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 II: Flammhemmende Ausrüstung ausgewählter Produkte - anwendungsbezogene Betrachtung: Stand der Technik, Trend, Alternativen

von

Dr. André Leisewitz
Dr. Winfried Schwarz

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 000171/2	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	8. Abschlußdatum 31.12.2000
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	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 000171/2	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	8. Report Date 31.12.2000
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	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; Tetrabromo-bisphenol A; Bis[pentabromophenyl]ethane; Hexabromocyclodo-decane, 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

Inhalt

Abkürzungen VI

Einleitung zu Band II XI

Kapitel I: Schienenfahrzeuge - Innenausbau- und Außenteile aus UP-Harzen 1

Vorbemerkung 3

1. Glasfaserverstärkte Duroplaste im Schienenfahrzeugbau 4
1.1 Kunststoffe im Schienenfahrzeugbau 4
1.2 Anwendungsbereiche von GFK im Schienenfahrzeugbau 4
1.3 Der Markt für glasfaserverstärkte Kunststoffe im Schienenfahrzeugbau 5

2. Brandschutzanforderungen bei Schienenfahrzeugen 7
2.1 Brandschutztechnische Besonderheiten bei Schienenfahrzeugen 7
2.2 Brandschutzanforderungen in Europa 7
2.3 Trend 9

3. GFK-Harze im Schienenfahrzeugbau: Kunststoffe und Einsatzbereiche 10
3.1 GFK-Composits 1999 10
3.2 UP- und Phenolharze im Vergleich 11

4. UP-Harze: Formulierung und Verarbeitung 14
4.1 UP-Harze, Herstellung und Formulierung 14
4.2 Verarbeitungsverfahren: SMC, BMC, Pultrusion, RTM u.a. 16

5. Flammhemmende Ausrüstung von UP-Harzen 19
5.1 Halogenierter Flammschutz 20
5.2 UP-Harze mit nichthalogeniertem Flammschutz 21
5.3 Brennverhalten und Brandfolgeprodukte im Vergleich (halogenierte und halogenfreie UP-Harze und Phenolharze) 26

6. Recycling und Entsorgung 30
6.1 Entsorgungsrealität 30
6.2 Recyclingfähigkeit ATH-gefüllter UP-Harze 30

7. Flammschutz bei UP-Harzen für Schienenfahrzeuge - Bewertung 31

8. Quellen und Nachweise 33

Kapitel II: Bauprodukte - Dämm- und Montageschäume aus Polyurethan 37

Vorbemerkung 40

1. Polyurethan-Hartschaum: Eigenschaften, Formulierung, Verarbeitung 41
1.1 Dämmstoffe aus Polyurethan-Hartschaum 41
1.2 Polyurethan-Chemie 42
1.3 PUR- und PIR-Schaum; Isocyanat-Index 44
1.4 Flammgeschützter PUR- und PIR-Schaum: Standard-Formulierungen 46
1.5 Systemhäuser, Systemkunden, Selbstformulierer, Verarbeiter 48
1.6 Verschäumtechnik 49

2. Brandschutzanforderungen und Brandverhalten von PUR-Hartschaum 51
2.1 Brandschutzanforderungen 51
2.2 Brandverhalten von PUR- und PIR-Schäumen 53

3. Flammhemmend ausgerüsteter PUR-Hartschaum (Dämm- und Montageschaum) - Übersicht 55
3.1 Mengenaspekt: Einzelmärkte 1998/99 55

3.2 Produktionsbedingungen, Schaumqualität 56
3.3 Einsatzbereiche und Baustoffklassifizierung 57

4. Flammhemmung von PUR-Hartschaum (Dämm- und Montageschaum) 58
4.1 Blockschaum 58
4.2 Bandschaum – Plattenware 61
4.3. Sandwich-Elemente 64
4.4 Ortschaum (Dachspritz-, Spritz- und Gießschaum) 68
4.5 Montageschaum 71

5. Flammschutzmittel-Angebot und -Einsatz bei PUR-Dämmschäumen 76
5.1 Flammschutzmittel-Angebot für PUR-Dämmschäume 76
5.2 Eingesetzte Flammschutzmittel 78
5.3 Einstufung relevanter Flammschutzmittel für PUR-Dämmschäume 81

6. Flammhemmende Ausrüstung von PUR-Dämmschaum - Zusammenfassung, Trends 85
6.1 Flammschutzmittelgehalt nach Schaumtypen und Flammschutzmitteltypen 1998/99 85
6.2 Trend bei Dämmschaumformulierung und Flammschutzmittelverbrauch 86
6.3 Trend und Substitutionsprobleme 87
6.4 Verfahrenstechnischer Aspekt: Feste Flammschutzmittel auf Hochdruckanlagen 88

7. Emissionen und Brandfolgeprodukte 89
7.1 Freisetzung von Flammschutzmitteln aus PUR-Dämmschäumen 89
7.2 Brandfolgeprodukte: Rauchgas, Löschwasser 90

8. Recycling und Entsorgung 92
8.1 Produktionsabfall 92
8.2 PUR-Dämmstoffe im Bauschutt: Mengenaufkommen, Flammschutzmittelgehalt 92
8.3 PUR-Montageschaum 93
8.4 Fazit 94

9. Gesamtbetrachtung Dämmstoffe: Mineralwolle, Polystyrol, PUR 95
9.1 PUR im Gesamtdämmstoffmarkt 95
9.2 Einsatzbereiche der verschiedenen Dämmstoffe 96
9.3 Vergleichsdaten: Stoffeigenschaften, Kosten 97
9.4 Flammschutz-Ausrüstung und -Trend 98

10. Exkurs: Anmerkungen zu Mineralwolle- und Polystyrol-Dämmstoffen 99
10.1 Mineralwolle 99
10.2 Polystyrol-Dämmschäume 100
10.3 "Flammschutzintensität" von Polystyrol- und PUR-Dämmschaum 105

11. Flammschutz bei Polyurethan-Dämm- und Montageschäumen (einschl. Exkurs Polystyrol-Dämmschäume) - Bewertung 107
11.1 Sachstand 107
11.2 Substitutionstrend bei PUR-Dämmschäumen 107
11.3 Substitutionshemmnisse 110
11.4 Recycling/Entsorgung 110
11.5 Exkurs: Polystyrol 110
11.6 Fazit 110

12. Quellen und Nachweise 112

Kapitel III: Flammhemmend ausgerüstete Kunststoffe in E+E-Geräten (Übersicht) 117

Vorbemerkung 118

1. Kunststoffe in der Elektro- und Elektronik-Industrie - Verbrauchsschätzungen für die neunziger Jahre 119
1.1 Gesamtschätzungen nach ZVEI, VKE und APME 119
1.2 Mengenschätzungen für Kunststoffarten 119

2. Flammhemmend ausgerüstete Kunststoffe in der Elektro- und Elektronik-Industrie 121
2.1 ZVEI-Schätzung für 1989 121
2.2 APME-Schätzungen für 1995 und 2000 123
2.3 Flammgeschützte Kunststoffe im Siemens-Konzern 1999 127
3. Flammgeschützte Kunststoffe im E+E-Sektor - Zusammenfassung und Schlußfolgerungen 133
3.1 Hauptergebnisse 133
3.2. Schlußfolgerungen 135
4. Quellen und Nachweise 136

Kapitel IV: Elektro- und Elektronikanwendungen - duroplastische Leiterplatten 139

Vorbemerkung 141
1. Leiterplatten - Übersicht 142
2. Laminat und Leiterplatten: Markt, Technik, Neudefinition von Anforderungen 144
2.1 Der deutsche und der internationale Laminat- und Leiterplattenmarkt 144
2.2 Leiterplattentechnik 148
2.3 "Green electronics" - Umbruch in der internationalen Leiterplattenherstellung 152
3. Leiterplattenbasismaterial: Flammschutzanforderungen und Einsatzbereiche 157
3.1 Flammschutzanforderungen 157
3.2 Einsatzbereiche nach Laminat-Typen 159
4. Flammhemmend eingestellte Tränkharze für Leiterplattenbasismaterial 161
4.1 Tränkharze und Laminatherstellung 161
4.2 Phenolharze 162
4.3 Epoxidharze 164
4.4 Hochleistungslaminate 169
5. Flammschutz bei Leiterplattenbasismaterial - Stand und Trend 171
5.1 Aktueller Stand der Flammschutzausrüstung bei Leiterplattenbasismaterial 171
5.2 PBDE in Leiterplattenbasismaterial 173
5.3 FR 4-V0 mit halogenfreiem Flammschutz – Entwicklungstrend 174
5.4 Technische Entwicklungsprobleme 178
6. Emissionen und Brandfolgeprodukte 181
6.1 Emissionen bei bestimmungsgemäßem Gebrauch 181
6.2 Verbrennungsversuche mit halogenierten und halogenfrei flammgeschützten FR4-Platinen 182
7. Der Gesamthalogengehalt von Leiterplatten und Flachbaugruppen 186
7.1 Basismaterial 186
7.2 Lötstopplack 186
7.3 Vergussmassen 187
7.4 Schutzlack 189
7.5 Gesamtmengenschätzung 189
8. Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen zur flammgeschützten duroplastischen FR 2-Leiterplatte 192
8.1. Thermoplastische Kunststoffe 193
8.2 Folienkonzept 193
8.3 Flammschutzmittelgehalt bestückter TV-Chassis nach FR 2-, Thermoplasten- und Folienkonzept 194
8.4 Auswirkungen der konstruktiv-werkstofflichen Alternativen auf Schadstoffgehalt, Materialverbrauch, Recyclingmöglichkeit und Kosten des Materials 195
9. Leiterplatten im Elektronikschrott - Entsorgung, Recycling 196
9.1 Produktions-Abfall aus der Basismaterial- und Leiterplatten-Herstellung 196
9.2 Leiterplattenschrott – Mengenanfall 197

9.3 Brom- und Antimongehalt des Leiterplattenschrotts 198
9.4 Entsorgung, Recycling 199
9.5 Gesamtbilanz 201
10. Flammhemmende Ausrüstung von Leiterplatten - Bewertung 203
10.1 Substitutionstrend 203
10.2 Substitute bei FR 4-Leiterplatten 203
10.3 Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen bei FR 2-Leiterplatten 204
10.4 V0 - V1 204
10.5 Fazit 205
11. Quellen und Nachweise 206

Kapitel V: IT- und TV-Geräte - thermoplastische Außengehäuse 213

Vorbemerkung 215
1. Thermoplastische Kunststoffe für Außengehäuse bei IT- und TV-Geräten 216
1.1 Der Markt für thermoplastische Außengehäuse bei IT- und Fernsehgeräten: Produktions- und Absatzdaten 216
1.2 Kunststoffanteile und Gehäusekunststoffe bei IT-Geräten und Fernsehern 218
2. Brandschutzanforderungen bei IT- und Fernsehgeräten 220
2.1 IT-Geräte 220
2.2 Fernsehempfänger 221
2.3 Internationale Geltung von Brandschutznormen für IT- und TV-Geräte 222
3. Außengehäuse für IT- und Fernsehgeräte: Kunststoffe und Flammschutzmittel 223
3.1 Materialanforderungen und eingesetzte Kunststoffe 223
3.2 Kunststoff-Eigenschaften und Flammschutzmittelausrüstung 226
3.3 Flammschutzmittel-Angebot für Gehäusewerkstoffe (Außengehäuse) 231
3.4 Gehäusekunststoffe nach Gerätetypen, Herkunftsregionen und Flammschutz 233
3.5 Zusammenfassung: Aktueller Stand des Flammschutzes bei Gehäusewerkstoffen 236
4. IT- und Fernsehgeräte: Aktueller Stand der Brandschutzgewährleistung bei Gehäusen - Unternehmensauskünfte und Ergebnisse empirischer Erhebungen 238
4.1 Unternehmensauskünfte für 1997 und 1998 238
4.2 Prüfung von Computergehäusen auf Halogengehalt (LGA Bayern, 1998) 239
4.3 Untersuchungen auf Schadstoffgehalte in Außengehäusen von Monitoren, Notebooks, Druckern und Fernsehgeräten (Stiftung Warentest, 1997-2000) 240
4.4 Trend der Gehäuseausrüstung 245
5. Umweltzeichen und Gehäusewerkstoffe bei IT- und TV-Geräten 246
5.1 TCO 246
5.2 "Blauer Engel" 246
6. Konstruktive und werkstoffliche Alternativen 249
6.1 Konstruktive Lösung des Brandschutzproblems bei Fernsehgeräten 249
6.2 Konstruktive Lösungen bei PC-Monitoren 250
6.3 TV-Brandstatistiken als Argument gegen konstruktiven Brandschutz? 250
7. Werkstoffliches Recycling von Gehäusewerkstoffen für IT- und Fernsehgeräte 252
7.1 Experimentelle Untersuchungen zur Recyclingfähigkeit bromiert flammgeschützter Thermoplasten 252
7.2 Industrielles Recycling von Gehäusewerkstoffen (PC/ABS; ABS) 258
8. Flammhemmend ausgerüstete Gehäusewerkstoffe für IT- und Fernsehgeräte: Mengenaspekt 1990/1999 und eingesetzte Flammschutzmittel 262
8.1. Bromierte Flammschutzmittel 1990/1999 262
8.2 Phosphororganische Flammschutzmittel 264
9. Emissionen aus IT- und TV-Geräten bei Normalbetrieb 265
9.1 Emissionen in die Gasphase bei Normalbetrieb 265
9.2. Emissionen in die flüssige Phase 268

10. Flammschutz bei Außengehäusen für IT- und TV-Geräte - Bewertung 269
10.1 Sachstand 269
10.2 Substitutionstrend 269
10.3 Substitute 270
10.4 Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen 271
10.5 Substitutionshemmnisse 272
10.6 Fazit 272
11. Quellen und Nachweise 273

Kapitel VI: Textilanwendungen - Bezugsstoffe für Polstermöbel und Matratzen 281

Vorbemerkung 282
1. Flammschutz bei Textilien – Übersicht 283
1.1 Textilrelevante Brandschutzanforderungen 283
1.2 Brennverhalten von Textilien und ihre flammhemmende Ausrüstung 285
2. Flammschutzmittel für textile Gewebe, Ausrüstverfahren, Einsatzmengen 288
2.1 Produkttypen 288
2.2 Trends bei Formulierungen 290
2.3 Wirkstoffübersicht 291
2.4 Von der Anwendung bei Textilien ausgeschlossene Flammschutzmittel 292
2.5 Anwendungsbezogene Ausrüstungsempfehlungen 292
2.6 Verbrauchsmengenschätzung 1995 und 1997 295
3. Flammhemmende Ausrüstung von Polstermöbeln und Matratzen 297
3.1 Rechtliche Regelung in der Bundesrepublik und anderen Ländern 297
3.2 Flammhemmende Ausrüstung von Matratzen und Polstermöbeln - allgemeine Gesichtspunkte 298
3.3 Flammschutz bei Matratzen 300
3.4 Flammschutz bei Polstermöbeln 304
4. Flammschutz bei Polstermöbeln und Matratzen – Zusammenfassung und Bewertung 312
4.1 Mengenbetrachtung 312
4.2 Eingesetzte Flammschutzmittel 313
5. Quellen und Nachweise 315

Tabellen 319

Übersichten 321

Abkürzungen

a	anno
A1, A2	Baustoffklassen nach DIN 4102
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
Anm.	Anmerkung(en)
AP	Ammoniumphosphat
APME	Association of Plastic Manufacturers in Europe
APP	Ammoniumpolyphosphat
APPE	Alylierte Polyphenylenether
ASA	Acrylnitril-Styrol-Acrylester
ATH	Aluminitumtrihydrat, -trihydroxid
ATO	Antimontrioxid
B1, B2, B3	Baustoffklassen nach DIN 4102
BADP	Bisphenol A-Diphenyl Phosphat
BDF	Bromierte Dibenzofurane
BDO	Bromierte Diphenylether
BgVV	Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin
BMC	Bulk Moulding Compounds
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BRD	Bundesrepublik Deutschland
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
CMHR	Combustion Modified High Resilience
D	Deutschland
DB	Deutsche Bahn
DBPNG	Dibromneopentylglycol
DeBDPE	Decabromdiphenylether
DEEP	Diethylethanphosphonat
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-
EFRA	European Flame Retardants Association
eig. Ber.	eigene Berechnung
EITO	European Information Technology Observatory

EN	Europa Norm
EPS	Expandierbares Polystyro
EU	Europäische Union
EUFAC	European Upholstered Furniture Action Council
F0-F5	Rauchentwicklungsklassen nach NFF16-101
F30 - F120	Feuerwiderstandsklassen nach DIN 4102
FCKW	Fluorierte Chlorkohlenwasserstoffe
FE	Forschung und Entwicklung
FIGRA	Fire Growth Rate
FMVSS	Federal Motor Vehicle Safety Standard
FR 1 - FR 4	Flame Retardant- (Leiterplatten-Typen)
FSM	Flammschutzmittel
g	Gramm
GDI	Gesamtverband Dämmstoffindustrie
GefStoffVO	Gefahrstoff-Verordnung
Gew.	Gewicht(s)
GfK	Gesellschaft für Konsumforschung
GFK	Glasfaserverstärkte Kunststoffe
ggfs.	gegebenenfalls
HB	Horizontal Burning, Flammwidrigkeitsstufe nach UL
HBCD	Hexabromcyclododecan
HDI	High Density Integration
HET-Säure	Hexachloroendomethylentetrahydrophthalsäure
HFCKW	teilhalogenierte fluorierte Chlorkohlenwasserstoffe
HFKW	teilhalogenierte fluorierte Kohlenwasserstoffe
HIPS	High Impact Polystyrol
HR	High Resilience
IT	Informations-Technologie
IVPU	Industrieverband Polyurethan-Hartschaum
i.d.R.	in der Regel
K	Kelvin
1-K, 2-K	Ein-Komponenten-, Zwei-Komponenten-
k.A.	keine Angabe
Kfz	Kraftfahrzeug
kg	Kilogramm
kV	Kilovolt
l	Liter
LCP	Liquid Crystal Polymer
LGA	Landesgewerbeanstalt
LKW	Lastkraftwagen
log	Logarithmus
LOI	Limiting Oxygen Index
LP	low profile
LS	low shrinking

m	Meter
M0-M4	Brennbarkeitsklassen nach NFF 16-101
MC	Melamincyanurat
MC	Melamincyanurat
MDA	Methylendianilin
MDI	Diphenylmethandiisocyanat
Mio	Millionen
mm	Millimeter
MMA	Methylmetacrylat
Mrd	Milliarden
MS	Manuskript
MVA	Müllverbrennungsanlage
NBS	National Bureau of Standards
NEMA	National Electronics Manufacturers Association
ng	Nanogramm
NL	Niederlande
o.	ohne
o.a.	oben angeführt(e/r)
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
OEM	Original Equipment Manufacturer
o.J.	ohne Jahresangabe
PA	Polyamid
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
PES	Polyester
P-Ester	Phosphorsäureester
pg	Picogramm
phr	per hundred of resin
PIR	Polyisocyanurat
PKW	Personenkraftwagen
PMMA	Polymethylmetacrylat
pmol	Picomol
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

R	Refrigerant (Kältemittel-Typen)
RA	Risk Assessment
RDP	Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat
R-Sätze	Einstufungen nach GefStoffVO
RTM	Resin Transfer Moulding
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	Einstufung nach GefStoffVO
ST1, 2	Tropfbarkeitsklassen nach DIN 5510
Sta. BA.	Statistisches Bundesamt
t	Tonne
TA	technische Anleitung
Tab.	Tabelle
TBBA	Tetrabrombisphenol A
TBNPA	Tribromneopentylakohol
TCEP	Tris(2-chlorethyl)phosphat
TCPP	Tris(chlorisopropyl)phosphat
TCO	Tjänstemannens Centralorganisation
TDCPP	Tris(dichlorisopropyl)phosphat
TDI	Toluylen-Diisocyanat
TE	Toxizitäts-Äquivalent
TEGEWA	Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e.V.
TEP	Triethylphosphat
TFI	Deutsches Teppich-Forschungsinstitut e.V.
Tg	Glasübergangstemperatur
THPC	Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid
TPP	Triphenylphosphat
TRGS	Technische Regel Gefahrstoffe
TV	Fernseh-
u.a.m.	und andere(s) mehr
UBA	Umweltbundesamt
Übers.	Übersicht
UL	Underwriters Laboratories
UP	Ungesättigte Polyester
V0,V1	Flammwidrigkeitsstufen nach UL
VCI	Verband der Chemischen Industrie e.V.
vgl.	vergleiche
VKE	Verband der Kunststofferzeugenden Industrie
VWI	Verband der Polyurethan-Weichschaum-Industrie e.V.

W	Watt
WEEE	Elektronikschrott-Verordnung
WGK	Wassergefährdungsklasse
XPS	Extrudiertes Polystyrol
ZVEI	Zentralverband der Elektrotechnik- und Elektronik-Industrie e.V.
z.B.	zum Beispiel
z.T	zum Teil
λ	Wärmeleitfähigkeit
μg	Mikrogramm

Einleitung zu Band II

Der vorliegende Band II der Gesamtstudie "Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel" enthält die Einzelstudien zu Stand der Technik, Trend und Alternativen der flammhemmenden Ausrüstung von ausgewählten Produkten in verschiedenen Anwendungsbereichen von Flammschutzmitteln.

Die Auswahlkriterien sind in Band I, Kap. 1 dargelegt: Die Produkte bzw. Anwendungsbereiche sollen insgesamt das Spektrum der mengenmäßig bzw. toxikologisch/ökotoxikologisch relevanten Flammschutzmittelklassen und -gruppen möglichst weitgehend abdecken. Sinn der Untersuchung ist es, einen anwendungsnahen Einblick in die Bedingungen und Möglichkeiten der Gewährleistung des jeweils geforderten Brandschutzes in unterschiedlichen Einsatzbereichen von Flammschutzmitteln zu gewinnen und dabei zu klären, ob und in welchen Bereichen bzw. mit welchen Tendenzen Substitutions- und Minderungspotentiale für umweltrelevante Flammschutzmittel bestehen, wie diese zu bewerten sind und welche Hemmnisse für entsprechende Substitutions- und Minderungsmaßnahmen bestehen.

In Übersicht E/1 sind die ausgewählten Produkte und Verwendungsbereiche sowie die dort eingesetzten, flammgeschützten Werkstoffe zusammengefasst.

Übersicht E/1: 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	Bezugsstoffe für Matratzen und Polstermöbel; Polsterverbunde	Diverse Textilien; PUR-Weichschaum

Schienenfahrzeuge stellen auf Grund ihrer Betriebsbedingungen (Personentransport mit begrenzten Fluchtmöglichkeiten, Tunnelbetrieb) erhöhte Brandschutzanforderungen, wobei die Brandfolgeprodukte (Rauchgasdichte, Toxizität) besonders zu berücksichtigen sind. Untersucht werden glasfaserverstärkte Kunststoffe (ungesättigte Polyesterharze), die für Innenausbau- und Außenteile zunehmend Verwendung finden.

Bei Bauprodukten wurden flammgeschützte *Dämmschäume und Montageschäume aus Polyurethan* ausgewählt. Sie finden für Wärmedämmung im Hausbereich (Dach-, Wand-, Bodendämmung), für den Industrie-, Hallen- und Kühlhausbau (Sandwichelemente aus Metall mit Polyurethan-Kern) und für die Verfüllung von Fugen und Hohlräumen (Montageschaum) Verwendung. Zu Vergleichszwecken werden auch

die mengenmäßig bedeutsameren Polystyrol-Dämmschäume in einem Exkurs betrachtet.

Ein weiterer Anwendungsbereich betrifft Elektro- und Elektronikgeräte. Hier wurden zwei Produktgruppen ausgewählt: zum einen *duroplastische Leiterplatten*, die überwiegend auf Epoxidharz-Basis hergestellt werden, sowie zum anderen *Außengehäuse* für Geräte der Informationstechnologie (PC-Monitore, Drucker, Kopierer u.a.) und für TV-Geräte. Bei Elektro-/Elektronikgeräten zielen die Brandschutzvorschriften auf Schutz vor inneren Zündquellen, während es bei den anderen Anwendungsbereichen ausschließlich oder primär um äußere Zündquellen geht. Um die Größenordnungen des Einsatzes von Flammschutzmitteln und flammgehemmten Kunststoffen in den beiden Bereichen Leiterplatten und Außengehäuse für IT- und TV-Geräte besser beurteilen zu können, wird in einem gesonderten Kapitel auf den Einsatz flammgehemmter Kunststoffe und deren Schwerpunkte in der Elektro- und Elektronikindustrie insgesamt eingegangen. Bei IT- und TV-Geräten ist der hohe Importüberschuß zu bedenken. Der Flammschutzmittelgehalt in den auf dem deutschen Markt abgesetzten und später als Elektronikschrott anfallenden Produkten übersteigt die zur Herstellung im Inland eingesetzten Flammschutzmittelmengen beträchtlich.

Schutz vor äußeren Zündquellen ist auch der Sinn der flammhemmenden Ausrüstung von Bezügen und Polsterverbunden einschl. Weichschaum für *Matratzen und Polstermöbel*. Die Brandschutzvorschriften beziehen sich hier auf die Verwendung im sog. "Objektbereich", also in Bereichen des öffentlichen Personenverkehrs mit eingeschränkten Fluchtmöglichkeiten, Altersheimen u.ä. Einrichtungen, nicht auf den Privatbereich. Jedoch gibt es Bestrebungen, den Flammschutz auch auf den Privatbereich auszuweiten.

Grundlage für die Erfassung des aktuellen Stands und der Tendenzen der flammhemmmenden Ausrüstung bei den jeweiligen Produkten sowie von werkstofflichen bzw. konstruktiven Alternativen waren in erster Linie Gespräche mit Experten aus den Anwenderindustrien sowie der Kunststoff- und Flammschutzmittelindustrie und die Auswertung von anwendungsnaher Fachliteratur und -dokumentation. Das vorgestellte Zahlenwerk beruht auf eigenen Schätzungen und Hochrechnungen und dient in erster Linie zur Bestimmung der Größenordnungen beim Einsatz von Flammschutzmitteln und flammhemmend ausgerüsteten Werkstoffen, dem Abfallaufkommen, ggfs. rückgewonnenem Material etc. Die Quellennachweise und Berechnungsgrundlagen sind den jeweiligen Kapiteln direkt zugeordnet.

Wie die nachstehende Übersicht E/2 zeigt, repräsentieren die untersuchten Anwendungsbereiche sehr unterschiedliche Anteile am Flammschutzmittelverbrauch der Bundesrepublik, der für 1999/2000 auf etwa 100.000 Tonnen geschätzt wird (vgl. Band I, Kapitel II "Flammschutzmittel und Flammschutzmittelverbrauch"). Der Flammschutzmittelverbrauch bei den UP-Harzen für Schienenfahrzeuge liegt unter einem Prozent des Gesamtverbrauchs in der Bundesrepublik, bei den Dämm- und Montageschäumen im Bausektor sind es dagegen rd. 12 Prozent. Auf Leiterplatten und die untersuchte Auswahl von Außengehäusen entfallen nach unserer Schätzung ca. 8 Prozent des Gesamtflammschutzmittelverbrauchs; der Anteil des Elektro- und Elektroniksektors ingesamt ist allerdings bedeutend größer als diese beiden Teilbereiche. Der Flammschutzmitteleinsatz bei Bezügen für Matratzen und Polstermöbel (auch Schaumstoffe) ist gering und liegt bei etwa 0,2 Prozent.

In Band I wird gezeigt, dass die 13 im Rahmen dieser Studie genauer untersuchten Flammschutzmittel annähernd vier Fünftel des gesamten Flammschutzmittelverbrauchs der Bundesrepublik abdecken (alle Anwendungsbereiche). Diese sehr hohe Quote hängt allerdings damit zusammen, dass sich in der Auswahl eine Reihe von "Großprodukten" befinden - allein auf Aluminiumtrihydrat (ATH) entfallen schon fast fünfzig Prozent der gesamten Flammschutzmittelmenge. Geht man vom Flammschutzmitteleinsatz aus, wie er für die in diesem Band untersuchten Anwendungsbereiche bzw. Produkte geschätzt wird (vgl. Übersicht E/2), so liegt er in der Größenordnung von 20 und 25 Prozent des gesamten Flammschutzmittelverbrauchs.

Übersicht E/2: Flammschutzmittel - Mengenübersicht nach untersuchten Anwendungsbereichen (1999)

Anwendungsbereich	**Eingesetzte Flammschutzmittel**	**Bezogen auf Gesamtverbrauch an Flammschutzmitteln[1]**
Schienenfahrzeuge – Innenausbau- und Außenteile aus UP-Harzen	- Ca. 850 t Alumiumthrihydroxid - 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 in Bd. I, 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.

Streng genommen können die in Bd.I, Kap. 2 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. Während im Fall der bromierten und der phosphororganischen Flammschutzmittel die in den Anwendungsuntersuchungen erfasste Menge relativ hoch ist, liegt sie bei den mineralischen Flammschutzmitteln nur bei ca. 2 Prozent. Diese Unterrepräsentanz hängt u.a. auch mit der Bewertung zusammen, dass die mineralischen im Gegensatz zu den halogenierten und der phosphororganischen Flammschutzmitteln unter Gesichtspunkten der Toxikologie und Ökotoxikologie weitgehend unproblematisch sind (vgl. Kap. V/11 in Bd. I sowie das Stoffprofil zu ATH in Bd. III der Studie).

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. Ingesamt zeigen sich bei den verschiedenen Anwendungsfeldern beachtliche Substitutions- und Minderungspotentiale für den Einsatz umweltrelevanter Flammschutzmittel.

Kapitel I: Schienenfahrzeuge - Innenausbau- und Außenteile aus UP-Harzen

Gliederung

Vorbemerkung

1. Glasfaserverstärkte Duroplaste im Schienenfahrzeugbau
    - 1.1 Kunststoffe im Schienenfahrzeugbau
    - 1.2 Anwendungsbereiche von GFK im Schienenfahrzeugbau
    - 1.3 Der Markt für glasfaserverstärkte Kunststoffe im Schienenfahrzeugbau

2. Brandschutzanforderungen bei Schienenfahrzeugen
    - 2.1 Brandschutztechnische Besonderheiten bei Schienenfahrzeugen
    - 2.2 Brandschutzanforderungen in Europa
        - 2.2.1 Bundesrepublik Deutschland
        - 2.2.2 Großbritannien
        - 2.2.3 Frankreich
    - 2.3 Trend

3. GFK-Harze im Schienenfahrzeugbau: Kunststoffe und Einsatzbereiche
    - 3.1 GFK-Composits 1999
        - 3.1.1 Harztypen
        - 3.1.2 Einsatzbereiche/Anwendungen
    - 3.2 UP- und Phenolharze im Vergleich
        - 3.2.1 Brennverhalten nicht flammhemmend ausgerüsteter Phenol- und UP-Harze
        - 3.2.2 Verarbeitungs- und Materialeigenschaften

4. UP-Harze: Formulierung und Verarbeitung
    - 4.1 UP-Harze, Herstellung und Formulierung
        - 4.1.1 LS- und LP-Harze
        - 4.1.2 Füllstoffe
        - 4.1.3 Formulierungsbeispiel
    - 4.2 Verarbeitungsverfahren: SMC, BMC, Pultrusion, RTM u.a.
        - 4.2.1 SMC-Harzmatten und -Formteile
        - 4.2.2 Andere Verarbeitungs-Verfahren
        - 4.2.3 Aufteilung nach Verfahren

5. Flammhemmende Ausrüstung von UP-Harzen
    - 5.1 Halogenierter Flammschutz
        - 5.1.1 Halogenierte Flammschutzmittel für UP-Harze
        - 5.1.2 Formulierungen mit halogenierten Flammschutzmitteln
        - 5.1.3 Gesamtmengen
        - 5.1.4 Aktueller Verbrauch halogeniert flammgeschützter UP-Harze

5.2 UP-Harze mit nichthalogeniertem Flammschutz
5.2.1 Phenolharze und UP-Harze Anfang der neunziger Jahre
5.2.2 Neuentwickelte UP-Harze mit ATH Mitte der 90er Jahre
5.2.3 UP-Harz-Formteile mit geringerem Füllstoffgehalt
5.2.4 Problem: Steigende Dichte
5.3 Brennverhalten und Brandfolgeprodukte im Vergleich
5.3.1 Rauchgasdichten verschiedener Harztypen
5.3.2 Halogenfreie UP-Harze und Phenolharze im Vergleich
5.3.3. Testverfahrensabhängige Einstufungen

6. Recycling und Entsorgung
6.1 Entsorgungsrealität
6.2 Recyclingfähigkeit ATH-gefüllter UP-Harze

7. Flammschutz bei UP-Harzen für Schienenfahrzeuge – Bewertung

8. Quellen und Nachweise

Vorbemerkung

In diesem Kapitel wird die flammhemmende Ausrüstung von Glasfaserverstärkten Kunststoffen (GFK) als Werkstoff für Schienenfahrzeuge untersucht. Die Darstellung konzentriert sich auf ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze), die die Masse der GFK im Schienenfahrzeugbau ausmachen, und vergleicht sie z.T. mit Phenolharzen, die mit einem Anteil von 10 Prozent an den GFK in Schienenfahrzeugen die zweitwichtigste Gruppe entsprechender Duroplasten darstellen. Kunststoffe machen nur einen geringen Teil (im Durchschnitt 4-5 Gew.Prozent) der in Schienenfahrzeugen eingesetzten Werkstoffe aus. Ca. drei Viertel vom Kunststoff entfallen dabei gegenwärtig auf UP-Harze.

Ungesättigte Polyesterharze, die hauptsächlich im Innenausbau von Schienenfahrzeugen, zunehmend aber auch für Außenteile eingesetzt werden, stellen damit im Vergleich zu anderen flammhemmend ausgerüsteten Kunststoffen nur einen kleinen Anwendungsbereich von Flammschutzmitteln dar. Jedoch ist ihr Anteil an den brennbaren Kunststoffen in Schienenfahrzeugen bedeutsam. Zudem sind die Brandschutzanforderungen, die an Schienenfahrzeuge gerichtet werden, auf europäischer Ebene im letzten Jahrzehnt z.T. angehoben worden - ein Auslöser war der Brand in der Londoner U-Bahn, King‘s Cross Station, im Jahre 1987 -, und sie unterliegen einer Harmonisierung im europäischen Rahmen, bei der die Brandfolgeprodukte Rauchgasdichte und -Toxizität an Bedeutung gewinnen werden. Von daher ist die Entwicklung beim Brandschutz einer wichtigen Kunststofffraktion in Schienenfahrzeugen von besonderem Interesse.

Schienenfahrzeuge stellen einerseits geschlossene Räume dar, die je nach Fahrbetrieb (ober- oder unterirdisch, innerstädtisch oder im Hochgeschwindigkeitsverkehr) z.T. nur eingeschränkte Ausstiegs- und Fluchtmöglichkeiten bieten. Sie verkehren zudem ihrerseits z.T. in weitgehend geschlossenen Räumen (in Tunneln), die Mindestlauffähigkeiten in Brand geratener Züge erfordern und nur sehr eingeschränkte Rettungsmöglichkeiten bieten. Daraus ergeben sich die besonderen brandschutztechnischen Anforderungen an Schienenfahrzeuge.

Die Darstellung zeigt, dass der bis Ende der achtziger Jahre übliche halogenierte Flammschutz für entsprechende UP-Harze weitgehend durch die Entwicklung von hochgefüllten UP-Harz-Systemen substituiert werden konnte, die mit Aluminiumtrihydrat flammhemmend ausgerüstet werden. Die Entwicklung solcher Systeme setzte die Anpassung der ATH-Typen und die Einführung spezieller Additive voraus, ohne die entsprechende Füllgrade nicht erreicht werden können. Zudem zeigt sich, dass die Möglichkeit der ATH-Ausrüstung der UP-Harze auch vom Verarbeitungsverfahren der Harze abhängig ist. Harzformulierungen und -Verarbeitungsverfahren werden daher näher charakterisiert.

1. Glasfaserverstärkte Duroplaste im Schienenfahrzeugbau

1.1 Kunststoffe im Schienenfahrzeugbau

Kunststoffe können wesentlich zur Brandlast von Schienenfahrzeugen beitragen und müssen daher den brandschutztechnischen Vorschriften für Schienenfahrzeuge (vgl. Abschn. 2) entsprechen, d.h. inhärent oder durch Flammschutzmittelzusatz brandgeschützt sein.

Der Kunststoff-Anteil bei Waggons für Schienenfahrzeuge im öffentlichen Personentransport liegt gegenwärtig bei ca. 4-5 Prozent (1,5 - 2 Tonnen Kunststoff einschließlich Füllstoffe bei einem Waggongewicht von ca. 40 Tonnen). Die jeweils pro Waggon verbaute Kunststoff-Menge hängt dabei stark vom Schienenfahrzeugtyp (Straßenbahnen/Metros, Regionalzüge, Hochgeschwindigkeitszüge) und von der Ausstattung der Waggons mit Sitzen, Polstern, Teppichen und konstruktiven Elementen ab (Mitras 2000; Brown 2000).

Bei Schienenfahrzeugen werden Kunststoffe heute im wesentlichen im *Innenausbau* der Züge eingesetzt, z.T. aber auch für Außenteile. Der Anteil von Formteilen aus *glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK)* für beide Verwendungszwecke hat in der Vergangenheit deutlich zugenommen.

Bei in der BRD gebauten und eingesetzten Fernzügen der VT- und ICE-Klasse lag der Anteil solcher Kunststoffe, bezogen auf die Innenausbauteile, in den 70er Jahren bei rd. 5 (VT 628.0, 1972) bzw. 20 Prozent (VT 628.2, 1978), beim ICE 1 (1987) und ICE 2 (1992) bei rd. 70 Prozent und beim ICE 3 (1999) sowie dem VT 642 (1999) bei rd. 55 Prozent. Die starke Zunahme von entsprechenden GFK-Kunststoffen im Innenausbau ging in der Vergangenheit im wesentlichen auf Kosten von metallischen Werkstoffen und von PVC. In den neunziger Jahren wurden vermehrt Naturprodukte (Holz) eingesetzt, was den Anteilsrückgang von GFK-Teilen beim ICE 3 und VT 642 erklärt (Berkenhaus 2000).

Unter den Kunststoffen dominieren, wie in Abschn. 1.3 näher ausgeführt, 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. (Helps/Samel 1998).

1.2 Anwendungsbereiche von GFK im Schienenfahrzeugbau

Formteile aus duroplastischen glasfaserverstärkten Konstruktionswerkstoffen finden im Schienenfahrzeugbau hauptsächlich Verwendung als Innenverkleidungsteile (Innendecken, Seitenwandverkleidungen, Schrankverkleidungen) und als Innenausbauteile wie Tische, Sitzschalen oder Gepäckablagen. Ferner werden technische Funktionsteile wie Luftkanäle für Klimatisierung und Frischwasserbehälter sowie hochbelastete Bauteile im Außenbereich der Zugsysteme - Außenschürzen, areodynamische Dachverkleidungen, komplette Fahrzeugköpfe - aus GFK hergestellt. Dies gilt für Schienenfahrzeuge aller Einsatzbereiche und -Typen (Kommunal-, Regional-,

Fernverkehr, ober- und unterirdische Fahrweise). Schließlich sind GFK auch bei strukturell tragenden Großbauteilen bis hin zu kompletten Wagenkästen bereits eingesetzt worden, wobei hier in Zukunft eine Ausweitung des Anwendungsspektrums erwartet wird (Goedel 1997; Berkenhaus 2000; Prockat/Kruschwitz 2000).

Duroplastische Kunststoffe konkurrieren im Schienenfahrzeugbau in erster Linie mit klassischen Werkstoffe wie Stahl und Aluminium, d.h. mit Metallen, mit denen Standards im Leichtbau gesetzt worden sind. 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.[1] Dementsprechend haben GFK-Bauteile bei gleichem Gewicht gegenüber metallischen Werkstoffen Kostenvorteile, was u.a. auch mit ihren Verarbeitungseigenschaften zusammenhängt (Herstellung von kompletten Formteilen im Preßverfahren mit vermindertem Montageaufwand). Jedoch bleibt zu berücksichtigen, dass Dichte und Gewicht der GFK-Werkstoffe füllstoffabhängig sind und mit steigendem Füllstoffgehalt zunehmen (vgl. Abschn. 5.2.4).

1.3 Der Markt für glasfaserverstärkte Kunststoffe im Schienenfahrzeugbau

Für die Abschätzung der Menge an glasfaserverstärkten Kunststoffen, die in Schienenfahrzeugen eingesetzt wird, ist zuerst die Zahl der hergestellten Waggons und der jeweiligen Waggontypen von Bedeutung.

1997 wurden in Europa nach Angaben von Helps/Samel rd. 5.000 Eisenbahnwaggons und 1.300 Waggons für Straßenbahn und Metros gebaut, zusammen über 6.000 Einheiten. Für 2002 wird das Volumen auf über 7.000 Einheiten geschätzt. Der deutsche Markt macht rd. ein Drittel aus, wobei der Anteil bei Straßenbahnen mit rd. 75 Prozent bedeutend größer ist (vgl. Tab. I/1).

Tab. I/1: Schienenfahrzeuge, Waggon-Produktion 1997 - 2002 in Europa und Deutschland, Schätzdaten

Waggontyp	W-Europa 1997, Stück	Deutschland 1997		W-Europa 2002, Stück	Deutschland 2002	
		Prozent	Stück		Prozent	Stück
Eisenbahn	5.000	30	1.500	5.400	30	1.620
Straßenbahn	500	75	375	560	75	420
Metro	800	30	240	900	30	270
Gesamt	6.300	34	2.115	6.860		2.310

Quelle: Helps/Samel 1998; eig. Ber.

Auf Grundlage der in Tab. I/1 zusammengestellten Schätzdaten für die aktuelle und zukünftige Produktion an Schienenfahrzeugen im Personentransport ergeben sich

[1] Mit Blick auf Großbauteile: "Realistisch erscheint heute eine Gewichteinsparung von 10 Prozent bezogen auf eine Rohbaustruktur in moderner Aluminium-Strangpressbauweise bei in etwa gleichen Herstellungskosten." (Prockart/Kruschwitz 2000, S. C/11)

die in Tab. I/2 zusammengestellten Verbrauchsschätzungen für GFK-Kunststoffe im europäischen und deutschen Schienenfahrzeugbau in den Jahren 1997 und 2002.

Die Gesamtmengen bewegen sich für Europa zwischen 7.000 (1997) und 10.000 Tonnen (2002), wobei auf den deutschen Teilmarkt ein Drittel entfällt. Nach dieser Schätzung wurden 1997 im deutschen Schienenfahrzeugbau rd. 1.800 Tonnen ungesättigte Polyesterharze, rd. 350 Tonnen sonstige duroplastische GFK und etwa 240 Tonnen Thermoplasten verarbeitet.

Tab. I/2: Glasfaserverstärkte Kunststoffe für Schienenfahrzeuge in Europa und Deutschland, Mengenschätzung für 1997 und 2002 (in Tonnen und Prozent)

Kunststoffart	W-Europa 1997		Deutschland 1997		W-Europa 2002		Deutschland 1997	
	Tonnen	Prozent	Tonnen	EU-Anteil	Tonnen	Prozent	Tonnen	EU-Anteil
Unges. Polyester	5.250	75	1.780		7.500	75	2.550	
Phenolharze, Melaminharze, Epoxidharze, Acrylate	1.050	15	360		1.500	15	510	
Thermoplaste	700	10	240		1.000	10	340	
Gesamt	7.000	100	2.380	34	10.000	100	3.400	34

Quelle: Helps/Samel 1998; eig. Ber.

Die Prognosen gehen für das Jahr 2002 für die Bundesrepublik von einem Verbrauch an duroplastischen GFK von ca. 3.000 Tonnen/Jahr und von etwa 340 Tonnen Thermoplasten aus, darunter rd. 2.500 Jahres-Tonnen UP-Harze.

Die aktuellen Angaben der Schienenfahrzeughersteller und Zulieferern (z.B. Mitras Composites Systems für die Jahre 2000-2005; Alusuisse Martinswerk für 1999-2004) weichen von den Schätzdaten von Helps und Samel (Tab. I/1 und I/2) bei Waggonzahlen und Kunststoffmengen etwas ab. Die angenommenen Kunststoffmengen sind etwas geringer. Eine gängige Faustformel geht von 400-500 kg UP-Harz pro Durchschnittswaggon aus. Die Gesamtmenge an UP-Harz wird auf etwa 1.700 Tonnen (1999) geschätzt. Das zeigt, dass die Abweichung zu Tab. I/2 nicht besonders gravierend ist. Wir gehen im folgenden von diesen beiden Größenordnungen aus.

Die Gesamtmengen an Kunststoff und, daraus abzuleitend, an Flammschutzmitteln für Schienenfahrzeuge sind im Vergleich zu anderen Einsatzfeldern flammgeschützter Kunststoffe (Bauwirtschaft, Elektroindustrie) nicht sehr groß.[2] Jedoch stellt der Schienenfahrzeugbereich wegen der vergleichsweise hohen Brandschutzanforderungen einen insgesamt innovativen Bereich dar.

[2] Dies zeigt folgende Abschätzung mit Blick auf die in diesem Bereich wichtigen mineralischen Flammschutzmittel: 7.000 Waggons mit max. 1 Tonne *ungefülltem* Kunststoff ergeben bei einem Füllgrad für mineralische Flammschutzmittel (Aluminiumtrihydrat, ATH) von 50 Prozent ein max. Absatzpotential von 7.000 Tonnen pro Jahr. Der europäische Markt für ATH wird aber auf 100.000 – 120.000 Tonnen/anno geschätzt. Das Potential des Schienenfahrzeugbereichs läge damit bei max. 7 Prozent des Gesamtmarktes.

2. Brandschutzanforderungen bei Schienenfahrzeugen

Bei Schienenfahrzeugen sind brandschutztechnisch eine Reihe von Besonderheiten zu berücksichtigen.

2.1 Brandschutztechnische Besonderheiten bei Schienenfahrzeugen

1. Fahrbetrieb: Wegen Brückenkonstruktionen und Tunnels verfügen oft lange Streckenabschnitte über nur eingeschränkte Ausstiegs-, Flucht- und Rettungsmöglichkeiten für Fahrgäste. Das gilt besonders im Fern- und Hochgeschwindigkeitsverkehr (der Anteil der Tunnelstrecken beim ICE liegt bei annähernd 30 Prozent), aber auch im oft unterirdisch oder auf Hochbahnen geführten Kommunalverkehr. Daher kommt den Zeitabläufen bei Bränden und den Brandfolgeprodukten (Sichtbehinderung durch Rauch, toxische Brandgase) sowie der Gewährleistung der Notlaufeigenschaften von brennenden Waggons[3] besondere Bedeutung zu. Dies gilt besonders für durchgehend tunnelgängigen Schienenverkehr wie z.B. bei Untergrundbahnen oder im französisch-britischen Kanal-Tunnel (vgl. Jaluga 1996).

2. Der Einsatz brennbarer und damit flammhemmend auszurüstender Werkstoffe für Konstruktion und Innenausbau von Schienenfahrzeugen nimmt zu.

3. Die Hauptbrandquellen bei Schienenfahrzeugen sind ausweislich des europäischen "Firestarr"-Projekts (vgl. Ebenauer 1998a) "äußere" Brandquellen (willkürliche Brandstiftung an Sitzen; Brandstiftung in der Toilette) und technische Brandquellen (elektrischer Defekt in einem Schaltschrank).

Die Brandschutzvorschriften zielen in aller Regel darauf, Brandstiftung werkstofftechnisch zu erschweren, technische Brandquellen möglichst auszuschalten und die Brandausbreitung so weit wie möglich zu begrenzen, um Flucht- und Rettungsmöglichkeiten aus in Brand geratenen Schienenfahrzeugen sowie Notlaufzeiten zu gewährleisten.

2.2 Brandschutzanforderungen in Europa

Im Unterschied zum hochgradig internationalisierten KFZ-Markt mit der faktischen Durchsetzung der UL-94-Normen als allgemeinverbindlichem Standard gelten bei Schienenfahrzeugen nach wie vor national unterschiedliche und z.T. stark voneinander abweichende Brandschutznormen (ähnlich wie im Baubereich; vgl. Troitzsch 1997). Dies hat historische Gründe und beruht wesentlich darauf, dass der schienengebundene Verkehr als volkswirtschaftlich bedeutendes Infrastrukturelement traditionell meist von öffentlichen Trägergesellschaften im nationalen Rahmen (nationale Eisenbahnmonopole) betrieben wurde und z.T. noch wird.

Jedoch ist hier - auch dies entspricht dem Baubereich - eine Angleichung und Harmonisierung der Brandschutznormen im europäischen Maßstab im Gange. Dies hängt auch damit zusammen, dass sich aus den unterschiedlichen Brandtests bei

[3] Beim ICE ist z.B. eine Lauffähigkeit von 15 min zu gewährleisten (Notlaufzeit). Ein im Zug entstandener Brand muß in seiner Ausbreitung durch brandschutztechnische Maßnahmen so stark gehemmt werden, dass der Zug mindestens 15 min weiterfahren kann, um einen Tunnel zu verlassen, eine Ausstiegsmöglichkeit zu erreichen etc. (Bombardier 1998).

vergleichbaren Anforderungen an die Brandeigenschaften unterschiedliche Einstufungen ergeben (vgl. Abschn. 5.3.3). Da die aktuell gültigen Brandschutznormen in Ländern wie Großbritannien und Frankreich deutlich schärfer gefasst sind als in der Bundesrepublik Deutschland, ist im Rahmen dieser Harmonisierung mit einer Anhebung der Brandschutzanforderungen auch für Schienenfahrzeuge in Deutschland zu rechnen.

2.2.1 Bundesrepublik Deutschland

Die derzeit gültigen Brandschutzanforderungen für Schienenfahrzeuge, die der Eisenbahn-Bau- und Betriebsordnung bzw. der Verordnung für Bau- und Betrieb der Straßenbahnen (EBO und BO-Strab) unterliegen, sind in der DIN 5510 niedergelegt.

Die Norm kategorisiert die Schienenfahrzeuge je nach Fahrbetrieb (oberirdisch/unterirdisch/Entfernung der Haltepunkte) in vier Brandklassen und legt Brennbarkeitsklassen (S1-S5), Rauchentwicklungsklassen (SR1, SR2) und Tropfbarkeitsklassen (ST1, ST2) für die Bauteile fest.

Je nach Brandklasse des Schienenfahrzeugtyps werden die Bauteile den verschiedenen Brennbarkeits-, Rauchentwicklungs- und Tropfbarkeitsklassen zugeordnet (vgl. DIN 5510, Teil 2, 1996). Aus dieser Zuordnung kann abgeleitet werden, welchen Brandeigenschaften die zu wählenden Werkstoffe gerecht werden müssen.

Die Rauchentwicklung wird geprüft, wenn die Brennbarkeitsklassen 2-5 gefordert sind. Bei den Tropfbarkeitsklassen geht es darum, ob das Material brennend/nichtbrennend abtropft (ST1) oder nicht abtropft. Zur Ermittlung der Brennbarkeitsklassen 2-5, der Rauch- und Tropfbarkeitsklassen dient der Test im Bundesbahnbrandschacht (DIN 54837)[4]. Platten, Bauteile, Beschichtungen etc. werden nach diesem Test geprüft. Dabei sind i.d.R. bei Schienenfahrzeugen des öffentlichen Personenverkehrs die höheren Brandklassen S3 oder S4 sowie die Rauchentwicklungsklasse SR2 zu erfüllen. Straßenbahnen, bei denen rasch ausgestiegen werden kann, wird generell S3 gefordert, bei Interregios für Außenteile S3 und für Innenteile S4, bei Tunnelfahrzeugen S4 (Brown 2000).

Die Bundesbahn als Beschaffer verlangt in den vertragsrelevanten Lastenheften 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 (DB 1999/2000).

2.2.2 Großbritannien

Der Brand der Londoner U-Bahn-Station King's-Cross 1987 hat in Großbritannien zu einer deutlichen Verschärfung der Brandschutzanforderungen für Schienenfahrzeuge unter Berücksichtigung von Toxizität und Dichte der Rauchgase geführt. Brennbarkeit, Rauchdichte und -toxizität haben bei den Brandschutzanforderungen faktisch gleiche Bedeutung. Auschlaggebend ist die Norm BS 6853 (1987), die in den 90er Jahren mehrfach aktualisiert wurde (letzte Fassung: 1999; vgl. Tipping/Brown 2000). Bewertet werden u.a. die Flammenausbreitung sowie die Rauchentwicklung und die

[4] Die Brennbarkeitsklasse S1 wird im Kleinbrennertest ermittelt.

Rauchgastoxizität (Bewertung anhand der Konzentrationen der 8 häufigsten Brandgase). Für die Bewertung der Rauchgasdichte wurde ein spezieller Test (3 m^3-Test) entwickelt, bei dem die Dichte des Rauches unter den Bedingungen einer realistischen Brandquelle (komplette Bauteile) gemessen wird.

2.2.3 Frankreich

Die Brandschutzanforderungen für Werkstoffe und Bauteile in Schienenfahrzeugen sind in der Norm NFF 16-101 niedergelegt (Breullet 1997). Relevant sind insbesondere die Brennbarkeitsklassen (M0 – M4, Einstufung nach Entzündbarkeit, Flammenausbreitungsgeschwindigkeit, Tropfbarkeit) und die Rauchgasentwicklungsklassen (F0 - F5, Einstufung nach Rauchgasdichte und -toxizität). Die geforderten Brandeigenschaften ergeben sich je nach Farhrzeugkategorie und Anwendung aus einer Kombination von Brand- und Rauchklassen.

2.3 Trend

Die Brandschutzanforderungen in Frankreich oder Großbritannien sind deutlich strenger als in Deutschland. In der Bundesrepublik höchsteingestufte Werkstoffe erreichen die schärfsten Brandschutzklassen der beiden Länder nicht.[5] Bei bilateral betriebenen internationalen Schienenverkehrsprojekten wie dem französisch-britischen Kanal-Tunnel-Projekt (Eurostar) verständigte man sich darauf, dass sowohl der britische Standard BS 6853 wie der französische NFF16-101-Standard gültig sind. Die in beiden Normen vorgesehenen Tests führen jedoch zu z.T. unterschiedlichen Ergebnissen (vgl. Abschn. 5.3.3)

In die gleiche Richtung einer Anhebung des Brandschutzniveaus zielt die 1991 initiierte Harmonisierung der Brandschutzanforderungen für Schienenfahrzeuge im EU-Bereich. Die im Rahmen dieser Standardisierungsbemühungen (Projekt "Fire Standardisation Research for Railways", Firestarr, 1997-2000) festgelegten Parameter zur Klassifizierung von Werkstoffen betreffen dabei deren Entzündlichkeit, die Flammenausbreitung, die Wärmefreisetzung, die Rauchgasdichte und die Rauchgastoxizität.

Insgesamt ist davon auszugehen, dass die Brandfolgeprodukte im Rahmen des vorsorgenden Brandschutzes bei Schienenfahrzeugen eine größere Bedeutung für die Werkstoff- und damit auch für die Flammschutzmittelbewertung und -auswahl gewinnen. Vor 2002 ist jedoch mit einer Vereinheitlichung der Normen nicht zu rechnen (zu Details vgl. Ebenau 1998).

[5] 1995 brauchte man für die Erfüllung der schärfsten Brandschutzanforderungen nach der deutschen DIN 5510 (S4,ST2,SR2) gerade die Hälfte an mineralischem Flammschutz (Aluminiumtrihydrat), die sonst erforderlich gewesen wäre, um den britischen "Phenolharzstandard" (also BS 6853, der nach 1990 zuerst nur mit Phenolharz zu gewährleisten war) zu erreichen. Vgl. Brown/Linnert 1995, S. 37.

3. GFK-Harze im Schienenfahrzeugbau: Kunststoffe und Einsatzbereiche

3.1 GFK-Composits 1999

In Tab. I/2 wurden die in Europa und Deutschland im Schienenfahrzeugbau eingesetzten GFK-Mengen genannt. Sie liegen in Europa 1999 zwischen den Schätzdaten für 1997 und 2002, d.h. bei 8.000 bis 9.000 Tonnen, in Deutschland bei etwa 3.000 Tonnen. Die Mengenangaben beziehen sich auf Composits, d.h. auf fertig formulierte und gefüllte Systeme einschließlich Verstärkungsmaterial (Glasfasern), Füllstoffe und Additive. Der reine Kunststoff-Anteil (Harz) macht hieran je nach Composit nur einen mehr oder weniger großen Anteil aus.

3.1.1 Harztypen

Die Aufteilung der GFK-Kunststoffe im Schienenfahrzeugbau nach Harztypen ergibt für ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze) einen Anteil von etwa 75 Prozent, für sonstige Duroplasten rd. 15 Prozent und für die verschiedenen Thermoplasten von etwa 10 Prozent. In der Tendenz wächst der UP-Harz-Anteil insbesondere auf Kosten andere Duroplasten. Ein wesentlicher konstruktiver Vorteil der Duroplaste besteht darin, dass sie im Brandfall nicht wie Thermoplaste wegschmelzen, sondern ihre Form bewahren. 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 (Brown 2000).

Duroplastische Harze für GFK-Formteile in Schienenfahrzeugen außer den ungesättigten Polyesterharzen sind im wesentlichen Phenol- und Melamin-Harze, Polyurethane, Epoxidharze und Acrylate.

3.1.2 Einsatzbereiche/Anwendungen

Diese Kunststoffe finden *neben anderen Werkstoffen* (Metalle, Holz) für Innenausbau und Außenteile im Schienenfahrzeugbau Verwendung. Ihre Einsatzbereiche nach Bauteilen sind schwer abzugrenzen, lassen sich aber etwa wie folgt skizzieren (Angaben nach Bombardier 1998; Ebenau 1998b; Helps/Samel 1998; Mitras 1998/2000; Prockat/Kruschwitz 2000):

- *Innenverkleidungsteile*, *Seitenwände und Decken*, *Schrankverkleidungen* u.ä. werden normalerweise aus GFK mit UP-Harz gefertigt; ferner aus Phenolharzen, die im Ausland (Frankreich, Großbritannien) größere Bedeutung haben als in Deutschland. Seitenverkleidungen und Decken mit flacher, unkomplizierter Geometrie und Oberfläche werden auch aus Melamin-Laminaten hergestellt.
- Bei *Deckenteilen* werden neuerdings auch Polyurethane (PU-Hartschaum, kompakt) verwandt. Thermoplaste wie Polycarbonate (PC) und Polypropylen (PP) können hier ebenfalls eingesetzt werden.
- Bei *Sitzschalen* werden als Kunststoff-Materialien UP-Harze, PA-Copolymere (ICE1), PBT/PC-Blends oder ASA-PC-Blends (ICE II) genannt.

- GFK-Bauteile im Außenbereich wie *Außenschürzen, Dachverkleidungen, Triebkopfnasen* fertigt man aus UP- oder Phenolharzen[6].
- Epoxidharze werden hauptsächlich für *Elektroteile* eingesetzt.

Für die Werkstoffwahl sind Material- und Verarbeitungseigenschaften sowie Kosten ausschlaggebend. Bei den Duroplasten konkurrieren hauptsächlich *UP- und Phenolharze*, wobei die sich aus ihren Brenneigenschaften ergebenden Vorteile der Phenolharze in den letzten Jahren durch technische Weiterentwicklung bei den UP-Harzen entwertet worden sind. *Melamin-Laminate* haben gegenüber den anderen Duroplasten verarbeitungstechnische Nachteile, weil sie schlecht dreidimensional formbar sind. *Thermoplastische Composits*, 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.

Bei der Betrachtung duroplastischer GFK-Bauteile konzentrieren wir uns im folgenden auf die Hauptgruppe, die UP-Harze. Zum Vergleich hinsichtlich ihrer Material-, Brand- und Verarbeitungseigenschaften werden die Phenolharze herangezogen.

3.2 UP- und Phenolharze im Vergleich

3.2.1 Brennverhalten nicht flammhemmend ausgerüsteter Phenol- und UP-Harze

Der Hauptvorteil der Phenolharze gegenüber anderen Duroplasten oder Composit-Werkstoffen besteht darin, dass sie inhärent flammfester sind.

Phenolharze benötigen eine große Zündenergie und brennen nur langsam. Sie sind je nach Formulierung temperaturresistent bis zu 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 (vl. Troitzsch 1990, S. 31 f.; Brown/Linnert/Buhl 1996; Ahlborn u.a. 1999). Diese Gesichtspunkte werden später näher betrachtet.

Wie berichtet waren die verschärften Anforderungen der britischen Brandschutznorm BS 6853 nach dem Brand in der Londoner U-Bahn zuerst nur mit Phenolharzen zu erfüllen. Damit korrespondiert, dass in Großbritannien und Frankreich Phenolharze eine größere Bedeutung haben als im deutschen Schienenfahrzeugbau und z.B. für den Channel-Shuttle eingesetzt wurden (Bombardier 1998; Helps/Samel 1998). Demgegenüber lassen sie im Vergleich zu den in den 90er Jahren optimierten UP-Harzen Nachteile bei der Verarbeitung, bei den Kosten und bei den Brandfolgeprodukten erkennen.

Im Gegensatz zu Phenolharzen brennen ungefüllte, nicht flammhemmend ausgerüstete UP-Harze gut. Ihre Zersetzung beginnt ab 120-140 °C. Wegen ihres Gehalts an aromatischen Strukturen zeigen mit Polystyrol gehärtete UP-Harze im Brandfall

[6] TGV, Eurostar und ICE haben Triebkopfnasen aus UP-Harz; beim Channel-Shuttle wird Phenolharz verwandt. (Helps/Samel 1998)

starke Rauchentwicklung; die Rauchbildung ist bei Einsatz nicht-aromatischer Härter (Ethyl-Acetat; Methylmetacrylat) gemildert (Troitzsch 1990, S. 32; 67f., 72).

UP-Harze wurden in den achtziger Jahren halogeniert flammhemmend ausgerüstet, um die höchsten Brandschutzklassen zu erreichen. Wegen der Brandfolgeprodukte schied dieses Verfahren nach 1987 (King's-Cross) jedoch aus (Brown/Linnert 1995). Das begünstigte zuerst die Phenolharze. Inzwischen erreichen moderne, nichthalogeniert flammhemmend ausgerüstetet GFK-UP-Harze jedoch mindestens die gleichen, wenn nicht bessere Brandschutzeigenschaften als Phenolharze, wobei die Einstufungen z.T. testabhängig sind (vgl. Abschn. 5.3). Angesichts ihrer sonstigen verarbeitungstechnischen und kostenmäßigen Vorteile gegen Phenolharz dürfte dies die Ursache dafür sein, dass sie in wachsendem Maße und u.a. auf Kosten der Phenolharze eingesetzt werden.

3.2.2 Verarbeitungs- und Materialeigenschaften

Die in der Übersicht I/1 zusammengestellten verarbeitungstechnischen und Materialeigenschaften von UP- und Phenolharzen lassen erkennen, dass bei gleichen mechanischen Kennwerten (und gleichen Brandschutzeigenschaften) UP-Harze gegenüber Phenolharzen einige Vorteile haben (Goedel 1997; Bombardier 1998; Brown/Linnert 1995; Brown u.a. 1996; Chapman 1998).

Übers. I/1: Verarbeitungstechnische und Material-Eigenschaften von UP- und Phenolharzen für SMC-Bauteile im Vergleich

Bewertungskriterium	Ungesättigte Polyester-Harze	Phenol-Harze
Presstemperatur	135-160 °C	145-165 °C
Pressdruck	60-140 bar	80-180 bar
Presszeit	Faktor 1	Faktor 1,5
Dichte	1,4 – 2,0 g/cm^3	Ca. 1,85 g/cm^3
Preis Halbzeug	Faktor 1	Faktor 2,5
Einfärbbarkeit	gut	schlecht
Lackierbarkeit	gut	gut
Mechanische Kennwerte	identisch	identisch

Composites No. 19, 1997, p. 26

UP-Harze haben eine geringere Dichte und damit geringeres Gewicht. Außerdem ist die Dimensionsstabilität von UP-Harzen im Vergleich zu Phenolharzen etwas besser. Die geforderten Temperaturen, Drücke und Zeiten beim Preßvorgang sind geringer.

Früher hatten Phenolharze außerdem den verarbeitungstechnischen Nachteil, dass sie saure Katalysator-Systeme benötigen, die die Presswerkszeuge korrosiv angreifen, und dass säure-katalysierte Systeme eine Nach-Härtung benötigen. Ferner sind UP-Harze einfärbbar, während die dunklere Eigenfarbe von Phenolharzen dominant ist, so dass lackiert werden muss. Lackieren wirkt sich jedoch eher nachteilig auf die Brandeigenschaften des Systems aus (erhöhte Rauchdichte u.a.; vgl. Schmidt 1997). Mit der Entwicklung von nicht-korrosiven Härter-Systemen und farbigen Gel-Coats konnte beide Nachteile überwunden werden. Schließlich wird geltend gemacht, dass in Phenolharzen Rest-Formaldehyd enthalten sein kann.

Verfahrenstechnisch dominiert bei Phenolharzen das aufwendigere Handauflege-Verfahren, während UP-Harze in größerem Maßstab nach dem maschinellen und geschlossenen SMC-Verfahren[7] hergestellt werden.

Im Vergleich zu Polyesterharz sind Phenolharze 10-20 Prozent teurer. In den hochgefüllten UP-Harzen wird zudem Kunststoff z.T. durch Füll- und Flammschutzmittel (ATH) ersetzt, das höchstens 20-25 Prozent des Kunststoffes kostet. Dadurch werden die UP-Harz-Systeme insgesamt deutlich kostengünstiger (Alusuisse Martinswerk 1999).

[7] SMC: Sheet Moulding Compound, mattenförmiges GFK-Composit-Material zum Heißpressen dreidimensionaler Bauteile.

4. UP-Harze: Formulierung und Verarbeitung

Polyesterharze sind leicht fließend. Die Harze werden durch Polykondensation hergestellt und werden bei der Harzverarbeitung in zwei Schritten zu irreversibel dreidimensional vernetzten duroplastischen Formmassen ausgehärtet. Im ersten Schritt wird ein Halbzeug hergestellt (mit Glasfasern und Füllstoffen "gefülltes", noch nicht ausreagiertes Harz); im zweiten Schritt erfolgen Formgebung und Aushärtung. Da beim Aushärten (Härter i.d.R. Styrol) keine flüchtigen Nebenprodukte abgespalten werden, handelt es sich um sog. Reaktionsharze.[8]

Die Verfahren der Halbzeugherstellung und Formgebung (Abschn. 4.2) unterscheiden sich etwas voneinander. Normalerweise kommen als Halbzeug für die Herstellung von glasfaserverstärkten Formteilen sog. SMC-Harzmatten zum Einsatz (Sheet Moulding Compound, auch als "Prepregs" bezeichnet). BMC (Bulk Moulding Compound) kann auch im Spritzguss-Verfahren verarbeitet werden. Im Schienenfahrzeugbau ist das SMC-Verfahren das ausschlaggebende anlagengebundene Formgebungsverfahren (Verarbeitungsanteil ca. 40 Prozent). Das zweite mengenmäßig bedeutende Verfahren ist das Handauflegeverfahren (ebenfalls ca. 40 Prozent der Verarbeitungsmenge).[9]

In folgenden werden sowohl die Harzeigenschaften wie die verschiedenen Verarbeitungsverfahren detaillierter beschrieben, die bei der Herstellung von Formteilen aus UP-Harzen zum Einsatz kommen. Beides ist für das Verständnis der in Abschn. 5 dargestellten Ausrüstung der UP-Harze mit Flammschutzmitteln notwendig. Denn der Übergang von halogenierten Flammschutzmitteln zu mineralischem Flammschutz, wie er für die UP-Harze im Schienenfahrzeugbau charakteristisch ist, machte Veränderungen bei der Harzformulierung sowie beim "Design" und der Applikation der Füllstoffe notwendig, die ohne Verweis auf die Harzformulierungen nicht verständlich sind. Dies gilt auch für die Anforderungen an die Harzeigenschaften, die die verschiedenen Verarbeitungsverfahren z.B. hinsichtlich Fließverhalten oder Konsistenz der Harze stellen. Insgesamt zeigt sich, dass die Substitution einer der Komponenten der Harzformulierung - hier der Flammschutzmittel - ohne Berücksichtigung von Material- und Verarbeitungseigenschaften nicht diskutiert werden kann.

4.1 UP-Harze, Herstellung und Formulierung

Ungesättigte Polyesterharze (vgl. Schick 1988; AVK 1995; Byk-Chemie 1996; Buhl 1999) werden aus Säuren und Diolen durch Polykondensation hergestellt. Als Ausgangsstoffe verwendet man gesättigte oder ungesättigte Dicarbonsäuren oder deren Anhydride (Malein-, Fumar-, Terephthalsäure). Die Doppelbindungen der Polyester sind später Ansatzpunkt für die Aushärtung des Harzes durch Reaktion mit den Doppelbindungen des copolymerisierbaren Lösungsmittels (i.d.R. Styrol). Als Alkohol-

[8] Auf die UP-Harz-spezifische Styrolproblematik wird nicht eingegangen (vgl. AVK 1993; Luesken 1999). Der Füllstoff-Gehalt hat nach automobilbezogenen Untersuchungen – Fogging-Problematik – keinen Einfluß auf Gesamt-Kohlenstoff-Emissionen aus SMC/BMC-Teilen. Netz- und Dispergieradditive, wie sie bei modernen ATH-Systemen eingesetzt werden (vgl. Abschn. 5.2.2), können die C-Emissionen u.U. etwas erhöhen (vgl. AVK 1992).

[9] SMC und BMC stehen etwa im Verhältnis 80:20 (Buhl 1999).

komponente (Dialkohole) werden Propylenglykol (1,2-Propandiol) oder Ethylen-, Diethylen- bzw. Neopentylglykol eingesetzt.

Die Rohharze sind normalerweise fest oder zähflüssig und werden für die Weiterverarbeitung in Lösungsmitteln, i.d.R. Styrol, gelöst. Der Styrolgehalt in ungesättigten UP-Harzen liegt i.d.R. bei 25-40 Prozent. Bei der Polymerisation ergibt sich durch Reaktion der styrolischen Doppelbindung mit der dicarbonischen Doppelbindung des UP-Harzes ein dreidimensional vernetzter Formstoff. Als Monomere für die Vernetzung der UP-Harze dienen neben Styrol und Styrolabkömmlingen noch eine Reihe anderer Verbindungen, u.a. Methylmetacrylat (MMA).

4.1.1 LS- und LP-Harze

Ein Problem stellt das Schrumpfverhalten von GFK-Formstoffen beim zweiten Verarbeitungsschritt, dem Heißpressen zur Formgebung und Aushärtung, dar (Schrumpfen um 0,4 – 0,5 Prozent). Diese Schwindung kann durch homogenen Zusatz von in Styrol gelösten Thermoplasten (Hochpolymerkomponenten) kompensiert werden, die in der Härtungsphase expandieren. Damit werden sog. LS- ("low-shrinking-Harze") oder LP-Harze ("low-profile-Harze") hergestellt, die nur eine sehr geringe oder keine Schwindung mehr zeigen und gute Oberflächeneigenschaften aufweisen. Als entsprechende Hochpolymere nimmt man u.a. Polystyrol mit Polyethylen (LS-Harze), oder Polyvinylacetat, Polymethylmethacrylat und gesättigte Polyester. Zur Initiierung der exothermen Härtung werden Radikal-Additive (Basis: organische Peroxide) zugesetzt, die durch Wärme (Heißhärtung) bzw. Beschleuniger (Kalthärtung) aktiviert werden. Bei Kalthärtung kann keine 100-prozentige Aushärtung erreicht werden, so dass nachgehärtet werden muss.

