberzug bei einer großen Palette von duro- und thermoplastischen Kunststoffen, Latices u.ä. eingesetzt. Trotz großer Einsatzmengen sind die von der Verwendung als Flammschutzmittel ausgehenden Umwelteinträge im normalen Gebrauchsfall - das gilt nicht für die Umgebung von Fertigungs- und Anlagenanlagen - so gering, dass es zu keinen meßbaren Erhöhungen des geogenen Aluminiumgehaltes in der Umwelt kommt. Doch selbst eine geringe Freisetzung von ATH aus Kunststoffen - Entstehung von Stäuben infolge von Abrieb bzw. Ausblutung auf Deponien - ist aus toxikologischer Sicht ohne besondere Risiken für Mensch und Umwelt.

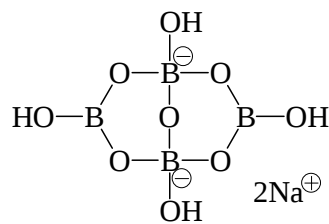
Im Brandfall entstehen keine toxischen Partikel. Ein Recycling ATH-haltiger Kunststoffe ist grundsätzlich möglich.

Aus toxikologischer und ökotoxikologischer Sicht bestehen keine Bedenken hinsichtlich der Anwendung von ATH als Flammschutzmittel.

12. Natriumborat-decahydrat (Borax)¹⁴

12.1 Stoffeigenschaften

Natriumborat-decahydrat ist ein kristallines Salz, das ab 62° C unter Wasserabgabe zusammenschmilzt. Das Molekulargewicht liegt bei 381 Dalton. Registriert ist Natriumborat-decahydrat im CAS unter 1303-96-4. Der Summenformel von $\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ entspricht folgende Strukturformel:



Das zu ca. 1 Prozent der industriellen Herstellung als Flammenschutzmittel vor allem für Dämmstoffe auf Zellulosebasis eingesetzte Natriumborat-decahydrat ist mit 99% sehr rein. Die Bestimmung eines Wasser/Octanol-Koeffizienten zur Abschätzung einer möglichen Nahrungskettenanreicherung macht wenig Sinn, da Natriumborat-decahydrat sehr schwer in organischen Lösemitteln, aber sehr gut in Wasser löslich ist (ungefähr 5% in Wasser bei 20° C). Durch die Einwirkung von Säuren oder Basen entstehen Borhydroxy-oxo-Verbindungen unterschiedlicher Bor/Sauerstoffverhältnisse.

12.2 Umweltbelastungen

Meßbare Erhöhungen des geogen bedingten Umweltvorkommens von Bor infolge Freisetzungen aus Flammenschutzmitteln sind - dies gilt nicht für die Umgebung von Produktionsstätten und Deponien - unwahrscheinlich.

In der Außenluft sind in Deutschland durchschnittlich 16 ng Bor/m³ nachgewiesen worden. In Wasser können bis zu 44 mg Borax/l Meerwasser vorkommen. Im Trinkwasser sind in Deutschland Werte von 10 bis 210 µg/l nachgewiesen worden. Im Boden liegen die Konzentrationen zwischen 88 und 177 mg Borax/kg Boden Trockensubstanz.

Hinsichtlich des Borvorkommens in der Innenraumlufte sind uns keine Befunde bekannt. Es wäre wichtig zu wissen, welche Borkonzentrationen in den Wohnungen vorkommen, die mit borhaltigen Isolationsstoffen ausgerüstet sind.

¹⁴ Siehe Stoffprofil Natriumborat-decahydrat, Bd. III, S. 231-259

Übersicht V/12: Natriumborat-decahydrat (Borax), CAS-Nr: 1303-96-4 [additiv]	
1. Physikochemische Daten	
1.1 Dampfdruck	Gering
1.2 Log _{KOW}	Nicht angebbbar
1.3 Wasserlöslichkeit	Sehr gut
2. Humantoxikologie	
2.1 Toxikokinetik	Bei hohen, chronischen Borbelastungen Anreicherung in Knochen, Kopfhaut, Haaren, Fingernägeln und Zähnen
2.2 Akute Toxizität	Oral: LD ₅₀ 2000 bis > 6000 mg/kg KG Inhalativ: LD ₅₀ (Ratte) > 2 mg/l Dermal LD ₅₀ (Kaninchen) > 10000 mg/kg KG Kann Augen, Atmungsorgane und die Haut reizen
2.3 Langzeittoxizität (Organe)	Je nach Tierspezies NOEL-Werte von 7,4 bis 154 mg Borax/kg Körpergewicht und Tag
2.3 Teratogenität	Hinweise auf Teratogenität
2.4 Mutagenität	Widersprüchliche Daten
2.5 Kanzerogenität	Keine Hinweise
3. Ökotoxikologie	
3.1 Umweltvorkommen	Hohe geogene Hintergrundbelastung
3.2 Abbaubarkeit	Es entstehen natürlich vorkommende Borverbindungen
3.3 Akkumulation	Abhebung von geogenen Vorkommen nicht möglich
3.4 Sonstiges	
4. Datenlage	Ausreichend
5. Fazit	Minderung sinnvoll

12.3 Toxikologie

Die Belastung des Organismus gegenüber Bor erfolgt im wesentlichen über die Nahrung, mit der im Mittel in Deutschland 1,6 bis 4,5 mg/Person und Tag aufgenommen werden. Mit einer Halbwertszeit von etwa 21 Stunden wird Bor über den Urin ausgeschieden. Über die inhalative Aufnahme liegen uns keine Angaben vor. Das resorbierte Bor wird gleichmäßig in den weichen Körpergeweben verteilt und in der Regel rasch abgebaut. Bei hohen, chronischen Borbelastungen (z.B. am Arbeitsplatz) kommt es zu Anreicherungen des Bors in Knochen, Kopfhaut, Haaren, Fingernägeln und Zähnen.

Über die Wirkungen des Bors liegen zahlreiche Beobachtungen am Menschen und tierexperimentelle Befunde vor.

Hohe Dosen (2.820 mg Borax/Tag) führen nach wenigen Monaten zu Magenbeschwerden mit der Gefahr von anschließender Magersucht. Die Verwendung von wässrigen Boraxlösungen in Augenwaschflüssigkeiten hat zu der Erfahrung geführt, dass es bei einigen Individuen nach Kontakt mit Borax zu Augenirritationen kommen kann. Unmittelbarer Hautkontakt (z.B. Borax in Reinigungsmitteln) kann zu Hautentzündungen führen. Schleimhautreizungen sind bei Luftkonzentrationen > 21 mg Borax/m³ möglich.

Hinsichtlich der Wirkungen auf das Hormonsystem ist bekannt, dass bereits 3 mg Bor/Tag bei postmenopausalen Frauen zu einem Anstieg der Plasma-Konzentration von Testosteron führen kann. Dieser Befund ist insofern von Bedeutung, da die

Hintergrundbelastung der Bevölkerung mit Bor zwischen 1,6 und 4,5 mg Bor/Tag liegt. Das Nervensystem wird bei täglichen Dosen > 152 mg Borax/kg Körpergewicht geschädigt: Es treten Krämpfe und Erbrechen auf.

Von einem hohen Stellenwert ist die reproduktionstoxische Wirkung von Borax. Die tierexperimentellen Beobachtungen reichen von Atrophie der Hoden (776 mg Borax/kg Körpergewicht und Tag), Beeinträchtigung der Spermatogenese (418 mg Borax/kg Körpergewicht und Tag) bis hin zur Sterilität in der 3. Generation (Ratten erhielten über 2 Jahre 516 mg Borax/kg Körpergewicht und Tag mit dem Futter).

Auch teratogene Effekte wurden durch orale Gaben von Borax im Tierexperiment beobachtet. Trächtige Ratten, denen 25 mg Bor/kg Körpergewicht und Tag in Form von Borsäure verabreicht wurden, gebaren Junge, die ein verändertes Geburtsgewicht und Veränderungen an den Knochen aufwiesen.

Die Befunde zur Mutagenität sind widersprüchlich. Für konzerogene Wirkungen gibt es keine Hinweise.

Als NOEL wird für den Menschen 2,5 mg Bor (entspricht 22 mg Borax)/kg Körpergewicht und Tag diskutiert. In Anbetracht der täglichen Vor-Aufnahme von 1,6-4,5 mg/Person über die Nahrung ist eine zusätzliche Bor-Belastung z.B. über den Einsatz von Flammenschutzmitteln nicht tolerabel. Auf jeden Fall ist zu prüfen, ob der Einsatz von Borax in Isoliermaterialien die tägliche Boraxzufuhr meßbar erhöhen kann.

12.4 Ökotoxikologie

Das ubiquitär vorkommende Bor ist bereits in geringen Dosen im Wasser effektiv: 476 mg Borax/l Wasser sind für Regenbogenforellen nach 32 Tagen für 50% der Fische tödlich.

12.5 Brandfall

Im Brandfall werden Boroxide freigesetzt, die an Partikel gebunden sind.

12.6 Entsorgung/Recycling

Gelangt borhaltiges Material auf die Deponie, wird durch Auswaschung Borax in das Grundwasser freigesetzt.

Über das Recycling borhaltiger Isoliermaterialien liegen uns keine Angaben vor.

12.7 Stoffregulierungen

Borax gilt als gesundheitsschädlich (X_n). Es besteht der Verdacht, dass Borax fruchtschädigend ist (R 63) bzw. die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen kann (R 62). Auch kann Borax Augen, Atmungsorgane und die Haut reizen (R 36/37/39).

12.8 Schlußfolgerungen

Borax gehört zu den mineralischen Flammschutzmitteln und wird vor allem in zellulosehaltigen Isoliermaterialien eingesetzt. (Auf Flammschutzmittelanwendungen entfallen max. 1 Prozent des Gesamtverbrauchs an Borax.)

Hinsichtlich seiner Beurteilung ist wesentlich, dass es kaum flüchtig ist und nicht in den Nahrungsketten akkumuliert. Allerdings sind Freisetzungen aus Flammschutzmittelanwendungen in Böden (Klärschlammaufbringung) und Wasser denkbar. Dies nachzuweisen ist aufgrund des nicht geringen geogenen Vorkommens von Bor in der Regel nicht möglich.

Da die mit der Nahrung täglich aufgenommene Bormenge (1,6-4,5 mg/Person und Tag) bereits im Bereich des NOEL liegt, sollten die zusätzlichen Boraxexpositionen aus Flammschutzmittelanwendungen niedrig sein.

Die Toxikologie des Borax ist gut untersucht: Sehr hohe Dosen bewirken im Tierexperiment Magenbeschwerden, Augenirritationen, Nervenschäden, Beeinträchtigungen der Spermatogenese und Teratogenität. Eine kanzerogene Wirkung wurde nicht beobachtet. Bereits 3 mg Bor pro Person und Tag können bei postmenopausalen Frauen zu einem Anstieg der Plasmakonzentration von Testosteron führen. Diese Dosis liegt nur geringfügig oberhalb der täglichen Aufnahme.

Angesichts der vergleichsweise geringen Einsatzmengen von Borax als Flammschutzmittel ist nicht zu erwarten, dass sich die dadurch bedingte tägliche Boraufnahme wesentlich erhöht.

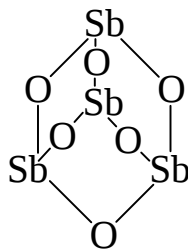
Zusammenfassend wird festgestellt, dass die Anwendung von Borax als Flammschutzmittel akzeptabel ist. Da jedoch die Hintergrundbelastung über die Nahrung bereits so hoch ist, dass die täglich duldbare Aufnahmemenge ausgeschöpft ist, muß gewährleistet sein, dass es durch die Anwendung des Borats als Flammschutzmittel nicht zu einer nennenswerten Zusatzbelastung des Menschen kommt.

13. Antimontrioxid (ATO)¹⁵

13.1 Stoffeigenschaften

Antimontrioxid ist eine farblose, kristalline Verbindung, die sich beim Erhitzen gelb färbt. Die Verbindung schmilzt bei 656°C und siedet unter Normaldruck bei 1556° C. Das Molekulargewicht der unter der CAS-Nr. 1309-64-4 registrierten Verbindung beträgt 291,5 Dalton.

Das ATO hat in der kubischen Erscheinungsform die folgende Struktur:



ATO kubisch

Das für brom- und chlorhaltige Flammenschutzmittel als Synergist eingesetzte pulverige ATO - mit den halogenhaltigen Flammenschutzmitteln bilden sich in der Brandhitze brandhemmende Antimonhalogenide - wird zur Reduktion der Staubbildung entweder mit Weichmachern, Mineralölen oder Wasser zu Pasten vermengt, oder es werden Dispersionen in PVC bzw. PE hergestellt.

Der Dampfdruck von ATO ist bei Raumtemperatur sehr niedrig. Die Löslichkeit in Wasser ist pH-abhängig. Bei pH = 5 sind ca. 20 mg ATO/ltr. Wasser löslich, während es bei pH 9 ca. 30 mg sind. Ein Octanol/Wasser-Koeffizient ist in der Literatur nicht angegeben. Mit Säuren und Basen reagiert Antimontrioxid zu Sb^{3+} -Verbindungen (Säure) bzw. zu Antimonaten $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ (Base).

13.2 Umweltbelastungen

Zum Vorkommen von Antimon in der Außenluft gibt es weltweit Untersuchungen. Die nachgewiesenen Antimonkonzentrationen liegen in einem Bereich von 0,5 pg bis 170 ng Antimon/m³. Eigene Messungen an Schleswig-Holsteinischen Schwebstäuben zeigen Luftbelastungen von 1 - 5,2 ng Antimon/m³. Als wesentliche Belastungsquellen für die in der Luft vorkommenden Antimongehalte gelten thermische Anlagen wie Müllverbrennung, Schmelzhütten, Kohleverbrennung und Zementdrehrohröfen. Der auf den Einsatz von ATO als Flammenschutzmittel zurückzuführende Anteil an der Außenluftbelastung ist unbekannt. Anders ist es am Arbeitsplatz, an dem Antimon im unteren Mikrogrammbereich pro m³ Luft nachgewiesen wurde. In Meerwasser und Flüssen werden Antimongehalte von 0,05 bis 0,4 µg/ltr. analysiert. An diesen Belastungen ist die ATO-produzierende Industrie nur geringfügig beteiligt, es sei

¹⁵ Siehe Stoffprofil Antimontrioxid, Bd. III, S. 259-296

Übersicht V/13: Antimontrioxid (ATO), CAS-Nr. 1309-64-4 [Synergist, additiv]	
1. Physikochemische Daten	
1.1 Dampfdruck	
1.2 Log _{KOW}	Es liegen keine Untersuchungen vor
1.3 Wasserlöslichkeit	20 mg ATO/l (pH 5), 30 mg)pH 9): geringe Löslichkeit
2. Humantoxikologie	
2.1 Toxikokinetik	Anreicherung in der Schilddrüse, der Leber, der Milz, der Niere, dem Herzen und den Knochen
2.2 Akute Toxizität	Abhängig von Oxidationsstufe, wobei die Verbindungen mit dreiwertigem Antimon etwa um eine Größenordnung toxischer sind als die 5-wertigen. Organische Antimonverbindungen sind weniger toxisch als anorganisch gebundenes Antimon
2.3 Langzeittoxizität (Organe)	NOEL 70 µg/m ³
2.3 Teratogenität	Keine Hinweise
2.4 Mutagenität	Mutagenitätsverdacht
2.5 Kanzerogenität	Kanzerogenitätsverdacht bei inhalativer Aufnahme
3. Ökotoxikologie	
3.1 Umweltvorkommen	Ubiquitär
3.2 Abbaubarkeit	
3.3 Akkumulation	Akkumulation in Nahrungsnetzen nicht nachgewiesen
3.4 Sonstiges	Katalysator für Dioxin-/Furanbildung im Brandfall
4. Datenlage	Unbefriedigend
5. Fazit	Minderung wünschenswert

denn, es wird in unmittelbarer Nähe solcher Betriebe in Wasser und Sediment gemessen.

Die Bodenkonzentrationen sind geogen bedingt und liegen in 0 - 10 cm Bodentiefe zwischen 0,2 und 0,5 mg/kg Trockensubstanz. Der Transfer von Antimon aus dem Boden in die Pflanzen ist mit ca. 3% niedrig. Über die tägliche Antimonaufnahme des Menschen mit Trinkwasser und Nahrung liegen Untersuchungen vor. Es werden etwa 5 µg Antimon pro Tag und pro Person aufgenommen.

Die für den Menschen aus der Anwendung von ATO als Flammschutzmittel-Synergist resultierende Antimonbelastung kann nicht angegeben werden, es kann eine geringfügige Belastung aus dem ATO-Abrieb häuslicher Bedarfsgegenstände oder durch den Gegenstand-zu-Mundkontakt für Kinder angenommen werden.

1994 wurde von einigen Wissenschaftlern der Verdacht geäußert, dass plötzlicher Kindstod mit dem in Matratzen vorkommenden Flammschutzmittel ATO in Zusammenhang stehen könnte, indem durch mikrobielle Umwandlung hochtoxisches, flüchtiges Stibin (SbH₃) gebildet wird. Gezielte Untersuchungen hierzu konnten den Verdacht jedoch nicht bestätigen.

Expositionsrechnungen sind wenig sinnvoll, da z.B. Konzentrationsangaben für den Gehalt von Antimon in Hausstäuben fehlen.

13.3 Toxikologie

Es gibt speziell zu ATO keine Angaben über die orale Resorption, für Antimonsalze werden jedoch Werte von ca. 3% angegeben. Die inhalative Resorption ist entscheidend abhängig von der Schwebstoffteilchengröße, da Antimon an Partikel

gebunden ist. Eine dermale Resorption von Antimon aus Stäuben wurde tierexperimentell nachgewiesen.

Das resorbierte Antimon wird rasch aus dem Blut eliminiert und in der Schilddrüse, der Leber, der Milz, der Niere, dem Herzen und den Knochen angereichert. Über die Halbwertszeiten in diesen Organen gibt es keine konkreten Angaben. Lediglich zur Ganzkörperhalbwertszeit wird in der Literatur eine Zeit von 4 Tagen genannt. Im Organismus wird fünfwertiges Antimon zu einem Großteil in dreiwertiges Antimon umgewandelt. Eine Entgiftung durch Methylierung, wie beim Arsen, findet beim Antimon nicht statt.

Zur Toxizität des Antimons liegen Tierexperimente aber auch Humanbeobachtungen vor. Hauptzielorgane von Antimonwirkungen sind Lunge, Herz, Augen und die Haut. Bei Ratten führt eine Inhalation von 1,6-4,2 mg ATO/m³ nach 12 Monaten zu Fibrosen, Adenomatosen, Hyperplasien und Hyperplasien der Pneumozyten. Myocardschäden wurden bei Ratten, Hunden und Kaninchen beobachtet, die ein Jahr gegenüber 3-6 mg ATO/m³ exponiert waren. EEG-Veränderungen wurden bei Antimonarbeitern gefunden; dabei war das fünfwertige Antimon weniger wirksam als das dreiwertige. Es liegen auch Berichte vor, dass Antimon-Luftbelastungen dosisabhängig grauen Star hervorrufen. Widersprüchlich sind die Beobachtungen zu Hauteffekten. Es überwiegen jedoch Hinweise auf Antimon-verursachte Kontaktdermatitis, Antimondermatose und papuläre Läsionen. Diesen Effekten ist gemeinsam, dass sie nach beendeter Exposition innerhalb von 14 Tagen abheilen.

Während die Befunde zu Reproduktionsschäden sowohl bei Ratten wie auch bei Menschen (erhöhte Fehl- und Frühgeburtenrate) einheitlich sind, sind die Untersuchungen zur Mutagenität und Kanzerogenität widersprüchlich und umstritten. Während Ratten- und Mäuseexperimente keine Chromosomenaberrationen belegen, wurden diese im Hamsterversuch gesehen. Auch bei Menschen werden Chromosomenaberrationen bei ATO-Belastungen beobachtet. Zur Kanzerogenität liegen sichere Hinweise vor, dass hohe Belastungen (Antimonarbeiter) die Lungenkrebsmortalität signifikant erhöhen. Im Tierexperiment gibt es nicht so deutliche Befunde.

Als no observed effect level werden bei inhalativer Aufnahme 70 µg ATO/m³ (Hyperplasien in peribroncholaren Lymphknoten) und 6,4 mg/kg KG und Tag (Gewichtsverlust und Muskelschwäche) genannt. Es fällt jedoch schwer, hieraus eine täglich duldbare Aufnahme zu berechnen, da die Hinweise auf Kanzerogenität gravierend sind.

13.4 Ökotoxikologie

Die Untersuchungen zur Ökotoxikologie - Effekte an Fischen, Wirbellosen, Bakterien, Pflanzen und Tieren - belegen, dass keine Effekte mit dem in Wasser löslichen Antimonoxid ausgelöst werden können.

13.5 Brandfall

Im Brandfall werden sowohl ATO selbst als auch Antimonhalogenide (s.o.) freigesetzt. Antimonhalogenide können im Ruß in Konzentrationen von 0,1 - 500 mg/kg nachgewiesen werden. Im Zusammenhang mit Bränden ist auf die katalytische Fähigkeit von ATO hinzuweisen, de novo-Synthesen von Chlor/Bromhaltigen Dioxinen und Furanen zu beschleunigen. Hierin ist ein besonderes Risiko bei Anwendung des Synergisten ATO zu sehen.

13.6 Entsorgung/Recycling

Von dem in Gebrauchsgegenständen eingesetzten ATO gelangt nach mehreren Schätzungen der überwiegende Teil auf Deponien. Das mit Kunststoffen verbrannte ATO gelangt zu 50% in die Schlacke und zu weiteren 50% in die E-Filter der Müllverbrennungsanlagen. Im Rauchgas wurden 5 µg Antimon/m³ nachgewiesen. Inwieweit die Antimon-Rauchgaskonzentration vom Antimon-input in die Müllverbrennung beeinflusst wird, ist nicht untersucht worden.

Recycling: keine Angaben.

13.7 Stoffregulierungen

Die US-EPA leitete 1991 einen Grenzwert für Wasser von 5 µg/ltr. ab, indem sie die Anreicherung in Fischen berücksichtigte. Dieser Überlegung liegt letztlich ein ADI-Wert von 0,4 µg/kg KG und Tag zugrunde. Der ADI-Wert wurde aus dem no observed effect level mit einem Sicherheitsfaktor von 1000 hergeleitet. Der Grenzwert für Antimon in der Trinkwasserverordnung liegt bei 10 µg Antimon/ltr. Nach der TA-Luft darf die Emission staubförmiger anorganischer Stoffe (Antimon, Blei, Chrom, Kupfer, Mangan, Platin, Palladium, Rhodium, Vanadium, Zinn) bei einem Massenstrom von 25g/h 5 mg/m³ nicht überschreiten. Für den Arbeitsplatz wird kein MAK-Wert für Antimontrioxid festgelegt, es gilt ein TRK-Wert von 0,3 mg Antimontrioxid/m³. Die IARC sieht die kanzerogene Wirkung des inhalativ aufgenommenen Antimons im Tierexperiment als hinreichend bewiesen an und hält den Verdacht einer krebserzeugenden Wirkung beim Menschen für ausreichend. Nach der Gefahrstoffverordnung wird ATO gekennzeichnet mit Xn, R40, S22 und S36. ATO ist in die Wassergefährdungsklasse 2 eingeordnet.

13.8 Schlußfolgerungen

ATO ist kein Flammschutzmittel, sondern wird als anorganisches Pulver zusammen mit brom- und chlorhaltigen Flammschutzmitteln als Synergist eingesetzt, der im Brandfall zu brandhemmenden Antimonhalogeniden reagiert. Aufgrund seines Einsatzes in großen Mengen ist die toxikologische Bedeutung von Antimon als Synergist besonders zu prüfen.

Antimon kommt in der Umwelt natürlich vor. Die Luftbelastungen sind von den Verbrennungsanlagen in der Region abhängig, wie Luftüberwachungen belegen. In Wasser und Böden dominiert der natürlich bedingte Gehalt. Lediglich in Innenräumen

mit Antimon-haltigen Bedarfsgegenständen kann es zu einem Antimonanstieg im Hausstaub kommen. Über den möglichen Transfer des an Stäuben haftenden Antimons auf den Menschen liegen jedoch keine Untersuchungen vor.

Bekannt ist, dass im Mittel über Nahrung und Trinkwasser/Tag ca. 5 µg Antimon aufgenommen werden.

Zur Toxikologie ist bekannt, dass hohe Dosen zu Wirkungen an Lunge, Herz, Augen und Haut führen. Besonders hervorzuheben ist, dass sehr ernstzunehmende Hinweise vorliegen, dass inhalativ aufgenommenes Antimonoxid kanzerogen wirkt. Die Diskussion ist noch nicht abgeschlossen.

Im Brandfall entstehen toxische Antimonhalogenide. Darüber hinaus wirkt Antimon bei thermischen Prozessen als Katalysator für die Dioxinbildung.

Zu prüfen ist, inwieweit der Eintrag von Antimon-haltigen Kunststoffabfällen in Verbrennungsöfen oder Zementdrehrohröfen zu erhöhten Antimonemissionen führt.

Insgesamt gesehen ist ATO ein für Flamschutzmittel verwendeter Synergist, von dem bei normaler Anwendung keine toxikologisch relevanten Belastungen für den Menschen und die Ökosysteme ausgehen. Im Brandfall und bei der thermischen Entsorgung ist jedoch mit der Freisetzung toxischer Antimonhalogenide bzw. Antimonstäube zu rechnen.

14. Zusammenfassung

14.1 Bewertungsgrundlagen und -Kategorien

Aus einem *toxikologischen Vergleich* ergeben sich für die 12 ausgewählten Flammschutzmittel und den Synergisten Antimontrioxid Anwendungsempfehlungen. Entscheidungsrelevant sind dabei das Akkumulationsvermögen in den Umweltmedien, das tatsächlich nachgewiesene Vorkommen in der unmittelbaren Umgebung des Menschen und beim Menschen selbst, die chronische Toxizität - hier hat die Kanzerogenität die größte Bedeutung -, die akute Toxizität bei Hautkontakt und das Nachgebrauchsverhalten bei Entsorgung und Recycling. Da diese Eigenschaften für einige Flammschutzmittel unbekannt sind, führt eine Klassifizierung solange zu einer negativen Bewertung, bis entlastende Befunde vorgelegt werden. Hinsichtlich der Freisetzung von Flammschutzmitteln aus Bedarfsgegenständen ist von hohem Stellenwert, ob das Flammschutzmittel reaktiv in den Kunststoff eingebunden ist oder dem Kunststoff addiert wurde, und somit eine Freisetzung möglich ist. Häufig nicht zu beantworten sind Fragen nach der Bedeutung von Verunreinigungen der Flammschutzmittel – hier haben halogenierte Dioxine und Furane eine große Bedeutung – und den zugesetzten Komponenten zur Verbesserung der technischen Eigenschaften. Schließlich ist eine Einteilung der 12 untersuchten Flammschutzmittel und des Synergisten in fünf Kategorien möglich:

- Anwendungsverzicht notwendig
- Substitution anstreben, da Umwelteinträge verhindert werden müssen
- Problematische Eigenschaften, daher Änderung sinnvoll
- Wegen Kenntnisdefiziten keine Einstufung möglich
- Die Anwendung ist aus toxikologischer Sicht unproblematisch

14.2 Zusammenfassende Stoffcharakterisierungen

Die aus den Schlußfolgerungen zu den einzelnen Flammschutzmitteln ersichtlichen entscheidenden Eigenschaften sind für

Decabromdiphenylether: Hohe Konzentrationen in Flußsedimenten. In der Raumluft sind sowohl Decabromdiphenylether wie auch bromierte Furane nachweisbar. Der Stoff ist persistent. Hinweise auf kanzerogenes Potential aus arbeitsmedizinischen und tierexperimentellen Untersuchungen. Bei thermischen Prozessen und beim Recycling werden erhebliche Mengen an bromierten Furanen gebildet.

Tetrabrombisphenol A: Beim Einsatz als reaktives Flammschutzmittel geringe Freisetzung. Der Einsatz als additives Flammschutzmittel führt zum Eintrag in Umweltmedien und Nahrungsketten. TBBA ist persistent. Hohe Sedimentbelastungen im Umfeld von Textilfabriken; nachgewiesen in Fischen und auch in Frauenmilchproben. Hohe Konzentrationen im Hausstaub und der Innenraumluft. Die Kanzerogenität ist nicht untersucht. Akute Effekte auf Schleimhäute wurden beobachtet. Die Wassertoxizität ist hoch. Das Furan- und Dioxinbildungspotential ist durch die Kohlenstoffüberbrückung vermindert.

1,2 Bis(pentabromphenyl)ethan: Es sind keine hohen Akkumulationen in den Nahrungsketten zu erwarten. Die Belastung der Umwelt muß allerdings überwacht werden. Es liegen keine Untersuchungen zur Toxikokinetik und der Kanzerogenität vor. Das Dioxin- und Furanbildungspotential ist gering, wie Untersuchungen an recycelten Produkten und bei der Verbrennung gezeigt haben.

Hexabromcyclododecan: Übergang in Umweltmedien wegen additiver Anwendung möglich. Erhebliche Anreicherung im Sediment von Flüssen mit Einleitungen der Textilindustrie nachgewiesen; bislang jedoch keine Nachweise in Nahrungsnetzen. Es fehlen allerdings hierzu systematische Untersuchungen. Untersuchungen zur Toxizität zeigen keine schwerwiegenden toxischen Effekte. Das Dioxin- und Furanbildungspotential bei thermischen Prozessen ist gering.

Trischlorpropylphosphat: Hohe Umweltpersistenz. In Nahrungsmitteln nachgewiesen. Kommt in Hausstaubproben vor. Verlässliche Humanuntersuchungen zur Belastung fehlen. Es gibt Hinweise auf kanzerogene Wirkungen. Es fehlen Angaben zum Verhalten beim Recycling.

Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat: Über das Vorkommen in Umweltproben gibt es keine Angaben. Tierexperimentelle Untersuchungen sind lückenhaft. Es fehlen Kanzerogenitätsstudien. Die Entsorgung ist unproblematisch. Angaben zum Verhalten beim Recycling fehlen.

Pyrovatex CP neu: Da das Flammschutzmittel fasergebunden ist, ist eine Freisetzung in Umweltmedien reduziert. Anreicherungen in Nahrungsnetzen sind eher unwahrscheinlich. Es existieren keine Angaben zum Vorkommen und zur Toxikokinetik des Pyrovatex CP neu. Als akute Wirkungen spielen Hautreizungen eine Rolle. Die Kanzerogenität wurde nicht untersucht.

Roter Phosphor: Zusatzbelastungen durch roten Phosphor aufgrund der Anwendung als Flammschutzmittel spielen vor dem Hintergrund natürlichen Phosphorvorkommens eine untergeordnete Rolle. Die Toxizität ist abgesehen von Hautreizungen bei unmittelbarem Kontakt mit rotem Phosphor gering. Im Brandfall werden Phosphoroxide und Phosphorsäuren freigesetzt. Es fehlen Angaben zum Recycling von Phosphor-haltigen Kunststoffen.

Ammoniumpolyphosphat: Aufgrund der Anwendung als additives Flammschutzmittel in Polyurethan Freisetzung in Umgebungsmedien möglich. Hiervon gehen jedoch keine relevanten Belastungen aus. Es sind keine toxischen Effekte bekannt. Lediglich Haut- und Schleimhautreizungen bei unmittelbarem Kontakt werden berichtet. Im Brandfall entstehen Stickoxide und Ammoniak. Das Verhalten beim Recycling ist günstig.

Melamincyanurat: Das Flammschutzmittel wird additiv eingesetzt. Eine Freisetzung in Umweltmedien ist möglich. Es liegen keine Untersuchungen an Umgebungsmedien vor. Die Toxikologie des Melamincyanurats ist nicht untersucht. Im Brandfall entstehen als sehr toxische Gase Blausäure und Isocyanate.

Aluminiumtrioxid: Es sind keine meßbaren Erhöhungen des Aluminiumgehaltes in Umweltproben durch Anwendung als Flammschutzmittel

Natriumborat-decahydrat (Borax): Wegen additiver Verwendung für Isoliermaterialien Freisetzung in Umgebungsmedien möglich. Es sind davon betroffen Böden und Grundwasser. Die Toxikologie ist gut untersucht mit dem Ergebnis, dass die tägliche Aufnahme im Bereich der Toleranzwerte liegt. Weitere Borax-Belastungen sind unerwünscht. Festzustellen ist, ob die Anwendung von Borax als Flammschutzmittel zu Zusatzbelastungen führt.

Antimontrioxid: ist kein Flammschutzmittel, sondern ein Synergist für die halogenhaltigen Flammschutzmittel. Es reagiert im Brandfall zu Antimonhalogeniden, die brandhemmend wirken. Die Freisetzung von Antimontrioxid aus Kunststoffen ist gering. Problematisch ist die Freisetzung von Antimonverbindungen bei der thermischen Entsorgung. Inhalativ aufgenommenes Antimon wirkt wahrscheinlich kanzerogen.

Unter Berücksichtigung dieser Stoffcharakteristika ergibt sich die in Übersicht V/14 zusammengestellte Bewertung.

Übersicht V/14: Bewertungszusammenfassung zu Flammschutzmitteln	
I Anwendungsverzicht	- Decabromdiphenylether - Tetrabrombisphenol A, additiv
II Minderung sinnvoll, Substitution anzustreben	- Tetrabrombisphenol A, reaktiv - Tris(chlorpropyl)phosphat
III problematische Eigenschaften; Minderung sinnvoll	- Hexabromcyclododecan - Natriumborat-decahydrat (Borax) - Antimontrioxid
IV wegen Kenntnisdefiziten keine Empfehlung möglich	- Bis(pentabromphenyl)ethan - Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat - Pyrovatex CP neu - Melamincyanurat
V Anwendung unproblematisch	- Roter Phosphor - Ammoniumpolyphosphat - Aluminiumtrihydroxid

15. Anhang: Flammschutzmittel-Übersicht nach Einstufungen gem. GefStVO

In Übersicht V/14 und V/15 werden neben den von uns im einzelnen bewerteten dreizehn Flammschutzmitteln weitere vierzehn zum Flammenschutz eingesetzte Stoffe vorgestellt und deren Einstufungen nach R- und S-Sätzen entspr. Gefahrstoff-Verordnung gem. Anhang III der EG-Grundrichtlinie (67/548/EWG) gelistet. Es handelt sich bei den zusätzlichen Stoffen um solche, die im Rahmen der Anwendungsuntersuchungen (vgl. Kap. VI und Bd. II dieser Studie) häufig gefunden wurden oder die z.T. als Substitute empfohlen werden.

Die aufgeführten Stoffe fanden sich bei folgenden Anwendungsfeldern (vgl. die anwendungsbezogenen Untersuchungen in Bd.II:

- *Schienenfahrzeuge*: Bromiertes Polystyrol, Tetrabromphthalsäureanhydrid und Melaminharz.
- *PUR-Hartschäume*: Dibromneopentylglycol, bromierte Polyole, Diethylethylphosphonat (DEEP), Diphenylkresylphosphat (DPK), Triethylphosphat (TEP), Trikresylphosphat (TCP), Triphenylphosphat (TPP), expandierbarer Graphit und Melamin; Dicumylperoxid als Synergist bei *Expandierbarem Polystyrol*.
- *Außengehäuse für E+E-Geräte*: Diphenylkresylphosphat und Triphenylphosphat.
- *Leiterplatten*: Diphenylkresylphosphat, Struktol, Trikresylphosphat, Triphenylphosphat sowie Melamin.
- *Textil/Polsterverbunde*: THPC (Proban), Ammoniumphosphat und Melamin (die beiden letzteren im Weichschaum).

Eingeteilt werden können die zusätzlichen Flammschutzmittel in bromierte Alkanole, bromierte Glycole, Phosphorsäureester und anorganische Verbindungen. Mit Nachdruck muss darauf hingewiesen werden, dass die Zuweisung von R- und S-Sätzen keine toxikologisch/ökotoxikologische Bewertung mit Anwendungsempfehlungen zulässt. Notwendig ist auch hier die genauere Betrachtung der verfügbaren Stoffdaten, um Hinweise auf chronische Toxizität, dosisabhängige Organschäden, Anreicherungsvermögen, Persistenz und Vorkommen in den Umgebungsmedien zu erhalten.

Eine besondere Notwendigkeit zur Detailaufklärung sehen wir bei den halogenfreien Phosphorsäureestern, deren Einwirkungen immer wieder mit neurotoxischen Schäden in Zusammenhang gebracht werden. Bei den bromierten Polyolen ist deren kanzerogenes Potential sorgfältig abzuwägen. Melamin, zu dem in Übers. V/15 keine Angaben vorliegen, ist schwer bioabbaubar und kommt in Umweltproben vor. Bei nur geringer Organtoxizität liegen Hinweise auf Kanzerogenität aus Tierexperimenten vor. Es ist daher als Problemstoff anzusehen. Lediglich Zinkborat, Magnesiumhydroxid und expandierbarer Graphit dürften von ihren Eigenschaften her bei Anwendung als Flammschutzmittel unproblematisch sein.

Einstufung relevanter Flammschutzmittel

Zusammenstellung der Kennzeichnungen nach Gefahrstoffverordnung gem. Anhang III der EG-Grundrichtlinie ((67/548/EWG). Die Angaben sind produktbezogen und wurden den Sicherheitsdatenblättern von Herstellern und Chemiehandel entnommen.

(Erläuterung der Abkürzung im Anschluss an die Tabellen.)

Übersicht V/14: Die 13 im Rahmen der Studie untersuchten Flammschutzmittel						
Flammschutzmittel	Gefahren-Symbol	R-Sätze	S-Sätze	WGK	CAS Nr.	Produkt/Hersteller
Decabromdiphenylether (DeBDE)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	1163-19-5	Saytex 102E (ALBEMARLE, 1999) DE-83 und DE-83R (GREAT LAKES, 1997)
Tetrabrombisphenol A (TBBA)	N	R 50/53	S 60, 61	k.A.	79-94-7	Saytex CP-2000, Saytex RB-100 (ALBEMARLE, 1999 + 1997) BA-59P und BA-59PC (GREAT LAKES, 1998) FR-1524 (BROMINE COMPOUNDS, 1998)
1,2-Bis(pentabromphenyl)ethan	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	84852-53-9	Saytex 8010 (ALBEMARLE, 1999)
Hexabromcyclododecan (HBDCD)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	25637-99-4 (Stellungsisomerengemisch 3194-55-6 (HBDCD))	FR-1206 (DEAD SEA BROMINE COMPOUNDS, 1995) Saytex HBDCD (ALBEMARLE, 1995) Micronized CD-75P (GREAT LAKES, 1998)
Trischlorpropylphosphat (TCPP)	Xn	22, 52, 53	13 21 36/37	2 (SE)	13674-84-5	Fyrol PCF (AKZO NOBEL, 1995) Antiblaze TMCP (ALBRIGHT & WILSON, 1998) Levargard (BAYER, 1999) TCPP (CLARIANT, 1999)
Resorcinol-bis-diphenylphosphat (RDP)	k.A.	52/53	61	1 (SE) 2	57583-54-7	Fyrolflex (AKZO NOBEL, 1999) CR-733-S (NRC, 1997) Reofos (GREAT LAKES, 2000)
N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid	Xi	40, 43	23 24 37	1 (SE)	20120-33-6	Pyrovatex CP neu (CIBA, 2000)

Flammschutzmittel	Gefahren-Symbol	R-Sätze	S-Sätze	WGK	CAS Nr.	Produkt/Hersteller
Roter Phosphor (RP)	N	11, 16 50, 52	2 7 43.1	1 (SE) 0 (SE)	7723-14-0	Exolit RP 614 (CLARIANT, 2000) RP (SIGMA ALDRICH, 1999)
Ammoniumpolyphosphat (APP)	n.k.	n.k.	n.k.	1 (SE)	68333-79-9	Antiblaze CL/TR (ALBRIGHT & WILSON, 1998) Exolit AP 422 (HOECHST, 1982) FR CROS 484 (BUDENHEIM IBERICA, 1996)
Melamincyanurat (MC)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	37640-57-6	Fyrol MC (AKZO NOBEL, 1994) Budit 315 (BUDENHEIM IBERICA, 1997) Melapur (DSM, 1999)
Aluminiumtrihydroxid (ATH)	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.	21645-51-2	(ALUSUISSE MARTINSWERK GmbH, 1998) (ALCAN CHEMICALS EUROPE, 1998)
Natriumborat-decahydrat (Borax)	Xn	R 22, 36/37/38, 62, 63,	S 22, 26, 36/37/39, 45	1	1303-96-4	Sodium Borate Decahydrate (SIGMA-ALDRICH, 1999)
Antimontrioxid (ATO)	Xn	40	22, 36	2	1309-64-4	(Timonox, GREAT LAKES CHEMICAL [AZ] Ltd, 1993) (White, Blue Star, CAMPINE N.V.)

Vgl. Stoffprofile Bd. III sowie Kap. V/1-13

Übersicht V/15: Zusatzstoffe						
Flammschutzmittel	Gefahren-Symbol	R-Sätze	S-Sätze	WGK	CAS Nr.	Produkt/Hersteller
1. Halogenbasierte Flammschutzmittel						
Bromiertes Polystyrol (BrPS)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	88497-56-7	Saytex HP-7010P / -HP-7010G (ALBEMARLE, 1997b) Pyro-Chek® 60PB, - 60PBC, - 68PB, - 68PBC, -68PBG, - 77B, -LM (FERRO CORPORATION, o.J.)
Dibromneopentylglykol	k.A.	22, 36, 40	36/37/39	k.A.	3296-90-0	Saytex® FR-2000 (ALBEMARLE, 1999) FR-521, FR-522 (DEAD SEA BROMINE GROUP, 1991 und 1999)
Tetrabromphthalsäure-anhydrid (TBPA)	Xi	k.A.	k.A.	k.A.	632-79-1	Great Lakes PHT4™, Saytex® RB-49 (GREAT LAKES, 1997)
Tri(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP)	Xi	26/27/28, 36/37/38, 45	23, 24/25, 45	2	78-42-2	99 %-ig (SIGMA-ALDRICH, 1999, ALBRIGHT & WILSON, 1989, BAYER AG, 1999)
Bromierte Polyole - Polyol Ixol B251 - Polyol Ixol M125 - Saytex RB 79/ PHT4-DIOL - FoxOPolVD280	Xn Xn n.k. Xn	22, 36 22 52/53 22	26 k.A.	k.A. k.A. k.A.	68441-62-3 86675-46-9 20566-35-2 k.A.	(Solvay Fluor und Derivate GmbH, 1998) (Solvay Fluor und Derivate GmbH, 1998) Saytex RB 79 (Solvay Fluor und Derivate GmbH) PHT4-DIOL (Great Lakes Chemical (Europe) Ltd.) FoxOPol VD280 (Resina Chemie B.V., 1995)
2.1 Halogenfreie phosphororganische Verbindungen						
Diethylethylphosphonat (DEEP)	Xi, N	38, 41, 51,53	24/25, 26	1	78-38-6	Levagard VP AC 4048 (Bayer AG, 1999)
Diphenylkresylphosphat (DPK)	k.A.	k.A.	k.A.	1	247- 693-8	Reomol CDP (Ciba-Geigy) Disflamoll DPK (Bayer AG)
Struktol (PD 3730)	Xi	43			35948255	(Schill & Seilacher GmbH, 1997)
Struktol (PD 3710, 3720)	n.k.	n.k.	n.k.		35948255 35948255	(Schill & Seilacher GmbH, 1997)
Triethylphosphat (TEP)	Xn	22	25	1	78-40-0	99 %-ig (SIGMA-ALDRICH, 1999)
Trikresylphosphat (TCP)	Xn	21/22, 51/53	20/21, 28	2	1330-78-5	Tritolyl phosphate (SIGMA-ALDRICH, 1999) Lindol (AKZO NOBEL, 1996) Disflamoll TKP (BAYER AG, 1999)

Flammschutzmittel	Gefahren-Symbol	R-Sätze	S-Sätze	WGK	CAS Nr.	Produkt/Hersteller
Tetrakis (hydroxymethyl) phosphoniumchlorid (THPC)	k.A.	23/24/25, 34, 45, 46	23, 26, 36/37/39, 45	k.A.	124-64-1 (THPC) 27104-30-9 (THPCU)	THPC (SIGMA-ALDRICH, 1997)
Triphenylphosphat (TPP)	N	20/21/22, 50/53	36, 61	k.A.	115-86-6	Disflamoll TP (BAYER AG, 1999) 99 %-ig (SIGMA-ALDRICH, 1999)
2.2 Anorganische Phosphate						
Ammoniumphosphat (AP)	k.A.	36/37/38	26, 36	k.A.	7722-76-1 (Mono-AP) 7783-28-0 (Di-AP)	(SIGMA-ALDRICH, 1999)
3. Andere anorganische Substanzen						
Expandierbarer Graphit	n.k.	n.k.	n.k.	1 (SE)	12777-87-6	(NORDMANN, RASSMANN GMBH & CO, 1998)
Magnesiumhydroxid	k.A.	k.A.	k.A.	1 (SE)	1309-42-8 (anhyd.)	Magnifin® (ALUSUISSE MARTINSWERK, 1999) 95 %-ig (SIGMA-ALDRICH, 1999)
Zinkborat	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.	1332-07-6 149749-62-2 138265-88-0	Firebrake 500 (Enichem (Deutschland) Chemie Firebrake 415 Handels GmbH, 1998) Firebrake ZB
4. Stickstoffverbindungen						
Melamin	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	108-78-1	> 99.8 %-ig (DSM MELAPUR, 1996)
5. Synergisten						
Peroxan DC	Xi, O, N	7, 36/38, 51/53	3/7, 14, 36/37/39, 50, 61	2	80-43-3	Dicumylperoxid (PERGAN GMBH, 2000)

Quelle: Sicherheitsdatenblätter der Produkthersteller.

Erläuterungen zu den Kennzeichnungen (R- und S-Sätze gem. Anhang III Grundrichtlinie 67/548/EWG):

Xi:	reizend
Xn:	gesundheitsschädlich (mindergiftig)
N:	umweltgefährlich
O:	brandfördernd
R 7:	Kann Brand verursachen
R 22:	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R23/24/25	Toxisch bei Inhalation, Hautkontakt und Verschlucken
R 26/27/28	Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
R 34	Verursacht Verbrennungen
R 36:	Reizt die Augen
R 37	Reizt die Atmungsorgane
R 38:	Reizt die Haut
R 40:	Irreversibler Schaden möglich
R 41:	Gefahr ernster Augenschäden
R 43:	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
R 45	Kann Krebs erzeugen
R 46:	Kann vererbare Schäden verursachen
R 50:	sehr giftig für Wasserorganismen
R 51:	Giftig für Wasserorganismen
R 52:	Schädlich für Wasserorganismen
R 53:	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R 62	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
R 63	Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen
S 2:	Aufbewahrung außerhalb der Reichweite von Kindern
S 3:	Behälter an einem kühlen Ort aufbewahren
S 7:	Behälter dicht verschlossen halten
S 13:	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
S 14:	Von Schmutz, Rost, Chemikalien, insbes. Konz. Alkalien und konz. Säuren sowie von Beschleunigern (z.B. Schwermetallsalzen und Aminen) fernhalten
S 20/21:	Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen
S 23	Dämpfe nicht einatmen
S 24:	Berührung mit der Haut vermeiden
S 25:	Berührung mit den Augen vermeiden
S 24/25:	Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
S 26:	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
S 28:	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser
S 36:	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
S 37:	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe
S 39:	Bei der Arbeit geeignete Schutzbrille tragen
S 43.1:	Im Brandfall Wasser benutzen
S 45:	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)
S 50:	Nicht mischen mit Peroxidbeschleunigern oder Reduktionsmitteln
S 53:	Exposition vermeiden- vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
S 60:	Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
S 61:	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
WGK 0:	nicht wassergefährdend
WGK 1:	Schwach wassergefährdend
WGK 2:	Wassergefährdend
(SE):	Selbsteinstufung
n.k.	nicht kennzeichnungspflichtig
k.A.	keine Angaben

Kapitel VI: Flammhemmende Ausrüstung ausgewählter Produkte - Stand der Technik, Trend, Alternativen

Gliederung

Vorbemerkung

1. Schienenfahrzeuge - Innenausbau- und Außenteile aus UP-Harzen
2. Bauprodukte - Dämm- und Montageschäume aus Polyurethan
(mit einem Exkurs zu Polystyrol-Dämschaum)
3. Flammhemmend ausgerüstete Kunststoffe in Geräten der Elektro- und
Elektronik-Industrie (E+E-Geräte)
4. Elektro- und Elektronikanwendungen - duroplastische Leiterplatten
5. Elektro- und Elektronikanwendungen - thermoplastische Außengehäuse
für IT- und TV-Geräte
6. Textilanwendungen - Bezugstoffe für Polstermöbel und Matratzen

Vorbemerkung

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse aus den anwendungsbezogenen Untersuchungen zum Flammschutzmitteleinsatz bei verschiedenen Produkten zusammengefasst. Die Anwendungsbereiche, eingesetzten Flammschutzmittel nach Hauptklassen und Einsatzmengen können nachstehender Übersicht VI/1 entnommen werden.

Übersicht VI/1: Flammschutzmittel - Mengenübersicht nach untersuchten Anwendungsbereichen (1999)		
Anwendungsbereich	Eingesetzte Flammschutzmittel	Bezogen auf Gesamtverbrauch an Flammschutzmitteln¹
Schienenfahrzeuge – Innenausbau- und Außenteile aus UP-Harzen	- Ca. 850 t Aluminiumtrihydroxid - Geringe Mengen HET-Säure	< 1 % der FSM-Gesamtmenge < 2 % der Gesamtmenge mineralischer FSM
Bauprodukte – Dämm- und Montageschäume Davon: - Polyurethan - Polystyrol	ca. 12.000 t FSM (brom. Polyole, halogenierte und halogenfreie Phosphorsäureester in PUR; HBCD in Polystyrol) davon in Polyurethan: ca. 10.000 t Gesamtmenge: - 4.500-5.000 t brom. Polyole - 4.000-5.000 t TCPP + 500 t halogenfreie organ. Phosphorsäureester davon in Polystyrol: - 2.000 t HBCD (ohne Synergist Dicumylperoxid)	Ca. 12 % der FSM-Gesamtmenge - 10 % der FSM-Gesamtmenge - ca. 40 % der bromierten FSM - ca. 35 % der organischen Phosphorsäure-Ester - ca. 2 % der FSM-Gesamtmenge - ca. 17 % der brom. FSM
Elektro- und Elektronikanwendungen – duroplastische Leiterplatten	- 3.200 t TBBA (Herstellung Basismaterial) + geringe Mengen Phosphorsäure-Verbindungen und ATH - Leiterplatten im Elektronikschrott: repräsentieren ca. 4.200-5.100 t TBBA-Verbrauch	Ca. 3 % der FSM-Gesamtmenge; - ca. 27 % der bromierten FSM
Elektro- und Elektronikanwendungen – Außengehäuse für IT- und TV-Geräte	Einsatz für die in D abgesetzte Ware ca. 4.200-4.600 t FSM: - 1.750 t bromierte FSM + 460 t ATO; - ca. 2.200 t organische Phosphorsäure-Verbindungen	4-5 % der FSM-Gesamtmenge - ca. 15 % der brom. FSM - Ca. 15 % der organischen Phosphorsäure-Verbindungen
Textilanwendungen: Matratzen- und Polstermöbelbezüge	- Ca. 150 t FSM (Inlands- u. Exportware) (Antimon-Halogen-Compounds; APP-Compounds; P-N-Verbindungen)	0,2 % der FSM-Gesamtmenge
Alle Anwendungsbereiche	- Ca. 20.500 t FSM insgesamt - Ca. 11.500-12.000 t bromierte FSM (incl. Importüberschuß aus Importwaren) - Ca. 6.700-7.700 t Phosphorsäureverbindungen - Ca. 1.000 t mineralische FSM	Ca. 22 % der FSM-Gesamtmenge

¹ Der Bezug auf den Gesamtverbrauch an FSM (vgl. Kap. 2, Tab. II/1) ist nur bedingt möglich, weil der Gesamtverbrauch auf Einsatzmengen von FSM bei der Herstellung bezogen ist, der in den Anwendungsabschnitten unersuchte Flammschutzmittelgehalt aber auch den FSM-Gehalt von Importware berücksichtigt. Dieser Anteil ist gerade bei den E+E-Geräten sehr hoch.

Die 13 im Rahmen dieser Studie genauer untersuchten Flammschutzmitteln decken annähernd vier Fünftel des gesamten Flammschutzmittelverbrauchs der Bundesrepublik ab (alle Anwendungsbereiche; vgl. Kap. III). Die Höhe der Quote hängt u.a. damit zusammen, dass sich in der Auswahl eine Reihe von "Großprodukten" befinden – allein auf Aluminiumtrihydrat (ATH) entfallen fast fünfzig Prozent der gesamten Flammschutzmittelmengen. Geht man nun von dem für die Anwendungsbereiche und Produkte geschätzten Flammschutzmitteleinsatz aus, so liegt er in der Größenordnung von 20 bis 25 Prozent des gesamten Flammschutzmittelverbrauchs.

Die untersuchten Anwendungsbereiche repräsentieren dabei sehr unterschiedliche Flammschutzmittelmengen. Bezogen auf den Gesamtverbrauch der Bundesrepublik (für 1999/2000 auf ca. 100.000 t geschätzt; vgl. Kapitel II, Tab. A1/1)¹ liegt ihre Größenordnung bei den UP-Harzen für Schienenfahrzeuge unter einem Prozent, bei den Dämm- und Montageschäumen im Bausektor bei rd. 12 Prozent, bei Leiterplatten und den ausgewählten Gehäusen für E+E-Geräte bei ca. 8 Prozent (der Anteil des Elektro- und Elektroniksektors insgesamt ist dagegen bedeutend größer). Bei Bezügen für Matratzen und Polstermöbel (auch Schaumstoffe) sind es etwa 0,2 Prozent.

Im Fall der bromierten und der phosphororganischen Flammschutzmittel ist die in den Anwendungsuntersuchungen erfasste Flammschutzmittelmengen bezogen auf den Gesamtverbrauch relativ hoch. Bei den mineralischen Flammschutzmitteln liegt sie dagegen nur bei ca. 2 Prozent, da der hier untersuchte Anwendungsbereich, in dem sie quantitativ eine bedeutende Rolle spielen (UP-Harze für Schienenfahrzeuge) absolut gesehen klein ist. Vorzüge und Grenzen der mineralischen Flammschutzmittel werden aber an diesem Beispiel gut deutlich. Insgesamt gesehen sind gerade die Flammschutzmittelgruppen, die unter Gesichtspunkten der Toxikologie und Ökotoxikologie Probleme aufwerfen, gut repräsentiert.

Die anwendungsbezogene Betrachtung der Flammschutzmittel zeigt, dass bei den meisten untersuchten Produkten ein Trend zur Substitution halogenierter Flammschutzmittel in Gang gekommen ist bzw. Neuformulierungen von Flammschutzmittelsystemen entwickelt worden sind und werden, die auf halogenierte Flammschutzmittel verzichten. Wachsende Bedeutung haben einerseits phosphororganische Flammschutzmittel, andererseits konstruktive und werkstoffliche Lösungen des Brandschutzes, die ohne Flammschutzmittel auskommen. In der Bewertung wird dieser Trend für sinnvoll erachtet, wobei jedoch die Umweltrelevanz und insbesondere das Emissionsverhalten von phosphororganischen Additiven zukünftig stärkere Aufmerksamkeit verlangt. Insgesamt zeigen sich bei den verschiedenen Anwendungsfeldern beachtliche Substitutions- und Minderungspotentiale für den Einsatz umweltrelevanter Flammschutzmittel.

Im folgenden werden nur die wichtigsten Ergebnisse dargestellt; detailliertere Informationen sowie sämtliche Quellen und Nachweise sind den Darstellungen in Bd. II dieser Studie zu entnehmen.

¹ Streng genommen können die in Kap. II abgeschätzten Verbrauchsmengen und die in den Anwendungsuntersuchungen erfassten FSM-Mengen nicht direkt aufeinander bezogen werden, weil letztere z.T. den FSM-Gehalt in Importprodukten mit berücksichtigen, so z.B. bei den Gerätegehäusen, die kaum noch im Inland hergestellt werden.