4.1.2 Füllstoffe

In relativ großen Mengen werden den UP-Harzen *Füllstoffe* zugesetzt, die zur Verminderung der Schwindung und Verbesserung der Oberflächenqualität beitragen sowie Druckfestigkeit, Maßhaltigkeit sowie geringe Wärmeausdehnung bewirken sollen.

Die wichtigsten Füllstoffe sind Calciumcarbonate (Kreide), Aluminiumtrihydrat und Kaolin (gemahlenes Ton-Gestein). Welche Füllstoff-Mengen zugesetzt werden können, ist vom Fließverhalten des Harzes (Viskosität), von der Füllstoff-Harz-Verträglichkeit und vom Verarbeitungsverfahren (Fließverhalten im Werkzeug) abhängig.

Ferner spielen eine Reihe weiterer Additive (Inhibitoren für Lagerstabilität und Fließzeitsteuerung; Gleitmittel zur Verbesserung der Fließeigenschaften; Eindickmittel sowie Trennhilfen zur Herauslösung aus dem Werkzeug) eine Rolle. Es handelt sich bei UP-Harzen insofern um ein vielkomponentiges und in seinen Material- und Verarbeitungs-Eigenschaften durch Formulierungsvariation zu steuerndes System.

4.1.3 Formulierungsbeispiel

Ein nicht flammgeschütztes "low-profile"-UP-Harz kann z.B. aus den in Übers. I/2 zusammengestellten Komponenten bestehen. Neben dem Harz, das sich im Beispiel aus 70 Prozent UP-Harz und 30 Prozent Hochpolymer-Additiv zusammensetzt, und seinem Lösungsmittel enthält die Formulierung etwa 7-8 Teile Additive plus Gleit- und Eindickungsmittel sowie eine große Menge Füllstoff (hier bis zu 200 phr [per hundred of resin] $CaCO_3$).

Übers. I/2: Low-Profile-UP-Harz-Formulierung (unverstärkt, nicht flammgeschützt)	
UP-Harz	70 Teile
Hochpolymere	30 Teile
Monostyrol	10 Teile
Härter	1 Teil
Füllstoff (Kreide)	bis zu 200 Teile
Katalysatoren	je nach Anforderung
Inhibitoren (z.B. Parabenzochinon)	je nach Reaktivität und Fließzeit
Farbpigmente	je nach Anforderung
Gleitmittel (z.B. Polyethylenpulver)	10
Trennmittel (z.B. Zn-/Ca-Stearate)	5
Eindickungsmittel (Erdalkalioxide/–hydroxide)	1,5

Vgl. Ehnert/Harms 1988; Byk-Chemie 1996; Buhl 1999.

In dieses Material werden bei der Weiterverarbeitung Glasfasern eingearbeitet. Schmatisch gesagt bewirken die Glasfasern hohe Zugfestigkeit und Biegesteifigkeit, die Füll- und Zuschlagstoffe garantieren die Druckfestigkeit, und die duroplastischen Reaktionsharze gewährleisten den Zusammenhalt und die Formstabilität des Composits.

4.2 Verarbeitungsverfahren: SMC, BMC, Pultrusion, RTM u.a.

Aus den genannten Komponenten werden nach verschiedenen Verfahren komplette Formteile hergestellt. Mengenmäßig am bedeutendsten sind Sheet-Moulding-Compounds (SMC-Werkstoffe).

4.2.1 SMC-Harzmatten und -Formteile

Das SMC-Halbzeug (z.B. LP-SMC entsprechend der Formulierung in Übers. I/2) wird folgendermaßen hergestellt (Byk-Chemie 1996; Buhl 1999):

Harz und Hochpolymere (in styrolischer Lösung) werden gemischt und die Additive sowie Füllstoffe und Eindickmittel werden zugesetzt. Die daraus entstehende fließfertige Paste wird auf eine Folie aufgetragen. Auf die Paste wird auf einer Imprägnieranlage vom Coil geschnittenes Glas (Einzelfilamente, die mit Schlichte zusammengehalten werden) aufgerieselt. Das Glas wird mit einer zweiten Pastenschicht und einer Deckfolie abgedeckt. Über Walzen wird dieses "Paket" auf Rollen aufgewickelt, wobei die Glasfasern eingearbeitet werden. Nach dem Aufrollen des Halbzeugs beginnt die etwa zehntägige Reifung zu einer lederartigen Matte, die schneidfähig ist und nur noch schwach klebt, wenn der Trägerfilm entfernt wird. Bei der Rei-

fung steigt die Viskosität des Rohmaterials bis zu einem Plateau an. Der Glasgehalt der fertigen Paste liegt bei 25-30 Gew. Prozent.

Aus dem Halbzeug entsteht nach Formgebung und Aushärten unter Druck und Temperatur das Formteil. Zu diesem Zweck wird die Thermoplastfolie vom zugeschnittenen Halbzeug abgezogen. Das Material - ein Paket aus Halbzeug-Matten - wird in eine vorgeheizte Form (hydraulische Presse, Temperatur 140-150 °C) gegeben, das Werkzeug wird geschlossen. Im Werkzeug erfolgt ein Viskositätsabfall, so dass sich das Gemisch aus Harz, Glasfasern, Füllstoffen und Additiven homogen in der Form verteilt. Wegen der Exothermie des Vorgangs steigt die Temperatur in der Form weiter bis auf > 200 °C an. Mit steigender Temperatur wird das Perodix als Radikalspender aktiviert (z.B. tertiäres Butylperbenzoat [TBPB, Trigonox C von AKZO]), die radikalische Vernetzung und Aushärtung setzt ein. Die Verarbeitungszeit bis zur Herstellung des ausgehärteten Form- oder Bauteils beträgt ca. 20 sec bis max. einige Minuten.

4.2.2 Andere Verarbeitungs-Verfahren

Beim *BMC-Verfahren* (Bulk Moulding Compound) wird auf vergleichbare Weise eine preß- oder spritzfähige Masse mit Kurzfasern für feste Bauteile kleiner und mittlerer Größe in Knetern oder Mischern hergestellt. Formgebung im Preßverfahren oder Spritzguß, Aushärtung ebenfalls unter Druck und Temperatur.

Handauflegeverfahren: Dort, wo sich wegen der Stückzahlen Preßwerkzeuge nicht lohnen oder sie wegen der Dimension der Formteile nicht einsetzbar sind – wie bei Triebkopfnasen für Schienenfahrzeuge – , kommt das Handauflegeverfahren zum Zuge. Gemessen an der verarbeiteten Menge flammgeschützter UP-Harze (40 Prozent) ist das Handauflegeverfahren nach SMC das zweitwichtigste Verfahren. Das Verstärkungsmaterial (Glasfasermatte) wird in Harz-Härter-Gemische eingelegt, die mit Rolle oder Pinsel auf einen Formkern aufgetragen werden. Die Aushärtung erfolgt hier bei Raum-Temperatur (Polymerisationskatalysator: z.B. 2-Butanon-Peroxid [MEKP] in Verbindung mit einem Cobalt-Beschleuniger).

Als *Pultrusion* wird ein Profilzieh-Verfahren bezeichnet. Hier werden gezogene Profile mit sehr hohem Glasgehalt (Endlosfasern, Matte) für extrem belastbare Bauteile gefertigt. Bei diesem Prozeß wird kein Halbzeug, sondern gleich das Formteil gefertigt. (Endlosfasern werden durch ein Harzbad geführt, getränkt, durch eine Düse in eine Form geführt, wo die Matrix unter Temperatur aushärtet. Danach ist eine mechanische Bearbeitung möglich.) Im Pultrusionsverfahren können großflächige Profile hergestellt werden, z.B. die Aussenwandverkleidung für die TALENT-Züge (Regionalbahn für Ballungsräume), Brandklasse S3 nach DIN 5510 (Lügering 1998; Bekaert 2000).

RTM (Resin Transfer Moulding) ist ein Verfahren, bei dem das Glasgewebe im Werkzeug imprägniert und gehärtet wird. Das Harz wird durch eine Düse eingespritzt (daher auch "Injektionsverfahren"). Dabei kann sich das Glasgewebe als eine Art Filter erweisen, der die homogene Verteilung eines festen Flammschutz-Additivs im Harz bzw. Composit behindert. Die Substitution von halogenierten Flammschutzmitteln durch ATH stieß hier verfahrensbedingt auf Schwierigkeiten.

Bei den hier genannten Verfahren ist der Füllstoffgehalt mit Ausnahme des Handauflegeverfahrens i.d.R. niedriger als bei Composits, die im SMC/BMC-Verfahren hergestellt werden (vgl. Tab. I/3). Demgegenüber hängt der Glasfasergehalt stark von den Materialanforderungen ab und kann zwischen 10 Prozent (Handauflegeverfahren) und 60-70 Prozent (pultrudierte Konstruktionselemente) liegen (Brown 2000; Bekaert 2000).

Insgesamt gesehen sind die Verarbeitungsverfahren zu berücksichtigen, da sie Einfluß auf die einbringbaren Füllstoffmengen haben.

4.2.3 Aufteilung nach Verfahren

Bei den Faserverbundstoffen kommen zu 40-50 Prozent Heißpressverfahren (überwiegend SMC, ferner BMC) und zu 50-60 Prozent arbeitsintensivere Verfahren wie Handauflegeverfahren (40 Prozent Anteil), RTM, Pultrusion u.a. zum Einsatz (Berkenhaus 1999, S. D/3; Brown 2000)[10].

Der Vorteil der Heißpressverfahren wird insbesondere darin gesehen, dass dreidimensionale Formteile aus dem Halbzeug in einem Gang gefertigt werden können, wobei "Inserts" wie Schrauben und Profile integrierbar sind, so dass nachgeordnete Montagearbeiten wie bei metallischen Bauteilen entfallen.

Welche Verfahren gewählt werden, ist stark kosten- und stückzahlabhängig. Handauflegeverfahren dominieren bei Stückzahlen unter 2000, das SMC-Verfahren lohnt sich wegen hoher Werkzeugkosten erst ab Stückzahlen über 2000 (Brown u.a. 1996). Resin Transfer Moulding ist zwischen beiden Verfahren angesiedelt und hat besonders bei Sitzschalen Bedeutung, da es sich hier um Teile mit nicht allzu langen Fließwegen handelt.

[10] Lt. Guillon (1997) wurden 1996 in Europa rd. 260 Tsd. Tonnen SMC/BMC-Werkstoffe (verschiedene Harze; alle Anwendungsbranchen) verarbeitet. Davon knapp 70 Prozent im SMC-Verfahren. Hauptanwendungsbereiche: PKW/LKW-Bauteile, Elektrogeräte, Bauwesen. Auf den Schienenfahrzeugbau entfiel mit 4-5.000 Tonnen (europaweit) nur ein geringer Anteil (unter 2 Prozent), wobei der deutsche Anteil auf ca. 1.600 Tonnen geschätzt werden kann. Die Gesamtmenge an Verbundwerkstoffen für den Schienenfahrzeugbau wurde 1997 auf 7.500 Tonnen (Europa) geschätzt (NN 1997). Bei den UP-Harzen im Schienenfahrzeugbau wird in einer Übersicht der Martinswerke bei einem angenommenen Gesamtverbrauch von 6.000 Tonnen im Jahr 2000 (europaweit) der SMC/BMC-Anteil mit 3.000 Tonnen (50 Prozent), der Anteil im Handauflegeverfahren mit 2.000 Tonnen (ein Drittel) und der RTM-Anteil mit etwa 15 Prozent geschätzt. Etwa 85 Prozent der Phenolharze werden nach gleicher Quelle ungefüllt verarbeitet. (Martinswerk 1996)

5. Flammhemmende Ausrüstung von UP-Harzen

Ungesättigte Polyester-Harze müssen wegen ihres Brennverhaltens (vgl. Abschn. 3.3.1) im Schienenfahrzeugbau flammhemmend ausgerüstet werden. Der früher dominierende halogenierte Flammschutz wurde in den neunziger Jahren bei UP-Harzen weitgehend durch mineralischen Flammschutz auf Basis von Aluminiumtrihydrat (ATH) ersetzt. Jedoch sind bromierte Flammschutzmittel für UP-Harze ebenso wie halogenierte UP-Harz-Systeme nach wie vor im Angebot. Daneben werden auch Phosphor-Verbindungen als Flammschutzmittel für UP-Harze empfohlen (vgl. Übers. I/3).

Übers. I/3: Flammschutzmittel für UP-Harze - Angebotspalette

Chemische Verbindung	Abk.	CAS	Handelsname	Hersteller
Bromierte Flammschutzmittel				
Decabromdiphenylether	Deca	1163-19-5	DE-83 R™; Saytex 102 E; FR-1210	Great Lakes Chem.; Albemarle Corporation; DSBG/Eurobrom
Pentabromdiphenylether	Penta	32534-81-9	DE-71™; FR-1205	Great Lakes Chem.; DSBG/Eurobrom
Tetrabrombisphenol A	TBBA	79-94-7	BA-59 P™; RB 100; FR-1524	Great Lakes Chem.; Albemarle Corporation; DSBG/Eurobrom
Tetrabrombisphenol A bis(allylether)		25327-89-3	BE-51™	Great Lakes Chem.
1,2-Bis(pentabromphenyl)ethan		84852-53-9	Saytex 8010	Albemarle Corporation
Tetrabromphthalsäureanhydrid	TBPA	632-79-1	PHT4™; RB49	Great Lakes Chem. Albemarle Corporation
Ethylen-Bis-Tetrabromphthalimid		32588-76-4	BT-93; BT-93W	Albemarle Corporation
Dibromstyrol	DBS	125904-11-2	DBS™;	Great Lakes Chem.
Tribromneopentyl-Alkohol		36483-57-5	FR-513	DSBG/Eurobrom
Dibromneopentylglycol		3296-90-0	FR-522	DSBG/Eurobrom
Chlorierte Flammschutzmittel				
HET-Säure				
Phosphor-Verbindungen				
Ammoniumpolyphosphat	APP	14728-39-3	Exolit AP 422, 740	Clariant
Roter Phosphor	RP	7723-14-0	Exolit RP 654	Clariant

Zusammengestellt nach: Albemarle 1997; Clariant GmbH 1998; Hörold u.a. 2000; DSBG/Eurobrom 1997; Great Lakes Chemical 2000.

Da der GFK-Markt europaweit internationalisiert ist und es nur vergleichsweise wenige Hersteller von Schienenfahrzeugen und entsprechende Zulieferer gibt, hat sich der neue ATH-Standard in Europa relativ rasch verallgemeinert. Der Ausstieg war bei SMC/BMC-Harzen wegen ihres hohen Füllgrades einfacher und erfolgte früher als bei den sonstigen UP-Harzen. Ab Mitte der 90er Jahre hat sich auch bei den anderen, nicht im SMC/BMC-Verfahren hergestellten UP-Harz-Formstoffen mit z.T. niedrigerem Füllgrad (oft höherer Glasfaser- und geringerer Harz-Gehalt; vgl. Abschn. 4.2.2) der ATH-Standard durchgesetzt. Dieser Umstieg erforderte weitgehende Veränderungen der Harzformulierungen (Veränderungen der Harze, Entwicklung von Netz- und Dispergieradditiven, Optimierung der ATH-Korngrößenverteilung).

5.1 Halogenierter Flammschutz

Halogenierter Flammschutz war bei UP-Harzen lange Zeit Standard und kann sowohl reaktiv wie additiv erreicht werden.

5.1.1 Halogenierte Flammschutzmittel für UP-Harze

Durch Einreagieren von halogenierten gesättigten Dicarbonsäuren wie Hetsäure (Hexachlorendomethylentetrahydrophthalsäure) oder Tetrabromphthalsäureanhydrid erhält man halogeniert flammgeschützte UP-Harze. Dibromneopentylglykol als halogenierte Alkoholkomponente trägt ebenfalls als reaktive Komponente zur Erhöhung der Flammwidrigkeit bei.

Als additive halogenierte Flammschutzmittel fanden hauptsächlich Verwendung Decabromdiphenylether, Chlorparaffine, bromiertes Polystyrol oder Polypentabrombenzylacrylat in Verbindung mit Antimontrioxid als Synergist (Troitzsch 1990, S. 59; Staufer u.a. 1995; Hörold 1998).

5.1.2 Formulierungen mit halogenierten Flammschutzmitteln

Der Gehalt halogenierter bzw. bromierter Flammschutzmittel in UP-GFK-Formteilen für Schienenfahrzeuge, die bis Mitte der 90er Jahre hergestellt wurden, ist u.a. füllstoffabhängig, weil die Füllstoffe in unterschiedlichem Maße ebenfalls flammhemmend wirken.

Wurde, wie dies häufig der Fall war, als Füllstoff das gegenüber Kreide teurere Aluminiumtrihydrat eingesetzt, so kann mit etwa 10-15 Prozent halogeniertem Flammschutzmittel zuzüglich etwa 6-8 Prozent Antimontrioxid als Synergist, bezogen auf die Harzkomponente, gerechnet werden (vgl. Siegberg 2000). Der Anteil des halogenierten Flammschutzmittels am Composit liegt dann in der Größenordnung von 3-4 Prozent, zuzüglich 1,5 Prozent Antimontrioxid. Wenn Kreide als Füllstoff genommen wurde, ist von einem höheren Anteil halogenierter Flammhemmer auszugehen. Ein durchschnittlicher Anteil der halogenierten Flammschutzmittel von 5 Prozent am Composit dürfte eher die Obergrenze darstellen.

Übers. I/4: Formulierungsbestandteile halogeniert flammgeschützter UP-Harze

Formulierungs-bestandteil	Anteil am Composit/Prozent	Flammschutzmittel-Anteil
UP-Harz	25	davon 10-15 Prozent halogeniertes Flammschutzmittel zuzüglich 6-8 Prozent Antimontrioxid
Füllstoff (Kreide oder ATH)	50	mit flammhemmender Wirkung
Glasfaser	25	
Gesamt	100	davon ca. 5 Prozent halogeniertes Flammschutzmittel

Die Formulierung solcher SMC-UP-Harze kann etwa entsprechend den Angaben in Übers. I/4 angenommen werden.

5.1.3 Gesamtmengen

Die Größenordnung, in der halogenierte Flammschutzmittel Ende der 80er Jahre in der BRD für UP-Harze in Schienenfahrzeugen eingesetzt wurden, lässt sich etwa wie folgt bestimmen:

Pro Waggon wurden etwa 400-500 kg UP-Harz (Composit) verarbeitet. Bei einem 5-Prozent-Anteil ist pro Waggon mit 20-25 kg halogeniertem Flammschutzmittel im UP-Harz zu rechnen. Dazu kommen 6-8 kg Antimontrioxid. Bei angenommenen 2.600 Waggons Jahresproduktion ergibt sich für Ende der 80er Jahre ein Jahresverbrauch von annähernd 60 Tonnen halogenierten Flammschutzmitteln und knapp 20 Tonnen ATO. Der Füllstoffgehalt der halogeniert flammgeschützten UP-Harze (rd. 50 Prozent vom Composit, vgl. Übers. I/4) kann in dieser Modellrechnung mit annähernd 600 Tonnen veranschlagt werden.

Unter Zugrundelegung der heutigen Jahresproduktion an Waggons (3.300 Stück, 1999) wären etwa 75 Tonnen halogenierte Flammschutzmittel (+ 23 Tonnen Antimontrioxid) neben ca. 750 Tonnen Füllstoff erforderlich.

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.

5.1.4 Aktueller Verbrauch halogeniert flammgeschützter UP-Harze

Der Anteil halogeniert flammgeschützter UP-Harze wird gegenwärtig auf etwa 10 Prozent geschätzt (Buhl 1999; Brown 2000). Solche Harze[11] 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. Die von DSM/BASF angebotenen, halogeniert flammgeschützten UP-Harze enthalten HET-Säure als Flammschutzmittel und werden für solche Anwendungen (Handlaminate, z.B. Triebkopfnase des ICE) eingesetzt. Der Umsatz mit entsprechenden HET-Säure-haltigen UP-Harzen wird gegenwärtig auf max. 200 Tonnen/Jahr geschätzt (Buhl 1999). Doch tendieren die meisten Hersteller in solchen Fällen eher zu Phenolharzen.

5.2 UP-Harze mit nichthalogeniertem Flammschutz

Die Ausrüstung von Formteilen aus UP-Harzen mit ATH, die im SMC- oder anderen Formgebungsverfahren hergestellt werden, ist heute auch für die höchsten Brandschutzanforderungen möglich und üblich.

ATH, das in UP-Harzen schon seit langem als flammhemmender Füllstoff Verwendung findet, muss als alleiniges Flammschutzmittel in hohen Anteilen zugesetzt werden, um den geforderten Brandschutz zu gewährleisten. Durch die erwähnte Anpassung der UP-Harze, eine Veränderung des Fließ- und Füllverhaltens von ATH und

[11] DSM-BASF z.B. bietet zwei halogenierte UP-Harze für das Handauflege- und Spray-Verfahren neben zwei halogenfreien Harzen an. (Vgl. DSM-BASF o.J [2000])

den Einsatz von Additiven als Fließhilfsmittel können inzwischen die erforderlichen Füllgrade erreicht werden.

Mit welcher Formulierung der Brandschutz gewährleistet wird, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Solche Faktoren sind:

- die geforderte Brandschutzklasse,
- die technischen Bedingungen des Verarbeitungsverfahrens,
- die Qualität der verfügbaren Komponenten der Formulierung (Harz, Flammschutzmittel, Additive/Formulierungshilfen).

Alle drei Faktoren sind veränderungsfähig und sind in den zurückliegenden Jahren modifiziert worden. Die Anhebung der Brandschutzanforderungen insbesondere mit Blick auf Brandfolgeprodukte hat sich dabei in der Vergangenheit als auslösender Faktor für technische Innovationen bei der Brandschutzausrüstung der UP-Harze erwiesen. Daher werden auch die gegenüber der deutschen DIN 5510 höheren Anforderungen der britischen und französischen Normen im folgenden zugrundegelegt.

5.2.1 Phenolharze und UP-Harze Anfang der neunziger Jahre

Halogenierte UP-SMC-Systeme erreichen nach der französischen NFF 16-101-Norm für Brand- und Rauchgaseigenschaften die Einstufung M1/F3, während *Phenolharz-Systeme* in die gleiche Brennbarkeitsklasse M1, aber die viel höhere Rauchgasklasse F1 eingestuft werden (vgl. Übers. I/5).

Übers. I/5: Einstufungen verschiedener GFK-SMC-Systeme nach NFF 16-101

GFK-SMC-System	Einstufung nach NFF 16-101
Halogeniertes UP-Harz	M1/F3
Phenolharz	M1/F1
UP-Harz mit 150 phr ATH	M3/F2
UP-Harz mit 275 phr ATH ("low shrink")	M2/F1
UP-Harz mit 350 phr ATH ("low profile")	M1/F0

Nach Brown u.a. 1996.

Die M-Einstufung (M0-M4) bewertet die Entzündbarkeit, die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flammen und die Tropfbarkeit. Die F-Einstufung (F0-F5) betrifft die Rauchgasdichte und -toxizität. Die halogenierten Systeme erreichen mithin eine sehr gute Bewertung der Brennbarkeit. Wegen der halogenbedingten Brandfolgeprodukte (Rauchgasdichte; korrosive Brandgase; Toxizität) erhalten sie jedoch eine schlechte F-Einstufung. Wie erwähnt, wurden deshalb für das Channel-Projekt, bei dem der britische bzw. der französische Standard zu erfüllen waren, Phenolharze gewählt, die die Einstufung M1/F1 erreichen.

Die Anforderungen nach dem Brand in der Londoner U-Bahn waren um 1990 mit ATH als alleinigem Brandschutzmittel nicht zu gewährleisten. Seinerzeit war bei mit ATH ausgerüsteten SMC-UP-Harz-Formteilen ein Füllgrad von 150-200 phr ATH möglich. Mehr festes Flammschutzmittel ließ sich nicht in das Harzsystem einbringen. Zwar wird der höchste deutsche Standard für SMC-Werkstoffe im Innenausbau von Schienenfahrzeugen (Brennbarkeitsklasse S4, Rauchentwicklungsklasse SR2 und Tropfbarkeitsklasse ST2 nach DIN 5510,T.2) mit 150-170 phr ATH erreicht (vgl.

Staufer u.a. 1995; Schmidt 1997). Dieser Füllgrad reicht jedoch nach dem französischen Standard nur für die Einstufung M3/F2. Gerade hier zeigt sich, wie wichtig die Unterschiede in den jeweiligen nationalen Brandschutzanforderungen für die Werkstoffwahl und Flammschutzausrüstung sind.

Bis Mitte der neunziger Jahre wurden UP-Harz-Formulierungen mit ATH entwickelt, die bei 25 Prozent Glasfasergehalt Füllgrade mit ATH von 250 – 350 phr aufweisen und serienmäßig hergestellt die M2/F1 bzw. M1/F0-Einstufung nach NFF16-101 erreichen, also mit den Phenolharzen gleichziehen und die halogenierten UP-Harze hinsichtlich der Brandfolgeprodukte positiv übertreffen (Brown u.a. 1996; Schmidt 1997).

5.2.2 Neuentwickelte UP-Harze mit ATH Mitte der 90er Jahre

Bei der Neuformulierung der Composits (vgl. die in Übers. I/6 zusammengestellten Roh-Formulierungen)[12] sind folgende Aspekte beachtenswert:

Durch die Kombination von UP-Harzen und Thermoplasten wird das sonst unter mechanischen und Oberflächengesichtspunkten störende Schrumpfverhalten der UP-Harze korrigiert (daher werden die beiden Harze als LS- bzw.- LP-Typen ausgewiesen). Dabei werden neuentwickelte Harztypen (hier: Palapreg-Reihe der BASF) eingesetzt, deren Viskosität stark vermindert und deren Fließverhalten stark verbessert ist, so dass sie größere Mengen an ATH aufnehmen und beim Preßvorgang im formgebenden Werkzeug homogen verteilen können.

Übers. I/6: Formulierung von ATH-gefüllten UP-SMC-Harzen für Brandschutzeinstufungen nach NFF 16-101

Einstufung	ATH-Gehalt/ phr	UP-Harz-Anteil/phr	Thermoplast-Anteil/phr	Additive/phr	Glasfaser-Gehalt/%
M2/F1	275	60	40	4,35[1] 7,25[2]	25
M1/F0	350	50	50	3,0[1] 8,0[2]	25

[1] Netz- und Dispergieradditive zur Viskositätsreduktion und bei LS zur Verminderung der Unverträglichkeit von LS-Komponente und UP-Harz; vgl. Byk-Chemie 1998; [2] Radikalspender, Trennhilfen, Eindickmittel
Nach Brown u.a. 1996.

Beim LS-Harz mit der Einstufung M2/F1 beträgt der UP-Harz-Anteil 60 Prozent vom Harz (Viskosität 1.400 mPa sec) und es wird ein Thermoplast eingesetzt, dessen Viskosität bei 6.700 mPa sec liegt. Im Falle des höhergefüllten LP-Harzes (M1/F0-Einstufung) ist der UP-Harz-Anteil noch etwas geringer, der Thermoplast Anteil höher (50 Prozent vom Harz). Entscheidend ist die sehr geringe Viskosität und damit Fließfähigkeit der Thermoplastkomponente, die bei 150 mPa sec liegt (Brown u.a. 1997).

In beiden Fällen wurde ein für höhere Füllgrade neu entwickelter ATH-Typ eingesetzt. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei 21 µm. Die Größenverteilung der

[12] Hier wird das System von BASF/Martinswerk/Byk-Chemie vorgestellt, dessen Formulierung veröffentlicht wurde. Das von Duroform Composits GmbH mit dem UP-Harz Lonza Distriton 275 entwickelte System HUP 27 erreicht z.B. ebenfalls M1/F0 nach NFF16-101 (vgl. Schmidt 1997).

Teilchen ist relativ breit gestreut, aber der Anteil sehr kleiner Teilchen ist groß, was ein günstiges Fließverhalten, verminderte Sedimentationsneigung und verbesserte Flammschutzeigenschaft bewirkt.

Der höhere Füllgrad und das verbesserte Fließverhalten und damit die Gewährleistung einer homogenen Verteilung der festen Flammschutzadditive ist jedoch nur durch Zusatz von Additiven zu erreichen, die der Viskositätsreduktion durch Verminderung der Anziehung zwischen den festen Teilchen dienen – die Additiv-Moleküle enthalten einerseits harzsuchende und andererseits Füllstoff suchende Gruppen, schieben sich also gezielt zwischen die Feststoffteilchen und machen sie "gleitfähig" (vgl. Byk-Chemie 1998).

Durch die Entwicklung neuer Harz-, ATH- und Additivsysteme sind heute Füllgrade von 400-450 phr zu erreichen (Buhl 1999), die man jedoch für die Schienenfahrzeuganforderungen in dieser Höhe nicht benötigt.

Die hier vorgestellten Formulierungen unterscheiden sich von der in Übers. I/2 vorgestellten (detaillierteren) "Musterformulierung" eines nicht flammgeschützten LP-UP-Harzes in einem weiteren Punkt: Die Systeme enthalten keine Kreide als Füllstoff. In der Formulierung nach Übers. I/2 lag der Kreide-Anteil bei bis zu 200 phr. Bei den halogenfrei flammgeschützten UP-Harzen wird die Kreidefüllung durch das ATH ersetzt. Bei halogeniert flammgeschützten UP-Harzen wurde in der Vergangenheit ebenfalls bereits z.T. ATH anstelle von Kreide als flammhemmender Füllstoff zugesetzt.

Geht man vom Formteil aus, so ersetzt der höhere ATH-Gehalt in der Mengenbilanz die Kreidefüllung und Harz, dessen Anteil am Gesamtsystem relativ zum steigenden ATH-Einsatz abnimmt. Gleiches gilt gegenüber den halogeniert flammgeschützten Systemen mit oder ohne ATH als Füllstoff. ATH kompensiert das weggefallene einreagierte Flammschutzmittel sowie das additive Antimontrioxyd und den gleichfalls vorhandenen Füllstoff, sofern es sich dabei nicht schon um ATH handelte. Der mineralische Flammschutz mit seinen sehr hohen Füllgraden bewirkt insofern keine ungebührliche Aufblähung der eingesetzten Stoffmengen, was dem Reduktionsgebot beim Stoffeinsatz widersprechen würde. Jedoch bringt der höhere Füllungsgrad mit mineralischem Flammschutz eine steigende Dichte und damit größeres Gewicht mit sich (vgl. Abschn. 5.2.4).

5.2.3 UP-Harz-Formteile mit geringerem Füllstoffgehalt

Die bisherigen Ausführungen zu ATH-gefüllten UP-Harzen bezogen sich auf Harze, die im SMC-Verfahren verarbeitet werden. Wie beschrieben ist die in das Harz einbringbare Füllmenge und damit auch die Möglichkeit, mit mineralischem Flammschutz die höchsten Brandschutzeinstufungen zu erreichen, in starkem Maße vom Verarbeitungsverfahren abhängig.

Für Formteile mit verfahrensbedingt oft niedrigerem Füllstoffgehalt und z.T. hohen Glasfasergehalten wie Handauflegeverfahren, Pultrusion, Resin Transfer Moulding (RTM)/Injektionsverfahren – sie machen 50-60 Prozent der UP-Harz-Verarbeitung aus – sind seit Mitte der 90er Jahre ebenfalls die Voraussetzungen für nichthalogenierten Flammschutz durch Formulierungen mit hohem ATH-Gehalt geschaffen wor-

den. Während beim Handauflegeverfahren mit höheren ATH-Gehalten als bei SMC gearbeitet werden kann, liegen sie bei Pultrusion und Injektionsverfahren unter dem SMC-Standard (Tab. I/3). Bei RTM und vergleichbaren Injektionsverfahren sind Fließweglänge und damit verbunden die Fließdauer begrenzende Faktoren.

Tab. I/3: ATH-Gehalte flammgeschützter UP-Harze nach Verarbeitungsverfahren

Verfahren	Glasfasergehalt/ %	ATH-Gehalt		Harz-Anteil (einschl. Additive)/%
		%	phr	
SMC-Verfahren	25	55	ca. 250	20
Handauflegeverfahren	10-15	70	bis 300	15-20
Pultrusion	50	35	150-180	15
RTM/Injektionsverfahren	30-35	45	150-180	20-25

Quelle: Brown 2000.

Unter der Annahme, dass 40 Prozent der UP-Harze im SMC-Verfahren, 40 Prozent im Handauflegeverfahren und 20 Prozent nach den anderen Verfahren verarbeitet werden und unter der Annahme, dass die in Tab. I/3 genannten ATH-Gehalte typisch sind, ergibt sich ein Durchschnittsgehalt von etwa 55 Prozent ATH am UP-Harz-Composit. Eine ähnliche Größenordnung ergibt sich, wenn angenommen wird, dass jeweils rd. die Hälfte der UP-Harz-Formteile entsprechend den Brandklassen S3 und S4 ausgerüstet sind, die ca. 50 bzw. 60 Prozent ATH erfordern.

Für Verfahren mit reduziertem Harzgehalt und damit erschwerter Möglichkeit, größere Mengen ATH ins System zu bringen, werden neben oder in Kombination mit ATH als Flammschutzmittel Phosphorverbindungen (Ammoniumpolyphosphat mit intumeszierender Wirkung und Roter Phosphor; vgl. Übers. I/3) angeboten. Als Vorzug der Phosphorverbindungen wird darauf hingewiesen, dass der geforderte Brandschutz mit vergleichsweise niedrigen Füllmengen erreicht werden kann, was günstige Auswirkungen auf Viskosität (Fließverhalten) und Dichte des Harzes und damit auf die Verarbeitungseigenschaften hat. Entsprechende Formulierungen werden insbesondere für Pultrusion und RTM-Verfahren angeboten.

Die S4/SR2-Klasse der DIN 5510 wird z.B. mit 150-170 phr ATH (Staufer u.a. 1995; Schmidt 1997) oder mit 70 phr ATH/APP bzw. ATH/RP bei einem Mengenverhältnis von ca. 5:1 erreicht (Clariant 1998; Hörold 1998). Eine M1-Einstufung nach NFF 16-101 wird mit 50 phr Ammoniumpolyphosphat (Exolit AP 740 von Clariant) statt mit 250 phr ATH erreicht (Hörold u.a. 2000).

Im Pultrusionsverfahren, bei dem hohe Glasfasergehalte die einzubringende Füllstoffmenge begrenzen, wird die M1/F0-Einstufung der französischen Norm bei einem Glasfasergehalt am Composit von 60-70 Prozent inzwischen mit 180 phr ATH erreicht (Bekaert 2000).

5.2.4 Problem: Steigende Dichte

Es ist jedoch festzuhalten, dass mit steigendem ATH-Füllgehalt und dadurch verbesserten Brandeigenschaften auch die Dichte und damit das Gewicht der Systeme zu-

nimmt. Bei hochgefüllten UP-Harzen kann die Dichte einen Wert von 2,2 erreichen; sie lag bei halogeniert flammgeschützten Systeme demgegenüber bei 1,4 - 1,5 (Siegberg 2000; Brown 2000). Hier sind die "Kosten" der Halogen-Substitution durch hohe Füllgrade zu sehen. Die Korrelation zwischen ATH-Gehalt, Dichte und Brandschutzklasse gibt Tab. I/4 wieder.

Tab. I/4: ATH-Gehalt, Dichte und Brand-Klasse bei UP-Harzen

ATH-Gehalt/phr	Dichte	Brand-Klasse nach NFF 16-101
150-175	1,85	M3
240-280	2,00	M2
350-380	2,10	M1

Nach Schmidt 1997. Glasfasergehalt 25-28%; Harz: styrolhaltig.

Es gibt verschiedene Methoden, um Dichte und Gewicht ATH-gefüllter UP-Harze zu reduzieren.

Bei Anwendungen mit geringeren Brandschutzanforderungen können Glaskügelchen in das Harz eingebracht werden, womit man ein "light weight SMC" erhält.

Ein weiterer Weg ist die beschriebene Kombination von ATH mit Ammoniumpolyphosphat, was die einzusetzenden Mengen reduziert. Die Dichte des von Hörold (1998) vorgestellten, mit ca. 70 phr APP/ATH-flammgeschützten UP-Harzes (S4/SR2-Einstufung nach DIN 5510, also nicht M1) liegt bei 1,6.

Der hauptsächlich beschrittene Weg besteht jedoch darin, das Styrol als Härtungsmonomer durch das teurere Methylmetacrylat (MMA) zu ersetzen, was es ermöglicht, bei gleicher Brandschutzeinstufung 25 Prozent weniger ATH einzusetzen. Damit erreicht man eine Reduzierung der Dichte um max. 0,2 – 0,3 Punkte auf etwa 1,8 (Schmidt 1997; Brown 2000). Aber auch die auf diese Weise modifizierten UP-Harze haben eine größere Dichte und größeres Gewicht als halogeniert flammgeschützte Harze, sind aber – wie UP-Harze generell – preiswerter.[13]

Die Erhöhung der Dichte und ein damit verbundener Abfall der mechanischen Eigenschaften bei Flammschutz durch ATH wird von vielen Experten als begrenzender Faktor für den zukünftigen Einsatz bei hochfesten Strukturen aus GFK für gewichtsreduzierte Fahrzeuge betrachtet

5.3 Brennverhalten und Brandfolgeprodukte im Vergleich (halogenierte und halogenfreie UP-Harze und Phenolharze)

5.3.1 Rauchgasdichten verschiedener Harztypen

Hinsichtlich der Rauchgasdichte zeigen halogenierte UP-Harze einerseits und Phenolharze und halogenfreie UP-Harze andererseits wesentliche Unterschiede sowohl im schwelenden wie im brennenden Zustand (vgl. Tab. I/5).

[13] Preise: Standard-ATH-UP-Harz = 100, halogeniert flammgeschütztes UP-Harz = 200, MMA-modifiziertes ATH-UP-Harz = 150 (Brown 2000).

Tab. I/5: Rauchgasdichte (NBS-smoke-chamber) verschiedener Harz-Typen		
Harz-Typ	**Rauchgasdichte (rel. Einheiten)**	
	schwelend	**brennend**
Halogeniertes UP-Harz	500	750
Phenol-Harz	40	75
Halogenfreies UP-Harz (M1/F0)	45	32

Quelle: Tipping 1994, S. 37

Die in der NBS-smoke-chamber[14] gemessene Rauchgasdichte ist bei den halogenierten Harzen etwa um den Faktor 10 größer als bei den beiden anderen Harz-Typen. Dies war der wesentliche Grund, der gegen ihren weiteren Einsatz sprach.

Die folgenden Vergleiche beziehen sich nur auf halogenfreie UP-Harze und Phenolharze.

5.3.2 Halogenfreie UP-Harze und Phenolharze im Vergleich

Entsprechende Vergleichsdaten für Brennverhalten und Brandfolgeprodukte (vgl. Tab. I/6, Test im Cone Calorimeter[15]) sind für die SMC-UP-Harzformulierungen entsprechend M2/F1 bzw. M1/F0 der französischen Norm NFF 16-101 und für Phenolharz-SMC, das dem britischen Standard für die Londoner U-Bahn (BS 6853) entspricht, durchgeführt worden (Brown u.a. 1996; Schmidt 1997; Allspach u.a. 2000).

Tab. I/6: Brennverhalten und Brandfolgeprodukte im Vergleich von ATH-gefülltem SMC-UP-Harz und Phenol-Harz (unlackiert)			
Kriterium	**LS-Harz, 275 phr ATH**	**LP-Harz, 400 phr ATH**	**Phenol-Harz**
Zünddauer (s)	115	155	138
Wärmeentwicklung (kJ/m^2)	30.165	16.134	39.653
Gesamtrauchentwicklung (m^2/m^2)	300	82	294
Kohlendioxid (kg/m^2)	2,27	0,92	2,67
Kohlenmonoxid (kg/m^2)	0,10	0,26	0,38

Brown u.a. 1996. Cone-Calorimeter-Test mit Wärmebelastung von 50 kw/m^2.

Die Vergleichsdaten zeigen folgendes:

Die Zünddauer nimmt bei den UP-Harzen mit steigendem Füllstoffgehalt (ATH) zu und liegt bei hochgüllten Systemen in gleicher Größenordnung wie bei Phenolharzen. (Ungefüllte UP-Harze geraten ungleich schneller in Brand.) Die freigesetzte Wärmemenge brennender UP-Harze ist umso geringer, je höher der Füllstoffgehalt ist. Sie liegt unter der von Phenolharzen. Ebenso kann die Rauchentwicklung mit Erhöhung des Füllstoffgehaltes gedrückt werden, und zwar auf einen Wert, der noch deutlich unter dem für Phenolharze liegt. Die gefüllten UP-Harze schneiden bei der brandbedingten Freisetzung sowohl von Kohlendioxid wie von Kohlenmonoxid besser ab als die Phenolharze.

[14] NBS-smoke-chamber: vgl. Troitzsch 1990, S. 408-410.
[15] Cone Calorimeter: vgl. Troitzsch 1990, S. 281/282.

Vergleichbare Ergebnisse zeigen auch die Tests mit UP-Harzen anderer Hersteller:

Die von Duroform GmbH (Schmidt 1997) genannten Werte für das Harz HUP-27 liegen bei den Kriterien Wärmeentwicklung (22.130 kJ/m^2) und Gesamtrauch (704 m^2/m^2) über, bei der CO-Freisetzung (0,03 kg/m^2) unter den bei Brown u.a. für das LP-Harz mitgeteilten Werten und damit hinsichtlich Rauchfreisetzung über den Phenolharzwerten.

Allspach u.a. (2000) stellten Meßdaten für ein mit 300 phr ATH gefülltes UP-Harz von DSM-BASF (Synolite 5001-T-1) mit der Einstufung M1/F0 vor, das eine Zünddauer von 186 sec, eine Gesamtrauchentwicklung von 160 m^2/m^2 , eine Kohlendioxidfreisetzung von 1,51 kg/m^2 und Kohlenmonoxidfreisetzung von 0,05 kg/m^2 aufweist und insofern überall günstigere Werte als das Phenolharz aufweist.

5.3.3. Testverfahrensabhängige Einstufungen

Jedoch ist folgende Einschränkung notwendig: Die hochgefüllten UP-Harze (Brown u.a. 1997) schneiden in der Einstufung nach NFF 16-101 (kombinierter Rauchgas- und Toxizitätsindex) 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 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 (übereinstimmend bei Brown u.a. 1997; Schmidt 1997; Tipping/Brown 2000).

Dieses auf den ersten Blick überraschende und widersprüchliche Ergebnis wird mit den unterschiedlichen Testanordnungen und der schwächeren Brandquelle im 3 m^3-Test erklärt.[16] 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.

Die Testergebnisse und Einstufungen hängen also von der im Test eingesetzten Zündenergie ab. Folglich bleibt zu klären, was eine realistische Testanordnung ist. Aus den widersprüchlichen Testergebnissen wird u.a. die Notwendigkeit eines einheitlichen Testverfahrens im Rahmen der europäischen Harmonisierung der Brandschutzanforderungen für Schienenfahrzeuge abgeleitet.[17]

---

[16] Im 3 m^3-Test wird ein komplettes Bauteil mit einem Liter brennenden Alkohol angezündet. Das Phenolharz brennt kaum und setzt kaum Rauch frei, das gefüllte UP-Harz brennt dagegen unter Freisetzung von hellem Rauch (Wasserdampf aus ATH). Das Ergebnis kann im Cone-Calorimeter-Test nachgestellt werden, wenn dasTest-Teil einer geringeren Wärmebelastung ausgesetzt wird (35 kW/m^2 im Unterschied zu 50 kW/m^2 im obigen Test). Vgl. Brown u.a. 1997; Tipping/Brown 2000.

[17] Es gibt in Europa derzeit etwa 20 relevante ISO-Prüfverfahren, deren Ergebnisse (oft) nicht korrelieren. Vgl. Mitzlaff 1998. Zur Bewertung der Brandgase wird nach BS 6853 ein sog. R-Index gebildet. Dafür werden im Vorgriff auf die europäische Harmonisierung zwei Verfahren akzeptiert, die mit unterschiedlicher Wärmebelastung arbeiten und Werte ergeben, die sich annähernd um den Faktor 20 unterscheiden. Vgl. Tipping/Brown 2000.

Über einen entsprechenden Test mit dem neu entwickelten SBI-Brandtest[18] liegt inzwischen ein Bericht vor. Verglichen wurde das Brandverhalten von Phenolharz sowie anderen flammgeschützten Kunststoffen (PU-Schaum, PVC, Polycarbonat und Polystyrol) mit dem von Formteilen aus SMC-UP-Harz, die mit ATH bzw. ATH/Ammoniumpolyphosphat flammhemmend ausgerüstet waren. Die Formteile wurden im SBI-Test geprüft und nach der neuen Euroklassifizierung für Baustoffe eingestuft (Ahlborn u.a. 1999).

In diesem Test erreichte mit 350 phr ATH bzw. 350 phr ATH/APP hochgefülltes SMC-UP-Harz die günstigsten Werte (Klasse B, "very limited contribution to fire"). Die UP- und Phenolharzwerte für Temperaturfreisetzung, Flammausbreitung, Rauchbildungsrate und Gesamtrauchbildung liegen nach diesem Experiment eng beieinander. Wegen günstigerer FIGRA-Werte (Fire-Growth-Rate, Quotient aus Maximum der Energiefreisetzung und Zeit bis zum Erreichen des Maximums) wurde das UP-Harz nach der neuen Euro-Klassifizierung jedoch besser eingestuft (Klasse B) als Phenolharz (Klasse C, "limited contribution to fire").[19]

[18] SBI-Test: Neues Prüfverfahren im Rahmen der Harmonisierung der europäischen Brandschutznormen, bei dem das Brandverhalten eines einzelnen in einer Raumecke brennenden Gegenstandes untersucht wird (vgl. Mitzlaff 1997). Die Prüfung der SMC-UP-Formteile (Ahlborn u.a. 1999) erfolgte nach dem vorläufigen, noch nicht endgültig verabschiedeten Testverfahren bei der Fa. Mitras Composites Systems GmbH, Weiden, in Zusammenarbeit mit Byk-Chemie GmbH und Clariant GmbH. Die Vergleichsdaten für die anderen Kunststoffteile entstammen aus anderen Round Robin-Tests im Rahmen der EU. Geprüft wurde auf relative Temperaturfreisetzung (RHR, Rate of Heat Release), Flammausbreitung (Fire Growth Rate, FIGRA), Rauchbildungsrate (Rate of Smoke Production, RSP) und Gesamtrauchbildung (Smoke Growth Rate, SMOGRA [Quotient aus Maximum der Rauchdichteentwicklung und Zeit bis zum Erreichen des Maximums], und Total Smoke Production, TSP). Die in diesem Zusammenhang relevanten neuen Euroklassen für Bauprodukte nach prEN 13 501-1 sind die Klassen B und C (entsprechen zusamen der B1 nach DIN 4102) und D ("obere" B2 nach DIN 4102).

[19] Nur mit Kreide gefülltes SMC-UP-Harz erreichte die Einstufung D, "acceptable contribution to fire" (Hörold 2000).

6. Recycling und Entsorgung

6.1 Entsorgungsrealität

Glasfaserverstärkte Kunststoffe sind grundsätzlich, obwohl nicht aufschmelzbar, recyclingfähig, und zwar als feingemahlene Partikel, die Primaware in begrenztem Anteil zugesetzt werden. Dieses Verfahren wird heute in größerem Maßstab bei nicht flammhemmend ausgerüsteten GFK einschließlich UP-Harzen praktiziert, die in der Automobilindustrie für eine relativ breite Palette von Bauteilen wie z.B. für Stoßfänger eingesetzt werden. Materialsammlung und Regranulierung erfolgt über die ERCOM Composite Recycling GmbH als einziges Unternehmen. ERCOM wird von Duroplast-Herstellern getragen (vgl. ERCOM o.J.; Wunsch 2000).

GFK-Materialien aus Schienenfahrzeugen, darunter UP-Harze, wurden bisher nicht recycelt. Der Grund besteht darin, dass sie nach Auskunft von ERCOM bisher nicht angedient wurden. (Wunsch 2000). Verbrennung und Deponie sind daher die gängigen Entsorgungswege (Prockat/Kruschwitz 2000). Da ATH sowohl bei Verbrennung wie hinsichtlich Deponie-Bedingungen (Auslaugung) anders als halogenierter Flammschutz keine Probleme aufwirft, steht hier bei ATH-gefüllten Systemen aktuell "nur" das Problem der Mengenströme im Vordergrund.

6.2 Recyclingfähigkeit ATH-gefüllter UP-Harze

Die ERCOM nimmt grundsätzlich keine halogenierten Duroplasten zurück. Im Fall von ATH-gefüllten UP-Harzen für Schienenfahrzeuge sieht die ERCOM dagegen kein Recycling-Hindernis. (Wunsch 2000)

Schienenfahrzeughersteller (hier: Adtranz) setzen auf eine Wiederverwertung von geshredderten Teilen als SMC-Zuschlagstoffe wie in der Automobilindustrie, plädieren aber im Fall von strukturellen Bauteilen dafür, "die gegenwärtig in Entwicklung befindlichen Recyclingprozesse und deren Optimierungsschritte abzuwarten, um ab dem Jahr 2020 die dann anstehenden Mengen mit den dann dem Stand der Technik entsprechenden Prozessen einer Wiederverwertung zuzuführen." (Prockat/Kruschwitz 2000) Dem liegt die Überlegung zugrunde, dass relevante Mengen halogenfrei flammgeschützter UP-Harze bei einer Lebensdauer von Schienenfahrzeugen in der Größenordnung von 20-30 Jahren erst in zwei Jahrzehnten anfallen würden.

Der Umstieg von halogenierten Flammschutzmitteln auf ATH-Flammschutz begünstigt insofern die Recyclingfähigkeit von UP-Harzen.

7. Flammschutz bei UP-Harzen für Schienenfahrzeuge - Bewertung

Ungesättigte Polyesterharze, die rd. 75 Prozent der GFK-Werkstoffe in Schienenfahrzeugen ausmachen, werden heute mit Ausnahme eines Restbereichs von unter 10 Prozent der Anwendungsmenge mit mineralischem Flammschutz auf Basis von modifiziertem Aluminiumtrihydrat ausgerüstet.

Der früher übliche Flammschutz mit halogenierten bzw. bromierten Flammhemmern (reaktiv und additiv) in Kombination mit Antimontrioxid ist durch ATH fast vollständig ersetzt worden. Rd. 850 Tonnen ATH ersetzen eine geschätzte Jahresmenge des alten Flammschutzsystems von rd. 75 Tonnen halogenierter Flammschutzmittel, etwa 23 Tonnen Antimontrioxid und rd. 750 Tonnen Füllstoff.

Voraussetzung dieser Substitution war die grundsätzliche Möglichkeit, duroplastische Harze bei Aufrechterhaltung der geforderten Material- und Verarbeitungseigenschaften hochgradig zu füllen. Eine weitere Voraussetzung war die Entwicklung neuer ATH-basierter Flammschutzsysteme, mit denen technische Grenzen der Harzfüllung überwunden werden konnten.

ATH hat sich als Flammschutzmittel (Reinstoff) im Stoffprofil und in der Stoffbewertung[20] im Unterschied zu halogenierten Flammschutzmitteln als toxikologisch und ökotoxikologisch weitestgehend unproblematisch erwiesen. Als angewandtes Flammschutzmittel in UP-Harzen zeigt es gegenüber halogeniert flammgeschützten UP-Harzen hinsichtlich Brandfolgeprodukten gleichermaßen Vorzüge. Daher ist diese Substitution unter Gesundheits- und Umweltgesichtspunkten sinnvoll. Dies betrifft insbesondere die an Bedeutung gewinnenden Brandfolgeerscheinungen Rauchgasdichte und -toxizität, denen im Schienenfahrzeugbereich eine besondere Bedeutung zukommt.

Unter Kreislaufgesichtspunkten ist der Verzicht auf halogenierten Flammschutz positiv zu bewerten, da hierdurch zumindest grundsätzlich eine Recyclingmöglichkeit für UP-Harze aus dem Schienenfahrzeugbereich eröffnet wird.

Der Gesichtspunkt des Stoffminderungsgebots wird durch die Substitution halogenierter Flammschutzmittel in UP-Harzen durch ATH nicht berührt, weil ATH zugleich die Funktion auch sonst im Composit enthaltener Füllstoffe einnimmt und die eingesetzten Stoffmengen nicht gravierend verändert werden.

Als treibende Kräfte der Halogen-Substitution erwiesen sich die gewandelten Anforderungen an den Flammschutz bei tunnelgängigen Schienenfahrzeugen mit Blick auf Brandfolgeprodukte (Rauchgastoxizität und -dichte). Daneben wird auch das Argument "Sachwerteschutz" vor korrosiven Brandgasen (HCl, HBr) angeführt. Die Substitution, soweit sie mittlerweile erfolgt ist, dürfte dadurch befördert worden sein, dass ATH-gefüllte UP-Harze kostengünstiger als die alten Systeme sind.

Negative Aspekte der Substitution betreffen eine Erhöhung von Dichte und Gewicht der GFK-Werkstoffe gegenüber halogenierten GFK. Da halogeniert flammgeschützte UP-Harze jedoch den erhöhten Brandschutzanforderungen, wie sie mit den britischen und französischen Brandschutznormen für Schienenfahrzeuge aktuell und im

[20] Vgl. Bd. I, Kap. V.11 und Bd. III, Stoffprofil ATH, S. 207-230.

Rahmen der europäischen Harmonisierung zukünftig vermutlich europaweit gelten werden, nicht entsprechen (Rauchgasdichte und -toxizität) und damit in weiten Bereichen auch nicht eingesetzt werden können, entfällt dieses Argument.

Zu prüfen bleibt, ob ATH-flammgeschützte UP-Harze unter Gesichtspunkten weiterer Gewichtsreduzierung von Schienenfahrzeugen und des Einsatzes neuer Verstärkungsmaterialien (Kohlefasern) "zukunftsfähig" sind oder nur eine Zwischenlösung darstellen.[21]

[21] Aus der Sicht von Bombardier können kohlefaserverstärkte Harze nicht mit ATH flammgeschützt werden, weil sie wegen der großen Zuschlagmengen mechanisch nicht die geforderte Stabilität erreichen (Bombardier 1998).

8. Quellen und Nachweise

Ahlborn u.a. 1999: Effect of the new European Fire Protection Norm "SBI" on the classification of GRP building products, Vortrag bei der 2. Intern. AVK-TV-Tagung Baden-Baden 1999, 8 Seiten

Allspach, Th. u.a. 2000: Feuerbeständige Verbundwerkstoffe auf Basis von Aluminiumhydroxidgefüllten Polyesterharzen, Vortrag bei der 3. Intern. AVK-TV-Tagung Baden-Baden 2000, 7 Seiten

Alusuisse Martinswerk 1999: Alusuisse Martinswerk GmbH, 50127 Bergheim, Dr. Rüdiger Schmidt, Dr. Manfred Weber, Fachgespr. 1.10.1998 und 4.5.1999

AVK 1992: Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe e.V., Emissionen aus SMC/BMC-Teilen. Eine Ausarbeitung des Arbeitskreises Emissionen aus SMC/BMC, AVK, Frankfurt/M. o.J. (1992)

AVK 1992: Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe e.v., Be- und Entlüften von Arbeitsräumen. Eine Ausarbeitung der Arbeitsgruppe GFK-Naßlaminate, AVK, Frankfurt/M. o.J. (1993)

AVK 1995: SMC-Initiative in der AVK (Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe e.V.), SMC – Ein Werkstoff bringt Höchstleistung, Frankfurt/M. 1995

Bekaert 2000: Chris Casteele, Bekaert-Composites NW, B-9700 Oudenaarde, pers. Mitt. 23.10.00

Berkenhaus, J. 2000: Einsatz von Duroplasten in Schienenfahrzeugen am Beispiel ICE 1-3, ICT und VT 642**,** Vortrag SKZ-Seminar "Duroplaste im Schienenfahrzeugbau", 9./10.5.2000, Merseburg, 10 Seiten

Bombardier 1998: Bombardier Transportation DWA Deutsche Waggonbau GmbH 12526 Berlin, M. Dengel, A. Reiche, Fachgespr. 27.11.1998

Breullet, H. 1997: Utilisation of Composites in trains. French Standard NFF 16-101/102, in: RSS 1997

Brown 2000: N. Brown, Alusuisse Martinswerk GmbH, 50127 Bergheim, pers. und schriftl. Mitt. v. 29.9.2000

Brown, N./E. Linnert 1995: Halogen-free UP challenges phenolics in railways, in: Reinforced Plastics 39,1995, November, S. 34-37

Brown, N./E. Linnert/D. Buhl 1996: New Generation of Fire-Retarded Polyester Composite For Mass Transportation, in: Composites, No. 14, Mars-Avril 1996, Sonderdruck

BS 6853, 1987: Fire Precautions in the Design and Construction of Railway Passenger Rolling Stock, 1987

Buhl, D. 1999: Dieter Buhl, DSM-BASF-Structural Resins Deutschland GmbH, Ludwigshafen, Fachgespr. 9.3.1999

Byk-Chemie GmbH 1996: Halogenfreie hochflammfeste Duroplaste für Anwendungen im Bereich Schienenfahrzeuge, Wesel, 26./27.9.1996

Byk-Chemie GmbH 1998: Byk Netz- und Dispergieradditive für ungesättigte Polyesterpressmassen und Profilziehen, Technisches Gruppenmerkblatt HGD 1-3, Wesel 1998; Byk Netz- und Dispergieradditive zur Homogenisierung, Stablisierung und Faserbenetzung in Polyester-Pressmassen und Profilziehen, Technisches Gruppenmerkblatt HGD 2-1, Wesel 1998

Clariant 1998: Clariant GmbH, Exolit for Thermosets, Frankfurt/M. 1998

DB 1999/2000: pers. Mitt. aus dem Forschungs- und Technologiezentrum der Deutschen Bahn AG, Minden (Herr Fischer, 5.2.99/23.10.00), aus dem Unternehmensbereich Personenverkehr, Abtlg. PVQ1 (Herr Rogan, 23.1000)

DIN 5510, 1996: Vorbeugender Brandschutz in Schienenfahrzeugen, Brennverhalten und Brandnebenerscheinungen von Werkstoffen und Bauteilen; Klassifizierung, Anforderungen und Prüfverfahren, Entwurf 1996-2

Domininghaus, H. 1988: Füll- und Verstärkungsstoffe sowie andere Zusatzstoffe, in: W. Woebcken (Hrg.), Duroplaste. Kunststoff Handbuch 10, 2. völl. neu bearb. A., München 1988, S. 157-194

DSM-BASF o.J [2000]): Structural Resins – Unsaturated Polyester Resins.Selector Guide, NL-Zwolle o.J. [2000]

Ebenau, A. 1998a: 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

Ebenau, A. 1998b: Dr. Axel Ebenau, BASF AG, Ludwigshafen, AWETA Thermoplaste-Brandschutztechnik, Fachgespr. 15.12.1998

Ehnert, G.P./W. Harms 1988: Feucht aufbereitete Polyesterharz-Formmassen. Aufbau, Verarbeitungs- und Werkstoffeigenschaften, Anwendung, in: W. Woebcken (Hrg.), Duroplaste. Kunststoff Handbuch 10, 2. völl. neu bearb. A., München 1988, S. 287-323

ERCOM o.J.: ERCOM Composite Recycling GmbH (Ed.), Composite – Recyclate – raw material for the future, Rastatt o. J.

Goedel, M. 1997: SMC in Schienenfahrzeugen, Vortrag 28. AVK-Tagung, Baden-Baden, 1997

Guillon, St. 1997: SMC/BMC-Market in Europe. Current Situation and Forecast, Sonderdruck AVK-Konferenz Oktober 1997, 16 Seiten.

Helps, I./R. Samel 1998: Composites gain ground in Europe's rail industry, in: Reinforced Plastics, 42, 1998, January, S. 28-31

Hörold, S. 1998: Flammschutz für Duroplaste. Polyester- und Epoxidlaminate erreichen die wichtigsten Brandschutznormen, in: Kunststoffe 88, 1998, H. 1, S. 81-83

Hörold, S. 2000: Dr. Sebastian Hörold, Clariant GmbH, pers. Mitt. 23.10.2000

Hörold, S. u.a. 2000: Halogen-free additives meet rail standards, in: Reinforced Plastics 44, 2000, January, S. 40-43

Jaluga, G. 1996: Brandsituationen in Schienenfahrzeugen für den Personenverkehr, in: Byk-Chemie GmbH 1996

Lügering, A. 1998: GFK-Außenwandprofile für den TALENT (DB-Personenzug), Vortrag 1. Intern. AVK-TV-Tagung, Baden-Baden, September 1998

Luesken, M. 1999: Neue Entwicklungen in der Technologie ungesättigter Polyesterharze zur Verminderung der Styrolemission, Vortrag bei der 2. Intern. AVK-TV-Tagung Baden-Baden 1999

Martinswerk 1996: Fire Safe Composites in Railway Applications, Seminar 20.6.1996

Mitras 1998/2000: Mitras Composite Systems GmbH, 92637 Weiden, pers. Mitt. G. Bäumler v. 16.11.1998, Herr Wolf v. 28.9.2000

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 1997: Schienenfahrzeugseminar bei Byk-Chemie in Wesel, in: Composites, No. 19, Janvier-Février 1997, S. 24-30

Prockat, J./Th. Kruschwitz 2000: FVK-Großstrukturen im Schienenfahrzeugbau, Vortrag SKZ-Seminar "Duroplaste im Schienenfahrzeugbau", 9./10.5.2000, Merseburg, 11 Seiten

RSS 1997: Rolling Stock Seminar at Byk-Chemie, Wesel, 4.-5. 11.1997, Hrg. European Alliance for SMC, c/o Arbeitsgemeinschaft verstärkte Kunststoffe (AVK), Frankfurt/M. 1997

Schik, J.-P. 1988: Ungesättigte Polyesterharze (UP), in: W. Woebcken (Hrg.), Duroplaste. Kunststoff Handbuch 10, 2. völl. neu bearb. A., München 1988, S. 89-102

Schmidt, S. 1997: Halogenfree Highly Flame Retardant SMC, in: RSS 1997

Siegberg, R. 2000: Dr. Reinhard Siegberg, Königstein/Ts., ehem. Hoechst AG, pers. Mitt. v. 23.10.00

Sommer, M. 2000: Schwer entflammbare GFK-Systeme. Flammschutz für Bau und Schiene, in: Kunststoffe 90, 2000, H. 6, S. 84-86

Staufer, G. u.a. 1995: Brandschutz. Anforderungen an GFK-Teile aus UP-Harzen, in: Kunststoffe 85, 1995, H. 4, S. 533-538

Tipping, G. 1994: Low-smoke resin fends fires effectively, in: Reinforced Plastics, 38, 1994, S. 36-38

Tipping, G./N. Brown 2000: Phenolics: a wolf in sheeps clothing? In: Reinforced Plastics, 44, 2000, July/August, S. 48-50

Troitzsch, J. 1997: Stand und Zukunft von Vorschriften und Normen in Elektrotechnik und Verkehrswesen, in: Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Fachtagung Kunststoffe, Brandschutz und Flammschutzmittel – Entwicklung, Fortschritte, Trends, Würzburg 1997, S. C/1-C/10

Wunsch, G. 2000: Guido Wunsch, ERCOM Composite Recycling GmbH, 76437 Rastatt, pers. Mitt. 6.11.2000

Kapitel II: Bauprodukte - Dämm- und Montageschäume aus Polyurethan

Gliederung

Vorbemerkung

1. Polyurethan-Hartschaum: Eigenschaften, Formulierung, Verarbeitung
    - 1.1 Dämmstoffe aus Polyurethan-Hartschaum
        - 1.1.1 Hart- und Weichschaum
        - 1.1.2 Dämmvermögen
        - 1.1.3 Hartschaum-Dämmstoffe: Produktgruppen
    - 1.2 Polyurethan-Chemie
        - 1.2.1 Ausgangsprodukte
        - 1.2.2 PUR-Verschäumung: Grundreaktionen
        - 1.2.3 Formulierung
    - 1.3 PUR- und PIR-Schaum; Isocyanat-Index
        - 1.3.1 Unterscheidung PUR – PIR
        - 1.3.2 Unterschiede in der Schaumformulierung
        - 1.3.3 PUR – PIR-Übergang
        - 1.3.4 PUR- und PIR-Schaum aus Anwendersicht
    - 1.4 Flammgeschützter PUR- und PIR-Schaum: Standard-Formulierungen
        - 1.4.1 Klassische PUR-Formulierung
        - 1.4.2 PIR-Formulierung
        - 1.4.3 Brennbare Treibmittel und FSM-Gehalt
    - 1.5 Systemhäuser, Systemkunden, Selbstformulierer, Verarbeiter
    - 1.6 Verschäumtechnik
        - 1.6.1 Fabrikware
        - 1.6.2 Baustellenprodukte

2. Brandschutzanforderungen und Brandverhalten von PUR-Hartschaum
    - 2.1 Brandschutzanforderungen
        - 2.1.1 DIN 4102
        - 2.1.2 Landesbauordnungen
        - 2.1.3 Baustoffklassifizierung von PUR-Dämmstoffen
        - 2.1.4 EU-Harmonisierung nach Bauprodukte-Richtlinie
    - 2.2 Brandverhalten von PUR- und PIR-Schäumen
        - 2.2.1 Brandverhalten von PUR
        - 2.2.2 Brandverhalten von PIR

3. Flammhemmend ausgerüsteter PUR-Hartschaum (Dämm- und Montageschaum) – Übersicht
    - 3.1 Mengenaspekt: Einzelmärkte 1998/99
    - 3.2 Produktionsbedingungen, Schaumqualität
    - 3.3 Einsatzbereiche und Baustoffklassifizierung

4. Flammhemmung von PUR-Hartschaum (Dämm- und Montageschaum)
- 4.1 Blockschaum
  - 4.1.1 Herstellung, Anwendung
  - 4.1.2 Schaumtyp, Formulierung
  - 4.1.3 Flammhemmende Ausrüstung
- 4.2 Bandschaum – Plattenware
  - 4.2.1 Herstellung, Anwendung
  - 4.2.2 Schaumtyp, Formulierung
  - 4.2.3 Flammhemmende Ausrüstung
- 4.3 Sandwich-Elemente
  - 4.3.1 Herstellung, Anwendung
  - 4.3.2 Brandschutzanforderungen und Baustoffklassifizierung bei Sandwich-Elementen
  - 4.3.3 Schaumtyp, Formulierung
  - 4.3.4 Flammhemmende Ausrüstung
- 4.4 Ortschaum (Dachspritz-, Spritz- und Gießschaum)
  - 4.4.1 Herstellung, Anwendung
  - 4.4.2 Schaumtyp, Formulierung
  - 4.4.3 Flammhemmende Ausrüstung
- 4.5 Montageschaum
  - 4.5.1 Herstellung, Anwendung
  - 4.5.2 Schaumtyp, Formulierung
  - 4.5.3 Flammhemmende Ausrüstung

5. Flammschutzmittel-Angebot und -Einsatz bei PUR-Dämmschäumen
- 5.1 Flammschutzmittel-Angebot für PUR-Dämmschäume
- 5.2 Eingesetzte Flammschutzmittel
  - 5.2.1 Reaktive Flammschutzmittel
  - 5.2.2 Additive flüssige Flammschutzmittel
  - 5.2.3 Feste Flammschutzmittel
- 5.3 Einstufung relevanter Flammschutzmittel für PUR-Dämmschäume

6. Flammhemmende Ausrüstung von PUR-Dämmschaum – Zusammenfassung
- 6.1 Flammschutzmittelgehalt nach Schaumtypen und Flammschutzmitteltypen
- 6.2 Trends bei Dämmschaumformulierung und Flammschutzmittelverbrauch
- 6.3 Trend und Substitutionsprobleme
- 6.4 Verfahrenstechnischer Aspekt: Feste Flammschutzmittel auf Hochdruckanlagen

7. Emissionen und Brandfolgeprodukte
- 7.1 Freisetzung von Flammschutzmitteln aus PUR-Dämmschaum
- 7.2 Brandfolgeprodukte: Rauchgas, Löschwasser
  - 7.2.1 Rauchgas
  - 7.2.2 Löschwasser

8. Recycling und Entsorgung
- 8.1 Produktionsabfall
- 8.2 PUR-Dämmstoffe im Bauschutt
- 8.3 PUR-Montageschaum
- 8.4 Fazit

9. Gesamtbetrachtung Dämmstoffe: Mineralwolle, Polystyrol, PUR
- 9.1 PUR im Gesamtdämmstoffmarkt
- 9.2 Einsatzbereiche der verschiedenen Dämmstoffe
- 9.3 Vergleichsdaten: Stoffeigenschaften, Kosten
- 9.4 Flammschutz-Ausrüstung

10. Exkurs: Anmerkungen zu Mineralwolle- und Polystyrol-Dämmstoffen
- 10.1 Mineralwolle
- 10.2 Polystyrol-Dämmschäume
  - 10.2.1 EPS- und XPS-Dämmstoffe: Markt, Mengen, Hersteller
  - 10.2.2 Brandverhalten von Polystyrol
  - 10.2.3 Herstellung
  - 10.2.4 Flammhemmende Ausrüstung: HBCD
  - 10.2.5 HBCD-Einsatz in Polystyrol-Schäumen
  - 10.2.6 HBCD-Emissionen
  - 10.2.7 HBCD und Brandfolgeprodukte
  - 10.2.8 Entsorgung
  - 10.2.9 HBCD und Dicumylperoxid
- 10.3 "Flammschutzintensität" von Polystyrol- und PUR-Dämmschaum

11. Flammschutz bei Polyurethan-Dämm- und Montageschäumen – Bewertung
- 11.1 Sachstand
- 11.2 Substitutionstrend bei PUR-Dämmschäumen
  - 11.2.1 Minderung
  - 11.2.2 Stoffsubstitution bei Polymermodifikation
- 11.3 Substitutionshemmnisse
- 11.4 Recycling/Entsorgung
- 11.5 Exkurs: Polystyrol
- 11.6 Fazit

12. Quellen und Nachweise

Vorbemerkung

Baustoffe aus Kunststoff gewinnen zunehmend an Bedeutung. Dafür dürften Materialeigenschaften und Kosten, besonders aber auch anwendungstechnische Eigenschaften eine Rolle spielen. Wichtige Anwendungen im Baubereich sind Dämmstoffe, Fußbodenbeläge, Folien- und Dachbahnen, Kabel, Rohre, Tür- und Fensterprofile sowie generell Oberflächenbeschichtungen.

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 gegenwärtig in Europa noch unterschiedlich gehandhabt, zukünftig wird sie aber entsprechend der europäischen Bauprodukt-Richtlinie einheitlich gestaltet.

Im folgenden Kapitel werden Dämm- und Montageschäume aus Polyurethan(PUR)-Hartschaum hinsichtlich Stand und Trend ihrer flammhemmenden Ausrüstung untersucht. Wegen unterschiedlicher Formulierung und flammhemmender Ausrüstung sind Dämm- und Montageschäume gesondert zu betrachten. Hausstaubfunde von phosphororganischen Flammschutzmitteln (TCEP, TCPP u.a.), wie sie bei Dämm- und Montage-Schäumen Verwendung finden, zeigen, dass Flammschutz-Additive bei den PUR-Schäumen innenraumrelevant sein können.