1. Schienenfahrzeuge - Innenausbau- und Außenteile aus UP-Harzen

In diesem Kapitel² wird die flammhemmende Ausrüstung von Bauteilen aus glasfaserverstärkten ungesättigten Polyesterharzen untersucht, auf die ca. drei Viertel der in modernen Schienenfahrzeugen eingesetzten Kunststoffe entfallen. Zum Vergleich betrachten wir auch GFK-Bauteile auf Phenolharzbasis.

Übersicht VI/2: Innenausbau- und Außenteile aus UP-Harzen für Schienenfahrzeuge	
Untersuchte Produkte	Bauteile aus glasfaserverstärkten Ungesättigten Polyesterharzen für Innenausbau von Schienenfahrzeugen (Innendecken, Seitenwand- und Schrankverkleidungen) und Außenteile (Außenschürzen, Dachverkleidungen, Fahrzeugköpfe u.a.)
Brandschutzanforderungen	DIN 5510; Vergleich mit BS 6853 [Großbritannien] und NFF 16-101 [Frankreich])
Eingesetzte Kunststoffe	GFK aus Basis Ungesättigter Polyesterharze; Vergleich mit Phenolharzen
Kunststoffe nach Menge und Repräsentativität	1999 ca. 1.700-1.800 Tonnen UP-Harz; Ca. 75 Prozent der in Schienenfahrzeugen eingesetzten Kunststoffe
Empfohlene/ eingesetzte Flammschutzmittel	• Früher bromierte (und chlorierte) FSM • heute zu 90 Prozent Aluminiumtrihydroxid (ATH); daneben HET-Säure
Ausrüstungsstand und -trend	Weitgehende Substitution halogener FSM durch ATH.
Flammschutzmittel: Mengen, Bilanz	• 1990 ca. 100 Tonnen Halogen/ATO-FSM + 750 t Füllstoff (Kreide bzw. ATH) • 1999 rd. 850 t ATH + Formulierungshilfsmittel
Emissionen; Brandfolgeprodukte	Rauchgasdichte und -toxizität bei UP-Harzen mit ATH-Systemen (und bei Phenolharzen) deutlich niedriger als bei UP-Harzen halogeniertem Flammschutz
Recyclingmöglichkeit	Recycling von UP-GFK aus Schienenfahrzeugen findet derzeit nicht statt. Wird durch Umstieg auf ATH-Flammschutz eher erleichtert.
Substitutions- und Minderungs potential	Weitgehend ausgeschöpft
Bewertung	Sinnvoller Trend

Schienenfahrzeuge für den Personenverkehr (Eisenbahnen, S-Bahnen, Straßenbahnen) stellen besondere brandschutztechnische Anforderungen. Es handelt sich bei ihnen um geschlossene Fahrzeuge mit eingeschränkten Fluchtmöglichkeiten, die zudem z.T. unterirdisch bzw. in Tunnels verkehren, was die Flucht- und Rettungsmöglichkeiten weiter einschränkt und die von Brand und Brandfolgeprodukten ausgehenden Gefahren erhöht.

Der bis Ende der achtziger Jahre übliche halogenierte Flammschutz für glasfaserverstärkte UP-Harze bei Schienenfahrzeugen ist weitgehend durch die Entwicklung von hochgefüllten UP-Harz-Systemen substituiert worden, die mit Aluminiumtrihydrat (ATH) flammhemmend ausgerüstet werden. Die Entwicklung solcher Systeme setzte die Anpassung der Harze und der ATH-Typen einschließlich Einführung spezieller Additive voraus, ohne die entsprechende Füllgrade nicht

² Zusammenfassung zu Kapitel I: Schienenfahrzeuge – Innenausbau- und Außenteile aus UP-Harzen, Bd. II, S. 1-35.

erreicht werden können. Die Angaben beziehen sich auf die Bundesrepublik. Der Trend wird jedoch durch die Entwicklung bei den Brandschutzanforderungen bestimmt, die im Ausland (Großbritannien, Frankreich) und im Rahmen der noch nicht abgeschlossenen EU-Harmonisierung höher sind.

1.1 Kunststoffe bei Schienenfahrzeugen

Kunststoffe finden bei Schienenfahrzeugen hauptsächlich im Innenausbau der Züge (Innendecken, Seitenwand- und Schrankverkleidungen, Tische, Sitzschalen usw.) Verwendung, z.T. aber auch für Außenteile (Außenschürzen, Dachverkleidungen, Fahrzeugköpfe u.a.). Der Kunststoff-Anteil bei Waggons für Schienenfahrzeuge im öffentlichen Personentransport liegt gegenwärtig bei ca. 4-5 Gewichts-Prozent. Der Anteil von dreidimensionalen Formteilen aus glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK) hat in der Vergangenheit deutlich zugenommen. Er lag, bezogen auf die Innenaussteile, bei vergleichbaren Zug-Typen in den 70er Jahren bei bis zu 20 Prozent und erreicht gegenwärtig einen Anteil von über 50 Prozent.

Unter den Kunststoffen dominieren die Duroplaste mit etwa 90 Prozent. Thermoplaste (insbesondere PVC) machen etwa 10 Prozent aus. Bei den Duroplasten handelt es sich zu 80 Prozent (oder drei Viertel vom Gesamtkunststoffeinsatz) um Ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze). Der Rest (20 Prozent der Duroplaste) entfällt auf Phenol-, Melamin- und Epoxidharze, Acrylate u.a.

Die Größenordnung der Ende der 90er Jahre in der Bundesrepublik eingesetzten UP-Harze für Schienenfahrzeuge liegt bei 1.700 – 1.800 Tonnen. Es handelt sich also mengenmäßig um einen vergleichsweise kleinen Bereich.

1.2 Brandschutzanforderungen

DIN 5510 enthält die in der *Bundesrepublik* gültigen Brandschutzanforderungen für Schienenfahrzeuge. Die Norm ordnet die Schienenfahrzeuge je nach Fahrbetrieb (oberirdisch/unterirdisch/Entfernung der Haltepunkte) vier Brandklassen zu und legt Brennbarkeitsklassen (S1-S5), Rauchentwicklungsklassen (SR1, SR2) und Tropfbarkeitsklassen (ST1, ST2) für die Bauteile fest. I.d.R. sind bei Schienenfahrzeugen des öffentlichen Personenverkehrs die höheren Brandklassen S3 oder S4 sowie die Rauchentwicklungsklasse SR2 zu erfüllen.

Die Brandschutzanforderungen in Frankreich oder Großbritannien sind deutlich strenger als in Deutschland. In der Bundesrepublik nach DIN 5510 höchstestufte Werkstoffe erreichen die schärfsten Brandschutzklassen der beiden Länder nicht.

In *Großbritannien* hat der Brand der Londoner U-Bahn-Station King's-Cross 1987 zur Anhebung der Brandschutzanforderungen für Schienenfahrzeuge unter Berücksichtigung von Toxizität und Dichte der Rauchgase geführt. Brennbarkeit, Rauchgasdichte und -toxizität haben heute bei der britischen Norm BS 6853 faktisch gleiche Bedeutung. Dies gilt in ähnlicher Weise für die *französische* Norm NFF 16-101 mit den Brennbarkeitsklassen M0 – M4 (Einstufung nach Entzündbarkeit, Flammenausbreitungsgeschwindigkeit, Tropfbarkeit) und den Rauchgasentwicklungsklassen F0 – F5 (Einstufung nach Rauchgasdichte und -toxizität).

Im Rahmen der EU laufen seit 1991 Bemühungen um eine Harmonisierung der Brandschutzanforderungen für Schienenfahrzeuge. Dabei wird den Brandfolgeprodukten ebenfalls eine größere Bedeutung zugemessen. Vor 2002 ist mit einer Vereinheitlichung der Normen nicht zu rechnen.

1.3 UP-Harze: Formulierung, Verarbeitung, Brennverhalten

Ungesättigte Polyesterharze sind Polykondensationsprodukte, die in zwei Schritten zu irreversibel dreidimensional vernetzten duroplastischen Formmassen (Composites) ausgehärtet werden. Im ersten Schritt wird ein Halbzeug hergestellt (mit Glasfasern und Füllstoffen "gefülltes", noch nicht ausreagiertes Harz); im zweiten Schritt erfolgen Formgebung und Aushärtung. Die Glasfasern bewirken hohe Zugfestigkeit und Biegesteifigkeit, die Füll- und Zuschlagstoffe garantieren die Druckfestigkeit, und die duroplastischen Reaktionsharze gewährleisten den Zusammenhalt und die Formstabilität. Die Formulierung der Harze (Harzzusammensetzung, Füllstoffgehalt, Glasfaseranteil) ist von verschiedenen Faktoren wie Materialanforderung einschließlich Brandschutzanforderung, Kompatibilität der Komponenten, Verarbeitungsverfahren usw. abhängig.

Faserverbundstoffe werden zu 40-50 Prozent in Heißpressverfahren (überwiegend Sheet Moulding Compounds [SMC], ferner Bulk Moulding Compounds [BMC]) und zu 50-60 Prozent in arbeitsintensiveren Verfahren wie Handauflegeverfahren (40 Prozent Anteil), Resin Transfer Moulding (RTM), Pultrusion u.a. hergestellt.

UP-Harze ohne Flammschutz brennen gut. Ihre Zersetzung beginnt ab 120-140 °C. Wegen ihres Gehalts an aromatischen Strukturen zeigen mit Polystyrol gehärtete UP-Harze im Brandfall starke Rauchentwicklung; die Rauchbildung ist bei Einsatz nicht-aromatischer Härter (Ethyl-Acetat; Methylmetacrylat) gemildert.

UP-Harze wurden in den achtziger Jahren halogeniert flammhemmend ausgerüstet, um die höchsten Brandschutzklassen zu erreichen. Wegen Anhebung der Brandschutzanforderungen mit Blick auf die Brandfolgeprodukte (Rauchgasdichte und -toxizität) schied dieses Verfahren nach 1987 (King's-Cross) jedoch aus. Das begünstigte zuerst die Phenolharze.

Phenolharze benötigen eine große Zündenergie und brennen nur langsam. Sie sind je nach Formulierung temperaturresistent bis 120-175 °C und zersetzen sich bei etwa 300 °C. Sie verlöschen nach Entfernen der Zündquelle, können aber nachglühen. Im Brandfall entwickeln Phenolharze nur wenig Rauch, und die Brandgase haben gegenüber halogeniert flammgeschützten Duroplasten (UP-Harze) eine geringere Toxizität.

Inzwischen erreichen moderne, nichthalogeniert flammhemmend ausgerüstete GFK-UP-Harze jedoch mindestens die gleichen, wenn nicht bessere Brandschutzeigenschaften als Phenolharze. Ihre sonstigen verarbeitungstechnischen und kostenmäßigen Vorteile gegen Phenolharz – im Vergleich zu Polyesterharz sind Phenolharze 10-20 Prozent teurer – dürften die Ursache dafür sein, dass sie nicht nur die halogenierten UP-Harze, sondern auch die Phenolharze weitgehend ersetzt haben.

Halogenierte Flammschutzmittel für UP-Harze sind jedoch ebenso wie halogenierte UP-Harz-Systeme nach wie vor im Angebot.

1.4 Flammschutzsysteme bei UP-Harzen - Stand, Trend, Einsatzmengen

Halogenierter Flammschutz

Halogenierter Flammschutz war bei UP-Harzen lange Zeit Standard und kann sowohl reaktiv (FSM z.B. HET-Säure [Hexachlorendomethylentetrahydrophthalsäure], Tetrabromphthalsäureanhydrid, Dibromneopentylglykol) wie additiv (Decabromdiphenylether, Chlorparaffine, bromiertes Polystyrol oder Polypentabrombenzylacrylat) in Verbindung mit Antimontrioxid als Synergist erreicht werden.

Die Menge an halogenierten bzw. bromierten Flammschutzmitteln, die UP-Harzen, zugesetzt werden muss, ist u.a. von der Brandschutzklasse und vom Füllstoff abhängig. Bei Füllung mit dem gegenüber Kreide teureren und selbst flammhemmend wirkenden ATH (Füllstoffanteil am Composit ca. 50 Prozent) liegt der Anteil des halogenierten Flammschutzmittels am Composit (Brandschutz nach DIN 5510, höchste Stufe: S4, SR2, ST2) in der Größenordnung von 3-4 Prozent, zuzüglich 1,5 Prozent Antimontrioxid. Ein durchschnittlicher Anteil der halogenierten Flammschutzmittel von 5 Prozent am Composit dürfte eher die Obergrenze darstellen.

Der Anteil halogeniert flammgeschützter UP-Harze wird gegenwärtig auf etwa 10 Prozent geschätzt (FSM: HET-Säure). Solche Harze finden insbesondere dort Anwendung, wo – wie bei Außenteilen, z.B. Triebkopfnasen, die im Handauflegeverfahren hergestellt werden – die mechanischen Anforderungen hoch und mit großem Füllstoff-Anteil nicht zu bewältigen sind und schwächere Anforderungen hinsichtlich Rauchentwicklung gestellt werden als bei Innenteilen.

Halogenfreier Flammschutz

Die Ausrüstung von Formteilen aus UP-Harzen mit ATH ist heute auch für die höchsten Brandschutzanforderungen möglich und üblich.

Wird ATH als alleiniges Flammschutzmittel verwendet, muss es in hohen Anteilen zugesetzt werden. Durch Weiterentwicklung der UP-Harze, eine Veränderung des Fließ- und Füllverhaltens von ATH und den Einsatz von Additiven als Fließhilfsmittel können inzwischen die erforderlichen Füllgrade erreicht werden.

Anfang der 90er Jahre lag der maximale ATH-Füllgrad bei SMC-Formteilen aus UP-Harz bei 150-200 phr³ ATH. Damit wird zwar der höchste deutsche Standard für SMC-Werkstoffe im Innenausbau von Schienenfahrzeugen (Brennbarkeitsklasse S4, Rauchentwicklungsklasse SR2 und Tropfbarkeitsklasse ST2 nach DIN 5510,T.2) erreicht. Dieser Füllgrad reicht jedoch nicht für den höchsten britischen bzw. französischen Standard (er gewährleistet z.B. nach NFF 16-101 nur die Einstufung M3/F2).

³ Phr: per hundred of resin.

Bis Mitte der neunziger Jahre wurden demgegenüber UP-Harz-Formulierungen mit ATH zur Serienreife entwickelt, die bei 25 Prozent Glasfasergehalt Füllgrade mit ATH von 250 - 350 phr aufweisen. Diese UP-Harze erreichen die M2/F1 bzw. M1/F0-Einstufung nach NFF16-101 (französischer Standard). Sie entsprechen damit den Einstufungen von Phenolharzen und werden hinsichtlich der Brandfolgeprodukte besser eingestuft als die halogenierten UP-Harze.

Reiner ATH-Flammschutz setzte sich zuerst bei SMC-Formteilen mit hohem Harz- und vergleichsweise niedrigem Glasfaseranteil durch. Für Formteile, die im Handauflegeverfahren oder die in anderen geschlossenen Verfahren mit verfahrensbedingt z.T. hohen Glasfasergehalten und z.T. geringerem Harz- und Füllstoffgehalt (Pultrusion, Resin Transfer Moulding/Injektionsverfahren) hergestellt werden und die zusammen 50-60 Prozent der UP-Harz-Verarbeitung ausmachen, sind seit Mitte der 90er Jahre ebenfalls die Voraussetzungen für nichthalogenierten Flammschutz durch Formulierungen mit hohem ATH-Gehalt geschaffen worden.

Für Verfahren mit reduziertem Harzgehalt und damit erschwerter Möglichkeit, größere Mengen ATH ins System zu bringen (Pultrusion und RTM-Verfahren), werden als Flammschutzmittel neben oder in Kombination mit ATH Phosphorverbindungen (Ammoniumpolyphosphat mit intumeszierender Wirkung und Roter Phosphor) angeboten. Durch vergleichsweise niedrige Füllmengen lassen sich Viskosität (Fließverhalten) und Dichte des Harzes und damit die Verarbeitungseigenschaften günstig beeinflussen.

FSM-Einsatzmengen

In der Mengenbilanz müssten unter Zugrundelegung der aktuellen Jahresproduktion an Waggonen (3.300 Stück, 1999) bei halogeniertem Flammschutz der UP-Harze etwa 75 Tonnen halogenierte Flammschutzmittel und 23 Tonnen Antimontrioxid neben ca. 750 Tonnen Füllstoff eingesetzt werden. Der in den neunziger Jahren erfolgte Umstieg auf ATH-flammgehemmte UP-Harz-Systeme hat diese ca. 100 Tonnen Flammschutz aus Halogenen und Antimontrioxid durch etwa 850 Tonnen Aluminiumtrihydrat ersetzt, das hier sowohl Flammschutz- wie Füllstoff-Funktion wahrnimmt.

1.5 Brennverhalten und Brandfolgeprodukte halogeniert und halogenfrei flammgeschützter UP-Harze im Vergleich

Die Rauchgasdichte liegt bei mit ATH gefüllten UP-Harzen im schwelenden und brennenden Zustand weit unter jener von halogenierten UP-Harzen (bis zu Faktor 10) und in der gleichen Größenordnung (schwelend) oder unter (brennend) der von Phenolharzen. Die vergleichsweise hohe Rauchgasdichte und -toxizität von halogeniert flammgeschützten UP-Harzen war der wesentliche Grund, der gegen ihren weiteren Einsatz sprach.

Bemerkenswert ist folgendes: Die hochgefüllten UP-Harze schneiden in der Einstufung nach NFF 16-101 (kombinierter Rauchgas- und Toxizitätsindex der französischen Norm) und im Cone-Calorimeter-Test besser ab als Phenol-Harze, die für die Londoner U-Bahn zugelassen sind. Sie schneiden aber im Brandtest, der für

den britischen BS 6853-Standard und damit für die Zulassung für die Londoner U-Bahn erforderlich ist (3 m^3 -Test), etwas schlechter ab als die Phenolharze und verfehlen damit die entsprechenden Zulassungs-Anforderungen. Dieses auf den ersten Blick überraschende und widersprüchliche Ergebnis wird mit den unterschiedlichen Testanordnungen und der schwächeren Brandquelle im 3 m^3 -Test erklärt. Das Phenolharz gerät bei einer geringen Zündenergie nicht so schnell in Brand wie das UP-Harz; unter diesen Bedingungen sind seine Brandeigenschaften günstiger. Fängt es aber bei etwas höherer Zündenergie zu brennen an, sind seine Brandeigenschaften (Brandfolgeprodukte) schlechter.

Aus solch widersprüchlichen Testergebnissen wird u.a. die Notwendigkeit eines einheitlichen Testverfahrens im Rahmen der europäischen Harmonisierung der Brandschutzanforderungen abgeleitet. Im neu entwickelten SBI-Brandtest⁴ schneiden nach ersten vorläufigen Tests hochgefüllte SMC-UP-Harze etwas besser als Phenolharze ab.

1.6 Materialeigenschaften, Kosten

Mit steigendem ATH-Gehalt nehmen Dichte und Gewicht der Systeme zu. Bei hochgefüllten UP-Harzen kann die Dichte einen Wert von 2,2 erreichen gegenüber 1,4 – 1,5 bei halogeniert flammgeschützten Systemen. Die Erhöhung der Dichte kann durch Kombination von ATH mit Ammoniumpolyphosphat oder die Substitution von Styrol als Härtingsmonomer durch das teurere Methylmetacrylat (MMA) zumindest z.T. abgefangen werden. Die Erhöhung der Dichte und ein damit verbundener Abfall der mechanischen Eigenschaften wird derzeit als ein begrenzender Faktor für den zukünftigen Einsatz von ATH als Flammenschutzmittel bei hochfesten Strukturen aus GFK für gewichtsreduzierte Schienenfahrzeuge betrachtet.

Gegenüber halogeniert flammgeschütztem UP-Harz sind die mit ATH gefüllten Systeme i.d.R. kostengünstiger.

1.7 Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen

Duroplastische Kunststoffe konkurrieren im Schienenfahrzeugbau in erster Linie mit klassischen Werkstoffe wie Stahl und Aluminium. Für die Werkstoffwahl sind Materialeigenschaften wie Steifigkeit, Schlagfestigkeit, Dichte (Gewicht), Dauerfestigkeit (Korrosionsbeständigkeit) und Brandsicherheit sowie die Kosten ausschlaggebend. Der Konkurrenzvorteil von Faserverbundwerkstoffen, der zu ihrem Anteilszuwachs in den zurückliegenden Jahren geführt hat, liegt bei ansonsten vergleichbaren Materialeigenschaften im wesentlichen in ihrem Gewichtseinsparungspotential begründet. Dieses Potential wird gegenüber metallischen Werkstoffen auf etwa 10 Prozent veranschlagt. Eine der Einsatzgrenzen von Duroplasten gegenüber metallischen Werkstoffen ergibt sich aus ihren physikalisch-mechanischen Eigenschaften, die sich insbesondere in "crash-Tests" zeigen, die sie schlechter bestehen als metallische Werkstoffe.

⁴ SBI-Test: Neues Prüfverfahren im Rahmen der Harmonisierung der europäischen Brandschutznormen, bei dem das Brandverhalten eines einzelnen in einer Raumecke brennenden Gegenstandes untersucht wird.

Bei den Duroplasten konkurrieren hauptsächlich *UP- und Phenolharze*, wobei die sich aus ihren Brenneigenschaften ergebenden Vorteile der Phenolharze in den letzten Jahren durch die Weiterentwicklung bei den UP-Harzen entwertet worden sind. Im Vergleich zu Polyesterharz sind Phenolharze 10-20 Prozent teurer. *Melamin-Lamine* haben gegenüber den anderen Duroplasten verarbeitungstechnische Nachteile, weil sie schlecht dreidimensional formbar sind. *Thermoplastische Composites*, die leichter sind als Duroplaste, gute Farbeigenschaften haben und sich einfacher recyceln lassen, sind wegen ihrer mechanischen Eigenschaften und des Brandverhaltens trotz der anderen Vorteile nur begrenzt konkurrenzfähig.

1.8 Recycling/Entsorgung

Während Flammhemmer-freie glasfaserverstärkte Kunststoffe einschl. UP-Harze aus der Automobilindustrie über ein von Duroplast-Herstellern getragenes Unternehmen gesammelt und als Mahlgut der Neuware in begrenztem Umfang wieder zugesetzt werden, wurden halogenfrei flammgeschützte UP-Harze aus Schienenfahrzeugen bisher nicht angedient und nicht recycelt. Bei ATH-gefüllten UP-Harzen sieht das Recycling-Unternehmen anders als bei halogenierten UP-Harzen jedoch grundsätzlich kein Hindernis für eine vergleichbare Wiederverwertung. Dies ist auch die Sicht von Schienenfahrzeugherstellern, die allerdings davon ausgehen, dass relevante Mengen halogenfrei flammgeschützter UP-Harze bei einer Lebensdauer von Schienenfahrzeugen in der Größenordnung von 20-30 Jahren erst in zwei Jahrzehnten anfallen. Daher sind Verbrennung und Deponie gegenwärtig die gängigen Entsorgungswege.

1.9 Bilanz

Bei UP-Harzen für Schienenfahrzeuge ist der früher übliche Flammschutz mit halogenierten bzw. bromierten Flammhemmern (reaktiv und additiv) in Kombination mit Antimontrioxid fast vollständig durch ATH ersetzt worden.

Die wesentlichen Innovationen in den 90er Jahren betrafen

- die Harzformulierung (Kombination von UP-Harzen mit Thermoplasten; Verminderung der Viskosität und damit Verbesserung des Fließverhaltens);
- die Entwicklung "angepasster" ATH-Typen mit verminderter durchschnittlicher Partikelgröße bei breiter Streuung in der Größenverteilung, was ein günstiges Fließverhalten, verminderte Sedimentationsneigung und verbesserte Flammschutzeigenschaft bewirkt,
- den Einsatz von Additiven, die der Viskositätsreduktion durch Verminderung der Anziehung zwischen den festen Teilchen dienen und sie damit im Harz fließfähiger machen.

Durch die Entwicklung entsprechender Harz-, ATH- und Additivsysteme sind heute Füllgrade von 400-450 phr zu erreichen.

Entscheidender Auslöser für diese Entwicklung war die Erhöhung der Anforderungen bei den Brandfolgeprodukten (Rauchgasdichte und –toxizität im Brandfall) im Ausland. Begünstigt wurde die Substitution letztlich dadurch, dass die ATH-flammgehemmten UP-Harze eher kostengünstiger als halogenierte UP-Harze bzw. Phenolharze sind. Die Deutsche Bahn AG als Beschaffer verlangt grundsätzlich Verzicht auf halogenierten Flammschutz. Neben dem Personenschutz sind hierfür auch der Sachschutz (korrosive, die Elektronik schädigende Brandgase) sowie der Reinigungs- und Entsorgungsaufwand bei Dioxin/Furanbildung im Brandfall ausschlaggebend.

1.10 Bewertung

Das als Substitut für halogenierte Flammschutzmittel eingesetzte Aluminiumtrihydroxid (ATH) ist als Reinstoff (Handelsprodukt) und als angewandtes Flammschutzmittel toxikologisch/ökotoxikologisch weitestgehend unproblematisch.⁵ Im Brandfall hat es im Vergleich zu halogeniertem Flammschutz günstige Auswirkungen auf die Brandfolgeprodukte (Rauchgasdichte; Rauchgastoxizität). Stoffliche Wiederverwertung von flammgeschütztem Composit-Material aus UP-Harz ist grundsätzlich möglich. Die Erhöhung von Materialdichte und -gewicht ist demgegenüber negativ zu bewerten, spielt aber im Vergleich zu halogeniert flammgeschützten UP-Harzen keine Rolle, da diese den angehobenen Brandschutzanforderungen nicht entsprechen. Hier könnte jedoch ein Einsatzbegrenzender Faktor für die Zukunft liegen.

⁵ Vgl. Kap. V.11 und Bd. III, Stoffprofil ATH, S. 207-230.

2. Bauprodukte – Dämm- und Montageschäume aus Polyurethan (mit einem Exkurs zu Polystyrol-Dämmschaum)

Untersucht werden Dämm- und Montageschäume aus Polyurethan(PUR)-Hartschaum hinsichtlich Stand und Trend ihrer flammhemmenden Ausrüstung. Wegen unterschiedlicher Formulierung und flammhemmender Ausrüstung sind Dämm- und Montageschäume gesondert zu betrachten. Zu Vergleichszwecken wird die flammhemmende Ausrüstung von Polystyrol-Dämmstoff einbezogen.⁶

Übersicht VI/3: Dämm- und Montageschäume aus Polyurethan im Baubereich	
Untersuchte Produkte	PUR-Dämm- und Montageschäume (Block- und Plattenschaum, Sandwichelemente; Ortschaum; Montageschaum); zum Vergleich: Dämmschäume aus Polystyrol
Brandschutz anforderungen	DIN 4102
Eingesetzte Kunststoffe	Polyurethan(PUR)- und Polyisocyanurat(PIR)-Hartschaum
Kunststoffe nach Menge und Repräsentativität	• PUR-Dämm- und Montageschaum 1998/99: ca. 80.000 Tonnen. PUR-Dämmschaum: ca. 6 Prozent der Dämmfläche • PS-Dämmschaum: ca. 170.000 t, rd. 40% der Dämmfläche
Empfohlene/ eingesetzte Flammschutzmittel	Bromierte Polyole; TCPP; halogenfreie org. Phosphorsäureester (DEEP, TEP, DPK u.a.). Feste FSM (Ammoniumpolyphosphat)
Ausrüstungsstand und -trend	• <u>Block- und Plattenschaum</u>: Klassische Ausrüstung (FSM-Gehalt: ca. 10 Gew.Prozent) mit bromierten Polyolen und halogenierten Phosphorsäureestern (früher: TCEP+TCPP, heute: TCPP). Bei Übergang von PUR- zu PIR-modifiziertem PUR-Schaum (Polymermodifikation) Verzicht auf bromierte Polyole, z.T. Substitution von TCPP durch halogenfreie Triaryl-/Trialkylphosphorsäureester (bei Blockschaum weitgehend, bei Plattenschaum zu 60 Prozent realisiert). • <u>Sandwichelemente</u>: bisher klassische Ausrüstung; Übergang zu PIR-modifiziertem PUR-Schaum erwartet. • <u>Ortschaum</u>: Klassische Formulierung. PIR-Schaum nicht möglich. • <u>Montageschaum</u>: Klassische Formulierung (FSM-Gehalt: ca. 20 Gew.Prozent); Neuformulierungen mit Verzicht auf brom. Polyole und reduziertem FSM-Gehalt (ca. 10 Gew.Prozent) bei Ersatz von TCPP durch halogenfreie P-Ester.
Flammschutzmittel: Mengen, Bilanz	Einsatz 1999 ca. 4.500-5.000 t brom. Polyole, 4.000-5.000 t TCPP; 500 t halogenfreie Phosphorsäureester. Gesamt ca. 10.400 t FSM (davon 6.600 t in Dämm- und 3.800 t in Montageschaum)
Emissionen; Brandfolgeprodukte	TCEP/TCPP innenraum- und gewässerrelevant. Rauchgasdichte bei PIR-Schaum geringer als bei PUR-Schaum.
Recycling möglichkeit	Recycling von PUR-Dämmschäumen findet nicht statt (geringe Ausnahmen: Produktionsabfälle).
Substitutions- und Minderungs potential	Bei Polymermodifikation (von PUR- zu PIR-Schaum; Neuformulierung von Montageschaum) eröffnet sich bei Bandschaum und Sandwichelementen ein bedeutendes Substitutions- und Einspartpotential von max. 4.000 t FSM und bei Montageschaum von max. 50 Prozent der einges. FSM (ca. 1.900 t).
Bewertung	Ausschöpfen der Substitutions- und Minderungspotentiale ist sinnvoll; halogenfreie Phosphorsäureester sind auf ihr Emissionspotential zu prüfen.