PUR-Dämmstoffe machen mit etwa 6 Prozent nur einen verhältnismäßig kleinen Anteil an der Dämmstofffläche im Baubereich insgesamt aus. Der flächenbezogene Anteil von mineralischen Dämmstoffen, bei denen auf Flammschutzmittel verzichtet werden kann, liegt demgegenüber bei rd. 50 Prozent, der von Polystyrol bei rd. 40 Prozent. Zu Vergleichszwecken wird die flammhemmende Ausrüstung von Polystyrol-Dämmstoff in einem Exkurs betrachtet. Damit wird der synthetische Dämmschaum fast komplett erfasst. Im Vergleich zeigt sich, dass auf PUR-Dämmstoffe trotz ihres sehr viel geringeren Mengenanteils an der Dämmfläche etwa zwei Drittel des Flammschutzmittelverbrauchs entfallen.

Die bei flammgeschützten PUR-Dämmstoffen quantitativ wichtigen Flammschutzmittel 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 in Verbindung mit einem Synergisten (Dicumylperoxid) Verwendung.

Die anwendungsbezogene Übersicht zeigt, dass die flammhemmende Ausrüstung der PUR-Dämmstoffe stark von der Formulierung des PUR-Schaums abhängt. 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.

1. Polyurethan-Hartschaum: Eigenschaften, Formulierung, Verarbeitung

Die Brandeigenschaften von Polyurethanschaum hängen stark mit der Formulierung des Schaums zusammen; sie wirkt sich auch auf die Art der Flammhemmung aus. Dieser Abschnitt gibt daher zuerst eine Übersicht über die Polyurethan-Dämmschäume (Abschn. 1.1) und ihre Chemie (Abschn. 1.2 und 1.3) einschließlich einiger Standard-Formulierungen für ihre flammhemmende Ausrüstung (Abschn. 1.4). Die Abschn. 1.5 und 1.6 betreffen PUR-Hersteller und -Verarbeitung.

1.1 Dämmstoffe aus Polyurethan-Hartschaum

Polyurethanschaumstoffe bestehen aus vernetzten Makromolekülen; ihre Zellstruktur ist variabel. Generell werden reversibel verformbare Weichschäume und Hartschäume unterschieden.

1.1.1 Hart- und Weichschäume

Weichschäume bestehen aus langkettigen Molekülen mit geringerer Vernetzungsdichte. Sie sind weitgehend offenzellig und haben daher keine besondere Dämmwirkung. Demgegenüber sind die die Zellen beim Hartschaum im wesentlichen geschlossen (mindestens 90 Prozent). Daher zeigen Hartschäume ein gutes Kälte- bzw. Wärmedämmverhalten. Für das Dämmvermögen ist u.a. die gegenüber Luft deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit der eingesetzten Treibmittel verantwortlich, die in den geschlossenen Zellen langfristig gespeichert bleiben.

1.1.2 Dämmvermögen

Beim Schäumprozess von PUR-Hartschaum bleiben die Wände zwischen den Zellstegen anders als beim offenzelligen Weichschaum intakt und werden nicht durch den Expansionsdruck zerstört. Der Anteil der geschlossenen Zellen liegt bei > 90 Prozent. Das Treibmittel[1] verbleibt weitgehend in den geschlossenen Zellen. Darauf beruht die Dämmeigenschaft von PUR.

Die für das Dämmvermögen ausschlaggebende Zellstruktur wird stark von der Herstellungsmethode des Schaumes bestimmt. Die Gerüstsubstanz macht nur 3-6 Prozent vom Gesamtvolumen des Dämmstoffs aus und hat für die Dämmwirkung keine besondere Bedeutung.

Die Wärmeleitfähigkeit von PUR-Dämmschäumen (λ-Wert in W/mK) liegt zwischen 0,020 für HFCKW-getriebene Platten und 0,035 für Ortschaum (IVPU 1999, S. 7).

[1] Als Treibmittel bei PUR-Dämmschaum für Kühlgeräte und bei Plattenware für Dachsiolierung sowie Blockschaum wurde Ende der 90er Jahre fast ausschließlich Pentan verwendet. Bei Sandwichelementen mit PUR-Kern, die 1997 noch überwiegend mit HFCKW 141b getrieben wurden, erfolgte bis 2000 eine weitgehende Umstellung auf Pentan bzw. CO_2 mit HFKW-134a Zusatz. Ortschaum wird im wesentlichen mit HFCKW 141b getrieben. Beim Montageschaum hat das Treibmittel – eine Mischung aus brennbaren KW-Verbindungen und HFKW 152a bzw. 134a – nur Treibmittel-, keine Dämmfunktion (vgl. Schwarz/Leisewitz 1999, S. 33ff.).

Sie ist geringer als die Wärmeleitfähigkeit von Polystyrol oder Mineralwolle (vgl. Tab.II/5 in Abschn. 9.3); das Dämmvermögen von PUR ist insofern günstiger.

Die sonstigen Eigenschaften von PUR-Hartschaumstoff – besonders die mechanischen Eigenschaften und das Brandverhalten – hängen von der Rohdichte, dem Vernetzungsgrad der Gerüstsubstanz, der Deckschicht u.ä. Faktoren ab.

1.1.3 Hartschaum-Dämmstoffe: Produktgruppen

Seit den sechziger Jahren werden PUR-Hartschäume auf der Basis von MDI-Isocyanaten, niedrigviskosen Polyethern als Polyol-Komponente und dem – in den 90er Jahren substituierten – FCKW als Treibgas in großem Maßstab für Dämmzwecke hergestellt. Seit Mitte der sechziger Jahre spielen sie auch in der Bauindustrie eine bedeutende Rolle. Voraussetzung war die Gewährleistung der für Bauprodukte erforderlichen Bauklasseneinstufung B2 bzw. B1 (normal bzw. schwer entflammbar nach DIN 4102; vgl. Abschn. 2.1.1) für die entsprechenden PUR-Produkte. Sie wurde durch flammhemmende Ausrüstung des Schaums und die Entwicklung von minder brennbarem PUR-Schaum mit sogenannten PIR-Strukturen erreicht (vgl. Abschn. 1.3; Oertel 1993, S. 267 ff., 298 f.).

Beim Polyurethan-Dämmschaum (Hartschaum) lassen sich nach Herstellungsverfahren und Eigenschaften fünf Produktgruppen unterscheiden:

- "Blockschaum", der zu Platten und Formteilen geschnitten wird;
- "Band- oder Plattenschaum" für Dach-, Wand- und Bodendämmung, der meist mit flexiblen Deckschichten versehen wird;
- Verbundelemente ("Sandwichelemente") für Dach- und Wandkonstruktionen bei Hallen, die aus starren Deckschichten mit Polyurethan-Kern bestehen;
- der "vor Ort" aufgeschäumte "Ortschaum" (Dachspritzschaum, Spritzschaum, Gießschaum) zur Wärmedämmung bei Flach-Dächern, im Innenausbau und bei betriebstechnischen Anlagen (Behälter- und Rohrisolierung);
- "Montageschaum" zur Hohlraumverfüllung und -Dämmung und zu Montagezwecken (Dosenschaum)

1.2 Polyurethan-Chemie

Polyurethane (PUR) sind *organische brennbare Duroplasten*. Man gewinnt sie nach dem sog. "Diisocyanat-Polyadditionsverfahren" durch Reaktion von Isocyanatgruppen (–N=C=O) mit Polyolen bzw. generell mit Verbindungen, die aktive Wasserstoffgruppen (OH- bzw. allgemeiner XH-Gruppen) enthalten (vgl. als Übersicht: Dieterich/Uhlig 1992; Oertel 1993; Uhlig 1998).

1.2.1 Ausgangsprodukte

Die für die Polyurethanchemie wichtigsten Ausgangsprodukte sind bei den Isocyanaten Di- bzw. Poly-Isocyanate auf Basis von Toluylen-Diisocyanat (TDI) für Weich- und Diphenylmethan-Diisocyanat (MDI) für Hartschaum. Als Polyol- Komponente kommt eine große Palette von Verbindungen mit reaktiven XH-Gruppen in Betracht.

Höhermolekulare Polyether- und Polyesterpolyole dienen zum Aufbau des PUR-Grundgerüsts, niedermolekulare Polyole wirken in erster Linie kettenverlängernd und -vernetzend. Grundsätzlich liefern langkettige Polyole weiche Polyurethane, während kurzkettige, verzweigte Produkte stärker zur Vernetzung führen und daher für die Herstellung von Hartschäumen bevorzugt werden.

1.2.2 PUR-Verschäumung: Grundreaktionen

Für die Polyurethanchemie und die Herstellung von PUR-Schäumen sind, stark vereinfacht, *drei Grundreaktionen* von besonderer Bedeutung:

- Die Isocyanat-Polyol-Additionsreaktion, die zur Herausbildung des Polymers mit charakteristischen Urethan-(-NH-CO-O-)Gruppen führt. Das weitere Ausreagieren von zusätzlichen Wasserstoffgruppen mit überschüssigem Isocyanat bewirkt Kettenverzweigungen, die für die Härte und Vernetzbarkeit des Polymers von Bedeutung sind.

- Die Isocyanat-Wasser-Reaktion: Isocyanatgruppen reagieren mit Wasser unter Abspaltung von CO_2 (-NCO/H_2O-Reaktion) und Harnstoff. Durch diese Reaktion entsteht exothermisch ein Treibmittel, das die Matrix schaumförmig aufblähen kann ("chemische Schäumung"). Auf diesem Wege lassen sich PUR-Schaumprodukte herstellen. Die *chemische* Schäumung, die die Eigenschaften der PUR-Matrix durch Bildung von kettenverlängernden Polyharnstoffgruppen beeinflusst, kann durch Zusatz von Treibmitteln unterstützt werden. Die *physikalische* Schäumung nutzt die Wärmefreisetzung der exothermen Reaktion von Isocyanaten und OH-Gruppen (Alkohole, Wasser) zum Verdampfen zugesetzter Treibmittel, ohne die PUR-Matrix dabei chemisch zu verändern.

- Drittens ist für Hartschäume die katalytische Trimerisierung von Polyisocyanaten wichtig. Dadurch reagieren bei entsprechendem Überschuss von Isocyanat gegenüber Polyol die Isocyanate miteinander und es entstehen im Polyurethan dreidimensional vernetzte Polyisocyanurate (PIR; Isocyanurat-Ringe), die auch als *PIR-Struktur* bezeichnet werden und die sehr stabile ("harte") Verbindungen mit erhöhter thermischer Stabilität, verminderter Entflammbarkeit und geringerer Rauchgasdichte darstellen.

Bei *Hartschäumen*, für deren Herstellung ein höherer Anteil an Isocyanat-Komponenten eingesetzt wird, sind die Molekülketten stärker vernetzt und der Gehalt verhärtend wirkender Gruppen im Molekül (Urethan- und Vernetzungsstrukturen, PIR-Struktur) ist größer (vgl. Oertel 1993, S. 287 ff.; Uhlig 1998; IVPU 1999). Sie werden in erster Linie physikalisch mit Treibmitteln aufgeschäumt.

1.2.3 Formulierung

Bei der Schaum-Formulierung müssen die Treib- und Vernetzungsreaktionen katalytisch aufeinander eingestellt werden. Die für Dämm-Hartschaum charakteristischen geschlossenen Zellstrukturen, in denen das Treibgas als isolierendes Zellgas gespeichert bleibt, erfordern eine Stabilisierung der sich herausbildenden und festigenden Zellstrukturen. Dafür und für die Gewährleistung sonstiger Produkteigenschaften

ist der Zusatz von Komponenten (Additive, Flammschutzmittel, Treibmittel) notwendig, die nicht ohne Auswirkung auf das Reaktionsgeschehen und die Produkteigenschaften bleiben. Stoffsubstitution war (FCKW-Substitution) und ist daher mit einigem Aufwand verbunden, der neben Stoffauswahl und -abstimmung auch verfahrens- und anlagentechnische Aspekte betrifft.

Mit Blick auf die Flammschutzausrüstung ist zu berücksichtigen, dass beim reinen PUR-Schaum "alle Maßnahmen, mit denen sich die Flammwidrigkeit erhöhen läßt, ... einen ungünstigen Einfluß auf die übrigen Eigenschaften (haben). Im Extremfall müssen erhebliche Einschränkungen (z.B. bei der Wärmebeständigkeit, der Dimensionsstabilität oder der Zähigkeit – Haftung zu Deckschichten) in Kauf genommen werden." (Oertel 1993, S. 299) Die flammhemmende Ausrüstung von PIR-Schaum ist demgegenüber einfacher (vgl. Abschn. 1.3.1).

1.3 PUR- und PIR-Schaum; Isocyanat-Index

Die wichtigsten Innovationen der Polyurethan-Chemie der vergangenen Jahre, die auch deutliche Auswirkungen auf das Brandverhalten der Hartschäume und deren flammhemmende Ausrüstung hatten, waren die Substitution von FCKW R 11 als Treibmittel zuerst durch HFCKW R 141b und R 142/22-Mischungen, später durch Pentan, sowie der Übergang von PUR-Schaum zu PUR-modifiziertem PIR-(Polyisocyanurat-)Schaum (vgl. Bonaventura/Javarone 1996). PUR- und PIR-Formulierungen unterscheiden sich hinsichtlich der Polyol-Basis und der Isocyanat-Menge ("Index")[2] sowie der flammhemmenden Ausrüstung nach Menge und Typ der eingesetzten Flammschutzmittel.

1.3.1 Unterscheidung PUR - PIR

"Normaler" PUR-Hartschaum hat einen Index von ca. 120-135, wobei der Isocyanat-Überschuss hier z.T. wegen der CO_2-Reaktion notwendig ist. *PIR-Schaum* hat dagegen einen Index von ca. 250 und höher (Umfrage PUR-Dämmstoffhersteller). Je höher der Isocyanurat-Anteil, desto spröder wird der Schaum. In der Praxis werden daher Schäume mit unterschiedlichen Index-Zahlen je nach Anwendungserfordernis hergestellt, die reine ("klassische") PUR-Schäume, PUR-PIR-Schäume (Index 135-200/250) oder PUR-modifizierten PIR-Schaum (Index > 250) umfassen. Neben den Anwendungserfordernissen spielen auch verfahrenstechnische Probleme bei der Herstellung der Schaum-Produkte eine wesentliche Rolle dafür, welcher Index gefahren wird.

[2] Das für den Schaumtyp in vieler Hinsicht bestimmende Mengenverhältnis von Isocyanat zu Polyol wird durch die sogenannte "Isocyanat-Kennzahl" charakterisiert. Man bezeichnet sie meist als "Index". Der Index gibt das Verhältnis der effektiv eingesetzten zur berechneten, stöchiometrischen Isocyanatmenge an. Eine zum Polyol (aktive H-Funktionen) äquivalente Menge Isocyanat entspricht dem Index 100. Ein Index über 100 zeigt demnach Isocyanat-Überschuss gegenüber dem Polyol an, der mehr oder weniger ausgeprägt zur Ausbildung von Isocyanurat-Ringen im Schaum führen kann. Wegen der anderen Formulierungs- und Reaktionsverhältnisse beim Montageschaum (Prepolymer; Aushärten mit Umgebungsfeuchte) sind "Index"-Angaben auf Montageschaum nicht anwendbar (vgl. Abschn. 4.5).

1.3.2 Unterschiede in der Schaum-Formulierung

Ein wesentlicher Unterschied zwischen PUR- und PIR-Schaum besteht hinsichtlich der gewählten *Polyole*: PUR-Schaum enhält 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; sie tragen rascher zur Ausbildung einer verkohlten (carbonisierten) Oberfläche bei. Ihr Nachteil ist darin zu sehen, dass sie "niederfunktionell" sind und bei PUR-Schaum zu Stabilitätsproblemen des Schaums führen können.

Daher nimmt man für PUR-Schaum lieber die chemisch besser geeigneten, aber hinsichtlich ihres Brandverhaltens weniger günstigen Polyetherpolyole. Bei PUR-Schaum werden sie mit halogenierten Polyolen (als reaktiver Flammschutzmittelkomponente) und Flammschutzadditiven kombiniert, um den Brandschutzanforderungen für den Baubereich gerecht zu werden.

Demgegenüber basiert PIR-Schaum primär auf Polyester-Polyolen (Polyester/Polyether-Blends), was wegen der stärkeren Vernetzung des Schaums möglich ist, ohne dass – wie bei PUR – Stabilitätsprobleme auftreten. Das günstigere Brandverhalten des PIR-Schaums geht auf die Polyester-Polyol-Basis, auf den höheren Isocyanat- und damit höheren Aromatenanteil und auf die Isocyanurat-Ring-Strukturen zurück.

PUR- und PIR-Schaum unterscheiden sich bei gleicher Baustoffklassifizierung nach DIN 4102 (vgl. Abschn. 2.1.1) auch hinsichtlich ihrer Flammschutzmittelausrüstung. Die reaktive Flammschutzmittel-Komponente kann beim PIR-Schaum wegfallen, die Menge additiver Flammschutzmittel kann deutlich vermindert werden, und es kann bei den additiven Flammschutzmitteln u.U. auf halogenierte Produkte verzichtet werden.

1.3.3 PUR – PIR-Übergang

I.d.R. wird von Verschäumern und Systemlieferanten die Grenze des Übergangs von PUR- zu PIR-Schaum bei einem Index von 250 angesetzt; es wird aber auch schon bei 200 von PIR-Schaum gesprochen. Die Übergangszone PUR-PIR ist fliessend. Man kann aber davon ausgehen, dass sich bei einem Index von 250 die brandschutztechnischen Vorzüge des PIR-Schaums deutlich zeigen.[3]

1.3.4 PUR- und PIR-Schaum aus Anwendersicht

Zwischen Plattenware aus PUR- bzw. PIR-Schaum bestehen nur geringe Unterschiede. Für die Kunden ist es nach Herstellerangaben i.d.R. sekundär und meistens auch nicht bekannt, ob es sich bei der Schaumware um PUR oder PIR handelt. Die Preisdifferenz zwischen beiden Schaumarten ist nicht bedeutend. Verarbeiter, die

[3] Hier wird auch von PUR-modifiziertem PIR-Schaum gesprochen. Zu beachten ist, dass in der branchenüblichen Terminologie der Begriff "PUR-Hartschaum" PIR-Schaum mit einschließt (vgl. IVPU 1999).

von PUR-Systemen auf PIR-Schaum umsteigen wollen, gehen von einer Verminderung der Systemkosten (fertig formuliertes Polyol und Isocyanat) um einige Prozent aus, wobei die leicht steigenden Energiekosten für den bei etwas höherer Temperatur hergestellten PIR-Schaum durch Einsparung bei Flammschutzmitteln überkompensiert werden sollen (Umfrage Sandwich-Hersteller).

1.4 Flammgeschützter PUR- und PIR-Schaum: Standard-Formulierungen

Dämmschaum für Kühl- und Hausgeräte sowie für Kühlfahrzeuge und -Container wird fast überhaupt nicht flammhemmend ausgerüstet. Höchstens 5 Prozent des Schaums für Kühlfahrzeuge enthalten Flammschutzmittel (klassische PUR-Formulierung; sh. unten). Die nicht flammhemmend ausgerüsteten Dämmschäume umfassen mehr als ein Drittel des PUR-Dämmstoff-Marktes.

Demgegenüber muss PUR-Dämmschaum, der im Baubereich eingesetzt wird, flammfest sein. Dies betrifft rd. zwei Drittel vom Blockschaum, den Plattenschaum mit flexibler und starrer Beschichtung (Sandwich-Elemente), Ortschaum sowie Montageschaum. Materialverbunde erfordern dabei i.d.R. eine schwächere Flammschutzausrüstung als unbeschichteter PUR-Dämmstoff.

Übersicht II/1 gibt zwei *"ideale" Rahmenrezepturen* für flammgeschützten PUR- und PIR-Schaum wieder, die grundsätzlich für Block- wie Plattenware, aber auch für Ort- und Montageschäume Gültigkeit haben und die auch für die spätere Betrachtung von Sandwich-Elementen herangezogen werden können.

Übersicht II/1: Klassische PUR-Formulierung und PIR-Formulierung für Block- und Platten-Dämmschaum ("Rahmenrezeptur")

Komponente	Klassische PUR-Formulierung	PIR-Formulierung
Polyole	75 - 80 Teile Polyetherpolyol 20 - 25 Teile bromiertes Polyol	80 - 100 Teile Polyesterpolyol 0 - 20 Teile Polyetherpolyol
Additive	5 - 6 Teile Zellstabilisatoren, Aktivatoren	5 - 6 Teile Zellstabilisatoren, Aktivatoren
Isocyanat	100 - 150 Teile	220 - 250 Teile
Flammschutzmittel	10 - 15 Teile TCPP	10 – 15 Teile TCPP und/oder TEP o.a.
Wasser	2 Teile	1 Teil
Treibmittel	10 - 15 Teile Pentan	15 - 20 Teile Pentan
Teile insgesamt	ca. 275 Teile	ca. 375 Teile
FSM-Gehalt in %	ca. 13	ca. 4
Halogengehalt in %	ca. 5	ca. 0 - 1,5

Quelle: Umfrage PUR-Dämmstoffhersteller; TCPP: Tris(chlorpropyl)phosphat; TEP: Triethylphosphat

Beide Rezepturen unterscheiden sich in folgenden Aspekten:

1.4.1 Klassische PUR-Formulierung

Die *klassische Formulierung* basiert auf Polyetherpolyolen. Sie erreicht den angestrebten Flammschutz durch die Kombination halogenierter (bromierter bzw. bromiert-chlorierter Polyole (Solvay: Ixol-Typen; Great Lakes: PHT4-Diol; Fox-O-Pol VD 280 S von Resina Chemie B.V. u.a.) mit halogenierten organischen Phosphatestern (Tris[chlorpropyl]phosphat; TCPP).

Das Mengenverhältnis von reaktiven bromierten Polyolen und additiven P-Estern ist von wenigstens zwei Faktoren abhängig: vom Preis – die bromierten Polyole sind mit ca. 6,- DM/kg teuer, Phosphat-Ester kosten etwa die Hälfte – und von Stoffeigenschaften. Bromierte Polyole sind sehr effektive Flammschutzmittel, die fest in die Matrix eingebunden werden, während die additiven Phosphat-Ester Weichmacherwirkung haben und deswegen nur in begrenztem Maße zugesetzt werden können.[4] Die gegenüber den Polyesterpolyolen erhöhte Brennbarkeit von Polyetherpolyolen kann daher nicht vollständig durch Zusatz von P-Estern abgefangen werden, sondern erfordert i.d.R. den Zusatz von bromiertem Polyol. Dieser Zusatz kann bis zu 20-25 Teile vom Polyol oder 5-10 Prozent der Formulierung betragen. Der Flammschutzmittelgehalt am Gesamtprodukt liegt bei einer solchen Formulierung bei über 10 Prozent, der Halogenanteil in der Größenordnung von 5 Prozent.

1.4.2 PIR-Formulierung

Die PIR-Formulierung enthält demgegenüber kein halogeniertes Polyol. Das bei ihr eingesetzte Polyesterpolyol hat gegenüber dem Polyetherpolyol der klassischen Formulierung eine geringere Brennbarkeit. Der Isocyanat-Anteil (Index) ist bedeutend höher, was zur Herausbildung von Isocyanurat-Strukturen (PIR-Strukturen) führt und die Entflammbarkeit weiter mindert (vgl. Abschn. 1.3).

Als Flammschutzmittel finden entweder halogenierte oder halogenierte in Kombination mit halogenfreien oder allein halogenfreie organische Phosphat- bzw. Phosphonatester Verwendung. Entsprechende Flammschutzmittel sind TCPP, Triethylphosphat (TEP), ev. auch Diethylethanphosphonat (DEEP) u.a. (z.B. Flüssigprodukte der Phosflex-Reihe von AKZO, der Levagard-Reihe von Bayer u.a.). Der Halogengehalt liegt im Fall des Einsatzes von TCPP (rd. 30-32 Gew.-Prozent Chloranteil am TCPP-Molekül) bei 15 Teilen TCPP auf 375 Teile der Gesamtformulierung in der Größenordnung von max. anderthalb Prozent. Bei Kombination von TCPP und TEP kann dieser Wert auf unter ein Prozent gedrückt werden.

DMMP (Dimetheylmethylphosphonat), das in der Vergangenheit im PUR-Schaum Bedeutung hatte, wird von den Systemhäusern und Verschäumern in der Bundesrepublik nicht mehr eingesetzt[5], soll sich aber noch in im Ausland hergestellter Plattenware finden.

1.4.3 Brennbare Treibmittel und FSM-Gehalt

Der Übergang vom nicht brennbaren FCKW als Treibmittel zum brennbaren Pentan erfordert in PUR-Formulierungen eine Erhöhung der Flammschutzmittelausrüstung, wobei der Zusatz an additiven Flammschutzmitteln wegen ihrer weichmachenden Wirkung nur in begrenztem Maße möglich ist; bei PUR-modifiziertem PIR-Schaum ist wegen seiner günstigeren Brandeigenschaften demgegenüber keine Steigerung des Flammschutzmittel-Einsatzes notwendig.

---

[4] Die Weichmacherwirkung beruht auf der Verminderung der van der Waals-Kräfte zwischen Polymerketten. Eine Reihe additiver Flammschutzmittel hat diese weichmachende Wirkung und wird auch sonst als Weichmacher eingesetzt. Vgl. Wilson 1995.

[5] Vgl. Abschn. 5.2.2 und Übers. II/17.

Die Rauchgasdichte der neuen pentangetriebenen PIR-Schäume ist im Verhältnis zu vergleichbaren PUR-Schäumen sehr viel geringer, aber auch noch geringer als bei HFCKW-getriebenem PIR-Schaum (vgl. Bonaventura/Javarone 1996).

1.5 Systemhäuser, Systemkunden, Selbstformulierer, Verarbeiter

Die Polyurethan-Hartschaum als Fabrikware herstellenden Unternehmen ("Verschäumer") beziehen die als chemische Rohstoffe eingesetzten Polyole, Isocyanate, Additive, Treibmittel und Flammschutzmittel von den entsprechenden Herstellern bzw. über den Chemie-Handel. *Selbstformulierer* sind in der Lage, die Ausgangsprodukte entsprechend eigener Rezeptur zu mischen. Anlagentechnisch ist dies für PUR und besonders für PIR-Schaum nicht einfach. Daher bezieht eine größere Zahl von Verschäumern, besonders kleinere Unternehmen, sowie die Hersteller von Sandwich-Elementen, die keine Kunststoffverarbeiter im eigentlichen Sinne sind, die Ausgangsprodukte als *Systemkunden* in fertig formulierter Form von Systemhäusern. Rd. 70 Prozent der Dämmstoffe werden aus vorformulierten Produkten der Systemhäuser hergestellt (vgl. Übersicht II/3).

Die in Europa dominierenden Systemhäuser sind die Bayer AG, die Elastogran GmbH, Huntsman (ehemals ICI) und die Dow Europe. Sie beliefern PUR-Verschäumer mit fertig formulierten ("vorgeblendeten") Systemen und Isocyanat oder, wo es sich um Selbstformulierer handelt, mit den Ausgangsrohstoffen. Diese Unternehmen kontrollieren zusammen rd. 80 Prozent des Marktes für Vorprodukte. Weiter von Bedeutung sind Shell und EniChem. Zu den Polyol-Lieferanten gehören ebenfalls die Hersteller flammhemmend ausgerüsteter bromierter Polyole (Solvay, Great Lakes, Resina Chemie u.a.). Die Systemhäuser beziehen die Additive incl. Flammschutzmittel von den entsprechenden Produzenten, sofern sie sie nicht selbst herstellen.

Die Vorprodukte für nicht als Fabrikware hergestellte, sondern vor Ort als *Ortschaum* auf der Baustelle verschäumte Dämmmaterialien (Ortschaum: Dachspritzschaum, Spritzschaum, Gießschaum) werden generell von Systemhäusern bezogen (Elastogran GmbH, Lackfa GmbH, Willich GmbH, Resina Chemie/NL u.a.).[6]

Beim *PUR-Montageschaum* (Dosenschaum) wird ein in Druckdosen abgefülltes Prepolymer-Treibmittel-Gemisch vor Ort ausgetragen. Es härtet durch Reaktion mit der Luftfeuchte aus. Die Dosenschaumhersteller bzw. -abfüller beziehen ihre Vorprodukte im Prinzip von den gleichen Polyol-, Isocyanat- und Additivlieferanten wie die Systemhäuser oder Selbstformulierer.

Hier ist zu beachten, dass die Systemhäuser und Dosenschaumlieferanten den europäischen Markt insgesamt im Auge haben. Sie müssen dabei die unterschiedlichen Produktionsbedingungen der verschiedenen nationalen Märkte berücksichtigen, die durch die jeweilige gesetzliche Regulierung und die öffentliche Meinung begründet werden: Faktoren sind hier die Brandschutzanforderungen, der Stand des Treibmittel-Umstiegs bei der PUR-Verschäumung (FCKW/HFCKW-Ausstieg), die Chemikalien-Regulierung, die Nachfrage nach umweltschonenden Produkten (Stichwort "ha-

[6] In der in Europa branchenüblichen Terminologie werden bei solchen für den Verschäumer fertig formulierten Zwei-Komponenten-Systemen die Polyole einschließlich aller für die Verarbeitung notwendigen Hilfsstoffe, darunter Flammschutzmittel, als A-, die Isocyanate als B-Komponente bezeichnet.

logenfrei") u.ä. Ihre Strategie bei Systemformulierungen wird stark vom Blick auf den europäischen Gesamtmarkt bestimmt. Die Systemkunden orientieren sich demgegenüber stärker an ihren jeweiligen regionalen bzw. nationalen Märkten und entwickeln ihre Forderungen an die Systemhäuser von den hier jeweils gegebenen Bedingungen und kundenspezifischen Bedürfnissen her.

1.6 Verschäumtechnik

1.6.1 Fabrikware

Für die großtechnische Produktion von Polyurethan-Schäumen war die Entwicklung von speziellen PU-Verschäumanlagen (zuerst bei der Bayer AG 1948 - 1950) eine entscheidende Voraussetzung (vgl. Schulte 1992; Oertel 1993). Die flüssigen Ausgangsstoffe Polyisocyanate und Polyole werden auf solchen Verschäumanlagen einschließlich der Additive (Katalysatoren, Schaumstabilisatoren) und Hilfsstoffe (Treibmittel) in einer chemischen Reaktion zu PUR umgesetzt. Dies erfolgt i.d.R. nach dem sog. *one-shot-Verfahren*, bei dem die Rohstoffe rezepturgetreu dosiert, vermischt und in die Formgebungsvorrichtungen (meist Bandanlagen) ausgetragen werden. Die schaumbildende Reaktion findet in der Formgebungsvorrichtung statt. Die Vermischung der Ausgangsstoffe erfolgt in sog. *Niederdruckmaschinen* nach dem Rührwerk-Prinzip unter geringem Druck, in *Hochdruckmaschinen* durch Gegen- bzw. Parallelstrominjektion unter hohem Druck. Rezepturtreue bei Dosierung und Vermischung der Ausgangskomponenten sind eine entscheidende Voraussetzung für die Einhaltung der gewünschten PUR-Qualität (vgl. Abschn. 6.4).

Die Dämmstoffe aus PUR-Hartschaum werden entweder als Plattenware nach dem sog. *Doppelbandverfahren* oder als Blöcke nach dem *Blockschaum-Verfahren* hergestellt. Das Doppelbandverfahren dient auch zur Herstellung von Sandwichelementen (Metallverbundelemente mit PUR-Hartschaumstoffkern).

Verfahrenstechnische Aspekte, die für die Schaumstruktur (PUR, PIR), damit für die brandtechnischen Eigenschaften des Schaums und die flammhemmende Ausrüstung für B2-Schaum Bedeutung haben, betreffen besonders den eingesetzten Maschinentyp und die Treibmittel. Sie werden in Abschnitt 4 gesondert betrachtet.

1.6.2 Baustellenprodukte

Im Unterschied zu der fabrikmäßig hergestellten Block- und Plattenware einschließlich der Sandwich-Elemente mit PUR-Kern wird der mengenmäßig weniger bedeutsame *Ortschaum* erst auf der Baustelle aus den vorformulierten Komponenten beim Austragen aufgeschäumt. Dabei kommt der Vorzug von Polyurethan gegenüber anderen Dämmstoffen zu Tragen, dass es erst beim Verschäumen ausreagiert und sich dabei an vorgegebene Formen (Dach- und Wandoberflächen, auszuschäumende Hohlräume oder zu umschäumende Rohre und Behälter-Teile) anpassen kann. Dies gilt auch für den mengenmäßig sehr viel bedeutsameren PUR-Montageschaum, der von Profis und Hobbyhandwerkern bei Reparaturen, auf der Baustelle usw. für Fugendichtung und Hohlraumausschäumung verwendet wird.

Anders als bei industriell erzeugten Dämmstoffen können auf der Baustelle die Rahmenbedingungen der Verschäumung, insbesondere die Temperaturen, nicht optimal gesteuert werden. Da die Schaumerzeugung temperaturempfindlich ist, muß dies bei der Formulierung Berücksichtigung finden.

2. Brandschutzanforderungen und Brandverhalten von PUR-Hartschaum

Die Brandschutzanforderungen sind in Europa derzeit noch eine Sache der einzelnen Länder und ihres jeweiligen Baurechts. Im folgenden wird nur auf die für die Bundesrepublik verbindlichen Brandschutzanforderungen eingegangen; Dämm- und Montageschaumhersteller in der Bundesrepublik, die ausländische Märkte beliefern, haben aber natürlich deren Brandschutzanforderungen zu berücksichtigen. Auf die sich aus der europäischen Bauprodukt-Richtlinie ergebende Harmonisierung der Baustoffprüfung und -klassifizierung unter Brandschutz-Gesichtspunkten wird in Abschn. 2.1.4 eingegangen.

2.1 Brandschutzanforderungen

Die als Dämmstoffe im Baubereich verwendeten Polyurethanschäume sind Bauprodukte, d.h. dauerhaft in bauliche Anlagen eingebaute Baustoffe (vgl. Becker 1997). Sie fallen unter die brandschutztechnischen Anforderungen der je nach Land unterschiedlichen Landes- und Sonderbauordnungen. Geprüft und klassifiziert wird die in Verkehr gebrachte Ware, d.h. i.d.R. das aus einem Materialverbund bestehende Dämmmaterial.[7] Das Basisregelwerk für die brandschutztechnischen Prüfungen und Klassifizierungen ist die DIN 4102 (1997) "Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen".

2.1.1 DIN 4102

Nach Din 4102, Teil 1, werden Baustoffe entsprechend ihrem Brandverhalten in folgende Klassen eingeteilt (vgl. Übers. II/2):

Übers. II/2: Baustoffklassen nach DIN 4102, Teil 1

Baustoffklasse	Bauaufsichtliche Benennung
A	**Nichtbrennbare Baustoff**
A1	Nichtbrennbare Baustoffe
A2	Nichtbrennbare Baustoffe
B	**Brennbare Baustoffe**
B1	Schwerentflammbare Baustoffe
B2	Normalentflammbare Baustoffe
B3	Leichtentflammbare Baustoffe

Quelle: DIN 4102, Teil 1, 1997

PUR-Dämm- und Montageschäume können als organisches Material – dies gilt auch für Polystyrol-Dämmschaum – im Unterschied zu Dämmaterial aus Mineralwolle nicht in die Baustoffklassen A1/A2 (nichtbrennbare Baustoffe) eingestuft werden (vgl. Tab. II/5). Sie fallen vielmehr generell unter die Baustoffklasse B, Brennbare Baustoffe.

[7] Für die Baustoffklassifizierung von PUR-Dämmschaum nach DIN 4102 ist die Prüfung des Werkstoffverbundes entscheidend, da die Ergebnisse von Stoffprüfverfahren (materialbezogene Stoffprüfung des reinen Stoffes) für die Vorhersage des Brandverhaltens des Stoffes im Werkstoffverbund nicht ausreichend sind. Beim entsprechenden Elementprüfverfahren soll der Werkstoffverbund in anwendungsgerechter Schichtenfolge, -dicke und realer Einbaulage und Brandbeanspruchung geprüft werden. Dies gilt z.B. für flexibel oder starr beschichte PUR-Dämmschäume (Platten; Sandwich-Elemente bzw. Stahl-Trapez-Dächer; vgl. Hildebrand 1996), für Dachkonstruktionen mit Dämmstoff oder den vor Ort z.B. hinter Blechbeschichtung aufgebrachten Gießschaum.

Die Prüfmethoden und -Anforderungen für die Einstufung in die Baustoffklassen sind in der DIN 4102 niedergelegt. Sie sehen für die Einstufung in B1 das Bestehen des Brandschachttests und Erfüllung der Anforderungen an Baustoffe der Klasse B2 vor. Für Einstufung in B2 ist eine einfache Kleinbrenner-Prüfung (Kanten und Flächenbeflammung) als Test vorgeschrieben. Brennbare Baustoffe, die weder in B1 noch in B2 einzuordnen sind, gelten als Baustoffe der Klasse B3. Bei den Brandprüfungen wird auch beurteilt, ob Abfallen bzw. Abtropfen von brennenden Teile auftritt. Die Klassifizierung der Bauprodukte wird in Prüfzeugnissen anerkannter Prüfinstitute bzw. Prüfbescheiden vom Deutschen Institut für Bautechnik (DIBT) festgehalten.

2.1.2 Landesbauordnungen

Die DIN 4102 regelt die Baustoffklassifizierung einschließlich der hierfür erforderlichen Tests. Welcher Baustoffklasse die Bauprodukte genügen müssen, ergibt sich aus den Landes- und Sonderbauordnungen (Übersicht: Güteschutzgemeinschaft Hartschaum 1998; IVPU 1996, 1999).

Bei Wand- und Deckendämmung gilt bei Gebäuden bis zu 3 Vollgeschossen generell die Baustoffklasse B2 (Ausnahmen: Außendämmung bei 3-geschossigen Häusern: B1; Rettungswege mit Sonderregelung).

Bei Hochhäusern ab 22 m wird für Außendämmung normalerweise die Baustoffklasse A gefordert, so dass PUR-Dämmstoffe hier nicht eingesetzt werden können; für Innen- und Kerndämmung muss B2/1-Material eingesetzt werden.

Flach- und Steildachdämmung erfordert generell B2. In einzelnen Bundesländern verlangt die Landesbauordnung, dass bei mehrgeschossigen Häusern die gesamte Dachkonstruktion eine Feuerwiderstandsdauer von mindestens 30 Minuten hat, also der Feuerwiderstandsklasse F30 nach DIN 4102-Teil 2 entspricht. Höhere Feuerwiderstandsklassen (F 60, F 90, F 120 bzw. W 90) gelten für Brandschutzwände u.ä.

2.1.3 Baustoffklassifizierung von PUR-Dämmstoffen

Flammhemmend ausgerüsteter PUR-Dämmschaum wird fast ausschließlich in der Klassifikation B2 angeboten (vgl. Übers. II/3, Abschn. 3).

Flexibel beschichteter Block- und Plattenschaum erreicht nur als B2-Schaum die B2-Einstufung des Materialverbundes. Demgegenüber erreichen metallbeschichtete Sandwichelemente mit einem B2-Schaum als Kern im Elementprüfverfahren die Klassifizierung als B1-Baumaterial. Dies ist technisch u.U. zwar auch mit einem B3-Schaum möglich, doch verlangt die DIN 4102 ausdrücklich, dass der Schaumkern in B1-Elementen mindestens als B2 eingestuft ist. Beim Ortschaum muss ebenfalls B2 ausgerüstet werden. Eine Ausnahme macht der Gießschaum für Rohr- und Gehäusedämmung hinter Blech (vgl. Abschn. 4.4), wo normalerweise für die B2-Einstufung des Verbundes ein B3-Schaum ausreicht. Daher fallen nur etwa 65 Prozent des Ortschaum in die Baustoffklasse 2. Eine geringe Menge vom Blockschaum (5 Prozent) wird für B1 ausgerüstet.

2.1.4 EU-Harmonisierung nach Bauprodukte-Richtlinie

Die europäische Bauprodukt-Richtlinie sieht vor, dass zukünftig Bauprodukte europaweit einheitlich geprüft und klassifiziert werden (vgl. Antonatus 2000). Bei den Nichtbrennbaren Baustoffen wird es, wie auch in der deutschen Baustoffklassifizierung, zwei Baustoffklassen (A1, A2) geben. Bei den Brennbaren Baustoffen ist die Klassifizierung dagegen weiter gespreizt. Der deutschen Baustoffklasse B3 wird die Euroklasse F entsprechen. Die nach DIN 4102 in B1 und B2 eingestuften Baustoffe werden je nach Prüfverfahren und -ergebnis in die Euroklassen B, C, D und E fallen.

Während für die Einstufung in Klasse E, die in etwa der deutschen Klasse B2 (normalentflammbar) entspricht, die nach DIN 4102 vorgeschriebene Kleinbrennerprüfung (in weitgehend vergleichbarer Weise) angewandt wird, also keine wesentlich anderen Testergebnisse zu erwarten sind, ist dies bei der Einstufung in die Klassen B - D anders. Für die Einstufung in diese drei Euroklassen wird ein neues Testverfahren eingeführt, der SBI-Test (Single Burning Item).

Im Gegensatz zum bundesdeutschen Brandschachttest als Prüfverfahren für die B1-Einstufung (vgl. Abschn. 2.1.1) wird beim SBI-Versuch eine relativ große Fläche der Probe beflammt, also ein anderes Brandszenario angewandt, das auch ein anderes Zersetzungsverhalten der zu testenden Bauprodukte nach sich zieht. Der beginnende Brand (Frühphase mit geringerer thermischer Belastung) und der Schwelbrand (nach Abschalten des Brenners) werden nicht berücksichtigt (Antonatus 2000). Insbesondere für thermoplastische, schmelzende Werkstoffe wird eine ungünstigere Einstufung erwartet. Inwieweit die Einstufung von PUR-Hartschäumen durch die Änderung des Testverfahrens berührt werden wird, bleibt abzuwarten.

Im SBI-Test kommt der Rauchtoxizitäts- und Rauchdichtemessung und damit der Rauchklassifizierung eine wichtige Bedeutung zu (vgl. auch Kap. I, Schienenfahrzeuge, Abschn. 5.3). Die Rauchklassifizierung gilt als umstritten, weil das Rauchverhalten – wie dies aber für das gesamte Brandgeschehen gilt – stark von den Randbedingungen (Temperatur, Sauerstoff-Versorgung usw.) abhängig ist.

Referenzszenarien für größere, im SBI-Test nicht prüfbare Teile – dies könnte u.a. auch Sandwich-Elemente betreffen – sind noch nicht entwickelt. Die Abstimmung der neuen Euro-Normen soll im Jahre 2001 erfolgt sein, so dass dann ihre Veröffentlichung und, mit einer zu erwartenden Übergangsfrist von 5-10 Jahren, Einführung in das Baurecht erfolgen kann.

2.2 Brandverhalten von PUR- und PIR-Schäumen

PIR/PUR-Hartschaumstoffe sind wie alle organischen Materialien brennbar. Ihr Brandverhalten wird, soweit es um formulierungsspezifische Eigenschaften geht, 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.

2.2.1 Brandverhalten von PUR

Polyurethan-Schäume sind, je nach Vernetzungsgrad, 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.[8] Reines PUR brennt auch nach Entfernen der Zündquelle weiter, was für B2/B1-ausgerüsteten Schaum unter Testbedingungen nicht gilt. Offenzellige Weichschäume mit niedrigem Raumgewicht zersetzen sich schneller und sie brennen leichter als geschlossenzelliger Hartschaum. Mit zunehmendem Raumgewicht nimmt die Brennbarkeit von Hartschäumen ab, wobei sich vor allem die kleineren Zellen vorteilhaft auswirken, da sie den Luftzutritt an die Brandstelle erschweren. (Vgl. Vieweg/Höchtlen 1966, S. 555f.; Troitzsch 1990, S. 27 ff., 66) Im Gegensatz zu thermoplastischen Kunststoffen schmelzen duroplastische Polyurethane nicht vor der Zündquelle/Flamme weg und tropfen nicht brennend ab. Ein Schwelbrandrisiko (Nachglimmen) wird für PUR-Hartschaum verneint (Jagfeld 1988; IVPU 1999).

2.2.2 Brandverhalten von PIR

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. Daher unterscheidet sich das Brennverhalten von PUR- und PIR-Schäumen; letztere sind thermisch stabiler und brennen schlechter. PIR-Schäume erreichen i.d.R. eine bessere Klassifizierung bei brennbaren Baustoffen als PUR-Hartschaum. Isocyanurat-modifizierte PUR-Schaumstoffe erreichen mit geringerer Flammschutzmittel-Zugabe die Baustoffklasse B2. Insofern ist zu konstatieren, dass bei der flammhemmenden Ausrüstung von PUR-Dämmschäumen "der entscheidende Fortschritt ... durch Einbringen von Polyisocyanurat-(PIR)-Strukturen in das Molekül" gelang. (Oertel 1993, S. 270 f., 299)

[8] Bei der durch den Motorbrand eines belgischen Kühlfahrzeugs ausgelösten Brandkatastrophe im Montblanc-Tunnel (1999), die vierzig Todesopfer forderte, brannte der PUR-Isolierschaum (ca. 13 m^3) des Kühlwagens schlagartig ab, wobei starker schwarzer Rauch und HCN freigesetzt wurden. (Frankfurter Rundschau v. 10.2.2000)

3. Flammhemmend ausgerüsteter PUR-Hartschaum (Dämm- und Montageschaum) - Übersicht

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.

Die PUR-Hartschäume unterscheiden sich nach Schaumtyp, Formulierung, Art der Verschäumung und Anwendungszwecken zum Teil erheblich voneinander. Die flammhemmende Ausrüstung ist davon abhängig. Bevor die einzelnen Schaumtypen besprochen werden (vgl.4), geben wir einen Gesamtüberblick zu Verbrauch, Klassifizierung und Anwendung der PUR-Hartschäume (vgl. Übersicht II/3).

Die Angaben beruhen, soweit nicht anders vermerkt, auf Unternehmens- und Expertenbefragungen.[9]

Übersicht II/3: Flammhemmend ausgerüsteter PUR-Hartschaum (Dämm- und Montageschaum), Absatz Deutschland 1998/99

Hartschaum-Typ	Schaumtyp	Menge		Verschäumung	Formulierung durch
		t	%		
Blockschaum	5% PIR B1, 75% PIR B2, 20% PUR B3	6.000	7	industriell, Fabrikware	Systemhäuser 20% Verarbeiter 80%
Plattenschaum	60% PIR B2, 40% PUR B2	23.000	28	industriell, Fabrikware	Systemhäuser 40% Verarbeiter 60%
PUR-Sandwich-Elemente (B1)	PUR B2	34.000	41	industriell, Fabrikware	Systemhäuser 100%
Ortschaum - Dachspritzschaum - Spritzschaum - Gießschaum	 PUR B2 PUR B2 10 % PUR B2, 90 % PUR B3	3.000 <1.000 <1.000 1.000	4	maschinell, Baustellenprodukt	Systemhäuser 100%
Montageschaum	PUR B2	17.200	21	handwerklich, Baustellenprodukt	Systemhäuser 50% Abfüller 50%
Gesamt	78% PUR 22% PIR Zusammen	64.100 18.100 82.200	78 22 100		Systemhäuser 70% Verarbeiter/Abfüller 30%

3.1 Mengenaspekt: Einzelmärkte 1998/99

Der bedeutendste Einzelmarkt für PUR-Hartschaum zu Dämmzwecken ist die Herstellung von *Sandwich-Elementen* für den industriellen Hallen- und Gebäudebau. Über 40 Prozent des Rohstoffabsatzes für PUR-Hartschaum werden von den Systemhäusern an die Hersteller von Sandwich-Elementen geliefert. Die Flammschutzausrüstung des Schaums (B2) wird von den Systemhäusern vorformuliert und als Teil der Polyol-Komponenten mitgeliefert.

Der mengenmäßig zweitwichtigste Teilmarkt ist mit einem Anteil von 28 Prozent die Herstellung von *Plattenware*. Mehr als die Hälfte der PUR-Dämmplatten wird von

[9] Vgl. die Umfragen Montageschaum, PUR-Dämmstoffhersteller, Sandwichhersteller, Systemhäuser, Ortschaum.

Selbstformulierern hergestellt, also von Unternehmen, die eigenständig Flammschutzmittel einkaufen und ihre Ware nach eigener Formulierung ausrüsten. 60 Prozent des Schaums haben hier PIR-, 40 Prozent PUR-Qualität, jeweils B2.

Drittwichtigster Markt ist der Markt für *Montageschäume* (rd. 20 Prozent) mit genereller B2-Einstufung. Etwa die Hälfte der abgesetzten Schaummenge stammt von Herstellern bzw. Abfüllern, die selbst formulierern. Jedoch sind auch einige große Dosenabfüller Systemkunden.

Beim *Blockschaum* (ca. 7 Prozent Marktanteil) ist der PIR-Anteil mit 80 Prozent noch größer als beim Bandschaum. Der PIR-Schaum hat B2-Qualität (mit einem geringen B1-Segment); 20 Prozent des Blockschaums werden als leichtentflammbarer PUR-Schaum (B3) formuliert. Die Blockschäumer sind mehrheitlich Selbstformulierer.

Anders beim kleinsten Dämmschaummarkt, dem *Ortschaum* mit knapp 4 Prozent Marktanteil. Zu 70 Prozent handelt es sich hier um B2-, zu 30 Prozent um B3-Ware. Hier liegt die Schaumformulierung ganz bei den Systemhäusern als Vorproduktlieferanten.

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.

Während der Markt für Block- und Plattenschaum sowie Ortschaum eher regional und, soweit auf den Eigenheim-Bau bezogen, relativ verbrauchernah strukturiert ist, handelt es sich beim Markt für Sandwich-Elemente um einen eher überregionalen und Industrie-orientierten Markt. Montageschäume werden für den europäischen Markt produziert und sind verbrauchernah, allerdings müssen die Hersteller die nationalen Besonderheiten (Deutschland: Montageschaum als Bauprodukt mit B2-Anforderung) berücksichtigen.

3.2 Produktionsbedingungen, Schaumqualität

Die Masse an Hartschaumprodukten wird als industrielle Fabrikware auf Anlagen produziert: Plattenware und Sandwich-Elemente sowie der kontinuierlich hergestellte Blockschaum. Dies ist insofern formulierungsrelevant, als die Verschäumung hier unter definierten und hinsichtlich der Reaktionsbedingungen (Temperatur etc.) kontrollierbaren Bedingungen erfolgt.

Ortschaum und Montageschaum sind dagegen Baustellenprodukte, die unter weniger gut kontrollierbaren Bedingungen ausgebracht werden.

Die unter Brandschutzgesichtspunkten interessante Umstellung bei der Schaumformulierung von PUR hin zu PIR betrifft bisher nur Block- und Plattenschaum mit einem PIR-Anteil von rd. 65 Prozent. Insgesamt werden heute über drei Viertel des PUR-Dämmschaums (incl. Montageschaum) als PUR formuliert. Betrachtet man nur den Dämmschaum (ohne Montageschaum), so hatten 1999 ungefähr 28 Prozent des Schaums PIR-Qualität und 72 Prozent PUR-Qualität. Allerdings zeichnet sich mit dem Übergang zu PIR-Schaum bei Sandwich-Elementen (vgl. Abschn. 4.3) eine

deutliche Veränderung in den Mengenrelationen ab, die auch für den Flammschutzmitteleinsatz relevant sein dürfte. Die Baustellenprodukte Ort- und Montageschaum werden bisher ausschließlich als PUR-Schaum formuliert.

3.3 Einsatzbereiche und Baustoffklassifizierung

PUR-Dämmschäume sind fast ausschließlich Produkte für die Wärmedämmung im Baubereich (vgl. Übersicht II/4). Bei den Montageschäumen kommt dem Aspekt "schnelles und einfaches Verfüllen/Abdichten" größere Bedeutung zu. Von der Baustoffklassifizierung her werden annähernd 97 Prozent der PUR-*Dämmschäume* als B2-Produkte ausgerüstet (vgl. Abschn. 4 sowie Tab. II/1). Ein sehr geringer Anteil wird als B3-Schaum (2,5 Prozent oder 1.200 t Blockschaum, 900 t Gießschaum), ein noch geringerer als B1-Schaum (0,5 Prozent, 300 t Blockschaum u.a. Nischenprodukte) formuliert. Bei den mit PUR-Schaum hergestellten *Verbundmaterialien* liegt der B1-Anteil wegen der Dominanz der Sandwich-Elemente mit starren Deckschichten dagegen bei rd. 40 Prozent.

Unterschiede in der flammhemmenden Ausrüstung der Schäume ergeben sich damit nicht primär aus unterschiedlichen Brandschutzanforderungen, sondern aus der unterschiedlichen Schaumformulierung (PUR/PIR).

Übersicht II/4: Flammhemmend ausgerüsteter PUR-Hartschaum (Dämm- und Montageschaum), Absatz Deutschland 1998/99

Hartschaum-Typ	Anwendungsbereiche	Baustoffklassifizierung
Blockschaum	Dach-, Türen-, Wand-, Bodendämmung am Bau; Halbschalen, Profile, Rohrisolierung etc. (Gewerbe)	5% B1, 75% B2, 20% B3
Plattenschaum	Dachdämmung (Steildach, Flachdach), Wanddämmung, Fußbodendämmung	B2
PUR-Sandwich-Elemente	Dach- und Wandelemente für Hallen- und Gebäudebau	Element B1, Schaum B2
Ortschaum		65% B2, 35% B3
- Dachspritzschaum	- Dachisolierung (Umkehrdach)	B2
- Spritzschaum	- Innenraumdämmung (Wand, Decken)	B2
- Gießschaum	- Technische Dämmung (Behälter- und Rohrisolierung)	10% B2, 90%B3
Montageschaum	Fugenabdichtung, Hohlraumverfüllung, Montage u.a. beim Bau	B2

Quelle: Unternehmensangaben; Abschn. 4.

Wie aus Übers. II/4 hervorgeht, wird PUR-Dämmschaum für im einzelnen sehr unterschiedliche Dämmzwecke verbaut. Potentielle Innenraumrelevanz ist jedoch in sehr vielen Fällen gegeben. Dabei bleibt zu berücksichtigen, dass im Durchschnitt 70 Prozent der PUR-Dämmschäume Deckschichten haben, die migrationshemmend wirken (vgl. Abschn. 7.1, Übers. II/19). Dies gilt aber z.B. nicht für Montageschaum, der jedoch meist sekundär abgedeckt wird.

4. Flammhemmung von PUR-Hartschaum (Dämm- und Montageschaum)

Da die flammhemmende Ausrüstung von PUR-Hartschäumen bei den einzelnen Schaumtypen z.T. voneinander abweicht und mit den unterschiedlichen Schäumverfahren in Zusammenhang steht, werden im folgenden für die einzelnen Schaumtypen zuerst Herstellungsverfahren und -umstände und sodann der Stand der Technik sowie Trends der flammhemmenden Ausrüstung vorgestellt.

Die Angaben beruhen, soweit nicht anders ausgewiesen, auf Unternehmensbefragungen (vgl. Umfragen Montageschaum, PUR-Dämmstoffherstellern, Sandwichhersteller, Systemhäuser, Ortschaum).[10]

4.1 Blockschaum

4.1.1 Herstellung, Anwendung

Blockschaum (vgl. Übersicht II/5) wird in Deutschland von zwei Unternehmen an Blockanlagen in "kontinuierlicher Endlosproduktion" hergestellt (Paul Bauder GmbH & Co., 70499 Stuttgart, PUREN-Schaumstoffe GmbH, 88662 Überlingen). Beide Blockschäumer sind Selbstformulierer. Sie liefern die Hauptmenge des in Deutschland hergestellten Blockschaum-Materials für Flachdach-Dämmung, für Türen-, Wand-, Boden-Isolierung (Paneele), für industrielle Dämmung (Halbschalen, Profile, Rohrisolierung), für aus Blockware geschnittene Platten zur Kältedämmung bei Kühlfahrzeugen etc.

Nur die für den Baubereich bestimmte Ware wird flammhemmend ausgerüstet (Baustoffklasse B2). Daneben gibt es noch einige Unternehmen, die Blockschaum diskontinuierlich als PUR-und PIR-Schaum herstellen. Hier dürfte der Anteil flammhemmend ausgerüsteter Ware gering sein; diskontinuierliche Blockschäumer, die B2-Ware für den Baubereich liefern, wurden nicht bekannt. Insofern wird im folgenden nur "kontinuierlicher" Blockschaum betrachtet. Der Anteil des B3-Schaums liegt bei 20-25 Prozent (Übers. II/5).

Nach Branchenauskunft gibt es in Europa sieben Hersteller, die kontinuierlichen Blockschaum liefern.

Übersicht II/5: Blockschaum - zusammenfassende Übersicht

Schaumtyp	Baustoffklasse	Rohdichte kg/m^3	Menge/t	Volumen/m^3
80 % PIR 20 % PUR	5 % B1 75% B2 20% B3	50 (30 – 250)	6.000	120.000

[10] Formulierungen sind generell vertraulich und werden im einzelnen nicht offengelegt. Die Aussagen haben insofern nur qualitativen Charakter. Bei den quantitativen Angaben ("Rahmen-Rezeptur") handelt es sich um Näherungen, die von Herstellern angegeben wurden, hier aber ausreichen. Dabei rechnen die Schaumformulierer unterschiedlich: teils rechnet man die Polyolkomponenten als 100 und setzt die anderen Komponeten dazu ins Verhältnis, teils wird die Gesamtformulierung gleich 100 gesetzt und die einzelnen Komponenten werden als Prozentanteile ausgewiesen.

Von der Gesamtmenge an flammhemmend ausgerüstetem PUR-Hartschaum für Block-, Platten- und Sandwich-Ware entfallen mit 6.000 Tonnen max. 9-10 Prozent auf die Blockware.

Blockschaum wird diskontinuierlich durch Zusammenführen und Verrühren der Rohstoffe (Polyole, Additive u.a., Polyisocyanat) in einem Rührbehälter vorbereitet und dann in eine Form abgefüllt. Beim kontinuierlichen Blockschaumverfahren (i.d.R. Niederdruckmaschinen) wird das Reaktionsgemisch aus dem Mischkopf der Verschäumungsanlage auf ein Blockband ausgetragen. Die aufgeschäumten und mehrtägig abgelagerten Blöcke werden in Platten oder sonstige Formteile geschnitten. (Bei Plattenware, die für die Kältedämmung in Kühlfahrzeugen eingesetzt wird, handelt es sich um solchen Blockschaum.) Die im einzelnen stark variierende Rohdichte von Blockschaum liegt in der Spanne von 30-150 kg/m^3 und ist deutlich größer als beim Bandschaum. Wir rechnen mit einem Durchschnitt von 50 kg/m^3.

4.1.2 Schaumtyp, Formulierung

Beim Blockschaum ist PIR seit etwa 25 Jahren Standard. Es wird angenommen, dass die Blockhartware zu mindestens 80 Prozent aus PUR-modifiziertem PIR-Schaum hergestellt wird. Die Verschäumung erfolgt mit Niederdruckmischköpfen, die hier eine bessere Vermischung der Systemkomponenten gewährleisten sollen. Beim PIR-Blockschaum stellen sich im Gegensatz zum PIR-Bandschaum keine Oberflächen-Probleme (Haftung der Deckschicht), da der Blockschaum i.d.R. geschnitten wird und dadurch eine glatte Oberfläche erhält.

Die Treibmittel-Umstellung (FCKW R 11 auf Pentan) hat nach Auskunft einzelner Hersteller beim Blockschaum – anders als beim Bandschaum – zu einem zusätzlichen Verbrauch an Flammschutzmitteln geführt, da der FCKW-getriebene PIR-Blockschaum auch ohne Flammschutzmittel die Klasse B2 erreichte, während Pentan-getriebener PIR-Blockschaum Flammschutzmittel-Zusatz benötigt. B1-Blockschaum wird derzeit mit HFCKW 141b getrieben.[11]

Schätzungsweise 5 Prozent des flammgeschützten Blockhartschaums werden so eingestellt, dass sie in die Baustoffklasse B1 fallen; 75 Prozent werden als B2, ca. 20 Prozent als B3 (leichtentflammbar) klassifiziert (vgl. Übers. II/5).

[11] B1-Blockschaum kann mit Pentan nicht hergestellt werden, weil beim B1-Test nach DIN 4102 wegen der stärkeren Beflammung des Testmaterials (Brandschacht) das Polymer sofort aufbricht und das (im Falle von Pentan: brennbare) Zellgas freisetzt. Der B2-Test mit geringerer Beflammung (Kleinbrenner) prüft dagegen stärker das Polymer, weniger das Zellgas. Aus diesem Grund wird B1-Blockschaum derzeit mit HFCKW 141b getrieben, der jedoch bald nicht mehr verfügbar sein wird (Cap-Regelung; endgültiges Aus in Europa zum 1.1.2004; jedoch dürfte schon vorher kein HFCKW 141 b für Dämmschaumstoff mehr zur Verfügung stehen). Als Ersatz werden neue flüssige Treibmittel auf HFKW-Basis (245fa und 365 mfc; vgl. Schwarz/Leisewitz 1999) entwickelt. Es ist aber auch denkbar, dass auf die Herstellung von B1-Blockhartschaum verzichtet werden wird. Dies wird dann auf jeden Fall eintreten, wenn der jetzige B1-Schaum mit HFKW 365 mfc als Treibmittel nicht die neue EU-Brandschutz-Klasse C, sondern nur die Klasse D erreichen wird. Der heute hergestellte PIR-B2-Schaum mit leichter Kaschierung (Aluminium oder stärkeres Mineralvlies) erreicht nämlich auf jeden Fall die EU-Klassifizierung D, die damit schon "besetzt" ist, so dass es für die weitere Herstellung des heutigen B1-Schaums (mit neuem Treibmittel) keine Rechtfertigung mehr gäbe. Es handelt sich jedoch um ein mengenmäßig marginales Problem. (Zu den Euro-Klassen sh. Abschn. 2.1.4.)

4.1.3 Flammhemmende Ausrüstung

Blockschaum besteht zu mindestens 80 Prozent aus PIR-, zu ca. 20 Prozent aus PUR-Schaum (B3). Bei kontinuierlich hergestelltem Blockschaum handelt es sich fast immer um PIR.

Während der FCKW-getriebene PIR-Blockschaum dank dem in den Zellen verbleibenden FCKW-Zellgas ohne Flammschutzmittel die B2-Einstufung erreichte, muss nach der Umstellung auf Pentan als Treibmittel dem PIR-Schaum Flammschutzmittel zugesetzt werden. Die entsprechenden "Rahmenrezepturen" für die verschiedenen Schaumtypen sind in Übers. II/6 zusammengestellt.

- *PIR-Blockschaum B1:* Die geringe Blockschaummenge, die B1 eingestuft werden soll (5 Prozent des Blockschaums), wird mit HFCKW 141 b getrieben und mit Flammschutzmitteln ausgerüstet. Ob dabei nur additive Flammschutzmittel (TCPP und/oder nichthalogenierte P-Ester) in Verbindung mit einem etwas höheren Isocyanat-Anteil, oder auch bromierte Polyether-Polyole bei etwas niedrigerem Cyanat-Anteil eingesetzt werden, hängt vom zu bestehenden Brandschutztest (Bundesrepubklik: B1), letztlich also dem belieferten Markt, ab, bei dem das Verbundmaterial wegen unterschiedlicher Beflammung im Test unterschiedlich reagiert und deswegen bei Exportware ggfs. unterschiedlich flammhemmend ausgerüstet werden muss (vgl. Übers. II/6, Anm. 1).

Übersicht II/6: Blockschaum- Flammhemmende Ausrüstung ("Rahmenrezeptur")

Komponente	**PIR-Blockschaum B1**[1]	**PIR-Blockschaum B2**	**PUR-Blockschaum B3**
Markt-Anteil am Blockschaum	5 %	75 %	20 %
Polyole	80 - 100 Teile Polyester-Polyol ev. 0 - 20 Teile brom. Polyether-Polyol	100 Teile Polyester-Polyol	80 - 100 Teile Polyether-Polyol 0 - 20 Teile Polyester-Polyol
Additive	5 - 6 Teile Zellstabilisatoren, Aktivatoren	5 - 6 Teile Zellstabilisatoren, Aktivatoren	5 - 6 Teile Zellstabilisatoren, Aktivatoren
Isocyanat	220 - 250 Teile	ca. 250 Teile	100 - 150 Teile
Flammschutzmittel	10 - 15 Teile TCPP und/oder halogenfreie organische P-Ester	10 - 15 Teile TCPP und/oder halogenfreie organische P-Ester	0 - 10 Teile TCPP
Wasser	1 Teil	1 Teil	1 Teil
Treibmittel	20 Teile HFCKW 141 b	15 Teile Pentan/CO_2	10 Teile Pentan/CO_2
Teile insges.	ca. 380 - 430 Teile	ca. 375 Teile	ca. 270 Teile
FSM-Anteil in %	ca. 6 - 8	ca. 4	ca. 0 - 4
Halogengehalt in %	ca. 5	ca. 0 - 1[2]	ca. 0 - 1[3]

[1] B1-Schaum wird in Deutschland ohne bromiertes Polyol und mit einem höheren Isocyanat-Anteil, für den französischen Markt dagegen mit bromiertem Polyol und einem niedrigeren Isocyanat-Anteil hergestellt. Hintergrund sind die unterschiedlichen Tests in Deutschland (B1) und Frankreich (M 1). Die unterschiedliche Verfahrensweise erklärt die Variation bei der Polyol-Formulierung und die breite Spanne beim Isocyanat-Anteil in der Übersicht.

[2] Je nach Flammschutzmittel-Typ (halogenierte oder nicht halogenierte P-Ester)

[3] Je nach Flammschutzmittel-Gehalt (zwischen 0 und 10 Teilen TCPP entspr. Kundenanforderung nach "Selbstverlöschung")

- *PIR-Blockschaum B2* (75 Prozent des Blockschaums) kommt ohne die etwas brennbareren Polyetherpolyole aus (da hier kein Deckschicht-Haftproblem wie beim Bandschaum zu beachten ist). Der Flammschutzmittelgehalt liegt bei etwa 4 Prozent, der Halogengehalt zwischen 0 und 1 Prozent, je nach Flammschutzmittel-Typ.

  Kontinuierlich hergestellter Blockschaum der Einstufung B2 wird heute nach Herstellerauskunft entweder "weitestgehend" (TCPP und/oder halogenfreie organische P-Ester) bzw. "ganz halogenfrei" (halogenfreie organische P-Ester) ausgerüstet. Der Halogengehalt des Produkts ist außerdem vom Treibmittel abhängig, das bei B1-Ware halogeniert, bei 95 Prozent der Produkte aber halogenfrei ist.

  Sofern Systemkunden flammgeschützten Blockschaum B2 diskontinuierlich herstellen, fomulieren sie "klassisch" (bromierte Polyole und halogenierte P-Ester). Dies dürfte auch für die Importware beim Blockschaum gelten.

- *PUR-Blockschaum B3*: Der leichtentflammbare B3-Schaum (20 Prozent des Blockschaums) wird als klassischer PUR-Schaum mit Polyether-Polyol formuliert, dem aus Gründen der Schaumzähigkeit ggfs. etwas Polyester-Polyol beigemischt wird. Normalerweise enthält dieser Schaum, der z.B. für LKW-Aufbauten (Kastenwagen) eingesetzt wird, keine Flammhemmung (weder reaktiv – Polyolkomponente – noch additiv). Wenn er selbstverlöschend eingestellt sein soll, damit er z.B. nicht durch eine glimmende Zigarette in Brand gesetzt werden kann, wird ein geringer Teil TCPP zuformuliert. Der Flammschutzgehalt liegt demnach zwischen 0 und 4 Prozent, der Halogengehalt je nach Ausrüstung zwischen 0 und 1 Prozent.

Blockschaum - Zusammenfassung

Wir schätzen, dass knapp 40 Prozent des flammhemmend ausgerüsteten Blockschaums heute "halogenfrei" geliefert wird. Bei weiteren annähernd 40 Prozent liegt der Halogengehalt in der Größenordnung von einem Gewichtsprozent. Bei B1-Ware kann der Halogengehalt bis zu 5 Prozent erreichen (Kombination von halogeniertem Treib- und halogeniertem Flammschutzmittel). Bei der restlichen B3-Ware nach traditioneller PUR-Formulierung (20 Prozent) beträgt er gegebenenfalls bis zu einem Prozent.

4.2 Bandschaum – Plattenware

4.2.1 Herstellung, Anwendung

Kontinuierlich hergestellte Plattenware aus PUR-Hartschaum (vgl. Übers. II/7) erhält i.d.R. eine flexible Deckschicht, die nur noch selten aus Papier- oder PVC-Kaschierung besteht, meist dagegen aus Aluminium- (ca. 80 Prozent) oder Mineralfaser-Kaschierung. In Deutschland wird entsprechende Plattenware von acht Unternehmen mit 10 Anlagen hergestellt und geliefert.

Hersteller sind: APRITHAN-Schaumstoffe GmbH, 73451 Abtsgemünd; Karl Bachl GmbH & CO., 73451 Röhrnbach; Paul Bauder GmbH & Co., 70499 Stuttgart; Bauelemente GmbH F.J. Linzmeier, 88492 Riedlingen; Endele Kunststoff GmbH, 89611

Obermarchtal; PUREN-Schaumstoffe GmbH, 88662 Überlingen; Thanex Polyurethan Chemie GmbH & Co KG, 41747 Viersen; Pro-Innova Dämmstoffe und Dämmtechnik, 15366 Neuenhagen.

Von den acht Unternehmen formulieren fünf selbst, drei sind Systemkunden. Kleinere Hersteller gibt es nicht. Die beiden grössten Hersteller beliefern etwa 50 Prozent des Marktes. Wie beim Blockschaum handelt es sich hier um einen eher regional strukturierten Markt. Dementsprechend ist der Import von Plattenware (besonders aus französischer Produktion) nicht sehr bedeutend; Import und Export gleichen sich in etwa aus.

Von der Gesamtmenge an flammhemmend ausgerüstetem PUR-Hartschaum für Block-, Platten- und Sandwich-Ware entfallen mit 22.000 Tonnen rd. 35 Prozent auf die Plattenware.

Übersicht II/7: Bandschaum mit flexibler Deckschicht- zusammenfassende Übersicht

Schaumtyp	Baustoffklasse	Rohdichte kg/m^3	Menge/t	Volumen/m^3
60 % PIR 40 % PUR	B2	(30-)35	22.000	630.000

Bandware mit flexiblen Deckschichten wird in erster Linie für Dachdämmung (Steildach; Flachdach), für Außendämmung (Wanddämmung) und für den Fußbodenbereich eingesetzt.

Bei der kontinuierlichen Herstellung von Plattenware nach dem Doppelband-Verfahren wird das PUR-Reaktionsgemisch mit Hochdruckmaschinen aus dem (starr-feststehenden oder oszillierend-beweglichen) Mischkopf auf die untere Deckschicht der temperierten Doppelbandanlage aufgebracht. Das aufschäumende Gemisch verklebt mit der unteren und einer zweiten, oberen Deckschicht, die über das Schaumgemisch gezogen wird. Die Aushärtzeit wird bei einer Plattendicke von 30 mm mit 1,5-2 min angegeben. Übliche Plattendicken liegen zwischen 10 und 200 mm. Die Rohdichte des PUR liegt bei der Bandware mindestens bei 30, im Durchschnitt bei 35 kg/m^3.

4.2.2 Schaumtyp, Formulierung

Nach der Umstellung beim Treibmittel von FCKW auf Pentan/CO_2 wurde Plattenware, die früher z.T. auch aus PIR-Schaum gemacht wurde, zuerst komplett aus PUR-Schaum hergestellt. Seit 1997 ist in der Branche die Umstellung von PUR- auf pentangetriebenen PIR-Schaum in Gang gekommen. Heute werden schätzungsweise noch 40 Prozent der Plattenware aus PUR (Index < 250) und 60 Prozent aus PIR-Schaum (Index > 250) hergestellt. Die größeren Hersteller, die zugleich Selbstformulierer sind, haben als erste diesen Schritt vollzogen. Die Umstellung der Produktionsabläufe dauerte jeweils etwa ein halbes Jahr. Die technischen Probleme beziehen sich dabei auf die Anlagenumstellung und die Sicherstellung der Deckschichthaftung und gewünschten Oberflächeneigenschaften des PIR-Schaums, die schwerer einzuhalten sind als beim PUR-Schaum. "Wer PUR fährt, kann morgen nicht einfach PIR fahren." Vermutlich die Hälfte der Hersteller hat inzwischen umgestellt.

Im europäischen Rahmen (der Markt, den die Systemhäuser im Auge haben) ist die Umstellung der Verschäumer bei Treibmitteln und bei der Schaumformulierung noch nicht so weit vorangeschritten wie in der Bundesrepublik. Die Nachfrage nach entsprechenden "traditionellen" Formulierungen für PUR-Schaum dürfte von dieser Seite aus grösser sein und die Einstellung der Systemhäuser mit bestimmen.

Bandschaum-Plattenware wird generell als B2-Produkt geliefert; B1-Einstufungen kommen hier nicht vor.

4.2.3 Flammhemmende Ausrüstung

Die PUR- und PIR-Formulierungen für Bandschaum unterscheiden sich von den Blockschaum-Formulierungen in einer Reihe von Details[12], aber nicht grundsätzlich. Die Rahmenrezepturen für Bandschaum enthält Übersicht II/8.

Übersicht II/8: Bandschaum - Flammhemmende Ausrüstung ("Rahmenrezeptur")

Komponente	PUR-Formulierung B2	PIR-Formulierung B2
Markt-Anteil am Band-Schaum (Plattenware)	40 %	60 %
Polyole	75 - 80 Teile Polyetherpolyol 20 - 25 Teile bromiertes Polyol	80 - 100 Teile Polyesterpolyol 0 - 20 Teile Polyetherpolyol
Additive	5 - 6 Teile Zellstabilisatoren, Aktivatoren	5 - 6 Teile Zellstabilisatoren, Aktivatoren
Isocyanat	120 - 170 Teile	220 - 250 Teile
Flammschutzmittel	10 - 15 Teile TCPP	10 - 15 Teile TCPP und/oder TEP o.a.
Wasser	2 Teile	1 Teil
Treibmittel	10 - 15 Teile Pentan	15 - 20 Teile Pentan
Teile insgesamt	ca. 275 Teile	ca. 375 Teile
FSM-Anteil in %	ca. 13	ca. 4
Halogengehalt in %	ca. 5	ca. 0 - 1,5[1]

[1] Je nach Flammschutzmittel-Typ (halogeniert/halogenfrei)

- *PUR-B2-Bandschaum*: Der Anteil des Bandschaums, der einen Index < 250 hat und als "klassisches PUR" formuliert wird, ist bedeutend größer als beim Blockschaum (ca. 40 Prozent; beim Blockschaum max. 20 Prozent). PUR-B2-Bandschaum wird mit bromierten Polyolen und TCPP flammhemmend ausgerüstet. Der FSM-Gehalt liegt bei ca. 13 Prozent, der Halogengehalt bei bis zu 5 Gew.-Prozent.

- *PIR-B2-Bandschaum*: Beim PIR-Schaum kommen seit etwa zwei Jahren die neuen "weitestgehend" oder "ganz halogenfreien" Formulierungen zum Zuge.

  Der PIR-Schaum basiert, wie üblich, auf Polyesterpolyolen, denen zwecks besserer Haftung der Deckschicht ggfs. etwas Polyetherpolyol beigemischt wird. Der

[12] Bei der Polyol-Komponente der PIR-Formulierung wird heute beim Bandschaum anders als beim Blockschaum (wie oben dargestellt, Übersicht II/6) Polyetherpolyol zugesetzt, um die Haftung der Deckschicht zu garantieren; beim nichtkaschierten Blockschaum ist dies nicht erforderlich. Um die erwünschte Zähsteifigkeit zu erreichen, wird beim Blockschaum mit einem etwas höheren Cyanat-Anteil gearbeitet – usw.

Isocyanat-Anteil ist deutlich höher als beim PUR-Schaum, was größere thermische Stabilität bewirkt. Der Gehalt an additiven Flammschutzmitteln (TCPP allein, TCPP und/oder halogenfreie P-Ester wie Triethylphosphat, TEP) ist geringer als beim PUR-Schaum und liegt in der Größenordnung von 4 Prozent. *Welche* halogenfreien P-Ester im einzelnen eingesetzt werden (TEP und/oder andere) hängt nicht nur von formulierungstechnischen und Kostengründen, sondern auch von herstellungstechnischen Problemen der Schaumproduktion (u.a. Weichmacherwirkung der einzelnen Produkte; Viskositätseinstellung) ab und wird als vertraulich behandelt.

Je nach Flammschutzmitteltyp (halogeniert/nicht halogeniert) bewegt sich der Halogengehalt des Schaumstoffs zwischen 0 und 1,5 Prozent.

Bandschaum – Trend und Zusammenfassung

Die Systemhäuser stehen der in Deutschland fortgeschrittenen Umstellung auf PIR-Schaum und dem Trend zu halogenfreie Formulierungen bei den Selbstformulierern skeptischer gegenüber, ohne die Möglichkeit grundsätzlich zu bestreiten. Dies dürfte mit ihrem starken Engagement bei Sandwich-Elementen (ferner auch Ortschaum) sowie ihrer starken Exportorientierung zusammenhängen. Als Hauptargument wird vorgebracht, dass nur grosse Unternehmen die PIR-Schaum-Herstellung beherrschen. Anzumerken bleibt, dass das Label "halogenfrei" von keinem der Bandschaumhersteller als Vermarktungsargument öffentlich benutzt wird, was mit der Verbandssolidarität und dem unterschiedlichen technischen Entwicklungsstand der einzelnen Unternehmen begründet wird.

Wir schätzen nach Umfrage bei Selbstformulierern, dass etwa 25 Prozent der flammhemmend ausgerüsteten Plattenware heute bereits "halogenfrei" geliefert wird. Bei weiteren 25-30 Prozent liegt der Halogengehalt in der Größenordnung von einem bis anderthalb Gewichtsprozent. Bei der restlichen Ware beträgt er bis zu 5 Prozent.

4.3. Sandwich-Elemente

4.3.1 Herstellung, Anwendung

Sandwich-Elemente mit Polyurethan-Hartschaum-Kern für Dach und Wand (vgl. Übers. II/9) gibt es seit Mitte der sechziger Jahre. Sie haben im Unterschied zur PUR-Plattenware eine starre Deckschicht aus meist 50 - 60 mm lackiertem oder beschichtetem Stahl-Blech oder Aluminium (glatt oder profiliert) und werden im Industriehallenbau, für Fabrikaußenwände, Dachkonstruktionen, Kühlhäuser etc. eingesetzt, bei denen Wärmedämmung erwünscht ist (IFBS 1999). Ca. 20 bis 30 Prozent aller Industriehallen in Europa und 90 Prozent aller Kühlhallen sind mit PUR-Sandwich-Elemente errichtet worden.

Bei Sandwich-Elementen spielt anders als bei PUR-Plattenware die lastabtragende Funktion des PUR-Kernes, also seine mechanische Eigenschaft, eine wichtige Rolle. Die Statik der Elemente hängt u.a. von der Haftung von PUR-Kern und Deckschicht ab. Das PUR verklebt wie bei den flexiblen Deckschichten auch bei Blechbeschichtung ohne besonderen Kleber. Damit es unter Belastung nicht vom Metall abreißt, ist eine glatte, gut haftende Oberfläche notwendig.

In der Bundesrepublik befanden sich Anfang 2000 10 Anlagen zur Herstellung von Sandwich-Elementen in Betrieb. Zwei weitere Anlagen sollen Ende 2000 bzw. ab 2001 die Produktion aufnehmen.

Die aus der Stahlbranche kommenden Hersteller sind: Romakowski GmbH u. Co., 86647 Buttenwiesen; Hoesch Siegerlandwerke GmbH, 57078 Siegen; Thyssen Bausysteme GmbH, 46535 Dinslaken; Haironville Deutschland GmbH, 81375 München; Fischer Profil GmbH, 57250 Netphen; DLW-Metecno GmbH, 74379 Ingersheim, und die Salzgitter AG, 38239 Salzgitter. Alle Hersteller sind auf Sandwichplatten spezialisiert, stellen also sonst keine Schaumprodukte her. Sie sind generell Systemkunden.

Gegenwärtig werden in Deutschland etwa 14 Mio m^2 PUR-gefüllte Sandwich-Elemente abgesetzt[13]. Im Unterschied zu Block- und Bandschaum ist der Markt für Sandwich-Elemente nicht regional begrenzt. Der Import/Export wird auf maximal 25-30 Prozent des Gesamtvolumens (3-4 Mio m^2) geschätzt. Export und Import gelten als ausgeglichen. Lieferländer sind Frankreich, (Haironville S.A., F-Haironville, mit Produktionsstätte in Deutschland; PAB-Est, F-Strasbourg), Niederlande (SAB [British Steel/Hogoovens]), Irland bzw. Tschechien (Kingspan Building Products Ltd., Cavan). Die Importeure sind, soweit ersichtlich, ebenfalls Systemkunden bei den vier in Europa dominierenden Systemhäusern.

Übersicht II/9: PUR für Sandwich-Elemente - zusammenfassende Übersicht

Schaumtyp	Baustoffklasse	Rohdichte kg/m^3	Menge/t	Volumen/m^3
PUR	B2[1]	45	34.000	750.000

[1] Einstufung des Elements: Baustoffklasse B1.

Von der Gesamtmenge an flammhemmend ausgerüstetem PUR-Hartschaum für Block-, Platten- und Sandwich-Ware entfallen mit 34.000 Tonnen mindestens 55 Prozent auf die Sandwich-Elemente.

4.3.2 Brandschutzanforderungen und Baustoffklassifizierung bei Sandwich-Elementen

Sandwich-Elemente mit PUR-Kern erreichen bei der Baustoffklassenprüfung nach DIN 4102 (Prüfung des Verbundsystems, nicht der einzelnen Komponenten; für B1: Brandschacht) mit einem B2-Schaum i.d.R. die geforderte Baustoffklasse B1. Der Schaumstoff-Kern wird für den Absatz in Deutschland deshalb allgemein B2 ausgerüstet. Nach Angaben eines ausländischen Lieferanten werden nur für den deutschen Markt Sandwich-Platten mit B2-PUR hergestellt, in anderen EU-Ländern reicht B3-Qualität (Kingspan 2000).

Das Brandverhalten der Sandwich-Elemente wird in starkem Maße durch die Deckschicht und ihre feste Verbindung mit dem Dämmstoffkern bestimmt. Gegenüber PUR-Elementen mit flexibler Deckschicht (Plattenware) erreichen die Elemente mit starren Deckschichten bei gleichem Schaumkern eine günstigere Einstufung (vgl.

[13] Der Industrieverband zur Förderung des Bauens mit Stahlblech e.V. nennt eine Gesamtzahl von 40 Mio m^2 (IFBS 2000). Darunter fallen neben PUR-gefüllten Sandwich-Elemente jedoch auch andere Konstruktionen wie Wandelemente in sog. 2-schaliger Bauweise, Trapezbleche etc., die keinen Polyurethan-Kern enthalten.

Oertel 1993, S. 301 ff.). So ist es bei Sandwich-Elementen nach Herstellerauskunft auch theoretisch möglich, mit B3-Schaum eine B1-Einstufung zu erreichen, wenn die Beschichtung entsprechend gut ist und "Kamineffekte" im Produkt ausgeschlossen werden können. Die DIN 4102 erlaubt dies jedoch nicht.

Sandwichelemente mit PUR-Kern brennen unter sehr starker Entwicklung von schwarzem Rauch (Jagfeld 1988).

Wo spezielle Brandschutzanforderungen gegeben sind, wie bei (Hoch-)Regallagern mit feuergefährdeter Ware, bei Brandschutz-Trennwänden (Feuerwiderstandsklassen W 90, F 30 - F120) oder bei mehrgeschossigen Hallen entspr. Landesbauordnungen u.ä.m., können Sandwich-Elemente mit Mineralfaser-Kern eingesetzt werden (Hoesch 1999). Sie sind allerdings wegen der geringen Dämmwirkung von Mineralfasern gegenüber PUR dicker und schwerer (Mineralwolle-Dichte 120 kg/m^3; dickeres Stahlblech) und insofern für die Montage unhandlicher. Die Mineralfaserelemente und die Stahl-Deckschalen werden verklebt (PUR-Kleber). Die aufgetragene Kleber-Menge (150-300 g/m^2) entspricht ca. 2 Prozent des Gewichts an Dämmmaterial (vgl. Friedl 1997). Wegen des erhöhten Gehalts an organischem Material (2-3 Gew.-Prozent Bindemittel, 2 Gew.-Prozent PUR-Kleber) erreichen die Mineralwolle-Sandwichelemente nicht die A-Einstufung nach DIN 4102.

Der Markt für Sandwich-Elemente mit Mineralwolle-Kern ist in Anbetracht des höheren Preises (ca. 30 Prozent teurer) eng begrenzt (5 Prozent des Gesamtmarkts).

4.3.3 Schaumtyp, Formulierung

Die Fertigung des Schaums für Sandwich-Elemente erfolgt grundsätzlich nach dem gleichen Verfahren wie bei kontinuierlicher Platten-Ware.

Bis Anfang der 80er Jahre wurden Sandwich-Platten mir klassischem PUR ausgeschäumt. 1982/83 kam der erste PIR-Schaum für Sandwich-Elemente auf, der mit FCKW R 11 getrieben wurde, gut zu verarbeiten und haftungsfest war (Index ca. 240). Mit der Treibmittel-Umstellung von FCKW auf HFCKW bzw. Pentan/CO_2 musste wieder generell auf PUR-Schaum (Index max. 135) zurückgegriffen werden, weil der für die CO_2-Reaktion erforderliche Wassergehalt für die Herstellung von einwandfreiem, haftungsfestem PIR-Schaum zu groß war und die PIR-Grundverschäumung nachteilig beeinflusste. PIR-Systeme für HFCKW-Treibmittel wurden faktisch nicht entwickelt, da HFCKW als Übergangstreibmittel betrachtet wurden.

Gegenwärtig wird in der Bundesrepublik für Sandwich-Elemente PUR-Schaum eingesetzt (Rohdichte 40-50 kg/m^3), der mit Pentan und CO_2 (R 134a als Stützgas) getrieben wird. Die Relation von physikalischem und chemischem Treibmittel, die früher bei 2/3 zu 1/3 lag, beträgt heute etwa 1 zu 1. Bei dem entsprechend hohen Wasseranteil gilt es als schwierig, haftungsfesten PIR-Schaum mit der notwendig glatten Oberflächenstruktur zu erzeugen. In der Branche geht man jedoch davon aus, dass nach der FCKW-Umstellung inzwischen ein "stabiler Zustand" erreicht ist, der die Umstellung des Hartschaumkerns von PUR auf PIR erlaubt. Es wird angenommen, dass in etwa einem Jahr (2001) B2-PIR-Schaum mit einem Index von 200-250 und gleichem Raumgewicht (40-50 kg/m^3) für Sandwich-Elemente verfügbar sein wird. Ein ausländischer Lieferant hat nach eigenen Angaben Sandwich-Elemente mit

HFCKW-getriebenem PIR-Schaum im Angebot und will auf Pentan/Wasser-getriebenen Schaum umsteigen (Kingspan 2000). Anwender erwarten, dass PIR-Schaum für B1-klassifizierte Sandwichelemente in Zukunft keine Flammschutzmittel-Ausrüstung mehr benötigt. Diese Erwartung wird von den Systemhäusern nicht geteilt.

Die Verarbeiter gehen weiterhin von Kostenersparnis beim PIR-Schaum aus, der in der Verarbeitung zwar energieaufwendiger (höhere Anlagentemperatur), aber wegen des erwarteten Verzichts auf Flammschutzmittel insgesamt kostengünstiger sein soll. Die Umstellung auf PIR-Schaum erfordert jedoch Investionsaufwendungen für Veränderungen an den Verschäumanlagen (Mischköpfe, Düsen). Ob sich dies in der Branche generell durchsetzt, hängt auch vom Treibmitteleinsatz ab. Einige Hersteller setzen auf H-FKW 134a/CO_2 als Treibmittel. Bei dem dann notwendigen Wasseranteil wird die Umstellung auf PIR-Schaum skeptisch beurteilt.

4.3.4 Flammhemmende Ausrüstung

Alle Produzenten von Sandwich-Elementen sind Systemkunden bei den vier grossen Systemhäusern.

Übersicht II/10: PUR-Sandwich-Elemente - Flammhemmung ("Rahmenrezeptur")

Komponente	**Standard-Formulierung PUR-Schaum**	**Formulierung PIR-Schaum**
Markt-Anteil an Sandwich-Elementen	100 %	in Entwicklung
Polyol	75 - 80 Teile Polyether-Polyol 20 - 25 Teile bromiertes Polyol	70 Teile Polyester-Polyol 20 Teile Polyether-Polyol
Additive	4 - 5 Teile (Zellstabilisatoren, Aktivatoren, Gerüstbildner)	4 - 5 Teile (Zellstabilisatoren, Aktivatoren, Gerüstbildner)
Isocyanat	100 - 150 Teile	170 Teile
Flammschutzmittel (additiv)	10 - 15 Teile TCPP	6 Teile TCPP (ev. auch TEP)
Wasser	1 Teil	1 Teil
Treibmittel[1]	ca. 10 Teile HFCKW bzw. HFKW oder 6 Teile Pentan/CO_2	6 Teile Pentan/CO_2
Teile insges.	ca. 266 Teile	ca. 287 Teile
FSM-Anteil in %	ca. 13	ca. 2
Halogengehalt in %	ca. 5 - 7[2]	ca. 0,7

[1] Moderne Verfahren arbeiten mit Pentan; sonst werden teilhalogenierte Treibmittel (HFCKW 141b; HFKW 134a) eingesetzt. Wasser als Treibmittel wird wegen Schaumversprödung sehr skeptisch beurteilt. [2] Je nach Treibmitteltyp und Flammschutzmittel-Gehalt

Die flammhemmende Ausrüstung des PUR-Schaumkerns für B1-Produkte (deutscher Markt) wird gegenwärtig durch die Systemhäuser nach "klassischer" PUR-Formulierung gewährleistet: Kombination verschiedener Polyolmischungen einschl. bromierter Polyole (hauptsächlich Ixol-Typen) in Verbindung mit halogenierten organischen P-Estern. Der Flammschutzmittel-Anteil liegt bei ca. 13 Prozent, der Halogengehalt zwischen 5 und 7 Prozent.

Als eine realistische Formulierung (Rahmenrezeptur) für einen pentangetriebenen PIR-Schaum für Sandwich-Elemente (Index ca. 250) nennt ein Systemhaus die in der Übersicht II/10 wiedergegebene PIR-Formulierung. Sie geht von einem hohen

Polyester-Anteil beim Polyol aus, wobei die Polyether-Komponenten für die Deckschicht-Haftung von Bedeutung ist. Die halogenierte Polyol-Komponente entfällt, der Isocyanat-Anteil ist erhöht. Während der Flammschutzmittelanteil der traditionellen PUR-Formulierung für Sandwich-Elemente bei über 10 Prozent liegt (Halogengehalt je nach Treibmittel-Typ und Flammschutzmittelgehalt variierend zwischen 5 und 7 Prozent), liegt er bei der PIR-Formulierung bei etwa 2 Prozent (Halogengehalt < 1 Prozent).

Anwender (Verschäumer) gehen davon aus, dass beim Umstieg von PUR auf PIR für Sandwich-Elemente möglicherweise nicht nur partiell, sondern generell auf Flammschutzmittel verzichtet werden könne, was den Verzicht auf halogenierte P-Ester einschließt. Diese Möglichkeit wird dabei mit der starken Abhängigkeit der Baustoffklasseneinstufung von der Deckschicht begründet.

Die Systemlieferanten halten zumindest mittelfristig den Verzicht auf halogenierte Flammschutzmittel oder auf Flammschutzmittel überhaupt kaum für möglich. Dabei wird auch damit argumentiert, dass TCPP neben seiner flammhemmenden Funktion noch andere Wirkungen für die PIR-Qualität (z.B. Viskositätserniedrigung) hat, die anders schwer zu gewährleisten seien. Ausserdem wird darauf hingewiesen, dass TCPP kostengünstig ist.

4.4 Ortschaum (Dachspritz-, Spritz- und Gießschaum)

4.4.1 Herstellung, Anwendung

Block- und Bandschaum werden als industriell vorgefertigtes Bauprodukt (Halbzeug) unter kontrollierbaren Standardbedingungen in der Fabrik hergestellt. Demgegenüber wird der Ortschaum auf der Baustelle ("vor Ort") maschinell aufgeschäumt und aufgetragen (vgl. Güteschutzgemeinschaft 1995; Uhlig 1998). Die Schaum-Formulierung und die Maschineneinrichtung (z.B. beheizbare Schlauchleitungen) müssen dabei den Baustellenbedingungen (Witterung, Temperatur) Rechnung tragen, wenn das gewünschte Fließ- und Schäumverhalten und die langfristig zu gewährleistende Schaumqualität eingehalten werden sollen.

Beim Ortschaum handelt sich um

- PUR-Dachspritzschaum für Umkehrdächer, der zum Abdichten und zur Wärmedämmung von Bedachungen außen aufgetragen wird; Rohdichte ca. 60 kg/m^3.
- PUR-Spritzschaum, der beim Innenausbau zur Wärmedämmung auf Decken, Wänden usw. aufgesprüht wird. Einen Schwerpunkt stellte z.B. die wärmedämmende Isolierung von landwirtschaftlichen Lagerhallen (Kartoffelläger) und Stallungen (z.B. Kälbermastanlagen, Geflügelhallen) dar; Rohdichte ca. 40 kg/m^3.
- PUR-Gießschaum zur Wärmedämmung von betriebstechnischen Anlagen (Behälter- und Rohrisolierungen im Kraftwerksbau, bei der Isolierung von Gärkammern für Brauereiausrüstung usw.), insbesondere durch Verschäumung hinter Blech; Rohdichte ca. 50 kg/m^3. (Die Umschäumung von Fernwärmerohren – der Schaum ist flammschutzmittelfrei, bis auf Wärmebrücken – gehört nicht hierher und stellt einen eigenen, bedeutend größeren Markt für fabrikmäßige Ausrüstung dar.)

Ortschaum wird als "A+B-Komponente" von Systemhäusern geliefert und von Systemkunden, meist mittelständischen Unternehmen, aufgebracht.

Bedeutende Hersteller von *PUR-Dachspritzschaum* sind:
- Elastogran GmbH, 49448 Lemförde
- Lackfa Isolierstoff GmbH + Co, 25462 Rellingen
- F. Willich Dämmstoffe + Isoliersysteme GmbH & Co, 44379 Dortmund
- Resina Chemie B.V., NL 9607 PS Foxhol

Hersteller von *PUR-Spritzschaum* sind:
- Elastogran GmbH, 49448 Lemförde
- Nestaan Holland b.v., NL 4691 RZ Tholen
- Resina Chemie B.V., NL 9607 PS Foxhol
- PCC Polymer Chemical Company b.v., NL 5280 AG Boxtel

Diese Unternehmen liefern auch Gießschäume.

Übersicht II/11: PUR-Ortschaum - zusammenfassende Übersicht

Schaumtyp	Baustoffklasse	Rohdichte kg/m³	Menge/t	Volumen/m³
Dachspritzschaum	B2	60	800 - 1.000	15.000
Spritzschaum	B2	40	800 - 1.000	22.500
Gießschaum	90% B3,10% B2	50	1.000	20.000
Ortschaum insges.	65% B2, 35% B3	50	2.600 - 3.000	57.500

Der Gesamtabsatz von Ortschaum in Deutschland übersteigt 2.500-3.000 t/anno nicht (vgl. Übersicht II/11). Gießschaum wird auf rd. 1.000 Tonnen geschätzt, während der eher rückläufige Absatz von Spritz- und Dachspritzschaum jeweils unter 1.000 Jahrestonnen liegt. Etwa 65 Prozent vom Ortschaum werden als B2-, 35 Prozent als B3-Schaum verkauft.

4.4.2 Schaumtyp, Formulierung

Bei Ortschaum handelt es sich grundsätzlich um PUR-Schaum (Index 110). Für die Verarbeiter ist die Temperatur auf der Baustelle ein kritischer Faktor. Wegen der Temperaturempfindlichkeit des Schäumverfahrens gilt PIR-Schaum nicht als denkbare Option. Beim Gießschaum ist außerdem gute Fließfähigkeit des Schaums, der Gehäuse und Rohre einhüllen soll, zu gewährleisten.

Spritz- und Dachspritzschaum wird gegenwärtig mit HFCKW 141b (und Wasserzusatz) als Element der A-Komponente getrieben. Die Verarbeiter setzen in Deutschland beim Gießschaum nur wassergeschäumte Systeme ein, für den Export gibt es hier aber auch mit 141b-formulierte Ware. Da bei Ortschaum Pentan als Treibmittel aus Sicherheitsgründen (Explosion, Brand) nicht einsetzbar ist, wird als Ersatz für das bald nicht mehr zur Verfügung stehende HFCKW 141b ein Treibmittel auf HFKW-Basis (HFKW 365 mfc) entwickelt.

Im Baubereich eingesetzter Ortschaum fällt wie die anderen PUR-Dämmschäume unter die entsprechenden brandschutztechnischen Auflagen (vgl. Güteschutzgemeinschaft 1998). Der Nachweis der Baustoffklasse B2 kann bei Ortschaum ggfs. auch im eingebauten Zustand erbracht werden (Elementprüfverfahren). Dies gilt z.B.

für Gießschaum, wenn er hohlraumfüllend hinter einer geschlossenen Deckschicht aus mindestens 0,5 mm Blech im Gießverfahren hergestellt wird (vgl. Güteschutzgemeinschaft 1999).

Spritz- und Dachspritzschaum wird generell B2-ausgerüstet. Im Fall von Gießschaum reicht jedoch i.d.R. eine B3-Ausrüstung, da beim Elementprüfverfahren der Verbund auch mit B3-Hinterschäumung in die Baustoffklasse B2, mit B2-Hinterschäumung in die Baustoffklasse B1 eingestuft werden kann. Nur etwa 10 Prozent vom Gießschaum brauchen eine zur B2-Einstufung des Schaums führende Flammschutzausrüstung.

4.4.3 Flammhemmende Ausrüstung

PUR-Ortschaum wird grundsätzlich "klassisch" formuliert und flammhemmend ausgerüstet. Die Polyol-Mischung (Basis: Polyetherpolyole) variiert je nach Anforderung. Es werden zur Flammhemmung als reaktive Komponente bromierte Polyetherpolyole, bei Dachspritz- und Spritzschäumen, die schnell ausreagieren und vernetzen sollen, um nicht abzulaufen, auch stickstoffhaltige Polyole (z.B. Fox-O-Pol N 470, N 650 von Resina Chemie B.V.) eingesetzt, die die Startreaktion katalysieren und dazu beitragen, den Anteil an Aminkatalysatoren in der Formulierung gering zuhalten. Neben den reaktiven enthalten die Formulierungen additive Flammschutzmittel, in erster Linie TCPP, wobei es beim Ortschaum besonders auf Lagerstabilität des FSM ankommt. Weiter ist TEP ein denkbares FSM für Ortschaum; TCEP und DMMP scheiden demgegenüber wegen zu geringer Lagerstabilität auch aus technischen Gründen aus.

Bei Gießschaum (B2) werden stickstoffhaltige Polyole nicht oder nur in geringem Maße eingesetzt; als additives FSM findet TCPP Verwendung. Bei B3-Gießschaum kann auf halogenierte Polyole ganz verzichtet werden; die auch hier eingestellte Flammhemmung wird mit einer vergleichsweise geringen additiven Komponente (ca. vier Prozent TCPP oder TEP) bewirkt.

Wir verzichten bei diesem kleintonnagigen Schaum auf eine genauere Darlegung der Rahmenrezepturen. Der Flammschutzmittelgehalt liegt bei B2-Schäumen bei ca. 13 Prozent, der Halogengehalt bei HFCKW-getriebenem Schaum bei ca. 7 Prozent, bei wassergetriebenem Schaum niedriger.

Bei mit halogenierten Flammschutzmitteln ausgerüstetem Dachspritzschaum wird auf die Möglichkeit des Eindringens von Wasser und die Bildung von Halogenionen mit der Folge von Korrosionserscheinungen hingewiesen. "Weil Eindringen von Wasser nicht sicher verhindert werden kann, sind die Oberflächen gegen Korrosion zu schützen." (Oertel 1993, S. 309)

4.5 Montageschaum

4.5.1 Herstellung, Anwendung

Unter dem traditionellen Begriff "Montageschaum" wird überwiegend geschlossenzelliger Polyurethanschaum verstanden, der aus Druckbehältern vor Ort ausgetragen wird. Dieser Dosenschaum zum Verkleben, Verfugen, Verfüllen und Isolieren wird zu etwa 80 Prozent für Fugenabdichtung, (insbesondere Fensterrahmenschlußfuge, Dämmung von Rolladenkästen und Reparatur von Fassendenelementen), zu rd. 10 Prozent für Türzargenbefestigung und zu etwa 10 Prozent für die Abdichtung von Rohrdurchführungen u.ä. verwendet.

Die seit 1974 verfügbaren Dosenschäume werden in der Bundesrepublik als Baustoff betrachtet und dementsprechend mindestens als "normalentflammbar" (B2) nach DIN 4102 ausgerüstet.[14] Demgegenüber wird im europäischen Ausland i.d.R. nur B3-Schaum verlangt. In Österreich und der Schweiz wird z.T. auch B2-Ware verkauft.

Rd. 90 Prozent der Dosenschäume sind Ein-Komponenten-Schäume. Bei diesen 1-K-Dosenschäumen wird ein Prepolymer aus Polyisocyanat und Polyolkomponenten incl. Additive zusammen mit dem Treibmittel (Aerolsol) in eine Druckdose abgefüllt. Das Verhältnis von Prepolymer zu Treibmittel liegt bei 80:20 bis 85:15.

Anders als bei sonstigen Dämmschäumen wirkt das Treibmittel beim Montageschaum primär zum Austreiben der Schaumprodukte aus der mit einem Sprühventil versehenen Dose, dann aber auch als Blähgas. Der Schaum härtet vor Ort mit der Luftfeuchte aus. Ca. ein Viertel des Treibmittels verbleibt zuerst im Schaum, diffundiert aber relativ rasch aus, zumal der Schaum keine diffusionsmindernde Deckschicht hat, wie dies bei Dämmschäumen üblich ist. Die Hauptforderungen an Montageschaum sind Haftfestigkeit und Dimensionsstabilität, daneben ist die Dämm- und Isolierfunktion von Bedeutung. Die Wärmeleitfähigkeit der Montageschäume liegt bei 0,035-0,04 W/mK.

Neben dem ein- gibt es auch zweikomponentigen (2 K-)Dosenschaum, der jedoch grundsätzlich nach dem gleichen Prinzip funktioniert. 2-K-Schäume werden bevorzugt für die Befestigung von Türzargen verwendet. 5 Prozent des Gesamtmarktes entfallen auf CO_2-getriebene Kartuschenschäume.

Die Rohdichte der Montageschäume liegt im Schnitt bei 27 kg/m^3 (Pistolenschäume 15-20, Standard-Montageschaum 25-30, 2-K-Aerosolschaum 35-40, Kartuschenschaum ca. 50 kg/m^3.)

Deutschland ist mit rd. 25 Prozent der weltgrößte Markt für PUR-Dosenschaum. Als Ursache gelten Besonderheiten beim Wohnungsbau, speziell beim Fenstereinbau. 1998 wurden ca. 26 Mio. PUR-Druckdosen mit einem Durchschnittsvolumen von 600 ml und einem Durchschnittsgewicht von 660 g abgesetzt, was einer Gesamtmenge von 17.200 Tonnen PUR-Schaum entspricht. Der jährliche Verbrauchszuwachs wird auf 2 Mio Dosen oder 1.300 Tonnen PUR-Montageschaum geschätzt.

---

[14] Ein geringer Teil der in Deutschland abgesetzten Ware wird als B1 etikettiert (2-3 Prozent). PU-Montageschaum besteht jedoch den B1-Test nach DIN 4102 nicht, wenn er als Platte geprüft wird. Die B1-Auszeichnung bezieht sich auf die Bauteilprüfung einer PU-ausgeschäumten, max. 30 mm breiten Fuge.

Übersicht II/12: Gesamtmarkt PUR-Montageschaum Deutschland 1998	
26 Mio Dosen à 660 g[1]	17.200 Tonnen
Aerolsolgetriebene Schäume	95 %
- davon 1-K	80 %
- davon 2-K	15 %
Kartuschenschäume (CO_2-getrieben)	5 %

[1] Durchschnittliches Gewicht/Dose

Anders als bei den sonstigen PUR-Dämmschäumen werden Dosenschäume europaweit gehandelt. In Deutschland dominiert Importware (vgl. Übersicht II/13). Weniger als ein Viertel der im Inland abgesetzten Dosen wurden auch im Inland abgefüllt.

Übersicht II/13: Inlandsproduktion und Import-Export von PUR-Montageschaum 1998		
Produktions-/Verbrauchsort	**Menge/Mio Dosen**	**Baustoffklasse**
In Deutschland abgefüllt	16	45 % B2, 55 % B3
- davon Inlandsabsatz	6	B2
- davon Exportware	10	90% B3, 10 % B2
Import	20	B2
Gesamtverbrauch in D	26	B2

Geschätzte 40 Prozent des PUR-Montageschaums werden von Heimwerkern verarbeitet, die die Druckdosen hauptsächlich über Baumärkte kaufen. Die Preise für Dosenschaum bewegen sich zwischen 15-20 DM für Heimwerker und 10 DM für Profis, die beim Großhandel einkaufen, oder 8,- DM z.B. für Fensterhersteller mit bedeutend höherer Direkt-Abnahme beim Abfüller.

Übersicht II/14: PUR-Montageschaum - Gesamtverbrauch in Deutschland 1998				
Schaumtyp	**Rohdichte kg/m³**	**Menge/t**	**Volumen/m³**	**Baustoffklasse**
PUR	27	17.200	637.000	B2

Es gibt in West-Europa nach Branchenauskunft 16 Hersteller bzw. Abfüller von PUR-Dosenschaum. Sie vermarkten i.d.R. ihre Produkte nicht selbst, sondern verkaufen an den Handel, der die Dosen unter eigenen Markennamen absetzt.

Der deutsche Markt wurde 1998/99 von fünf Unternehmen maßgeblich beliefert: Rathor AG, CH-9050 Appenzell; Soudal NV, B-2300 Turnhout; Cocon Arkel B.V., NL-4240 Arkel; HAGO Dr. Schirm Chemotechnik GmbH & Co KG, 81243 München und 86899 Landsberg/L.; Czewo Full Filling Service GmbH (Henkel-Gruppe), 06905 Bad Schmiedeberg und 93073 Neutraubling.

Die Dosenabfüller sind mehrheitlich Systemkunden, jedoch besteht nach Branchenauskunft rd. die Hälfte der abgesetzten Ware aus selbstformulierten Produkten. Die Selbstformulierer beziehen die Rohprodukte zumeist von den grosschemischen Polyol- und Isocyanat-Herstellern. Jedoch gibt es auch Eigenentwicklungen (z.B. fettchemische Polyole der Henkel KgaA). Additive, Treibmittel, Flammschutzmittel werden zugekauft.

4.5.2 Schaumtyp, Formulierung

Montageschaum ist durchgängig *PUR-Schaum*. Besonderheiten der Schaumformulierung ergeben sich beim Dosenschaum daraus, dass ein Prepolymer hergestellt werden muss, das aus der Dose ausgetrieben werden kann und anschließend komplett aushärtet. Normalerweise werden Montageschäume mit Polyether-Polyolen und einem hohen Isocyanat-Überschuss formuliert. Die *Polyolkomponente* besteht, wie bei "klassischer" PUR-Formulierung üblich, aus einer Mischung aus Polyether-Polyolen und bromierten Polyolen. Das überschüssige *Isocyanat* trimerisiert nicht, so dass keine PIR-Struktur entsteht. Im Prepolymer sind ca. 25 Prozent freies MDI enthalten, das beim Austreiben mit der Umgebungsfeuchte reagiert. Beim ausgehärteten Montageschaum handelt es sich um einen PUR-Polyharnstoff-Schaum. Das Verhältnis von Polyol-Komponente (incl. Additive und Flammschutzmittel) zu Isocyanat-Komponente liegt beim Montageschaum bei 100:125.

Montageschaum auf PIR-Basis (Isocyanurat-Harnstoff-Schaum), der mit Polyester-Polyol und vermindertem Flammschutzmittelgehalt (ohne halogenierte Polyol-Komponenten) formuliert wird, wird von zwei Unternehmen (Rathor, Henkel) entwickelt bzw. angeboten (s.u.). Zuerst auftretende technische Probleme bei der Verwendung von Polyesterpolyolen im Prepolymer (erhöhte Viskosität; erschwertes Austreiben des Schaums) konnten bewältigt werden, so dass sich heute entsprechende Produkte im Angebot befinden (z.B. Henkel Pattex Montage Klebeschaum).

Neben den generell üblichen Polyetherpolyolen können auch fettchemische Polyole (Soja-Basis) eingesetzt werden, die Ether- und Ester-Bindungen enthalten und hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität zwischen Polyethern und Polyestern liegen. Entsprechende marktverfügbare Produkte ergeben mit halogeniertem P-Estern, aber ohne Zusatz bromierter Polyole, einen B2-Schaum.

An die Stelle der FCKW bzw. HFCKW sind als *Treibmittel* Gemische brennbarer Gase (Propan, Butan, Dimethylether) mit HFKW 152a bzw. HFKW 134a im Verhältnis 50:50 Prozent getreten. Da das teilweise brennbare Treibmittel zumindest zeitweilig in den Schaumzellen verbleibt, muss es bei der Flammschutzmitteleinstellung berücksichtigt werden. Ein Hersteller setzt zu 95 Prozent HFKW 152a als Treibgas ein.

4.5.3 Flammhemmende Ausrüstung

Die flammhemmende Ausrüstung von PUR-Montageschaum erfolgt i.d.R. durch Zusatz von bromierten Polyolen in Verbindung mit additiven halogenierten P-Estern (vgl. Übersicht II/15, Standard-Formulierung). Neuformulierungen mit Polyesterpolyolen, die sich auf dem Markt bzw. in Entwicklung befinden, können halogenfrei flammhemmend ausgerüstet werden. Hier sind verschiedene Wege möglich.

Übersicht II/15: PUR-Montageschaum - Flammhemmung ("Rahmenrezeptur")			
Komponente	**Standard-Formulierung**	**Neuentwicklungen A**	**Neuentwicklung B**
Polyole	30 - 50 Teile Polyether-Polyol 15 - 25 Teile halogen. Polyol	30 Teile Polyester-Polyol	70 Teile Polyester-Polyol (aromatenreich)
Additive	2 - 4 Teile Additive (Zellregler, Stabilisatoren, Aktivatoren)	2 - 4 Teile Additive (Zellregler, Stabilisatoren, Aktivatoren)	2 - 4 Teile Additive (Zellregler, Stabilisatoren, Aktivatoren)
Flammschutzmittel	30 - 40 Teile TCPP	20 - 25 Teile DPK	25 - 35 Teile DPK, DEEP
Isocyanat	125 Teile MDI	175 - 200 Teile MDI	125 Teile MDI
Treibmittel	50 Teile	50 Teile	50 Teile
Teile insges.	ca. 285 Teile	ca. 300 Teile	ca. 278 Teile
FSM-Anteil in %	20 - 25	8	11
Halogengehalt in %	ca. 8	-	-

Standard-Formulierung

Bei der *Standard-Formulierung* macht die Polyolmischung (1-3 Polyole) rd. 20-22 Prozent vom Doseninhalt aus, die Additive etwa 2 Prozent, der Isocyanat-Anteil liegt bei 42 Prozent, der Anteil additiver Flammschutzmittel bei 16-18 Prozent und der des Treibmittels bei durchschnittlich 18 Prozent.

Bei den Polyolen beträgt das Verhältnis von Polyethern zu bromierten Polyethern in der Standard-Formulierung etwa 5:1. Auch hier werden bromierte Polyether (Ixol-Reihe von Solvay u.a.) als reaktive Flammschutzmittelkomponenten eingesetzt, weil der Zusatz additiver halogenierter Phosphat-Estern (TCPP) wegen ihrer weichmachenden Wirkung nur begrenzt möglich ist ("der Schaum läuft weg") und weil beim gegenwärtigen Stand der Technik die B2-Einstufung von PUR-Montageschaum sonst nicht erreicht wird.

Der durchschnittliche Flammschutzgehalt von *B2-Montageschaum* liegt je nach Flammschutzmitteleinsatz bei etwa 20 (ca. 4 Prozent bromiertes Polyol, 16 Prozent TCPP) bis 25 Gew.-Prozent (ohne bromierte Komponente). Bei *B3-Schaum* (Exportware) reicht die Hälfte an Flammschutzmittelgehalt, wobei auf die teure Flammschutzmittel-Komponente (bromierte Polyole) ganz verzichtet wird. Es heisst, dass im europäischen Ausland in Ausnahmefällen auch B3-Schaum ohne Flammschutzmittel verwendet würde.

Früher im Montageschaum eingesetzte Flammschutzmittel wie TCEP, TBBA oder Pentabromdiphenyl-Ether werden heute nach Auskunft großer Hersteller nicht mehr verwendet, wobei TCEP bei Auslandsabfüllungen nicht auszuschließen ist.

Neuentwicklungen

Die in Übersicht II/15 aufgeführten *"Neuentwicklungen"* verzichten auf halogenierten Flammschutz (Umfrage Montageschaum). Sie enthalten weder bromierte Polyole noch halogenierte Phosphat-Ester.

Ein Dosenschaum-Hersteller hat Ende 1998 einen B2-Dosenschaum auf Polyesterpolyol-Basis entwickelt, dessen Flammschutz frei von halogenorganischen Verbindungen ist und aus nichtchlorierten Phosphatestern besteht (Rathor 1999; FOMO

AT2-B2). Dieser Montageschaum, der bisher nur in geringem Maße praktisch eingesetzt wird, ist für den Handel um 10-15 Prozent, für den Endverbraucher um 20-25 Prozent teurer (der Mehrpreis liegt bei 1,- bis 3,- DM/Dose).

Eine andere Entwicklung geht von einem deutlich höheren Isocyanat-Anteil an der Formulierung aus. Es handelt sich dabei um Spezial-Isocyanate mit einem Gehalt an flüchtigen Monomeren deutlich < 1 Prozent.[15] Mit solchen Isocyanaten lassen sich gute 1-K-Schäume mit hoher Thermostabilität (höherer Anteil aromatischer Ringe) und einem geringeren, halogenfreien Flammschutzmittelzusatz herstellen.

Der Ersatz halogenierter Flammschutzmittel erfolgt, ähnlich wie bei PUR-Dämmschäumen, auch hier durch eine *Veränderung der Gesamtformulierung*, also eine Polymermodifikation. Zu deren hervorstechenden Merkmalen gehören der Umstieg von Polyether- auf Polyesterpolyole, der Verzicht auf bromierte Polyole und halogenierte P-Ester und ggfs. die Veränderung der Isocyanat-Komponente, sowie eine generelle Reduzierung des Flammschutzmittelgehalts. Im Fall der gegenwärtig noch üblichen Standard-Formulierung liegt er bei (über) 20 Prozent, bei den in Übersicht II/15 genannten Neuentwicklungen A und B zwischen 9 und 11 Prozent, was einer Halbierung entspricht.

Als additive Flammschutzmittel ohne Halogen kommen bei den Neuentwicklungen alle marktgängigen halogenfreie P-Ester in Frage wie DPK (Diphenylkresylphosphat), DEEP (Dieethylethanphosphonat), TEP (Triethylphosphat) oder TPP (Triphenylphosphat). Hier können auch reaktive phosphor-haltige Flammschutzmittel (Phosphorpolyole) eingesetzt werden, z.B. vom Typ Exolit OP 550 (Phosphorsäure-ethylenglykol-polyester mit Hydroxylalkylester- und Alkylestergruppen; vgl. Clariant 1998, 1999).

Feste Flammschutzmittel (roter Phosphor, Ammoniumpolyphosphat, Melamin-Pulver, expandierbarer Graphit) sind prinzipiell einsetzbar. Feste Produkte finden in Kartuschenschaum Verwendung, d.h. in Produkten mit höherer Rohdichte, bisher aber noch nicht in Aerosolen, also bei den Massenprodukten. Bei Aerosolen wird mit ihnen experimentiert. Dabei gibt es aus Sicht der Abfüller einerseits Probleme mit Ventilen und andererseits wegen der Sedimentation der Festkörper ("hartes Absetzen") Lagerstabilitätsprobleme. Der Zusatz von sedimentationsverhütenden Additiven macht den Schaum viskoser, erschwert also das Austreiben des Schaums.

Als wichtigstes Hindernis bei der Umstellung der Schaumformulierungen sehen die Dosenschaumhersteller die Kostenfrage. Sie beklagen, dass "der Markt" aus Kostengründen nur wenig Gestaltungsspielraum für die Schaumformulierung biete.

[15] Normalerweise liegt der Monomeren-Gehalt im MDI bei 50 Prozent. Zu berücksichtigen bleibt, dass technische MDI-Typen stets einen geringen Anteil Chlor (0,3-0,5 Prozent) enthalten. Die Formulierungen sind also nicht in strengem Sinne halogenfrei.

5. Flammschutzmittel-Angebot und -Einsatz bei PUR-Dämmschäumen

Dieser Abschnitt enthält eine Übersicht zu den angebotenen und zu den aktuell (1999/2000) für PUR-Dämmschäume eingesetzten Flammschutzmitteln. Dazu kommen Informationen zur Einstufung mengenmäßig relevanter Flammschutzmittel für PUR-Dämmaschäume anhand von Sicherheitsdatenblättern (gemäß EG-Richtlinie) und zur Freisetzung von Flammschutzmitteln aus PUR-Dämmschäumen (Innenraumluft, Wasser).

5.1 Flammschutzmittel-Angebot für PUR-Dämmschäume

Übersicht II/16 enthält eine Auswahl von Flammschutzmitteln, die von den Flammschutzmittel-Herstellern für PUR-Hartschaum angeboten bzw. von Verarbeitern eingesetzt werden.[16] Die Flammschutzmittel werden nach Hauptgruppen unter Wirkstoffgesichtspunkten gegliedert.

Übersicht II/16: Flammschutzmittel für PUR-Hartschaum - Angebotspalette

Chemische Verbindung	Abkürz.	CAS	Handelsname	Hersteller
1. Halogenbasierte Flammschutzmittel				
Pentabromdiphenyl-Ether			Great Lakes DE-71	Great Lakes Chemical Europe
Pentabromdiphenyl-Ether Blend			Great Lakes DE-60F-Special	Great Lakes Chemical Europe
Tetrabromphthalat-Diol (TBPA-Polyester/-Polyether)		20566-35-2	Saytex RB-79	Albemarle Corporation
Tetrabromphthalat-Diol/Phosphatester-Blend			Saytex RB-7980	Albemarle Corporation
Tetrabromphthalat-Diol		77098-07-8	Great Lakes PHT4-Diol	Great Lakes Chemical Europe
Halogenierter Polyether		86675-46-9	IXOL M 125	Solvay
Halogenierter Polyether		70535-99-8	IXOL 251	Solvay
Bromiertes Polyetherpolyol			Fox-O-Pol VD 280 S	Resina Chemie
Halogenierte Phosphat-Ester			Firemaster HP-36 Firemaster 836 Firemaster 642	Great Lakes Chemical Europe
Dibromneopentylglycol	DBNPG	3296-90-0	FR-522 (DBNPG)	DSBG/Eurobrom
Dibromneopentylglycol, mixture			Saytex FR-2000 Saytex FR-2024	Albemarle Corporation
Tribromneopentylalkohol	TBNPA	36483-57-5	FR-513 (TBNPA)	DSBG/Eurobrom
2. 1. Halogenierte organische Phosphorverbindungen				
Trismonochlorethylphosphat Tris(2-chlorethyl)phosphat	TCEP	115-96-8	Antiblaze TCEP TCEP Fyrol CEF	Albright & Wilson Clariant AKZO
Tris(chlorpropyl)phosphat Tris(2-chlorisopropyl)phosphat Tris(2-chlor-1-methylethyl)phosphat	TCPP	13674-84-5	Fyrol PCF Antiblaze TMCP Levagard PP TCPP TCPP	AKZO Albright&Wilson Bayer BASF Clariant
Trisdichlorisopropylphosphat	TDCPP	13674-87-8	Fyrol FR-2 Fyrol FR-2LV	AKZO

[16] Gegenüber der letztverfügbaren Übersicht der EFRA (Europäischer Verband der Flammschutzmittel-Hersteller; EFRA 1996) haben sich durch Produktweiterentwicklung und durch den Konzentrationsprozess in der feinchemischen Industrie eine Reihe von Veränderungen ergeben (Wegfall von Produkten, Neubezeichnungen usw.). Die Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Oligomeres Chloralkyl Phosphat blend			Fyrol EEF	AKZO
Chlorierter Phosphonat-Ester			Antiblaze 78	Albright&Wilson
Oligomeres Chloralkylphosphonat		109640-81-5	Fyrol 99	AKZO
2.2 Halogenfreie organische Phosphorverbindungen				
Dimethylmethylphosphonat	DMMP	756-79-6	Fyrol DMMP Antiblaze DMMP	AKZO Albright & Wilson
Diethylethanphosphonat	DEEP	78-38-6	Levagard DEEP	BAYER
Triethylphosphat	TEP	78-40-0	Levagard TEP	BAYER
Diphenylkresylphosphat (Mischung aus DPK, TPP, Dikresylphenylphosphat, Trikresylphosphat)	DPK		Disflamoll DPK	BAYER
Triphenylphosphat	TPP		Disflamoll TP	BAYER
Diethyl N,N'-bis(2-hydroxyethyl) aminomethylphosphonat		2781-11-5	Fyrol 6	AKZO
Aminoalkylphosphonat (N,N-Di(2-Hydroxyl)-amino-methanphosphonsäurediethyl-ester			Levagard 4090 N	BAYER
Oligomeres Methylphosphonat		70715-06-9	Fyrol 51	AKZO
Aminomethylphosphonat blend			Fyrol 35	AKZO
Phosphor-Polyol (Phosphorsäure-ethylenglykol-polyester mit Hydroxyalkylester- und Alkylestergruppen)			Exolit OP 550	Clariant
Neutrales Phosphor-Polyol			Vircol 82	Albright & Wilson
Organophosphat/phosphonat			Antiblaze V400	Albright & Wilson
Organophosphonatester			Antiblaze V490	Albright & Wilson
2.3 Anorganische Phosphorverbindungen				
Ammoniumpolyphosphat	APP	14728-39-3	FR-cros 480, 484, 485 Exolit AP 422, 452,462,750 Phos-check P/40	ANZON Clariant Monsanto
Roter Phosphor			Exolit RP 652	Clariant
Roter Phosphor (carrier: TCPP)			Exolit RP 658	Clariant
3. Stickstoffbasierte Flammschutzmittel				
Amin-initiiertes Polyetherpolyol			Fox-O-Pol N 470	Resina Chemie
Amin-initiiertes Polyetherpolyol			Fox-O-Pol N 650	Resina Chemie
Melaminbasiertes FSM		9003-08-1	Melapur A	DSM Melapur
Melamine coated			Melapur C	DSM Melapur
Melamin-Polyol-Dispersion			Melapur L Melapur WP	DSM Melapur
4. Mineralische Flammschutzmittel				
Aluminiumhydroxid	ATH	21645-51-2	Martinal OL-104 Martinal ON-313	Alusuisse Martinswerk

Zusammengestellt und ergänzt nach: EFRA 1996; Akzo Nobel 1998; Albemarle 1997; Albright&Wilson 1998; Bayer AG 1997; Clariant GmbH 1999; DSBG/Eurobrom 1997; Great Lakes Chemical 1997; Martinswerk 1995; Resina Chemie 1995; Solvay 1998; Ash 1997.

Das heute auf dem Markt befindliche Angebot an reaktiven und additiven Flammschutzmitteln für PUR-Dämmschäume besteht im wesentlichen aus flüssigen Produkten, deren Wirkung entweder auf Halogenen oder Phosphor beruht (höherbromierte und -chlorierte Polyole; Phosphorpolyole, chlorierte Phosphat-Ester). Ferner werden auch feste und stickstoffbasierte Produkte (anorganische P-Verbindungen, roter Phosphor, Melamin; ATH) für die Ausrüstung von Hartschaum angeboten. Die in Übersicht II/16 aufgeführten halogenbasierten Flammschutzmittel sind durchgän-

gig einbaufähig, während alle übrigen Verbindungen der Übersicht additiv eingesetzt werden (Ausnahmen die Phosphorpolyole und die amin-initiierten Polyole).

5.2 Eingesetzte Flammschutzmittel

Zwar sollte man davon ausgehen, dass alle am Markt befindlichen Flammschutzmittel für PUR-Hartschaum auch Verwendung finden oder früher fanden; die Auskünfte von Systemhäusern und Selbstformulierern zeigen jedoch, dass nur vergleichsweise wenige Produkte mengenmäßig von Bedeutung sind (sämtliche Angaben nach Umfragen Systemhäuser, Umfrage PUR-Dämmstofhersteller, Umfrage Montageschaum).

5.2.1 Reaktive Flammschutzmittel

Aus der Vorstellung der Rahmenrezepturen ging hervor, dass PUR-Schaum (Index < 250) auf Polyetherpolyolen in Verbindung mit reaktiven und additiven Flammschutzmittelkomponenten basiert.

- Als reaktive Flammschutzmittel dominieren hier *bromiert-chlorierte Polyetherpolyole vom Ixol-Typ* (Solvay Ixol B 251 und M 125 mit einem Bromgehalt von 31,5 und einem Chlorgehalt von 6,9 Gew.-Prozent). Ixol B 251 hat 6,5 Gew.-Prozent Anteil Triethylphosphat und ist für Blockschaum, Plattenware, Sandwich-Elemente und Ortschaum ausgelegt, während Ixol M 125 (Diol mit geringerer Hydroxylzahl und niedrigerer Viskosität) bevorzugt für PIR-modifizierten PUR-Schaum und auch für Montageschaum eingesetzt wird. Ixol 251 wird gleichfalls für PIR-Schaum angeboten. Die Ixol-Typen haben einen geschätzten Anteil von 75 Prozent bei den halogenierten Polyether-Polyolen (Umfrage Systemhäuser). Das entspricht einem Jahresverbrauch von 3.750 Tonnen, wenn die Mengenschätzungen aus Tab. II/1 mit rd. 5.000 Tonnen reaktiver Flammschutzmittel für PUR-Dämmschaum zugrunde gelegt werden.

Die restlichen 25 Prozent entfallen auf einige weitere halogenierte Polyether-Polyole mit jeweils deutlich geringerem Anteil am Gesamtverbrauch:

- *Tetrabromphthalat-Diole* (Great Lakes PHT4-Diol, Bromgehalt 46 Gew.-Prozent; Saytex RB 79 und 7980 von Albemarle, Bromgehalt 45 bzw. 36 Gew.-Prozent; vgl. Great Lakes 1997; Albemarle 1997);
- nicht näher definiertes "*bromiertes Polyetherpolyol*" (Resina Chemie B.V. 1995).

Der Anteil der bromierten Polyole kann bis zu 30 Prozent der Polyolkomponente ausmachen. Halogenierte Polyetherpolyole sind effektive, aber teure Flammschutzmittel; Ixol gilt als das teuerste bromierte Polyol (5,- bis 6,- DM/kg). Da die fest in die Matrix eingebauten reaktiven Flammschutzmittel keinen Weichmachereffekt haben, ergeben sich in Kombination mit festen Flammschutzmitteln (Phosphor-Produkten) hochviskose, schwer zu verarbeitende Mischungen. Auch von hier aus ergibt sich die relativ enge Kopplung von Polyethern, Polyetherpolyolen und TCPP als additivem Flammschutzmittel, wie sie für die traditionelle PUR-Formulierung charakteristisch ist.

- Zu den reaktiven Flammschutzmitteln gehören ferner einige *Phosphor-Polyole* (Aminoalkylphosphonat Fyrol 6 von AKZO; Exolit OP 550 von Clariant; Vircol 82 von Albright&Wilson). Ihr Anwendungsbereich ist jedoch klein. Kosten (Exolit OP 550 kostet z.B. 10,- DM/kg) und Stoffeigenschaften (Lagerstabilität, mangelnde Löslichkeit in vorformulierten Systemen) sind Gründe hierfür (Clariant 2000). Für Ortschaum, der schnell ausreagieren muss, um nicht wegzufließen, werden u.U. Polyether-Polyole einformuliert, die Stickstoff als Reaktionsbeschleuniger enthalten (Resina Chemie B.V., Fox-O-Pol N 470, N 650).
- Andere reaktive Bromverbindungen (DBNPG, Dibromneopentylglycol; TBNPA, Tribromneopentylalkohol; Tetrabromphthalsäureanhydrid u.a.) sind offenbar ohne Bedeutung (Umfrage Systemhäuser).

5.2.2 Additive flüssige Flammschutzmittel

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, deren Flammhemmung sich aus der Kombination von Phosphor und Chlor ergibt. Halogenfreie organische P-Verbindungen wirken nur über Phosphor und sind vergleichsweise schwache Flammschutzmittel.

Chlorierte Phosphat-Ester: Bis Mitte der 90er Jahre war bei deutschen Herstellern eine Mischung von TCEP und TCPP im Verhältnis 1:1 am gebräuchlichsten.

- *TCEP* hat den höheren Chlor- und Phosphorgehalt (36,7 Prozent Chlor, 10,8 Prozent Phosphor) und ist gegenüber TCPP (32,5 Prozent Chlor, 9,5 Prozent Phosphor) etwas effektiver. Im Rahmen von ISOPA wurde Anfang der 90er Jahre empfohlen, TCEP aus Arbeitsschutzgründen (R40-Einstufung[17]) europaweit durch TCPP zu ersetzen. TCEP ist als umweltgefährlich eingestuft und unterliegt einem Risk-Assessment (vgl. Übersicht II/17; Umweltbundesamt 1998). Die beiden deutschen Hersteller haben die Produktion eingestellt (Bayer 1994, Umstellung auf TCPP; Hoechst Einstellung 1996; Clariant hat TCEP im Lieferprogramm). Nach Auskunft von Systemhäusern ist TCEP auf dem deutschen Markt praktisch ohne Bedeutung, dürfte aber in einigen EU-Ländern noch eingesetzt werden. 1997 wurde der TCEP-Verbrauch in Europa auf ca. 2.000 Tonnen geschätzt. Akzo, Hersteller von TCEP (Fyrol CEF), schätzte 1998 den TCEP-Absatz für Europa auf ca. 1.000 Tonnen, den TCPP-Absatz auf rd. 15.000 Tonnen (AKZO 1998). TCPP muss etwas höher dosiert werden als TCEP.

- *TCPP*: Von den additiven Flammschutzmitteln entfallen heute bei deutschen Verarbeitern schätzungsweise 90 Prozent auf TCPP (Handelsprodukte i.d.R. wie o.a. Gemische). TCPP wird wie TCEP als "wassergefährdend" eingestuft, nicht jedoch als "umweltgefährlich" und R 40 (Näheres zur Einstufung sh. Abschn. 5.3 und Stoffprofil TCPP). TCPP ist (wie TCEP) unter technischen Aspekten ein günstiges, schaumverträgliches Flammschutzmittel. Seine Einsatzgrenze ergibt sich aus seiner Weichmacherwirkung. Ausschlaggebend dürfte sein, dass TCPP

[17] Die R40-Einstufung von TCEP erfolgte vermutlich auf Grundlage von (nicht eindeutigen) Hinweisen aus Mutagenitätstests auf gentoxisches Potential und Hinweisen auf ein schwach kanzerogenes Potential bei Hautapplikation (Banduhn 1998). Die R40-Einstufung führt zu einer Kennzeichnungspflicht bei Zubereitungen ab 1 Prozent mit Xn (gesundheitsschädlich), R40 (irreversibler Schaden möglich).

das kostengünstigste aller additiven Flammschutzmittel ist (Kg-Preis 3,- bis 3,50 DM, im Tanklastzug 2,80-2,90 DM).

- TCPP wird von fünf Unternehmen hergestellt (AKZO, Albright & Wilson, Bayer, BASF und Clariant).[18] Nach Meinung von TCPP-Herstellern bzw. Systemhäusern würde der PUR-Schaum ohne TCPP Kostenprobleme bekommen und "einen starken Einbruch" erleiden.

- Andere halogenierte Organo-P-Verbindungen sind beim PUR-Hartschaum nach Auskunft der Systemhäuser ohne Bedeutung.

Als *halogenfreie organische Phosphor-Verbindungen* waren bzw. sind erwähnenswert:

- *DMMP (Dimethylmethylphosphonat)*: DMMP ist als giftig eingestuft (Übersicht II/17). Es wurde früher in bedeutendem Maße eingesetzt. Der Phosphorgehalt ist mit 25 Prozent größer als bei TCPP (9,5 Prozent); DMMP hat gleichfalls weichmachende Wirkung. Es liegt eine ISOPA-Empfehlung vor, DMMP, das wegen mutagenen Potentials als R 46 eingestuft ist ("Kann vererbbare Schäden verursachen"; freiwillige Selbsteinstufung) nicht mehr einzusetzen. In Deutschland wird DMMP von IVPU-Mitgliedern offenbarnicht mehr verwendet. Im europäischen Ausland soll dies jedoch noch der Fall sein. Ein begrenzender Faktor für DMMP ist auch seine Klassifizierung als kriegswaffenrelevant (Chemiewaffenabkommen), was entsprechende Herstellungsgenehmigungen erforderlich macht.

- *DEEP (Dieethylethanphosphonat)*: DEEP ist als umweltgefährlich und giftig für Wasserorganismen eingestuft (Übersicht II/17). Die heute bei PUR-Dämmschäumen eingesetzte Menge wird als "marginal" bezeichnet. DEEP findet offenbar u.a. zur Viskositätseinstellung Verwendung. Es ist bedeutend teurer (5,- bis 6,- DM/kg) als TCPP.

- *TEP (Triethylphosphat)*: Einsatz in kleinem Maße für 1-K-Schäume.

- *DPK (Diphenylkresylphosphat)*: DPK-Handelsprodukte stellen Gemische dar.[19] DPK kann nur im Gemisch mit anderen Flammschutzmitteln für B2-Schaum eingesetzt werden, da sein Phosphor-Gehalt und damit seine Wirkung vergleichsweise gering sind. Gegenwärtig Spezialprodukt mit geringer Einsatzmenge.

- *Diethyl N,N'-bis(2-hydroxyethyl)aminomethylphosphonat*: Bei diesem Produkt handelt es sich um ein Diol auf Basis eines Phosphonsäureesters. Es hat geringe Wirksamkeit als Flammschutzmittel. Da es der sog. Kernverfärbung vorbeugt, wird es in geringem Maße zudosiert.

---

[18] Es ist davon auszugehen, dass alle handelsüblichen TCPP-Produkte Mischungen verschiedener chlorierter Triaryl-Verbindungen mit einem TCPP-Anteil von 70-75 Prozent darstellen. Vgl. Mitt. Von Dr. Martin, Albright&Wilson, in: Stevens/Mann 1999, Annex 6F, S. 125; Mitt. Dr. A. Beard, Clariant GmbH, 20.3.2000. Vgl. im einzelnen Bd. III, S. 125, Stoffprofil TCPP, mit Angaben zur Zusammensetzung der Handelsprodukte.

[19] Bsp.: Disflamoll DPK, Bayer AG: Gemisch aus 44 Prozent Diphenylkresylphosphat, 25 Prozent Triphenylphosphat, 25,5 Prozent Dikresylphenylphosphat, 5,5 Prozent Trikresylphosphat, < 0,05 Prozent Kresol und < 0,05 Prozent Phenol. (Trikresylphosphat war in der Vergangenheit mehrfach Ursache von Massenvergiftungen, u.a. als Kunstoffweichmacher in Igelit, mit Schädigung der spinalen Nervenbahnen. Vgl. Römpp 1990/92, S. 1933 und 4719.)

- Andere halogenfreie organische P-Verbindungen sind derzeit offenbar ohne Bedeutung.

5.2.3 Feste Flammschutzmittel

Die Angebotspalette (Übersicht II/16) weist eine Reihe fester Flammschutzmittel auf Phosphor-Basis auf, die gegenwärtig im PUR-Hartschaum nur marginale Bedeutung haben und von den Systemhäusern wegen technischer Probleme bei der Verschäumung eher abgelehnt werden. Hauptargument: Auf Hochdruckmaschinen können mineralische Flammschutzmittel im Dauerbetrieb wg. Dosierungsproblemen und abrasiver Wirkung bei den Mischköpfen nicht zuverlässig verarbeitet werden. Dem widersprechen jedoch nicht nur die Hersteller von festen Flammschutzmnitteln, sondern auch die Maschinenhersteller (vgl. Abschn. 6.4). Ferner seien mineralische Flammschutzmittel nicht immer schaumverträglich (Zerstörung von Zellwänden). Dazu kommt, dass die Systemhäuser feste (anorganische) Phosphor-Verbindungen nicht selbst herstellen, sondern ggfs. zukaufen müssten.

- *APP (Ammoniumpolyphosphat)*: Langkettiges Ammoniumpolyphosphat (z.B. Exolit AP 422 von Clariant) wird für die nichthalogenierte flammwidrige Ausrüstung von PUR-Hartschaum in Europa in einer Größenordnung von 1.000-1.200 Tonnen/Jahr eingesetzt (Walz 2000), hat in der Bundesrepublik derzeit aber (anders als beim Weichschaum) offenbar nur marginale Bedeutung. APP ist in PIR-Schaum weniger wirksam als in konventionellem PUR. Das Produkt kann auch als Polyol-Suspension oder Isocyanat-Suspension zugeführt werden, sofern eine Pulver-Dosierung nicht möglich ist. APP ist mit einem Kg-Preis von ca. 7,- DM doppelt so teuer wie TCPP. Da TCPP bei PUR-Schaum nur in Verbindung mit bromiertem Polyol eingesetzt werden kann, APP aber als alleiniges Flammschutzmittel wirkt, kann nach Angaben von Clariant (Walz 2000) von etwa gleichen "Systempreisen" ausgegangen werden.

- *Roter Phosphor*: Einsatz in begrenztem Maße bei Blockhartschaum, der auf Niederdruckmaschinen hergestellt wird (die Menge wird auf unter 10 Tonnen/anno geschätzt).

- *Melamin*: Aus Sicht der Systemhäuser nur im Weichschaum von Bedeutung (Weichschaum ist Blockschaum, der auf Niederdruckmaschinen hergestellt wird).

- *Aluminiumhydroxid*: ohne Bedeutung.

- *Expandierbarer Graphit*: mit expandierbarem Graphit als additivem Intumeszenz-Flammschutzmittel, das anderen Flammschutzmitteln zugesetzt wird, wird derzeit bei PUR-Hartschaum experimentiert (u.a. im Montageschaum).

5.3 Einstufung relevanter Flammschutzmittel für PUR-Dämmschäume

Übersicht II/17 enthält eine Zusammenstellung der Kennzeichnungen nach Gefahrstoffverordnung und entsprechenden EG-Richtlinien für Flammschutzmittel, die in PUR-Dämmschäumen relevant sind. Die Angaben sind produktbezogen und stützen

sich auf die Sicherheitsdatenblätter der Hersteller (einige Stoffe mit unterschiedlicher Einstufung je nach Handels-Produkt werden mehrfach aufgeführt).

Übersicht II/17: Einstufung von Flammschutzmitteln für PUR-Hartschaum

Flammschutzmittel: Produktname, Hersteller	**Gefahren-Symbol**	**R-Sätze**	**S-Sätze**	**Wassergefährdungsklasse**
1. Halogenbasierte Flammschutzmittel				
Ixol B 251, Solvay (halogen. Polyol)	Xn	22, 36	26	1
Great Lakes PHT4-Diol	-	52, 53	-	k.A.
Saytex RB 79, Albemarle (halogen. Polyol)	-	-	-	k.A.
Fox-O-Pol VD 280, Resina Chemie (halogen. Polyol)	Xn	22	-	k.A.
2.1 Halogenierte organische Phosphorverbindungen				
Fyrol CEF, Akzo (TCEP)	Xn; N	22; 40; 51/53	36/37, 61	2 (SE)
Fyrol PCF, Akzo (TCPP)	-	-	-	2 (SE)
Antiblaze TMCP, Albright&Wilson (TCPP)	Xn	22	36/37	2 (SE)
Levagard PP, Bayer (TCPP)	Xn	22, 52, 53	13	2 (SE)
TCPP (BASF)	Xn	22, 52/53		2 (SE)
TCPP, Clariant (TCPP)	Xn	22	21	2 (SE)
2.2 Halogenfreie organische Phosphorverbindungen				
Fyrol DMMP, Akzo (DMMP)	T; Xn	36, 40, 46	20/21, 53	2 (SE)
Antiblaze DMMP, Albright&Wilson (DMMP)	T	22; 36; 46	26,36/37/39,53	k.A.
Levagard DEEP, Bayer (DEEP)	Xi, N	38, 41, 51, 53	24/25, 26	1
Levagard TEP, Bayer (TEP)	Xn	22	25	1
Disflamoll DPK, Bayer (DPK) enthält 44 % Diphenylkresylphosphat, 25 % Triphenylphosphat, 25,5 % Dikresylphenylphosphat, 5,5 % Trikresylphosphat, < 0,05 % Kresol und < 0,05 % Phenol	-	-	-	2 (SE)
Levagard 4090 N, Bayer (Diethyl N,N'-bis(2-hydroxyethyl)amino-methylphosphonat)	Xi	43	24	1
Exolit OP 550, Clariant (Phosphor-Polyol)	-	-	-	2 (vorsorglich, SE)
2.3 Anorganische Phosphorverbindungen				
Exolit AP 422, Clariant (APP)	-	-	-	1 (SE)
Exolit RP, Clariant (Roter Phosphor)	F	11, 16	7, 43.1	Nicht wassergef. (SE)

Quelle: Sicherheitsdatenblätter der Produkthersteller.
Erläuterungen zu den Kennzeichnungen (R- und S-Sätze gem. Anhang III Grundrichtlinie 67/548/EWG):
F: leichtentzündlich
T: giftig
Xi: reizend
Xn: gesundheitsschädlich (mindergiftig)
N: umweltgefährlich
R 22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R 36: Reizt die Augen
R 38: Reizt die Haut
R 40: Irreversibler Schaden möglich
R 41: Gefahr ernster Augenschäden
R 43: Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich

R 46: Kann vererbbare Schäden verursachen
R 51: Giftig für Wasserorganismen
R 51/53: Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R 52: Schädlich für Wasserorganismen
R 53: Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
S 13: Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
S 20/21: Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen
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 36/37: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
S 43.1: Zum Löschen Wasser verwenden
S 53: Exposition vermeiden- vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
S 61:Freisetzung in die Umwelt vermeiden, Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
WGK 1: Schwach wassergefährdend; WGK 2: wassergefährdend
(SE): Selbsteinstufung

Die als giftig und umweltgefährlich eingestuften Produkte (TCEP; DMMP; DEEP) sind in Altware, möglicherweise aber nach wie vor (oder mit Sicherheit: DEEP) auch in Neuware (Import, Inlandsproduktion) enthalten.