⁶ Zusammenfassung zu Kapitel II, Bauprodukte – Dämm- und Montageschäume aus Polyurethan, Bd. II, S. 37-116.

Als Bauprodukte müssen Baustoffe aus Kunststoff unter Brandschutz-Gesichtspunkten je nach baurechtlicher Anforderung vorgegebenen Baustoffklassen entsprechen. Dies setzt meist flammhemmende Ausrüstung voraus. Die Baustoffprüfung und -klassifizierung wird in Europa gegenwärtig noch unterschiedlich gehandhabt, zukünftig wird sie aber entsprechend der europäischen Bauprodukte-Richtlinie einheitlich gestaltet.

Die bei flammgeschützten PUR-Dämmstoffen quantitativ wichtigen Flammschutzmitteltypen sind einerseits reaktive bromierte Polyole und andererseits additive halogenierte oder halogenfreie phosphororganische Verbindungen, die in flüssiger Form zugesetzt werden. Als festes Flammschutzadditiv wird Ammoniumpolyphosphat (APP) angeboten. Bei Polystyrol-Dämmschaum findet ausschließlich Hexabromcyclododecan (HBCD) als Flammschutzmittel Verwendung.

Die flammhemmende Ausrüstung der PUR-Dämmstoffe ist stark von der Formulierung des PUR-Schaums abhängig. Bei hohem Anteil von Isocyanurat-Strukturen im Schaum (sog. PIR-Schaum) kann bei gleicher Brandschutzeinstufung auf einen Teil der halogenierten reaktiven Flammschutzmittel verzichtet bzw. ein Teil der halogenierten Phosphorsäureester durch halogenfreie Phosphorverbindungen ersetzt werden. Dieser sich abzeichnende Trend eröffnet ein bedeutendes Substitutions- und Einsparpotential bei Flammschutzmitteln für PUR-Dämm- und Montageschäume.

2.1 Dämmschäume im Baubereich

Unter den drei mengenmäßig bedeutsamen Dämmstoffen Mineralwolle, Polystyrol (expandierbares Polystyrol, EPS, und extrudierter Polystyrol-Hartschaum, XPS) und Polyurethan steht PUR mit deutlichem Abstand an dritter Stelle. PUR-Dämmstoffe machen mit etwa 6 Prozent nur einen kleinen Anteil an der Dämmstofffläche im Baubereich insgesamt aus. Der flächenbezogene Anteil von mineralischen Dämmstoffen (ohne Flammschutzmittel) liegt bei rd. 50 Prozent, der von (flammgeschütztem) Polystyrol bei rd. 40 Prozent. Auf PUR-Dämmstoffe entfallen aber trotz ihres geringen Flächen-Anteils etwa zwei Drittel des Flammschutzmittelverbrauchs.

Wichtige Anwendungsbereiche von PUR-Dämmschäumen sind Dach-, Wand- und Bodendämmung, Verbundelemente (Sandwichelemente) für den Industrie-, Hallen- und Kühlhausbau, die Verfüllung von Fugen und Hohlräumen (Montageschaum) und oberflächenangepasste Dach-, Innenraum- und technische Dämmung (Gieß- und Spritzschaum). Die letztgenannten beiden Anwendungsfelder ergeben sich daraus, dass PUR-Schäume im Unterschied zu allen anderen Dämmschäumen vor Ort direktverschäumt werden können. PUR-Dämmschaum weist zwar die beste Dämmleistung auf, ist aber bei gleicher Dämmleistung deutlich teurer als Mineralwolle und EPS.

In der Bundesrepublik werden pro Jahr über 80.000 Tonnen flammhemmend ausgerüsteter PUR-Hartschaum für Dämm- und Montagezwecke im Baubereich und bei technischen Anwendungen abgesetzt (Bezug: 1998/99). Der bedeutendste Einzelmarkt ist die Herstellung von *Sandwich-Elementen* für den industriellen Hallen- und Gebäudebau (34.000 Tonnen, 40 Prozent der Gesamtmenge). Der zweitwichtigste Teilmarkt ist mit 23.000 Tonnen (28 Prozent) die Herstellung von *Plattenware*, gefolgt

von *Montageschäumen* (17.000 Tonnen, rd. 20 Prozent), *Blockschaum* (ca. 7 Prozent) und *Ortschaum* mit knapp 4 Prozent Marktanteil.

2.2 Brandschutzanforderungen

Polyurethan-Dämmstoffe im Baubereich fallen als Bauprodukte (dauerhaft in bauliche Anlagen eingebaute Baustoffe) unter die brandschutztechnischen Anforderungen der je nach Bundesland unterschiedlichen Landes- und Sonderbauordnungen. Ihre brandschutztechnische Prüfung und Klassifizierung ist in DIN 4102 "Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen" geregelt.

PUR-Dämm- und Montageschäume werden als organisches Material im Unterschied zu Mineralwolle nicht in die Baustoffklassen A (nichtbrennbare Baustoffe), sondern wie Polystyrol-Dämmschaum in die Baustoffklasse B (brennbare Baustoffe) eingeordnet. Flammhemmend ausgerüsteter PUR-Dämmschaum wird fast ausschließlich – über 95 Prozent – in der Klassifikation B2 (Normalentflammbare Baustoffe) angeboten.

Die europäische Bauprodukte-Richtlinie sieht vor, dass zukünftig Bauprodukte europaweit einheitlich geprüft und klassifiziert werden. Die nach DIN 4102 in B1 und B2 eingestuftten Baustoffe werden in die Euroklassen B, C, D und E fallen. Für die Einstufung in die drei Euroklassen C, D und E wird ein neues Testverfahren eingeführt, der Single Burning Item(SBI)-Test. Rauchgastoxizität und Rauchdichte kommt dabei gestiegene Bedeutung zu. Möglicherweise ergeben sich hieraus Einstufungsveränderungen und Auswirkungen auf die flammhemmende Ausrüstung bei den PUR-Dämmschäumen. Für die Umsetzung der EU-Richtlinie ist mit einer Übergangsfrist von 5 – 10 Jahren zu rechnen.

2.3 PUR-Dämm- und Montageschäume: Formulierung, Verarbeitung, Brennverhalten

Polyurethan-Hartschäume bestehen aus vernetzten Makromolekülen mit geschlossener Zellstruktur. Polyurethane (PUR) sind *organische brennbare Duroplasten*, die man aus der Reaktion von Isocyanaten mit Polyolen gewinnt.

Eine wesentliche Innovation der Polyurethan-Chemie der vergangenen Jahre war der Übergang von PUR-Schaum zu sog. PUR-modifiziertem PIR-(Polyisocyanurat-) Schaum (oder isocyanurat-modifiziertem PUR-Schaum). PUR- und PIR-Formulierungen unterscheiden sich hinsichtlich der Polyol-Basis und der Isocyanat-Menge sowie der flammhemmenden Ausrüstung nach Menge und Typ der eingesetzten Flammschutzmittel. PIR-Schaum mit höherem Isocyanat-Anteil ist stärker vernetzt. PUR-Schaum enthält als Polyol-Komponente im wesentlichen Polyether, PIR-Schaum dagegen Polyester. Polyester-Polyole haben wegen der etwas größeren thermischen Stabilität der Ester-Bindung ein günstigeres Brandverhalten als Polyether-Polyole und tragen rascher zur Ausbildung einer verkohlten (carbonisierten) Oberfläche bei.

Beim PUR-Schaum werden die Polyether-Polyole mit halogenierten Polyolen (als reaktiver Flammschutzmittelkomponente) und Flammschutzadditiven kombiniert, um die B2-Klassifizierung zu erreichen. Das günstigere Brandverhalten des PIR-Schaums geht auf die Polyester-Polyol-Basis, auf den höheren Isocyanat- und damit

höheren Aromatenanteil und auf Isocyanurat-Ring-Strukturen zurück. Beim B2-PIR-Schaum kann die reaktive Flammenschutzmittel-Komponente wegfallen; zugleich kann die Menge additiver Flammenschutzmittel deutlich vermindert werden, wobei u.U. halogenfreie halogenierte Produkte ersetzen können.

Die unter Brandschutzgesichtspunkten interessante Umstellung bei der Schaumformulierung von PUR hin zu PIR betrifft bisher nur Block- und Plattenschaum. Hier liegt der PIR-Anteil bei rd. 65 Prozent. Insgesamt werden heute über drei Viertel des Polyurethan-Dämm- und -Montageschaums noch als PUR formuliert. Mit dem zu erwartenden Übergang zu PIR-Schaum bei Sandwich-Elementen wäre eine deutliche Veränderung in den Mengenrelationen verbunden, die auch für den Flammschutzmitteleinsatz relevant sein dürfte. Die Baustellenprodukte Ort- und Montageschaum werden bisher ausschließlich als PUR-Schaum formuliert.

Brennverhalten

PIR/PUR-Hartschaumstoffe sind wie alle organischen Materialien brennbar. Ihr Brandverhalten wird im wesentlichen vom Brandverhalten der Ausgangsprodukte (besonders der Polyole), vom Vernetzungsgrad des Hartschaums, d.h. der Ausbildung von Polyisocyanurat-(PIR-)Strukturen im Makromolekül, und von der flammhemmenden Ausrüstung des Polymers beeinflusst.

Polyurethan-Schäume sind temperaturstabil bis oberhalb 120 °C. Sie beginnen sich bei ca. 200-220 °C in die Ausgangsstoffe Isocyanate und Polyole zu zersetzen, das Schaumstoffgerüst beginnt zu verkohlen. Im Brandfall ist eine starke Rauchbildung zu beobachten. Reines PUR brennt auch nach Entfernen der Zündquelle weiter, was für flammhemmend ausgerüsteten Schaum nicht gilt.

Auf Grund der stärkeren räumlichen Vernetzung zersetzt sich PIR-Schaum schlechter. Das vermindert die Freisetzung gasförmiger Produkte und die Rauchbildung und bewirkt insgesamt eine größere thermische Stabilität. PIR-Schaum bildet schneller als PUR eine verkohlte Deckschicht (Carbonisierung), die weiteres Brennen behindert. Isocyanurat-modifizierte PUR-Schaumstoffe erreichen daher mit geringerer Flammenschutzmittel-Zugabe als PUR-Dämmstoffe die Baustoffklasse B2.

2.4 Flammschutzsysteme für PUR-Dämm- und Montageschäume – Stand, Trend, Einsatzmengen

PUR-Dämmschäume (Blockschaum, Plattenschaum, Sandwich-Elemente, Orts- und Montageschaum) werden heute mit einem FSM-System brandhemmend ausgerüstet, das aus reaktiven bromierten/chlorierten Polyolen und aus halogenierten (ggfs. und/oder halogenfreien) Phosphorsäureestern besteht. Bei den Dämmschäumen liegt der FSM-Gehalt im Durchschnitt bei über 10 Gew.-Prozent, davon etwas unter 5 Prozent additive und über 5 Prozent reaktive Flammenschutzmittel.

Eingesetzte Flammenschutzmittel

Bei PUR-Schaum werden als reaktive, fest in die Matrix eingebaute Flammenschutzmittel bromiert-chlorierte Polyetherpolyole eingesetzt (hauptsächlich Solvay Ixol B 251 und M 125 mit einem Bromgehalt von 31,5 und einem Chlorgehalt von 6,9 Gew.-

Prozent), Tetrabromphthalat-Diole (Great Lakes PHT4-Diol, Bromgehalt 46 Gew.-Prozent; Saytex RB 79 und 7980 von Albemarle, Bromgehalt 45 bzw. 36 Gew.-Prozent) und andere nicht näher definierte bromiertes Polyetherpolyol. Sonstige reaktive Bromverbindungen (Dibromneopentylglycol; Tribromneopentylalkohol; Tetrabromphthalsäureanhydrid u.a.) sind mengenmäßig ohne Bedeutung. Der Anteil der bromierten Polyole kann bis zu 30 Prozent der Polyolkomponente ausmachen. Zu den reaktiven Flammschutzmitteln gehören ferner einige Phosphor-Polyole. Ihr Anwendungsbereich ist jedoch klein.

Während bromierte (Polyether-)Polyole für traditionelle PUR-Formulierungen, kaum dagegen für PIR-Schaum eingesetzt werden, finden additive Flammschutzmittel bei beiden Schaumtypen Verwendung. Hier dominieren chlorierte Phosphat-Ester.

Bis Mitte der 90er Jahre war bei deutschen Herstellern eine Mischung von Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) und Tris(chlorpropyl)phosphat (TCPP) im Verhältnis 1:1 am gebräuchlichsten. TCEP, das den höheren Chlor- und Phosphorgehalt (36,7 Prozent Chlor, 10,8 Prozent Phosphor) hat und gegenüber TCPP etwas effektiver ist, wurde in den letzten Jahren in der Bundesrepublik aus Arbeitsschutzgründen (R40-Einstufung, "irreversibler Schaden möglich") durch TCPP ersetzt. Die beiden deutschen Hersteller haben die Produktion eingestellt. Daher entfallen bei den additiven Flammschutzmitteln heute ca. 90 Prozent auf TCPP. TCPP wird wie TCEP als "wassergefährdend" eingestuft, nicht jedoch als "umweltgefährlich" und R 40. TCPP ist das kostengünstigste aller additiven Flammschutzmittel. Andere halogenierte Organo-Phosphor-Verbindungen sind beim PUR-Hartschaum ohne Bedeutung.

Halogenfreie organische Phosphor-Verbindungen werden nur in geringen Mengen eingesetzt. Erwähnenswert sind Diethylethanphosphonat (DEEP), das als umweltgefährlich und giftig für Wasserorganismen eingestuft ist; Triethylphosphat (TEP); Diphenylkresylphosphat (DPK); Diethyl N,N'-bis(2-hydroxyethyl)aminomethylphosphonat. Sonstige halogenfreie organische P-Verbindungen spielen mengenmäßig keine Rolle.

Fester Flammschutzmittel auf Phosphor-Basis haben gegenwärtig im PUR-Hartschaum nur marginale Bedeutung: Langkettiges Ammoniumpolyphosphat (APP) wird bei PUR-Hartschaum in Europa mit 1.000-1.200 Tonnen/Jahr eingesetzt, hat in der Bundesrepublik derzeit aber (anders als beim Weichschaum) nur marginale Bedeutung. Roter Phosphor wird in geringem Maße bei Blockhartschaum verwendet (Menge auf unter 10 Tonnen/anno geschätzt).

FSM-Mengen und -Trend

Auf der Basis der von den Verarbeitern genannten Rahmenrezepturen und Schaummengen für PUR- und PIR-Schaum ergeben sich bei den beiden Hauptgruppen - halogenierte (bromierte) Polyole und organische Phosphorsäureester - folgende Verbrauchsmengen:

- halogenierte Polyole: Jahresverbrauch in der Größenordnung von 4.500 - 5.000 Tonnen.
- Auf TCPP entfallen schätzungsweise 4.000 - 5.000 Tonnen im PUR-Hartschaum.
- Halogenfreie P-Ester machen bei der additiven Komponente ca. 10 Prozent des Flammschutzmittelverbrauchs aus, d.h schätzungsweise unter 500 Tonnen.

- Feste Flammschutzmittel sind in der Bundesrepublik derzeit mengenmäßig ohne Bedeutung.
- Die Gesamtmenge an Flammschutzmitteln für PUR-Dämmschaum lag 1998/99 bei 6.600, für Montageschaum bei 3.800 Tonnen – zusammen 10.400 Tonnen.

Mit der sich abzeichnenden Veränderung bei der Schaumformulierung in Richtung PIR-Schaum für quantitativ bedeutende Massenprodukte (Sandwich-Elemente; Bandschaum) dürfte der Verbrauch an halogenierten Polyolen deutlich zurückgehen. Zugleich muss der Verbrauch an additiven Flammschutzmitteln pro Gewichtseinheit wegen der besseren thermischen Eigenschaften des PIR-Schaums nicht erhöht werden, sondern er kann eher vermindert werden. Darüberhinaus zeichnet sich sowohl beim PIR-Schaum – hier bereits praktisch erprobt und mengenmäßig relevant – wie beim Montageschaum als hochtonnagigem Verbrauchsbereich – hier erst im Entwicklungs- bzw. frühen Einführungsstadium – ein Trend zur Substitution von chlorierten P-Estern durch nichthalogenierte Organophosphor-Verbindungen ohne Steigerung der Einsatzmengen pro Produkteinheit ab.

Ein wesentlicher Bestimmungsfaktor für den Trend sind die Formulierungskosten. Hier kommt z.Zt. dem Standard-System der niedrige TCPP-Preis zugute. Beim Übergang zu PIR-Schaum bei Sandwich-Elementen wird von den Verarbeitern Kostenneutralität oder -minderung (wg. FSM-Einsparung) erwartet.

PIR-Schaum wird heute hauptsächlich von sog. Selbstformulierern – Verarbeiter, die die Ausgangskomponenten selbst formulieren können – hergestellt. Bei Orts- und Montageschaum ist dies nicht möglich; auch die Hersteller von Sandwich-Elementen arbeiten mit vorformulierten Systeme der sog. Systemhäuser. Nimmt man den gesamten PUR-Hartschaum-Markt, so werden über 70 Prozent bei der Vorproduktlieferung von den Systemhäusern bedient. Damit wird auch die flammhemmende Ausrüstung des Schaums bei 70 Prozent des Marktes von den Systemhäusern geliefert. Die Systemhäuser haben besonders auf die Lagerstabilität und Gewährleistung unkomplizierter Verarbeitungsmöglichkeit ihrer Systeme zu achten und sind aus diesem Grund skeptisch gegenüber einer Ausweitung des PIR-Schaum-Anteils.

Bei Montageschaum liegen Neuentwicklungen vor, bei denen ebenfalls von einer Veränderung der Gesamtformulierung (Polymermodifikation) und Verzicht auf halogenierte Flammschutzmittel ausgegangen wird. Kennzeichen sind: Umstieg von Polyether- auf Polyesterpolyole, Verzicht auf bromierte Polyole und halogenierte Phosphorsäure-Ester und ggfs. Veränderung der Isocyanat-Komponente, sowie generelle Reduzierung des Flammschutzmittelgehalts (Halbierung von ca. 20 Gew.Prozent auf ca. 10 Gew.Prozent).

Als wichtigstes Hindernis bei der Umstellung der Schaumformulierungen sehen die Dosenschaumhersteller die Kostenfrage, da der Dosenschaum mit der Neuformulierung teurer werden würde.

2.5 Emissionen, Brandfolgeprodukte

Halogenierte (TCEP; TCPP) und halogenfreie (Triethylphosphat, Triphenylphosphat) Organophosphorsäureester, die u.a. auch als Flammschutzmittel bei Polyurethandämm- und Montageschäumen Verwendung finden, werden in

Oberflächengewässern und Hausstaubproben (hier auch Trikresylphosphat) nachgewiesen. Eine direkte Zuordnung zur Flammschutzmittelverwendung in PUR-Schäumen ist wegen der Vielfalt der Verwendungen von Organophosphorsäureestern (auch als Weichmacher) zwar nicht möglich, ist aber nicht auszuschließen. Untersuchungen zur Flammschutzmittelfreisetzung aus PUR-Dämm- und Monateschäumen liegen nachstellerauskunft nicht vor.

Zu Brandfolgeprodukten liegen einzelne Angaben vor, die darauf hindeuten, dass PIR-Schaum eine geringe Rauchdichte aufweist als PUR-Schaum und dass bei PUR-Schaum der Ersatz halogenierter FSM durch APP ebenfalls zu einer Reduzierung der Rauchdichte und toxischer Brandfolgeprodukte (CO, HCN, HCl) führt. Bei der Mitverbrennung von PUR-Dämmschäumen in modernen MVA erhöht sich der Brom- und Chlorgehalt im Verbrennungsgas und es entstehen in geringen Konzentrationen bromierte PBDD/F, die durch die Abgasreinigung jedoch zurückgehalten werden sollten. Bei Mitverbrennung ohne entsprechende Abgasreinigung und bei Normalbränden ist mit entsprechender Kontamination zu rechnen.

2.6 Materialeigenschaften, Kosten

Gerade beim Polyurethan zeigt sich, dass Veränderungen der Schaumformulierung einschl. des Flammschutzmitteleinsatzes und der Polymermodifikation (PUR – PIR) deutliche Auswirkungen auf die Materialeigenschaften haben. Deren Gewährleistung war bei der bisherigen Weiterentwicklung der PUR-Schäume eine Hauptaufgabe. Neben der Schaumqualität sind Faktoren wie Deckschichthaftung (besonders bei Sandwichelementen, wo Probleme im Zusammenhang mit PIR-Schaum gesehen werden), Lagerstabilität (hierauf weisen besonders die Systemhäuser hin) und Verarbeitungseigenschaften von Bedeutung. Gegen den Einsatz fester Flammschutzmittel wie Ammoniumpolyphosphat wird mit Verarbeitungsproblemen (u.a. abrasive Wirkung) argumentiert, wobei Flammschutzmittelhersteller und Anlagenbauer hier auf vorliegende Einsatzerfahrungen verweisen. Bei dem vor Ort verschäumten Ortschaum ist aus Verarbeitungsgründen ein Übergang von PUR zu PIR nicht realisierbar. Beim Montageschaum besteht ein wesentliches Hemmnis für den Umstieg auf halogenfreie Formulierungen mit geringerem Flammschutzmittelverbrauch in höheren Kosten für den Dosenschaum.

2.7 Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen

2.7.1 PUR- und andere Dämmstoffe

Als B2-Baustoff ist der Einsatzbereich von Polyurethan-Dämmschaum gegenüber mineralischen (A1, A2) und gegenüber Polystyrol-Dämmstoffen (B1) deutlich eingegrenzt. PUR ist bei B1-Verbundelementen (Sandwich-Elemente) aus konstruktiven Gründen unangefochten die Nummer 1. Dort, wo Feuchtigkeit dauerhaft eine Rolle spielt, ist PUR-Dämmschaum wenig geeignet. PUR-Dämmstoffe werden dort verwendet, wo andere Dämmstoffe die geforderten spezifischen Eigenschaften nicht erfüllen können. Vorteile von PUR gegenüber anderen Dämmstoffen sind der sehr gute Dämmwert (gleiche Wärmedämmung mit vergleichsweise dünnem, raumsparendem Material), günstigere mechanische Eigenschaften gegenüber anderen Kunststoffen (EPS, XPS), geringeres Gewicht und geringere Feuchtigkeitsempfindlichkeit

als Mineralwolle sowie die exklusive Möglichkeit der Direktverschäumung vor Ort (gilt besonders für Montageschaum und Ortschaum). Eine wesentliche Anwendungsbeschränkung ergibt sich aus den vergleichsweise hohen Kosten für PUR (pro Flächeneinheit bei gleicher Dämmleistung).

Die Dämmstoffe stehen daher nicht in einem "freien Wettbewerb", sondern sie bedienen jeweils spezifische Anwendungssegmente, für die sie stoffspezifische Vorteile haben. Der Ersatz des einen durch den anderen Dämmstoff ist nicht oder zumindest nicht umstandslos möglich.

2.7.2 Polystyrol-Dämmschaum

Dämmstoffe auf Polystyrol-Basis umfassen flächenmäßig über vierzig Prozent, nach Volumen rd. ein Drittel des Dämmstoffmarktes in der Bundesrepublik. Schaumpolystyrol (expandierbares Polystyrol, EPS) macht davon rd. 90 Prozent, kompaktes Polystyrol (extrudierter Polystyrolhartschaum, XPS) rd. 10 Prozent aus. Der deutsche Gesamtmarkt kann auf rd. 170.000 Tonnen Polystyrol-Dämmstoffe/Jahr veranschlagt werden.

Polystyrol ist brennbar und muss, um die für die Vermarktung als Baustoff notwendige B1-Klassifizierung zu erreichen, flammhemmend ausgerüstet werden. Die B1-Ausrüstung der Polystyrol-Schäume für den Baubereich ist im wesentlichen auf den deutschsprachigen Raum beschränkt.

Polystyrol (PS) entzündet sich bei Flammeinwirkung und brennt wg. Aromatenfreisetzung mit stark rußender Flamme auch nach dem Entfernen der Zündquelle weiter. Polystyrol ist der Kunststoff mit der größten Rauch- bzw.- Rußdichte. Flammhemmend eingestellter PS-Schaum schrumpft normalerweise von der Zündquelle weg, ohne gezündet zu werden, brennt jedoch unter dem Einfluß anderer brennender Materialien gleichermaßen.

EPS wird mit ca. 1 Gew. Prozent Hexabromcyclododecan (HBCD; additives FSM) unter Zusatz von Dicumylperoxyd als Synergist flammhemmend ausgerüstet. Bei XPS-Schaumstoff liegt die HBCD-Dosierung bei 2-3 Prozent vom Schaum. Dicumylperoxid ist als umweltgefährlich eingestuft. Aus der Sicht der Systemhäuser gibt es im Fall von Polystyrol (EPS und XPS) kein geeignetes Flammenschutzmittel als Konkurrent zu HBCD. Ca. 85 Prozent vom HBCD-Gesamtverbrauch entfallen auf die Polystyrol-Ausrüstung. Geschätzter Gesamtverbrauch in der Bundesrepublik: 2.000 Tonnen HBCD und 1.200 t Dicumylperoxid.

Emissionsdaten liegen für Abwässer nach Kläranlage und Luftemissionen bei Herstellern von EPS und XPS vor ($\mu\text{g/l}$ -Bereich); zu Klärschlammbelastung und Abwasserbelastung bei Verschäumern gibt es keine Angaben. Bei der Verbrennung von Polystyrol, das mit HBCD flammgeschützt ist, entstehen nur sehr geringe Mengen höherbromierter PBDD/F.

Polystyrol-Dämmstoffe werden derzeit wie Bauschutt entsorgt und hauptsächlich deponiert. Der Gesamtabsatz an Polystyrol-Dämmstoffen zwischen 1960 und 2000 (deutscher Markt) ist nicht bekannt; wir schätzen ihn auf ca. 3,4 Mio Tonnen Dämmstoff mit einem Gehalt von rd. 34.000 Tonnen HBCD oder 25.500 Tonnen Brom. Auch hier gilt wie im Fall von PUR-Dämmschäumen, dass die Masse dieser Dämm-

stoffe noch nicht entsorgt ist, sondern erst zukünftig anfällt und dann (TA Siedlungsabfall) als organischer Abfall verbrannt werden muss.

2.8 Recycling/Entsorgung

Über den Verbleib der PUR- Dämm- und Montageschäume ist im einzelnen wenig bekannt ist. Ein Recycling findet, mit Ausnahme von Produktionsabfällen und in begrenztem Maße von Restware bei Montageschäumen, nicht statt.

Polyurethan-Dämmstoffe aus dem Baubereich fallen beim Gebäudeabbruch oder bei Reparaturen als Teil des gemischten Bauschutts an. Eine sortenreine Trennung wird nicht für möglich gehalten; außerdem scheitert aus Herstellersicht ein Rücknahmesystem an den zu kleinen Mengen. PUR-Bauschutt wird vermutlich im wesentlichen deponiert. Bei Sandwich-Elemente wird das Blech abgezogen und eingeschmolzen. Der Hartschaumkern wird entweder wie PUR-Bauschutt behandelt. Kleinstmengen können stofflich wiederverwertet werden (Füllgut für Turnhallenmatten; Zuschlagmaterial bei Herstellung von Spanplatten). Die Größenordnung des zwischen 1967 und 1997 verbauten PUR-Dämmschaums (ohne Montageschaum) wird auf ca. 1 Mio geschätzt, wovon vermutlich rd. 15 Prozent bereits entsorgt worden sind. 1 Mio Tonnen PUR-Dämmschaum enthalten etwa 47.000 Tonnen additive und 55.000 Tonnen reaktive Flammschutzmittel (Chlorgehalt: ca. 19.000 Tonnen, Bromgehalt ca. 17.000 Tonnen).