Bei den übrigen Phosphororganika, besonders bei TCPP, DPK und dem Phosphorpolyol, fällt ihre Gewässerrelevanz auf.

Beim TCPP unterscheiden sich die einzelnen Handelsprodukte hinsichtlich ihrer Einstufung, was damit zusammenhängen dürfte, dass es sich zumindest zum Teil um Gemische handelt. In Übersicht II/18 (folgende Seite) werden die einstufungsrelevanten Tox- und Ökotox-Daten wiedergegeben.

Übersicht II/18: Einstufungsrelevante Tox- und Ökotox-Daten für TCPP, verschiedene Handelsprodukte			
Produkt	LC 50 inhal. Ratte, 4h, mg/l	LD 50 oral Ratte, mg/kg	Ökologie
Fyrol PCF (Akzo)	> 4,6	2.800-4.200	EC 50 96h Algen: 47 mg/l Daphnia magna reproduction test (21 d) NOEC: 32 mg/l Not readily biodegradable WGK 2
Antiblaze TMCP (A&W)	7,19 (keine Zeit angegeben)	1.000-1.500	EC50 48h Daphnia magna: 131 mg/l LC50 96h Elritze: 51 ppm; Sonnenbarsch: 84 ppm WGK 2
Levagard PP (Bayer)	k.A.	632	Belebtschlammbakt. EC50: 784 mg/l LC50 96h Zebrabärbling: 56,2 mg/l Bioabbaubarkeit: 14% (OECD 301 E) WGK 2
TCPP (Clariant)	> 4,6 mg/l	200-2.000	EC50 Selenastrum capr.: 47 mg/l WGK 2
TCPP (BASF)	k.A.	1.073	LC50 96h Poecilia reticulata: 30 mg/l; EC50 48h Daphnia magna: 63 mg/l; EC50 72h Scenedesmus subspiciatus: 45mg/l Bioabbaubarkeit: 20 % (OECD 301 E) Nicht leicht biologisch abbaubar, aus dem Wasser schwer eliminierbar BCF: 0,8-4,6 (Lit.) – reichert sich in Organismen nicht an; WGK 2 Gesamtbeurteilung: Schädlich für Wasserorganismen

Quelle: Sicherheitsdatenblätter

Hinsichtlich Gentoxizität bei TCPP wird mitgeteilt, dass TCPP im Ames-Test nicht mutagen ist und dass gleiches für in-vitro-Zell-Mutagenität (Maus) und in-vivo-Knochenmark-Mutagenität (Ratte) gilt (Angaben Akzo). Ein Vergleich der Datenlage für TCEP und TCPP zeigt hinsichtlich Gentoxizität bei TCEP ausgeprägtere Hinweise auf ein mögliches gentoxisches Potential, wobei es auch für TCPP offenbar schwache Hinweise gibt (Banduhn 1998). Zur Kanzerogenität bei TCPP liegen keine Daten vor. Akzo erklärt, dass TCPP beim Hühnchen keine neurotoxische Wirkung zeigt.

6. Flammhemmende Ausrüstung von PUR-Dämmschaum - Zusammenfassung, Trends

Im folgenden werden die Angaben aus den vorstehenden Abschnitten zu Flammschutzmittelmengen nach Schaumtypen und zum Trend der Substitution zusammengefasst. In Abschn. 6.4 wird auf einen verfahrenstechnischen Aspekt aufmerksam gemacht, der den Einsatz von festen Flammschutzmittel auf Hochdruckanlagen betrifft.

6.1 Flammschutzmittelgehalt nach Schaumtypen und Flammschutzmitteltypen 1998/99

Tab. II/1: Polyurethan-Hartschaum (Dämmstoffe) Deutschland 1998/99: Flammschutzmittelgehalt

Schaumtyp	Menge in t	Flammschutzmittelgehalt		Darunter additive Flammschutzmittel		Darunter reaktive Flammschutzmittel	
		%	t	%	t	%	t
Blockschaum	6.000		228		216		12
davon:							
- PIR B1 (5%)	300	8	24	4	12	4	12
- PIR B2 (75%)	4.500	4	180	4	180	-	-
- PUR B3 (20%)	1.200	0-4	24	2	24	-	-
Bandschaum	22.000		1.672		968		704
davon:							
- PUR B2 (40%)	8.800	13	1.144	5	440	8	704
- PIR B2 (60%)	13.200	4	528	4	528	-	-
Sandwich-Elemente	34.000						
- PUR B2	34.000	13	4.420	5	1.700	8	2.720
Ortschaum	3.000		309		141		168
davon:							
- PUR B2 (70%)	2.100	13	273	5	105	8	168
- PUR B3 (30%)	900	4	36	4	36	-	-
Dämmschaum insgesamt	65.000	10,2	6.633	4,7	3.025	5,5	3.604
Montageschaum	17.200						
- PUR B2	17.200	22	3.784	14	2.408	8	1.376
Polyurethanschaum insgesamt	82.200	(12,6)	10.417		5.433		4.980

Differenzen: Rundungsfehler

Tab. II/1 läßt folgendes erkennen:

- Für in der Bundesrepublik 1998/99 abgesetzte PUR-Dämmschäume wurden über 10.400 Tonnen additive und reaktive Flammschutzmittel verbraucht.
- Der über alle PUR-Dämmschäume hinweg gerechnete "durchschnittliche Flammschutzmittelgehalt" lag bei über 12 Gew.-Prozent.
- Rd. 70 Prozent dieser Flammschutzmittel waren in vorformulierten Produkten der Systemhäuser enthalten,
- 30 Prozent wurden von Verarbeitern und Abfüllern eingesetzt.

Diese Durchschnittszahl beim Flammschutzmittelgehalt ist jedoch wenig aussagekräftig, weil die Unterschiede zwischen den einzelnen Dämmschaum-Typen zu aus-

geprägt sind. Tabelle II/1 zeigt den bereits erörterten Sachverhalt, dass bei B2-Schaum mit traditioneller PUR-Formulierung der Flammschutzmittelverbrauch bedeutend höher ist, während der Umstieg auf PIR-Schaum zu einer Verminderung des Flammschutzmitteleinsatzes führt. Diese Reduzierung betrifft in erster Linie die reaktive Flammschutzmittelkomponente (halogenierte Polyole), sie führt darüber hinaus aber auch zu einer Verminderung des Einsatzes additiver Flammschutzmittel. Dies wird deutlich beim Bandschaum: Der PUR B2-Schaum hat hier einen durchschnittlichen FSM-Gehalt von 13 Prozent, der PIR-Schaum von 4 Prozent. Die Differenz ergibt sich durch den Wegfall der Halogenpolyole (8 Gew.-Prozent beim PUR-Schaum) und eine Verminderung des Anteils additiver Flammschutzmittel von 5 auf 4 Prozent.

Unterdurchschnittlich ist demzufolge der Flammschutzmittelverbrauch überall dort, wo für B2-Schaum PIR-Formulierungen dominieren (vgl. Tab. II/2). Der unterdurchschnittliche Verbrauch beim Ortschaum hängt mit dem relativ hohen Anteil von Hinter-Blech-Verschäumungen bei der technischen Wärmedämmung zusammen, für die B3-Schaum mit wenig Flammschutzmitteln eingesetzt wird.

Tab. II/2: Polymer- und Flammschutzmittel-Verbrauch nach PUR-Dämmschaumtypen (B2)

Schaumtyp	Anteil am PUR/PIR-Verbrauch in %	Anteil am Flammschutzmittel-Verbrauch in %
Blockschaum[1)]	7	2
Bandschaum	28	16
Sandwich-Elemente	41	42
Ortschaum[2)]	4	3
Montageschaum	21	36
Alle PUR-Dämmschäume	100	100

[1)] Incl. 20 Prozent B3-Schaum; [2)] incl. 30 Prozent B3-Schaum

Nicht nur zwischen PUR und PIR, sondern auch beim PUR-Schaum selbst gibt es deutliche Unterschiede im Flammschutzmittelverbrauch.

Während der Flammschutzmittelgehalt beim Bandschaum für Plattenware und Sandwich-Elemente sowie beim Ortschaum (B2) bei etwa 13 Prozent liegt, macht er beim Montageschaum mehr als 20 Prozent der Formulierung aus. Dies geht auf einen ungewöhnlich hohen Anteil an additiven Flammschutzmitteln beim Montageschaum zurück. Der Gewichtsanteil additiver Flammschutzmittel bei PUR-Formulierungen ist mit ca. 5 Prozent i.d.R. geringer ist als der der reaktiven Komponente (8 Gew.-Prozent). Beim Montageschaum enthält die Formulierung jedoch neben den 8 Gewichtsprozent reaktiver Komponenten 14 Prozent additive Flammschutzmittel.

6.2 Trend bei Dämmschaumformulierung und Flammschutzmittelverbrauch

Die in Abschnitt 4 referierten *Trends* bei der Entwicklung der Dämmschaum-formulierung lassen folgendes erwarten:

- Weiterer Umstieg von PUR- auf PIR beim *Bandschaum* mit Reduzierung des relativen FSM-Verbrauchs. Eine Halbierung des derzeitigen PUR-Anteils am Bandschaum von 40 auf 20 Prozent zugunsten PIR-Schaums würde – bezogen auf die Produktionsmenge von 1998/99 – eine Verminderung um annähernd 400

Tonnen Flammschutzmittel oder fast 25 Prozent des Flammschutzmittelverbrauchs für Bandschaum von 1998/99 bringen (hauptsächlich halogenierte Polyole);
- Einsatz von PIR-Schaum für das Ausschäumen von *Sandwich-Elementen*. Sollte sich hier PIR-Schaum mit einer Formulierung durchsetzen, wie sie in Übersicht II/10 vorgestellt worden ist (2 Prozent additive Flammschutzmittel bezogen auf das Formulierungsgewicht), dann könnte die Menge eingesetzter Flammschutzmittel von 4.400 um bis zu 3.700 t vermindert werden (wiederum bezogen auf den Verbrauch 1998/99).
- Beim *Montageschaum*, der gegenwärtig etwa halb soviel Schaum wie die Sandwich-Elemente verbraucht, aber fast die gleiche Menge Flammschutzmittel (rd. 3.800 Tonnen/Jahr) erfordert, deuten die Neuentwicklungen bei den Schaumformulierungen (vgl. Übersicht II/15) auf ein längerfristiges Einsparpotential von annähernd der Hälfte des Flammschutzmitteleinsatzes hin.

6.3 Trend und Substitutionsprobleme

Aktuell dominieren beim Flammschutz für PUR-Hartschaum halogenierte (bromierte) Polyole und chlorierte P-Ester.

- Auf der Basis der von den Verarbeitern genannten Rahmenrezepturen und Schaummengen ergibt sich für halogenierte Polyole ein Jahresverbrauch in der Größenordnung von 4.500 - 5.000 Tonnen.
- Auf TCPP entfallen schätzungsweise 4.000 - 5.000 Tonnen im PUR-Hartschaum (vgl. Tab.1).
- 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.

Mit der sich abzeichnenden Veränderung bei der Schaumformulierung in Richtung PIR-Schaum für quantitativ bedeutende Massenprodukte (Sandwich-Elemente; Bandschaum) dürfte wegen der Reduzierung der Polyether bei den Polyolen zugunsten von Polyestern 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.

Feste Flammschutzmittel, vornehmlich auf Phosphor- bzw. Stickstoffbasis (Ammoniumpolyphosphat), sind nach Ansicht der Systemhäuser aus anwendungstechnischen Gründen problematisch, nach Ansicht von Herstellern und Maschinenherstellern dagegen einsetzbar. APP wird im europäischen Ausland in PUR-Hartschaum in größeren Mengen bereits eingesetzt.

Ein wesentlicher Faktor sind die Formulierungskosten. Hier kommt dem Standard-System der niedrige TCPP-Preis zugute. Umrüstkosten (vgl. Abschn. 6.4) werden gescheut. Bei der Umstellung von PUR- auf PIR im Sandwich-Bereich erwarten die Anwender eine leichte Minderung der Gestehungskosten.

6.4 Verfahrenstechnischer Aspekt: Feste Flammschutzmittel auf Hochdruckanlagen

Bei den Schäumanlagen unterscheidet man grundsätzlich *Niederdruck- und Hochdruckmaschinen*. Maschinell hergestellter Blockschaum wird (wie Weichschaum) hauptsächlich mit Niederdruckmaschinen, Hartschaum mit Hochdruckmaschinen hergestellt.

Bei den Niederdruckmaschinen werden die Einzelkomponenten unter geringem Druck in Rührwerksmischern zusammengeführt, während die für Hartschaum eingesetzten Hochdruckmaschinen mit sehr kleinen Mischköpfen (Volumen von 0,1-10 cm^3) arbeiten, in die die Vorprodukte unter hohem Druck (100-300 bar) eingeschossen und durch Gegen- bzw. Parallelstrominjektion vermischt werden (Schulte 1992; Oertel 1993; Woebcken 1998). Bei den Hochdruckmaschinen erfolgt die Vermischung sehr rasch, die Förderleistung der Maschinen ist geringer als bei den Niederdruckanlagen, die Reinigung der Mischkammern ist wesentlich leichter.

Gegen den Einsatz fester Additive auf Hochdruckmaschinen für PUR-Hartschaum werden im wesentlichen zwei Einwände gebracht:

- Probleme bei der Gewährleistung der erforderlichen Dosiergenauigkeit, um die Stöchiometrie bei der Komponentenmischung und damit die Schaumqualität einzuhalten;
- Feststoffe wirken in den gängigen Maschinen abrasiv und machen die Anlagen störanfällig, da die eingetragenen Teilchen im Hochdruckmischkopf eine hohe kinetische Energie erhalten.

Nach Auskunft von Maschinenherstellern (Hennecke 2000) spricht von technischer Seite nichts gegen die Verarbeitung von mit Feststoff gefüllten Polyolen. Bei Hochdruckanlagen müssen verschleißende Teile hochverschleißfest gemacht werden. (Dosieranlagen: Austausch schnellaufender Kolbenpumpen durch kontinuierlich langsam laufende Kolbenpumpen; Mischkammern und Düsen: Einsatz verschleißfester Teile.) Die Dosiergenauigkeit ist gewährleistbar.

Gegenüber den gängigen Dosieranlagen und Mischköpfen für flüssige Produkte sind hochverschleißfeste Einrichtungen mit ca. 100.000 DM um etwa eine Zehnerpotenz teurer. Dieser Mehraufwand relativiert sich jedoch angesichts der Gesamtkosten für PUR-Verschäumanlagen, der im siebenstelligen Bereich liegt, auf einen zusätzlichen Investitionsaufwand von rd. zwei Prozent des Gesamtinvestitionsvolumens.

7. Emissionen und Brandfolgeprodukte

Zu Flammschutzmittel-Emissionen aus PUR-Dämmstoffen und zu Brandfolgeprodukten scheinen vergleichsweise wenig Untersuchungen vorzuliegen.

7.1 Freisetzung von Flammschutzmitteln aus PUR-Dämmschäumen

Zur Flammschutzmittelfreisetzung aus Polyurethandämmschaum wurden keine verwertbaren Daten gefunden. Die befragten Systemhäuser (Bayer 1999, Elastogran 1999) erklären, dass entsprechende Untersuchungen nicht vorliegen.

Die Systemhäuser verweisen hilfsweise auf B2-Lebensalter-Simulationen, bei denen der Erhalt der Flammwidrigkeit geprüft wird. Dabei werden Schaumproben über ein Jahr bei 70 °C gelagert und anschließend nach DIN 4102 getestet. Aus dem Bestehen des Testes auf B2-Klassifizierung wird geschlossen, dass die Migration vernachlässigbar klein sei.

Ferner wird darauf verwiesen, dass Deckschichten als Migrationsbarrieren wirken. Schätzungsweise 70 Prozent der PUR-Dämmschäume haben eine starre oder flexible Deckschicht (vgl. Übersicht II/19).

Übersicht II/19: PUR-Dämmschäume mit und ohne Deckschicht

Schaumtyp	Mengenanteil/%	Mit Deckschicht/%	Ohne Deckschicht/%
Blockschaum	7	-	100
Bandschaum	28	100	-
Sandwich-Elemente	41	100	-
Ortschaum	4	65	35
Montageschaum	21	-	100
PUR-Dämmschaum insgesamt	100	70	30

Quelle: Schätzung nach Herstellerangaben

In Hausstaubproben seit längerem nachgewiesene Rückstände von TCEP (in der überwiegenden Zahl der Fälle in einer Konzentration von mehr als 0,1 µg/g) und TCPP sowie anderen organischen Phosphorsäurestern werden u.a. auf Belastung durch Montageschäume zurückgeführt (Sagunski u.a. 1997; Ingerowski u.a. 1997).

Lt. "test" (test 2000) ergab eine aktuelle Untersuchung von 595 Hausstaubproben bei 25 Prozent der Proben Belastung mit bromierten Flammschutzmitteln (9 Prozent: "starke Belastung" > 1000 mg/kg). Bei 74 Prozent der Proben wurde TCEP gefunden (1 Prozent "starke Belastung"). Trikresylphosphat wurde in 33 Prozent der Proben nachgewiesen. Bei einer Überprüfung möglicher Belastungsquellen (42 Materialproben aus 13 belasteten Wohnungen) war die Hälfte der Wohnungen mit Organophosphorsäureester belastet. Dabei ergaben sich folgende Belastungs-Quellen: Parkettversiegelung; Schaumstoff im Möbelpolster; Montageschaum; beschichtete Tapeten. Quellen für Trikresylphosphat wurden nicht gefunden.

Montageschaumhersteller verweisen auf die ihrer Meinung nach gegebene Stabilität des Flammschutzmittelgehalts beim Dosenschaum (simulierte Langfristtests ohne Gewichtsverlust des Schaums, was als Stabilität des FSM-Gehalts interpretiert wird) und darauf, dass Montageschäume i.d.R. abgedeckt werden. Untersuchungen zum

Flammschutzmittelgehalt bzw. -verlust (und zur Baustoffklassifizierung) gealterter PUR-Montageschäume liegen auch hier offenbar nicht vor.

Die Hausstaub-Problematik unterstreicht die Notwendigkeit, bei Neuentwicklungen der Schaumformulierung das Emissionsverhalten von additiven Flammschutzmitteln (Flüchtigkeit) stärker zu berücksichtigen.

Phosphorsäureester wie Triethylphosphat (TEP), Triphenylphosphat (TPP), Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) und Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP) werden bei den landesweiten Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in Hessen regelmäßig (TCEP, TCPP) oder gelegentlich (TEP, TPP) in Oberflächengewässern und in Abläufen kommunaler Kläranlagen nachgewiesen (Mittelwerte < 1 µg/l); gleiches gilt für industrielle Kläranlagen, wo TCPP jedoch nicht gefunden wurde, die Konzentrationen von TEP und TPP im Kläranlagenausfluß von Chemie- und Metallbetrieben gelegentlich um eine oder zwei Zehnerpotenzen höher waren. (HLfU [2000]). Eine direkte Zuordnung zur Flammschutzmittelverwendung ist jedoch nicht möglich. TCEP und TCPP wurden im Rheinuntersuchungsprogramm der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V. 1997 und 1998 in gleicher Größenordnung wie in hessischen Oberflächengewässern gefunden (ARW 1998).

7.2 Brandfolgeprodukte: Rauchgas, Löschwasser

B2-Bandschäume (und Blockschaum) nach PUR- bzw. PIR-Formulierung unterscheiden sich hinsichtlich ihres Brandverhaltens und der Brandfolgeprodukte.

7.2.1 Rauchgas

Während der klassische PUR-Schaum mit dunklem, rußendem Rauch abbrennt, ist der Rauch bei PIR-Schaum heller. Die Rauchdichte ist ausweislich entsprechender Messungen in der Schweiz anhand von Schaum der in der Schweiz gültigen Brennbarkeits-Klasse BKZ 5 ("schwer entflammbar") bei PIR-Schaum deutlich geringer (PUREN 2000). Die Vermeidung oder Reduzierung des Halogengehalts führt auch zu einer Verminderung bei der Freisetzung korrosiver Brandgase, was auch im Verständnis der Dämmstoffhersteller ein relevanter Faktor ist. (Umfrage Bandschaum)

Rauchdichteverminderung kann bei PUR, wie sich aus o.a. Angaben zu PIR-Schaum ergibt, durch Erhöhung des Vernetzungsgrades erreicht werden, die eine stärkere Ausbildung einer Kohleschicht bewirkt. Eine Reihe weiterer Additive, z.B. Phosphor-Verbindungen wie Ammoniumpolyphosphat (APP) u.a., zeigen ähnliche Effekte (vgl. Troitzsch 1990, 72 f.).

Untersuchungen der Fa. Clariant (Witte 1999, 2000) zur Rauchgasdichte und -toxizität von PUR-Hartschäumen ergaben gegenüber PUR-Hartschaum ohne Flammschutzmittel eine starke Erhöhung der Rauchsgasdichte bei Zusatz von halogenierten Flammschutzmitteln sowohl bei flammenden wie bei schwelenden Bedingungen, während die Ausrüstung mit Ammoniumpolyphosphat (APP) zu einer deutlichen Verminderung der Rauchgasdichte führte (ausgeprägter bei flammenden als bei schwelenden Bedingungen). In der Rauchgasanalyse fanden sich bei Einsatz halogenierter Flammschutzmittel ca. 200 ppm Kohlenmonoxid, ca. 60 ppm HCl und ca.

20 ppm HCN im Rauchgas. Beim Hartschaum ohne Flammschutzmittel und beim Hartschaum mit APP lagen die CO-Konzentrationen gleichermaßen bei etwa 50 ppm und die HCN-Konzentration bei < 5 ppm. HCl wurde im Rauchgas nicht nachgewiesen. Diese Untersuchungen zeigen, dass das Flammschutzmittel durchaus Einfluß auf Rauchgasdichte und -toxizität hat. Ob die Unterschiede in der Rauchgasdichte je nach Schaumformulierung (PUR/PIR) mit Blick auf die zukünftige Euro-Klassifizierung von Bauprodukten (vgl. Abschn. 2.1.4) relevant ist, bleibt abzuwarten.

Brandgas-Untersuchungen mit flammhemmend ausgerüsteten PUR-Hartschäumen (vermutlich bromierte Polyole, TCEP/TCPP; vgl. Kimmerle/Prager 1980; Oertel 1993, S. 592f.; Uhlig 1998, S.73f.) betonen, dass die Brandfolgeprodukte in ihrer Toxizität in etwa mit jenen natürlicher Materialien (Holz) zu vergleichen seien. Eine ISOPA-Untersuchungen zur Löschwassertoxizität bei PUR-Bränden kommt ebenfalls zur Schlussfolgerung, "that the potential ecotoxicological effect of the extinguishing water of PUR rigid foam fires is comparable to wood" (ISOPA 1997).

1993/94 in der Tamara-Versuchsanlage (Karlsruhe) durchgeführte, MVA-Bedingungen simulierende Verbrennungsuntersuchen mit PUR-Dämmschaum, der "klassisch" flammhemmend mit bromierten/chlorierten Polyolen sowie chlorierten Phosphor-Estern ausgerüstet war ("mittlere europäische Rezeptur") und FCKW 11 als Zellgas enthielt, ergaben bei einem Anteil von 1-2 Prozent PUR-Schaum am Verbrennungsgut und einer Verbrennungstemperatur von 900 °C eine Erhöhung des Brom-Gehalts in der Verbrennungsanlage um den Faktor 6 (Vehlow/Mark 1996). Dagegen blieb der Brom-Gehalt in der Schlacke bei allen Versuchsläufen praktisch konstant. Das Brom wurde demnach fast vollständig in die Verbrennungsabgase entlassen. Gleichfalls ergab sich eine deutlich höhere Chlorbelastung (+ 20-25 Prozent). Polybromierte Dibenzodioxine und -furane entstanden "in sehr geringen Konzentrationen" (PBDD: pg/m^3-Bereich; PBDF: < 1 ng/m^3). "Die Bildung von mono- und dibromierten, gemischthalogenierten Dibenzo-p-Dioxinen und Dibenzofuranen konnte in ebenfalls sehr niedrigen Konzentrationen nachgewiesen werden." Die Gesamtkonzentration an Dioxinen/Furanen im Rohgas blieb im allgemeinen innerhalb der Variationsbreite der Rohgaskonzentration, die für PCDD/Fs in einer entsprechenden Müllverbrennungsanlage beobachtet wird. Der Untersuchungsbericht betont, dass die genannte Erhöhung des Anteils saurer Gase am Rohgas für ein nach dem Stand der Technik ausgeführtes Luftreinigungssystem (z. B. zweistufiger Nassreiniger) keinerlei Problem darstellt – was bei einer MVA gegeben ist, bei sonstiger Mitverbrennung oft nicht und bei Normalbränden bzw. Bränden auf Mülldeponien naturgemäß *nicht* vorhanden ist.

7.2.2. Löschwasser

Ecker (1998), der Löschwässer aus Brandexperimenten u.a. mit undefinierten Polyurethan-Hart- und -Weichschäumen untersuchte, stufte die Löschwässer von Polyestervlies-, Kokosmatten- und Kiefernholz-Bränden als "unbedenklich", die von PUR-Weich- und Hartschäumen dagegen als "bedenklich", in Einzelfällen (PUR-Weichschaum) als "kritisch" ein. Seiner Untersuchung zufolge muss die demgegenüber noch ausgeprägtere Toxizität der Löschwässer von Realbränden (Wieneke 1997) auf andere Faktoren als die Eigenschaften der hier untersuchten Produkte zurückgeführt werden.

8. Recycling und Entsorgung

8.1 Produktionsabfall

Für sortenreinen PUR-Schaum-Abfall aus der Produktion gibt es derzeit einen Markt, der auf bis zu 5 Prozent des Gesamtmarktes für PUR-Dämmstoffe geschätzt wird (Elastogran 1999). Wie groß die von den PUR-Herstellern berichtete werkstoffliche Verwertung von PUR-Abfälle zu Klebepreßplatten (Ersatz für Holz- und Holzspanplatten; vgl. IVPU 1999) ist, wurde nicht bekannt. Es heißt nur allgemein, die Entwicklung derartiger Platten sei "in vollem Gange". Ferner gibt es eine Versuchsanlage der IVPU-Mitglieder zur Rückgewinnung eines flüssigen Regenerats (Glycolysepolyol), das bei der Polyurethan-Herstellung wieder eingesetzt werden könne (IVPU 1999).

8.2 PUR-Dämmstoffe im Bauschutt: Mengenaufkommen, Flammschutzmittelgehalt

Polyurethan-Dämmstoffe aus dem Baubereich fallen beim Gebäudeabbruch oder bei Reparaturen als Teil des gemischten Bauschutts an, und zwar i.d.R. nicht sortenrein, sondern mit anderen Baustoffen verbunden (Kleber, Bitumen usw.) und im Gemisch mit anderen Dämmstoffen. Die Dämmstoffe sind außerdem, anders als Sandwich-Elemente, normalerweise nicht gekennzeichnet. Eine sortenreine Trennung wird deswegen nicht für möglich gehalten. Außerdem scheitert aus Herstellersicht ein Rücknahmesystem an den zu kleinen Mengen der PUR-Fraktion im Bauschutt. (IVPU1995, 1999; Bayer 1999; Elastogran 1999)

Der PUR-Bauschutt wird wie gemischter Bauschutt behandelt. Er wird i.d.R. vom anorganischen Bauschutt getrennt, für den geringere Deponiekosten anfallen. Anschließend ist davon auszugehen, dass der PUR-Bauschutt im wesentlichen deponiert wird. Ob heute, wofür die PUR-Hersteller plädieren, PUR-Baustellenabfall (neben anderen Dämmstoffen) zusammen mit Hausmüll in MVAs oder als Mitverbrennungsgut in sonstigen Verbrennungsanlagen verbrannt wird, ist im einzelnen nicht bekannt (Isopa 1998; Bayer 1999).

Bei Sandwich-Elemente wird das Blech abgezogen und eingeschmolzen. Der Hartschaumkern wird entweder wie PUR-Bauschutt behandelt, oder er kann in begrenztem Maße recycelt werden. Sandwich-Hersteller berichten von Verwendung als Füllgut für Turnhallenmatten oder dem Einsatz des Mahlguts bei der Herstellung von Spanplatten. Letzteres macht zumindest ein Hersteller für den Eigenbedarf, wobei es sich um Produktionsabfälle handelt. Dieser Hersteller, der seit 26 Jahren Sandwich-Elemente liefert, berichtet jedoch, dass bisher ein Abriß noch nicht vorgekommen sei. (Umfrage Sandwich-Hersteller)

Wie groß das jährlich anfallende Aufkommen an PUR-Dämmstoffen im Bauschutt ist, ist gleichfalls nicht bekannt. Nach Wiedermann (2000) liegt das jährliche Aufkommen unter 10.000 Tonnen.

Eine Modellannahme zur Abschätzung der Größenordnung der verbauten Menge an PUR-Dämmschaum im Baubereich (einschl. Sandwich-Elemente) kann von folgenden Punkten ausgehen:

Die Lebensdauer von Dämmstoffen im Baubereich wird bei Dämmplatten mit bis zu 50 Jahren, bei Dachspritzschaum und bei Sandwich-Elementen mit 20-50 Jahren angenommen (Bayer 1999; Umfrage Sandwich-Hersteller). PUR-Dämmschäume wurden in der Bundesrepublik seit Mitte der sechziger Jahre eingesetzt. Geht man hilfsweise von einer linearer Zunahme des Verbrauchs zwischen 1967 und 1997 bis zu einem Jahreseinsatz-Volumen von rd. 60.000 Tonnen (1997) aus, ergibt sich eine Größenordnung von annähernd 1 Mio Tonnen PUR-Dämmschaum (ohne Montageschaum), die in dieser Zeit verbaut wurden.

Der Gehalt an *additiven* Flammschutzmitteln in 1 Mio Tonnen PUR-Dämmschaum kann mit 4,7 Prozent oder 47.000 Tonnen angenommen werden, der Gehalt an *reaktiven* Flammschutzmitteln mit 5,5 Prozent oder 55.000 Tonnen (ber. nach Tab. II/1, additive Flammschutzmittel ohne Montageschaum).[20]

Angesichts der Lebensdauerannahmen ist davon auszugehen, dass der weitaus größere Teil dieser bisher verbauten PUR-Dämmschäume der Entsorgung noch harrt, die darin enthaltenen Flammschutzmittel also zukünftig Deponien bzw. - mit Ablauf der Übergangsfristen der TA Siedlungsabfall - die Verbrennungsanlagen belasten werden. (Bei Annahme eine gleichfalls linearen Zuwachses des jährlichen PUR-Abfallaufkommens im Bauschutt zwischen 1967 und 1997 bis zu 10.000 Tonnen/Jahr ergibt sich ein bisher aufgelaufener Gesamtabfall von 150.000 Tonnen oder ca. 15 Prozent des verbauten PUR-Dämmschaums [ohne Montageschaum]. Daraus kann für den Deponieeintrag an additiven Flammschutzmitteln eine Größenordnung von 7.000 Tonnen abgeleitet werden.)

Die PUR-Hartschaum-Hersteller plädieren zukünftig für Verbrennung. Von ihnen vorgelegte Untersuchungen zum Schicksal der Flammschutzmittel bei der Verbrennung in MVA gehen davon aus, dass die zusätzliche Bromlast faktisch komplett ins Rohgas entlassen wird und die Schlacke nicht zusätzlich belastet. Die Erhöhung des HBr-Gehalts im Rohgas kann nach diesen Untersuchungen durch entsprechende Luftreinigungssysteme (z.B. zweistufige Naßreiniger) ohne Probleme bewältigt werden. Hinsichtlich der entstehende Dioxine/Furane wird betont, dass ihre Konzentration im Rahmen der üblichen Variationsbreite bleibe, und dass die Emissionen in die Atmosphäre "nicht wesentlich erhöht" würden (Vehlow/Mark 1996).

Bei der Mitverbrennung von abgetrenntem PUR-Schaum in Zementwerken wird die eingebrachte Halogenlast aus Treibmitteln als Hauptproblem gesehen (Elastogran 1999).

Zu Emissionen aus deponiertem Bauschutt liegen keine Aussagen vor.

8.3 PUR-Montageschaum

Verbauter PUR-Dosenschaum wird wie Bauschutt entsorgt. Eine getrennte Einsammlung verbietet sich vom "diffusen" Einsatz her. Als Produktionsabfall sind ver-

[20] Modellrechnung zum Halogengehalt: TCPP als additives Flammschutzmittel hat einen Chlorgehalt von ca. 32,5 Prozent (Fyrol PCF von Akzo Nobel); Ixol B 251 von Solvay als reaktive Komponente enthält 31,5 Prozent Brom und 6,9 Prozent Chlor, zusammen ca. 38 Prozent Halogen. Legt man diese Gehalte als Richtgrößen zugrunde, ergibt sich ein Chlorgehalt der verbauten PUR-Schäume von ca. 19.000 Tonnen und ein Bromgehalt von rd. 17.300 Tonnen, zusammen über 36.000 Tonnen.

brauchte Druckbehälter zu betrachten, die im Schnitt noch schätzungsweise 70 g Prepolymer enthalten. Bei den rund 30 Prozent vom PU-Dosenrecycling-System (vgl. Adler 1998; PDR 1999) in Deutschland zurückgenommenen Dosen ist dieser Prepolymer-Restgehalt im Durchschnitt mit 85 g/Dose höher, weil hierzu auch Fehlchargen aus der Dosen-Herstellung kommen. Die restlichen 70 Prozent Dosen-Abfall werden "normal" über Hausmüll und Bauabfall entsorgt.

Bei den zurückgenommenen 1-K-PUR-Schaumdosen wird nach Auskunft des PDR das noch flüssige Prepolymer incl. der darin enthaltenen Additive und Flammschutzmittel rückgewonnen. Rd. vier Fünftel des Regenerats werden an Schaumhersteller verkauft, die es in geringem Anteil (max. 5 Prozent) bei der Herstellung von Neuware zusetzen. Das restliche Fünftel vom Regenerat findet lt. PDR Verwendung als Bindemittel beim Verpressen von Platten. Untersuchungen zum Flammschutzmittelgehalt des Regenerats liegen nicht vor.

8.4 Fazit

Die Übersicht zeigt, dass über den Verbleib der PUR- Dämm- und Montageschäume wenig bekannt ist. Ein Recycling findet, mit Ausnahme von Produktionsabfällen und in begrenztem Maße von Restware bei Montageschäumen, nicht statt. Dies hängt jedoch nicht mit dem Flammschutzmittelgehalt der PUR-Schäume zusammen.

Die in der Vergangenheit verbauten PUR-Dämm- und Montageschäume stehen zum überwiegenden Teil erst in den nächsten Jahren und Jahrzehnten zur Entsorgung an. Soweit sie bisher als gemischter Bauschutt (Dämmschäume) anfielen, wurden sie im wesentlichen deponiert. Montageschäume dürften im Vergleich zu sonstigen PUR-Dämmstoffen zu einem größeren Teil mit dem normalen Hausmüll (Deponat und Verbrennung) entsorgt worden sein.

Zukünftig wird (nach TA Siedlungsabfall) die Verbrennung von PUR-Dämmschäumen erforderlich sein und zu einer zusätzlichen Belastung von Müllverbrennungsanlagen mit sauren Gasen und Dioxinen/Furanen aus halogenierten Flammschutzmitteln, aber auch aus den fluorierten Treibgasen führen. Eine Reduktion der Halogenlast bei zukünftigen PUR-Dämmschäumen ist insofern sinnvoll.

9. Gesamtbetrachtung Dämmstoffe: Mineralwolle, Polystyrol, PUR

Polyurethan-Hartschaum ist nur einer unter mehreren Dämmstoffen für den Baubereich. Im folgenden werden die am Markt mengenmäßig bedeutendsten Bau-Dämmstoffe kurz miteinander verglichen. Dies ermöglicht eine Einordnung von PUR-Dämmstoffen unter Mengengesichtspunkten. Außerdem ist der Frage nachzugehen, inweitweit Polyurethan-Hartschaum mit anderen Dämmstoffen konkurriert und wie ggfs. deren flammhemmende Ausrüstung beschaffen ist.

9.1 PUR im Gesamtdämmstoffmarkt

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. Dies gilt unabhängig davon, ob man nach Gewicht, Volumen oder Dämmfläche rechnet, obwohl sich hier wegen des unterschiedlichen spezifischen Gewichts und der unterschiedlichen Dämmwirkung jeweils unterschiedliche Anteile für die einzelnen Dämmstoffe ergeben.

Geht man von der für Dämmstoffe sinnvollsten Berechnungsgröße "Fläche" aus, so ergeben sich etwa folgende Anteile für die einzelnen Dämmstoffe (Tab. II/3):

Tab. II/3: Flächenbezogener Anteil der einzelnen Dämmstoffe, 1998, geschätzt

Dämmstoff	Flächenanteil in Prozent
Glasfaser-Dämmstoffe	25
Steinfaser-Dämmstoffe[1]	25
Expandierbares Polystyrol (EPS-Hartschaumdämmstoff)	40
Extrudiertes Polystyrol (XPS-Hartschaumdämmstoff)	3
Polyurethan-Hartschaumdämmstoffe	6
Schaumglas u.a.	1

Quelle: Elastogran 1999. [1] einschl. Keramikfasern im Industrie-Rohrleitungsbau

Der Flächenanteil von PUR-Dämmstoffen liegt also nur bei 6 Prozent. Der andere bedeutenden Schaumstoff, Polystyrol, macht demgegenüber rd. 40 Prozent der Fläche aus. Nach Gewicht gerechnet ist der Anteil von PUR dagegen deutlich größer (geschätzt: 15 Prozent), der von Polystyrol geringer.

Die GDI-Baumarktstatistik (vgl. Tab. II/4) rechnet in Volumen (m^3). Beim PUR werden Ortschaum und Montageschaum nicht berücksichtigt.

Der *volumenmäßige* Anteil von PUR lag danach 1998 bei 3,3 Prozent, der von Mineralwolldämmstoffen bei fast 63 Prozent und von EPS bei annähernd 29 Prozent. Aufs Volumen bezogen liegt PUR-Schaum in der längerfristigen Entwicklung des Dämmstoffverbrauchs im Wachstums-Trend (Dämmstoffmarkt und PUR-Dämmstoffe 1993-1998 + 32 Prozent); flächenbezogen dürfte der Zuwachs beim PUR wegen des geringeren Volumenverbrauchs/Flächeneinheit überdurchschnittlich sein.

Tab. II/4: Dämmstoffverbrauch im Hochbau 1993-1998, nach Volumen (Angaben in 1.000 m³)							
Dämmstoff	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1998/ 1993
Mineralwolldämmstoffe	15.650	17.250	18.600	18.980	20.670	20.900	133,5
EPS-Hartschaumdämmstoffe	7.354	8.773	9.071	9.100	9.610	9.500	129,2
PUR-Hartschaumdämmstoffe	1.134	1.253	1.291	1.365	1.481	1.500	132,3
Polystyrol-Extruderschaumstoffe (XPS)	766	890	957	985	1056	1.098	143,3
Dämmende Leichtbauplatten	307	366	343	310	280	260	84,7
Dämmstoffmarkt insgesamt[1]	25.026	28.329	30.069	30.570	32.947	33.118	132,3

[1] Bereinigt um EPS-Hartschaumdämmstoffe, die unter "Dämmende Leichtbauplatten" doppelt erfasst werden. Ohne Dämmstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen, Schaumglas, Perlite u.ä. in einer Größenordnung von etwa 4 Prozent des Gesamtdämmstoffmarktes (GDI-Schätzung). Quelle: Gesamtverband Dämmstoffindustrie 1999; eig. Ber.

9.2 Einsatzbereiche der verschiedenen Dämmstoffe

Als B2-Baustoff ist der Einsatzbereich von Polyurethan-Dämmschaum gegenüber mineralischen (A1, A2) und gegenüber Polystyrol-Dämmstoffen (B1) auch von den Stoffeigenschaften 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 gleichfalls wenig geeignet. PUR-Dämmstoffe werden dort verwandt, wo andere Dämmstoffe die geforderten spezifischen Eigenschaften nicht erfüllen können.

Die Vorteile von PUR gegenüber anderen Dämmstoffen sind:

- Sehr guter Dämmwert (niedriger λ-Wert), so dass gleiche Wärmedämmung mit vergleichsweise dünnem, raumsparendem Material erreicht werden kann;
- Günstigere mechanische Eigenschaften gegenüber anderen Kunststoffen (EPS, XPS);
- Leichter und weniger feuchtigkeitsempfindlich als Mineralwolle;
- Möglichkeit der Direktverschäumung vor Ort.

Nach Anwendungsbereichen betrachtet ergibt sich – relativ zu PUR – etwa folgende Zuordnung der verschiedenen Dämmstoffe (vgl. Umfrage Systemhäuser; Gausepohl/Gellert 1996, S. 674 ff., 682 ff.):

- In der Außenwanddämmung, wo die Dicke des Dämmaterials keine ausschlaggebende Rolle spielt, ist PUR anderen Dämmaterialen (Mineralwolle) unterlegen.
- Im Perimeterbereich (Außenwanddämmung im Boden) ist XPS wegen seiner wasserabweisenden Eigenschaften besser geeignet.
- Bei Wärmedämmung *auf* Dachsparren (Steildach-Dämmung) dominiert PUR, weil die gewünschte Dämmwirkung mit Platten in einer Dicke (14 cm) erreicht werden kann, die noch ohne Komplikation auf den üblichen Dachsparren genagelt werden können.
- Bei Wärmedämmung *zwischen* den Dachsparren dominiert dagegen Mineralfaser-Material.
- Auch bei Fußbodendämmung hat PUR den Vorteil geringer Dicke.
- Mechanische Stabilität, niedrige Wärmeleitzahl, Direktverschäumung zur Fugenverdichtung und damit gegebene Konstruktionsfreundlichkeit sind die Vor-

teile, die dazu geführt haben, dass PUR-Schaum bei Verbundelementen für den Industrie-, Hallen- und Kühlhausbau eine dominierende Rolle einnimmt.
- Ferner hat die Möglichkeit der Direktverschäumung vor Ort PUR-Dämmschaum in Verbindung mit seinen mechanischen Eigenschaften ein spezielles Anwendungsgebiet für die schnelle Verfüllung von Hohlräumen (Montageschaum) und oberflächenangepasste Dämmschichtauftragung (Gieß- und Spritzschaum) eröffnet.
- Während EPS ein breites Anwendungsfeld im Baubereich hat (Dach, Wand, Böden, Erd- und Grundbau), ist der Einsatz von XPS aus Kostengründen auf druck- und/oder feuchtebanspruchte Bauteilkonstruktionen beschränkt (bes. Perimeterdämmung).

Die Dämmstoffe stehen mithin aus stoffspezifischen (und Kostengründen, vgl. Tab. II/5) 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 daher nicht oder zumindest nicht umstandslos möglich.

9.3 Vergleichsdaten: Stoffeigenschaften, Kosten

Vergleichsdaten für die wichtigsten konventionellen Dämmstoffe im Hochbau, die der Forderung der Baustoffklassen A1- B2 gerecht werden, sind in Tab. II/5 zusammengefasst. Der PUR-Anteil liegt flächenmäßig bei 6, volumenmäßig bei 3 Prozent.

Tab. II/5: Vergleichsdaten für Mineralwolle-, Polystyrol- und PUR-Dämmstoffe im Hochbau

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Dämmstoff	**Flächen-Anteil %**	**Vol.-Anteil %**	**Bau-stoff-klasse**	**Dämmwert (Wärmeleit-fähigkeit) λ**	**Roh-dichte kg/m³**	**PE in kWh pro m² für k = 0,22**	**Kosten in DM/m² für k = 0,22**	**Schicht dicke in cm für k = 0,22**
Mineralwolle	50	63	A1/A2*	0,030-0,045	100-200	GW 27 SW 85	31	13,6 - 20,5
EPS	40	29	B1	0,035-0,040	15-30	114	23,5	16 - 18
XPS	3	3	B1	0,030-0,035	20-60	120	71	11,4 - 15,9
PUR/PIR	6	3	B2**	0,020-0,035**	15-100	101	65	9 - 16

(1) Schätzung Elastogran; (2) GDI-Baumarktstatistik 1999; (4)-(8) Sörensen 2000, S. 49-66; λ = Wärmeleitfähigkeit (W/mK); PE = Primärenergieaufwand; k = Wärmedurchgangszahl k (W/m²K), hier mit 0,22 entspr. WärmeschutzVO für Neubauten angesetzt; GW = Glaswolle; SW = Steinwolle
* Sandwich-Elemente: B1; ** Sandwich-Elemente sowie 5 % vom Blockschaum B1; *** u.a. abhängig vom Treibmittel, das als Zellgas in den geschlossenen Zellen verbleibt (FCKW/HFKW/Pentan/CO_2)

Beim Dämmvermögen weist PUR den besten, Mineralwolle den niedrigsten Wert der hier verglichenen Dämmstoffe auf. Zur Erzielung der gleichen Dämmleistung ist daher bei Mineralwolle die größte, bei PUR die geringste Schichtdicke notwendig.

Da beim PUR gegenüber Polystyrol höhere Rohdichten möglich sind, weist es auch günstigere mechanische Eigenschaften auf, was unter konstruktiven Gesichtspunkten von Bedeutung ist.

Nach Angaben von Sörensen (2000) schneidet PUR hinsichtlich des Primärenergieaufwands pro Dämmflächeneinheit zwar schlechter als Mineralwolle, aber besser als Polystyrol ab.

Betrachtet man die Kosten pro Flächeneinheit bei gleicher Dämmleistung, so ist EPS noch preiswerter als Mineralwolle; PUR ist etwa doppelt so teuer, XPS noch teurer. Eine wesentliche Anwendungsbeschränkung für PUR ergibt sich mithin aus den hohen Kosten für diesen Dämmstoff.

9.4 Flammschutz-Ausrüstung und -Trend

Tab. II/6 gibt einen Überblick zur flammhemmenden Ausrüstung der wichtigsten Dämmstoffe für den Hochbau.

Tab. II/6: Flammschutzausrüstung der wichtigsten Dämmstoffe im Hochbau

Dämmstoff	FSM-Ausrüstung	Durchschnittlicher FSM-Gehalt/%	Erwarteter Trend
Mineralwolle	Ohne Flammschutzmittel in Binder und Kleber	-	keine Veränderung
EPS	HBCD; Synergist Dicumylperoxid	80% mit 0,7-1,2 Gew.% 20% mit 2-3Gew.%	keine Veränderung
XPS	HBCD, Synergist Dicumylperoxid	1-3 Gew.%	keine Veränderung
PUR	Bromierte Polyole/halogenierte und/oder halogenfreie Phosphatester	12-13 %	Verbrauch an bromierten Polyolen und halogenierten P-Estern rückläufig

Mineralwolle enthält keine Flammschutzmittel (zu ihren Brandeigenschaften u.ä. vgl. Abschn. 10.1). Hier zeichnen sich keine Veränderungen ab.

Polystyrol wird mit Hexbromcyclododecan (HBCD) in Verbindung mit Dicumylperoxid als Synergisten flammgeschützt. Der Flammschutzmittelgehalt liegt bei 1-3 Prozent vom Kunststoff. Nach Auskunft der Hersteller (vgl. BASF 2000) gibt es zu diesem Flammschutz keine Alternative (im einzelnen: Abschn. 9.2).

Beim *Polyurethan-Dämmschaumstoff*, der "klassisch" mit bromierten Polyolen und halogenierten Phosphor-Estern ausgerüstet wurde, war als Trend festgestellt worden: Substitution von bromierten Polyolen durch Übergang zu PUR-modifiziertem PIR-Schaum (Einbau von Isocyanurat-Strukturen bei Indexwerten > 250) und Reduzierung bzw. vollständiger Ersatz des Einsatzes von halogenierten Phosphor-Estern zugunsten nichthalogenierter organischer Phosphor-Produkte; Diskussion des Einsatzes von festen Flammschutzmitteln. Dieser Trend ist am fortgeschrittensten bei der kontinuierlichen Herstellung von Plattenware; er ist bei der Herstellung von Sandwich-Elementen im Gang. Bei Ortschaum ist keine Veränderung zu beobachten, bei Montageschaum werden halogenfreie Entwicklungen vorgestellt bzw. auf den Markt gebracht.

10. Exkurs: Anmerkungen zu Mineralwolle- und Polystyrol-Dämmstoffen

Wie Abschn. 8 zeigte, sind Mineralwolle und Polystyrol (in erster Linie expandierbares Polystyrol, EPS) mengenmäßig sehr viel bedeutender als Dämmstoffe aus PUR-Hartschaum. Daher werden hier einige Informationen zur ihrem Brandverhalten und ihrer flammhemmenden Ausrüstung aus Vergleichsgründen nachgetragen.

10.1 Mineralwolle

Dämmstoffe auf Mineralwolle-Basis machen nach Fläche etwa die Hälfte, nach Volumen über 60 Prozent des Dämmstoffverbrauchs im Hochbau aus (Tab. II/3 und II/4).

Mineralwolle (Glas- und Steinwolle) ist grundsätzlich nicht brennbar. Die Baustoff-Klassifizierung hängt auch hier vom Brandverhalten des Verbundelements ab. Das Verbundelement besteht bei Wanddämmung aus hydraulischem Kleber, der Dämmplatte aus Mineralwolle, Unterputz aus Armierungsmasse und -Gewebe sowie Schlußbeschichtung. Schätzungsweise 95 Prozent der Mineralwolle-Dämmstoffe sind als A1 bzw. A2 eingestuft. Es gibt jedoch auch B2-Produkte (ca. 5 Prozent der Ware), bei denen die Mineralwolle wegen Kaschierung keine A-Einstufung erhalten kann (Umfrage Mineralwolle).

Dämmplatten aus Mineralwolle enthalten organische Bindemittel, um die Mineralfasern zusammenzuhalten. Es handelt sich um Phenolformaldehyd-, Melamin- und Harnstoffharze (sowie geringe Mengen Siliconöl), die je nach Produkttyp einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden. Das Bindemittel wird im Tunnelofen bei ca. 150-200 °C ausgehärtet. Die Bindemittel enthalten nach Aussage der Mineralwolle-Hersteller entgegen gelegentlichen Vermutungen keine Flammschutzmittel (Umfrage Mineralwolle).

Die Einstufung des Verbundmaterials hängt vom Bindemittelgehalt ab. Er reicht bei nichtkaschierter Ware nach Auskunft verschiedener Dämmstoffhersteller von 0-4 Gew.-Prozent bis zu 1,8-7 Gew.-Prozent. Der Bindemittelgehalt wird i.d.R. so eingestellt, dass die A1-Stufe des Verbundelements erreicht wird, "ohne den Einsatz von zusätzlichen Flanmmschutzmitteln" (Paulitschke, 2000). Dies ist bei einem Gewichtsanteil bis zu 2,7 Prozent der Fall. Für das Brandverhalten ist jedoch nicht nur der Anteil, sondern auch die Gesamtmenge an Bindemittel ausschlaggebend.

Als Kleber zur Befestigung an der Wand werden i.d.R. Klebe- und Spachtelmassen auf Kalk-Zement-Basis mit Kunststoffdispersionszusatz verwendet. Die Kleber enthalten nach Auskunft zweier Wärmeverbund-Systemhäuser keine Flammschutzmittel.

Sandwich-Elemente mit Mineralfaser-Kern, die für einen eng begrenzten Markt im industriellen Hallenbau mit höheren Brandschutzanforderungen nachgefragt werden, enthalten nach Auskunft der Sandwich-Hersteller 2-3 Gew.-Prozent Bindemittel sowie ca. 2 Gew.- Prozent PUR-Kleber (Friedl 1997) zum Verkleben von Stahl-Deckschale und Mineralfaserelementen.

Da die Mineralwolle eine niedrigere Dämmwirkung und höhere Rohdichte als PUR oder Polystyrol hat, muss zur Erreichung einer gleichen Dämmleistung auch eine größere Masse an Mineralwolle eingesetzt werden. Damit wird organisches Material (Binder) in einer Größenordnung eingetragen, das beim Vollbrand (bei dem die Mineralwolle selbst nicht brennt) angesichts des Sauerstoffgehalts in der Mineralwolle schwelbrandrelevant werden kann (vgl. NN 1998). Das gleiche Problem stellt sich auch bei mit Mineralwolle wärmegedämmten, metallisch umhüllten Rohrleitungen, die von außen stark erhitzt werden. Werden PUR-gedämmte Rohrleitungen nach Aufreißen der metallischen Hülle mit Montageschaum "repariert", tritt ebenfalls Sauerstoff hinzu, woraus sich dann auch hier eine Schwelbrandgefahr ergaben kann (andernfalls verkohlt PUR wegen Sauerstoffmangels; Umfrage PUR-Dämmstoffhersteller). Das Schwelbrandproblem spielt bei der Baustoff-Klassifizierung keine Rolle.

10.2 Polystyrol-Dämmschäume

Dämmstoffe auf Polystyrol-Basis umfassen flächenmäßig über vierzig Prozent, nach Volumen rd. ein Drittel des Dämmstoffmarktes in der Bundesrepublik (Tab. II/3, II/4). Im Dämmstoffbereich sind Schaumpolystyrol (expandierbares Polystyrol, EPS) und kompaktes Polystyrol (extrudierter Polystyrolhartschaum, XPS) mit jeweils unterschiedlichen Anwendungsbereichen zu unterscheiden. Das mengenmäßige Verhältnis von EPS zu XPS beträgt etwa 9:1.

Polystyrol ist brennbar und muss, um die für die Vermarktung als Baustoff notwendige B1-Klassifizierung zu erreichen, flammhemmend ausgerüstet werden. Über Einstufung und Dämmstoffeigenschaften wurde oben bereits berichtet. Die B1-Ausrüstung der Polystyrol-Schäume für den Baubereich ist im wesentlichen auf den deutschsprachigen Raum beschränkt (Industrieverband Hartschaum 2000).

Polystyrol-Dämmstoffe sind mit Blick auf ihre Flammschutzausrüstung an dieser Stelle etwas genauer zu betrachten.

10.2.1 EPS- und XPS-Dämmstoffe: Markt, Mengen, Hersteller

EPS-Dämmstoff ("Styropor") wird seit 1952 (BASF) hergestellt. XPS von Dow ("Styrofoam") und der BASF ("Styrodur") ist seit 1963 bzw. 1964 in Europa auf dem Markt.

Der deutsche Markt verbrauchte 1999 rd. 195.000 Tonnen Polystyrol-Rohstoff. Davon entfielen auf Dämmstoffe 170.000 Tonne (87 Prozent), auf Verpackungen etwa 25.000 Tonnen (13 Prozent). Das Verpackungsmaterial ist im Unterschied zum B1-Dämmstoff leichtentflammbar und wird in aller Regel nicht flammhemmend ausgerüstet (Industrieverband Hartschaum 2000).

Die grossen Polystyrol-Hersteller in Europa sind (Marktanteil in Europa in Klammern): Nova Chemicals Europe SAS, nach Übernahme der Shell-Aktivitäten Marktführer (23 Prozent); BASF AG (19 Prozent, Marktführer in Deutschland); Dow Europe (13 Prozent), BP Chemicals (13 Prozent, nach Übernahme der Hüls-Aktivitäten); Enichem (12 Prozent). Diese Unternehmen kontrollieren etwa 80 Prozent des europäischen Rohstoff-Marktes für Polystyrol.

10.2.2 Brandverhalten von Polystyrol

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. Schaumstoff aus PS beginnt im Temperaturbereich über 100 °C langsam zu erweichen, zu schrumpfen und sich bei höheren Temperaturen (ca. 300 °C) zu zersetzen. Unter Einwirkung einer Zündquelle (Schweißperlen, Flamme) zündet PS-Schaumstoff ohne Brandschutzausrüstung nach kurzer Sinterperiode verhältnismäßig schnell und brennt vollständig ab. Aus der Schaumstoffschmelze entstehen bei Temperaturen oberhalb 350 °C brennbare Gase, die durch eine Flamme entzündet werden können oder sich bei noch höheren Temperaturen an heißen Flächen selbst entzünden. Flammhemmend eingestellter PS-Schaum schrumpft normalerweise von der Zündquelle weg, ohne gezündet zu werden, brennt jedoch unter dem Einfluß anderer brennender Materialien gleichermaßen. (Vgl. Troitzsch 1990, S. 66; Hönl 1996, S. 286; Vogelsang 1996)

10.2.3 Herstellung

EPS wird in einem diskontinuierlichen Prozess in erster Linie als Perl- oder Suspensionspolymerisat von Styrol hergestellt (vgl. Gausepohl/Gellert 1996; Industrieverband Hartschaum 1996). Styrol wird mit einem Treibmittel (Pentan) versetzt und in einem Kessel mit Wasser suspendiert. Vor und während der Polymerisation können Additive zugesetzt werden, wobei Flammschutzmittel im allgemeinen vor Beginn der Polymerisation in der organischen Phase gelöst werden. Die Rohstoffhersteller liefern an die Verschäumer rieselfähiges Polystyrol (Polystyrolperlen, hartes, glasähnliches Granulat).

Das EPS-Granulat wird beim Verarbeiter vorwiegend mit Hilfe von Wasserdampf zuerst vorgeschäumt und nach einer Zwischenlagerung dann zu Blöcken, Platten und auf Endlos-Bandanlagen aufgeschäumt. Herstellung des Vorprodukts und Verarbeitung sind beim Polystyrol, anders als bei PUR-Dämmstoffen, strikt getrennt, Selbstformulierung ist hier nicht möglich, die Verarbeiter sind generell Systemkunden. Damit liegt auch die flammhemmende Ausrüstung vollständig in der Hand der Systemhäuser.

Im Gegensatz zu EPS wird XPS in einem kontinuierlichen Prozess durch Extrusion von Polystyrol, Direktbegasung des geschmolzenen Polystyrols mit Treibmitteln im Extruder und Aufschäumen hinter der Düse hergestellt. Der geformte Schaum wird dann zu Platten konfektioniert. Das Flammschutzmittel wird vom XPS-Hersteller als batch von Compoundeuren bezogen und in das Rohprodukt eingearbeitet. Es wird damit als Teil der festen Einsatzstoffe in den Extruder gegeben und durchläuft den gesamten Extrusionsprozeß (Aufschmelzen, Einmischen des Treibmittels, Abkühlen auf Schäumtemperatur, Ausschäumen), muss also entsprechend themisch belastbar sein. Auch beim XPS sind die Verarbeiter Systemkunden.

10.2.4 Flammhemmende Ausrüstung: HBCD

EPS wird mit Hexabromcyclododecan (HBCD) unter Zusatz von Dicumylperoxyd als Synergist flammhemmend ausgerüstet. HBCD ist ein additives, bei Raumtemperatur pulverförmiges Flammschutzmittel (Schmelzbereich 178-183 °C). Es liegt im Schaumstoff als homogene Dispersion in der Polymermatrix vor. Der überwiegende Teil (ca. 80 Prozent) der flammgeschützten Polystyrolhartschäume enthält 0,7-1,2 Gew.-Prozent HBCD; die restlichen 20 Prozent werden mit 2-3 Gew.-Prozent HBCD ausgerüstet (Vogelsang 1996). Durch Zusatz von Dicumylperoxid (vgl. Pergan 2000) zu HBCD im Verhältnis 3:5 kann ein synergistischer Effekt erzielt werden, ohne den die Menge an Bromverbindung "etwa verzehnfacht" (Scherzer 1996, S. 578) werden müsste.

Bei *XPS-Schaumstoff*, der bei der Extrusion stärkerer thermischer Belastung als EPS ausgesetzt wird, wurden früher bevorzugt aromatische Bromverbindungen (DecaPBDE) eingesetzt, die stabiler als die Aliphaten sind (vgl. ebd, S. 291 f.) und die wegen ihres Aromatengehalts besser in das Polystyrol eingearbeitet werden können. Durch Reduktion der Extrusionstemperaturen ist auch beim XPS auf HBCD umgestellt worden (BASF 2000). Die Dosierung liegt bei 2-3 Prozent vom Schaum.

Bei der Herstellung des Polystyrols hydrolisiert ein Teil des Flammschutzmittels (ca. 20 Prozent nach Herstellerangabe).

Aus der Sicht der Systemhäuser gibt es im Fall von Polystyrol (EPS und XPS) "kein geeignetes Flammschutzmittel als Konkurrent zu HBCD." (BASF 2000)

Als Begründung wird angeführt: Auf ihre Verwendungsfähigkeit hin untersuchte Flammschutzmittel (Phosphatester, mineralische Flammschutzmittel) führen zu Störungen beim Schäumprozess, der Schaum verliert seine notwendige Flexibilität. Die Dämmwerte verschlechtern sich beim Einsatz anderer Flammschutzmittel. Verarbeitungstechnisch ist zu berücksichtigen, dass die EPS-Perle nur mit HBCD rieselfähig ist. Außerdem wird darauf verwiesen, dass die EPS-Herstellung von den Verarbeitungsanlagen her europaweit auf HBCD als Flammschutzmittel eingestellt ist.

10.2.5 HBCD-Einsatz in Polystyrol-Schäumen

Hexabromcyclododecan wird zu ca. 85 Prozent für die flammhemmende Ausrüstung von EPS- und XPS-Schaum eingesetzt; ca. 5 Prozent werden in High-Impact Polystyrol (HIPS) für Gehäusewerkstoffe, ca. 10 Prozent in Textilrückenbeschichtungen verarbeitet (BASF 2000; RA 1999).

Bei einer Jahresverbrauch (deutscher Markt) von 170.000 Tonnen Polystyrol-Dämmstoffen für den Baubereich (vgl. Abschn. 10.2.1), die bei vorsichtiger Schätzung zu vier Fünftel mit 1 Prozent, zu einem Fünftel mit 2 Prozent HBCD flammgeschützt sind (vgl. Abschn. 10.2.4), ergibt sich ein Gesamteinsatz von 2040 Tonnen HBCD/Jahr. (Der Bromgehalt macht 75 Gew.-Prozent vom Molekül aus und beträgt damit über 1.500 Tonnen/Jahr.) Dazu kommen nach der o.a. Relation 3:5 rd. 1.200 Tonnen Dicumyxlperoxid.

10.2.6 HBCD-Emissionen

EPS/XPS-Herstellung

Bei der Herstellung von EPS-Polystyrol sind die Anlieferung (pulverförmiges HBCD als Sackware) und Zwischenlagerung in Vorratstanks bei den Polystyrol-Herstellern eine erste Emissionsquelle (Staubemissionen). Staub wurde bisher zusammengefegt und mit den mit HBCD-Resten kontaminierten Säcken ensorgt (Verbrennung oder Deponie) bzw. weggespült.

Im Fall von XPS wird das HBCD von den Flammschutzmittel-Herstellern an Compoundeure geliefert und dort zu einem Batch verarbeitet. Die XPS-Hersteller (Systemhäuser) beziehen das Batch vom Compoundeur als Sackware. Hier ist die Sack-Entsorgung (wie oben) eine Emissionsquelle.

Bei der Emulsionspolymerisation von EPS fällt beim Verarbeiter HBCD-belastetes Abwasser an, das über die Kläranlage wg. der geringen HBCD-Löslichkeit und Abbaubarkeit[21] größtenteils an den Klärschlamm gebunden wird. Der Klärschlamm wird teils verbrannt, teils verwertet. Für die Klärschlammbelastung gibt es offenbar keine Meßmethode und insofern nur qualitative Angaben (BASF 2000). Wie groß der Eintrag in die Kläranlagen der Herstellerbetriebe in der Bundesrepublik und wie groß der Eliminationsgrad heute ist, ist nicht bekannt. Für 1990 wurde eine Menge von 1,7 Tonnen für drei Werke angenommen (UBA 1996; vgl. Stoffprofil HBCD).

Der HBCD-Gehalt im Abwasser nach Kläranlage wurde von APME für das Risk Assessment zu HBCD (vgl. RA 1999) bestimmt. Er beträgt in der Bundesrepublik für drei Werke, die EPS, XPS und HIPS mit HBCD flammhemmend ausrüsten, rd. 160 kg/Jahr. Die Abwasserkonzentration bei den drei Werken lag zwischen 0,8 und 2,38 Mikrogramm/Liter. Luftemissionen wurden für das größte Werk in der Bundesrepublik bestimmt und lagen hier bei 1,3 kg HBCD/Jahr als Summe für drei Anlagen zur Herstellung von EPS, XPS und HIPS. (APME 2000) In den genannten Daten sind Emissionen aus der HBCD-verarbeitung für Textilrückenbeschichtung nicht enthalten.

EPS/XPS-Verarbeitung (Verschäumung)

Eine weitere mögliche Emissionsquelle ist das Vor- und Aufschäumen der EPS-Perlen beim Verarbeiter mit Freisetzung von HBCD ins (Ab-)Wasser.

Produkt

Zur Freisetzung von HBCD aus dem Schaumprodukt (EPS und XPS) liegen zwei Abschätzungen der BASF vor, die Freisetzung ins Wasser und Auslaugung unter sauren Bedingungen betreffen (Vogelsang 1996). Im ersten Fall (ein Migrationsversuch und ein Elutionsversuch mit wasserüberströmter Styrodur-Platten) wird eine Freisetzung von max. 0,1 Prozent des HBCD-Gehalts des Probekörpers konstatiert, wobei nach zwei Monaten Überströmungsdauer keine weitere Freisetzung mehr erfolgte. Daraus wird geschlossen, dass nur das an der Oberfläche der Platte befindliche HBCD ausgewaschen wird, nicht jedoch der inkorporierte Anteil. Im Auslaugungsversuch migrierten 0,05 Prozent des HBCD-Gehalts im EPS in Lösung, wobei

[21] Vgl. Bd. III, Stoffprofil HBCD. HBCD ist biologisch nicht leicht abbaubar und erweist sich in Labortests mit industriellem Klärschlamm als nicht biologisch abbaubar (s.a. Vogelsang 1996).

angenommen wird, dass die Auslaugung nach zwei Wochen zum Stillstand kam und nur an der Oberfläche stattgefunden hatte.

Zusammenfassung

Zu den Staubemissionen und Klärschlammbelastungen aus der Verarbeitung bei Polystyrolherstellern sowie den Abwasseremissionen bei der Verarbeitung (Verschäumung) liegen keine quantitativen Daten vor. Gleiches gilt für Ausgasungen aus dem Dämmschaum und Freisetzungen aus dem Deponat. (Vgl. auch RA 1999)

10.2.7 HBCD und Brandfolgeprodukte

Im Verbrennungsexperiment brannte flammhemmend ausgerüstetes Polystyrol bei Temperaturen zwischen 600 und 750 °C mit sehr stark rußender kontinuierlich brennender Flamme (Sklorz 1998, S. 43-45, mit Angabe der Verbrennungsprodukte).

Bei Untersuchung der Rauchgase auf bromierte Dioxine und Furane konnten die früheren Ergebnisse von Dumler u.a. (1989) sowie Hutzinger u.a. (1990) bestätigt werden, dass aus Polystyrol, das mit HBCD flammgeschützt ist, nur sehr geringe Mengen an höherbromierten PBDD/F (bis zum Tetrabromdibenzofuran) entstehen. Die größten Konzentrationen an Isomeren-Summen wurden bei 600 °C gemessen, und zwar vor allem niederbromierte Furane. Von den toxikologisch relevanten PBDD/F konnten lediglich die Tetrabromdibenzodioxine mit einer Summenkonzentration von etwa 0,4 ng/g Kunststoff nachgewiesen werden (Sklorz 1998, S. 45).[22]

10.2.8 Recycling/Entsorgung

Polystyrol-Dämmstoffe werden derzeit wie Bauschutt entsorgt und deponiert (vgl. Abschn. 8). Bei XPS gibt es herstellerseitig ein fabrikinternes Recycling (Einsammlung von Produktionsabfällen, Regranulierung und Verarbeitung zu Styrodur-Platten).

Die Gesamtmengen an verbautem und deponiertem Polystyrol-Dämmschaum sind nicht bekannt. Die breite Markteinführung von Polystyrol-Dämmstoffen im Baubereich erfolgte seit den sechziger Jahren (vgl. Philipp 1996). Nimmt man auch hier einen linearen Verbrauchszuwachs an, ergibt sich für die Jahre zwischen 1960 und 2000 bei einem Verbrauch im Baubereich von 170.000 Tonnen 1999 (vgl. Abschn. 10.2.1) ein Gesamtabsatz in der Größenordnung von 3,4 Mio Tonnen Dämmstoff. Bei einem Flammschutzmittelgehalt von 1 Prozent wäre mit 34.000 Tonnen HBCD (was 25.500 Tonnen Brom entspricht) zu rechnen. Auch hier gilt wie im Fall von PUR-Dämmschäumen, dass die Masse dieser Dämmstoffe noch nicht entsorgt ist, sondern erst zukünftig anfällt und dann (TA Siedlungsabfall) als organischer Abfall verbrannt werden muss.

[22] Von dem in das Brandgeschehen beim Düsseldorfer Flughafen-Brand einbezogenen Materialien entfielen 47 Gew.-Prozent auf Polystyrol-Dämmaterial. Der geringe Anteil an PBDD/F, der in Rußproben vom Düsseldorfer Brand gefunden wurde, steht mit der schwachen Neigung von HBCD zur Bildung von Dioxinen/Furanen in Zusammenhang. Ein genereller Rückschluß auf die Bedeutungslosigkeit von bromierten Flammschutzmitteln für die Umweltbelastung bei Kunststoffbränden (vgl. Troitzsch 2000) kann daher aus diesen Befunden nicht gezogen werden.

10.2.9 HBCD und Dicumylperoxid

Dicumylperoxid ist nach Herstellerangabe (BASF 2000) notwendiger Synergist für die flammhemmende Ausrüstung von EPS mit HBCD. Als Ursache für die synergistische Wirkung wurde ursprünglich angenommen, dass der Radikalspender dazu beiträgt, dass das Brom aus dem HBCD schlagartig freigesetzt und wirksam wird. Neuerdings herrscht die Ansicht vor, dass das Peroxid zu einer raschen Zersetzung des Polymers in der kondensierten Phase und zum "Wegfliessen" vor der Flamme führt (vgl. Troitzsch 1990, S.47).

Übersicht II/20 gibt eine Übersicht der Kennzeichnungen nach Gefahrstoffverordnung und EG-Richtlinien anhand der Sicherheitsdatenblätter. Dicumylperoxid ist als umweltgefährlich eingestuft.

Übersicht II/20: Einstufung von HBCD und Dicumylperoxid für EPS/XPS-Schaum

Flammschutzmittel/ Synergist	Gefahren-Symbol	R-Sätze	S-Sätze	Wassergefährdungsklasse
Saytex HBCD	-	-	-	k.A.
Dicumylperoxid: Peroxan DC (Pergan GmbH)	Xi, O, N	7, 36/38, 51/53	3/7, 14, 36/37/39, 50, 61	2

Quelle: Sicherheitsdatenblätter der Produkthersteller.
Erläuterungen zu den Kennzeichnungen (R- und S-Sätze gem. Anhang III Grundrichtlinie 67/548/EWG):
O: brandfördernd
Xi: reizend
N: umweltgefährlich
R 7: Kann Brand verursachen
R 36/38: Reizt die Augen und die Haut
R 51/53: Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
S 3/7: Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren
S 14: Von Schmutz, Rost, Chemikalien, insbesondere konz. Alkalien und konz. Säuren sowie von Beschleunigern (z.B. Schwermetallsalzen und Aminen) fernhalten
S. 36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 50: Nicht mischen mit Peroxidbeschleunigern oder Reduktionsmitteln
S 61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden, Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
WGK 2: wassergefährdend

10.3 "Flammschutzintensität" von Polystyrol- und PUR-Dämmschaum

In Übersicht II/21 werden die Mengendaten für den Einsatz von PUR-Dämmstoffen (ohne Montageschaum) und EPS/XPS-Dämmschaum sowie die jeweils eingesetzten Flammschutzmittelmengen zu Vergleichszwecken zusammengeführt. Die Zusammenstellung lässt erkennen, dass der Flammschutzmittelverbrauch der PUR-B2-Schäume im Vergleich zu den B1-klassifizierten Polystyrol-Schäumen bemerkenswert hoch ist. Dies gilt nicht nur mit Bezug auf den Massenanteil (über 10 Prozent beim PUR-Schaum, 2 Prozent bei Polystyrol-Schaum; Differenz: Faktor 5), sondern auch hinsichtlich des mit Blick auf die Dämmwirkung relevanteren Volumens. Hier benötigt der PUR-Schaum über 4 kg Flammschutzmittel pro m^3 Dämmstoff, während beim Polystyrol 0,3 kg eingesetzt werden müssen (Differenz: Faktor 10). Auch auf

der Ebene der halogenierten Flammschutzmittel sieht die Relation nicht anders aus. Eine gleiche Relation ergibt sich schließlich auch, wenn der Flammschutzmittelgehalt auf die Dämmfläche bezogen wird.

Übersicht II/21: Flammschutzmittelverbrauch für Polystyrol- und Polyurethan-Dämmschäume

Bezugsgröße	**PUR-Dämmschäume[1]**	**Polystyrol-Dämmschäume[2]**
Baustoffklasse	B2	B1
Jahresverbrauch/Tonnen (1999)	65.000	170.000
Jahresverbrauch/1.000 m^3 (1998)	1.500	10.600
Anteil an der Dämmfläche/%	6	43
Flammschutzmittel/Tonnen	6.600 (3.600 t halogenierte Polyole + 3.000 t additive FSM)	3.200 (2.000 t HBCD + 1.200 t Dicumylperoxid)
Flammschutzmittel/Schaumeinheit		
- Mengenanteil/Gew.%	10,2	1,9
- Kg/m^3	4,3	0,3

[1] Ohne Montageschäume; Daten nach Tab. II/1; [2] Daten nach Abschn. 10.2.5. Dämmflächenanteile: vgl. Tab. II/3.

Der vorherrschende B2-PUR-Schaum ist also beim derzeitigen Stand der Schaumformulierung ausgesprochen "flammschutzmittelintensiv", die Effizienz des Flammschutzmitteleinsatzes im Vergleich zum Polystyrol deutlich geringer. Der geringere Flammschutzmitteleinsatz oder dessen höhere "Effizienz" wird im Fall des Polystyrol durch den Zusatz von Dicumylperoxid ermöglicht, das nach Lit.Angaben die Wirksamkeit des HBCD im Polystyrol etwa um den Faktor 10 steigert (Scherzer 1996, S. 578).

Übersicht II/21 zeigt auch, dass bei den nach Volumen entscheidenden synthetischen Dämmstoffen Polyurethan und Polystyrol derzeit rd. zwei Drittel des Flammschutzmittelverbrauchs auf PUR-Dämmschäume entfallen. Unter Einschluss der hier nicht berücksichtigten Montageschäume ist dieser Anteil noch höher.

Die geringere Effizienz der Flammschutzmittel im Polyurethan kann nur z.T. mit dem geringeren Wirkstoffgehalt und der geringerenEffizienz der Wirkstoffe erklärt werden.[23] Mit der Polymermodifikation (PUR – PIR) erhöht sich bei deutlicher Verringerung der eingesetzten Flammschutzmittel-Menge deren Effizienz wegen des höheren Isocyanat- und Aromatengehalts.

[23] Der Wirkstoffgehalt beträgt bei HBCD 75 Prozent (Brom), bei den in PUR eingesetzten Flammschutzmitteln ca. 40 Prozent (Brom, Chlor, Phosphor). Im Polystyrol werden 1.500 Tonnen Brom (+ 1.200 Tonnen Dicumylperoxid) eingesetzt, im PUR-Hartschaum 2.600 Tonnen Wirkstoff (1.400 t Brom, 900 t Chlor, > 300 t Phosphor). Chlor und Phosphor, die zusammen die Hälfte des Wirkstoffgehalts im PUR-Hartschaum ausmachen, sind deutlich weniger effizient als Brom.

11. Flammschutz bei Polyurethan-Dämm- und Montageschäumen (einschl. Exkurs Polystyrol-Dämmschäume) - Bewertung

11.1 Sachstand

PUR-Dämmschäume (ca. 65.000 Tonnen/Jahr) gehören zu über 95 Prozent zur Baustoffklasse B2 ("normalentflammbar"). Sie decken rd. 6 Prozent der Dämmfläche im Baubereich ab. PUR-Dämmschäume 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 Flammschutzmittel.

Der Flammschutzmittelgehalt der einzelnen Dämmschaumtypen weicht stark voneinander ab. Bei Schäumen nach traditioneller PUR-Formulierung ist der Flammschutzmittelgehalt mit ca. 13 Prozent (5 Prozent additiv, 8 Prozent reaktiv) höher als bei PIR-Schaum (ca. 4 Prozent FSM-Gehalt, i.d.R. ohne reaktive Komponente).

Der PUR-Montageschaum (ca. 17.000 Tonnen/Jahr) enthält mit ca. 22 Prozent doppelt soviel Flammschutzmittel wie die Dämmschäume. Das heute für Montageschäume übliche FSM-System besteht aus ca. 14 Prozent additiven und rd. 8 Prozent reaktiven Flammschutzmitteln. Der bedeutend höhere FSM-Gehalt der Montageschäume geht also auf den drei mal so hohen Gehalt an additiven Flammschutzmitteln zurück.

Die Gesamtmenge an Flammschutzmitteln für PUR-Dämmschaum lag 1998/99 bei 6.600, für Montageschaum bei 3.800 Tonnen – zusammen 10.400 Tonnen (vgl. Tab. II/1).

Bei allen Schaumtypen mit Ausnahme des mengenmäßig nicht sehr bedeutsamen Ortschaums (3.000 Tonnen/Jahr, weniger als 5 Prozent der PUR-Dämmschäume) sind Polymermodifikationen möglich, die zu einer Minderung des Flammschutzmitteleinsatzes und einer Veränderung der FSM-Komponenten durch Stoffsubstitution führen können.

11.2 Substitutionstrend bei PUR-Dämmschäumen

Die berichteten Veränderungen bei der Formulierung von PUR-Dämmschäumen, die sich in den letzten Jahren vollzogen haben, betreffen sowohl die Schaum-Chemie wie die flammhemmende Ausrüstung.

11.2.1 Minderung

Durch Übergang von PUR-Schaum mit Polyetherpolyolen zu dem thermisch stabileren PIR-Schaum mit Polyesterpolyolen kann z.T. auf halogeniert-flammgeschützte Polyole verzichtet und der Einsatz additiver Flammschutzmittel relativ vermindert werden.

Dieser Trend hat sich bei Blockschaum seit langem und weitgehend, bei Plattenware in beachtlichem Maße (zu ca. 60 Prozent), bei Sandwich-Elementen mit > 50 Prozent 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 Flammschutzmittelmenge geschätzt. Dieses angenommene Reduktionsvolumen betrifft zu 80-90 Prozent die Sandwich-Elemente, ferner Bandschaum-Plattenware für die sonstige Gebäudedämmung.

Die bei PUR-Dämmschaum mögliche Reduktion des FSM-Verbrauchs durch Polymermodifikation ist eine Variante werkstofflicher Substitution. Sie ist unter Umweltgesichtspunkten sinnvoll, weil damit der Chemikalienverbrauch insgesamt vermindert und der Eintrag von Halogenen in den Abfallstrom zur Entsorgung/Müllverbrennung gemindert wird. Da in diesem Fall bei der Flammschutzmittelreduktion durch Modifikation des Werkstoffs kein Stoffersatz (Ersatz halogeniert-reaktiver durch phosphororganische Additive) notwendig ist, entfällt auch die Möglichkeit einer Problemverschiebung bei der Umweltbelastung zum Luftpfad (Innenraumbelastung wegen höherer Flüchtigkeit) bzw. vom Luftpfad (Innenraum; Verbrennung) auf Wasser/Boden.

Die Realisierung dieses Minderungspotentials kann beim Bandschaum auf erprobte Technologien zurückgreifen (ca. 60 Prozent des Bandschaums werden bereits als PIR-Schaum hergestellt). Demgegenüber sind bei Sandwich-Elemente weitere Entwicklungsarbeiten notwendig (früherer PIR-Schaum für Sandwich-Elemente wurde mit FCKW getrieben). Die Hersteller von Sandwich-Elementen signalisieren Umstellungsbereitschaft; entsprechende PIR-Formulierungen sind in Entwicklung (vgl. Abschn. 4.3.3, 4.3.4). Die Systemhäuser, die die Hersteller beliefern, zeigen sich jedoch mehrheitlich skeptisch.

Die Umsetzung der Minderungspotentiale bei PUR-Dämmschäumen würde auch einen Beitrag zur Erhöhung der "Flammschutzeffizienz" beim PUR-Schaum leisten, die im Vergleich zu Polystyrolschaum (gemessen am Verhältnis von Wirkstoffeinsatz zu Dämmstoffmenge) relativ niedrig ist.

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 (vgl. Übers. II/15). Damit könnten beim derzeitigen Stand ca. 1.900 Tonnen FSM beim Montageschaum entfallen, was der Hälfte der heute eingesetzten FSM-Menge entspricht.

11.2.2 Stoffsubstitution bei Polymermodifikation

Eine Reihe von additiven Flammschutzmitteln sind in der Vergangenheit aus toxikologisch-ökotoxikologischen Gründen bei PUR-Schäumen substitutiert worden. Dies betrifft besonders DMMP und TCEP (vgl. Abschn. 5.2.2), wobei letzteres in aktuellen Hausstaubproben i.d.R. nachgewiesen wird.

Das additive Standard-Flammschutzmittel in Dämm- und Montageschäumen ist heute TCPP. Gegenüber TCEP hat es eine etwas günstigere toxikologisch-ökotoxikologische Einstufung, die sich jedoch für verschiedene Handelsprodukte, die Mischungen darstellen, unterscheidet (vgl. Stoffprofil TCPP; Übers. II/17, II/18). TCPP ist wie TCEP wassergefährdend (WGK 2, Selbsteinstufung).

Die Polymermodifikation bei Dämmschaum mit Erhöhung des Isocyanat-Indexes und entsprechend höherem Vernetzungsgrad ergibt einen thermisch stabileren Schaum, bei dem unter Verzicht auf halogenierte Polyole auch eine Verminderung der additiven Komponente bzw./und eine Stoffsubstitution von halogenierten Phosphorsäureestern durch halogenfreie P-Ester möglich ist. Als Alternativen zu TCPP werden bei Dämmschaum i.d.R. Triethylphosphat (TEP), bei Montageschaum außerdem Dieethylethanphosphonat (DEEP), Triphenylphosphat (TPP) und Diphenylkresylphosphat (DPK) genannt (vgl. Abschn. 4.5.3).

Von den in Betracht gezogenen Substituten sind TEP und DPK (Gemisch) ihren Einstufungen nach GefStoffVO zufolge günstiger als TCPP zu bewerten (vgl. Übers. II/17 und II/18): TEP ist als schwach wassergefährdend (WGK 1; außerdem: Xn - mindergiftig, und R22) eingestuft; bei DPK (WGK 2 nach Selbsteinstufung) fehlen sonstige Einstufungen. Unter dem Gesichtspunkt der Innenraumbelastung ist ihre Flüchtigkeit im Vergleich zu TCPP zu berücksichtigen. Beide Substitute sind im Vergleich zu TCPP halogenfrei, was grundsätzlich unter Umweltgesichtspunkten (Verbrennungsprodukte) von Vorteil ist. Demgegenüber werden DEEP und TPP im Vergleich zu TCPP schlechter eingestuft[24] TPP erwies sich bei den von Kuhlmann (1991) untersuchten, gewässerrelevanten Triarylphosphaten als die toxischste Verbindung. TPP ist innenraumrelevant (die von Carlsson u.a. [2000] gefundenen TPP-Gehalte in Büroräumen stammten aus Computern; vgl. Kap. V., Abschn. 9.1.2).

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.

Die Hersteller stufen reaktive Phosphorpolyole, die für Montageschaum als Substitute angeboten werden, vorsorglich wie TCPP in WGK 2 (wassergefährdend) ein; sie haben sonst keine Einstufungen.

Als Substitute für TCPP werden auch feste Flammschutzmittel vorgeschlagen, die in der Bundesrepublik bisher nicht, wohl aber von ausländischen Dämmstoff-Herstellern eingesetzt werden. Dies betrifft hauptsächlich Ammoniumpolyphosphat (APP). APP ist nach GefStoffVO nicht eingestuft. Der Hersteller weist vorsorglich WgK 1 (schwach wassergefährdend) aus (vgl. Übers. II/17). Im Stoffprofil (vgl. Stoffprofil APP) erweist sich APP als toxikologisch/ökotoxikologisch weitestgehend unbedenklich. Als festes Flammschutzmittel dürfte seine Innenraumrelevanz geringer als die der anderen TCPP-Substitute sein.

[24] 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 (Umweltgefährlich); R 20/21/2 (Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut); R50/53 (sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben).

11.3 Substitutionshemmnisse

Nach vorstehenden Anmerkungen sind Stoffminderung und Stoffsubstitution bei PUR-Dämm- und Montageschäumen in der angegebenen Richtung sinnvoll.

Hemmnisse für den möglichen, aber nur in Einzelbereichen auch realisierten Trend (Polymermodifikation, FSM-Minderung, Stoffsubstitution) 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. TCPP ist das preiswerteste der additiven FSM für PUR-Hartschaum; dies wirkt sich substitutionshemmend aus (hier gibt es auch gemeinsame Interessen von TCPP-Herstellern und Systemhäusern).

11.4 Recycling/Entsorgung

Recycling findet bei PUR-Dämm- und Montageschaum bisher nicht oder höchstens in Nischenbereichen statt. Die Entsorgung besteht derzeit in Deponierung bzw. Verbrennung. Die generelle Verminderung des FSM-Einsatzes, die Reduktion der Halogenlast und die Substitution von TCPP durch nichthalogenierte P-Ester bzw. feste FSM mit eher günstigerer Stoffcharakteristik nach GefStoffVO wäre auch hier unter Umweltgesichtspunkten sinnvoll.

11.5 Exkurs: Polystyrol

Beim Polystyrol ergibt sich nach Herstellerauskunft keine Alternative zum derzeitigen Flammschutzmittelsystem aus HBCD und Dicumylperoxid.

HBCD[25] ist nur ein schwacher Dioxin/Furan-Vorläufer. Dennoch sollte die Substitutionsmöglichkeit des HBCD/Dicumylperoxid-Systems angesichts der relativ großen Brom-Mengen, die über Polystyrol verbaut und zukünftig in die Entsorgung (Verbrennung) eingespeist werden, und der 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.

11.6 Fazit

Bei PUR-Dämm- und Montageschäumen bieten sich zum derzeitigen FSM-System durch Polymermodifikation, Verzicht auf halogenierte Polyole und ggfs. Substitution halogenierter organischer Phosphorsäureester durch halogenfreie Produkte bzw. den Einsatz fester anorganischer Flammschutzmittel (APP) unter toxikologisch-ökotoxikologischen Gesichtspunkten sinnvolle Alternativen. Die eingesetzten halogenfreien

[25] Vgl. Kap.V.1.4 in Bd. I (zusammenfassende Stoffbewertung HBCD) und das Stoffprofil zu HBCD in Bd. III, S. 91 ff.

Phosphorsäureester sind insbesondere unter Gesichtspunkten der Innenraumbelastung und ihrer jeweiligen Toxizität/Ökotoxizität weiter zu prüfen, da die Datenlage kaum ausreichend sein dürfte.

Bei Polystyrol wäre eine Überprüfung der Substitutionsmöglichkeiten von HBCD als Flammschutzmittel sinnvoll.

12. Quellen und Nachweise

Adler, Chr. 1998: Weiß-blauer Recycling-Pionier, in: Süddeutsche Zeitung v. 29. 9. 1998

Akzo Nobel 1998: Akzo Nobel Chemicals B.V., Fyrol. Flame Retardants for Polyurethane Foams. Phosphorus Chemicals, Amersfoort 1998; Dr. J. Ridder, Akzo-Nobel, pers. Mitt.

Albright&Wilson 1998: Phosphorus Derivatives & Acrylics, Oldbury 1998

Albemarle 1997: Saytex Flame Retardants, 1997; Saytex RB-79 and RB-7980, Flame Retardants; MSDS (1994)

Antonatus, E. 2000: Brandverhalten von Baustoffen. Europäische Harmonisierung. In: Kunststoffe 90, 2000, H. 5, S. 41-44

APME 2000: G. Ransbotyn, Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME) Brief an Dr. M. Klatt, BASF AG, Ludwigshafen, v. 20.6.2000

ARW 1998: Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V., Jahresbericht 1998

Ash, M. & I. 1997: The Index of Flame Retardants, Aldershot 1997

BASF 2000: Dr. H.-U. Werther, BASF AG, Ludwigshafen, schriftl. Mitt. v. 9.2.2000 Bayer 1997: Bayer AG, Verkaufs- und Handelsprodukte, Ausgabe 1996/97 [Neuausgabe 1997], Leverkusen 1997

Bayer 1999: Bayer AG, Leverkusen, Dr. R. Wiedermann, Fachgespräch 28.6.1999

Banduhn, N. 1998: Flammschutzmittel: TCEP und TCPP – toxikologische Gegenüberstellung/TCPP als Flammschutzmittel in Montageschäumen/Zum Thema: Flammschutzmittel in Montageschäumen (Henkel KGaA, interne Aktenvermerke; pers. Mitt. Dr. Haller, Henkel KgaA, v. 17.5.1999)

Becker, W. 1997: Nachweise zum Brandverhalten von Bauprodukten und Bauarten - Entwicklungen in Deutschland und in der Europäischen Union, in: SKZ (Süddeutsches Kunststoffzentrum) 1997, S. A1-20

Bonapersona, V., C. Javarone, Development of CFC-free polyurethane-modified isocyanurate foams with improved processability for continuous lamination, ICI Polyurethanes Group, Everberg/Belgium, 1996

Clariant 1998: Exolit OP 550. Non-halogenated phosphorus polyol, data sheet, Sulzbach 1998

Clariant 1999: Clariant GmbH, Frankfurt/M., Flame Retardants Product Overview; Exolit für Polyurethane; Frankfurt/M. 1999

Clariant 2000: Dr. A. Beard, Clariant GmbH, 50351 Hürth, pers. Mitt. v. 20.3.2000

Demharter, A. 1997: Polyurethane Rigid Foam, a Proven High Performance Building Material, in: Tagungsband Polyurethanes World Congress ’97, S. 192-199

Dieterich, D., K. Uhlig 1992: Polyurethanes, in: Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A 21, Weinheim 1992, S. 665-716

DIN 4102, 1997: Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen. Teil I: Baustoffe. Begriffe, Anforderungen, Prüfungen

DSBG/Eurobrom 1997: Dead Sea Bromine Group, flame retardants product table, Beer Sheva 1997

Dumler, R. u.a. 1989: PBDF and PBDD from the Combustion of Bromine containing Flame Retardant Polymers: A Survey, in: Chemosphere 19, 1989, S. 2023-2031

Ecker, D. 1998: Studienarbeit Brandversuche mit Dämmaterialien, Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal, FB 14, Sicherheitstechnik, Fachgebiet Brand- und Explosionsschutz (Prof. Dr. Ing. K.D. Pohl), 1998

EFRA 2000: European Flame Retardants Association, European Flame Retardants & their Applications, Bruxelles 1996

Elastogran 1999: Elastogran GmbH, Lemförde, Dr. K.-W. Kroesen, Dr. Th. Schupp, Fachgespräch 28.5.1999

FOMO AT2-B2: Rathor AG, Appenzell, Technisches Merkblatt FOMO Montageschaum AT2-B2

Friedl, W. 1997: Verbundbauteile für passiven Brandschutz, Kunststoffe 87, 1997, 7, S. 883-886

Gausepohl, H., R. Gellert (Hrg.) 1996: Polystyrol (= G. W. Becker, D. Braun, Kunststoff-Handbuch, Bd. 4), München 1996

Gesamtverband Dämmstoffindustrie 1999: GDI-Baumarktstatistik 1993-1998, Stand v. 10.3.1999

Great Lakes 1997: Great Lakes Chemical Europe, Lieferprogramm Flame Retardants (Schreiben v. 10.11.1997)

Güteschutzgemeinschaft Hartschaum e.V. 1995: Datenblatt 5159/01, Hartschaumdämmstoffe, 1995

Güteschutzgemeinschaft Hartschaum e.V. 1998: Brandverhalten und bauaufsichtlich zulässige Verwendung von Hartschaum-Dämmstoffen auf Basis von Polystyrol (PS), Polyurethan (PUR) und Phenolharz (PF). GSH-Informationsschrift 05.10, August 1998

Güteschutzgemeinschaft Hartschaum e.V. 1999: Gruppe Polyurethan, Gütezeichen-Inhaber-Verzeichnis 1999/I, Frankfurt/M. 1999

Hennecke 2000: Hennecke Maschinenfabrik GmbH, St. Augustin, R. Rassel, Abtlg. Anwendungstechnik und Entwicklung, pers. Mitt v. 22.2.00

Hildebrand, Ch. 1996: Brandverhalten von Stahltrapezdächern mit Polyurethan-Hartschaum-Dämmung. In: Industrieverband Polyurethan-Hartschaum e.V. (Hrg.), IVPU-Nachrichten Nr. 51, Februar 1996

HlfU 2000: Hessische Landesanstalt für Umwelt (Hrg.), C. Fooken, R. Gihr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998, o.O. [Wiesbaden], o.J. [2000]

Hönl, H. 1996: Polystyrol mit Brandschutzausrüstung, in: Gausepohl/Gellert 1996, S. 286 ff.

Hoesch 1999: Hoesch Siegerlandwerke GmbH, Informations- und Service-CD-ROM Hoesch Bauprodukte, September 1999

Hutzinger, O. u.a. 1990: Untersuchung der möglichen Freisetzung von polybromierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen beim Brand flammgeschützter Kunststoffe, UBA-FB 104 03 362, Berlin 1990

IFBS 1999: Industrieverband zur Förderung des Bauens mit Stahlblech e.V., Stahl-Pur-Sandwichelemente für Dach und Wand, Düsseldorf 1999

IFBS 2000: Industrieverband zur Förderung des Bauens mit Stahlblech e.V., Düsseldorf, schriftl. Mitt. v. 25.2.2000

ICI Polyurethanes 1993: Polyurethan: der vielseitige Dämmstoff, Eversberg/Belgium 1993

IG BAU/Greenpeace 1999: Industriegewerkschaft Bauen-Agrar-Umwelt und Greenpeace e.V. (Hrg.), Gebäudesanierung – eine Chance für Klima und Arbeitsmarkt (Bearbeitung: Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie), Frankfurt/M./Hamburg 1999

Industrieverband Hartschaum 1996: Styropor für die Wärme- und Trittschalldämmung. Dämmpraxis 1.110, Heidelberg 1996

Industrieverband Hartschaum 2000: Dr. Schönell, IVH Industrieverband Hartschaum e.V., Heidelberg, pers. Mitt. v. 24.3.2000

Ingerowski, G. u.a. 1997: Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat als Flammschutzmittel und Weichmacher im Wohninnenraum: Vorkommen und Risikoabschätzung, in: Umweltmed. Forsch. Prax. 2 (3) 1997, S. 233-235

ISOPA 1997: European Isocyanate Producers Association, Extinguishing Water from PUR Rigid Foam Fires. Relative Assessment of the Effect on Luminescent Bacteria (= Fire Technology Report 106/97), Brussels 1997

ISOPA 1998: European Isocyanate Producers Association, Die Verwertung von Polyurethan-Hartschaum-Bauabfällen, Fact Sheet Recycling Polyurethanes, Brussels 1998

IVPU 1995: Industrieverband Polyurethan-Hartschaum e.V. (Hrg.), PUR – Der Hochleistungsdämmstoff, Stuttgart 1995, 3. A.

IVPU 1996: Industrieverband Polyurethan-Hartschaum e.V. (Hrg.), Anforderungen an das Brandverhalten von PUR-Hartschaum-Dämmstoffen in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet, IVPU-Nachrichten 19a, Oktober 1996

IVPU 1999: Industrieverband Polyurethan-Hartschaum e.V. (Hrg.), Eigenschaften von PUR-Hartschaum-Wärmedämmstoffen, 12. A., Stuttgart 1999; auch: www:ivpu.de/PUR-Eigenschaften.htm

Jagfeld, P. 1988: Verhalten von Kernverbund-Fassadenelementen im Naturbrandversuch, VFDB 1/88 (= IFBS-Info 6.06, 1997)

Kingspan 2000: Kingspan Deutschland GmbH, Wesel, Herr Reidenbach, pers. Mitt v. 9.2.2000

Kimmerle, G., F. K. Prager 1980: The relative Toxicity of Pyrolysis Products. Part II: Polyisocyanate based Foam Materials, Journ. Combust. Toxicol. 7, 1980, S. 54-60

Kuhlmann, B. 1991: Auftreten und Verhalten von Triarylphosphaten und Triaryl-alkylphosphaten in Gewässern (Literaturstudie). Veröffentlichungen des Instituts für Wasserforschung GmbH Dortmund und der Dortmunder Stadtwerke AG Nr. 42, Dortmund 1991

Martinswerk 1995: Martinswerk GmbH/Alusuisse Lonza, Martinal. Fire Retarding Thermosets with Martinal, Bergheim 1995

NN 1998: Wenn es im Flachdach glimmt, in: VDI-Nachrichten Nr. 48 v. 27.11.1998, S. 18

Oertel, G. (Hrg.) 1993: Polyurethane (= G. W. Becker, D. Braun, Kunststoff-Handbuch, Bd. 7), München 1993

Patzelt, H. 1990: Herstellen von PUR-Block- und Formschaum, Kunststoffe 80, 1990, 1, S. 108-11

Paulitschke, W. 2000: Dr. W. Paulitschke, Deutsche Rockwool Mineralwoll-GmbH, Gladbeck, schriftl. Mitt. v. 9.3.2000

PDR 1999: PU-Dosenrecycling GmbH und Co. (PDR), 95349 Thurnau, Herr Jungbluth, pers. Mitt. v. 18.5.1999

Pergan 2000: Pergan GmbH, Peroxan DC (Dicumylperoxid), Sicherheitsdatenblatt, Bocholt 2000

Philipp, W. 1996: Wirtschaftliche Bedeutung [von Polystyrol], in: Gausepohl/Gellert 1996, S. 563 ff.

Puren 2000: Dr. A. Demharter, Fa. Puren-Schaumstoff GmbH Kunststoffwerke, 88662 Überlingen, pers. Mitt. v. 28.1.2000

RA 1999: Hexabromcyclododecan, CAS 25637-99-4, Risk-Assessment, Draft v. 5.3.1999. Bearbeitung: National Chemicals Inspectorate (KEMI), Schweden

Rathor 1999: A. Niemeyer, Rathor AG, Appenzell, schriftl. Mitt. v. 25.5.1999

Resina Chemie B.V. 1995: Fox-O-Pol VD 280 S, Fox-O-Pol N 470; Fox-O-Pol N650, MSDS

Römpp 19990/1992: J. Falbe, M. Regitz (Hrg.), Römpp Chemie Lexikon, Bd. 3 und 6, 9. A., Stuttgart/New York 1990 und 1992

Sagunski, H. u.a., 1997: Tris(2-chlorethyl)-phosphat. Exposition und umweltmedizinische Bewertung, in: Umweltm. Forsch. Prax. 2 (3) 1997, S. 185-192

Scherzer, D. 1996: Herstellverfahren für EPS, in: Gausepohl/Gellert 1996, S. 567-586

Schwarz, W., A. Leisewitz 1999: Emissionen und Minderungspotentiale von HFKW, FKW und SF6 in Deutschland, Umweltbundesamt Forschungsbericht 29841256, Berlin 1999

Schulte, K. 1992: Polyurethan-Schäumanlagen, in: F. Johannaber, Kunststoffmaschinenführer, München 1992, S. 557-588

Sklorz, M. 1998: Verbrennungsexperimente mit Kunststoffen. Erzeugung und chemisch-toxikologische Charakterisierung von Löschwasser und Rauchgas, Fortschritt-Berichte VDI R. 15, Nr. 197, Düsseldorf 1998

SKZ 1997: Süddeutsches Kunststoffzentrum (Hrg.), 2. Fachtagung Kunststoffe, Brandschutz und Flammschutzmittel - Entwicklungen, Fortschritte, Trends, Würzburg 1997

Sörensen, C. 2000: Wärmedämmstoffe im Vergleich, 7. A., München 2000

Solvay 1998: Solvay Fluor und Derivate GmbH, Polyol Ixol M 125 und Polyol Ixol 251, jeweils MSDS und Produktinformation, Hannover 1998; pers. und schriftl. Mitt. v. 16.11.1998

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

test 2000: Außer Kontrolle? Umweltanalyse: Schadstoffe im Kunststoff, in: test, H. 11/2000, S. 50-57

Troitzsch, J. 1990: International Plastics Flammability Handbook. Principles – Regulations – Testing and Approval, 2nd Edition, Munich, Vienna, New York 1990

Troitzsch, J. H. 2000: Fire Gas Toxicity and Pollutants in Fires. The Role of Flame Retardants, in: Proceedings of the nineth international Flame Retardants 2000, London 2000, S. 177-184

Uhlig, K. 1998: Polyurethan-Taschenbuch, München 1998

Uhlig, K., D. Dieterich 1980: Polyurethane, in: Ulmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. A., Weinheim 1980, S. 301-341

Umfrage Mineralwolle: Schriftliche und mündliche Expertenbefragung bei Mineralwolle-Herstellern 1998-2000: Grünzweig + Hartmann AG, 67005 Ludwigshafen, Dr. Hollstein; Dr. F.-J. Kasper; Deutsche Rockwool Mineralwoll-GmbH, 45966 Gladbeck, Dr. W. Paulitschke, Herr Kesten; Capatect Dämmsysteme GmbH & Co KG Energietechnik, 64732 Ober-Ramstadt, Dr. U. Platzek; Sto AG, 79780 Stühlingen, Herr Stauder.

Umfrage Montageschaum: Schriftliche und mündliche Expertenbefragung bei Dosenschaum-Herstellern und -Recyclern 1998-2000: Cocon Arkel B.V.,NL-Arkel (R. Rozenberg); Henkel KgaA, Düsseldorf (Dr. Haller; H. Kluth); Rathor AG, CH 9050 Appenzell (A. Niemeyer; M. Pauls); PU-Dosenrecycling GmbH u. Co., 95349 Thurnau (Herr Jungbluth).

Umfrage PUR-Dämmstoffhersteller: Schriftliche und mündliche Experten-Befragung bei Dämmstoffherstellern 1998-2000: Karl Bachl GmbH & Co., 73451 Röhrnbach (H. Haas); Paul Bauder GmbH & CO KG, 70499 Stuttgart (Th. Pfeiffer); Bauelemente GmbH F.J. Linzmeier, 88492 Riedlingen; Puren-Schaumstoff

GmbH Kunststoffwerke, 88662 Überlingen (Dr. A. Demharter); Thanex Polyurethan Chemie GmbH & Co., 41747 Viersen (Herr Müller)

Umfrage Sandwichhersteller: Schriftliche und mündliche Experten-Befragung bei Herstellern von Sandwich-Elementen 1998 – 2000: Hoesch-Siegerlandwerke GmbH, 57078 Siegen (K. Tetenberg, Dr. S. Burkhardt); Kingspan Deutschland GmbH, 46485 Wesel (U. Reidenbach)/Kingspan Building Products Ltd., Kingscourt/Ir (J. Morton); Romakowski GmbH u. Co., Dämmsysteme, 86674 Buttenwiesen (E. Pesch); Thyssen Bausysteme GmbH, 46535 Dinslaken (R. Hemsteeg)

Umfrage Systemhäuser: Schriftliche und mündliche Expertenbefragung bei Polyurethan-Systemhäusern 1998-2000: Bayer AG, 51368 Leverkusen (Dr. M. Mann; Dr. R. Wiedermann); Dow Deutschland, 59227 Ahlen (W. Tembrock); Elastogran GmbH, 49440 Lemförde (D. K.-W. Kroesen; Dr. Th. Schupp); Huntsman/ICI, 94469 Deggendorf (Th. Sieker; Chr. Müller-Detert)

Umfrage Ortschaum: Schriftliche und mündliche Experten-Befragung bei Ortschaum-Herstellern 1998-2000: Güteschutzgemeinschaft Hartschaum e.V., 60327 Frankfurt/M. (St. Struck), Elastogran GmbH, 49448 Lemförde (G. Mixa); Resina Chemie Foxhol/NL (Deck Bos); Stork GmbH Bau- und Dämmtechnik, 32278 Kirchlengern (Frau Berning); ZARB Chemotechnische Isoliersysteme GmbH, 71336 Waiblingen (Herr Vögele)

Umweltbundesamt 1998: Risk Assessment Tris(2-chlorethyl)phosphate, TCEP, Draft of December 1998

Vehlow, J., F. E. Mark 1996: Verbrennung von Wärmedämmschäumen der Bauindustrie zusammen mit Hausmüll, Summary Report, hrg. von APME, Exiba, Isopa, o.O., 1996

Vieweg, R., A. Höchtlen (Hrg.) 1966: Kunststoff-Handbuch Bd. VII: Polyurethane. Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung, München 1966

Vogelsang, J. 1996: Hexabromcyclododecan – ein Flammschutzmittel für Polystyrol-Hartschaumstoffe, BASF AG, Ludwigshafen, Sept. 1996 (Entwurf)

Walz, R. 2000: Dr. R. Walz, Clariant GmbH, Sulzbach, Mitt. beim 2. Projekt-workshop, Berlin, 6.4.2000

Wiedermann, R. 2000: Dr. R. Wiedermann, Bayer AG, Leverkusen, Mitt. beim 2. Projekt-workshop, Berlin, 6.4.2000

Wieneke, A. 1997: Erarbeitung von Konzepten zur Beurteilung und Reinigung kontaminierter Löschwässer. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15: Umwelttechnik, Nr. 166, Düsseldorf 1997

Wilson, A. S. 1995: Plasticisers. Principles and Practice, Cambridge 1995

Witte, A. 1999: Flammschutzmittel in Polyurethanen, Vortrag 15./16.6.1999 Haus der Technik/Essen (Clariant-Seminar), MS

Witte, A. 2000: Exolit APP für PUR-Hartschaum: Brandnebenerscheinungen und Recyclingeigenschaften, MS, in: Clariant GmbH, Hürth-Knapsack, Unterlagen über Flammschutzmittel für UBA-Vorhaben 204 06 542, schriftl. Mitt. v. 14.1.2000

Woebcken, W. (Hrg.) 1998: Kunststofflexikon ("Stoeckhert"), München 1998

Kapitel III: Flammhemmend ausgerüstete Kunststoffe in E+E-Geräten (Übersicht)

Gliederung

Vorbemerkung

1. Kunststoffe in der Elektro- und Elektronik-Industrie
    - 1.1 Gesamtschätzungen nach ZVEI, VKE und APME
    - 1.2 Mengenschätzungen für Kunststoffarten

2. Flammhemmend ausgerüstete Kunststoffe in der Elektro- und Elektronik-Industrie
    - 2.1 ZVEI-Schätzung für 1989
        - 2.1.1 Thermoplaste
        - 2.1.2 Duroplaste
        - 2.1.3 Gesamtverbrauch flammgeschützter Kunststoffe
    - 2.2 APME-Schätzungen für 1995 und 2000
        - 2.2.1 Gesamtverbrauch an Kunststoffen für E+E-Geräte in Europa und Deutschland nach APME (1995)
        - 2.2.2 Flammgeschützter Kunststoff in E+E-Geräten (Europa 1995; 2000)
        - 2.2.3 Flammgeschützter Kunststoff in E+E-Geräten, Deutschland 1995 (nach APME)
    - 2.3 Flammgeschützte Kunststoffe im Siemens-Konzern 1999
        - 2.3.1 Flammgeschützte Kunststoffe nach Kunststoffgruppen
        - 2.3.2 Flammschutz nach Kunststoffgruppen
        - 2.3.3 Halogenierter Flammschutz bei Klein- und Zukaufteilen
        - 2.3.4 Kunststoffverbrauch und Einsatz flammgeschützter Kunststoffe für einzelne Kunststoffarten (Siemens 1991)

3. Flammgeschützte Kunststoffe im E+E-Sektor - Zusammenfassung und Schlußfolgerungen
    - 3.1 Hauptergebnisse
    - 3.2 Schlußfolgerungen

4. Quellen und Nachweise

Vorbemerkung

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 (vgl. Troitzsch 1990, S. 344 ff.; Koppers/de Bie 2000).

In diesem Kapitel 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 (Kap. IV) und Gehäusewerkstoffe (Kap. V) einzuordnen.

Zugrundegelegt werden verschiedene Erhebungen zum Verbrauch von Kunststoffen und flammgeschützen Kunststoffen in der E+E-Industrie in Europa und der Bundesrepublik Deutschland für die neunziger Jahre (ZVEI, VKE, APME) sowie Angaben des Siemens-Konzerns, auf den etwa 20 Prozent des Kunststoffverbrauchs der E+E-Branche in der Bundesrepublik entfallen.

Für die Diskussion zu flammgeschützten Kunststoffen unter Mengengesichtspunkten sowie Aspekten des Flammschutzeinsatzes nach Kunststoffen, Gerätearten und Flammschutzmitteltypen im E+E-Bereich gibt es – soweit uns bekannt – bisher keine besseren Datengrundlagen, die die Gesamtbranche betreffen.

Die wichtigsten Ergebnisse und Schlußfolgerungen, die für den Zweck dieser Studie von Belang sind, werden in Abschnitt 3 zusammengefasst.

1. Kunststoffe in der Elektro- und Elektronik-Industrie - Verbrauchsschätzungen für die neunziger Jahre

Für den Kunststoffverbrauch der Elektro- und Elektronik-Industrie in der Bundesrepublik Deutschland liegen verschiedene Schätzungen vor, die Gesamtmengen zu erfassen suchen und dabei auch nach Kunststoffarten unterscheiden (ZVEI 1992; VKE 1995; SOFRES/APME 1997; Consultic/VKE 1998). Die absoluten und relativen Mengenangaben weichen stark voneinander ab, so dass diese Schätzungen eher als Anhaltspunkte zu betrachten sind.

1.1 Gesamtschätzungen nach ZVEI, VKE und APME

Der ZVEI (Zentralverband der Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V.) bezifferte den Kunststoffverbrauch der Elektro- und Elektronikindustrie für 1989 auf 325.000 Tonnen (ohne PVC-Kabel), der VKE für 1990 auf 405.000 Tonnen.

Consultic (1998) hat für den Verband der Kunststofferzeugenden Industrie (VKE) Produktions- und Verbrauchsdaten für Kunststoffe in Deutschland erhoben. Der Studie zufolge wurden 1997 von der E+E-Industrie rd. 596.000 Tonnen (incl. Kabel) in der Bundesrepublik verbraucht.[1].

Einen weiteren Anhaltspunkt gibt die von SOFRES (1997) für den Europäischen Kunststoffherstellerverband APME für Europa mit Bezug auf das Jahr 1995 erstellte Verbrauchserhebung. Sie läßt eine Abschätzung des deutschen Kunststoffverbrauchs in der Elektro- und Elektronik-Industrie zu. Diese Abschätzung ergibt rd. 490.000 Tonnen (incl. Kabelmaterial; SOFRES 1997; APME 1998).

Tab. III/1: Gesamtmengenschätzungen Kunststoffverbrauch der E+E-Industrie, Deutschland 1989-1995/1997

Erhebung	Bezugsjahr	Mengenschätzung/t	Anmerkung
ZVEI 1992	1989	405.000	ohne Kabel
SOFRES/APME 1997	1995	490.000	incl. Kabel
Consultic/VKE 1998	1997	596.000	incl. Kabel

Aus den genannten Studien (Tab. III/1) läßt sich, obwohl die Daten z.T. deutlich voneinander abweichen und die Erhebungen in unterschiedlichem Maße E+E-Geräte und Zubehör berücksichtigen (ein Problem stellt z.B. die Berücksichtigung von Kabeln dar), dennoch als Ausgangspunkt der folgenden Darstellung für die Bundesrepublik ein Kunststoffverbrauch für E+E-Anwendungen in der zweiten Hälfte der neunziger Jahre in einer Größenordnung von 500.000 bis 600.000 Tonnen annehmen.

1.2 Mengenschätzungen für Kunststoffarten

Angaben zum Anteil der einzelnen Kunststoffarten finden sich in zwei Erhebungen des VKE: und zwar für 1990 (VKE 1995) und für 1997 (Consultic 1998).

[1] Eine vergleichbare, für 1999 erarbeitete Kunststoffstatistik lag noch nicht vor. Der VKE schätzt den Kunststoffverbrauch in E+E-Geräten für 1999 auf rd. 500.000 Tonnen ohne Kabel (VKE 1999).

Auch hier weichen bei den relativen Anteilen der einzelnen Kunststoffarten, wie Tabelle III/2 zeigt, die Angaben z.T. stark voneinander ab. Dies dürfte nicht nur mit dem zeitlichen Abstand von sieben Jahren zusammenhängen, der zwischen beiden Schätzungen liegt, sondern zugleich auch mit unterschiedlichen Erhebungsmethoden. Die Angaben gestatten es aber, einzelne Kunststoffarten, die in später zu diskutierenden Anwendungsbereichen von Bedeutung sind, zumindest der Größenordnung nach einzuordnen.

Tab. III/2: Kunststoffeinsatz in der Elektro- und Elektronikindustrie 1990 und 1997 nach VKE-Angaben

Kunststoffart	VKE 1990		VKE 1997	
	Tonnen	%	Tonnen	%
PVC	90.000	22,2	63.000	10,6
Polystyrol	65.000	16,0	121.000	20,3
Polyethylen	35.000	8,6	69.000	11,6
ABS/Styrolcopolymere	35.000	8,6	37.000	6,2
Polyamid	30.000	7,4	43.000	7,2
Polypropylen	30.000	7,4	88.000	14,8
Polyurethane	20.000	4,9	45.000	7,6
Duroplaste (Polyester-, Epoxid-, Phenolharze)	15.000	3,7	46.000	7,7
PMMA	5.000	1,2	3.000	0,5
Sonstige	80.000[1]	20,0	81.000[2]	13,5
Gesamt	405.000	100	596.000	100

Quellen: VKE 1995 (für 1990); Consultic 1998 (für 1997), S. 22.

[1] Glasfaserverstärkte Kunstoffe: 35.000 t; Polycarbonat 20.000 t; PBT 10.000 t; SAN 5.000 t; restl. (PC/ABS; PPE/PS u.a.) 10.000 t; [2] "sonstige Thermoplaste". Die VKE-Daten für 1990 schließen Produkte der Kfz-Elektronik ein. Bei PVC sind 54.000 Tonnen Kabelmaterial enthalten. Die VKE-Daten für 1997 enthalten ebenfalls eine nicht näher ausgewiesenene Menge an Kabelmaterial.

2. Flammhemmend ausgerüstete Kunststoffe in der Elektro- und Elektronik-Industrie

Auch bezüglich flammhemmend ausgerüsteter Kunststoffe in der Elektro- und Elektronikindustrie gibt es keine belastbaren aktuellen Daten für den Gesamtverbrauch.

Wir vergleichen im folgenden Angaben des ZVEI für 1989 mit einer Erhebung der APME (Association of Plastics Manufacturers in Europe) für Europa 1995, die unter Vorbehalt für die Bundesrepublik heruntergebrochen werden kann, und Angaben des Siemens-Konzerns für 1998. Anhand dieser Schätzungen lassen sich Größenordnungen für den Verbrauch flammhemmend ausgerüsteter Kunststoffe in der Bundesrepublik Deutschland ableiten.

2.1 ZVEI-Schätzung für 1989

2.1.1 Thermoplaste

Der ZVEI ging für 1989 von einem Gesamtverbrauch an thermpolastischen Kunststoffen für die Elektro- und Elektronikindustrie in der Bundesrepublik (Konsum- und Investitionsgüter, ohne PVC-Kabel) von rd. 325.000 Tonnen aus.

Als Faustformel legt der ZVEI einen Anteil flammgeschützter Kunststoffe bei Konsumgütern von 10 Prozent, bei Investitionsgütern von 60 Prozent zugrunde (ZVEI 1992; vgl. auch Niedersächsisches Umweltministerium [1998]).

Der Anteil flammhemmend ausgerüsteter thermoplastischer Kunststoffe wird vom ZVEI insgesamt mit einem Sechstel (17 Prozent) angenommen, was 54.000 Tonnen entspricht. Davon, so die Annahme, waren 40 Prozent (21.000 Tonnen) mit halogenhaltigen Flammschutzmitteln ausgerüstet (durchschnittlicher Gehalt 7 Prozent). Demnach rechnete der ZVEI für 1989 mit 1.500 t Jahresverbrauch halogenierter Flammschutzmittel für Thermoplasten in Elektro- und Elektronikprodukten.

2.1.2 Duroplaste

Bei flammschutzmittelhaltigen Duroplasten für Flachbaugruppen (Leiterplattenbasismaterial; Pressmassen und sonstige Bauteilumhüllungen) wurde für den gleichen Zeitpunkt mit einem Gehalt an Tetrabrombisphenol A von 5.100 Tonnen (zzgl. 75 Tonnen Antimontrioxid) gerechnet (vgl. Tab. III/3).[2]

[2] Die Studie geht von etwa 28.000 t duroplastischen Massen für die BRD (alt) aus. Bei einem Gehalt von 9-10 Prozent Brom als Flammschutzmittel, wie er für Leiterplatten als Hauptverbrauchsbereich duroplastischer Harze in E+E-Anwendungen charakteristisch ist (vgl. Kap. IV) errechnet sich ein Brom-Gehalt von 2.500-2.800 Tonnen. Das entspricht einem Verbrauch anTetrabrombisphenol A (Bromgehalt 59%) von 4.200-4.700 Tonnen. An anderer Stelle wird in der ZVEI-Studie von 25.000 t Basismaterial für FR4-Leiterplatten (incl. Glasfasermatten, ca. 50 Gew.Prozent) gesprochen. Der Bromgehalt kann mit 2.250-2.50 Tonnen und die Menge an umgesetztem TBBA für diesen bromierten Flammschutz mit 3.800-4.200 Tonnen angenommen werden. Wir schätzen den Bedarf an Brom bzw. TBBA für epoxidische Pressmassen, in die Bauteile eingehüllt werden, auf max. 20 Prozent des Verbrauchs, der für Leiterplattenbasismaterial zu veranschlagen ist (Details: Kap. IV, Abschn. 7.3). Das wären zusätzlich 760-840 Tonnen TBBA. Die Gesamtmenge liegt demnach nach unserer Schätzung auf Grundlage der ZVEI-Basiszahlen bei 4.500-5.000 Tonnen TBBA-Verbrauch für Duroplaste.

2.1.3 Gesamtverbrauch flammgeschützter Kunststoffe

Insgesamt ergeben die ZVEI-Schätzungen für 1989 rd. 82.000 Tonnen flammgeschützte Kunststoffe. Das sind bei einem Gesamtverbrauch von 325.000 Tonnen (ohne PVC-Kabel) rd. 25 Prozent der in der Elektro- und Elektronikindustrie eingesetzten Kunststoffe (vgl. Tab. III/3).

Tab. III/3: Flammgeschützte Kunststoffe und Flammschutzmitteleinsatz in der Elektro- und Elektronikindustrie 1989, nach ZVEI-Schätzung

Flammgeschützte Kunststoffe	Menge in Tonnen	Halogenierte FSM/Tonnen
Thermoplasten	54.000	
- darunter halogeniert	21.000	1.500
Duroplasten, halogeniert	28.000	5.100
Gesamt	82.000	6.600

Quelle: ZVEI 1992, S. 23 ff.

Die 82.000 Tonnen flammgeschützte Kunststoffe setzen sich aus 2/3 Thermoplaste (54.000 Tonnen oder 66 Prozent) und einem Drittel Duroplaste (28.000 Tonnen, 33 Prozent) zusammen.

Betrachtet man nur die halogeniert flammgeschützten Kunststoffe – deren Menge lag 1989 nach der ZVEI-Schätzung bei 49.000 Tonnen oder 60 Prozent der flammgeschützten Kunststoffe insgesamt – so entfielen davon auf Thermoplasten 43 Prozent und auf Duroplasten (Leiterplatten, Pressmassen) rd. 57 Prozent.

Die Thermoplasten machen also einerseits den größeren Teil an allen flammgeschützten Kunststoffen in E+E-Anwendungen aus (2/3), aber ihr Anteil bei den halogeniert flammgeschützten Kunststoffen ist mit 43 Prozent etwas kleiner als der der Duroplasten (57 Prozent; hauptsächlich Epoxid-Harze).

Betrachtet man Thermoplasten und Duroplasten unter dem Gesichtspunkt, wieviel halogenierte Flammschutzmittel jeweils für ihre flammhemmende Ausrüstung benötigt werden, so ergibt sich anhand der ZVEI-Daten (für 1989) bei einem Gesamtverbrauch von 6.600 Tonnen halogenierte Flammschutzmittel eine Relation von einem Viertel für Thermoplasten (1.500 Tonnen oder 23 Prozent) und drei Viertel für Duroplasten (5.100 Tonnen oder 77 Prozent). Da die Dosierung der halogenierten Flammhemmer bei den Duroplasten höher als bei Thermoplasten ist, entfällt auf die Duroplasten auch ein überdurchschnittlicher Anteil der eingesetzten halogenierten Flammschutzmittel.

Die Duroplasten mit einem Drittel Anteil an allen flammgeschützten Kunststoffen verbrauchen demnach drei Viertel aller halogenierten Flammschutzmittel für den E+E-Bereich.

Die Analyse der ZVEI-Daten ergibt also für 1989 als Ausgangspunkt der weiteren Betrachtungen folgende vier wesentliche Informationen:

Die ZVEI-Angaben liegen etwas höher, sind aber in der Größenordnung plausibel. Vgl. ZVEI 1992, S. 24f.

- Rd. 25 Prozent der in E+E-Anwendungen eingesetzten Kunststoffe waren flammgeschützt.

- Rd. 60 Prozent der flammgeschützten Kunststoffe enthielten halogenierten Flammschutz.

- Bei den flammgeschützten Kunststoffen dominierten mit einem Anteil von zwei Drittel die Thermoplasten, ein Drittel entfiel auf Duroplasten.

- Von den halogenierten Flammschutzmitteln entfielen jedoch drei Viertel auf die Duroplasten und nur ein Viertel auf Thermoplasten.

2.2 APME-Schätzungen für 1995 und 2000

Detaillierter ist eine auf Erhebungen bei der Kunststofferzeugenden Industrie zurückgehende Schätzung des Kunststoffverbrauchs für Elektro- und Elektronik-Geräte (E+E-Geräte), die im Auftrag des Europäischen Kunststoffherstellerverbandes APME vorgenommen wurde.

Die auf Umfragen und Schätzungen beruhenden Angaben der Studie (SOFRES 1997; APME 1998) beziehen sich auf 1995[3]. Die Studie wurde mit Blick auf die Entsorgungsproblematik von Elektronikschrott (anstehender EU-Richtlinienentwurf; vgl. CEC 2000) konzipiert und untersucht deshalb auch recyclinghemmende und verbrennungsproblematische Flammschutzmittelgehalte (insbesondere halogenierte Flammschutzmittel).

Die Kunststoffverbräuche werden in der APME-Studie nach Produktgruppen sowie nach Länder-Anteilen ausgewiesen. Für wichtige Produktgruppen werden Flammschutzmittelgehalte abgeschätzt. Das gibt die Möglichkeit – bei Annahme eines vergleichbaren Flammschutzmittelgehalts im gesamten EU-Bereich – auch Mengenschätzungen für den Einsatz flammschutzhaltiger Kunstoffe in E+E-Geräten für die Bundesrepublik abzuleiten.

Nach Angaben von Industrieexperten liegen keine aussagefähigeren, d.h. direkt erhobenen Daten vor (BASF 1999).[4]

---

[3] Eine neue, von APME für 1999 in Auftrag gegebene Studie lag noch nicht vor (Sofres 1999/2000); die Abweichungen zwischen den Angaben für 1995 und 1997 sind jedoch nach vorläufiger Auswertung durch die APME nicht gravierend (Fisch 2000).

[4] Die VKE/Consultic- und APME-Daten sind wegen unterschiedlicher Erhebungsmethodik nicht direkt vergleichbar und weichen deutlich voneinander ab, ein Problem, das den Verbänden bekannt ist, von ihnen aber nicht aufgeklärt werden kann. APME erfasst den Kunststoffgehalt der abgesetzten Produkte, der VKE den Kunststoffverbrauch. Die anhand der APME-Erhebung für Deutschland errechneten Kunststoffverbräuche liegen um etwa 100.000 Tonnen niedriger als die VKE-Schätzungen (Consultic 1998). Dies dürfte u.a. damit zusammenhängen, dass wichtige Bereiche wie die Automobil- und Industrieelektronik sowie Kabel außerhalb von Geräteanwendungen bei APME nicht erfasst sein dürften.

2.2.1 Gesamtverbrauch an Kunststoffen für E+E-Geräte in Europa und Deutschland nach APME (1995)

In Westeuropa wurden 1995 der APME-Erhebung zufolge elektrische und elektronische Geräte bzw. Ausrüstungen ("equipments") im Umfang von über 11 Mio t abgesetzt ("consumtion", incl. Import). Die APME-Statistik erfasst also die Kunststoffmengen, die im jährlichen Warenabsatz (Endprodukte) enthalten sind, nicht den produktionsseitigen Kunststoffverbrauch für die Geräteherstellung.

Der Kunststoffanteil an den 1995 in Europa abgesetzten E+E-Geräten lag bei 19 Prozent (über 2 Mio t). Die Hauptanwendungsbereiche waren, sieht man von Kabeln (41 Prozent) ab, große Haushaltsgeräte (24 Prozent) sowie Unterhaltungselektronik (brown products, 10 Prozent). Alle anderen Anwendungsbereiche liegen unter 10 Prozent (Tab. III/4).

Tab. III/4: Kunststoffverbrauch für Elektro- und Elektronikgeräte in Europa und Deutschland nach Anwendungsbereichen 1995 (APME-Schätzung)

Sektor	Anteil am Kunststoff-verbrauch in Europa, in %	Kunststoff-verbrauch in Europa, in kt	Deutscher Anteil am europäischen Kunststoff-verbrauch, in %	Kunststoff-verbrauch in Deutschland, in kt	Anteil am Kunststoff-verbrauch in Deutschland, in %
"Brown products"	11	234,2	20	46,5	10
"Data processing"	5	106,5	29	30,9	6
"Electrical equipment materials"	8	170,3	23	39,2	8
"Office equipment"	2	42,6	29	12,4	3
"Small domestic appliances	5	106,5	22	23,4	5
"Large domestic appliances"	25	532,3	22	117,1	24
"Cables"*	41	872,9	24	205,5	42
"Telecommuni-cation"	3	63,9	23	14,7	3
"Medical equipment"	-	-	22	-	-
Zusammen	100	2.129,0	23	489,7	100

Quelle: ber. nach SOFRES 1997.
*Für Deutschland nicht angegeben. Gesamtmenge errechnet als Differenz aus Gesamtkunststoffverbrauch D (= 23 % des europäischen Gesamtverbrauchs) und Summe der Sektoren ohne Kabel (= 284,2 kt).
"Brown products": Fernseher, Stereo/Audio-, Video-Geräte; "Data processing": PC; Monitore, Rechner, Kleingeräte (keyboards u.a.); "Electrical equipment materials": Transformatoren; Leitungsschütze, Sicherungen, Niederspannungsgeräte, Relais, Steckverbinder, Installationstechnik u.a.; "Office equipment": Kopierer, Drucker u.ä.; "Large/small domestic aplliances": große und kleine Haushaltsgeräte.

Der auf Basis der APME-Erhebung geschätzte Kunststoffverbrauch für E+E-Geräte nach Anwendungsbereichen und deren relative Anteile am Gesamtkunststoffverbrauch der Elektro- und Elektronikindustrie in der Bundesrepublik Deutschland wird in Tab. III/4 wiedergegeben.

Der Gesamtverbrauch wird auf 490.000 Tonnen oder 23 Prozent des europäischen Verbrauchs geschätzt. Überdurchschnittliche Anteile beim deutschen Verbrauch er-

geben sich für Datenverarbeitung und Büroelektronik (jeweils 29 Prozent des Europa-Verbrauchs).

2.2.2 Flammgeschützter Kunststoff in E+E-Geräten (Europa 1995; 2000)

Schätzung 1995

Die APME-Erhebung für 1995 schätzt den Anteil flammhemmend ausgerüsteter Kunststoffe am Gesamtkunststoffverbrauch der Branche (ohne Kabelmaterial) auf rd. 22 Prozent, also etwas niedriger als die ZVEI-Schätzung für die Bundesrepublik 1989 mit 25 Prozent. Für Deutschland ergibt sich die gleiche Größenordnung (Tab. III/5).

Tab. III/5: Flammgeschützter Kunststoff in Produkten der Elektro- und Elektronikindustrie, ohne Kabel, Europa und Deutschland 1995 (nach APME-Schätzung)

Kunststoffart	Europa	Deutschland	deutscher Anteil
Kunststoff insges. in Tsd. t	1.256	284,2	22,6 %
Kunststoff mit FSM in Tsd. t	273	62,6	22,9 %
Kunststoff mit FSM in %	21,7	22,0	

Quelle: ber. nach SOFRES 1997. Ohne Kabel, Telekommunikation und medical equipment

Schätzung 2000

Die jüngste APME-Schätzung für 2000 geht von 2,4 Mio t Plastikverbrauch für die europäische E+E-Industrie (incl. Kabel) mit einem Anteil von 0,6 Mio t flammgeschütztem Kunststoff (= 25 Prozent) aus. Der Flammschutzmittelgehalt wird auf 10 Prozent oder 60.000 Tonnen für Europa geschätzt. (Fisch 2000).

Die APME-Schätzungen für den Anteil flammhemmend ausgerüsteter Kunststoffe in der E+E-Branche mit 22 Prozent (1995) und 25 Prozent (2000) liegen in etwa in der gleichen Größenordnung wie die ZVEI-Schätzung für 1989. Der 25-Prozent-Anteil wird daher auch im folgenden zugrundegelegt.

2.2.3 Flammgeschützter Kunststoff in E+E-Geräten, Deutschland 1995 (nach APME)

Gesamteinsatz

Der nach den APME-Schätzungen in Elektro- und Elektronikgeräten in Deutschland enthaltene flammgeschützte Kunststoff (ohne Kabel, Telekommunikation und medizinische Geräte) berechnet sich für 1995 auf knapp 63.000 Tonnen (vgl. Tab. III/6).

Flammgeschützt sind nach der für Europa erhobenen Quote rd. 55 Prozent der Kunststoffteile in Geräten der Unterhaltungselektronik, rd. 63 Prozent in Geräten der Datentechnik und bei Bürogeräten sowie 20 Prozent bei Kunststoffteilen für Elektro-Geräte. Bei Haushaltsgeräten liegt der Anteil flammgeschützter Kunststoffteile dagegen nur bei 1-2 Prozent des Kunststoffeinsatzes.

Tab. III/6: Verbrauch flammgeschützter Kunststoffe in Elektro- und Elektronik-Produkten, ohne Kabel, Deutschland 1995 (geschätzt nach APME)

Sektor	Kunststoffverbrauch* in Tsd t	davon Kunststoff mit FSM in %	davon Kunststoff mit FSM in Tsd. t	darunter Kunststoff mit bromierten FSM in % u. Tsd.t	darunter Kunststoff mit chlorierten FSM in % u. Tsd. t	darunter Kunststoff mit Phosphor-FSM in % u. Tsd. t	darunter Kunststoff mit anderen FSM in % u. Tsd. t
"Brown products"	46,5	55	25,6	83% = 21,2	12% = 3,1	5% = 1,3	
"Data processing"	30,9	63	19,5	83% = 16,2	13% = 2,5	4% = 0,8	
"Electrical equipment materials"	39,2	20	7,8	54% = 4,2	-	40% = 3,1	6% = 0,5
"Office equipment"	12.4	63	7,8	k.A.			
"Small domestic appliances "	23,4	2	0,5	k.A.			
"Large domestic appliances "	117,1	1	1,2	k.A.			
Zusammen	269,5	22,0**	62,6	41,6 + x	5,6 + x	5,7 + x	

Quelle: ber. nach SOFRES 1997.
*Ohne Kabel, Telekommunikation und medical equipment. ** bezogen auf 284,2 kT (incl. Telekommunikation, vgl. Tab. III/4). k.A.: keine Angabe
Die Mengen an flammgeschütztem Kunststoff für Deutschland wurden berechnet anhand des deutschen Anteils am gesamten Kunststoffverbrauch des jeweiligen Anwendungssektors und der jeweiligen von APME für Europa ingesamt geschätzten Quote an flammgeschütztem Kunststoff für diesen Sektor (nach FSM-Typen). Voraussetzung ist die Annahme, dass wegen des hohen Internationalisierungsgrad des europäischen Chemie- und Kunststoffmarktes und der für alle Länder hohen Importquote von Zulieferteilen und Endgeräten aus dem asiatischen Raum keine wesentlichen Unterschiede in der FSM-Ausrüstung zwischen den EU-Ländern bestehen. Diese Annahme ist wegen des freiwilligen PBDE-Verzicht der deutschen Kunststoffindustrie hinsichtlich der Aufteilung nach Flammschutzmittel-Typen jedoch zu relativieren.

Als wichtige Basis-Information kann dieser Übersicht entnommen werden, dass sich die Masse des flammgeschützten Kunststoffs in vier Produktgruppen von E+E-Geräten findet[5]:

- In der *Unterhaltungselektronik* (rd. 26.000 t, über 40 Prozent der erfassten Kunststoffe),
- bei der *Datenverarbeitung* (ca. 20.000 t, über 30 Prozent der erfassten Kunststoffe),
- bei *Bürogeräten* (ca. 8.000 t, ca. 12 Prozent der erfassten Kunststoffe)
- und in *Bau- und Klein-Teilen* für Elektrogeräte/-Einrichtungen (ca. 8.000 t, ca. 12 Prozent der erfassten Kunststoffe).

Große und kleine Haushaltsgeräte verbrauchen demgegenüber nur weniger als 2.000 t (ca. 3 Prozent) der erfassten flammgeschützten Kunststoffe.

[5] Ohne Auto- und Industrieelektronik sowie Kabel außerhalb von Geräteanwendungen. Mengenangaben nur als Orientierungsgrößen, da die Schätzungen mit vielen Unsicherheiten behaftet sind.

Nach Flammschutzmitteltypen

Für Unterhaltungselektronik, Datenverarbeitung und Teile für Elektrogeräte/-Einrichtungen gibt die APME-Studie anhand von Umfragen Flammschutzmittelgehalte nach Flammschutzmitteltypen (bromiert, chloriert, phosphorhaltig, andere) an.

Legt man die Quoten auf den geschätzten Kunststoffverbrauch für E+E-Geräte in der Bundesrepublik Deutschland um – was sicher nur unter Vorbehalt möglich ist – dann enthielten 1995 *bei dieser Teilmenge* (53.000 Tonnen) etwa drei Viertel des flammgeschützten Kunststoffs halogenierte Flammschutzmittel, darunter zwei Drittel Bromverbindungen.

Die APME-Schätzung (75 Prozent-Anteil halogenierter Flammschutzmittel) liegt für diese *Teilmenge* deutlich über den ZVEI-Angaben für 1989 (60 Prozent; vgl. Abschn. 2.1.3), die sich auf die Kunststoffe in E+E-Geräten insgesamt bezieht.

2.3 Flammgeschützte Kunststoffe im Siemens-Konzern 1999

Für 1999 gibt der Siemens-Konzern einen Kunststoffverbrauch von rd. 120.000 Tonnen an. Der Konzern schätzt seinen Anteil am Gesamtverbrauch der Branche auf ein Fünftel. Der flammgeschützte Anteil wird mit rd. 40.000 Tonnen oder 33 Prozent angegeben (Siemens AG 1999). Er ist damit höher als in den Schätzungen von ZVEI und APME angenommen, was mit der stärkeren Ausrichtung des Siemens-Konzerns auf jene E+E-Sektoren zusammenhängen dürfte, die sich ausweislich der APME-Daten als "flammschutzintensiv" erwiesen haben (vgl. Tab. III/6).

Es handelt sich dabei um den Kunststoffverbrauch für in Deutschland hergestellte Produkte, wobei zugekaufte Compounds und Fertigteile eingerechnet sind. Der Anteil von Zukaufteilen wird – bei steigender Tendenz – auf ein Viertel des Gesamtkunststoffverbrauchs geschätzt. Ein hoher und wachsender Anteil davon wird aus Ostasien und aus den USA importiert.

2.3.1 Flammgeschützte Kunststoffe nach Kunststoffgruppen

Annähernd 60 Prozent des Kunststoffverbrauchs im Siemens-Konzern (70.000 Tonnen) entfielen auf *Thermoplasten*, die hauptsächlich als konstruktive und Gehäusewerkstoffe Verwendung finden. Der Anteil flammgeschützter Kunststoffe ist hier mit 20.000 Tonnen relativ groß (28 Prozent). Nach ZVEI-Schätzung waren rd. 17 Prozent der Thermoplasten flammhemmend ausgerüstet; vgl. Abschn. 2.1.1).

Die zweite große Kunststofffraktion stellen gefüllte duroplastische Harze, die für elektronische Anwendungen (Leiterplattenbasismaterial; Press- und Vergussmassen für elektronische Bauteile) eingesetzt werden (25.000 Tonnen; reiner Harzanteil rd. 12.000 Tonnen). Diese *Duroplaste* sind weitgehend flammgeschützt.

Die restlichen Kunststoffe (Elastomere: Dichtungsmassen, Schaumstoffe, Kabelummantelungen, Matten u.ä.; zugekaufte "Vliese", d.h. Kunststoffmatten, Bändchen, Schläuche usw. – zusammen 25.000 Tonnen) enthalten nur in geringem Maße Flammschutz. (Vgl. Tab. III/7)

In die Gesamtzahlen eingeschlossen ist der Kunststoffverbrauch der Bosch-Siemens Hausgeräte GmbH (BSHG, Berlin) und der damaligen Siemens Nixdorf Informationssysteme AG (SNI, Paderborn, heute Fujitsu Siemens Computers GmbH).

Tab. III/7: Kunststoffverbrauch der Siemens AG 1999

Kunststoffart	Tonnen	Prozent
Kunststoffverbrauch insgesamt	120.000	100
Darunter:		
- Duroplaste (incl. 50 % Glasfasergehalt)[1]	25.000	21
- Elastomere	15.000	13
- Vliese	10.000	8
- Thermoplaste	70.000	58
Davon flammgeschützt	40.000	33
Darunter:		
- Thermoplaste für housings/engineering	20.000	17
- Duroplaste für electronic applications	20.000	17

Quelle: Siemens AG 1999. Kabelmaterialien sind den einzelnen Fraktionen zugeordnet.

[1] Duroplastische Kunststoffe für elektronische Anwendungen (Leiterplattenbasismaterial; Pressmassen für Bauteile) sind hochgefüllt: bei Leiterplattenbasismaterial sind 50 Gew.% Glasfasermatten und bei Pressmassen 70 Gew.Prozent mineralische Füllstoffe zu berücksichtigen (vgl. Kap. V, Abschn. 4.3 und 7.3); der Harzanteil liegt damit bei ca. 12.000 Tonnen.

Der Anteil von BSHG liegt bei 30 Prozent (rd. 35.000 Tonnen). Bei den Kunststoffen für "weiße Ware" ist der flammgeschützte Anteil gering (vgl. auch APME, Tab. III/6). Rd. 6 Prozent des Kunststoffverbrauchs (7.000 Tonnen) entfallen auf duro- und thermoplastische Kunststoffe für Leiterplatten und Gehäusewerkstoffe im Rahmen von SNI mit überdurchschnittlich hohem Flammschutzmittelgehalt.

2.3.2 Flammschutz nach Kunststoffgruppen

In Übersicht III/1 werden die in Tab III/7 aufgeführten rd. 40.000 Tonnen flammgeschützter Kunststoff, die bei Siemens 1999 eingesetzt wurden, nach Duroplasten und Thermoplasten für Gehäusewerkstoffe und technische Anwendungen (Kleinteile etc.) gegliedert und hinsichtlich ihrer Flammschutzausrüstung grob charakterisiert. (Die Angaben sind jedoch nur als Orientierungsdaten zu nehmen; sie täuschen sonst eine Genauigkeit vor, die angesichts der sehr groben Schätzungen nicht gegeben ist.)

Duroplaste

Rd. ein Drittel der flammgeschützten Kunststoffe (ca. 20.000 t, davon 10.000 t reines Harz[6]) entfallen auf *Duroplaste für Leiterplatten und Bauelemente* (Verguss- und Pressmassen, hauptsächlich aus gefüllten Epoxid-Harzen). Sie werden fast ausschließlich bromiert flammgeschützt (TBBA, vgl. FN 2).

[6] Mit Glasfasergehalt von 50 Prozent also etwa 20.000 Tonnen. Bei der ZVEI-Schätzung (1989) lag das Verhältnis flammgeschützte Thermoplasten zu flammgeschützte Duroplasten (gefüllt) bei 2:1; im Fall des Siemens-Konzerns (1999) liegt es etwa bei 1:1 (vgl.Tab. III/7).

Thermoplaste

Die 20.000 t Thermoplaste teilen sich im Verhältnis 2:1 in Gehäusewerkstoffe und technische Thermoplaste für Kleinteile.

Auf *thermoplastische Gehäusewerkstoffe* (große Außengehäuse und kleine Innen-Gehäuse) entfallen rund 13.000 t oder 2/3 der flammgeschützten Thermoplasten. Brandschutz wird hier jeweils zu einem Viertel mit halogenierten Flammschutzmitteln und mit halogenfreien Phosphor-Verbindungen (einschließlich gekapseltem roten Phosphor) gewährleistet. Die andere Hälfte der thermoplastischen Gehäusewerkstoffe enthält z.T. hohe Füllgrade von mineralischen (Aluminiumtrihydrat, Magnesiumhydroxid) bzw. stickstoffhaltigen (Melamincyanurat) Additiven als Flammhemmer.

Übersicht III/1: Siemens AG, Flammschutzausrüstung nach Kunststoffgruppen, 1999

Kunststoffgruppen und Mengen	**Flammschutzausrüstung**	**Kunststoff-menge nach FSM-Typen**
Duroplasten (haupts. Epoxidharze für Leiterplatten und Pressmassen) 20.000 t (davon 50% Harz)	- Fast ausschließlich bromierte Flammschutzmittel (TBBA, reaktiv)	20.000 t
Thermoplastische Gehäusewerkstoffe (ABS, PC/ABS, PS, PPO/HIPS, PBT, PA) 13.000 t	- 25 Prozent halogenierte Flammschutzmittel (keine P-Halogene), reaktiv/additiv - 25 Prozent halogenfreie P-Verbindungen (reaktiv, additiv; einschl. roter Phosphor) - 50 Prozent mineralischer Flammschutz (ATH, $Mg(OH)_2$), N-Verbindungen [Melamincyanurat]), additiv	3.250 t 3.250 t 6.500 t
Technische Thermoplasten (Kleinteile, Zukaufteile) (ABS, HIPS, PA, PE, PPE, PBT, PC, PP, PS) 7.000 t	- 50 Prozent bromierte Systeme (Decabrombiphenyl, Decabromdiphenylether, TBBA [-Derivate] u.a.), additiv - 25 Prozent roter Phosphor (gekapselt), additiv - 25 Prozent mineralischer Flammschutz (ATH, $Mg(OH)_2$), N-Verbindungen [Melamincyanurat]), additiv	3.500 t 1.750 t 1.750 t
Gesamtmenge: 40.000 t	- Halogen-Verbindungen: ca. 67 % - halogenfreie P-Verbindungen: ca. 13% - mineralischer Flammschutz: ca. 21%	26.750 t 5.000 t 8.250 t
Gesamtmenge		40.000 t

Quelle: Schätzungen der Siemens AG 1999; eig. Ber.