Verbauter Montageschaum fällt mit dem Bauschutt an. Verbrauchte Druckbehälter mitsamt Restgehalt an Prepolymer werden zu mindestens 70 Prozent mit dem normalen Hausmüll (Deponat und Verbrennung) entsorgt. Ca. 30 Prozent sollen zurückgenommen werden, wobei der Prepolymer-Restgehalt z.T. als Regenerat bei der Herstellung von Montageschaum eingesetzt werden kann.

2.9 Bilanz

Bei Polyurethan-Dämm- und Montageschäumen, die "klassisch" mit bromierten Polyolen und halogenierten Phosphorsäure-Estern ausgerüstet werden, deutet sich als Trend die Substitution von bromierten Polyolen durch Übergang zu PUR-modifiziertem PIR-Schaum (Polymer-Modifikation durch Einbau von Isocyanurat-Strukturen) und Reduzierung bzw. vollständigem Ersatz von halogenierten Phosphorsäure-Estern zugunsten nichthalogener organischer Phosphor-Produkte an. Außerdem wird der Einsatz fester Flammschutzmittel diskutiert.

Dieser Trend hat sich bei Blockschaum weitgehend, bei Plattenware in beachtlichem Maße (zu ca. 60 Prozent), bei Sandwich-Elementen – mit über 50 Prozent der Hauptverwendungsbereich von PUR-Dämmschaum – bisher jedoch nicht durchgesetzt. Bei Ortschaum ist er aus technischen Gründen nicht realisierbar. Er zeigt eine mögliche Richtung der Umweltentlastung an. Das Minderungspotential bei Bandschaum und Sandwich-Elementen wird auf über 4.000 Tonnen Flammschutzmittel oder bis zu 60 Prozent der derzeit bei PUR-Dämmschäumen eingesetzten Flamm-schutzmittelmenge geschätzt. Dieses angenommene Reduktionsvolumen betrifft zu 80-90 Prozent die Sandwich-Elemente, ferner Bandschaum-Plattenware für die sonstige Gebäudedämmung.

Beim Montageschaum liegen neuentwickelte Formulierungen vor, die zu einer Halbierung des FSM-Gehalts von 20-25 auf 8-11 Prozent bei Verzicht auf halogenhaltige Komponenten führen können. Daraus ergibt sich für Montageschaum beim derzeitigen Stand ein theoretisches Minderungspotential von ca. 1.900 Tonnen FSM, was der Hälfte der heute eingesetzten FSM-Menge entspricht.

Hemmnisse für den möglichen Minderungs- und Substitutionstrend ergeben sich bei den Sandwich-Elementen als dem Hauptverbrauchsbereich für PUR-Dämmschäume aus technologisch noch zu bewältigenden Problemen (Deckschichthaftung), bei den Montageschäumen als dem mengenmäßig zweitwichtigsten Bereich primär aus Kostengründen, da die Hersteller für halogenfreie Neuprodukte von höheren Kosten ausgehen. Ferner sind unterschiedliche Interessenlagen von System- und Selbstformulierern in Rechnung zu stellen.

2.10 Bewertung

Die Ausschöpfung der genannten Stoffminderungs- und Substitutionspotentiale bei Dämm- und Montageschäumen ist grundsätzlich sinnvoll.

Für die Substitution von TCPP werden halogenfreie Trialkyl- und Triarylphosphate – bei Dämmschaum i.d.R. Triethylphosphat (TEP), bei Montageschaum außerdem Diethylethanphosphonat (DEEP), Triphenylphosphat (TPP) und Diphenylkresylphosphat (DPK) – in Betracht gezogen.

TEP und DPK (Gemisch) sind ihren Einstufungen nach GefStoffVO zufolge günstiger wie TCPP zu bewerten. DEEP und TPP werden dagegen als umweltgefährlich und insofern im Vergleich zu TCPP schlechter eingestuft.⁷ Außerdem ist die Flüchtigkeit der Produkte zu berücksichtigen; Triarylphosphate sind – wie TCPP – innenraumrelevant. Die Substitute sind halogenfrei, was grundsätzlich unter Umweltgesichtspunkten (z.B. Verbrennungsprodukte) von Vorteil ist.

Toxikologisch-ökotoxikologisch bringt die Substitution von TCPP durch TEP oder DPK nach diesen Angaben (GefStoffVO) einen gewissen Vorteil. Jedoch bleibt zu prüfen, ob für beide Stoffe insgesamt genügend Daten vorliegen, um im Vergleich zu TCPP eine solche Aussage treffen zu können. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf.

APP als festes Flammenschutzmittel erweist sich im Stoffprofil als toxikologisch/ökotoxikologisch weitestgehend unbedenklich.

Beim Polystyrol ergibt sich nachstellerauskunft keine Alternative zum derzeitigen Flammenschutzmittelsystem aus HBCD und Dicumylperoxid. HBCD ist nur ein schwacher Dioxin/Furan-Vorläufer. Dennoch sollte die Substitutionsmöglichkeit des

⁷ TCPP: Xn (Gesundheitsschädlich), R 22 (gesundheitsschädlich beim Verschlucken), R 52/53 (schädlich für Wasserorganismen; kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben), WGK 2 (Selbsteinstufung); TEP: Xn, R22, WGK 1; DEEP: Xi (reizend), N (Umweltgefährlich); R38 (Hautreizend), R 41 (Gefahr der Augenschädigung), R 51 (Giftig für Wasserorganismen), R 53 (Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben); WGK 1; TPP: N; R 20/21/22 (Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut); R50/53 (sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben).

HBCD/Dicumylperoxid-Systeme angesichts der relativ großen Brom-Mengen, die über Polystyrol verbaut und zukünftig in die Entsorgung (Verbrennung) eingespeist werden, und der Tatsache, dass Dicumylperoxid u.a. als umweltgefährlich (N) eingestuft wird, überprüft werden. Die Sedimentfunde von HBCD dürften auf seine Verwendung bei Textilrückenbeschichtung (Produktionsbetriebe) zurückzuführen sein. Eine Reduktion der Halogenlast bei PUR-Dämmschäumen ist unter Umweltgesichtspunkten (Verbrennungsprodukte) grundsätzlich von Vorteil.

3. Flammhemmend ausgerüstete Kunststoffe in Geräten der Elektro- und Elektronik-Industrie (E+E-Geräte)

In diesem Kapitel⁸ wird eine Übersicht zu flammgeschützten Kunststoffen nach Mengen, Einsatzbereichen und flammhemmender Ausrüstung für den Bereich elektrischer und elektronischer Geräte gegeben, die es ermöglichen soll, die in den folgenden Kapiteln detaillierter untersuchten Anwendungsbereiche Leiterplatten/Flachbaugruppen und Gehäusewerkstoffe einzuordnen.

In der Elektrotechnik und Elektronik haben Kunststoffe für Bauteile und Geräte-Gehäuse dank günstiger elektrischer Eigenschaften (Isolierungseigenschaften, geringer elektrischer Verlustfaktor) sowie konstruktiver und Kosten-Vorteile große Bedeutung erlangt.

Da elektrische und elektronische Geräte stromführende Komponenten enthalten, bei denen thermische Belastungen, Kriechströme, Kurzschlüsse u.ä. Brandquellen beim Betrieb auftreten bzw. auftreten können, müssen Kunststoffkomponenten, die brennbar sind, flammhemmend ausgerüstet werden. Die entsprechenden Brandschutzvorschriften und Tests gehen in der Elektrotechnik generell vom Schutz vor *inneren* Brandquellen aus.

Die Übersichtsanalyse zum E+E-Sektor stützt auf verschiedene Erhebungen zum Verbrauch von Kunststoffen und flammgeschützten Kunststoffen in der E+E-Industrie in Europa (APME) und in der Bundesrepublik Deutschland für die neunziger Jahre (ZVEI, VKE) sowie auf Angaben des Siemens-Konzerns, auf den etwa 20 Prozent des Kunststoffverbrauchs der E+E-Branche in der Bundesrepublik entfallen.

Übersicht VI/4: Flammgeschützte Kunststoffe im Elektro- und Elektroniksektor Mengenschätzung Bundesrepublik Deutschland (1997/1998)			
Kunststoff-Gruppe	Menge/Tonnen	Anteil/Prozent	
Kunststoff insgesamt	500.000 – 600.000	100	
Davon flammgeschützte Kunststoffe	125.000 – 150.000	25	100
Darunter			
- Thermoplasten	83.000 – 100.000		66
<i>davon für Gehäuse</i>	<i>55.000 – 67.000</i>		44
<i>davon von für Klein- und Zukaufteile</i>	<i>28.000 – 33.000</i>		22
- Duroplasten	42.000 – 50.000		33
Darunter Kunststoffe			
- mit halogeniertem Flammschutz	78.000 – 94.000		60-65
- mit halogenfreiem Flammschutz	47.000 – 56.000		35-40

3.1 Flammgeschützter Kunststoff für E+E-Geräte - Mengen

Der Anteil flammgeschützten Kunststoffs am Gesamtkunststoffverbrauch der Branche kann mit etwa 25 Prozent veranschlagt werden. Beim Siemens-Konzern ist der Anteil flammhemmend ausgerüsteter Kunststoffe demgegenüber mit etwa einem Drittel überdurchschnittlich hoch, was mit einem höheren Anteil "flammschutzintensiver" E+E-Geräte zusammenhängen dürfte.

⁸ Zusammenfassung zu Kapitel III: Flammhemmend ausgerüstete Kunststoffe in E+E-Geräten (Übersicht), Bd. II, S. 117-137

Unter Annahme eines Gesamtkunststoffverbrauchs von 500.000 - 600.000 Tonnen in der Elektro- und Elektronikindustrie der Bundesrepublik folgt daraus ein Jahres-Volumen von etwa 125.000 - 150.000 Tonnen flammgeschützten Kunststoffs für Elektro- und Elektronik-Geräte.

3.2 Flammschutz nach Kunststoffen und Gerätekomponenten

Bei den flammgeschützten Kunststoffen überwiegen die meist additiv ausgerüsteten Thermoplasten für Gehäusewerkstoffe und Kleinteile (2/3) gegenüber den hauptsächlich reaktiv flammgeschützten Duroplasten für Leiterplatten und Bauelemente (1/3). Thermoplaste sind demnach Hauptabsatzfeld für Flammschutzmittel im E+E-Bereich. Diese Relationen sind auch deswegen interessant, weil additive Flammschutzmittel in Thermoplasten weniger fest in die Matrix gebunden sind als reaktive Flammschutzmittel in Duroplasten (Migrations- und Ausgasungsproblematik).

Nach *Gerätekomponenten* gegliedert entfällt die Hauptmenge an flammgeschütztem Kunststoff auf Gehäusewerkstoffe, gefolgt von dem Material für Leiterplatten und Bauelemente sowie den technischen Kleinteilen und Komponenten.

Andererseits ist der *Anteil flammgeschützten Kunststoffs* bei Duroplasten am höchsten. Bei den Thermoplasten ist der Anteil flammgeschützten Kunststoffs bei den technischen Thermoplasten für Klein- und Zukaufteile größer als bei den Thermoplasten für Gehäusewerkstoffe. Darin spiegeln sich der Grad thermischer Belastung und die Brandquellenproblematik, die bei den elektrischen und elektronischen Funktionsteilen ausgeprägter sind als bei Werkstoffen für Außengehäuse von E+E-Geräten.

3.3 Anteile der Flammschutzmittelgruppen

Betrachtet man die *Anteile der Flammschutzmitteltypen (-gruppen)*, so ist bei 60-65 Prozent der flammgeschützten Kunststoffe im E+E-Sektor mit halogenierten, in erster Linie *bromierten* Flammschutzmitteln zu rechnen. Bei den restlichen 35-40 Prozent ist der Anteil von Kunststoffen mit *mineralischen* Flammschutzmitteln (und Stickstoffverbindungen, die mengenmäßig nur einen geringeren Anteil ausmachen) größer als der Anteil der mit *Phosphor*-Verbindungen ausgerüsteten Kunststoffe.

Auf der Basis dieser Anteile, ergibt sich ein Jahres-Anfall in der Größenordnung von ca. 85.000 Tonnen halogeniert flammgeschütztem Kunststoff in der Elektro- und Elektronikindustrie.

3.4 Hauptanwendungsbereiche halogenerter Flammschutzmittel

Die Hauptanwendungsbereiche halogenerter Flammschutzmittel sind Leiterplatten/Bauelemente und, an zweiter Stelle, Kleinteile/Komponenten. Bei Gehäusewerkstoffen ist der relative Anteil von Kunststoffen mit halogenierten Verbindungen deutlich niedriger und rückläufig, absolut gesehen jedoch in ähnlicher Größenordnung wie bei den Kleinteilen und Komponenten, da für Gehäusewerkstoffe insgesamt ge-

sehen bedeutend mehr Kunststoff eingesetzt wird. *Polybromierte Diphenylether* (PBDE), die im Elektronikschrott immer wieder gefunden werden, dürften besonders aus der Fraktion Kleinteile/Komponenten stammen.

3.5 Flamschutz nach Gerätetypen

Nach *Gerätetypen* untergliedert ist der Anteil flammgeschützter Kunststoffe am jeweiligen Kunststoffverbrauch der Gerätegruppe besonders hoch bei Bürogeräten und Datenverarbeitungsgeräten, gefolgt von Unterhaltungselektronik. Bei anderen E+E-Geräten (z.B. Haushaltsgeräten) wird ein bedeutend geringerer Anteil flammgeschützter Kunststoffe eingesetzt. Vom Gesamtaufkommen dominieren Unterhaltungselektronik und Datenverarbeitung vor Bürogeräten und flammgeschützten Kunststoffen für sonstige Elektrogeräte.

3.6 Bewertung

Die Mengenschätzungen können wegen vieler Unsicherheiten in den Berechnungsgrundlagen nur mit Vorbehalt und nur als Orientierungsgrößen betrachtet werden. Ungeachtet dessen zeigen sie, dass große Jahres-Volumina flammgeschützter Kunststoffe von 125.000 – 150.000 Tonnen in der Elektronikbranche der Bundesrepublik eingesetzt werden und damit auch im Elektronikschrott zur Entsorgung anfallen. Dabei ist mit einem hohen Anteil von bis zu 85.000 Tonnen halogeniert flammgeschützter Kunststoffe zu rechnen.

Weiter zeigt sich, dass mit den in den folgenden Kapiteln untersuchten Anwendungsbereichen Außengehäuse für E+E-Geräte und Leiterplatten/Flachbaugruppen die beiden quantitativ bedeutendsten Flamschutzmittelanwendungen im E+E-Bereich erfasst werden.

Unter qualitativen Gesichtspunkten fällt der *Sektor Klein- und Zukaufteile* besonders auf: Dies ist der zweitwichtigste Bereich halogenierter Flamschutzmittel bei E+E-Geräten, und hier dürfte die Hauptmenge heute noch eingesetzter polybromierter Diphenylether zu finden sein (geschätzt: 50 Prozent der halogenierten Flamschutzmittel dieses Sektors). Zugleich stellen sich in diesem Segment wegen der höheren thermischen Belastung der Bauteile und wegen der großen Vielfalt technischer Thermoplasten vermutlich besondere Substitutionsprobleme, die gesondert betrachtet werden müssten.

4. Elektro- und Elektronikanwendungen - duroplastische Leiterplatten

Im Elektro- und Elektroniksektor entfällt rund ein Drittel der flammgeschützten Kunststoffe auf Duroplasten, aus denen insbesondere Leiterplatten und Vergussmassen für elektronische Bauteile hergestellt werden. Leiterplatten erhalten grundsätzlich flammhemmende Ausrüstung. Sie sind bei den E+E-Geräten - noch vor den sonstigen Kleinteilen und Komponenten aus technischen Thermoplasten - der Hauptanwendungsbereich halogenierter (bromierter) Flammschutzmittel. Stand und Trend der flammhemmenden Ausrüstung von Leiterplatten sind Gegenstand des vorliegenden Kapitels.⁹

Übersicht VI/5: Duroplastische Leiterplatten	
Untersuchte Produkte	Leiterplattenbasismaterial aus Epoxidharz und Glasfasergewebe (prepregs, Laminat) sowie Phenolharz/Hartpapier. Zum Vergleich: bestückte Leiterplatten (Flachbaugruppen)
Brandschutzanforderungen	UL94-V0 als international gültiger Standard für FR4-Material
Eingesetzte Kunststoffe	Epoxidharz; Phenolharz (mit Randbedeutung: Triazinharze, Polyimide u.a.)
Kunststoffe nach Menge und Repräsentativität	- Herstellung von Leiterplattenbasismaterial 1999 ca. 21.000 Tonnen, davon >10.000 t Harz (50 Gew.Prozent). - Geschätzte Menge Kunststoff (Harz) im Leiterplattenschrott: 14.000 Tonnen.
Empfohlene/ eingesetzte Flammschutzmittel	Bei FR4-Leiterplatten (>90 Prozent des Gesamtmarktes): TBBA (Bromgehalt: 18-20 Gew.Prozent vom Harz, 9-10 Gew.Prozent vom Laminat). Phosphorsäure-Ester (Trialkylverbindungen) mit Randbedeutung bei Phenolharzlaminate, mineralische FSM (ATH) bei CEM-Composits.
Ausrüstungsstand und -trend	- Standard: TBBA. - Neuentwicklungen: halogenfreier Flammschutz auf Basis von i.d.R. reaktiven Phosphorsäureverbindungen, ggfs. in Kombination mit Stickstoff-Verbindungen, auch in Kombination mit ATH
Flammschutzmittel: Mengen, Bilanz	1999: 3.200 Tonnen TBBA für in D hergestelltes Laminat (1.900 t Brom). - Bromgehalt im Leiterplattenschrott ca. 2.500-3.000 t (entspricht einem Einsatz von 4.200-5.100 t TBBA).
Emissionen; Brandfolgeprodukte	Bromsubstitution vermeidet das Entstehen von PBDD/F im Brandfall. Verminderte Toxizität/Korrosivität der Brandgase bei Phosphor- bzw. Phosphor-ATH-Systemen.
Recyclingmöglichkeit	Duroplastische Leiterplatten sind bisher nicht recyclingfähig, jedoch kann Kupfer zurückgewonnen werden. Partikel-Downcycling in begrenztem Umfang in Vorbereitung. Bromsubstitution erleichtert die Kupfer-Rückgewinnung.
Substitutions- und Minderungspotential	- TBBA-Substitution durch halogenfreien Flammschutz grundsätzlich möglich, wobei z.T. noch technische und Verarbeitungs-, insbesondere aber Kostenhindernisse bestehen. - Minderungspotential: Der UL94-V0-Brandschutzstandard gilt bei etwa 50 Prozent der Produkte als überzogen; Rückführung auf V1 ermöglicht Minderung bei TBBA um ca. 50 Prozent der Gesamtmenge. - Das Minderungspotential durch werkstoffliche Alternativen ist noch nicht zu übersehen.
Bewertung	Der Einsatz halogenfreier FSM ist sinnvoll, jedoch ist der öffentliche Kenntnisstand über die Neuentwicklungen ungenügend. Das Minderungspotential sollte genauer untersucht werden.

⁹ Zusammenfassung zu Kapitel IV: Elektro- und Elektronikanwendungen – duroplastische Leiterplatten, Bd. II, S. 138-212

Die Standards für Material- und Verarbeitungseigenschaften der Leiterplatten einschließlich flammhemmender Ausrüstung sind international einheitlich. Seit wenigstens zehn Jahren werden dabei Anstrengungen unternommen, den heute für die Haupttypen der Leiterplatten (sog. FR 4-Material) verbindlichen bromierten Flammenschutz auf Grundlage von Tetrabrombisphenol A (reaktiv, in die Matrix eingebunden) durch halogenfreie Alternativen zu ersetzen. Insbesondere japanische Unternehmen forcieren derzeit im Rahmen des "green electronics"-Trends entsprechende Substitutionsbemühungen. Die eingeführten Alternativen stützen sich im wesentlichen auf additive phosphororganische Flammschutzmittel, ggfs. in Kombination mit Stickstoffträgern, wobei neuerdings auch mineralischer Flammenschutz ins Spiel gebracht wird. In der Regel sind die Ersatzstoffe hinsichtlich eingesetzter Flammschutzmittel und ihrer Formulierungen im einzelnen nicht bekannt.

4.1 Leiterplatten und Leiterplattenbasismaterial

Leiterplatten dienen als "Verdrahtungsträger" für elektronische Schaltungen (Flachbaugruppen) und sind heute das am häufigsten eingesetzte Verbindungselement für elektronische Bauelemente. Als global gehandelte und verarbeitete Bauteile der Informationstechnologischen Industrie sind sie durchgehend standardisiert. Weltweit hat sich die US-amerikanische NEMA-Norm durchgesetzt, nach der verschiedene Leiterplattentypen mit unterschiedlichen Basismaterialien und Anforderungen unterschieden werden.

Als Trägermaterial dienen überwiegend kupferbeschichtete Tafeln aus elektrisch hochisolierenden Schichtpressstoffen. Das Basismaterial für diese Schichtpressstoffe besteht normalerweise aus Verstärkungsmaterialien (Papier; Glasfasergewebe u.a.), die mit duroplastischen Harzen (Phenolharze, Epoxidharze) getränkt sind. Das mit Abstand am häufigsten eingesetzte Basismaterial ist heute glasfaserverstärktes Epoxidharz mit Tetrabrombisphenol A als Flammschutzmittel (Standard: FR 4-V0); daneben spielen Leiterplatten auf Basis von Phenolharz Hartpapier (FR 2-V0) eine wichtige Rolle. Epoxidharz ist auch das Basismaterial für sog. Composites (CEM 1, CEM 3). Andere Basismaterialien (Polyimid; Bismaleinimid/Triazinharze u.a.) und darauf beruhende Leiterplattentypen haben demgegenüber nur Randbedeutung.

Die 1999 in der Bundesrepublik hergestellte Menge an Leiterplattenbasismaterial (Laminaten und Prepregs) belief sich auf rd. 21.000 Tonnen, hälftig aus Harz und Glasgewebe bestehend. Wegen der hohen Produktimporte ist die im inländischen Gerätebestand enthaltene Menge jedoch bedeutend größer, was mit Blick auf den Elektronikschrott zu berücksichtigen bleibt.

Der Anteil des bromiert flammhemmend ausgerüsteten Basismaterials bei Leiterplatten lag 1999 – nach Fläche von Laminat und Prepregs gerechnet – bei über 95 Prozent.

Die vier wichtigsten Anwendungsbereiche bei FR 4-Material sind heute Telekommunikation, Computer und Rechentechnik, Industriesteuerungen und Kfz-Elektronik. Für Papierlaminat (FR 1, FR 2) sind Konsumelektronik (TV, Audio, Video), einfachere Autoelektronik (Stellelektronik, Armaturen) und Hausgeräte (Armaturen) die wichtigsten Absatzbereiche. Beim Absatz der Leiterplatten führt der Telekommunikati-

onsbereich. Der Mobilfunksektor ist derzeit der "technologische Schrittmacher" bei Miniaturisierung und Steigerung der Integrationsdichte sowohl von Bauteilen wie von Leiterplatten.

4.2 Brandschutzanforderungen (V0-/V1-Standard)

International hat sich bei Laminat und Leiterplatten die technische Norm der NEMA (National Electronic Manufacturers Association, USA) durchgesetzt. Hinsichtlich der Brennbarkeit des Leiterplatten-Basismaterials schreibt die NEMA-Norm für FR-Typen und speziell für den dominierenden FR-4-Standard mindestens die UL94-Klasse V1 (Selbstverlöschung innerhalb von 30 sec) der Underwriters Laboratories vor. In der Praxis ist jedoch weltweit auf dem Leiterplattenmarkt der verbindliche Standard für FR4-Material die UL94-Klasse V0 (Selbstverlöschung nach 10 sec). Als Ursache für dieses erhöhte Brandschutzniveau gelten entsprechende Anforderungen des US-Marktes, die sich auch auf dem Weltmarkt durchgesetzt haben. Die V0-Klasse wird bei Standard-Material im Gegensatz zur V1-Einstufung bislang nur durch Zusatz von bromierten Flammschutzmitteln realisiert. Bei den CEM-Typen schreibt auch die NEMA-Norm eine V0-Einstufung vor.

Die durchgängige Einstellung des Leiterplatten-Basismaterials auf den V0-Standard nach UL94 wird von Basismaterial-Herstellern als überzogen und "overengineered" betrachtet. Technisch wenig sinnvoll ist die V0-Einstellung demnach bei Leiterplatten für Geräte, die mit geringer Spannung (1,5-12 Volt) betrieben werden (z.B. batteriegetriebene Geräte, Handys, Taschenrechner, große Teile der Autoelektronik usw.). Demgegenüber wird V0 als sinnvoll betrachtet bei elektronischen Bauteilen mit höherer Stromdichte wie Hauptplatinen in Fernsehern, in Rechnern oder bei Teilen der Autoelektronik, d.h. bei Anwendungen, die insgesamt rd. die Hälfte des Leiterplattenmaterials umfassen.

Die Reduzierung der Flammschutzanforderung von V0 auf V1 in jenen Bereichen, wo sie als nicht zwingend betrachtet wird, hätte wesentliche Auswirkungen auf die Flammschutzausrüstung. Einerseits könnte auf bromierten Flammschutz verzichtet werden. Andererseits wäre der Flammschutz mit einer geringeren Dosierung von Phosphor- bzw. Phosphor/Stickstoff-Systemen und/oder mineralischen Flammschutzmitteln zu bewerkstelligen. Der Verzicht auf bromierte Flammschutzmittel würde zu verschiedenen Erleichterungen bei der Entsorgung von Elektronikschrott führen.

4.3 Tränkharze für Leiterplattenbasismaterial: Verarbeitung, Brennverhalten

Das isolierende Basismaterial ist bei über 95 Prozent der Leiterplatten ein Verbundwerkstoff, der aus Verstärkungsmaterial - Hartpapier oder Glasfasergewebe - und duroplastischen Harzen besteht, mit denen dieses Verstärkungsmaterial durchtränkt wird. Beim Laminat machen die Anteile von Harz und von Verstärkungsmaterial jeweils ca. 50 Gew. Prozent aus.

Als Tränkharze kommen in erster Linie Phenol- und Epoxidharze in Frage. Die Mitte der fünfziger Jahre zuerst bei einseitig kupferbeschichteten Hartpapierlaminaten verwendeten Phenolharze werden heute von den Epoxidharzen (Ersteinsatz 1960) an

Bedeutung weit übertroffen. Andere Duroplasten wie Triazinharze (Bismaleinimid/Triazin, sog. BT-Harze, seit 1970 verfügbar), Polyimide u.a. haben nur Randbedeutung.

Im ausgehärteten Zustand sind die duroplastischen Harze dreidimensional vernetzt und können nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden. *Hartpapierlamine* gewinnt man, indem Papier mit Harzlack (Phenol- oder Epoxidharz) imprägniert und getrocknet wird. Das imprägnierte Papier wird dann mit Kupferfolie heiss verpresst. *Glasfasergewebe-Lamine* entstehen auf ähnlichem Wege. Das Glasfasergewebe wird mit Harzlack getränkt und getrocknet, wobei das Tränkharz zu einem Zwischenzustand ("B-Zustand") aushärtet (sog. Prepregs). Das Harz schmilzt beim anschließenden Heiss-Verpressen wieder auf und härtet erst dann unter Druck und Temperatur vollständig und irreversibel zum Laminat aus. Epoxidharz ist auch das Dielektrikum für *Composits* mit Kern aus Hartpapier/Epoxidharz (CEM 1) oder Glasvlies mit Epoxidharz (CEM 3). In beiden Fällen bestehen die Außenlagen aus Glasgewebe/Epoxid.