Fazit:

Als wesentliches Ergebnis des Siemens-Beispiels für den Bereich E+E-Geräte kann festgehalten werden:

- Von den 40.000 Tonnen flammgeschütztem Kunststoff wurden etwa zwei Drittel halogeniert und über 30 % Prozent halogenfrei ausgerüstet.[7]

[7] Diese Größenordnung liegt zwischen der ZVEI-Schätzung für 1989 (vgl. Abschn. 2.1.3) und der APME-Schätzung für 1995 (vgl. Abschn. 2.2.2).

- Vom halogeniert flammgeschützten Kunststoff entfallen 75 Prozent auf Duroplasten, 12 Prozent auf thermoplastische Gehäusewerkstoffe und 13 Prozent auf technische Thermoplasten.
- Bei den Thermoplasten ist der Anteil halogeniert ausgerüsteter Kunststoffe bei den technischen Thermoplasten für Klein- und Zukaufteilen (vgl. dazu den folgenden Abschn. 2.3.3) mit 50 Prozent bedeutend größer als bei den Gehäusewerkstoffen, wo er etwa ein Viertel beträgt. Wegen der kleineren Kunststoffmenge für Klein- und Zukaufteile fallen bei beiden Einsatzbereichen für Thermoplaste etwa gleich große Mengen halogeniert ausgerüsteter Kunststoffe an.

2.3.3 Halogenierter Flammschutz bei Klein- und Zukaufteilen

Das "Innenleben" der E+E-Geräte besteht, soweit es um elektrotechnisch relevante Kunststoffkomponenten geht, aus einer großen Vielfalt von Klein- und Zukaufteilen: Bauteilen und Komponenten mit einem Gewicht zwischen einem und tausend Gramm, wie Relais, Kondensatoren, Spulen, Schalter, Tasten, Steckverbinder, Führungsleisten, elektrofeinwerktechnische Bauteile usw. einschließlich kleinflächiger Gehäuse für Innenteile (vgl. Greiner 1998).

In der vorliegenden Studie werden diese Kleinteile *nicht* im einzelnen betrachtet. Die Angaben zu ihrer Flammschutzausrüstung haben hier nur kursorischen Charakter.

Herkunft der Klein- und Zukaufteile

Entsprechende Kleinteile einschließlich Kunststoffe für Bauelemente (Compounds) werden von den Komponenten- und Endgeräteherstellern meist zugekauft. Im Fall der Siemens AG stammen sie zu drei Vierteln von deutschen bzw. europäischen und zu einem Viertel von überseeischen Zulieferern (Ostasien; USA).

Die technischen Thermoplasten für diese Anwendungen (zu den Kunststoffen sh. Tab. III/8) beziehen die Hersteller, bei denen es sich i.d.R. um kleine und mittelständische Unternehmen handelt, von den großen Kunststofflieferanten oder von Compoundeuren. Z.T. formulieren sie auch selbst.

Über die Flammschutzausrüstung entsprechender Rohstoffe und Zukaufteile bestehen, abgesehen von ihrer UL-Listung[8], hinsichtlich Formulierung und eingesetzter Flammschutzmittel i.d.R. keine detaillierten Kenntnisse.

Thermoplasten und Flammschutzmittel

Nach Angaben von Kunststoff-Anwendern (Greiner 1998; Siemens AG 1999) und -Herstellern (BASF 1999) findet für entsprechende Teile das ganze Spektrum an technischen Thermoplasten Verwendung (darunter besonders Polyamide, PBT und PPE-Blends), bei denen halogenierte Flammschutzmittel einschließlich polybromierter Diphenylether eingesetzt werden können.

---

[8] UL-Listung: Nachweis der Brandschutzklasse nach Tests und Klassifizierung der für die Elektroindustrie international maßgeblichen Underwriter‘s Laboratories. Vgl. Troitzsch 1990, S. 346-352, und die Angaben in den Kapiteln IV (Leiterplatten) und V (Gehäusewerkstoffe).

Der ZVEI führt 1992 über 30 halogenierte FSM einschl. PBDE auf, die in technischen Thermoplasten Verwendung finden (vgl. ZVEI 1992, S. 16). Diese Übersicht wird von Experten der kunststofferzeugenden Industrie auch gegenwärtig noch für aussagekräftig erachtet (Kehr 1999).

Siemens schätzt, dass gegenwärtig gut die Hälfte aller Klein- und Zukaufteile mit bromierten Flammschutzmitteln (i.d.R. additiv) ausgerüstet ist.[9] Die andere Hälfte technischer Thermoplasten wird zu etwa gleichen Teilen auf Basis von additiven Phosphorverbindungen und von mineralischen Flammschutzmitteln bzw. Stickstoff-Verbindungen flammgeschützt. (Siemens AG 1999)

PBDE

Der Bereich der Kleinkomponenten dürfte daher auch der Hauptsektor sein, in dem gegenwärtig noch PBDE eingesetzt werden. Da PBDE unbeschadet der freiwilligen Verzichts-Vereinbarung der großen Kunststoffhersteller in Deutschland frei verfügbar und kostengünstig sind, ist davon auszugehen, dass sie im Inland bei Compoundeuren und Selbstformulierern eingesetzt und über importierte Zukaufteile in größerem Maße eingetragen werden.[10]

Thermoplastische Kunststoffteile, bei denen bromierte Flammschutzmittel bzw. PBDE nicht nur aus Kosten-, sondern auch auch aus technischen Gründen Vorteile haben, sind

- dünnwandige Teile, die kaum gefüllt werden können;
- Teile, die zeitweilig stark temperaturbelastet werden und daher Flammschutzmittel benötigen, die erst bei höheren Temperaturen aktiviert werden (Teile wo Kurzschlußgefahr besteht, Leistungsschalter usw.);
- Teile, bei denen eine migrationsstabile Flammschutzausrüstung unbedingt notwendig ist und von daher additive Flammschutzmittel ausscheiden (z.B. Relais zur Sicherung von Kontaktstellen);
- Teile, die keine Feuchtigkeit vertragen (also keine wasserabspaltenden Flammschutzmittel enthalten dürfen).

Die entsprechenden thermoplastischen Kunststoffe dürften auch eine wesentliche Quelle für PBDE-Funde in Elektronikschrott jüngeren Datums sein.[11]

---

[9] Bei den bromierten Flammschutzmitteln handelte es sich nach einer Siemens-internen Erhebung für 1994 zu etwa 80 Prozent um Decabrombiphenyl, polybromierte Diphenylether (hauptsächlich Decabromdiphenylether) und um TBBA(-Derivate). Dies dürfte sich im Grundsatz seither nicht verändert haben (Siemens AG 1999).

[10] 1997 stellte die Zeitschrift "Kunststoffe" fest: "Trotz dieser seither auch konsequent eingehaltenen nationalen Selbstbeschränkung muß aufgrund der hohen Importquote auf dem Gebiet der Elektro-/Elektronikgeräte weiterhin mit der Existentz derartig ausgerüsteter Kunststoffprodukte auf dem Markt gerechnet werden, solange Handel und Hersteller hier nicht entsprechende Einkaufsregeln erlassen." (Kunststoffe 1997)

[11] Hier ist auch zu berücksichtigen, dass bei der Vergabe von Umweltzeichen wie Blauer Engel oder TCO 95 bzw. TCO 99 die Anforderung, dass die Kunststoffe keine Dioxin-/Furanbildner enthalten dürfen, i.d.R. nur für Teile > 25 g gelten (Ausnahme beim "Blauen Engel" für PCs z.B. Tastaturen). Zu Details vgl. Kap. V, Abschn. 5.2.

2.3.4 Kunststoffverbrauch und Einsatz flammgeschützter Kunststoffe für einzelne Kunststoffarten (Siemens 1991)

Eine ältere konzerninterne Erhebung bei Siemens für 1991 (vgl. Tab. III/8) schlüsselt den Kunststoffverbrauch nach Kunststoffarten und dem jeweiligen Anteil flammgeschützter Kunststoffe auf. Zumindest im Grundsatz hat sich diese Struktur nicht verändert (Siemens 1999).

Die Aufstellung läßt erkennen, dass bei den *Thermoplasten* der Hauptverbrauch auf wenige Massenkunststoffe entfällt – ABS, PS, PVC und PP sind diese Massenkunststoffe, die zusammen fast 70 Prozent des Kunststoffverbrauchs des Unternehmens ausmachen. Sie enthielten kaum Flammschutzmittel.

Tab. III/8: Kunststoffverbrauch und Einsatz flammgeschützter Kunststoffe bei der Siemens AG 1991, nach Kunststoffarten

Kunststoffart/ Anwendungsbereich	Gesamtverbrauch		davon flammgeschützt	
	Tonnen	Prozent	Tonnen	Prozent
Leiterplatten	2.800	3,5	2.800	100
Duroplasten	5.800	7,2	1.800	31
Elastomere	2.600	3,2	-	-
HT-Thermoplaste	100	0,1	100	100
Polyamid	2.350	2,9	1.500	64
PBT	1.300	1,6	800	62
Polycarbonat	1.400	1,7	800	57
PPO	1.600	2,0	1.600	100
POM	500	0,6	-	-
PMMA	850	1,0	-	-
ABS/PC	350	0,4	350	100
ABS	8.700	10,7	-	-
Polystyrol	24.600	30,4	-	-
PVC	10.800	13,3	10.800	100
Polypropylen	11.200	13,8	1.000	9
Polyethylen	6.600	8,1	-	-
Gesamt	81.000	100	21.000	26

Quelle: Siemens AG 1999; eig. Ber.

Die Einsatzmengen der sehr vielfältigen technischen Thermoplasten – Hauptfeld der Klein- und Zukaufteile mit höherer thermischer Belastung beim Gerätebetrieb – sind dagegen klein, der Anteil flammgeschützter Kunststoffe ist bei ihnen aber überdurchschnittlich groß.

Die *Duroplaste* gehören im Elektro-/Elektronikbereich zu den Kunststoffen mit großen Einsatzmengen. Da sie meistens für Bauteile und –elemente der Flachbaugruppen eingesetzt werden, die höherer und hoher thermischer Belastung ausgesetzt sind, werden sie generell flammgeschützt.

3. Flammgeschützte Kunststoffe im E+E-Sektor - Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

3.1 Hauptergebnisse

Aus der Übersichtsanalyse des E+E-Sektors ergaben sich folgende allgemeinen Gesichtspunkte:

1. Der *Anteil* flammgeschützten Kunststoffs am Gesamtkunststoffverbrauch der Branche kann mit etwa 25 Prozent veranschlagt werden. Diese Größenordnung ergab sich bei der ZVEI-Schätzung für 1989 (Abschn. 2.1.3) und aus der APME-Schätzung (Abschn. 2.2.2.2). 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 (Abschn. 2.3.1).

Unter Annahme eines Gesamtkunststoffverbrauchs von 500.000 - 600.000 Tonnen in der Elektro- und Elektronikindustrie der Bundesrepublik (vgl. Abschn. 1) folgt daraus ein Jahres-Volumen von etwa 125.000 - 150.000 Tonnen flammgeschützen Kunststoffs für Elektro- und Elektronik-Geräte (vgl. Tab. III/9).

Tab. III/9: Flammgeschützte Kunststoffe im Elektro- und Elektroniksektor – Mengenschätzung Bundesrepublik Deutschland ca. 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
davon für Gehäuse	*55.000 – 67.000*		44
davon von für Klein- und Zukaufteile	*28.000 – 33.000*		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

2. 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 also Hauptabsatzfeld für Flammschutzmittel im E+E-Bereich (vgl. Tab. III/9). 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).

Grundlage dieser Aussage sind folgenden Angaben: Die ZVEI-Schätzung für 1989 geht von einer Relation "flammgeschützte Thermoplasten zu flammgeschützte Duroplasten" von 2:1 aus (vgl. Tab.III/3). Bei Siemens mit ca. 20 Prozent Anteil am Gesamtkunststoffverbrauch der Branche, aber einem im Vergleich zur Branche vermutlich höheren "Elektronik-Anteil" lag das Verhältnis "flammgeschützte Thermoplaste zu Duroplaste" etwa bei 1:1 (Tab. III/7). Bei den Thermoplasten ergeben die

Siemens-Daten ein Verhältnis "Kunststoffe für Gehäusewerkstoffe zu Kunststoffe für Kleinteile" von etwa 2:1 (vgl. Übers. III/1).

3. 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.

4. Andererseits ist der *Anteil flammgeschützten Kunststoffs* bei Duroplasten am höchsten (dies ergibt sich aus den ZVEI-Daten für 1989 – vgl. Abschn. 2.1 – und den Siemens-Daten für 1999, vgl. Tab. III/7).

Bei den Thermoplasten ist der Anteil flammgeschützten Kunststoffs bei den technischen Thermoplasten für Klein- und Zukaufteile größer als bei den Thermoplasten für Gehäusewerkstoffe (vgl. Tab. III/8, Siemens-Erhebung für 1991).

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.

Einen im Zeitverlauf der neunziger Jahre abnehmenden Anteil flammgeschützter Gehäusewerkstoffe ergeben auch die in Kap. V zusammengestellten stichprobenhaften Untersuchungen an Gehäusewerkstoffen für E+E-Geräte. Demgegenüber bestätigt die Untersuchung der duroplastischen Leiterplatten und Vergussmassen (Kap. IV), dass Flachbaugruppen grundsätzlich flammhemmend ausgerüstet werden.

5. 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.

Bei Siemens (Übersicht III/1: 67 Prozent) und APME (Teilmenge stark flammgeschützte Geräte, Tab. III/6: 75 Prozent) lag der Anteil der halogenierten Flammschutzmittel deutlich über der von ZVEI (Abschn. 2.1.3) angenommenen 60-Prozent-Marke.

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 (vgl. Tab. III/9).

6. Die *Hauptanwendungsbereiche halogenierter 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 gesehen bedeutend mehr Kunststoff eingesetzt wird (vgl. Abschn. 2.3.2).

7. Polybromierte Diphenylether (PBDE), die im Elektronikschrott immer wieder gefunden werden, dürften besonders aus der Fraktion Kleinteile/Komponenten stammen (vgl. Abschn. 2.3.3).

8. 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. (Vgl. die APME-Erhebung, Abschn. 2.2.3; Tab. III/6)

3.2. Schlußfolgerungen

Die dargelegten Erhebungsprobleme zeigen, dass die Mengenschätzungen (Tab. III/9) nur mit Vorbehalt und nur als Orientierungsgrößen betrachtet werden können. Hierauf soll ausdrücklich hingewiesen werden. Ungeachtet dessen machen sie deutlich, 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.

In den folgenden Kapiteln werden Außengehäuse für E+E-Geräte und Leiterplatten/Flachbaugruppen genauer auf Stand und Trend ihrer flammhemmenden Ausrüstung hin betrachtet. Damit werden, das lassen die Mengenkalkulationen erkennen, die beiden *quantitativ bedeutendsten Flammschutzmittelanwendungen* im E+E-Bereich erfasst.

Unter qualitativen Gesichtspunkten fällt demgegenüber jedoch der *Sektor Klein- und Zukaufteile* besonders auf: Dies ist der zweitwichtigste Bereich halogenierter Flammschutzmittel bei E+E-Geräten, und hier dürfte die Hauptmenge heute noch eingesetzter polybromierter Diphenylether zu finden sein (geschätzt: 50 Prozent der halogenierten Flammschutzmittel 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. Quellen und Nachweise

APME 1998: Association of Plastics Manufacturers in Europe, Plastics. A material of Choice for the Electrical and Electronic Industry. Plastics consumption and recovery in Western Europe 1995, Brussels 1998

APME 2000: Association of Plastics Manufacturers in Europe, Plastics. An analysis of plastics consumption and recovery in Western Europe 1998, Brussels 2000

BASF 1999: Fachgespräch mit G. Kehr, BASF AG (AWETA Thermoplaste), 9.3.1999, und pers. Mittl. M. Kötting, BASF AG, v. 16.3.1999

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

Consultic 1998: Consultic. Marketing & Industrieberatung GmbH, Produktions- und Verbrauchsdaten für Kunststoffe in Deutschland unter Einbeziehung der Verwertung 1997. Ergebnisse einer Umfrage. Ausgearbeitet für Verband Kunststofferzeugende Industrie e.V., Frankfurt; Großostheim 1998

Fisch, H. 2000: Dr. Herbert Fisch, Association of Plastic Manufacturers in Europe, Director Technical & Environmental Centre, Brussels, pers. Mitt. 2.8.00

Greiner, R. 1998: Kostendruck und Miniaturisierung. Kunststoffe in der Nachrichten- und Kommunikationstechnik, in: Kunststoffe 88, 1998, 4, S. 560-565

Koppers, M. F. M./de Bie, F. 2000: Brandsicherheit in der Elektrotechnik und Elektronik, in: Süddeutsches Kunststoff-Zentrum (SKZ), 4. Fachtagung Kunststoffe, Brandschutz und Flammschutzmittel, Leiter: Dr. J. Troitzsch, Würzburg, 10.-11. Mai 2000, S. D/1 – D/15

Kunststoffe 1997: Verzicht auf polybromierte Diphenylether, in: Kunststoffe 87, 1997, S. 827

Niedersächsisches Umweltministerium [1998]: Kommission der Niedersächsischen Landesregierung zur Vermeidung und Verwertung von Abfällen (3. Regierungskommission). Abschlußbericht des Arbeitskreises 13 "Elektronikschrott", o.O. [Hannover], o.J. [1998]

Siemens AG 1999: Dr. R. Geiner, Dr. H. Kapitza (Siemens Erlangen, Bereich Zentrale Technik/Fachzentrum Kunststoffe), Fachgespräch und mündl. Mitteilungen 8./9. 6. 1999; 9.8./10.8.2000

SOFRES 1997: Sofres Conseil/APME Technical & Environmental Centre, Information Systems on Plastic Waste Management in Western Europe. Focus on the electrical and electronic sector. 1995 data, Montrouge 1997

SOFRES 1999/2000: J.-L. Maëstre, SOFRES Conseil, Montrouge, pers. Mitt. 9.3.1999; 4.8.2000

Troitzsch, J. 1990: International Plastics Flamability Handbook. Priciples – Regulations – Testing and Approval, 2nd. Edition, Munich, Vienna, New York 1990

ZVEI 1992: Zentralverband der Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V., Leitfaden Vermeidung flammhemmender Zusätze in Kunststoffen, Frankfurt/M. 1992

VKE 1995: Verband Kunststofferzeugende Industrie e.V., Frankfurt/M., Leistungsangebot der Kunststoffindustrie zur Verwertung von Kunststoffen aus gebrauchten Geräten der Elektro- und Elektronikindustrie, 11.04.1995, zit. in: Niedersächsisches Umweltministerium [1998]: Kommission der Niedersächsischen Landesregierung zur Vermeidung und Verwertung von Abfällen (3. Regierungskommission). Abschlußbericht des Arbeitskreises 13 "Elektronikschrott", o.O. [Hannover], o.J. [1998], S. 6-7

VKE 1999: Verband Kunststofferzeugende Industrie e.V., Frankfurt/M., Herr Schlotter, pers. Mitt. 9.6.1999

Kapitel IV: Elektro- und Elektronikanwendungen - duroplastische Leiterplatten

Gliederung

Vorbemerkung

1. Leiterplatten - Übersicht

2. Laminat und Leiterplatten: Markt, Technik, Neudefinition von Anforderungen
    - 2.1 Der deutsche und der internationale Laminat- und Leiterplattenmarkt
        - 2.1.1 Internationaler Markt
        - 2.1.2 Der deutsche Markt
        - 2.1,3 Laminatherstellung in Deutschland
        - 2.1.4 Import/Export von Basismaterial
    - 2.2 Leiterplattentechnik
        - 2.2.1 Leiterplattenentwicklung
        - 2.2.2 Anforderungen an das Basismaterial
        - 2.2.3 Materialanforderungen und Flammschutz
        - 2.2.4 Herstellung und Verarbeitung von Basismaterial
    - 2.3 "Green electronics" – Umbruch in der internationalen Leiterplattenherstellung
        - 2.3.1 Auswirkungen des Bleiverzichts beim Löten
        - 2.3.2 "Grüne" Leiterplatten – Trends in Japan, USA und Europa

3. Leiterplattenbasismaterial: Flammschutzanforderungen und Einsatzbereiche
    - 3.1 Flammschutzanforderungen
        - 3.1.1 Flammschutzanforderungen nach NEMA und nach Marktverhältnissen
        - 3.1.2 V0 überall notwendig?
    - 3.2 Einsatzbereiche nach Laminat-Typen

4. Flammhemmend eingestellte Tränkharze für Leiterplattenbasismaterial
    - 4.1 Tränkharze und Laminatherstellung
    - 4.2 Phenolharze
        - 4.2.1 Einsatzbereiche von Phenolharzen: Papierlaminat FR 1 und FR 2
        - 4.2.2 Eigenschaften von Phenolharzen als Laminatkomponente
        - 4.2.3 Flammhemmung bei Phenolharz für FR 1- und FR 2-Laminat
    - 4.3 Epoxidharze
        - 4.3.1 Einsatzbereiche von Epoxidharzen
        - 4.3.2 Eigenschaften von Epoxidharz als Laminat-Komponente
        - 4.3.3 Eingesetzte Epoxidharze und Flammhemmung
    - 4.4 Hochleistungslaminate

5. Flammschutz bei Leiterplattenbasismaterial – Stand und Trend
    - 5.1 Aktueller Stand der Flammschutzausrüstung bei Leiterplattenbasismaterial
    - 5.2 PBDE in Leiterplattenbasismaterial
    - 5.3 FR 4-V0 mit halogenfreiem Flammschutz – Entwicklungstrend
        - 5.3.1 Europäische Entwicklungen
        - 5.3.2 Japanische Entwicklungen
    - 5.4 Technische Entwicklungsprobleme

6. Emissionen und Brandfolgeprodukte
- 6.1 Emissionen beim bestimmungsgemäßen Gebrauch
- 6.2 Verbrennungsversuche mit halogenierten und halogenfrei flammgeschützten FR4-Platinen
  - 6.2.1 Allgemeine Bewertungen (Rauchgasdichte, Toxizität)
  - 6.2.2 Verbrennungsprodukte
  - 6.2.3 Rauchgastoxizität (Index)

7. Der Gesamthalogengehalt von Leiterplatten und Flachbaugruppen
- 7.1 Basismaterial
- 7.2 Lötstopplack
- 7.3 Vergussmassen
- 7.4 Schutzlack
- 7.5 Gesamtmengenschätzung
  - 7.5.1 Gesamtschätzung: 3.200 Tonnen umgesetztes TBBA für Laminate
  - 7.5.2 Bromgehalt von Leiterplattenschrott: 2.500 - 3.000 Tonnen
  - 7.5.3 Halogen-Restgehalte

8. Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen zur flammgeschützten duroplastischen FR 2-Leiterplatte
- 8.1 Thermoplastische Kunststoffe
- 8.2 Folienkonzept
- 8.3 Flammschutzmittelgehalt bestückter TV-Chassis nach FR 2-, Thermoplasten- und Folienkonzept
- 8.4 Auswirkungen der konstruktiv-werkstofflichen Alternativen auf Schadstoffgehalt, Materialverbrauch, Recyclingmöglichkeiten und Kosten des Materials

9. Leiterplatten im Elektronikschrott – Entsorgung, Recycling
- 9.1 Produktions-Abfall aus der Basismaterial- und Leiterplattenherstellung
- 9.2 Leiterplattenschrott - Mengenanfall
- 9.3 Brom- und Antimongehalt des Leiterplattenschrotts
- 9.4 Entsorgung, Recycling
- 9.5 Gesamtbilanz

10. Flammhemmende Ausrüstung von Leiterplatten – Bewertung
- 10.1 Substitutionstrend
- 10.2 Substitute bei FR 4-Leiterplatten
- 10.3 Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen bei FR 2-Leiterplatten
- 10.4 V0 - V1
- 10.5 Fazit

11. Quellen und Nachweise

Vorbemerkung

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 (vgl. Kap. III, Abschn. 3).

Die Standards für Material- und Verarbeitungseigenschaften der Leiterplatten einschließlich flammhemmender Ausrüstung sind international einheitlich (hauptsächlich Listung nach UL94-V0). Seit wenigstens zehn Jahren werden dabei Anstrengungen unternommen, den heute für die Haupttypen der Leiterplatten (insbesondere sog. FR 4-Material) verbindlichen bromierten Flammschutz 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 Flammschutz ins Spiel gebracht wird. In der Regel sind die Ersatzstoffe hinsichtlich eingesetzter Flammschutzmittel und ihrer Formulierungen im einzelnen nicht bekannt.

Die wichtigsten Flammschutzmittel, die in diesem Kapitel zur Diskussion stehen, sind Tetrabrombisphenol A (TBBA) als absolut dominierender Standard für die Epoxidharz-Leiterplatten und Triarylphosphate wie Triphenyl- und Diphenylkresylphosphat (TPP; DPK) für Phenolharz-Leiterplatten, jedoch nur mit Randbedeutung. Bei Composit-Leiterplatten (ebenfalls nur Randbedeutung) wird Aluminiumtrihydrat (ATH) als flammhemmender Füllstoff eingesetzt. Antimontrioxid (ATO) findet in verschiedenen Leiterplattentypen als Synergist Verwendung. Polybromierte Diphenylether (PBDE) kommen gelegentlich in Altware vor; Melaminharz, Roter Phosphor, Bis(pentabromphenyl)ethan, Resorcinol-bis-diphenylphosphat u.a. bzw. mit einreagierten Phosphor- und Stickstoffkomponenten flammhemmend eingestellte Epoxidharze (wie z.B. Struktol-Polydis 3730 von Schill+Seilacher; Eposid VP 868 von Duroplast-Chemie oder XZ 92528 von Dow) sind mengenmäßig derzeit noch Rand- bzw. Versuchsprodukte mit unterschiedlicher Anwendungsreife.

Flammhemmend ausgerüstete Duroplaste für Leiterplatten sind mit Blick auf den Flammschutzmittelverbrauch ein mittelgroßer Sektor. 1999 wurden in Deutschland Basismaterialien für Leiterplatten (Laminate und Prepregs) in der Größenordnung von 21.000 Tonnen hergestellt. Wegen der hohen Produktimporte ist die in Geräten enthaltene Menge bedeutend größer. Der aus bromiertem Flammschutz stammende Bromgehalt im jährlich anfallenden Leiterplattenschrott wird auf 2.500 - 3.000 Tonnen geschätzt. TBBA ist heute mit einem Absatz von annähernd 14.000 Tonnen in Europa (BSEF 2000) das bedeutendste der bromierten Flammschutzmittel.

1. Leiterplatten - Übersicht

Technische Funktion

Leiterplatten dienen als Unterlage oder "Verdrahtungsträger" für Schaltungen mit elektronischen Bauelementen (Flachbaugruppen). Als Ersatz für Kabelbäume werden sie seit etwa vierzig Jahren in Serienfertigung hergestellt.[1] Ihre wichtigste Funktion ist die Entflechtung von elektronischen Schaltungen, indem auf möglichst kleinem Raum möglichst viele elektrische Netze störungsfrei untergebracht werden. Lt. VDI/VDE-Richtlinie 3710 ist "die Leiterplatte ... das am häufigsten eingesetzte Verbindungselement für elektronische Bauteile. Sie ist gekennzeichnet durch elektrisch leitende, festhaftende Verbindungen in oder auf einem Isolierstoff und dient zusätzlich als Bauteileträger."

Basismaterial; Standardisierung

Leiterplatten als global verbreitete, gehandelte und verarbeitete Vorprodukte (Bauteile) der Informationstechnologischen Industrie sind heute hochgradig standardisiert. Weltweit hat sich die US-amerikanische NEMA-Norm durchgesetzt, nach der verschiedene Leiterplattentypen mit unterschiedlichen Basismaterialien und Anforderungen unterschieden werden.[2]

Als Trägermaterial dienen überwiegend kupferbeschichtete Tafeln aus elektrisch hochisolierenden Schichtpressstoffen. Das Basismaterial für die Schichtpressstoffe besteht normalerweise aus Verstärkungsmaterialien (Papier; Glasfasergewebe u.a.), die mit duroplastischen Harzen (Phenolharze, Epoxidharze) getränkt sind. Diese sog. *"Prepregs*", "vorimprägnierte" ("*pre*im*preg*nated") Papier- oder Gewebebahnen, werden nach Zuschnitt auf Tafelformat ein- oder beidseitig mit einer leitenden Kupferschicht zu *Laminat* verpresst. Um Mehrlagenschaltungen ("multilayer") zu erhalten, verpresst man ein oder mehrere Laminate mit weiteren zwischengelegten Prepregs als isolierenden Zwischenschichten. Aus solchen Leiterplattentafeln werden in weiteren Bearbeitungsschritten gedruckte Schaltungen (Leiterplatten) gefertigt, die in Durchstecktechnik oder Oberflächenmontage mit elektronischen Bauelementen bestückt das eigentliche Endprodukt für den Einbau in elektronischen Geräten ergeben, die sog. Flachbaugruppe.

Nach NEMA wird Laminat auf Hartpapier-Phenolharz-Basis als FR 1 und FR 2 bezeichnet, Laminat auf Papier-Epoxidharzbasis als FR 3. FR 4- und FR 5-Laminat besteht aus Glasgewebe-Epoxidharz. CEM 1 und CEM 3 sind sog. Composits mit einem Kern aus Papier-Epoxidharz (CEM 1) bzw. Glasvlies-Epoxidharz (CEM 3) und einer Abdeckung aus Glashartgewebe-Epoxidharz. Diese Bezeichnungen werden um die Brennbarkeitsklasse der UL-Norm[3] ergänzt, so dass man z.B. von z.B. FR 4-V0 oder V1-Material spricht.

---

[1] Beginn der Serienfertigung in Deutschland 1956 (Ruwel-Werke, Geldern). Übersichten zur Leiterplattentechnik bieten u.a. Herrmann 1991; Huschka 1993; Simanowski 2000.

[2] NEMA LI-1 (vgl. Abschn. 3.2). Die in Deutschland bis vor wenigen Jahren gültige nationale Norm DIN 40802 ging im Zuge der europäischen Harmonisierung u.a. mit der britischen BS 4584-Norm in die europäische Norm IEC 249 ein. Die international schärfste Norm ist die Militärspezifikation MIL-S-13949 mit eigener Terminologie für die einzelnen Basismaterialien. Vgl. Simanowski 2000, S. 469.

[3] UL-Norm: Für die Elektroindustrie international maßgebliche Brandschutz-Klassifizierung der Underwriter‘s Laboratories. Wichtige Brandklassen sind z.B. UL94 V0 oder V1 (vgl. Troitzsch 1990, S. 346-352). Details in Abschn. 3.1.

Das mit Abstand am häufigsten eingesetzte Basismaterial ist heute glasfaserverstärktes Epoxidharz mit Tetrabrombisphenol A als Flammschutzmittel (Standard: FR 4-V0); daneben spielt Phenolharzhartpapier (FR 2-V0) eine wichtige Rolle. Epoxidharz ist auch das Basismaterial für Composits (CEM 1, CEM 3). Andere Basismaterialien (Polyimid; Bismaleinimid/Triazinharze u.a.) und darauf beruhende Leiterplattentypen haben demgegenüber nur Randbedeutung.

Flammschutz

Basismaterial für Leiterplatten wird durchgängig flammhemmend ausgerüstet; da fast immer eine UL94-V0-Listung verlangt wird, erfolgt dies i.d.R. einheitlich mit Tetrabrombisphenol A. Neben der Platine enthalten i.d.R. auch andere Komponenten der Flachbaugruppe Flammschutzmittel, insbesondere die Bauelementeumhüllungen (Vergußmassen) und Beschichtungen (Lötstopplacke). Unter dem Gesichtspunkt der Freisetzung von Flammschutzmitteln bzw. deren Umsetzungsprodukten bei Gebrauch und Verschrottung ist die Flachbaugruppe insgesamt zu betrachten.

Entwicklung von halogenfreiem Basismaterial – internationale Trends

Der Leiterplattenmarkt ist international stark vernetzt und an Standardmaterial mit einheitlichen Verarbeitungseigenschaften orientiert. Auf der Abnahmeseite stehen die großen global operierenden OEMs ("original equipment manufacturers"), die in ihren Produkten für Telekommunikation, Kfz-Elektronik, Konsumelektronik (TV, Video, Audio), Daten- und Computertechnik, Rüstungselektronik etc. Flachbaugruppen einsetzen und sich gleichfalls an global vereinheitlichten Leistungs- und Qualitätsstandards (elektrische und sonstige Materialeigenschaften, Flammschutz) orientieren.

Die hochgradige Standardisierung und die Optimierung von Materialeigenschaften und Verarbeitungsprozessen im Rahmen dieser Standards hat die Einführung halogenfreien Leiterplattenbasismaterials[4] in der Vergangenheit eher erschwert. Unter dem Druck der öffentlichen Diskussion um Schwermetalle (hier: Blei) und Halogen (hier: Brom) im Elektronikschrott ist diese Konstellation seit den 90er Jahren jedoch in Bewegung geraten. Derzeit treibt besonders die Entwicklung und Einführung "grüner" Leiterplatten ("blei- und halogenfrei") in Japan die Entwicklung in den USA und Europa voran. Die Einführung von Alternativen zum bromierten Flammschutz bei Leiterplatten (einschließlich konstruktiver und werkstofflicher Alternativen) hängt insofern stark von den internationalen Rahmenbedingungen (internationaler Laminat-Markt; internationale Entwicklung von Substituten) ab. Daher sind die treibenden Faktoren auf dieser Ebene zu betrachten.

Der folgende Abschnitt 2 behandelt demzufolge zuerst diese Rahmenbedingungen, und zwar

- den internationalen und deutschen Laminat- und Leiterplattenmarkt (Abschn. 2.1),
- Leiterplattentechnik und Anforderungen an das Basismaterial (Abschn. 2.2), und
- internationale Trends bei der Umstellung auf blei- und bromfreie Leiterplattenherstellung (Abschn. 2.3).

[4] "Halogenfrei" ist einzuschränken. Auch bromfreies Epoxidharz enthält prozessbedingt einen geringen Halogen-(Chlor-)gehalt (Synthese mit Epichlorhydrin; vgl. Abschn. 4.3.3.2; Lohse 1987).

2. Laminat und Leiterplatten: Markt, Technik, Neudefinition von Anforderungen

2.1 Der deutsche und der internationale Laminat- und Leiterplattenmarkt

Der internationale Leiterplattenmarkt (printed wiring boards) lag 1998 bei über 31 Mrd US-Dollar (IPC 1999), nach anderer Quelle bei annähernd 34 Mrd Dollar (Nakahara 1999). Der Weltmarkt für Leiterplatten wird von japanischen und US-amerikanischen Unternehmen beherrscht. 1998 kamen von den hundert größten Leiterplattenherstellern der Welt (Gesamtzahl: 3.200 Unternehmen) mit einem globalen Produktionsanteil von rd. 60 Prozent 42 aus Japan, 24 aus dem sonstigen Asien, 20 aus den USA und 14 aus Europa, darunter sechs aus Deutschland.

Besonders in Japan und Korea sind einige der bedeutenden Leiterplattenhersteller als sog. "in-house-shops" Teil großer Konzern-Konglomerate (Hitachi, Fujitsu, Matsushita, NEC, Sharp, Sony, JVC, Toshiba u.a., in Korea u.a. Samsung) und dort sowohl rohstoffseitig (Chemie, Basismaterial) wie endproduktseitig (elektronische Geräte) eingebunden. Für die Entwicklung halogenfreier bzw. -armer Leiterplatten und Flachbaugruppen erweist sich diese Einbindung derzeit als Vorteil, weil entwicklungserleichternd. Der Hauptteil der am Weltmarkt dominierenden japanischen Microvia-Produkte (multilayer-Leiterplatten mit hoher Packungsdichte besonders für den Telekommunikationssektor) kommt aus diesen "in-house-shops", die auch in der Vergangenheit Schrittmacher der Leiterplattentechnologie waren. (Nakahara 1999; psm 2000)

Der starke Konzentrationsprozess bei den Leiterplattenherstellern, die als Global Player operieren, hat Konzentrationsprozesse in der Zulieferindustrie nach sich gezogen, da von den Basismaterial-(Elektrolaminat)-Herstellern weltweite Belieferung erwartet wird. Als wichtigste Fusion bei Elektrolaminateuren ist hier die Übernahme des Laminatgeschäfts des US-amerikanischen Mischkonzerns AlliedSignal durch die Isola AG (1999) anzusehen.

2.1.1 Internationaler Markt

Tab. IV/1 gibt regional aufgeschlüsselte Daten für den globalen Laminat- und Leiterplattenmarkt. Der Laminat-Markt (ohne Prepregs) wird nach Flächen- und Umsatzanteilen, der Leiterplattenmarkt nach Umsatzanteilen aufgeschlüsselt. Vergleicht man die Flächen- und Wertanteile bei Laminat und bei Leiterplatten, so fallen wesentliche Unterschiede auf:

Beim *Laminat* (Schichtpressstoff zur Weiterverarbeitung zur Leiterplatte) dominiert mengenmäßig (hier flächenbezogen) der südostasiatische Markt; dies gilt, freilich abgeschwächt, auch wertmäßig. Bei *Leiterplatten* liegen die Umsatzanteile für Amerika, Südostasien und Japan dagegen relativ nahe beieinander (zwischen 25 und 29 Prozent). Diese Unterschiede im Umsatz- und Flächenanteil bei Laminat, besonders aber bei Leiterplatten hängen mit den unterschiedlichen Herstellungskosten sowie unterschiedlichen Anteilen verschiedener Leiterplattentypen (Glas-/Papier-/Composit-Basismaterial; einseitig/multilayer usw.) zusammen. Der Markt-Anteil hochwertiger Laminate für Multilayer-Schaltungen ("glass thin") liegt in den USA z.B. bei über 60 Prozent, in Japan bei 40 Prozent, in Südostasien bei etwas über 30 und

in Europa bei 30 Prozent (globaler Durchschnitt: 38 Prozent). "High performance"-Laminate mit höherer Temperaturstabilität (erhöhte Glasübergangstemperatur Tg; vgl. Abschn. 4.1), die für Leiterplatten in Sateliten und für Militärzwecke eingesetzt werden, machen am US-Laminat-Markt rd. 10 Prozent, am europäischen dagegen nur 1,5 Prozent aus. In USA, Japan und Europa dominieren Multilayer-Leiterplatten, in Südostasien haben demgegenüber einseitig beschichtete und papierbasierte Leiterplatten größere Bedeutung.[5]

Tab. IV/1: Internationaler Laminat- und Leiterplattenmarkt 1998 nach Regionen

	Laminat[1]		Leiterplatten[2]
Region	**Anteil Fläche/%**	**Anteil Umsatz/%**	**Anteil Umsatz/%**
Amerika	17,5	25,6	27,0
Europa[3]	16,4	18,6	17,9
Japan	18,9	20,4	25,3
Südost-Asien	46,6	34,6	28,9
Mittlerer Osten/Afrika	0,7	0,7	0,9
Welt	100	100	100
Welt (absolut)	215,94 Mio m^2	4,677 Mrd. US-Dollar	31,453 Mrd. US-Dollar

Quelle: IPC/Association Connecting Electronics Industries 1999; Gasch 2000
[1] ohne Prepregs; [2] "rigid printed wiring boards"; [3] incl. Ex-UdSSR

Tab.IV/1 erfasst beim Basismaterial als Mengenangabe nur *Laminat* nach Fläche, also die Fläche der zu Tafeln verpressten Schichtstoffe, die zu Leiterplatten weiterverarbeitet werden. Unberücksichtigt bleiben hier die sog. "*Prepregs*". Als "Prepreg" wird ein Zwischenmaterial aus Glasfasergewebe und flammgeschütztem Harz im sog. "B-Zustand" bezeichnet, das noch nicht ausreagiert (ausgehärtet) ist und im weiteren Gang entweder zu Laminat verpresst oder als Klebeschicht in Multilayern eingearbeitet wird. Die Fläche an "Prepregs", die als Klebeschichten in Multilayern wie in einem mehrschichtigen Sandwich enthalten sind, macht ein Mehrfaches (rd. 490 Mio m^2) der Laminatfläche (rd. 216 Mio m^2) aus.[6] Hauptverbraucher sind auch hier Südostasien (rd. 40 Prozent), Amerika (25 Prozent) und Japan (rd. 20 Prozent). Der europäische Anteil ist mit etwa 13 Prozent deutlich geringer (Angaben geschätzt, nach regionalen Anteilen der "glass thin" Qualitäten).

Die Gesamtmenge an Basismaterial, die für Leiterplatten eingesetzt wird, ist wegen relativ hoher Verschnittverluste 5-10 Prozent größer als die ausgewiesene Fläche. Der Verschnitt geht in die Abfallentsorgung (vgl. Abschn. 9).

2.1.2 Der deutsche Markt

In Deutschland wurden 1998 etwa 2,85 Mrd DM, 1999 rd. 3 Mrd DM mit Leiterplatten umgesetzt (vgl. Tab.IV/2 und 3). Der deutsche Leiterplattenmarkt liegt damit *wertmäßig* bei etwa 27% des europäischen oder 4,8 Prozent des Weltmarktes.[7] Es kann angenommen werden, dass diese Größenordnung (5 Prozent) auch für das Basis-

[5] Vgl. Tab. IV/1 und die dort angegebenen Quellen. Das Verhältnis von glasfaserverstärktem Basismaterial (Epoxi) zu "high performance" Laminat, papierbasiertem Laminat und Composits beträgt in den USA 290:32:0:29, in Südostasien 490:2:532:50, in Japan 204:25:123:87, in Europa 265:6:74:36 Flächeneinheiten.

[6] Da in Multilayern mit durchschnittlich sechs prepreg-Schichten gerechnet werden kann, erhöht sich die Gesamtfläche an verarbeiteten Basismaterial (Laminat plus "Prepregs") global um rd. das Sechsfache der globalen Fläche für "glass thin"-Laminat oder 490 Mio m^2 auf rd. 700 Mio m^2 (grob geschätzt.) Vgl. Tab. IV/1.

[7] IPC/ACEI 1999 schätzt den deutschen Anteil auf 4,3 % des Weltmarktes.

material und damit auch für den Verbrauch an Flammschutzmitteln im Basismaterial gilt.

Tab. IV/2: Leiterplattenabsatz in Deutschland 1998, nach Branchen	
Anwenderbranche	**Absatzanteil (wertmäßig)/%**
Telekommunikation	32,4
Industrieelektronik	22,9
Datentechnik	20,7
KFZ-Elektronik	15,1
Konsumelektronik	6,3
Unterhaltungselektronik	2,6

Quelle: Billerbeck 1999

Beim Absatz der Leiterplatten führt der Telekommunikationsbereich. Berücksichtigt man, dass bei der Telekommunikation Konsumgüter, z.B. "Handys", inzwischen eine bedeutende Rolle spielen, so entfällt ein relativ großes Segment des Leiterplattenabsatzes auf Produkte mit Konsumentennähe. Der Telekommunikationssektor (Mobilfunkbereich) ist derzeit auch der "technologische Schrittmacher" bei Miniaturisierung und Steigerung der Integrationsdichte sowohl von Bauteilen wie von Leiterplatten (HDI-Microvia-Technologie) mit Ausstrahlung auf die anderen Anwendungsbereiche (Wolter 2000), und er gilt bei Basismaterial- und Leiterplattenherstellern als Hauptinteressent an halogenfreiem Basismaterial, wofür Marketing-Gründe eine ausschlaggebende Bedeutung haben dürften.

Tab. IV/3: Markt für elektronische Bauelemente einschl. Leiterplatten, Deutschland 1999			
Bauelemente	**Mrd Euro**	**Anteil/%**	**Wachstumsrate/%**
Aktive Bauelemente (IC, Einzelhalbleiter; Röhren; Displays)	8,6	60	11,6
Passive Bauelemente (Widerstände; Kondensatoren; Induktivitäten; Filter, Hybride)	1,6	11	-
Elektromechanische Bauelemente (Schalter, Steckverbinder)	2,6	18	4,3
Leiterplatten	1,5	11	6,2
Gesamt	14,28	100	8,1

Quelle: ZVEI 1999; eig. Ber.

Der Leiterplattenmarkt macht gut 10 Prozent des Gesamtmarktes für elektronische Bauelemente aus (vgl. Tab. IV/3). Leiterplatten gehören, neben den aktiven Bauelementen (das sind zu über 90 Prozent Integrierte Schaltungen [IC] und Einzelhalbleiter), zu den dynamischen Produkten des Bauelementemarktes mit relativ hohen Wachstumsraten.

Die Dynamik des Bauelemente- und Leiterplattenmarkts wirkt sich auch auf die Vorprodukte aus. Für den Laminat-Markt wird, besonders bei Basismaterial für Mehrlagenschaltungen (Multilayer), ein ausgeprägtes Mengenwachstum auf den Hauptmärkten der Triade (USA, Japan, Europa) in der Größenordnung von 9-13 Prozent erwartet (Isola 1999).

2.1.3 Laminatherstellung in Deutschland

In Deutschland sind als Hersteller vier Elektrolaminateure tätig (AIK Laminate GmbH, Isola AG, Nelco-Dielektra GmbH, Polyclad Europe GmbH). Tab. IV/4 enthält eine Aufstellung über die von den deutschen Herstellern 1999 an die Leiterplattenindustrie ausgelieferten Laminat- und Prepreg-Mengen nach Fläche (incl. Export). Die Anteile der einzelnen hier aufgeführten Klassifikationen an der Laminatfläche ohne Prepregs verweisen auf die Anteile der einzelnen Leiterplattentypen. Danach machen die FR 4-Leiterplatten (Glasfasergewebe/Epoxidharz, bromierter Flammschutz) rund 80 Prozent nach Fläche aus.

Die Prepregs (bromiert) werden vollständig für die Herstellung von FR-4-Multilayern produziert. Mit TBBA flammgeschützte FR 4-Leiterplatten verbrauchen insofern etwa 92 Prozent (nach Fläche gerechnet) von Laminat und Prepregs. Da die Prepregs sehr dünn sind (rd. die Hälfte 0,19 mm Durchmesser, die andere Hälfte bis zu 0,08 mm), ist der Volumenanteil des für FR 4-Leiterplatten verbrauchten Basismaterials etwas geringer. Die FR 2-, FR 3- und CEM 1-Laminate wiegen pro m^2 ca. 2 kg, das FR 4-Laminat 3 kg und die Prepregs 0,2 kg (Umfrage Laminateure). Damit ergibt sich für die 1999 hergestellten Laminate und Prepregs eine Masse von rd. 21.000 Tonnen (hälftig Harz und Glasgewebe).

Tab. IV/4: Herstellung kupferbeschichteter Papier- und Epoxid-Laminate, Deutschland 1999, in m^2

Klassifikation	FR 2	FR 3	CEM 1	FR 4	Prepregs	Gesamt
m^2	775.813	62.108	501.257	5.380.954	10.493.437	17.213.569
Anteil in % der Gesamtfläche Laminat	11,5	0,9	7,5	80,1		
Anteil in % der Gesamtfläche Laminat und Prepregs	4,5	0,4	2,9	31,3	61,0	100,00

Quelle: Treuhandbüro Krahe 2000

Papierlaminate der Klassifikationen FR 3 und CEM 1 enthalten gleichermaßen TBBA als Flammschutzmittel, die FR 2-Typen (Phenolharzhartpapier) dagegen nicht.

Alles in allem macht der Anteil des bromiert ausgerüsteten Basismaterials bei Leiterplatten 1999 - nach Fläche von Laminat und Prepregs gerechnet – über 95 Prozent aus; der Volumenanteil dürfte nur wenig darunter liegen.

FR 1- und CEM 3-Laminate sind in Tab.4 nicht enthalten, weil FR 1 mengenmäßig ohne Bedeutung ist (Hersteller: AIK Laminate GmbH Kassel) und die von der Von Roll Isola GmbH gelieferten CEM 3-Typen in Spanien hergestellt werden (Tochterunternehmen: Aismalibar S.A.). CEM 3-Composit (das im Unterschied zu FR 4-Material gestanzt werden kann) wird heute als ein kostengünstigeres Substitut für FR 4-Laminat angeboten. Man kann es dort ersetzen, wo seine etwas geringere mechanische Stabilität (Biege- und Wölbeverhalten) ohne Bedeutung ist. (Das im Vergleich zum FR 4-Standard thermostabilere FR 5-Laminat wird nicht gesondert ausgewiesen und macht mengenmäßig ca. 2 Prozent des FR 4-Marktes aus.)

In der Tabelle fehlen höherwertige Hochleistungslaminate (Polyimid, Bismaleinimid/Triazinharze [BT], BT-Epoxi-Blends, Polyphenylenether usw.). Sie bilden schätzungsweise zusätzlich 5 Prozent des Gesamtmarktes (Umfrage Laminateure).

2.1.4 Import/Export von Basismaterial

Die Größenordnung von Importen (vgl. Tab IV/5) wird bei FR 1-Material aus Asien auf etwa 3 Prozent des Laminat-Marktes geschätzt (ca. 200.000 m^2). Der FR 2-Import (Asien) liegt bei etwa 150.000 m^2 und der CEM 3-Import aus europäischer und asiatischer Produktion bei ca. 35.000 m^2. Der Import von FR 4-Material (Laminat, Prepregs) ist demgegenüber zu vernachlässigen.

Tab. IV/5: Laminat-Importe Deutschland 1999, geschätzt, in m^2

Klassifikation	FR 1	FR 2	FR 3	FR 4	CEM 1	CEM 3	Prepregs
m^2	200.000	150.000	-	marginal	-	35.000	marginal

Quelle: Umfrage Laminateure

Demgegenüber ist die Laminatindustrie stark exportorientiert. Die großen Hersteller von Epoxid/Glasgewebe-Material (Laminat, Prepregs) und höherwertigen Sondermaterialien geben eine Eportquote von 40-50 Prozent an, bevorzugt in europäische Nachbarstaaten. Bei Papierlaminaten (FR 2, CEM 1) liegt die Exportquote bei annähernd 70 Prozent.

2.2 Leiterplattentechnik

2.2.1 Leiterplattenentwicklung

Die frühen Versionen von Leiterplatten (*1. Generation*) bestanden aus phenolharzgetränktem Papier als Trägermaterial mit einseitiger Kupferbeschichtung, großdimensionierten (mm-Bereich) Leiterbahnen und Bohrungen sowie über Durchsteckverbindungen mechanisch montierten und elektrisch verbundenen Bauelementen. Seit Ende der sechziger Jahre (*2. Generation*) sind doppelseitig kupferbeschichtete "gedruckte Schaltungen", auf denen die Leitungsmuster gezielt aufgetragen ("Additiv-Verfahren") oder gezielt herausgeätzt ("Subtraktions-Verfahren") werden, Standard, seit Mitte der achtziger Jahre sog. Mehrlagen-Schaltungen ("Multilayer"; *3. Generation*). Miniaturisierung und Erhöhung der Packungsdichte der Bauelemente sowie der Verdrahtungsdichte sind dabei die bestimmenden Trends.

Bei Multilayern werden heute 2, 4, 6 oder mehr (bis zu 40) Leiterbahn-Lagen im Laminierverfahren verpresst und durch Verbindungsbohrungen mit geringem Durchmesser für Montage und elektrische Kontaktierung von Bauelementen verknüpft. Die elektrische Verbindung zwischen den Schaltungsebenen erfolgt über elektrochemisch an den Bohrwandungen abgeschiedenes Kupfer. Die Miniaturi-sierung von Geräten, Bauteilen und Chips bei wachsender Zahl von Anschlüssen ("Pins") treibt dabei auch zur Miniaturisierung der Leiterplatten mit hochdichten Verdrahtungsstrukturen (HDI-Leiterplatten), die heute durch dünne Laminate und Mikrobohrungen ("Microvias") mit entsprechenden Verarbeitungs-Anforderungen an das Basismaterial gewährleistet werden (*4. Generation*; Scheel 1999) [8].

[8] Vor allem in den Mobiltelefonen neuester Generation stecken Leiterplatten, die bis zu 750.000 Micro-Bohrungen pro m^2 aufweisen (Billerbeck 1999). Auf dem Microvia-HDI-Markt dominieren japanische Hersteller (psm 2000).

2.2.2 Anforderungen an das Basismaterial

Bei den Anforderungen an das Trägermaterial (Basismaterial) wie auch an sonstige Elektronikwerkstoffe (Vergußmassen) der Flachbaugruppe stellt der geforderte Flammschutz nur einen Aspekt unter vielen dar. In einer Substitutionsstudie heißt es dazu: "Sowohl Bauelementeumhüllungen als auch Leiterplattenwerkstoffe müssen eine Vielzahl mechanischer, thermischer, chemischer und elektrischer Eigenschaftsforderungen erfüllen. Beispiele dafür sind bei den Bauelementeumhüllungen ein geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient von 8 – 20 x 10^{-6} K^{-1} im Temperaturbereich zwischen 50 und 100 °C, bei Leiterplatten die gute Haftung des Kunststoffs zu Glas und Kupfer, sowie die thermische Beständigkeit bis etwa 280 °C. Alle Materialien müssen eine hohen elektrischen Oberflächenwiderstand und Durchgangswiderstand (auch bei erhöhter Temperatur) aufweisen, einen möglichst geringen dielekterischen Verlustfaktor besitzen und möglichst wenig Wasser aufnehmen. Natürlich müssen sie auch ausreichend wärmebeständig, dimensionsstabil und korrosionfest sowie kostenmäßig mit den bromhaltigen Materialien vergleichbar sein." Weitere Faktoren sind z.B. die Lagerstabilität der Prepregs oder die interlaminare Haftung der einzelnen Laminatlagen, "um eine blasenfreie Herstellung von Laminaten, eine mechanische Bearbeitung (Fräsen, Bohren) ohne Delaminierung sowie eine störungsfreie Nutzung unter extremen Bedingungen (hohe Temperaturen im Lötbad, Feuchtigkeit) zu gewährleisten." (BMBF 1995, S. 13, 91, 94)

Im Mittelpunkt der Anforderungen an das Basismaterial stehen

- Gewährleistung der Isolationseigenschaft;
- Beständigkeit gegenüber allen für die Weiterverarbeitung relevanten Chemikalien und Heißprozessen;
- Bohr- bzw. Stanzbarkeit;
- Dimensionsstabilität und Ausdehnungsverhalten bei thermischer Beanspruchung;
- Brandverhalten: Selbstverlöschung nach UL94 (V0).

Diese Anforderungen ergeben sich aus den Belastungen, denen das Basismaterial in seiner Funktion als Träger- und Isolatormaterial sowohl bei seiner Weiterverarbeitung zur bestückten Leiterplatte (durch Chemikalienbelastung; Trocknung; Einbrennbehandlung; Verpressen, Bohren, Löten, Fräsen) wie beim Einsatz der Leiterplatte unter Anwendungsbedingungen[9] ausgesetzt ist.

2.2.3 Materialanforderungen und Flammschutz

Diese Material- und Verarbeitungsanforderungen grenzen nicht nur die Werkstoffe, sondern auch den Kreis der Flammschutzmittel ein, die heute zum Einsatz kommen bzw. zukünftig kommen können, da sie die Material- und Verarbeitungseigenschaften beeinflussen. Allein die Lötbadtemperaturen zwischen 200 und 260 °C erfordern eine entsprechend hohe Stabilität der Flammschutzmittel. Traditionell ist Leiterplattenbasismaterial daher eine Domäne temperaturstabiler bromierter Flammschutzmittel, heute fast ausnahmslos von TBBA (vgl. Abschn. 3 und 4).

[9] Im Motorraum von PKWs eingesetzte elektronische Schaltungen müssen z.B. eine Temperaturwechselbeständigkeit bis zu 175 °C aushalten. Miric/Grusd 1997.

Die Entwicklung bromfreien Basismaterials kann nicht von einer einfachen TBBA-Substitution nach dem "drop-in"-Verfahren ausgehen, sondern muß die Basismaterial-Chemie (insbesondere Epoxidharz-Chemie) neu gestalten und auf die Basismaterialanforderungen einstellen. Die einzelnen Flammschutzmittelklassen müssen auf ihr Potenzial für eine solche Umgestaltung des Basismaterials abgeklopft werden (vgl. Fisher 2000). Hierbei werden unterschiedliche Wege mit additiven, hauptsächlich aber reaktiven Flammschutzmitteln beschritten (vgl. Abschn. 4 und 5).

Darüberhinaus wird jedoch auch die Frage nach der Notwendigkeit der V0-Einstellung nach UL94 (Brennbarkeit) gestellt (vgl. Abschn. 3.1.2). Wenn diese Anforderung an das Basismaterial für jene Bereiche, wo eine V0-Einstellung als nicht erforderlich angesehen wird, wegfällt, stellt sich die Flammschutzausrüstung bzw. Brom-Substitution neu und in vereinfachter Form.

2.2.4 Herstellung und Verarbeitung von Basismaterial

Die Herstellung von Leiterplatten erfolgt heute hochgradig arbeitsteilig, wobei die einzelnen Schritte auf unterschiedliche Unternehmen verteilt sind. Die Produktions- und Zulieferkette, in die die Basismaterialherstellung eingeschlossen ist, wird hier insgesamt dargestellt, weil alle vor- und nachgeschalteten Zulieferer, Verarbeiter und Endabnehmer der "Leiterplattenkette" an der Definition der Basismaterial-Anforderungen unter technischen und Marketing-Gesichtspunkten beteiligt sind und insofern als "Akteure" bei der Neudefinition dieser Anforderungen zu berücksichtigen sind.

Im Grundsatz können folgende Schritte unterschieden werden (Unternehmensangaben beziehen sich hier im wesentlichen nur auf Deutschland):

Herstellung der Vorprodukte des Basismaterials

Die wichtigsten Vorprodukte sind Harze (z.B. Phenolharze; Epoxidharze) und Trägermaterialien (z.B. Papier; Glasfasern).

Bedeutende Harzhersteller und -lieferanten (Epoxidharz) sind u.a. Bakelite AG (Iserlohn/Duisburg-Meiderich), Vantico (ehem. Ciba; Wehr bzw. Basel), Dow Deutschland Inc. (Rheinmünster), Shell Chemicals (Eschborn). Die Isola AG als international und in Deutschland bedeutendster Laminat-Hersteller verfügt über eine eigene Harzherstellung (Belgien und Italien). In diesen Zusammenhang gehören auch zwischengeschaltete Hersteller bzw. Compoundeure für Harz-Spezialitäten wie die Duroplast Chemie (Neustadt/Wied).

Zu den Vorproduktlieferanten müssen auch die Hersteller von Flammschutzmitteln gerechnet werden. Bei TBBA und anderen bromierten Produkten sind dies Albemarle S.A. (B-Louvain La Neuve), Great Lakes Chemical Europe (CH-Frauenfeld) und Broomchemie B.V. (NL-Terneuzen), bei Phosphororganika u.a. Clariant GmbH (Sulzbach) und Schill + Seilacher GmbH + Co (Hamburg).

Herstellung des Basismaterials (Prepregs und Laminate)

Bedeutende Laminateure sind in der Bundesrepublik die Isola AG (Düren)[10], Nelco-Dielektra (Köln) und Polyclad Europe GmbH (Wipperfürth, ehemals Allied Signal Laminate Systems GmbH) sowie die AIK Laminate GmbH (Kassel) mit Schwerpunkt bei Papierlaminaten, ferner die Von Roll Isola GmbH (Troisdorf) und als Importeur taiwanesischer FR 4- sowie Hartpapier-Laminate die Technolam GmbH (Troisdorf). Basismaterialien (Prepregs, Laminate) werden weltweit gehandelt.

Herstellung der Leiterplatten

Die Zahl der Leiterplattenanbieter lag in der Bundesrepublik 1998 bei rd. 130 (1993 noch 420: starker Konzentrationsprozess unter dem Kosten-Druck asiatischer Lieferanten; vgl. Gillmann 1998). Die sechs großen inländischen Hersteller, die zu den Top-100 gehören, sind: Ruwel Werke Spezialfabrik für Leiterplatten GmbH (Geldern; acht in- und ausländische Werke), zugleich der größte europäische Leiterplattenhersteller; Fuba Printed Circuits GmbH (Gittelde/Harz; Dresden); STP Elektronische Systeme GmbH (Sindelfingen); Schweizer Electronic AG (Schramberg); ppe [Photo Print Electronic GmbH] (Schopfheim) und Freudenberg-Mektec GmbH u. Co KG (Weinheim).

Bestückung der Leiterplatten

Die Bestückung von Leiterplatten mit elektronischen Bauelementen, ggfs. incl. deren Einkapselung und Verguß, erfolgt teils bei den großen Elektronikunternehmen, die alle eigene Bestückungsbetriebe unterhalten, teils bei Leiterplattenherstellern, teils bei Lohnbestückern, die es in großer Zahl gibt. Bei den großen Lohnbestückern handelt es sich zum Teil um ausgelagerte Betriebe von Elektronikunternehmen (vgl. Syska 1998).

Endprodukthersteller: Einbau der Flachbaugruppen

Endabnehmer und Verarbeiter der Flachbaugruppen sind Elektro-/Elektronik-Unternehmen und die Endprodukthersteller der in Tab.IV/1 genannten Branchen (Automobilindustrie, Telekommunikation, Unterhaltungselektronik, Hersteller von "weißer Ware", von Datenverarbeitungsgeräten usw.) bzw. deren Zulieferer.

Die einzelnen Herstellungsschritte können ihrerseits auf verschiedene Zulieferanten und Verarbeiter verteilt sein. Die Flammschutzausrüstung von Epoxidharz kann sowohl vom Harzlieferanten, der die Flammschutzmittel von deren Herstellern bezieht, oder von einem weiterverarbeitenden Unternehmen, das Harz mit Flammschutzmitteln (TBBA, Phosphororganika u.a.) umsetzt, erfolgen. Umgekehrt übernehmen Basismaterial-Hersteller auch weitergehende Verarbeitungsschritte, die sonst von den Leiterplattenherstellern realisiert werden, so die standardisierte Herstellung gedruckter Schaltungen und deren Verpressung in Multilayern (Mass-LAM-Platinen; vgl. Simanowski 2000).

[10] Der Basismaterial-Bereich von Allied Signal ist 1999 von Isola (US-amerikanische Werke) und Polyclad (europäische Produktionsstätten) aufgekauft worden Die Isola AG gilt seitdem als Weltmarktführer bei hochwertigen Basismaterialien für Leiterplatten. Vgl. Produktion von Leiterplatten und Systemen (PLUS), H. 5/2000, S. 717ff.

Die technische Arbeitsteilung zwischen den verschiedenen Zuliefer- und Verarbeitungsbetrieben ist in Europa und den USA weitgehend auf verschiedene Unternehmen mit jeweiliger "Kernkomptenz" aufgeteilt. Dies muß, wie die japanische und z.T. koreanische Konkurrenz zeigt, jedoch nicht unbedingt der Fall sein. Die japanischen Elektronik-Konzerne verfügen als OEMs i.d.R. über eine eigene Kunststoffherstellung (incl. -entwicklung), Leiterplattenfertigung sowie - weiterverarbeitung bis zur Endgeräteherstellung im eigenen Konzern. Bei der Neuentwicklung von Basismaterial erweist sich dies derzeit als strategischer Vorteil, weil hierdurch die bei einer Veränderung des Basismaterials notwendigen Umstellungen nicht nur bei der Produktentwicklung, sondern auch bei den nachfolgenden Verarbeitungsschritten einfacher geplant, realisiert und kostenmäßig verrechnet werden können (vgl. Abschn. 2.3).

Insgesamt handelt es sich um einen hochgradig arbeitsteiligen und international verflochteten Herstellungs- und Verarbeitungsprozeß mit ausgeprägter Zulieferer-Konkurrenz. Dies hat bei den Vorprodukten in Europa starke grenzüberschreitende Warenströme zur Folge. Harzherstellung, Bromierung des Harzes und Verarbeitung des Harzes zu Laminat/Prepregs finden u.U. in verschiedenen EU-Ländern statt, so dass der Flammschutzmittelverbrauch schwer einzelnen Ländern zuzurechnen ist.

2.3 "Green electronics" - Umbruch in der internationalen Leiterplattenherstellung

Die Leiterplattenherstellung steht gegenwärtig vor einem tiefgreifenden Umstellungsprozess. Auslöser ist in erster Linie das im Zusammenhang mit der europäischen Elektronikschrott-Verordnung (WEEE-Direktive)[11] sowie nationalen Verordnungsentwürfen[12] seit längerem diskutierte Bleiverbot, das auch außerhalb Europas entsprechende Initiativen befördert hat. Mit dem Bleiverbot muß der gesamte Verarbeitungsprozess des Basismaterials wegen veränderter Temperaturanforderungen neuer Lote und Lötprozesse neu definiert werden. Dies hat auch Rückwirkungen auf das Basismaterial selbst. Insofern ist das gegen die Bromsubstitution beim Basismaterial gelegentlich vorgebrachte Argument, dies sei nur möglich, wenn keine gravierenden Umstellungen der nachfolgenden Verarbeitungsprozesse notwendig würden (Preßzyklen; Temperaturschritte usw.), nicht tragfähig.

Die im Zusammenhang mit der Elektronikschrott-Verordnung der EU anstehende PBDE/PBB-Substitution betrifft das Leiterplattenbasismaterial nicht, da hier TBBA das bromierte Standard-Flammschutzmittel darstellt.[13] Jedoch nimmt insbesondere auf Grund japanischer Entwicklungen der Druck in Richtung Brom-Substitution beim Basismaterial zu. Beide Substitutionsprozesse verflechten sich daher, und ihre Kom-

[11] Mit den seit dem 13.6.00 vorliegenden ersten Richtlinienvorschlägen 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) ist die geplante Elektronikschrott-Verordnung in zwei Verordnungen aufgesplittet worden. Das nunmehr in der zweiten Verordnung enthaltene Bleiverbot wird vom 1.1.2004 auf 2008 hinausgeschoben. Dies gilt auch für das Verbot von PBB und PBDE.

[12] In Deutschland Entwurf der IT-Geräteverordnung vom 30.4.1998 (Rücknahme/Recycling). In Japan liegt ein Gesetzentwurf zum Recycling von elektrischen und elektronischen Geräten vor. In den USA ist die Elektronikindustrie bisher noch vom "Lead Exposure Reduction Law" ausgenommen, die Bleisteuer ist weiter in der Diskussion. Übersicht bei Grise/Müller 2000.

[13] In einem frühen Entwurf der WEEE (November 1997) war ein Verbot aller halogenierter Substanzen, also auch von TBBA, in elektrischen und elektronischen Geräten erwogen worden.

bination bei der Neudefinition von Verarbeitungs- und Materialstandards wird von Leiterplatten- wie Basismaterialherstellern grundsätzlich für sinnvoll angesehen.

Angesichts der Verzögerung der WEEE in Europa und der aus Kosten- und Vermarktungsgründen zu konstatierenden Reserviertheit der einzelnen "Akteure" in der Herstellungs- und Abnehmerkette von Leiterplatten gegenüber einem Abweichen von bisherigen Standards verläuft die Entwicklung in Europa jedoch zäh und schleppend. Mehr oder weniger alle an der arbeitsteiligen "Leiterplatten-Kette" beteiligten Akteure verweisen auf notwendige Anforderungen oder Vorleistungen anderer und auf einen insgesamt mangelnden Druck in Richtung Umstellung des Gesamtprozesses.

2.3.1 Auswirkungen des Bleiverzichts beim Löten

Die spätestens mit dem Wirksamwerden der WEEE notwendige Bleisubstitution bei Leiterplatten führt lt. ZVEI dazu, dass praktisch alle Lötverfahren umgestellt werden müssen. Generell wird mit einem 30-40 °C höheren Schmelzpunkt und verlängerten Lotzeiten gerechnet. Das hat zur Folge, dass "ein großer Teil der elektronischen Bauelemente sowie viele Baugruppen und Produkte umkonstruiert werden müssen." (ZVEI 1999) Die Verfahrensparameter der Leiterplattenherstellung – Prozessschritte, Temperaturen, Anlagenkonfiguration - müssen damit neu definiert werden, was für den Einsatz von halogenfreiem Basismaterial einerseits zu berücksichtigen ist – insbesondere höhere Löttemperaturen - andererseits aber auch mögliche Prozessveränderungen, die sich aus dem Einsatz halogenfreien Basismaterials ergeben könnten, erleichtert.

Druck in Richtung auf "green packages", d.h. blei- und halogenfreie elektronische Bauelemente, ergibt sich nicht nur aus der geplanten Elektronikschrott-Verordnung und dem Verbot von Schwermetallen und PBB/PBDE in elektrischen und elektronischen Geräten, sondern auch aus technischen Industrieanforderungen.

Die Automobilindustrie verlangt z.B. nach Bauteilen, die mit Lötverbindungen appliziert werden können, die höhere "homologe Temperaturen" (Verhältnis von Einsatztemperatur zur Schmelztemperatur) aufweisen. Nach Angaben der Daimler Chrysler AG ist der jetzige Stand der Technik mit FR-4/SnPb-Baugruppen geeignet für Temperaturen bis 110 °C. Anwendungen mit darüber hinausgehenden Temperaturen sind gegenwärtig nur mit teuren Sonderlösungen, besonders bei passiven Standardbauelementen, zu bewältigen. Die Automobilindustrie setzt aber auf die Entwicklung von Kfz mit dezentraler, integrierter Elektronik, die damit "immer rauheren Umwelteinflüssen" ausgesetzt sein wird: Die Grenztemperaturen betragen im Motorraum 150 °C, im Motor oder Getriebe 200 °C und an den Radkomponenten 300 °C. (W. Kempe, in SMT 2000) In diesen Bereichen sind Bleilote nicht mehr einsetzbar. Infineon bereitet mit Blick auf solche höheren Temperatur-Anforderungen für 2001 die Einführung temperaturfester und bleifreier Bauelemente vor. (M. Dittes, Infineon, in SMT 2000)

Bei der Umstellung auf ein Bleifrei-Standard-Zinnlot[14] erhöhen sich nach Angaben von Infineon die Reflow-Löttemperaturen von derzeit 225 °C auf 240 – 260 °C. Nur etwa 20 Prozent der heute verfügbaren Baugruppen sind aber für Löttemperaturen

[14] Für Lotbeschichtung von Bauelement-Anschlüssen sind derzeit wenigstens vier verschiedene Systeme in der Diskussion.

von 260 °C geeignet. Höhere Temperaturbeanspruchung von Bauteilen macht auch eine Neudefinition ihres Feuchteempfindlichkeitslevels wegen größerer Neigung zur Delaminierung und Aufbrechen der Bauteile notwendig; rd. die Hälfte der Bauteile für solche Anwendungsbereiche müssen demnach re-designed werden (M. Dittes, in SMT 2000).[15] Standard-Leiterplattenmaterialien wie Glas/Epoxid-FR-4 können bis max. 260/280 °C erwärmt werden. Die Glasumwandlungstemperatur von Standard-FR-4 liegt bei 130-145 °C; bei Temperaturen oberhalb 280-300 °C beginnt eine Zersetzung des vernetzten Harzes. Für die meisten bleifreien Legierungen ist die Temperaturbeständigkeit des heutigen FR-4-Materials insofern ausreichend. (Miric/Grusd 1997) Dies gilt jedoch auch für halogenfreies Leiterplattenbasismaterial (M. Dietz, Isola AG, in der Diskussion beim Würzburger Flammschutzseminar, Mai 2000).