Phenolharze sind schlecht brennbare, je nach Formulierung bis zu 120- 175 °C temperaturresistente Duroplaste. Zersetzung erfolgt bei ca. 300 °C. Phenolharze brennen nur, solange die Zündflamme nicht entfernt wird. Sie neigen zur Verkohlung, wodurch die Bildung flüchtiger Produkte behindert wird. Ihre Rauchbildung ist daher nicht ausgeprägt. Im Gegensatz dazu brennen Epoxidharze, speziell solche auf Bisphenol A-Basis, deutlich besser als Phenolharze. Sie neigen weniger zur Verkohlung und brennen auch nach Entfernung der Zündquelle weiter. Sie sind bis zu 120-130 °C thermisch stabil und beginnen sich, je nach Formulierung, ab etwa 240-350 °C zu zersetzen. Epoxidharze neigen im Brandfall zu starker Rauchbildung.

Auf Grund ihrer in vieler Hinsicht günstigeren Material- und Verarbeitungseigenschaften haben sich Epoxidharze als Basismaterial für Leiterplatten weitgehend durchgesetzt.

4.4 Flamschutzsysteme für Leiterplattenbasismaterial - Stand, Trend, Einsatzmengen

Da das Harz die Komponente des Basismaterials ist, die flammhemmend ausgerüstet wird, orientiert sich die Art der Flammhemmung an der Harzchemie.

Phenolharzpapierlamine (FR1, FR2)

Bei *Phenolharzpapierlaminen* koexistieren bromierter und bromfreier Flamschutz, wobei das halogenfreie Material bei inländischen Herstellern (anders als am Weltmarkt) dominiert. Man erreicht die V0-Listung *bromfrei* über eine Kombination von Phosphor- und Stickstoff-Additiven. Das Basismaterial enthält zwischen 10 und 11 Prozent Melaminharz als Stickstoff- sowie etwa 8 Prozent Arylphosphat (Diphenylkresylphosphat [DPK] oder eine Mischung von DPK und Triphenylphosphat [TPP]) als Phosphorquelle. FR 2-Laminat mit *halogeniertem* Flamschutz enthält bromiertes Epoxid und daneben P- und N-Verbindungen, ohne Antimontrioxid-Zusatz.

FR4-Leiterplatten

FR4-Leiterplatten auf Basis Glasfasergewebe/Epoxidharz machen heute über 90 Prozent der Fläche von Laminat und Prepregs aus (der Volumenanteil ist etwas geringer). Der Flammschutz wird durchgängig reaktiv durch Bromierung des Epoxidharzes über Tetrabrombisphenol A als Ausgangskomponente gewährleistet. Auf Antimontrioxid als Synergist wird schon seit Mitte der neunziger Jahre verzichtet (dies muss bei Importware nicht der Fall sein). Der Bromgehalt des Epoxidharzes beträgt, um UL94-V0 zu erreichen, 18-20 Prozent (18 Prozent ist die Untergrenze). Da das Harz rd. 50 Gew.Prozent des Laminats ausmacht, liegt der Bromgehalt des Laminats bei 9-10 Prozent.

Anzumerken bleibt, dass in der Vergangenheit bei Untersuchung entstückter Epoxidharzplatten auch Funde von polybromierten Diphenylethern als Flammschutzmittel berichtet wurden.

Halogenfreier Flammschutz

Alle Harzlieferanten und Basismaterial-Hersteller, die den deutschen Markt bedienen, arbeiten an der Entwicklung und Einführung halogenfreier FR-4-Materialien mit V0-Qualität. 1999/2000 waren wenigstens zwei der vier Harzhersteller in der Lage, halogenfrei flammgeschütztes Epoxidharz zu liefern; zwei weitere bereiteten die Markteinführung von entsprechendem Harz vor. Die Laminatoren haben entsprechende Materialien bereits vorgestellt oder in Entwicklung.

Der Trend zu halogenfrei flammgeschütztem Basismaterial wird besonders in Japan vorangetrieben. Hersteller in den USA und Europa ziehen nach. Das in der ersten Hälfte der neunziger Jahre in der Bundesrepublik von der Siemens AG in Verbindung mit mehreren Kooperationspartnern verfolgte Projekt "Halogenfrei flammwidrige duroplastische Werkstoffe für die Elektronik" (BMBF 1995) und die damit in Zusammenhang stehenden Entwicklungen hatten dabei eine gewisse Pilotfunktion.

Das inzwischen in Entwicklung oder auf dem Markt befindliche bromfreie FR 4-Material wird bei europäischen Produzenten meist reaktiv mit Phosphorverbindungen oder mit Phosphor-Stickstoff-Verbindungen flammhemmend ausgerüstet. Die Phosphor- und Stickstoffkomponenten können über das Epoxid und den Härter einreagiert werden. Ein anderes Entwicklungsprodukt kombiniert Phosphor mit temperaturstabilisiertem ATH. Phosphor-ATH- bzw. Phosphor-Stickstoff-ATH-Systeme werden auch aus Japan berichtet. Additiver Flammschutz mit mikrogekapseltem rotem Phosphor wurde erprobt, hat sich aber als problematisch erwiesen. Dieser Weg wird daher nicht weiter verfolgt.

In der Studie werden eine Reihe von Beispielen für halogenfrei flammgeschütztes Leiterplattenbasismaterial (FR 4) von europäischen, japanischen und US-amerikanischen Herstellern mit europäischen Konzerntöchtern vorgestellt. Die Formulierungen werden von den Herstellern z.Zt. generell nicht offengelegt.

Composits

Bei den Composites (*CEM-Qualitäten, Epoxidharzbasis*) wird der Flammschutz ebenfalls durch einreagiertes TBBA gewährleistet. In den meisten Fällen sind die Pro-

dukte frei von Antimontrioxid. Bei CEM 3 (Glasvlies-Kern) kommt zusätzlich die flammhemmende Wirkung mineralischer Füllstoffe zum Tragen (Aluminiumtrihydrat, ATH). Sie sollen primär die Stanzbarkeit des Materials sicherstellen. Der Bromgehalt des Harzes liegt je nach Formulierung zwischen 4 und 7 Prozent. CEM 3 gibt es inzwischen in einer brom- und ATO-freien Variante mit einer reaktiven aromatischen Phosphorverbindung als Flammschutzmittel. Das Laminat enthält auch hier ATH als Füllstoff. Für CEM 3 ist Leiterplattenbasismaterial mit ausschließlich mineralischem Flammschutz (ATH) vorgestellt worden. Bromfreies CEM 1 ist in Entwicklung.

FSM-Einsatzmengen

Wir schätzen den Bromgehalt der 1999 in der Bundesrepublik hergestellten Lamine auf knapp 1.900 Tonnen. Dafür wurden rd. 3.200 Tonnen TBBA umgesetzt (ohne bromhaltigen Vergussmassen für Bauteile). Der flammenschutzbedingte Bromgehalt im Leiterplattenschrott (incl. Kfz-Elektronik) wird mit 2.500-3.000 Tonnen Brom pro Jahr angenommen. Diese Brommenge repräsentiert etwa 4.200-5.100 Tonnen Tetrabrombisphenol A, die für die Bromierung des Epoxidharzes umgesetzt werden mussten. Die Differenz zwischen den eingesetzten und den im Leiterplattenschrott enthaltenen Brom-Mengen aus Flammschutzmitteln ergibt sich aus dem hohen Importüberschuss bei Leiterplatten-haltigen IT-Geräten. (1999 lag der Inlandsabsatz wichtiger IT-Geräte nach Stückzahlen dreimal so hoch wie die Inlandsproduktion.)

4.5 Emissionen, Brandfolgeprodukte

Emissionen

Zu Gasemissionen aus Leiterplatten beim bestimmungsgemäßen Gebrauch (Normalbetrieb der jeweiligen Geräte) gibt es kaum Untersuchungen. Da der flammhemmende Wirkstoff des TBBA – das Brom – fest in die Harz-Matrix einreagiert ist, ist mit relevanter Migration nicht zu rechnen.

Auf und in Leiterplatten bilden sich beim Normalbetrieb "Wärmenester" mit deutlich erhöhter Temperatur (die gemessene Temperaturverteilung auf Leiterplatten für Fernseher schwankt z.B. zwischen 20 und 70 °C). Das Basismaterial beginnt sich jedoch, wie thermogravimetrische Untersuchungen zeigen, erst bei sehr viel höheren Temperaturen (oberhalb 300 °C) in quantitativem Maße zu zersetzen, so dass erst unter solchen Bedingungen und nicht beim Normalbetrieb mit Brom-Freisetzung zu rechnen ist. Untersuchungen bei 260 °C (Simulation der Temperaturbelastung beim Lötprozeß) ergaben bei bromiert und bei halogenfrei flammgeschützten Leiterplatten nur sehr geringe Brom- und Chlorfreisetzungen im Abgas. Auch in Langzeitversuchen mit Temperaturbelastung zwischen 100 °C und 230 °C trat nach Herstellerankunft keine signifikante Zersetzung auf. Im Normal- und "stand by"-Betrieb sollte demnach nicht mit Freisetzung bromierter Verbindungen einschließlich Dioxine/Furane aus Leiterplatten zu rechnen sein. Wo sie in einzelnen Fällen z.B. bei Prüfkammer-Untersuchungen an Fernsehern gefunden wurden, war eine Zuordnung zu inneren Quellen der Geräte nicht möglich. Sofern höherflüchtige Verbindungen als Flammschutzmittel eingesetzt werden, ist eine Freisetzung eher möglich: Bei reaktiv gebundenem Material ist dies jedoch auch unwahrscheinlich, bei additiver Zugabe eher der Fall.

In einem Demontagebetrieb für Elektronikschrott wurden erhöhte Luftkonzentrationen von Tetrabrombisphenol A und von Decabromdiphenylethern, die als Flammschutzmittel bei Leiterplatten im Basismaterial bzw. bei Bauelementen vorkommen, gefunden.

Brandfolgeprodukte

Untersuchungen zur Rauchgasdichte ergaben bei halogeniert flammgeschützten Leiterplatten im Brandfall starke, bei phosphororganisch flammgeschütztem Basismaterial nur schwache Rauchentwicklung. Bromfreies Material zeigte kaum, bromiert flammgeschütztes dagegen deutliche Korrosionswirkung. Beides wird mit der Neigung der phosphororganisch flammgeschützten Platinen zur Bildung einer brand- und emissionsmindernden Kohleschicht erklärt.

Vergleichende Verbrennungsuntersuchungen an halogenfrei- und bromiert flammgeschützten Leiterplatten auf Abbauprodukte bei 600 °C zeigen, dass PCDD/F auch bei halogenfrei flammgeschützten Leiterplatten auftreten können (Chlorverunreinigung des epoxidischen Basismaterials aus dem Herstellungsprozess); PBDD/F traten dagegen nur bei bromiertem (TBBA-) Flammschutz auf.

Prüft man unterschiedlich flammhemmend ausgerüstete Leiterplatten nach der französischen Brandschutznorm NFX 70-100 auf Toxizitätswerte der Brandgase, so ist der Toxizitätsindex bei Phosphor-ATH-Flammschutz und reinem phosphorbasierten Flammschutz deutlich niedriger als bei bromiertem Flammschutz oder bei Phosphor-Stickstoff-Systemen.

4.6 Materialeigenschaften, Kosten

Das Basismaterial wird durch neue Flammschutzkomponenten in seinen Material- und Verarbeitungseigenschaften beeinflusst. Die Gewährleistung der bisherigen technischen Standards wird als Voraussetzung für die Akzeptanz von halogenfrei flammgeschütztem Basismaterial genannt. Als wichtige Kriterien gelten neben den elektrischen Eigenschaften besonders Wasseraufnahme, Haftungseigenschaften, innerlaminare Haftung (bzw. Delaminierungszeit) und die Glasübergangstemperatur. Laminatoren betonen, dass bestimmte Materialeigenschaften, insbesondere die mit dem Wasseraufnahmeverhalten zusammenhängende Langfriststabilität und Lagerfähigkeit des Materials (Delaminierung unter Temperaturbeanspruchung bei der Verarbeitung), nur in einem ein- bis zweijährigen Prozess praktisch getestet werden können.

Zugleich wird es wegen zu starker Veränderung der Materialeigenschaften nicht vollständig möglich sein, mit den Neuentwicklungen konventionelle Leiterplatten 1:1 zu ersetzen, so dass ggfs. angepasste Lösungen gesucht werden müssen. Insofern sind sowohl weitere Entwicklungsschritte auf der Epoxid-Seite wie bei den Verarbeitungstechnologien notwendig, um die Verarbeitungssicherheit zu gewährleisten, die beim jetzigen FR-4-Standard nach jahrzehntelanger Praxis gegeben ist.

Gegenwärtig nennen Basismaterial-Hersteller für halogenfreie Leiterplatten-Basismaterial (Laminat) noch Zusatzkosten von ca. 30 Prozent, wobei jedoch bereits zu nehmen von Kostendegression gesprochen wird.

4.7 Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen

Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen zum bisherigen Typ duroplastischer Leiterplatten sind im Rahmen des BMBF-Forschungsprojekts "Grüner Fernseher" entwickelt worden (Ersatz für eine FR 2-Platinen auf Hartpapier-Phenolharz mit halogenfreiem additivem Flammschutz [Diphenylkresylphosphat]), die bleifrei lötbar sind und auf Flammschutzmittel beim Basismaterial verzichten. Das eine Konzept basiert auf einer Polysiloxanfolie, das andere auf verschiedenen Spritzguss-Thermoplasten.

4.8 Recycling/Entsorgung

Duroplastische Leiterplatten sind als nichtaufschmelzbare Verbundmaterialien grundsätzlich nicht recyclingfähig. Bei der Entsorgung kann jedoch der Kupferanteil der Platinen in Primärkupferhütten rückgewonnen werden. Wegen Dioxin/Furanbildung bei dem damit verbundenen Verbrennungsprozess und der deswegen notwendigen Abgasreinigung ist dies in Sekundärkupferhütten nicht möglich, was die Einsatzmengen begrenzt. Ein Unternehmen ist dazu übergegangen, Abfälle aus der Laminat- und Leiterplattenherstellung zu vermahlen und in eine Metall- und eine Kunststofffraktion zu trennen. Die Kunststofffraktion (incl. Flammschutz) soll zukünftig bei der Herstellung von Produkten aus flammgeschützten Duroplasten als Zuschlag eingesetzt werden (Downcycling).

Fasst man Leiterplattenschrott und Abfälle aus der Basismaterial- und Leiterplattenherstellung zusammen (Jahresanfall in der Bundesrepublik ca. 70.000 Tonnen), so werden etwa 20.000 Tonnen (28 Prozent) des Aufkommens der Metallrückgewinnung unterzogen. Einschließlich der hierbei durch die mechanische Auftrennung anfallenden Kunststofffraktion von rd. 10.000 t werden 90 Prozent der Gesamtabfallmenge aus der Entsorgung verbrannt oder deponiert. Die restlichen 10 Prozent stellen rückgewonnenes Metall (Kupfer) dar.

Leiterplatten mit halogenfreiem Flammschutz sind als Verbundmaterialien gleichfalls nicht recyclingfähig. Unter Entsorgungsgesichtspunkten haben sie den Vorteil, dass sie vom Basismaterial her nicht zur Entstehung von bromierten Dioxinen/Furanen beitragen. Dies würde die Leiterplatten-Entsorgung grundsätzlich erleichtern (z.B. Einsatz zur Metallrückgewinnung in Sekundärkupferhütten).

4.9 Bilanz

Betrachtet man den Sektor der mengenmäßig absolut dominierenden FR-4-Leiterplatten, so ist die konventionelle Flammhemmung mit TBBA nach wie vor Stand der Technik. Ebenso wird die generelle Aufrechterhaltung des UL94-V0-Standard zwar als fragwürdig diskutiert, praktisch bisher aber nicht in Frage gestellt.

Brom- und Antimon-freie duroplastische Leiterplatten mit der geforderten UL94-V0-Brandeigenschaft sind bereits in marktgängigen Produkten insbesondere japanischer OEMs eingeführt und bei weiteren Harz- und Laminatherstellern in Entwicklung. Sie sollen bei einzelnen Unternehmen nach deren Ankündigung in wenigen Jahren Standardmaterial sein, was in Japan und den USA längerfristig auch für die Branche insgesamt angenommen wird. Die Kombination der Problembewältigung von Bleilöt-

Umstellung und Einführung halogenfreien Basismaterials wird i.d.R. für sinnvoll erachtet, da beide Auswirkungen auf Basismaterial und Verarbeitungsprozesse haben.

Die Beurteilung in der Bundesrepublik und für die Bundesrepublik ist skeptischer. Laminaterechnen mit einer langen Gewöhnungs- und Einführungsphase für halogenfrei flammgeschützte Leiterplatten, da das Material beim gegenwärtigen Stand i.d.R. um ca. 30 Prozent teurer ist, nicht ohne weiteres gegen Standard FR 4 ausgetauscht werden kann und eine Reihe von technischen Problemen aufwirft. Ein Marktanteilsgewinn halogenfreier FR 4-Qualitäten von 5 Prozent in den nächsten 2-3 Jahren würde als großer Erfolg gewertet.

Die von Herstellerseite geltend gemachten technischen Entwicklungsprobleme – Gewährleistung der bisherigen Materialstandards incl. entspr. Langfristtests; Anpassung der Verarbeitungsprozesse des Laminats bzw. der Leiterplatten, ähnlich wie beim anstehenden Ersatz der Bleilote; Unmöglichkeit, konventionelle Leiterplatten 1:1 durch halogenfreie Platinen zu ersetzen, mit der Notwendigkeit der Entwicklung angepasster Lösungen – verweisen darauf, dass weitere Entwicklungsschritte auf der Harzseite wie bei den Verarbeitungstechnologien notwendig sind, um die Verarbeitungssicherheit zu gewährleisten, die beim jetzigen FR-4-Standard nach jahrzehntelanger Praxis gegeben ist.

Aus der Erhebung ergibt sich jedoch auch, dass es nicht primär die technischen Entwicklungsprobleme, sondern Vermarktungs- und Kostenaspekte und die Frage der Kostenträgerschaft im Rahmen der arbeitsteiligen Leiterplatten-Herstellung sind, die bisher der breiteren Entwicklung und Einführung halogenfreien Basismaterials entgegenstehen. Dabei wird auch die Abneigung der Endabnehmer (OEMs) gegen Abhängigkeit von monopolistischen Zulieferern ("single-sourcing") hervorgehoben. Ein wachsendes Angebot halogenfreier Laminats von verschiedenen Lieferanten sollte insofern der Markttöffnung förderlich sein.

4.10 Bewertung

Über die vorgestellten Alternativen liegen bisher generell weniger Kenntnisse vor als über traditionell bromiert flammgeschützte Leiterplatten. Die verfügbaren Informationen zeigen jedoch, dass der Trend zum Ersatz von bromiertem Flammschutz bei Leiterplatten möglich und sinnvoll ist. Dafür sprechen die verfügbaren Informationen über die Substitute und ihre Brandfolgeprodukte.

Tetrabrombisphenol A als wichtigstes Flammschutzmittel für Leiterplatten ist deutlich persistent und wird inzwischen auch in Klärschlamm und in Nahrungsnetzen bis hin zur Muttermilch nachgewiesen. TBBA wird als umweltgefährlich und sehr giftig für Wasserorganismen eingestuft und ist toxikologisch hinsichtlich Kanzerogenität nur ungenügend untersucht. Dazu kommt sein (im Vergleich zu PBDE wegen Aromatenüberbrückung jedoch geringes) Dioxin/Furanbildungspotential. Aus diesen Gründen sind Verbrauchsminderung und Substitution auch im Fall des reaktiv gebundenen TBBA bei Leiterplatten umweltentlastend und daher angezeigt.

Soweit vergleichende Untersuchungen an Produkten (Leiterplatten) vorgestellt worden sind, schneiden die halogenfrei flammgeschützten Leiterplatten hinsichtlich der Brandfolgeprodukte eindeutig günstiger ab. Sofern es sich bei den alternativen

Flammschutzsystemen um reaktiv gebundene flammhemmend wirkende Phosphor- und Stickstoffkomponenten handelt, ist zu erwarten, dass sie wie die bromiert flammgeschützten Leiterplatten bei bestimmungsgemäßem Gebrauch außerhalb des Brandfalles kein relevantes Ausgasungs- und Migrationsverhalten zeigen. Bei Alternativen, die auf additiven Flammschutzmitteln beruhen, ist demgegenüber das zu erwartende Ausgasungs- und Migrationsverhalten kritisch zu prüfen. Der Verzicht auf halogenierten Flammschutz kann trotz der für duroplastische Leiterplatten grundsätzlich bestehenden Hemmnisse beim Recycling die Rohstoffrückgewinnung (Kupfer) und ggfs. auch ein beabsichtigtes Partikelrecycling erleichtern.

Die Minderungspotentiale beim Flammschutzmitteleinsatz durch werkstoffliche und konstruktive Alternativen und durch Anpassung der Brandschutzanforderungen bei Leiterplattenanwendungen mit geringen Spannungen (V0/V1-Einstufung) sollten weiter geprüft werden; dies schließt die Frage nach den Voraussetzungen für ein entsprechendes Angebot an V1-Leiterplattenmaterial ein, das nach Auskunft von OEMs gewünscht, aber nicht verfügbar ist, und das nach Auskunft von Basismaterial-Herstellern möglich ist, aber nicht nachgefragt wird.

5. Elektro- und Elektronikanwendungen - thermoplastische Außengehäuse für IT- und TV-Geräte

Bei Elektro- und Elektronikgeräten sind die Außengehäuse z.B. für Monitore, Rechner, Drucker, Kopierer oder Fernseh-Empfänger wegen der geräteinternen Spannungsquellen, die potentielle Brandquellen darstellen, ein bedeutender Markt für flammgeschützte Kunststoffe. Auf sie entfallen über 40 Prozent der flammhemmend ausgerüsteten Kunststoffe bei E+E-Geräten und rd. 2/3 der bei E+E-Geräten verwendeten Thermoplasten. Stand und Trend der flammhemmenden Ausrüstung solcher Außengehäuse sind Gegenstand des vorliegenden Kapitels.¹⁰

Übersicht VI/6: Außengehäuse für IT- und TV-Geräte	
Untersuchte Produkte	Großflächige Außengehäuse für Monitore, Rechner, Drucker, Kopierer, TV-Geräte
Brandschutzanforderungen	IT-Geräte: EN 60950; in Europa und USA vergleichbar TV-Geräte: EN 60065; USA mit schärferer Norm Möglichkeiten: Innere Brandschutzgehäuse; Flammschutzausrüstung; konstruktive Lösung
Eingesetzte Kunststoffe	ABS; PC/ABS; SB/HIPS; PPE/HIPS
Kunststoffe nach Menge und Repräsentativität	1999 ca. 70.000 Tonnen Gehäusewerkstoffe für Monitore, Drucker, Kopierer, TV-Geräte. Ca. 80 Prozent des Gesamtkunststoffgehalts dieser Geräte
Empfohlene/ eingesetzte Flammschutzmittel	• ABS: TBBA; Octa (rückläufig) u.a. brom. FSM • PC/ABS: Brom. Polycarbonat u.a. brom. FSM; org. Triaryl- und Bisphosphate (DPK, TPP, RDP, BADP u.a.) • SB/HIPS: früher PBDE (Octa-, DecaBDE); divers. brom. FSM; halogenfrei mit org. Triaryl- und Bisphosphaten (TPP; RDP u.a.) • PPE/HIPS: früher Bromaromaten, heute Triaryl- und Bisphosphate
Ausrüstungsstand und -trend	• Kunststoffe: Verschiebung von ABS zu PC/ABS und HIPS (bes. bei Monitoren und TV-Gehäusen) • Wachsende Bedeutung konstruktiver Lösungen beim Brandschutz bei TV-Geräten, Tintenstrahldruckern und z.T. Monitoren • Flammschutzmittel: Bromierte FSM rückläufig; PBDE nur noch in Einzelfällen; wachsende Bedeutung additiver Phosphor-Organika. Andere FSM ohne Bedeutung.
Flammschutzmittel: Mengen, Bilanz	• Bromierte FSM: 1990 ca. 16.000 Tonnen Kunststoff mit 2.000 t Bromgehalt (= rd. 2.500 t brom. FSM) + ca. 640 t ATO; 1999 ca. 11.500 t Kunststoff mit 1.400 t Bromgehalt (= 1.750 t brom. FSM) + ca. 460 t ATO. Zusammen: 1990 ca. 2.500 t brom. FSM, 1999 ca. 1.750 t. • Organische Phosphorsäureester: 1999 ca. 20.000 t Kunststoff mit 2.000-2.400 t FSM
Emissionen; Brandfolgeprodukte	Untersuchungsstand unbefriedigend. Innenraumbelastung und Gewässerbelastung für beide FSM-Klassen nachgewiesen; P-Organika mit höherer Emissionsneigung
Recyclingmöglichkeit	Industrielles Recycling von Gehäusewerkstoffen findet kaum statt; Hauptprobleme: sortenreine Rückgewinnung, Dioxin/Furan-Bildung; PBDE-Ausschleusung; Ausschleusung halogener FSM.
Substitutions- und Minderungs potential	Durch Umstieg auf emissionsarme phosphororganische FSM und konstruktive Brandschutz-Lösung gegeben.
Bewertung	Insgesamt sinnvoller Trend, aber nur langsame Durchsetzung; Prüfung des Emissionsverhaltens von p-organischen FSM notwendig.

¹⁰ Zusammenfassung zu Kapitel V: IT- und TV-Geräte – thermoplastische Außengehäuse, Bd. II, S. 213-279

Der Brandschutz kann bei IT- und TV-Geräten durch Flamschutzmittel oder konstruktiv gewährleistet werden. Bei den für Außengehäuse verwendeten Kunststoffen hat sich in den letzten zehn Jahren eine Verschiebung von solchen, die nicht halogenfrei ausrüstbar sind, zu solchen, die mit halogenfreien Flamschutzmitteln (Phosphororganika) kompatibel sind, vollzogen. Dies schlägt sich auch in einem veränderten Flamschutzmitteleinsatz nieder. Zugleich werden mehr Gehäuse aus flamschutzfreiem Kunststoff gefertigt. Die Entwicklung verläuft jedoch bei den einzelnen Gehäusetypen unterschiedlich.

5.1 Thermoplastische Kunststoffe für Außengehäuse von IT- und TV-Geräten

Produktion und Inlandsabsatz von Außengehäusen

1999 wurden in der Bundesrepublik annähernd 20 Mio größere elektronische Geräte (PCs mit Rechnern und Monitoren; Drucker, Scanner, Kopierer, Fax-Geräte) und annähernd 6 Mio Fernsehgeräte verkauft, deren Außengehäuse u.U. flammhemmend ausgerüstet sind. Der Inlandsabsatz ist bei IT- und TV-Geräten etwa dreieinhalb mal so hoch wie die Inlandsproduktion. Auf diesem Gebiet ist also von einem hohen Importüberschuß auszugehen. Die umweltpolitisch relevante Größe des Elektronikschrotts ergibt sich aus dem Inlandsabsatz und kann nicht aus der Inlandsproduktion abgeleitet werden.

Die 1999 auf dem deutschen Markt abgesetzten PCs, Drucker, Kopierer und Fernseher enthielten zusammen knapp 70.000 Tonnen Gehäusewerkstoff (Thermoplasten). Bei den genannten Geräten sind das rd. 80 Prozent des Gesamtkunststoffgehalts. Auf Drucker und Kopierer entfällt dabei zusammen etwa halb soviel Gehäusekunststoff wie auf Monitore bzw. Fernsehgehäuse.

Bei Fernsehgeräten werden bei flammhemmender Ausrüstung i.d.R. nur die Rückwände flammgeschützt, die etwa die Hälfte des Kunststoffverbrauchs für TV-Gehäuse ausmachen.

Gehäusewerkstoffe

Die Gehäusehersteller bevorzugen für *großflächige Außengehäuse* Styrolcopolymere und -Blends (Polystyrol [PS] bzw. HIPS; ABS bzw. PC/ABS) als Werkstoffe, da sie den an solche Gehäuseteile gestellten technischen und Kosten-Anforderungen am besten entsprechen. Dabei hat in den 90er Jahren eine z.T. unter Kostenaspekten zu sehende Verschiebung weg von ABS, hin zu PC/ABS und HIPS stattgefunden. Sie betrifft gerade die mengenmäßig relevanten Anwendungen Monitore und Fernsehempfänger.

An die Material- und Verarbeitungseigenschaften der Werkstoffe für Außengehäuse werden eine ganze Reihe von Anforderungen gestellt, die bei der Auswahl von Flamschutzadditiven neben der Kompatibilität der FSM mit dem Werkstoff berücksichtigt werden müssen. Unter Verarbeitungsgesichtspunkten (Spritzguß) ist wegen oft langer Fließwege bei dünnen und großflächigen Gehäusenwänden gute Fließfähigkeit wichtig; schon deswegen scheiden mineralische Flamschutzmittel hier aus.

Als Standardkunststoffe kommen heute in *Neuware* fast ausschließlich folgende Styrolcopolymere und -Blends zur Anwendung:

- ABS (kautschukmodifizierte Styrol-Acrylnitril-Copolymere);
- PC/ABS (Polycarbonat-ABS-Blends);
- SB bzw. HIPS (Styrol-Butadien; High Impact Polystyrol; kautschukmodifiziertes schlagzähes Polystyrol);
- PPE/HIPS (Polyphenylenether-Blend mit HIPS).

5.2 Brandschutzanforderungen (V0-/V1-Standard)

Der Brandschutz bei IT-Geräten nach der Europa-Norm EN 60950 (DIN VDE 0805) und für Fernsehgeräte nach EN 60065 (DIN VDE 0860) zielt auf *innere* Brandquellen; Brandschutz gegen *äußere* Zündquellen, die zur Inbrandsetzung des Geräts führen könnten, wird in den Vorschriften der Elektrotechnik nicht berücksichtigt.

Aus der EN 60950 ergeben sich mit Blick auf Außengehäuse von IT-Geräten grundsätzlich drei Möglichkeiten, innere Brandquellen zu beherrschen: a) Einsatz flammgeschützter Werkstoffe; b) Einsatz von inneren Brandschutzgehäusen aus flammgeschütztem Kunststoff oder Metall, die potentielle Brandherde gegen die restlichen Geräteteile abschließen; c) konstruktive Maßnahmen, die Teile mit hoher Temperatur als potentielle Brandherde von entflammbaren Werkstoffen (Außengehäuse) durch Barrieren abschirmen oder durch genügend großen Abstand wirkungsvoll separieren. Als gängige Praxis ergibt sich aus dieser Vorschrift, dass interne Brandschutzgehäuse verwendet werden und Außengehäuse dann nur der sehr schwachen Einstufung UL94-HB zu genügen haben.

Bei Fernsehgeräten ergibt sich aus der EN 60065 ebenfalls die Möglichkeit eines solchen konstruktiven Flammschutzes: Wenn eine Barriere bzw. ein genügend großer Abstand (mindestens 13 mm) zwischen potentieller Zündquelle und dem äußeren Gehäuse besteht oder (bei Leerlaufspannung über 4 kV) ein inneres Brandschutzgehäuse vorhanden ist, das die potentiellen Zündquellen einhüllt, reicht dies als Brandschutzmaßnahme aus und ist eine flammhemmende Ausrüstung des Gehäusewerkstoffs nicht erforderlich.

Die EN 60950 hat auf dem US-amerikanischen Markt Gültigkeit. Für Fernsehempfänger gibt es dagegen in den USA eine eigene Norm, die grundsätzlich V0-Material bei Außengehäusen verlangt.

5.3 Thermoplasten für Außengehäuse: Verarbeitung, Brennverhalten

Kunststoffe für Außengehäuse sind fertig formulierte Handelsprodukte von Kunststoffherstellern bzw. Compoundeuren, sie können aber auch von Verarbeitern (Spritzgießern) selbst formuliert werden.

Das Brennverhalten der nicht flammgeschützten Kunststoffe kann folgendermaßen charakterisiert werden:

ABS-Kunststoffe brennen wie Polystyrol mit stark rußender Flamme auch nach Entfernen der Zündquelle (Einstufung in UL94-HB). Da sie sich wie Polystyrol bevorzugt zu Aromaten in der Gasphase zersetzen, liefern sie im Brandfall große Mengen Ruß und dichtes Rauchgas.

Durch Abmischen von ABS mit Polycarbonat erhält man den *Polymerblend PC/ABS*. Während PC allein rußend brennt und nach Entfernen der Zündquelle verlöscht, entspricht PC/ABS ohne Flammenschutz der Einstufung UL94-HB. Der Kunststoff brennt mit rußender Flamme, wobei die Schmelze abtropft.

Für *schlagfestes Polystyrol (HIPS)* wird Styrol/Butadien (SB) mit einem Gehalt von 25-30 Prozent Styrol bevorzugt. Es entzündet sich bei Flammeinwirkung und brennt auch nach dem Entfernen der Zündquelle weiter.

Reines *PPE (Polyphenylenether)* weist eine ausgeprägte Carbonisierungstendenz auf und gilt in den meisten Brennbarkeitstests als selbstverlöschend. Blends von HIPS mit PPE zeigen daher ein günstigeres Brandverhalten als reines HIPS. PPE/HIPS brennt mit rußender Flamme.

5.4 Flammschutzsysteme bei Thermoplasten für Außengehäuse – Stand, Trend, Einsatzmengen

Angebotene FSM-Systeme nach Kunststofftypen

Für *ABS* gibt es derzeit noch keinen halogenfreien Flammenschutz. Es werden bei flammgeschützten Typen bevorzugt TBBA oder Octabromdiphenylether mit Antimontrioxid als additiver Brandschutz eingesetzt. Der PBDE-Einsatz dürfte in jüngster Zeit zugunsten weniger dioxin/furanträchtiger Bromverbindungen zurückgegangen sein, die in beträchtlicher Auswahl angeboten werden. Sofern ABS in Produkten verarbeitet ist, die den "Blauen Engel" als Umweltlabel tragen, ist es flammenschutzmittel-frei, da hierbei bromierter Flammenschutz ausgeschlossen und nichthalogener Flammenschutz für ABS nicht verfügbar ist.

Flammschutzsysteme für *PC/ABS* gibt es auf halogenierter und auf halogenfreier Grundlage. Angeboten wird als halogener Flammschutz bromiertes Polycarbonat (Copolymer aus Bisphenol A und Tetrabrombisphenol A) in Verbindung mit organischen Phosphor- bzw. Phosphonsäureestern. Als halogenfreier Flammschutz kommen organische Triaryl- und Bisphosphate wie Diphenyl-Kresyl-Phosphat (DPK), Triphenyl-Phosphat (TPP), Resorcinol-Bis-Diphenylphosphat (RDP) und BADP (Bisphenol-A-Diphenylphosphat) in Frage. Die Bayer AG und GE-Plastics haben Patente auf PC/ABS mit RDP-Flammschutz. BADP befindet sich als Alternative zu RDP im Einführungsstadium.

Mit dem "Blauen Engel" gelabelte Geräte (Drucker, PC) mit Gehäusen aus flammgeschütztem PC/ABS enthalten entsprechende Triaryl- und Bisphosphate als Flamm-schutzmittel.

HIPS war früher eine Domäne bromierter Flammenschutzmittel, speziell von PBDE. (einer der Hauptanwendungsbereiche von Decabromdiphenylethern). Das Flamm-schutzmittelangebot besteht heute nach wie vor hauptsächlich aus bromierten Ver-

bindungen. Als PBDE-Substitute werden seitens der Bromindustrie Verbindungen mit geringerem Dioxin/Furan-Bildungspotential wie 1,2-Bis(pentabromphenylethan) (Saytex 8010) oder Ethylen-Bis-Tetrabromphthalimid angeboten. Bei HIPS ist flammwidrige Einstellung ohne Halogenverbindungen auf der Basis von Phosphororganika (Triarylphosphate: TPP, RDP, butyliertes Triaryl Phosphat) ein verbreitetes Verfahren. Halogenfrei ausgerüstetes schlagzähes Polystyrol von BASF oder Dow basiert auf solchem phosphororganischen Flammschutz.

Flammgeschütztes *PPE/HIPS* wurde in der Vergangenheit halogeniert (Bromaromaten mit höherer thermischer Stabilität) oder mit alkyl-substituierten Triarylphosphaten ausgerüstet. Gegenwärtig werden für *PPE/HIPS* auch von Bromherstellern faktisch nur Triaryl- und Bisphosphate als Flammhemmer angeboten (TPP, RDP, BADP).

Stand und Trend der Ausrüstung nach Gerätetypen

Angaben zu Stand und Trend der flammhemmenden Ausrüstung der verschiedenen Gehäusetypen werden in der Studie auf der Grundlage von Herstellerangaben und von verschiedenen qualitativen Untersuchungen zum FSM-Gehalt neuer marktgängiger Gehäuse gemacht.

Bei *PC-Monitoren und -Rechnern* dominieren ABS und PC/ABS, wobei der PC/ABS-Anteil in der zweiten Hälfte der 90er Jahre besonders zu Lasten von ABS auf geschätzte 80 Prozent zugenommen hat. HIPS gewinnt als ABS-Substitut ebenfalls an Bedeutung. Diese Umkehrung der Mengenanteile zugunsten PC/ABS ist mit Blick auf Flammschutzmittel von erheblicher Bedeutung, weil im Gegensatz zu ABS bei PC/ABS auf bromierte Flammschutzmittel zugunsten von Phosphor-Verbindungen verzichtet werden kann. Damit korrespondiert, dass nach Auskunft von Gehäuse- und Kunststoffherstellern in Europa Kunststoff-Gehäuse für PC-Monitore und Rechner i.d.R. ohne Flammschutzmittel oder mit halogenfreiem Flammschutz hergestellt werden; bei Importware (Branchenannahme: 80 Prozent) muss dies jedoch nicht der Fall sein. Untersuchungen der Stiftung Warentest an Neugeräten ergeben für 1998 und 1999 einen Anteil von Außengehäusen mit Brom/Antimon-Flammschutz zwischen 30 und 10 Prozent und von solchen mit phosphororganischem Flammschutz von rd. 70 Prozent (1999).

Bei *Druckern* sind Tintenstrahldrucker (ca. 70 Prozent) und Laserdrucker (ca. 30 Prozent) zu unterscheiden. *Tintenstrahldrucker* haben nur eine niedrige Energieaufnahme und eine geringe innere thermische Beanspruchung. Während ihre Gehäuse früher aus ABS bzw. PC/ABS, beide flammgeschützt, gefertigt wurden, nimmt man heute vornehmlich ABS, PC/ABS bzw. HIPS ohne Flammschutzausrüstung. Der Anteil von HIPS nimmt zu (rund 60 Prozent-Anteil).

Laserdrucker haben eine höhere Energieaufnahme. Ihre Heizelemente erreichen Temperaturen von ca. 200 °C. Konstruktive Lösungen gelten hier als schwierig. Als Werkstoff für Außengehäuse wird vornehmlich flammgeschütztes ABS bzw. PC/ABS eingesetzt. Halogenfreies (phosphororganisch flammgeschütztes) PC/ABS liegt bei den Blaue-Engel-Geräten vor. Gleiches gilt hinsichtlich Kunststoffe und Flammschutzmittel für *Kopierer*. (Kopierer und Drucker sind die E+E-Geräte, die am häufigsten den "Blauen Engel" tragen.)

Bei *Fernsehgeräten* (Rückwände) hat sich weltweit als Werkstoff HIPS durchgesetzt. Der Einsatz von flammeschuttmittelfreiem ABS-Recyclat bei einem deutschen TV-Geräte-Hersteller stellt eine Sonderentwicklung dar.

Bei der Dioxin-Diskussion Ende der 80er Jahre wurden besonders Fernseh-Gehäuse, die seinerzeit PBDE als Flammenschutzmittel im Gehäuse enthielten, wegen möglicher Emissionen kritisch betrachtet. Eine Reihe von Herstellern begannen daraufhin mit der PBDE-Substitution durch TBBA/Antimontrioxid-Systeme. Heute wird bei in Europa hergestellten und für den europäischen Markt bestimmten Fernsehempfängern i.d.R. auf Flammschutz im Außengehäuse verzichtet. Der Anteil halogeniert flammgeschützter TV-Gehäuse lag in den Untersuchungen der Stiftung Waren-test 1993/94 bei ca. 60-70 Prozent, 1995 bei etwa 25 Prozent und 1996/97 unter 10 Prozent. Der Brandschutz wird konstruktiv nach EN 60065 gewährleistet. Außereuropäische Hersteller setzen dagegen noch Flammenschutzmittel im Gehäusewerkstoff ein bzw. kombinieren konstruktive Lösungen und Flammschutzausrüstung. Auf dem außereuropäischen, besonders dem US-amerikanischen Markt für Fernsehgeräte dominiert halogeniert flammgeschütztes HIPS (selbstverlöschend nach UL94-V0).

FSM-Einsatzmengen und Trend

Als *Trend* ergibt sich bei Außengehäusen (deutscher Markt): Rückgang bei bromierten Flammenschutzmitteln unter faktischem Wegfall der PBDE; starker Zunahme halogenfreier phosphororganischer Flammenschutzmittel-Additive; wachsende Bedeutung von konstruktivem Brandschutz bei Verzicht auf Flammschutzmitteleinsatz in Außengehäusen. Sonstige Flammenschutzmittel (z.B. mineralische) sind hier ohne Bedeutung.

Bei PC-Monitoren, Druckern, Kopierern und TV-Geräten lag der Anteil bromiert flammgeschützter Gehäuse 1990 bei ca. 50 Prozent (16.000 Tonnen Kunststoff), 1999 bei ca. 25 Prozent (11.500 Tonnen Kunststoff). Absolut gesehen hat sich die Kunststoffmenge mit bromiertem Flammenschutz nur um ein Viertel vermindert und nicht halbiert. Dies ist Folge des gestiegenen Gesamtabsatzes. Der Bromgehalt der Gehäuse kann für 1990 auf ca. 2.000 Tonnen (zzgl. 640 t Antimontrioxid) und für 1999 auf rd. 1.400 Tonnen (zzgl. 460 t ATO) geschätzt werden, ist also geringer als im Leiterplattenschrott (2.500-3.000 Tonnen). Die Menge der hierfür eingesetzten bromierten Flammenschutzmittel dürfte bei 2.500 (1990) bzw. 1.750 Tonnen (1999) gelegen haben. Der Anteil des phosphororganisch flammgeschützten Kunststoffs für Gehäuse ist in der Vergangenheit gestiegen. Die Menge kann jedoch nur für 1999 bestimmt werden und wird auf ca. 20.000 Tonnen Kunststoff mit 2.000-2.400 t Flammenschutzmittel geschätzt. Die Gesamtmenge an Flammschutzmitteln, die für den Brandschutz der hier untersuchten Gehäuse (u.a. ohne mindestens 20 Mio Handys) verbraucht wurde, lag demnach 1999 bei ca. 4.500 Tonnen und damit in der gleichen Größenordnung wie für Leiterplatten.

5.5 Emissionen

Flammenschutzmittel, die u.a. auch bei Gehäusewerkstoffen eingesetzt werden, finden sich z.T. in Innenraumluft und flüssigen Medien. Der Nachweis, dass sie aus dem Gehäusewerkstoff stammen, kann jedoch in den seltensten Fällen erbracht werden, weil dies gehäusespezifische Prüfkammeruntersuchungen voraussetzt.

In der Innenraumluft von mit Computern ausgestatteten Büros wurden u.a. DecaBDE, TBBA und Bis(2,4,6-tribromphenoxy)ethan in geringen Konzentrationen nachgewiesen; in Betriebsräumen, wo PCs und Monitore demontiert wurden, lagen die Raumluftkonzentrationen für TBBA und Deca um 3-4 Größenordnungen höher.

Bei einer Prüfkammer-Untersuchung an bromiert flammgeschützten Gehäusen von älteren TV-Geräten, Monitoren und Videorecordern zur Simulation des Realbetriebs wurden Emissionen bromierter und chlorierter Verbindungen gefunden, die keine Flammschutzmittel darstellen, sondern vermutlich fast ausnahmslos auf halogenierte Lösemittel aus der Flammschutzmittel-Herstellung zurückzuführen sind. Solche Lösemittel werden seit 1990 nicht mehr eingesetzt. Flammschutzmittel (Dibrommethyl-dibromcyclohexan) bzw. FSM-Abbauprodukte (1,2-Bis-[tribromphenoxy]ethan) wurden bei dieser Untersuchung nur ausnahmsweise gefunden.

Additive phosphororganische FSM haben gegenüber Bromverbindungen eine höhere Flüchtigkeit. Prüfkammeruntersuchungen an TV-Geräten, Monitoren und Videorecordern ergaben deutliche TCEP und TCPP-Emissionen. Ebenfalls gefunden wurde Triphenylphosphat (TPP). Als weniger flüchtiges Substitut für TPP wird Resorcinol-Bis-Diphenylphosphat (RDP) eingesetzt.

Aus granulierten Gehäusewerkstoffen können bromierte Flammschutzmittel (PBDE; TBBA; Bis[tribromphenoxy]ethan) in die wässrige Phase, besser noch in lipophile Medien, freigesetzt werden.

5.6 Materialeigenschaften, Kosten

Soweit ersichtlich hat der berichtete Substitutionstrend (Rückgang bromierter FSM, Zunahme phosphororganischer FSM) keine relevanten Auswirkungen auf die Material- und Verarbeitungseigenschaften der Werkstoffe. Welche Kunststoffe für Gehäuse Verwendung finden, ist in hohem Maße kostenabhängig. Die Werkstoffsubstitution (wachsende Bedeutung von PC/ABS und HIPS zu Lasten von ABS) ist zumindest im Fall von HIPS kostenbedingt.

5.7 Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen

Bei TV-Geräten verzichtet man im Fall einer konstruktiven Lösung der Brandschutzaufgaben für Außengehäuse (Rückwand) ganz auf Flammschutzmittel, indem ein entsprechender Sicherheitsabstand zwischen Hochspannungsteilen des Gerätes (Netzbereich; Zeilenbereich, d.h. Spannungsquelle und Ablenkeinheit) und Außengehäuse eingehalten oder Barrieren eingebaut werden. Diese Möglichkeit ergibt sich aus der EN 60065 (Mindestabstand von 13 mm oder Einbau einer Barriere). Einzelne Hersteller haben hausintern strengere Vorschriften.

1998 hat die BASF eine konstruktive Lösung für den Einsatz flammgeschützter Kunststoffgehäuse bei Monitoren vorgestellt. Das bei den meisten Monitoren vorhandene innere Metallgehäuse oder "Metallnetz" zur elektromagnetischen Abschirmung wird dabei mit relativ geringen konstruktiven Veränderungen (Lochgrößen) zu einem inneren Brandschutzgehäuse umgestaltet. Beim Außengehäuse kann dann nach EN

60950 auf Flammschutzausrüstung verzichtet werden. Diese Konstruktion entspricht zwar den US-amerikanischen Brandschutzvorschriften, hat aber auf dem US-Markt bisher nicht Fuß fassen können, was ihre weitere Verbreitung hemmt.

5.8 Recycling/Entsorgung

Thermoplastische Kunststoffe sind grundsätzlich werkstofflich recycelbar; Flamm-
schutzmittel können hier jedoch gravierende Probleme aufwerfen.

Das Recycling setzt die Gewinnung sortenreinen Materials voraus. Dabei ist die flammhemmende Ausrüstung von Altware zu berücksichtigen. Für verbandsgebundene Hersteller, die sich dem freiwilligen Verzicht auf PBDE in Deutschland angeschlossen haben, kommt die Wiederverwertung PBDE-flammgeschützten Kunststoffs nicht in Frage. Die Rückgewinnung sonstiger bromiert flammgeschützter Thermoplasten wird damit durch den Aufwand der Aussortierung von PBDE-haltigem Material erschwert. Um halogenfrei flammgeschütztes Recyclat zu gewinnen, ist ggfs. die sichere Ausschleusung von bromierten Kunststoffen aus der Altware notwendig, was z.Zt. industriell-automatisiert nicht möglich ist. Der aktuelle Entwurf der europäischen Elektronikschrott-Richtlinie verlangt die Entfernung von Kunststoffen mit bromierten Flammschutzmitteln aus dem getrennt gesammelten Elektronikschrott.

Die Möglichkeit der stofflichen Wiederverwertung bromiert flammgeschützter Gehäusekunststoffe ist verschiedentlich unter dem Gesichtspunkt der Einhaltung der Grenzwerte der Dioxin-Verordnung untersucht worden. Dabei zeigte sich, dass gemischter Elektronikschrott einschl. PBDE-haltige Thermoplasten sowie sortenrein abgetrennte PBDE-haltige Thermoplasten aus real anfallendem E-Schrott nicht recyclingfähig sind. In Laborstudien konnte auch mit Deca flammgeschütztes HIPS ohne Überschreitung der Dioxin/Furan-Grenzwerte recycelt werden. Im Fall anderer bromierter Flammschutzmittel mit geringem Dioxin/Furanbildungspotential (TBBA; Bis[pentabromphenyl]ethan) ist bei sortenreinem Material Recycling unter Einhaltung der Grenzwerte der Dioxin-Verordnung möglich.

In der industriellen Praxis kommt Recycling von Gehäusewerkstoffen nur sehr selten vor. In einem Fall wird flammgeschütztes PC/ABS rückgewonnen, wobei eine Kontamination mit Brom/Antimon aus bromiertem Flammschutz nicht zu vermeiden ist. Der Ausschluß von PBDE bei der Rücknahme von PC/ABS setzt logistische Maßnahmen voraus (es wird nur hauseigene und hinsichtlich ihrer Additivierung bekannte Ware zurückgenommen). In einem anderen Fall wird nur flammschutzmittelfreies ABS eingesetzt. Die Ausschleusung bromierter Altware erfolgt hier über Materialerkennung anhand von Alterskennzeichnung u.ä. Auszeichnungen.

5.9 Bilanz

Die Übersicht zeigt, dass sich die Brandschutz-Ausrüstung von Außengehäusen für IT- und TV-Geräte auf dem deutschen (und europäischen) Markt in den letzten zehn Jahren stark verändert hat:

Der Einsatz bromierter Flammschutzmittel ist deutlich rückläufig. PBDE, die noch Anfang der 90er Jahre absolut dominierten und die im Angebot der Flammschutz-

mittelhersteller für Gehäusewerkstoffe nach wie vor präsentiert werden, finden sich bei den Neu-Geräten auf dem deutschen Markt nur noch in Einzelfällen, sind also technisch verzichtbar. Phosphororganische Flammschutzmittel haben stark an Bedeutung gewonnen. Andere Flammschutzmittel (mineralischer Flammschutz, Stickstoff-Verbindungen) sind bei Gehäusewerkstoffen ohne Bedeutung. Zunehmend wird auf Flammschutzmittel in Außengehäusen zugunsten einer konstruktiven Lösung der Brandschutzanforderungen verzichtet. Werkstoffliche Alternativen für Außengehäuse wie Ganzmetallgehäuse (Magnesium-Legierungen bei Laptops) sind gegenwärtig nur Randerscheinungen.

Wesentliche Triebkräfte für diese Veränderung ergeben sich aus der Kombination von öffentlicher Diskussion über Schadstoffgehalte in IT- und TV-Geräten (Dioxin-Diskussion; freiwilliger PBDE-Verzicht), gesetzgeberischen Maßnahmen (Dioxin-Verordnung; Recycling-Gebote), öffentlicher Bewertung von Neugeräten (Testzeitschriften; Stiftung Warentest), Labelling (Blauer Engel u.a.) und dem Kostenmanagement der Unternehmen (Veränderungen im Kunststoffeinsatz unter Kostengesichtspunkten). Die Flammschutzmittelhersteller stehen dem Verzicht auf Flammschutzmittel zugunsten konstruktiver Brandschutz-Lösungen z.T. kritisch gegenüber.

Der Substitutionstrend hat sich bei den untersuchten Geräte-Typen jedoch unterschiedlich entwickelt. Das zeigt besonders der Blick auf die absoluten Mengen. Bei TV-Geräten verminderte sich der Einsatz bromiert flammgeschützter Gehäusekunststoffe zwischen 1990 und 1999 um mehr als zwei Drittel, bei PC-Monitoren um ein Viertel der 1990 eingesetzten Menge. Bei den anderen Geräte-Arten sind die absoluten Einsatz-Mengen halogeniert flammgeschützter Kunststoffe fast konstant geblieben. Der unterschiedliche Trend hängt mit unterschiedlichen Substitutionswegen (konstruktiv bei TV-Geräten, primär stofflich bei Monitoren) und technischen Hemmnissen (vgl. Laserdrucker) zusammen. Angesichts des starken Umsatzwachstums im IT- und TV-Bereich verläuft der Substitutionstrend insgesamt eher schleppend.

5.10 Bewertung

Unter Umweltgesichtspunkten ist der vorgestellte Trend grundsätzlich positiv zu bewerten und zu fördern, insbesondere dort, wo bei Gewährleistung des Brandschutzes der Chemikalieneinsatz durch konstruktive (und werkstoffliche) Maßnahmen gemindert werden kann. Mit der Rückführung des Einsatzes bromierter Flammschutzmittel vermindert sich das Risiko der Freisetzung bromierter Dioxine/Furane und korrosiver und toxischer Gase. Zugleich werden damit Recycling-Hemmnisse ausgeräumt. Bei den phosphororganischen Substituten müssen deren Emissionsverhalten und Toxizität/Ökotoxizität konkret geprüft werden.

Die Stoffbewertungen für die in dieser Studie untersuchten bromierten Verbindungen ergeben in allen Fällen, wo ein Monitoring durchgeführt wurde, mehr oder minder ausgeprägtes Umweltvorkommen. Zumindest z.T. liegen Hinweise auf Bioakkumulation vor (generell hoher $\log P_{OW}$; Anreicherung in Nahrungsnetzen bis zur Muttermilch im Fall von TBBA, in Fisch bei HBCD, Deca wird dagegen nicht in Nahrungsnetzen nachgewiesen, wohl aber im Blut von Recycling-Arbeitern; Bis[pentabromphenyl]ethan) wurde nicht untersucht). Ferner besteht, mit Ausnahme von HBCD, Unklarheit hinsichtlich Kanzerogenität (Deca: Krebsverdacht nicht ausge-

räumt; TBBA und Bis[pentabromphenyl]ethan: nicht untersucht). Stoffminderung und -substitution zugunsten weniger umweltrelevanter Ausrüstung sind aus diesen Gründen gleichfalls sinnvoll und angezeigt. Bewertungsprobleme wegen ungenügender Datenlage stellen sich bei Bis(pentabromphenyl)ethan, das im Vergleich zu Decabromdiphenylether, für das es als Substitut für Gehäusewerkstoffe angeboten wird, einen niedrigeren $\log P_{OW}$ und ein wg. Aromatenüberbrückung vergleichsweise vernachlässigbares Dioxin/Furanbildungspotential hat, jedoch u.a. nicht auf Kanzerogenität untersucht worden ist.

Der zunehmende Einsatz phosphororganischer Flammenschutzmittel macht eine differenzierte Betrachtung notwendig, da sie als additive Flammenschutzmittel mit höherer Flüchtigkeit größere Emissionsneigung zeigen und entsprechende Umweltfunde vorliegen. Z.B. hat Triphenylphosphat, das als Weichmacher sowie als Bestandteil von RDP-Zubereitungen bzw. als alleiniges Flammenschutzmittel eingesetzt wird, einen hohen Dampfdruck, es ist innenraum- und gewässerrelevant, es wird als umweltgefährlich und sehr giftig für Wasserorganismen eingestuft und außerdem als gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut. Im Fall von RDP, das zu den 13 untersuchten Flammenschutzmitteln zählt und das als Halogensubstitut in Gehäusewerkstoffen von Geräten mit Blauem Engel eingesetzt wird, ist eine Anreicherung in Nahrungsketten nicht zu erwarten. Der Stoff ist deutlich besser eingestuft als z.B. TPP (TPP ist Bestandteil der RDP-Zubereitungen), gilt jedoch als schädlich für Wasserorganismen und wassergefährdend (je nach Hersteller Einstufung in WGK 1 bzw. 2). Insgesamt erweist sich bei RDP die Datenbasis für eine abschließende Bewertung noch als ungenügend (z.T. fehlende Stoffdaten, keine Kanzerogenitätsuntersuchung).

Angesichts der unbefriedigenden Datenlage ist eine Überprüfung des Emissionsverhaltens und der toxikologisch/ökotoxikologischen Stoffeigenschaften phosphororganischer Substitute angezeigt (Messungen). Grundsätzlich sollten emissionsarme Produkte solchen mit stärkerer Emissionsneigung vorgezogen werden.

6. Textilanwendungen – Bezugstoffe für Polstermöbel und Matratzen

In der EU gibt es seit längerem immer wieder Bestrebungen, auf gesetzlichem Wege bei Polstermöbeln und Matratzen im Privatbereich Schwerentflammbarkeit vorzuschreiben. Dies ist gegenwärtig nur in Großbritannien und Irland Vorschrift. Ein entsprechender Richtlinienentwurf der EU wurde 1995 zurückgezogen. Gegenwärtig ist trotz verschiedener Initiativen und nationaler Gesetzesvorschläge nicht mit einer entsprechenden Regelung auf EU-Ebene zu rechnen, wobei allerdings brandschutz-bezogene Initiativen im Rahmen der EU-Richtlinie zur allgemeinen Produkt-Sicherheit (92/59/EEC) denkbar sind.

Werden Polstermöbeln und Matratzen schwerentflammbar ausgerüstet, so betrifft dies nicht nur den Textilbezug, sondern auch den Weichschaum des Polsters. Eine Betrachtung allein der Textilbezüge ist daher nicht sinnvoll. Das Brennverhalten von Matratzen und Polstermöbeln wird von beiden Elementen des Verbundes bestimmt und sie werden i.d.R. auch gemeinsam in Testverfahren auf ihre Brennbarkeit hin untersucht.

Übersicht VI/7: Textilanwendungen – Polstermöbel und Matratzen	
Untersuchte Produkte	Matratzen (Bezüge und Schaum); Polsterverbunde für Polstermöbel (Bezüge und Schaum)
Brandschutz anforderungen	DIN 4102; BS 5852; DIN EN 1021 (Zigaretten/Streichholztest)
Eingesetzte Werkstoffe	Schaum: Polyurethan-Weichschaum (Standard-, High Resilience- und Combustion Modified High Resilience-Schaum) Bezüge: diverse Fasern/Gewebe
Produkte nach Menge und Repräsentativität	Flammhemmend ausgerüstet werden max. 2 Prozent der Polsterverbunde für Polstermöbel (davon max. 1 % für Inlandsbedarf im "Objektbereich") und max. 1 Prozent der Matratzen.
Empfohlene/ eingesetzte Flammschutzmittel	Schaum: TCPP; TDCP; Melaminharz, expandierbarer Graphit. Bezüge für Polstermöbel: Antimon-Halogen-Compounds oder APP-Compounds für Rückenbeschichtung; N-P-Verbindungen für Vollbadausrüstung. Bezüge für Matratzen: inhärent/permanent flammgeschützte Gewebe (Trevira CS u.a.); Flammschutz mit N-P-Verbindungen (teils waschbeständig, teils nicht waschbeständig).
Ausrüstungsstand und -trend	Polstermöbel: Schaum 50 % ohne, 50 % CMHR mit FSM; Bezüge: 1/3 ohne, 2/3 mit FSM; Matratzen: Schaum 90 % ohne, 10 % mit FSM; Bezüge: 70 % fasermodifiziert flammgeschützt, 30% mit N-P-Verbindungen ausgerüstet.
Flammschutzmittel: Mengen, Bilanz	Polstermöbel: Schaum 126 t, Textilien: 31 t Matratzen: Schaum 5 t, Textilien 8 t Gesamt: 139 t. Bei Ausweitung flammhemmender Ausrüstung auf alle Polstermöbel und Matratzen wird der FSM-Einsatz entspr. Ausrüstungsstand 2000 auf ca. 7.500 t geschätzt.
Substitutions- und Minderungs potential	Gering, da Polstermöbel- und Matratzenhersteller weitgehend auf Flammschutzmittel im Schaum verzichten (werkstoffliche Lösung durch höheres Raumgewicht des Schaums) und einer Ausweitung der Flammhemmung kritisch gegenüberstehen. Substitutionsvorschlag für TCPP im Weichschaum: Phosphor-Polyole.
Bewertung	Eine Ausweitung der flammhemmenden Ausrüstung von Polstermöbeln und Matratzen sollte unter toxikologischen und Umweltgesichtspunkten auf jeden Fall vermieden werden.

Da es sich bei Polstermöbeln und Matratzen um Polsterverbunde mit einer Vielzahl von eingesetzten Bezugstoffen mit unterschiedlichem Brennverhalten und ganz verschiedenen Werkstoffeigenschaften handelt, ist hier im Rahmen der Studie – anders als bei den übrigen ausgewählten Produktbereichen – eine detaillierte, einzelproduktbezogene Betrachtung nicht möglich.

Im folgenden wird zuerst eine zusammenfassende Übersicht zum Gesamteinsatz von Flamschutzmitteln bei Textilien gegeben und dann die flammhemmende Ausrüstung von Polstermöbeln und Matratzen sowohl bei Schaum wie beim Textilbezug nach Mengen und Flamschutzmitteleinsatz charakterisiert.¹¹

6.1 Flamschutzmittel für Textilien – Übersicht

Brennbarkeit von Textilfasern

Textile Gewebe können aus einer großen Zahl natürlicher und synthetischer Fasern hergestellt werden, die ein sehr unterschiedliches Brennverhalten zeigen. Unter dem Gesichtspunkt ihrer Entflammbarkeit lassen sich unterscheiden (in Klammern: LOI-Wert; bei LOI < 21 leicht entflammbar)

- leicht entflamm- und brennbare sowie schmelzende Faserstoffe (Acryl-, Acetat-, Polypropylen-Fasern; LOI 17-20);
- leicht entflamm- und brennbare, nichtschmelzende Fasern (Baumwolle, Leinen, Viskose; LOI 18-20);
- nicht leicht entflammbare, brennbare und schmelzende Fasern (Polyamid, Polyester; LOI 20-22);
- nicht leicht entflamm- und brennbare, eher verkohlende als schmelzende Fasern (Naturseide, Wolle, Acryl/PVC-Fasern; LOI 23-30);
- selbstverlöschende, weder schmelzende noch verkohlende Fasern (Baumwolle FR, Viscose FR, Wolle FR u.a.; LOI > 27)
- inhärent flammhemmende Faserstoffe, z.T. schmelzend (z.B. Trevira CS oder Lenzing Viskose FR).

Flamschutzmittel für Textilfasern

Entsprechend der Vielfalt der auszurüstenden Fasern und der zu berücksichtigenden Material- und Gebrauchseigenschaften gibt es für Textilien eine große Palette unterschiedlicher Flamschutzmittel-Zubereitungen. Der Anteil der Aktivsubstanz (flammhemmende Wirkstoffe plus Hilfsstoffe) an den Flamschutzformulierungen für die Textilindustrie liegt im Schnitt bei etwa 50 Prozent, variiert jedoch je nach Anwendungsbereich sehr stark. Während zum Beispiel für die permanente Ausrüstung von Arbeitsschutzkleidung Formulierungen mit 50 - 95 Prozent flammhemmender Substanz eingesetzt werden, liegt der Anteil für die nichtpermanente Ausrüstung bei 35 - 55 Prozent, in Compounds für die Automobil- und Teppichindustrie (Rückenbeschichtungen) bei 5 - 10 Prozent.

¹¹ Zusammenfassung zu Kapitel VI: Textilanwendungen – Bezugstoffe für Polstermöbel und Matratzen, Bd. II, S. 281-322

Die Produkte werden wie andere Appretur-Mittel im Passage-, Tauch-, Sprüh- oder Beschichtungsverfahren aufgetragen. Für den flammhemmenden Effekt ist die Produktauflage auf der Ware entscheidend. Die empfohlenen Einsatzmengen variieren stark, liegen im Schnitt jedoch bei 25 - 30 Prozent Produktauflage.

Bei den Flammschutzmitteln lassen sich im wesentlichen fünf Formulierungstypen unterscheiden, die hinsichtlich Zusammensetzung und Eigenschaften stark voneinander abweichen:

Organische und anorganische Salzapreturen. Nicht wässerungsbeständige und z.T. nicht temperaturbeständige Compounds auf Basis von Borsäure, Sulfaminsäure oder Phosphorsäure; Ammonsalze, Salze organischer Amine, Metallsalze; Ammonphosphate, Ammoniumsulfamate u.a. Temporäre (nichtpermanente) Ausrüstung.

Produkte auf Basis von Metalloxiden und chlorierten Bindemitteln. Wässerungs- und wetterbeständig, aber nicht waschbeständig. Meist Antimonoxid plus Chlorparaffin, Chlorkautschuk oder PVC. Weitgehend permanente Ausrüstung.

Compounds auf Basis Antimon und organische Halogenverbindungen plus Bindemittel. Diese Compounds sind wässerungs- und wetter- sowie wasch- und reinigungsbeständig. Permanentausrüstung.

Phosphor- und Stickstoff-haltige Produkte, oft in Kombination mit Harzen. Wässerungs- und wetter- sowie wasch-, reinigungsbeständig und kochwaschbeständig. Permanentausrüstung.

"Faseraktive" Organophosphor-Stickstoff-Verbindungen. Wässerungs- und wetter- sowie wasch-, reinigungsbeständig und kochwaschbeständig. Permanentausrüstung.

Mit Ausnahme der "faseraktiven" Verbindungen handelt es sich um additive Flammschutzmittel, die als Teil eines Compounds auf die Fasern bzw. das Gewebe aufziehen, ohne mit dem Fasermaterial eine chemische Bindung einzugehen. Die unter Anwendungsgesichtspunkten wichtigste Unterscheidung ist jene nach permanenter und nichtpermanenter Ausrüstung. Bei *nichtpermanenter Ausrüstung* ist mit Auswaschung und Migration der Flammschutzmittel zu rechnen, während bei permanenter (waschbeständiger) Ausrüstung das Flammschutzmittel mehr oder weniger stabil eingebunden bleibt. Zur *Permanentausrüstung* können gerechnet werden: "Faseraktive" Flammschutzmittel für Zellulose; Flammschutzeinspinnung in Viskose; Kaliumhexafluorozirconat für Wolle; inhärent flammgeschützte Fasern.

Flammschutzmittelverbrauch, Deutschland 1997

Bei den von der Textilhilfsmittelindustrie verkauften Flammschutzmitteln ist zwischen der Handelsware ("tel quel-Ware") und deren Flammschutzmittel-Gehalt (Wirkstoffgehalt) zu unterscheiden. Der Flammschutzmittel-Gehalt an den von der Textilhilfsmittel-Industrie abgesetzten Handelsprodukten für die Textilausrüstung variiert je nach Anwendungsbereich sehr stark. Er beträgt für die permanente Ausrüstung von Arbeitsschutzkleidung z.B. 50-95 Prozent, für nichtpermanente Ausrüstung ca. 35-55 Prozent, in Compounds für die Automobil- und Teppichindustrie dagegen nur 5-10 Prozent.

Für 1997 gaben die TEGEWA-Mitgliedsunternehmen einen Absatz von rd. 7.900 Tonnen flammhemmende Formulierungen an die textil- und fasererzeugende Industrie in Deutschland an. Der Anteil an flammhemmenden Wirkstoffen an dieser Handelsware lag 1997 nach Berechnungen der TEGEWA bei rd. 1.000 Tonnen oder ca. 13 Prozent. Dass dieser Anteil so gering ist, hängt dieser Berechnung zufolge mit einem relativ großen Anteil von Teppichrückenbeschichtungen zusammen, die einen sehr niedrigen FSM-Gehalt haben (ohne das hier als Füllstoff gerechnete Aluminiumtrihydroxid, das zu 80 Prozent bei Teppichrückenbeschichtungen eingesetzt wird).

Unter Berücksichtigung der nicht verbandsgebundenen Unternehmen und von Importen (zusammen rd. 20% des Marktvolumens) kann der Flammenschutzmittelabsatz für Textilien in Deutschland für 1997 auf ca. 1.250 t oder rd. 1,3 Prozent vom gesamten Flammenschutzmittelverbrauch geschätzt werden.

6.2 Werkstoffe für Matratzen und Polsterverbunde

Wenn Matratzen und Polstermöbel flammhemmend ausgerüstet werden sollen, müssen als wichtigste Elemente des jeweiligen Verbundes das Polster bzw. der Schaumkern und der Bezug berücksichtigt werden.

Beim Polster dominiert als Werkstoff Polyurethan-Weichschaum. Bei Möbeln und Matratzen werden fast ausschließlich PUR-Schäume unterschiedlicher Dichte eingesetzt, die nach dem Blockschaum-Verfahren hergestellt werden.

Bei den Bezügen für Polstermöbel findet eine große Zahl unterschiedlicher Gewebe und Maschenwaren Verwendung, so dass keine allgemeinen Aussagen zu deren Verhalten und Eigenschaften möglich sind. Bei Matratzen ist die Gewebeauswahl nicht so groß; im flammgeschützten Bereich spielen additiv flammgeschützte Baumwoll-Stoffe sowie Polyester/Viskose-, Polyester/Polypropylen- oder Polypropylen/Viskose-Gewebe eine Rolle. Mengenmäßig herrscht jedoch Trevira CS als synthetisches, inhärent/permanent flammgeschütztes Gewebe vor.

6.3 Brandschutzanforderungen

Rechtliche Grundlagen für flammhemmende Ausrüstung von Matratzen/Polstermöbeln ergeben sich z.T. aus den brandschutzrelevanten Bestimmungen der Sonderbauordnungen für den sog. "Objektbereich" (Versammlungsstätten, Hochhäuser, Krankenhäuser, Altenheime, Vollzugsanstalten, Psychiatrien, Schiffe, Hotels u.a.) in Verbindung mit der DIN 4102. Meist sind aber pragmatische Regelungen und Vorgaben der Beschaffungsbehörden oder der beschaffenden Verwaltungen sowie der Bauaufsichtsbehörden und der an der Bauaufsicht unter Brandschutzgesichtspunkten beteiligten Behörden (Feuerwehr) ausschlaggebend, für die der sog. Zigarettentest nach DIN EN 1021 Bedeutung hat.

Für Polstermöbel und Matratzen im Privatbereich gibt es in der Bundesrepublik keine Brandschutzvorschriften. Dies wird faktisch in ganz Europa so gehandhabt, mit der wesentlichen Ausnahme Großbritanniens und Irlands, wo auch für den Privatbereich seit 1988 eine flammhemmende Ausrüstung nach BS 5852 (Zigaretten- und Streich-

holz-Test, Holzkrippen-Test) vorgeschrieben ist. Folglich werden in der Bundesrepublik Polstermöbel und Matratzen für den Privatbereich grundsätzlich nicht flammhemmend ausgerüstet.

Schwerentflammbare Polstermöbel und Matratzen werden in der Bundesrepublik nur für einen begrenzten Sektor im Objektbereich (u.a. Schiffe, Krankenhäuser, Hotels) hergestellt. Mengenmäßig sind dies maximal 1 Prozent der Matratzen und 2 Prozent der Polstermöbeln, von denen 1 Prozent für den Objektbereich und 1 Prozent für den Export (Großbritannien, USA u.a.) ausgerüstet werden.

6.4 Brennverhalten von Polsterverbunden

PUR-Weichschaum ist leicht entflammbar; seine Entzündungstemperatur liegt bei > 400 °C, wobei im Brandfall mit starker Rauchentwicklung zu rechnen ist. Das sehr unterschiedliche Brennverhalten von Textilfasern war in Abschnitt 6.1 näher charakterisiert worden.

Entscheidend ist das Brennverhalten des Verbundes von Schaum und Textilien. Hierzu liegen detaillierte Untersuchungen (u.a. TFI-Institut Aachen) vor. Sie zeigen, dass die meisten Verbundpolster den sog. Zigarettentest ohne Flammschutzausrüstung bestehen. Wählt man sog. High Resilience (HR-)Schaum mit einem Raumgewicht von 35 (ohne FSM) für die Unterpolyesterung, besteht nur ein Polsterverbund mit reiner Baumwolle den Test nicht. Im Streichholztest versagen dagegen von 191 geprüften Kombinationen aus verschiedenen Schaumpolyestern und Geweben 90 (15 sec-Beflammung) bzw. 121 (20 sec-Beflammung). Dies gilt auch für viele Polsterverbunde mit HR-Schaum. Allein bei Kombination eines beliebigen Bezugstoff mit sog. Combustion Modified High Resilience (CMHR-)Schaum (Raumgewicht 30, flamm-schutzmittelhaltig) und einem flammgeschützten Interliner aus Viskose bestanden alle Verbundmaterialien den Test (alleinige Ausnahme: Polsterverbund mit leichtem Baumwoll-Viskose-Stoff).

Die obligatorische Einführung des Zigarettentests wäre grundsätzlich ohne Einsatz von Flammschutzmitteln durch werkstofflich/konstruktive Gestaltung (Auswahl von Schaum und Gewebe) zu bewältigen. Bei obligatorischer Einführung des Streichholztest wäre dagegen ein weitgehender Einsatz von CMHR-Schaum und flammgeschützten Bezügen für Polstermöbel notwendig.

6.5 Flammschutzausrüstung

Schwerentflammbare Matratzen

Ca. 90 Prozent der flammgeschützten Matratzen werden mit High-Resilience-Schaum (Raumgewicht > 40) hergestellt. HR-Schaum besteht für sich genommen den Zigarettentest ohne Flammschutzmittel ab einem Raumgewicht von 25, den Streichholztest ab RG 35. 10 Prozent werden aus kostengünstigerem Weichschaum mit geringerem Raumgewicht und Flammschutzmittelzusatz gefertigt. Als Flamm-schutzmittel für den Schaum dienen halogenierte (chlorierte) Phosphorsäureester (Tris[chlorpropyl]phosphat [TCPP] und Tris[1,3dichlorisopropyl]phosphat [TDCP]; vgl. Kap. V/5, TCPP-Stoffbewertung).

Ca. 70 Prozent der Matratzen werden mit inhärent/permanent flammgeschütztem Drell (in neun von zehn Fällen Trevira CS) und 30 Prozent mit flammhemmend ausgerüsteten Stoffen bezogen.

Bei Trevira CS werden zur Flammhemmung 3 Gew. Prozent (bezogen auf das Gewebe) Methylphospholan einreagiert. Der Phosphorgehalt liegt bei 0,6 Prozent. Trevira CS ist nach DIN 4102 als B1 eingestuft und schmilzt vor der Flamme weg. Als Flammschutzmittel für sonstige Gewebe bei Matratzenbezügen finden stickstoffhaltige Phosphorverbindungen Verwendung, wobei es sich sowohl um "faseraktive" Substanzen für Permanentausrüstung wie um nicht waschbeständige Salzprodukte handelt (darunter Pyrovatex CP neu und THPC/Proban; vgl. Kap.V/7 und Übers. V/14 und 15). Der Flammschutzmittelauftrag liegt bei 5 Gew.-%Prozent vom Drell.

Polstermöbel

Bei schwerentflammbaren Polstermöbeln für den Inlandsmarkt wird meistens (2/3 der Fälle, geschätzt) HR-Schaum mit Bezugsmaterial ohne Flammschutzmittelzusatz so kombiniert, dass der Zigarettentest bestanden wird (vgl. Abschn. 6.4). Nur in der kleineren Zahl der Fälle (1/3, geschätzt) wird bei Polstermöbeln für den inländischen Objektbereich mit Flammschutzmitteln ausgerüsteter Bezugstoff eingesetzt.

Anders bei Exportware für den englischen und sonstigen überseeischen Markt mit vergleichbaren Flammschutz-Anforderungen. Hier wird CMHR-Schaum eingesetzt, der als Zusatz (> 10 Prozent, bezogen auf das Schaumgewicht) z.B. eine Mischung aus Melaminharz und Blähgraphit sowie halogenierte Phosphorsäureester (TCPP/TDCP) enthält. Für den englischen Markt ist bei Bezugstoff aus Mischgewebe die Rückenappretur mit Antimon-Halogen-Compounds Stand der Technik (Halogenkomponente in der Bundesrepublik: Hexabromcyclododecan als Ersatz für Decabromdiphenylether, die sonst Stand der Technik sind); Trockenaufgabe: 30-40 g/FSM pro m² Stoff. Ein Compound aus Ammoniumpolyphosphat und Binder kann ebenfalls als Rückenappretur aufgebracht werden. Die Trockenaufgabe ist dann mit 100 und 200 g/m² bedeutend höher. Bei Zellulosefasern ist auch eine Vollbadausrüstung mit Stickstoff-Phosphor-Verbindungen üblich; hier liegt die Trockenaufgabe bei etwa 35 g/m².

6.6 Bilanz

Die Mengenbetrachtung zeigt, dass Flammhemmung bei Polstermöbeln und Matratzen in der Bundesrepublik nur Randbedeutung hat.

Auf Textilien für Polstermöbel und Matratzen entfallen schätzungsweise 39 Tonnen Flammschutzmittel, was bei einem Gesamteinsatz von Flammschutzmitteln für Textilien von 1.250 t (1997) gerade drei Prozent ausmacht. Dabei ist zu berücksichtigen, dass es sich im Fall der Polstermöbel als dem Hauptverbrauchsbereich mindestens zur Hälfte um Exportware handelt.

Rd. 100 Tonnen Flammschutzmittel werden für die flammhemmende Ausrüstung von PUR-Weichschäumen benötigt, und zwar fast ausschließlich bei Polstermöbeln (Exportware), deren Brandverhalten wegen der komplizierteren Polsterverbunde im Fall

der Ausrüstung nach BS 5852 nach Auskunft der Polstermöbel-Hersteller anders als bei Inlandware auch im Schaum Ausrüstung verlangt.

Bezogen auf den Gesamtverbrauch an Flammschutzmitteln in der Bundesrepublik von annähernd 100.000 Tonnen ist der Sektor Polstermöbel/Matratten mit weniger als 0,2 Prozent verschwindend klein. Bei kompletter Ausrüstung von Polstermöbeln und Matratten für den Privatbereich, wie gelegentlich vorgeschlagen, würde der Flammschutzmittelverbrauch jedoch bedeutend ansteigen. Rechnet man den aktuellen Stand hoch (2 Prozent der Polstermöbel mit 125 Tonnen, 1 Prozent der Matratten mit 13 Tonnen Flammschutzmitteln im Bezug und Schaum) ergäbe sich im Fall einer hundertprozentigen Ausrüstung entsprechend dem dargestellten Ausrüstungsmix der Bundesrepublik ein Gesamtvolumen von 6.250 Tonnen FSM für Polstermöbel und 1.300 Tonnen für Matratten (zusammen 7.500 Tonnen), die pro Jahr eingesetzt werden müssten. Der Flammschutzverbrauch für Textilien (Bezugsstoffe) läge bei entsprechender Hochrechnung in der Größenordnung von 2.330 Tonnen (Flammschutzmittel ohne Lösemittel), der FSM-Verbrauch für Schaum bei über 5.200 Tonnen. Dass es sich hierbei um eine vorsichtige Schätzung handelt, zeigen u.a. die Angaben zum Flammschutzmittelverbrauch für Matratten und Polstermöbel in Großbritannien, die sich auf zusammen 14.000 Tonnen/a belaufen sollen (ohne Angabe, ob es sich um "tel quel"-Compounds oder reine Flammschutzmittel handelt).

6.7 Bewertung

Als Flammschutzmittel werden hauptsächlich chlorierte Phosphorsäureester; Melamin, ferner expandierbarer Graphit im Schaum, Antimon-Halogen-Compounds sowie Phosphor-Stickstoff-Verbindungen, ferner Ammoniumpolyphosphat-Compounds für Bezugsstoffe eingesetzt. Diese Flammschutzmittel werden unter toxikologisch-ökotoxikologischen Gesichtspunkten z.T. kritisch bewertet (in abgestufter Form: TCPP; HBCD; Melamin) oder sie werfen Fragen auf (Pyrovatex CP), die einer endgültigen Bewertung entgegenstehen. Ammoniumpolyphosphat und expandierbarer Graphit sind demgegenüber unproblematisch.¹² Angesichts der ggfs. notwendigen großen Einsatzmengen von Flammschutzmitteln in bewohnten Innenräumen sollte eine Ausweitung der flammhemmenden Ausrüstung von Polstermöbeln und Matratten unter toxikologischen und Umweltgesichtspunkten auf jeden Fall vermieden werden.

¹² Vgl. in diesem Band die zusammenfassenden Stoffbewertungen in Kap. V/5 (TCPP) und V/7 (Pyrovatex CP) sowie die Hinweise in Kap. V/15 zu Melamin und Graphit. Ebenso die Stoffprofile in Bd. III (TCPP: S. 124 ff., Pyrovatex CP S. 163 ff.)

Tabellen

Tab. II/1:	Flammschutzmittel-Verbrauch, Deutschland 1997 (Schätzung)	17
Tab. II/2:	Flammschutzmittel-Absatz nach Flammschutzmittel-Typen, USA, Europa und Asien, 1996 (geschätzt, in 1.000 t und Prozent)	19
Tab. II/3:	Bromierte Flammschutzmittel nach Absatzmärkten 1999	20
Tab. II/4:	Flammschutzmittel-Verbrauch Europa und Deutschland, Trend- und Prognose-Daten (geschätzte Wachstumsraten p.a. in Prozent)	21
Tab. III/1:	Mengenrepräsentativität der untersuchten Flammschutzmittel nach Flammschutzmittel-Gruppen	44

Übersichten

Übersicht I/1:	Ausgewählte Flammschutzmittel	6
Übersicht I/2:	Ausgewählte Produkte nach Verwendungsbereichen und Werkstoffen	7
Übersicht III/1-1:	Untersuchte Flammschutzmittel nach Kunststoff-Anwendungen, Endprodukten und Mengenrelevanz. Halogenbasierte Flammschutzmittel und organische Phosphor-Verbindungen	27
Übersicht III/1-2:	Untersuchte Flammschutzmittel nach Kunststoff-Anwendungen, Endprodukten und Mengenrelevanz. Anorganische Phosphor-Verbindungen, Stickstoff-Verbindungen, mineralische FSM und ATO als Synergist	28
Übersicht IV/1:	Umweltbundesamt, Stoffpolitische Kriterien	63
Übersicht IV/2:	Bewertungsgrundlagen für Zielsetzungen im Umgang mit umweltrelevanten Flammschutzmitteln	67
Übersicht V/1:	Decabromdiphenylether (DeBDE), CAS-Nr. 1163-19-5 [additiv]	79
Übersicht V/2:	Tetrabrombisphenol A (TBBA), CAS-Nr. 79-94-7 [reaktiv/additiv]	84
Übersicht V/3:	Bis(pentabromphenyl)ethan, CAS-Nr. 84852-53-9 [additiv]	89
Übersicht V/4:	Hexabromcyclododecan (HBCD), CAS-Nr. 3194-55-6 [additiv]	93
Übersicht V/5:	Trischlorpropylphosphat (TCPP), CAS-Nr. 13674-84-5 [additiv]	98
Übersicht V/6:	Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat (RDP), CAS-Nr. 57583-54-7 [additiv]	102
Übersicht V/7:	N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid (Pyrovatex CP neu), CAS-Nr: 20120-33-6 [faseraktiv]	106
Übersicht V/8:	Roter Phosphor (RP), CAS-Nr: 7723-14-0 [additiv]	110
Übersicht V/9:	Ammoniumpolyphosphat (APP), CAS-Nr. 68333-79-9 [additiv]	113
Übersicht V/10:	Melamincyanurat (MC), CAS-Nr. 37640-57-6 [additiv]	116
Übersicht V/11:	Aluminiumtrihydroxid (ATH), CAS-Nr. 21645-51-2 [additiv]	119
Übersicht V/12:	Natriumborat-decahydrat (Borax), CAS-Nr: 1303-96-4 [additiv]	122
Übersicht V/13:	Antimontrioxid (ATO), CAS-Nr. 1309-64-4 [Synergist, additiv]	126
Übersicht V/14:	Bewertungszusammenfassung zu Flammschutzmitteln	132
Übersicht V/14:	Die 13 im Rahmen der Studie untersuchten Flammschutzmittel	134
Übersicht V/15:	Zusatzstoffe	136
Übersicht VI/1:	Flammschutzmittel - Mengenübersicht nach untersuchten Anwendungsbereichen (1999)	140
Übersicht VI/2:	Innenausbau- und Außenteile aus UP-Harzen für Schienenfahrzeuge	142
Übersicht VI/3:	Dämm- und Montageschäume aus Polyurethan im Baubereich	150
Übersicht VI/4:	Flammgeschützte Kunststoffe im Elektro- und Elektroniksektor. Mengenschätzung Bundesrepublik Deutschland (1997/1998)	161
Übersicht VI/5:	Duroplastische Leiterplatten	164
Übersicht VI/6:	Außengehäuse für IT- und TV-Geräte	174
Übersicht VI/7:	Textilanwendungen - Polstermöbel und Matratzen	184