2.3.2 "Grüne" Leiterplatten – Trends in Japan, USA und Europa

Die Angaben zeigen, dass Design und Fertigung von elektronischen Baugruppenteilen einschließlich Bauteilen und Leiterplatten heute aus verschiedenen Gründen neu gestaltet werden müssen. Die an die Hersteller von Basismaterial gerichtete Forderung nach Kompatibilität des Basismaterials mit Verarbeitungsprozessen und Produkteigenschaften bezieht sich insofern auf einen in Umgestaltung befindlichen Herstellungsprozess, in dessen Neudefinition auch mögliche Anforderungen aus der Veränderung des Basismaterials durch Substitution des halogenierten Flammschutzes eingehen können. OEMs der Telekommunikation und ihnen zuliefernde Leiterplattenhersteller beabsichtigen, beide Umstellungsschritte zu koppeln. Dies zeigen die Entwicklung in Japan, die Diskussion in den USA und auch Entwicklungen bei deutschen Leiterplattenherstellern. Befragte Basismaterial- und Leiterplattenhersteller halten diese Kopplung grundsätzlich für sinnvoll.

Japan

Außerhalb Europas vollzieht sich die Umorientierung der Leiterplattenherstellung auf blei- und halogenfreie Lösungen beim Löten, bei Bauteilen und beim Basismaterial gegenwärtig schneller (vgl. zum folgenden Umfrage Leiterplattenhersteller, IvF 1999, Grise/Müller 2000, Miric 2000, sowie Berichte in SMT 2000, TBB 2000, ZVEI 2000; IPC 2000).

Die in den USA seit Anfang der neunziger Jahre geplanten Maßnahmen zur gesetzlichen Einschränkung der Bleiverwendung in der Elektronikindustrie (Bleisteuer; Blei-Verbot oder sonstige restriktive Maßnahmen) wurden insgesamt 1995 fallengelassen. Die US-amerikanische Diskussion hat jedoch insbesondere bei japanischen Elektronikunternehmen die Entwicklung von bleifreien Elektronikprodukten beschleunigt. Veranlassung ist auch der japanische Gesetzentwurf zum Elektronik-Recycling von 1998 (Griese/Müller 2000). Die Industrieplanung (JISSO Road Map) sieht einen raschen Ausstieg aus der Bleiverwendung in den nächsten Jahren vor (vgl. Miric 2000). Einzelne OEMs verfolgen eigene, schnellere Ausstiegsszenarien, so Matsushita, Hitachi, Toshiba, NEC, Sony u.a. Hitachi will z.B. bis März 2004 bleihaltiges Lot firmenweit ersetzt haben (VDI-Nachrichten 15.9.2000)

[15] Weitere Verfahrensänderungen betreffen: äußere und interne Anschlüsse, Pressmassen und Substrate; Ersatz halogenierter Lötstopplacke, Flußmittel und Kleber; Drahtbonden (Druckreduzierung); Lötverfahren sowie Lot beim Chip-Löten und bei der Montage von Speichermodulen; Biegeverfahren für Anschlüsse; Testequipment (M. Dittes, Infineon, in SMT 2000).

Japan ist nach Expertenmeinung dem Rest der Welt in der Frage der Bleisubstitution um wenigstens ein Jahr voraus.

Entsprechende Aktivitäten beziehen sich inzwischen auch auf die Entwicklung von halogenfreiem Basismaterial und Vergussmassen. Hierzu gibt es in Japan keine gesetzliche Veranlassung, jedoch sind nach Angaben von Aoki (in IPC 2000) seitens der japanischen Regierung dringliche Maßnahmen zur Minderung der Dioxin-Belastung eingeleitet worden, wozu auch die Verminderung des Verbrauchs von Vorläufersubstanzen (bromierte Flammschutzmittel) gehört. Dazu kommt, dass die japanischen Müllverbrennungsanlagen mit geringeren Temperaturen als z.B. deutsche MVAs arbeiten, so dass das Risiko der Dioxin-Bildung größer ist.

Bei der Umstellung auf halogenfreies Basismaterial ist von den OEMs Sony nach allgemeiner Annahme besonders weit fortgeschritten (vgl. Quella, Siemens AG, in ZVEI 2000). Sony setzt in einer Reihe neuer Produkte halogenfreie FR-4-Multilayer ein, wobei es sich jedoch nicht um Eigenentwicklungen handelt. Zulieferer sind vielmehr Toshiba, Matsushita, Sumitomo und Hitachi (vgl. dazu Abschn. 5.3.2). Die Ankündigung von Sony, generell bis 2002 auf halogenfreie Leiterplatten-Materialien umzustellen, wird gegenwärtig aufrechterhalten (Fischer 2000 a und b). Generell gehen die japanischen Hersteller davon aus, dass vor dem Hintergrund gewachsenen Umweltbewußtseins in Europa auch höhere Preise für umweltverträglichere Produkte bezahlt werden.[16]

USA

Interesse an bleifreien Loten hat derzeit vor allem die US-Automobilindustrie, während von der Elektronikindustrie weniger Aktivitäten ausgehen (Griese/Müller 2000). Hinsichtlich halogenfreien Basismaterials haben die US-Hersteller mit der Bildung von Task Forces reagiert und Umstellungsszenarien entwickelt. Es gibt Absichtserklärungen, den japanischen Vorsprung bis 2001 aufzuholen und bis 2004 Blei gänzlich zu substituieren. Die Aktivitäten werden über die "IPC Halogen-Free Materials Task Group" des amerikanischen Leiterplattenverbandes IPC koordiniert (erste Tagung April 2000; angekündigte Reports für Oktober 2000 [Halogen Free White Paper] und April 2001). Ziel ist die Förderung einer von Halogen, Antimon und rotem Phosphor freien Technologie für Leiterplattenbasismaterial (IPC 2000). Dabei wird die Ansicht vertreten, dass vom Standpunkt der Leiterplattenherstellung zwar der "Bleifrei"-Prozess einfacher zu bewältigen sei als die Umstellung auf bromfreies Basismaterial, dass der Einsatz nicht-bromierter Flammschutzmittel bei Leiterplatten aber in wenigen Jahren realisiert würde (Fisher 2000).

Europa

Die Entwicklung in Europa und der BRD verläuft demgegenüber schleppend. Dies gilt aus Beobachtersicht sowohl für den Bleifrei-Prozess wie für die Akzeptanz und Umsetzung vorhandener Forschungen zur Bromsubstitution (vgl. Abschn. 4 und 5). Als Hauptkonkurrenz wird die japanische Entwicklung gesehen: "Die europäische Industrie verhält sich dagegen recht abwartend. Die geplante EU-Gesetzgebung, nationale Umweltinitiativen und der steigende Marktdruck aus Japan führten zu einer

[16] "Europeans will pay extra for a green(er) product." M. Aoki, Toshiba, in: IPC 2000.

steigenden Akzeptanz einer stufenweisen Technologieumstellung, jedoch nach einem – von den starken elektrotechnischen Industrieverbänden geforderten – erweiterten Zeitplan über den 1.1.2004 hinaus, der dann dem wachsenden japanischen Marktdruck sicherlich nicht gerecht werden wird." (H. Mieskes, Alcatel SEL AG, in SMT 2000).

Als Vorteil der japanischen Elektronik-Konzerne wird generell auf deren Konglomerat-Struktur verwiesen, die kostenaufwendige Strukturveränderungen von der Basismaterial-Entwicklung bis zur Endproduktherstellung besser steuern und durchsetzen läßt (Umfrage Leiterplattenhersteller).

Als treibende Kraft bei der Forderung nach blei- und halogenfreien Leiterplatten erweist sich in Deutschland nach Auskunft der Zulieferer (Laminateure, Leiterplattenhersteller) derzeit die Telekommunikationsindustrie, die aus Marketinggründen nach entsprechendem Material verlangt. In diesen Zusammenhang gehört die Entwicklung eines "GreenPhone"-Handys (NN 1999a) mit Multilayer-Leiterplatte in Microvia-Technologie. An der Entwicklung sind Basismaterial-Hersteller wie Polyclad und Toshiba beteiligt. Die Neudefinition der Leiterplattenherstellung, die hier vorgenommen wird, bringt jedoch Probleme bei der Kombination von "bleifrei" und "halogenfrei" mit sich, die nach Auskunft des Leiterplattenherstellers ppe (Friedrichkeit 1999, 2000) hauptsächlich mit der interlaminaren Haftung des neuformulierten Basismaterials zusammenhängen. Mitte 2000 erwies sich das Material entgegen vorheriger Ankündigung noch nicht als serientauglich und musste "zurück in die Entwicklung", so dass mit einer Verzögerung der Produktvorstellung um ein Jahr bis Mitte 2001 gerechnet wird.

3. Leiterplattenbasismaterial: Flammschutzanforderungen und Einsatzbereiche

3.1 Flammschutzanforderungen

Die für Leiterplattenbasismaterial relevanten Normen betreffen elektrische Eigenschaften (wie Oberflächen- und Durchgangswiderstand, elektrische Durchschlagsfestigkeit, Dielektrizitätszahl), mechanische Eigenschaften (wie Biegefestigkeit, Haftvermögen der Kupferfolie), thermische Eigenschaften (wie Lötbadfestigkeit bei 260 °C, Brennbarkeit) sowie die Wasseraufnahme des Materials (vgl. Abschn. 2.2.2).

International hat sich bei Laminat und Leiterplatten die Norm der NEMA (National Electronic Manufacturers Association, USA: NEMA-LI 1-1983) durchgesetzt (vgl. NEMA 1998). Weit über 95 Prozent aller Leiterplatten (Basismaterial) werden heute durch sieben Leiterplatten-Typen nach NEMA-Norm abgedeckt (vgl. Übersicht IV/1).

Übersicht IV/1: Laminat-Typen nach NEMA-Norm und Flammschutz-Einstufung entspr. UL94

Typ	Charakterisierung	Flammwidrigkeit (Einstufung nach UL94-)		Verbreitung in Europa
FR 1	Hartpapier auf Phenolharzbasis	NEMA: V1	Real: V0	geringe Bedeutung
FR 2	Hartpapier auf Phenolharzbasis	NEMA: V1	Real: V0	sehr verbreitet
FR 3	Hartpapier auf Epoxidharzbasis	NEMA: V1	Real: V0	geringe Bedeutung
FR 4	Glashartgewebe auf Epoxidharzbasis	NEMA: V1	Real: V0	dominierendes Standard-Material
FR 5	Glashartgewebe auf Epoxidharzbasis	NEMA: V1	Real: V0	geringe Bedeutung
CEM 1	Zwitter mit Kern aus Papier auf Epoxidharzbasis und Abdeckung aus Glashartgewebe auf Epoxidharzbasis	NEMA: V0	Real: V0	verbreitet
CEM 3	Zwitter mit Kern aus Glasvlies auf Epoxidharzbasis und Abdeckung aus Glashartgewebe auf Epoxidharzbasis	NEMA: V0	Real: V0	geringe Bedeutung

Quelle: NEMA 1998; Umfrage Laminateure; Tab. IV/4 und IV/5

3.1.1 Flammschutzanforderung nach NEMA und nach Marktverhältnissen

Hinsichtlich der Brennbarkeit des Leiterplatten-Basismaterials schreibt die NEMA-Norm bei den FR-Typen und speziell dem dominierenden FR-4-Standard mindestens die UL94-Klasse V1 (Selbstverlöschung innerhalb von 30 sec) vor. Demgegenüber hat sich jedoch weltweit die Klasse V0 (Selbstverlöschung nach 10 sec) als Standard durchgesetzt (vgl. Übersicht IV/1)[17]. Als Ursache gelten entsprechende Anforderungen des US-Marktes, die sich auch auf dem Weltmarkt durchgesetzt haben. Die V0-

[17] Für die Brennbarkeitsklasse V0 wird die Probe senkrecht aufgehängt und von unten beflammt. Dabei darf die Brenndauer nach Wegnahme der Prüfflamme nicht länger als 10 sec betragen, die Summe der 10 Brennzeiten der Einzelbestimmungen nicht mehr als 50 sec betragen, der Probekörper darf nicht bis zur Einspannklammer abbrennen, es dürfen keine vom Probekörper abtropfenden brennenden Partikel einen 305 mm tiefer befindlichen Wattebausch zum Entzünden bringen, noch darf die Probe länger als 30 sec nach dem zweiten Anbrennen nachglühen. Brennbarkeitsklasse V-1: Die Brenndauer nach Weggnahme der Prüfflamme darf nicht länger als 30 sec betragen, die Summe der 10 Brennzeiten der Einzelbestimmungen darf nicht mehr als 250 sec betragen, noch darf Glut länger als 60 sec nach dem zweiten Anbrennen vorhanden sein; sonst wie V0. Vgl. Troitzsch 1990, S. 345 ff.

Klasse wird bei Standard-Material im Gegensatz zur V1-Einstufung bislang nur durch Zusatz von bromierten Flammschutzmitteln realisiert (vgl. Abschn. 5). Bei den CEM-Typen schreibt auch die NEMA-Norm eine V0-Einstufung vor.

3.1.2 V0 überall notwendig?

Die durchgängige Einstellung des Leiterplatten-Basismaterials auf den V0-Standard nach UL94 wird von Basismaterial-Herstellern als überzogen und "overengeneered" (Umfrage Laminateure; NN 1999b) betrachtet: "Aus der Sicht der Isola AG handelt es sich dabei um eine technisch vollkommen überholte Forderung." (Cygon 1998)

Technisch wenig sinnvoll ist die V0-Einstellung demnach bei Leiterplatten für Geräte, die mit geringer Spannung (1,5-12 Volt) betrieben werden, wie z.B. batteriegetriebene Geräte, Handys, Laptops, Grafikkarten in PCs, bei Gameboys, Taschenrechnern, Telephonen, elektronischen Uhren, Hörgeräten oder großen Teilen der Autoelektronik (Stellmotoren mit geringer Stromaufnahme). 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.

Aus der Sicht von Elektronikunternehmen (OEM) als Anwendern wird geltend gemacht, dass derzeit keine FR 4-V1-Platinen verfügbar seien, die allen anwendungstechnischen Forderungen Genüge tun. Wäre entsprechendes V1-Material verfügbar, würde man es ggfs. einsetzen (Siemens AG 2000). Laminateure erklären die fehlende Marktverfügbarkeit von FR 4-V1-Material ihrerseits mit fehlender Nachfrage.[18]

Die Reduzierung der Flammschutzanforderung von V0 auf V1 in jenen Bereichen, wo sie als nicht zwingend betrachtet wird, hätte wesentliche Auswirkungen auf die Flammschutzausrüstung. Einserseits 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. Ein Vorteil seitens der Laminateure wird auch darin gesehen, dass bei einer geringen Phosphor-Dotierung die Verarbeitungseigenschaften des Laminats leichter den gewohnten Standards anzupassen wären.

Der Verzicht auf bromierte Flammschutzmittel würde zu verschiedenen Erleichterungen bei der Entsorgung von Elektronikschrott führen (vgl. Abschn. 9.3).

[18] Basismaterialien ohne Zusatz von Flammschutzmitteln auf Epoxidharzbasis (in HB-Einstufung nach UL94) und auf Basis anderer Duroplaste (in V1-Einstufung) sind verfügbar. Vgl. Dietz 2000.

3.2 Einsatzbereiche nach Laminat-Typen

Aus Übersicht IV/1 (wie aus den Tab. IV/4 und IV/5, Laminatherstellung und Import in Deutschland) ist ersichtlich, dass bei Papierlaminat die FR 2-Qualität, bei Glasgewebe/Epoxid FR 4 entscheidend ist. Alle anderen Qualitäten haben demgegenüber nur untergeordnete bzw. Randbedeutung. FR 1 (nur in erwärmtem

Übersicht IV/2: Laminate nach Einsatzgebieten (deutscher Markt)

Laminat-Typ	Einsatzgebiete	Preis DM/m^2
FR 1	Niedrigpreisige Konsum-Elektronik (Videorecorder, Decoder, CD-Player, Fernbedienungen u.ä.)	ca. 20,-
FR 2	Konsum-Elektronik: Fernseher (motherboard), Radio, Videorecorder Auto-Elektronik: Armaturen, Kleinelektronik (Stellelektronik) Weisse Ware: Waschmaschinen, Küchengeräte u.ä.	ca. 23.-
FR 3	Generell wie FR 2; Auto-Elektronik: Zentralverriegelungen Telekommunikation: Fernsprechvermittlungssysteme; Bildübertragung	ca. 27,-
FR 4	Multilayer; Telekommunikation; Rechner und Datentechnik; Industrie-Steuerungen; Kfz-Elektronik mit höherer Belastung; Messinstrumente; Medizingeräte; höherwertige Konsum-Elektronik; Militär/Raumfahrt	ca. 45,--50,-
FR 5	Wie FR 4 (ggfs. höhere thermische Belastung)	< 50,-
CEM 1	Weisse Ware: Armaturen Konsumelektronik: höherwertige TV u.ä. Auto-Elektronik: Armaturen Telekommunikation: Tischapparate	ca. 31,-
CEM 3	Wie FR 4, ohne entspr. Anforderungen an mechanische Stabilität; Messgeräte, Fernsprechvermittlung	ca. 45,-

Quelle: Herrmann 1991; Tobisawa 1999; Umfrage Laminateure

Zustand stanzbar, nicht bei Normaltemperatur) wird in Südostasien in größerem Umfang eingesetzt, in Europa kaum (wenn, dann als Importware). FR 5 (ca. 2 Prozent des FR 4-Marktes) ist im Grundsatz FR 4 vergleichbar[19] und wird dort eingesetzt, wo größere Thermostabilität verlangt wird. CEM 3 kann als kostengünstigeres FR 4-Substitut für Bereiche mit geringeren mechanischen Stabilitäts-Anforderungen an Bedeutung gewinnen.

Die vier wichtigsten Anwendungsbereiche bei FR 4-Material (Übersicht IV/2) sind heute Telekommunikation, Computer und Rechentechnik, Industriesteuerungen und Kfz-Elektronik. Für Papierlaminate (FR 1, FR 2) sind Konsumelektronik (TV, Audio, Video), einfachere Autoelektronik (Stellelektronik, Armaturen) und Hausgeräte (Armaturen) die wichtigsten Absatzbereiche.

Darüber, welche Laminat- bzw. Leiterplattentypen wo eingesetzt werden, entscheiden, neben Material- und Verarbeitungseigenschaften, die Kosten. Die Preisangaben in Übersicht IV/2 sind nur als Anhaltspunkte und zum Vergleich zwischen den Qualitäten zu nehmen, da sie wegen Mengenrabatten und internationaler Konkurrenz variieren. Der Anteil der Laminat-Kosten an den Leiterplattenkosten wird mit 20-40 Pro-

[19] Unter FR 4-Laminat werden hier Laminate auf Epoxid-Glasgewebe mit einem Tg (Glasübergangstemperatur) von ca. 130 – 200 °C zusammengefasst.

zent angegeben. Die berichtete Bereitschaft von Endabnehmern der Leiterplatten, bei halogenfreien Leiterplatten einen Aufpreis von bis zu 20 Prozent hinzunehmen (Automobilindustrie), umreißt den Spielraum für die noch "akzeptable Verteuerung" des Basismaterials bei Halogensubstitution. Von einem Laminateur wurde berichtet, dass die Einführung einer halogenfreien FR 2-Platine erst möglich wurde, nachdem durch technische Weiterentwicklung die ursprüngliche Preisdifferenz von 1 DM/m^2 Laminat (was ca. 4 Prozent Mehrkosten entsprach) beseitigt war.

Zu den wichtigen Materialeigenschaften gehören die elektrischen Eigenschaften wie Kriechstromfestigkeit bei Geräten mit Feuchtigkeitsbelastung (z.B. Waschmaschinen); die Dauertemperaturbelastbarkeit unter Normalanwendungsbedingungen (FR 1 und CEM 1 z.B. 130 °C, FR 2 105 °C); die mechanische Belastbarkeit, die bei mobilen Geräten größer sein muß. Angesichts der Miniaturisierungstendenz bei den Endgeräten ist die Dichte und Dicke des Materials ein wesentlicher Faktor. Bessere Wärmebeständigkeit und Dimensionsstabilität erleichtern die Bestückungsprozesse und verbessern die elektrischen Eigenschaften (dielektrischer Verlustfaktor). Der Anteil von FR 4-Material mit höherer Glasübergangstemperatur (Tg) und damit höherer Temperaturstabilität hat daher in den letzten Jahren stark zugenommen. Brennbarkeit ist demgegenüber, da real überall gleich, kein Unterscheidungskriterium.

4. Flammhemmend eingestellte Tränkharze für Leiterplattenbasismaterial

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. Daher spricht man auch von Tränkharzen (Übersichten: Borchardt 1987; Herrmann u.a. 1991; Huschka 1993).

Leiterplattenbasismaterial wird flammgeschützt, indem das Tränkharz reaktiv oder additiv flammhemmend ausgerüstet wird. Aus den Übersichten IV/3-IV/6 kann entnommen werden, wie diese Flammhemmung bei Leiterplattenbasismaterial z.Zt. bewirkt wird. (Erläuterungen in den folgenden Abschnitten. Neuere Entwicklungen bei halogenfreiem FR 4-Basismaterial werden in Abschn. 5 referiert.)

4.1 Tränkharze und Laminatherstellung

Als Tränkharze kommen in erster Linie Phenol- und Epoxidharze in Frage. Die Mitte der fünfziger Jahre zuerst für einseitig kupferbeschichte Hartpapierlaminate eingesetzten 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. Ihre Vernetzungsdichte wird durch die Glasübergangstemperatur (Tg) charakterisiert. Oberhalb ihres Tg-Punktes gehen Duroplasten von einem glasförmigen in einen nahezu elastomeren Zustand über, mit dem sich ihr Ausdehnungsverhalten und ihre Dimensionsstabilität deutlich ändern. Der Tg von Epoxid-Harz-Laminat (FR 4) liegt bei ca. 135°C, wobei der Anteil von Laminat mit höherem Tg wächst. [20]

Hartpapierlaminate gewinnt man, indem Papier mit Harzlack (Phenol- oder Epoxidharz) imprägniert und getrocknet wird. Das imprägnierte Papier wird dann mit mit Kupferfolie heiss verpresst.

Glasfasergewebe-Laminate entstehen auf ähnlichem Wege. Das Glasfasergewebe wird mit Harzlack getränkt und getrocknet. In der Trocknungsphase polymerisiert das Tränkharz soweit aus, dass die Prepregs (Endlosrollen von Glasgewebe oder geschnittene Lagen) nicht mehr kleben und lagerfähig sind. Das Harz befindet sich in einem Zwischenzustand ("B-Zustand"). Es schmilzt beim anschließenden Heiss-Verpressen wieder auf und härtet erst dann unter Druck und Temperatur vollständig und irreversibel aus (Laminat, "C-Zustand"). Prepregs werden entweder heiß mit Kupferfolie zu Basismaterial (Laminat) verpresst.[21] Die Kupferfolie haftet dabei auf dem

[20] Im internationalen Trend hat der Anteil von Epoxid-Laminat mit einem Tg von 150 – 200 °C stark zugenommen - von ca. 2 Prozent 1992 auf über 20 Prozent 1997. Demgegenüber hat der Anteil von Laminaten mit einem Tg > 200 °C - dies ist der Sektor der Hochleistungslaminate – eher abgenommen: 1992 ca. 4,5 Prozent, 1997 unter 3 Prozent. (Demmer [Siemens AG] 1999)

[21] Unterschieden werden Dünnlaminate (0,05-1,2 mm, ohne Kupferbeschichtung) sowie Rigid-Laminate (1,5 – 1,5 mm Dicke). Laminate mit einem Tg um 135 °C werden mit difunktionellem Epoxidharz, solche mit höherem Tg aus tetrafunktionellem Epoxidharz hergestellt. Es werden im einzelnen sehr

Epoxid-Glasgewebe ohne den beim Hartpapierlaminat ggfs. notwendigen Kleber. Oder sie werden als Zwischenlagen für die Herstellung von Multilayern verwandt.

Die Herstellung von *Multilayern* – Mehrlagenleiterplatten aus extrem dünnen Laminat und Prepreg-Schichten; ca. 1,4 mm dick – ist nach verschiedenen Techniken möglich. Bei einem gängigen Verfahren wird z.B. zweiseitig kupferkaschiertes Laminat zur fertigen Innenlage geätzt und mit einseitig kupferkaschiertem Laminat für die beiden Außenlagen sowie Prepregs als isolierenden Zwischenlagen gestapelt und heiß verpresst.

Ein spezielles Verfahren der Massenherstellung von (vier- oder sechslagigen) Multilayern ist die sog. *Mass Lamination*. Zweiseitig kupferkaschiertes Laminat wird zur fertigen Innenlage geätzt. Diese Innenlagen werden dann mit Prepregs als Isolierschichten und Kupferfolie für die beiden Außenlagen gestapelt und verpresst.

Da das Harz die Komponente des Basismaterials ist, die flammhemmend ausgerüstet wird, orientiert sich die Art der Flammhemmung an der Harzchemie. Beim Laminat machen die Anteile von Harz und von Verstärkungsmaterial jeweils ca. 50 Gew. Prozent aus.

Wir geben im folgende eine Übersicht zu den wichtigsten Harzsystemen (Phenolharze, Epoxidharze), ihren Einsatzbereichen bei der Laminatherstellung und dem Stand der Technik bei der Flammhemmung. Die Angaben stützen sich im wesentlichen auf Mitteilungen der befragten Laminateure, die in Deutschland produzieren oder den deutschen Markt bedienen (Umfrage Laminateure).

4.2 Phenolharze

Phenolharze sind schlecht brennbare Duroplaste, die je nach Formulierung temperaturresistent bis zu 120- 175 °C sind. Zersetzung erfolgt bei ca. 300 °C. Phenolharze brennen nur, solange die Zündflamme nicht entfernt wird. Die Rauchbildung ist nicht ausgeprägt. Phenolharze neigen zur Verkohlung, wodurch die Bildung flüchtiger Produkte behindert wird. (Troitzsch 1990, S. 31f., 67)

4.2.1 Einsatzbereiche von Phenolharzen: Papierlaminat FR 1 und FR 2

Phenolharzimprägnierte Papierlaminate sind das Basismaterial für FR 1- und FR 2-Leiterplatten. Deren Anteil am gesamten Leiterplattenbasismaterial liegt bei 10-12 % (vgl. Tab. IV/4 und IV/5), wobei die FR 1-Qualität gegenüber FR 2 mengenmäßig unbedeutend ist. Phenolharzpapierlaminate sind mit Durchschnittspreisen von ca. 20,-/m^2 (FR 1) bzw. 23,-/m^2 (FR 2) am kostengünstigsten.

Einsatzbereiche von FR 1- und FR 2-Leiterplatten sind Geräte der Unterhaltungselektronik (Fernseher, Videogeräte, Radios u.ä.), Kleinelektronik in der Automobilindustrie, weiße Ware (z.B. Waschmaschinen, Schaltelektronik; Küchengeräte usw.).

---

unterschiedliche Epoxidharzformulierungen eingesetzt, was bei der Flammschutzmittelsubstitution zu berücksichtigen ist.

Neben FR 2-Leiterplatten auf reiner Phenolharz-Hartpapier-Basis werden auch FR 2-Typen angeboten, die eine Beimischung von Epoxidharz enthalten (vgl. Übersicht IV/3) oder auf Epoxid-Harz mit einer geringfügigen, etwa zehnprozentigen Beimischung von Phenolharz beruhen (vgl. Übersicht IV/4). Diese FR 2-Typen erhalten anders als die rein phenolharzbasierten FR 2-Typen einen epoxidharz-typischen Flammschutz mit TBBA.

4.2.2 Eigenschaften von Phenolharzen als Laminatkomponente

Phenolharze (vgl. Borchardt 1987; Herrmann u.a. 1991) haben für die Laminatherstellung günstige chemische und thermische Eigenschaften. Ihr Nachteil liegt darin, dass sie in ausgehärtetem Zustand hart und spröde sind. Außerdem bildet sich bei der Kondensationsreaktion von Phenol und Formaldehyd Wasser, das z.T. im fertigen Produkt verbleibt und bei thermischer Belastung zu Stabilitäts-Problemen des Laminats – mangelnde innerlaminare Haftung - führen kann. Je weiter der chemische Umsetzungsprozeß im Harz getrieben wird, um so mehr Wasser (ggfs. auch Formaldehyd) wird abgespalten; dadurch verschlechtern sich die elektrische Durchschlagsfestigkeit und der dielektrische Verlustfaktor – beides wichtige Parameter der Leiterplatten. Knappes Aushärten mindert demgegenüber die mechanische Festigkeit. In der Praxis wird ein Kompromiß zwischen den unterschiedlichen Anforderungsparametern gesucht. Für Elektrolaminate nimmt man i.d.R. relativ hochmolekulare, langsam härtende Harze.

Phenolharze durchtränken Papier sehr gut. Das fördert jedoch die Sprödigkeit des Endprodukts. Da Leiterplatten auf Hartpapierbasis i.d.R. gestanzt werden, begegnet man der Sprödigkeit durch Zugabe von Weichmachern, meist von Diphenylkresylphosphat (DPK). An sich haben Weichmacher den allgemeinen Nachteil, nicht oder nur schlecht brennbare Kunststoffe wie die Phenolharze leichter brennbar zu machen. Dieser Nachteil wird im vorliegenden Fall dadurch kompensiert, dass DPK wegen seines Phosphorgehalts selbst flammhemmende Wirkung hat.

4.2.3 Flammhemmung bei Phenolharz für FR 1- und FR 2-Laminat

Um die UL94-V0-Listung zu erreichen, müssen Phenolharzpapierlaminate mit Flammschutzmitteln ausgerüstet werden. Traditionell wurden hier bromierte Diphenylether (PBDE), bromierte Phosphorsäureester oder Mischungen aus aromatischen bromierten Diphenylethern mit aromatischen Phosphorsäureestern eingesetzt. Man benötigte ungefähr 4 Gew.Prozent Brom und 1 Gew.Prozent Phosphor, um V0 zu erhalten (vgl. Borchardt 1987, S. 445).

Bromierte und bromfreie Flammschutzausrüstung existieren bei Papierlaminaten mit Phenolharz heute nebeneinander (vgl. Übersicht IV/3).

Bei FR 1- und FR 2-Laminat erreicht man die V0-Listung *bromfrei* über eine Kombination von Phosphor- und Stickstoff-Additiven. Das Basismaterial (annähernd 50:50 aus Papier und Harz) enthält zwischen 10 und 11 Prozent Melaminharz als Stickstoff- sowie etwa 8 Prozent Arylphosphat (DPK oder eine Mischung von DPK und

Triphenylphosphat [TPP]) als Phosphorquelle.[22] FR 2-Laminat mit *halogeniertem* Flammschutz enthält bromiertes Epoxid und daneben P- und N-Verbindungen, ohne Antimon-Zusatz.

Übersicht IV/3: Papierlaminate auf Phenolharzbasis, Flammschutz (Hersteller und Marken, Deutschland 1999/2000)

Typ	AIK Laminate GmbH	Von Roll Isola GmbH/ Aismalibar S.A.	Isola AG
FR 1	- FR 1-1677 (brom-/ATO-frei; Melaminharz/DPK)		
FR 2	- FR 2-1687 (brom-/ATO-frei; Melaminharz/DPK)	- Cobrisol 607 OF (bromiertes Epoxid, ATO-frei; DPK) - Cobrisol 609 (bromiertes Epoxid, ATO-frei; DPK) - Cobrisol 611 (brom-/ATO-frei; Arylphosphat/ Melaminharz)	- Supra-Carta-Cu96, VO-351 (brom-/ATO-frei; Melaminharz/DPK/TPK)

Quelle: Umfrage Laminateure. Das FR 2-Laminat von Isola läuft 2000 aus; ältere Materialien waren z.T. bromiert und ATO-haltig (wie Isola Supra-Carta-Cu96 V 0-340 SP).

4.3 Epoxidharze

Epoxidharze, speziell solche auf Bisphenol A-Basis, brennen deutlich besser als Phenolharze. Sie neigen weniger zur Verkohlung und brennen auch nach Entfernung der Zündquelle weiter. Sie sind je nach Formulierung bis zu 120-130 °C thermisch stabil und beginnen, ebenfalls je nach Formulierung, sich ab etwa 240-350 °C zu zersetzen. Epoxidharze neigen im Brandfall zu starker Rauchbildung. (Troitzsch 1990, S. 33, 67)

4.3.1 Einsatzbereiche von Epoxidharzen: FR 2-, FR 3-, FR 4-, FR 5-Laminat, CEM 1- und CEM 3-Composits

Einsatzbereiche von Epoxidharz als Tränkharz für Leiterplattenbasismaterial sind neben FR 2- und FR 3-Leiterplatten (Papierlaminate) hauptsächlich FR 4-Leiterplatten (Glasfasergewebe) sowie CEM 1- und CEM 3-Typen (Composits).

FR 2/FR 3-Leiterplatten

Epoxidharz findet Verwendung bei FR 2-Hartpapierlaminat-Typen in Verbindung mit einem 10-prozentigen Zusatz von Phenolharz sowie bei FR 3-Hartpapierlaminat.

In beiden Fällen wird ein modifiziertes Epoxidharz verwandt, um die Papiertränkung und die Aushärtung zu erleichtern. (Die Aushärtung wird durch den Zusatz von DPK

[22] Die restlichen über 80 Gew.Prozent entfallen auf Verstärkungsmaterial (Papier) und Harz. Da das Harz etwa 50 Prozent des Basismaterials ausmacht, ist der Anteil der Flammschutzmittel (Melaminharz, DPK) an der Harzkomponente allein etwa doppelt so hoch. Die Prozentangaben beziehen sich hier und bei den folgenden Angaben je nach Hersteller auf einseitig beschichtetes oder auf unbeschichtetes Laminat; sie ändern sich daher geringfügig durch Kupferauftrag bzw. Abätzen von Kupfer.

als Weichmacher erschwert, das man zusetzt, um die Stanzbarkeit des Laminats zu sichern.) Auf solche FR 1- und FR 2-Typen entfallen deutlich unter 5 Prozent des Leiterplattenbasismaterials. Epoxidische FR 2-Typen sind etwas teurer als phenolharzbasiertes FR 2-Laminat.

FR 4-Leiterplatten

Haupteinsatzbereich sind FR 4-Leiterplatten aus Glasfasergewebe mit Epoxidharz. Auf sie entfallen mindestens 80 Prozent des Laminats (nach Fläche, vgl. Tab. IV/4) sowie das gesamte Prepreg-Material (für Multilayer).

Die Dominanz des FR 4-Materials hängt mit den speziellen Eigenschaften dieses Materials und der Ausweitung der Anwendungsbereiche zusammen, in denen diese Eigenschaften gefordert sind (Daten- und Rechentechnik, Telekommunikation, Industrieelektronik; Anwendungsbereiche kleindimensionierter Leiterplatten mit hoher Packungsdichte).

CEM 1- und CEM 3-Leiterplatten

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. Das Glasgewebe im Innern von CEM 3-Laminat besteht aus nichtgewebten, verpressten Fasern mit Binder.

Mit ca. 45,- bis 50,- DM/m^2 sind FR 4-Laminate deutlich teurer als FR 3-Epoxidharz-Hartpapier (ca. 28,- DM), aber auch teurer als CEM 3-Composits, die als Substitut für FR 4 angeboten werden (45,- DM/m^2).

4.3.2 Eigenschaften von Epoxidharz als Laminat-Komponente

Epoxidharze (vgl. Borchardt 1987; Herrmann u.a. 1991; BMBF 1995) sind in zahlreichen Molekularstrukturen und Funktionalitäten verfügbar und können mit unterschiedlichen Vernetzungsmitteln ausgehärtet werden. Es handelt sich i.d.R. um Bisphenol-A-Diglycidylether (in Lösungsmittel), die mit Dicyandiamid (oder anderen Härtern) unter Zusatz von Beschleunigern ausgehärtet werden. Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sind daher in breitem Maße steuerbar, je nach Anforderung an das Basismaterial. Dies dürfte ihr größter Vorteil sein. Qualitative Vorteile der Materialeigenschaften gegenüber jenen anderer Duroplasten (besonders Phenolharzen) liegen darin, dass sie

- ohne Abgabe von Substanzen aushärten;
- eine geringere Härtungsschwindung aufweisen;
- größere mechanische Festigkeit und eine bessere elektrische Charakteristik haben;
- besser auf Metall (Kupferbeschichtung) haften;
- eine höhere Feuchtebeständigkeit aufweisen;
- bei thermischer Belastung größere Dimensionsstabilität zeigen;
- nicht so spröde sind.

Die geringere Härtungsschwindung ergibt sich daraus, dass sich die Packungsdichte bei der Aushärtung von Epoxidharz im Gegensatz zur Phenolharzhärtung nur geringfügig vermindert. Daraus folgt ein spannungsarmer Zustand des ausgehärteten Materials mit guten Haftungseigenschaften und ausgeprägter Dimensionsstabilität.

In der Reihe FR 2 - FR 3 - FR 4 (jeweils UL94-V0-Qualität) nehmen die Lötbadbeständigkeit, die Biegefestigkeit, der Isolationswiderstand, der spezifische Durchgangswiderstand und der dielektrische Verlustfaktor als wichtige Parameter zu; die Dielektrizitätszahl von FR 4 ist kleiner als die der beiden anderen Leiterplattentypen. Umgekehrt nimmt die Wasseraufnahme von FR 2 zu FR 4 ab (vgl. Herrmann u.a. 1991, S. 60). All diese Eigenschaften machen FR 4-Material zum qualitativ vorteilhafteren Werkstoff.

Epoxidharz muss als brennbares Harz für die V0- wie auch für die V1-Listung flammhemmend ausgerüstet werden.

4.3.3 Eingesetzte Epoxidharze und Flammhemmung

Die Zusammenstellung in Übersicht IV/4 zeigt FR 2- (Phenolharzbasis) sowie FR 3- und FR 4-Laminate auf Epoxidharzbasis mit Kurzcharakteristik der Flammschutzausrüstung für die Hersteller, die in der Bundesrepublik tätig sind bzw. den Markt beliefern.

Übersicht IV/4: Papier- und Glasgewebe-Laminate auf Epoxidharzbasis, Flammschutz (Hersteller und eingeführte Marken, ohne Entwicklungsprodukte, Deutschland 1999/2000)

Typ / Anbieter	FR 2 Hartpapier auf Phenolharzbasis mit zus. Epoxidharz	FR 3 Hartpapier auf Epoxidharzbasis	FR 4 Glasfasergewebe auf Epoxidharzbasis
AIK Laminate	• FR 2-1690: TBBA (reaktiv)/Melaminharz/ DPK (additiv); ATO-frei	• FR 3-1706: TBBA (reaktiv)/ Melaminharz/DPK (additiv); ATO-frei	
Von Roll Isola/ Aismalibar S.A.		• Cobrisol 723: TBBA (reaktiv) /ATO; DPK (additiv)	
Isola AG		• Supra-Carta-E-Cu 303: TBBA (reaktiv)/ATO	• Duraver-E-Cu-Reihe: TBBA (reaktiv), ATO-frei; • Duraver-E-Cu 156: P- und N-Verbindungen (reaktiv)
Nelco-Dielektra			• N-4000-Reihe: TBBA (reaktiv), ATO-frei
Polyclad Europe			• FR 4-Typen: TBBA (reaktiv), ATO-frei

Quelle: Umfrage Laminateure

Mengenmäßig dominiert die FR 4-Qualität. Der Anteil halogenfreien Materials an FR 4-Leiterplatten wird gegenwärtig auf weit unter einem Prozent geschätzt. Bei den

Papierlaminaten (FR 2- und FR 3-Qualitäten) ist der Anteil der hier aufgeführten bromierten Typen dagegen deutlich geringer als der Anteil halogenfreien Materials.

4.3.3.1 FR 2/FR 3-Typen

Im Fall der aufgeführten *Papierlaminate* auf Phenolharzbasis mit Epoxidanteil (FR 2) bzw. auf Epoxidharzbasis (FR 3) wird für die 94-V0-Listung mit einer Mischung aus Stickstoff, Phosphor und Brom flammhemmend ausgerüstet. Antimontrioxid wird bei FR 3 z.T. als Synergist zugesetzt (vgl. Übersicht IV/4).

Das Laminat enthält in der Harzkomponente bei einem Hersteller etwa 6,5 Prozent Melaminharz, ca. 5 Prozent DPK und unter 4 Prozent Brom (aus TBBA, einreagiert ins Epoxidharz). Das DPK dient primär der Verbesserung der Stanzeigenschaften des Materials, hat aber auch flammhemmende Wirkung. Ein anderer Hersteller gibt für FR 2-Typen einen Bromgehalt von 4,2 bzw. 5,5 Prozent und für FR 3-Typen von 6,3 Prozent plus 4,2 Prozent Antimontrioxid an.

4.3.3.2 FR 4-Typen

Das FR 4-Basismaterial (Glasgewebe/Epoxidharz; Laminat und Prepregs für Multilayer) stellt die Masse an Leiterplattenbasismaterial überhaupt dar (vgl. Tab. IV/4). Große Hersteller (Isola AG, Nelco-Dielektra GmbH; Polyclad GmbH) konzentrieren sich fast ausschließlich auf dieses Standardmaterial, das in einer breiten, den jeweiligen Anwendungszwecken angepassten Typenvielfalt angeboten wird. 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.

Epoxidharz mit einem Tg von ca. 130-135 °C wird normalerweise als "Mischharz" aus einer Mischung von monomeren Bisphenol-A-Diglycidylethern ("Grundharz") und (ggfs. höhermolekularen) Diglycidylethern hergestellt, die mit Dicyandiamid vernetzt bzw. ausgehärtet werden.

Flammwidrige Einstellung für UL V0 erhält man, indem ein Teil der Diglicidylether (ggfs. der hochmolekulare Anteil) mit Tetrabrombisphenol A hergestellt wird. Der Bromgehalt des lösungsmittelfreien Harzes muss, um UL94-V0 zu erreichen, bei 18-20 Prozent liegen (18 Prozent ist die Untergrenze). Solch handelsübliches Standardharz "erweist sich als außerordentlich günstig für die Imprägnierung des Glasgewebes einerseits und ergibt andererseits einen gut beherrschbaren Aufbau der Viskosität des geschmolzenen Harzes beim Pressen. ... Der höhermolekulare Anteil nimmt dem ausgehärteten Produkt zudem etwas von der für die spangebende Weiterverarbeitung unerwünschten Sprödigkeit." (Borchardt 1987, S. 410 f.)

Für Harz mit höherem Tg wird TBBA-Diglycidylether neben unbromiertem Diglycidylether eingesetzt.

Bei der Harzherstellung reagiert Epichlorhydrin mit Bisphenol A. Dabei wird Chlor aus Epichlorhydrin abgespalten, wobei auch bei optimalem Reaktionsverlauf 0,05-

0,02 Gew.Prozent nicht hydrolisiertes Chlor im Harz verbleiben.[23] Epoxidharz enthält insofern immer etwas Chlor, so dass auch bei Verzicht auf TBBA als Flammschutzmittel strenggenommen nicht von "halogenfreiem" Epoxidharz gesprochen werden kann.

Da das Harz rd. 50 Gew.Prozent des Laminats ausmacht, beträgt der Bromgehalt des Laminats rd. 9-10 Prozent.

Das inzwischen in Entwicklung oder auf dem Markt befindliche bromfreie FR 4-Material wird, soweit in Europa entwickelt, reaktiv mit Phosphorverbindungen oder mit Phosphor-Stickstoff-Verbindungen flammhemmend ausgerüstet. Additiver Phosphor-Zusatz wurde mit mikrogekapseltem rotem Phosphor erprobt, hat sich aber im Feldversuch (Automobilindustrie) als problematisch erwiesen, weil die Feinverteilung des Additivs in der Matrix (als Voraussetzung der V0-Einstufung) schwer zu gewährleisten ist und weil der rote Phosphor zur Migration und Korrosion des Kupfers neigt. Dieser Weg wird daher nicht weiter verfolgt. Wie der Überblick über neuere Basismaterialien japanischer Hersteller zeigt (Abschn. 5), sind noch andere Varianten reaktiven und additiven Flammschutzes auf Phosphor-, Stickstoff- und mineralischer Grundlage in der Entwicklung.

4.3.3.3 CEM 1/CEM 3-Typen

Übersicht IV/5: Composits auf Epoxidharz-Basis, Flammschutz (Hersteller und Marken, ohne Entwicklungsprodukte, Deutschland 1999/2000)

Typ	AIK Laminate GmbH	Von Roll Isola GmbH/ Aismalibar S.A.	Isola AG
CEM 1 Epoxidharz-Hartpapier/ Glasgewebe-abdeckung	• CM1-1710: TBBA (ATO-frei)[1] • CM1-1711: TBBA (ATO-frei)[1]	• Cobrisol 714: TBBA/ATO	• Supra-Carta-E-Cu 303GL: TBBA/ATO[2]
CEM 3 Epoxidharz-Glasvlies/ Glasgewebe-abdeckung	• CM3-3010: TBBA; ATH (ATO-frei)	• Cobrisol 330, 330.2 HDS + HTG: TBBA; ATH (ATO-frei) • Cobrisol 330.2 HF: brom-/ATO-frei; arom. P-Verb.; ATH	

Quelle: Umfrage Laminateure, [1] Ein geringer, im Produktdatenblatt des Herstellers (AIK) ausgewiesener ATO-Gehalt (< 0,3 ppm) geht auf eine Verunreinigung von Pigmenten zurück und hat für die Flammhemmung keine Bedeutung. [2] ATO im Kern enthalten, nicht in der Deckschicht.

Bei den *CEM-Qualitäten* wird der Flammschutz durch einreagiertes TBBA gewährleistet. In den meisten Fällen sind die Produkte Antimontrioxid-frei. Bei CEM 3 (Glasvlies-Kern) kommt zusätzlich die flammhemmende Wirkung mineralischer Füllstoffe zum Tragen (Aluminiumtrihydrat, ATH). Sie sollen primär die Stanzbarkeit des Materials sicherstellen. In Verbindung mit diesem mineralischen Flammschutz reicht bei einem Hersteller ein Bromanteil im Harz von über vier Prozent (CEM 1) bzw. ca. 5 Prozent (CEM 3). Ein anderer Hersteller liefert CEM 1-Laminat mit 6,7 Prozent Brom-

[23] Lohse (1987, S. 114) nennt für Epoxidharze, die im Elektronikbereich eingesetzt werden, einen Chlorgehalt von 20 ppm hydrolisierbar und 500-1.500 ppm festgebunden.

und 3,1 Prozent Antimontrioxid-Gehalt bzw. CEM 3 mit einem Bromgehalt < 5,7 Prozent, ohne ATO, aber mit ATH-Füllung.

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 vorgestellt worden (Aggleton/Brown o.J.; Brown/Aggleton 1998 und 1999). Bromfreies CEM 1 ist in Entwicklung (von Roll Isola AG).

4.4 Hochleistungslaminate

Anstelle der Epoxid-Glasgewebe-Laminate setzt man dort, wo Sonderanforderungen hinsichtlich Temperaturbeständigkeit (hoher Tg) und Wärmeleitfähigkeit, besonders niedriger dielektrischer Konstante, Hochfrequenzbelastung oder extremer Dimensionsstabilität bestehen, Hochleistungs-Laminate und -Prepregs ein. Solche Sondermaterialien auf Glasfasergewebe mit Harz auf der Basis von Polyimid, modifizierten Cyanatestern (Bismaleinimid/Triazin-Harze, BT-Harze) oder Polyphenylenethern sind sehr viel teurer als die Standard-FR 4-Materialien, bei denen der Anteil mit höherer Temperaturstabilität in den letzten Jahren deutlich zugenommen hat. Dies begrenzt den Einsatz der Sondermaterialien. Sie machen insgesamt max. 5 Prozent des Laminatmarktes aus.

Die hier genannten Hochleistungslaminate erfüllen von sich aus teilweise die Anforderungen der UL94 V1-Klasse (Dietz 2000). Für die V0-Klassifizierung müssen sie flammhemmend ausgerüstet werden.

Polyimidharz gehört zu den Duroplasten mit der höchsten Wärmebeständigkeit (vgl. Borchardt 1987; S. 424 ff.; Herrmann 1991, S. 82 f.). Es entsteht z.B. aus der Verbindung von Bismaleinimid und Methylendianilin (MDA)[24]. Reines Polyimid-Laminat wird für Multilayer im Hochtemperaturbereich eingesetzt. Flammschutz: organische Bromverbindung (vermutlich bromiertes Polycarbonat; Bis[pentabromphenyl]ethan).

Um das teure Polyimid kostengünstiger zu machen, sind *Polyimid-Epoxid-Blends* entwickelt worden. Harzlieferant ist hier Hitachi. Bei solchen Blends wirkt bromiertes Epoxid (Basis: TBBA, reaktiv) als Flammschutz.

Bei den sog. *BT-Harzen* handelt es sich um eine Mischung aus Bismaleinimid und Triazinharzen, die gegenüber reinen Triazinharzen (Cyanatesterharze, basierend auf Melaminderivaten) eine verbesserte Feuchtigkeitsresistenz aufweisen. (Herrmann 1991, S. 81). Harzlieferant ist hier Mitsubishi, wobei der Flammschutz nicht bekannt ist, aber vermutlich auf bromiertem Polystyrol beruht. Reine BT-Harze werden nur in kleinen Mengen gehandelt. Demgegenüber sind *BT-Epoxidharz-Blends*, die von Laminateuren auf Basis des Mitsubishi-Harzes selbst formuliert werden können, kostengünstiger und weiter verbreitet. BT-Epoxid-Harze dienen z.B. als Chip-Carrier, die thermisch stark belastet werden können und die Wärme der sich erhitzenden Chips gut abführen. Flammschutz auch hier über Bromierung des Epoxids (Basis: TBBA, reaktiv).

[24] Diaminodiphenylmethan, MAK-Liste Kat. III.2 "als krebserzeugend für den Menschen anzusehen" (DFG 2000).

Für Hochfrequenzmaterial können *Allylierte Polyphenylenether* (APPE) als Harzkomponente des Basismaterials verwendet werden (Lieferant: Asahi Chemical). APPE-Basismaterial zeichnet sich u.a. durch eine niedrige Dielektrizitätszahl und niedrigen Verlustfaktor aus. Anwendung für hohe Übertragungsgeschwindigkeiten bei niedrigen Übertragungsverlusten (Telekommunikation, Datentechnik, Antennen). Flammschutz: organische Bromverbindung als Additiv (vermutlich Bis[pentabromphenyl]ethan).

APPE-Laminat wird als Alternative zu Laminat aus Polytetrafluorethylen (PTFE) – dem Laminat mit dem höchsten Halogengehalt aller Laminate – angeboten, das mit konventionellen FR 4-Techniken (Bohren, Verpressen, Rückätzen usw.) nicht bearbeitet werden kann (vgl. Isola AG 1998).

5. Flammschutz bei Leiterplattenbasismaterial - Stand und Trend

5.1 Aktueller Stand der Flammschutzausrüstung bei Leiterplattenbasismaterial

Übersicht IV/6 enthält eine Zusammenstellung der Flammschutz-Ausrüstung von Leiterplattenbasismaterial (deutsche Hersteller) entsprechend den Angaben in Abschnitt 4.

Übersicht IV/6: Flammhemmung bei Leiterplatten-Laminat 1999/2000 (deutscher Markt)

Typ	Flammhemmung	
	halogeniert	halogenfrei
FR 1 Hartpapier auf Phenolharzbasis		• Melaminharz + Diphenylkresylphosphat (additiv) [AIK]
FR 2 Hartpapier auf Phenolharzbasis	• TBBA (reaktiv), P- und N-Verbindungen (additiv)] [von Roll]	• Melaminharz + Diphenylkresylphosphat/ Triphenylphosphat (additiv) [AIK, Isola]
FR 2 Hartpapier auf Epoxidharzbasis mit Phenolharz	• TBBA (reaktiv) + Melaminharz + Diphenylkresylphosphat (additiv) [AIK]	
FR 3 Hartpapier auf Epoxidharzbasis	• TBBA (reaktiv) + Melaminharz + Diphenylkresylphosphat (additiv); [AIK] • TBBA (reaktiv) + Antimontrioxid + DPK [von Roll] • TBBA/ATO [Isola]	
FR 4 Glashartgewebe auf Epoxidharzbasis	• TBBA (reaktiv) [Isola, Polyclad, Nelco]	• reaktiv, P- und N-Verbindungen [Isola]
FR 5 Glashartgewebe auf Epoxidharzbasis	• TBBA (reaktiv) [Isola]	
CEM 1 Kern: Papier/Epoxidharz, Abdeckung: Glashartgewebe/ Epoxidharz	• TBBA (reaktiv)/ATO [AIK; Isola;von Roll]	
CEM 3 Kern: Glasvlies/Epoxidharz, Abdeckung: Glashartgewebe/ Epoxidharz	• TBBA (reaktiv) + ATH (ATO-frei) [AIK; von Roll]	• Aromat. P-Verb.; ATH [von Roll]

Quelle: Umfrage Laminateure (AIK; Isola; Polyclad; Nelco-Dielektra; von Roll Isola); Isola 1999/2000; ivf 1999

Dabei zeigt sich grundsätzlich:

Papierlaminate FR 1, FR 2, FR 3

Bei den *Papierlaminaten* ist halogenfreier Flammschutz bei dem in Deutschland hergestellten Material Stand der Technik und überwiegt mengenmäßig gegenüber bromierten Qualitäten, die am Weltmarkt noch dominieren. (FR 1 und FR 3 sind quantitiv im Vergleich zu FR 2 ohne bedeutende Rolle.) Der bromierte Flammschutz (additiv

oder reaktiv über eine Epoxi-Komponente) ist bei halogenfreier Ausrüstung durch eine Stickstoff-Phosphor-Kombination ersetzt, wobei Diphenylkresylphosphat zugleich Weichmacherfunktion (Stanzbarkeit) hat und sich daher auch bei bromierten Typen findet. Wegen der spanabhebenden Bearbeitung von Leiterplatten (Bohren, Fräsen usw.) wird bei halogenierten Produkten oft aus Arbeitsschutzgründen auf Antimontrioxid verzichtet[25], jedoch nicht in allen Fällen. Dass halogeniertes Material hier noch einen Absatzmarkt hat, hängt nicht mit dem Preis, sondern mit "eingefahrener Verarbeitungstechnik" bei den Anwendern zusammen (Umfrage Laminateure).

Standardmaterial FR 4

Wie dargelegt beherrscht das *FR 4-Material* (Epoxidharz-Glasgewebe) den Leiterplattenmarkt. Die Ausrüstung für die V0-Listung erfolgt hier fast komplett und bei allen Herstellern durch TBBA (reaktiv), wobei auf Antimontrioxid seit Mitte der 90er Jahre seitens der befragten Laminateure verzichtet wird (was am Weltmarkt nicht durchgängig der Fall ist)[26]. Der Bromanteil beträgt nach durchgängiger Angabe der Hersteller ca. 18-20 Gew.Prozent vom Harz bzw. 9-10 Gew.Prozent vom Laminat. (Umfrage Laminateure; Isola 1999/2000)

Halogenfreies FR 4-Basismaterial ist seit längerem verfügbar:

- Die Isola AG entwickelte 1994 zusammen mit Siemens im Rahmen des BMBF-Projekts (BMBF 1995) ein FR 5-Glas-Epoxi-Laminat mit halogenfreiem Flammschutz (Duraver-E-Cu 150, reaktive Phosphor- und Stickstoffverbindungen in der Matrix, reaktiver P-Ester im Härter). Das Produkt hatte einen hohen Tg, war aber zu spröde und mit einem annähernd vierfachen Preis gegenüber FR-4 mit bromiertem Flammschutz zu teuer und konnte nicht vermarktet werden.

- Das zweite zeitgleich entwickelte Produkt (Isola, Duraver-E-Cu 155; FR 4, Brennbarkeitsklasse V1) enthielt als Flammschutz mikrogekapselten roten Phosphor. Das Material wurde nach Tests in der Automobilindustrie wegen technischer Probleme (Migration/Korrosion) wieder vom Markt genommen. Die Entwicklungslinie wird nicht weiter verfolgt.

- Zuletzt wurde 1999 ein FR 4-V0-Basismaterial für Prepreg- und Laminat-Systeme eingeführt (Isola, Duraver-E-Cu 156), dessen Flammschutz ebenfalls auf reaktiven Phosphor- und Stickstoffkomponenten beruht (Härter: Dicyandiamid). Der Tg-Wert des Laminats liegt mit 125-145 °C etwas niedriger als beim Standard-FR 4 Material (135-145 °C). Der Hersteller betont jedoch, dass die Wärmestabilität des Materials eher günstiger ist und der Tg hierfür keinen absoluten Indikator darstellt (Dietz 2000). Das Laminat ist rd. 30 Prozent teurer als bromiertes FR 4-Standard-Material. Der Marktanteil ist bisher gering geblieben (unter einem Prozent). (Isola 1999/2000)

- Bei den anderen in der Bundesrepublik produzierenden Laminateuren standen Mitte des Jahres 2000 FR 4-Materialien mit halogenfreiem Flammschutz vor der Markteinführung (so bei der zur Nelco Laminates Ltd. gehörende Dielektra

[25] Antimontrioxid wird in der MAK-Liste unter Kateg. III.2, "als krebserzeugend für den Menschen anzusehen", geführt. Vgl. DFG 2000.

[26] Hier spielt die "Hazardous Substance"-Liste der European Association of Consumer Electronics Manufacturers (EACEM), auf der auch Antimontrioxid gelistet ist, eine ausschlaggebende Rolle.

GmbH/Köln und bei Polyclad Europe GmbH, Wipperfürth). Flammhemmung erfolgt durch Phosphor bzw. Phosphor-Stickstoff-Systeme. (Näheres sh. Übersicht IV/7 und Abschn. 5.2.)

- Mineralischer Flammschutz (ATH) kommt bei FR4-Material normalerweise nicht in Frage, weil ATH – gemessen an den Verarbeitungstemperaturen bei Leiterplatten mit bis zu 260 °C (Reflow-Löten) – zu früh Wasser abspaltet. Als Alternative zum Standard-ATH werden jedoch seit neuerem temperaturstabilisierte ATH-Typen von Martinswerk GmbH (Martinal-Reihe) angeboten, die auch bei FR4 einsetzbar sind (vgl. ebenfalls Übersicht IV/7und Abschn. 5.2).

Composits

Die *Composit-Materialien* – CEM-Standards mit Papier- (CEM 1) oder Glasvlies-Kern (CEM 3) und Abdeckung durch Glashartgewebe/Epoxidharz – werden gleichfalls mit TBBA flammgeschützt. Sie enthalten i.d.R. jedoch kein Antimontrioxid. Der Bromgehalt liegt je nach Qualität zwischen 4 und 7 Prozent vom Laminat. Bei CEM 3 enthält das Glasvlies aus verarbeitungstechnischen Gründen ca. 30 Prozent Füllstoff, wofür Aluminiumtrihydrat genommen werden kann, das seinerseits zusätzliche flammhemmende Wirkung hat.

Bei CEM 3 gibt es darüber hinaus folgende Varianten:
a) Verzicht auf bromierten Flammschutz zugunsten einer Phosphor-Komponente.
b) Flammschutz halogen- und phosphorfrei ausschließlich auf Basis von temperaturstabilisiertem ATH (200 phr ATH Martinal TS 610 auf 100 Teile Epoxidharz). Die Verarbeitung unterscheidet sich etwas von der konventionellen Prepreg-Herstellung. Es entspricht den strengen Anforderungen der Londoner U-Bahn hinsichtlich Brennbarkeit und Brandfolgeprodukten. (Vgl. Aggleton/Brown o.J.; Brown/Aggleton 1998)

CEM 1 halogenfrei (der Papierkern kann z.B. mit einer flüssigen organischen Phosphor-Verbindung getränkt werden) befindet sich in Entwicklung bzw. soll bereits als Importware verfügbar sein.

5.2 PBDE in Leiterplattenbasismaterial

Nach Auskunft der Laminateure war auch in der Vergangenheit reaktives TBBA das einzige bromierte Flammschutzmittel, das bei FR 4-Leiterplattenbasismaterial (Epoxidharz-Basis) eingesetzt wurde. Für andere Materialien, speziell FR 2, wird der Einsatz von PBDE jedoch nicht ausgeschlossen, was auch für aktuelle Importware denkbar ist. 1997 und 1998 veröffentlichte Untersuchungen an Leiterplattenschrott (entstückte Platinen) ergaben z.T. beachtliche PBDE-Gehalte (Tab. IV/6).

Untersuchungen von *entstückten* Epoxidharzplatinen an der TU Braunschweig hatten einen TBBA-Gehalt von 23 mg/kg und einen PBDE-Gehalt von 56,8 mg/kg, von entstückten Phenolharzplatinen (FR 2) einen TBBA-Gehalt von 107 mg/kg und einen PBDE-Gehalt von 123 mg/kg ergeben (Richter 1996; Niedersächsisches Umweltministerium o.J. [1998], S. 6-29). Bei FR 2-Phenolharzplatinen überraschen die PBDE-Funde nicht, da hier PBDE traditionell als Flammschutzmittel eingesetzt wurden (vgl.Abschn. 4.2.3). Da es sich bei den Epoxidharzplatinen ebenfalls um entstückte Platinen handelte, die PBDE also nicht aus Bauteilen stammen können, und nach

Auskunft der Hersteller von Leiterplattenbasismaterial PBDE für FR4-Laminatherstellung nicht verwendet werden, ist die Frage nach der Herkunft dieser PBDE-Funde zu stellen. Eine neuere Untersuchung von Stutz u.a. (2000) ergab bei FR4-Leiterplatten keine PBDE-Befunde.

Tab. IV/6: Bromierte Flammschutzmittel in Platinen aus Elektronikschrott

Untersuchte Platinen	Flammschutzmittel	Gehalt in mg/kg
"entstückte Epoxidharzplatinen" [1]	TBBA	23,1
	PBDE	56,8
"entstückte Phenolharzplatinen" [1]	TBBA	107,0
	PBDE	123,0
"Platinen aus mülltonnengängigen Elektro-Kleingeräten I" [2]	PBDE	130
	darunter:	
	- DecaBDE	92
	- PentaBDE	3,2; 15,2
	- TeBDE	10,8
"Platinen aus mülltonnengängigen Elektro-Kleingeräten II" [2]	PBDE	508
	darunter:	
	- DecaBDE	327
	- PentaBDE	12,4; 68,4
	- TeBDE	56,6

Quellen: [1] Richter 1996; Niedersächsisches Umweltministerium [1998]; [2] ISAH 1997.

Bei eingehausten oder vergossenen Bauelementen (Mikrochips, Widerstände, Kondensatoren), die Teil der Flachbaugruppe sind, wurden z.T. vergleichbare PBDE- sowie niedrigere TBBA-Konzentrationen (Mikrochips; vgl. Richter 1996), aber auch bedeutend höhere PBDE- und PBB-Konzentrationen (Kondensatoren; Niedersächsisches Umweltministerium o.J. [1998]) gefunden.

Bei der Untersuchung von mülltonnengängigen Elektro-Kleingeräten ergab sich ein PBDE-Gehalt bei nicht näher charakterisierten, vermutlich bestückten Platinen von 130 bzw. 508 mg/kg, wobei DecaBDE und PentaBDE am auffälligsten waren. (ISAH 1997).

5.3 FR 4-V0 mit halogenfreiem Flammschutz – Entwicklungstrend

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 Harzlieferanten (Bakelite, Ciba bzw. Vantico, Dow, Shell), in der Lage, halogenfrei flammgeschütztes Epoxidharz zu liefern; zwei weitere bereiteten die Markteinführung von entsprechendem Harz vor. Bei den Laminateuren sind entsprechende Materialien vorgestellt oder in Entwicklung (vgl. Übersicht 7; Umfrage Laminateure).

Der Trend zu halogenfrei flammgeschütztem Basismaterial wird besonders in Japan vorangetrieben (vgl. Abschn. 2.3.2). 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 (Isola AG; vgl. Abschn. 5.1) hatten dabei eine gewisse Pilotfunktion.

Übersicht IV/7: FR-4/FR-5-Laminat mit halogenfreiem Flammschutz (einschl. Entwicklungstypen)

Hersteller	Laminat	Flammschutz-System	Stand
Siemens/ Isola	FR-5 V0 (Duraver-E-CU 150) Glasgewebe/Epoxidharz	Reaktive P- und N-Verbindungen in der Matrix, reaktiver P-Ester im Härter	zu teuer, nicht vermarktet
Isola	FR-4 V1 (Duraver-E-Cu 155) Glasgewebe/Epoxidharz	mikrogekapselter roter Phosphor	vom Markt genommen
Isola	FR-4 V0 (Duraver-E-CU 156) Glasgewebe/Epoxidharz	Reaktive P- und N-Verbindungen	vermarktet
Toshiba	FR-4 V0 Glasgewebe/Epoxidharz	Stickstoff-Phosphor System	Einsatz in Notebooks
Hitachi	UL94 V0 - Basismaterial	"RO"-Harz mit hohem Stickstoffgehalt (Füllstoff)	Präsentation
Sumitomo-Bakelite	UL94 V0 ("halogen-free FR 4"); UL94 V0 RCC APL-4702)	halogen- und Antimon-frei halogen- und Phosphor-frei	Präsentation
Nelco-Dielektra	FR-4 V0 Glasgewebe/Epoxidharz	Halogen- und antimonfrei; organische P-Verbindung	Präsentation
Polyclad	FR-4 V0 (PCL-FR-HF1) Glasgewebe/Epoxidharz UL94 V0 RCC, Epoxid, bromfrei	Halogen- und antimonfrei; organische P-Verbindung	In Entwicklung
Mica& Micanite/ Martinswerk	FR-4 V0 Glasgewebe/Epoxidharz	Halogen- und antimonfrei; P-Verbindung + temperaturstabiles ATH	Einsatz Londoner U-Bahn

Quelle: Brown/Aggleton 1998; Happoya et al. 1999; Isola 1999/2000; ivf 1999; Iji et al. 1999; Murai et al. 2000; Park-nelco 2000; Polyclad 2000; Takeda 1999; Tobisawa 1999. Erläuterungen sh. Text.

Übersicht IV/7 enthält eine Reihe von Beispielen europäischer (Isola AG; Mica&Micanite/Martinswerk), japanischer (Toshiba, Hitachi, Sumitomo-Bakelite) und US-amerikanischer Hersteller mit europäischen Konzerntöchtern (Polyclad, Nelco-Dielektra), darunter aus Kostengründen eingestellte, schon eingesetzte und bisher nur präsentierte Entwicklungs-Systeme.

5.3.1 Europäische Entwicklungen

In Europa tätige Laminateure – Isola AG, Nelco-Dielektra, Polyclad Europe – setzen vornehmlich auf reaktive Phosphor- bzw. Phosphor-Stickstoff-Systeme. Mica&Micanite Ltd. (Irl) hat in Verbindung mit Alusuisse-Martinswerk GmbH ein Phosphor-ATH-System entwickelt.

BMBF-Siemens-Projekt

Aus den Entwicklungsarbeiten bei der Siemens AG (Zentralabteilung Kunststoffe; vgl. BMBF 1995; Schmidt 1997) ergab sich, dass molekulardispers in der Polymermatrix verteilte Phosphorverbindungen für die Flammhemmung am wirksamsten sind. Die Einarbeitung von additivem Trikresylphosphat (17 Prozent Matrixanteil = 1,1 % Phosphorgehalt in der Epoxid-Matrix) ergab nur eine V1-Einstellung. Höhere Konzentrationen verboten sich wegen der Migrationsfähigkeit von TKP – die Prepregs wurden klebrig und konnten nicht weiter verarbeitet werden. V0-Einstellungen ließen sich dagegen mit reaktiven Phosphorverbindungen erreichen. Phosphor wurde über eine modifizierte Epoxidkomponente in das Harzsystem eingebracht und zusammen mit handelsüblichem Epoxidharz über einen ebenfalls neu entwickelten aminischen Härter (Polyarylaminoisocyanurat) vernetzt. Mit Dicyandiamid als klassischem Härter für Epoxidharz ergab sich nur eine V1-Einstellung, oder man musste den P-Gehalt

des Harzes auf eine Konzentration erhöhen (3,2 Prozent), bei der die Laminateigenschaften unbefriedigend wurden. Auch der Versuch, den Phosphor über den Härter (unter Verzicht auf eine N-Komponente) ins System einzuführen, brachte bestenfalls V1-Einstellungen (Schmidt 1997). Daher wurde die reaktive Phosphor-Stickstoff-Kombination in den Folgejahren als erfolgversprechendster Weg mit Blick auf eine Optimierung der Laminateigenschaften[27] und Kostensenkung weiterverfolgt.

Folgeprojekte/neuere Entwicklungen

Die von der *Isola AG* entwickelten Produkte (Duraver-E-Cu 150, 155 und 156) wurden bereits vorgestellt (Abschn. 5.1). Die Phosphor- und Stickstoffkomponenten werden über das Epoxid und den Härter einreagiert; Variationen im Harz-Härter-Verhältnis führen zu unterschiedlichen Harztypen, je nach Anforderungsprofil.

Die zur US-amerikanischen Park-Nelco-Gruppe gehörige *Dielektra GmbH* (Köln) bietet ein bromfreies Standard-FR 4-V0-Material an (N4000-2 EF^{TM}), bei dem TBBA durch eine reaktive organische Phosphor-Verbindung substituiert ist. Die UL-Listung soll im Herbst 2000 vorliegen. Das Material ist ca. 30 Prozent teurer als vergleichbares FR 4 und kann lt. Hersteller in gleicher Weise verarbeitet werden (Park-nelco 2000).

Polyclad Europe (Wipperfürth) hat ebenfalls ein FR 4-Standard Laminat für unterschiedliche Leiterplattentypen entwickelt (VO; Listung liegt noch nicht vor), das mit einer reaktiven phosphororganischen Verbindung flammhemmend ausgerüstet wird (Polyclad 2000). Polyclad entwickelt gleichermaßen ein "resin coated foil" (RCC) für multilayer in microvia-Technologie (harzbeschichtete Kupferfolie als Außenschicht für Multilayer, die mit Laser gebohrt werden kann).

Aluminiumtrihydrat (ATH) kann, wie berichtet, normalerweise nicht in FR4-Platinen eingesetzt werden, weil es die hohen Verarbeitungstemperaturen (bis 260 °C beim Reflow-Löten) nicht ohne Wasserabspaltung übersteht. Mit der Entwicklung temperatustabilisierter ATH-Typen durch (Martinal TS 601, TS 610) liegt jedoch ein ATH vor, das in FR4-Laminat mit bis zu 60 Teilen auf 100 Teile Harz (phr) eingesetzt werden kann, ohne die Kupferhaftung des Laminats und seine mechanische Eigenschaften zu beeinträchtigen. Der Flammschutz eines solchen Systems besteht aus einer Phosphor-Komponente in Verbindung mit 60 phr ATH. Mica&Micanite/ Martinswerk GmbH beschreiben einen 4-Lagen-Multilayer, der unter Verwendung dieses Materials hergestellt und in Einrichtungen der Londoner U-Bahn eingesetzt wird, wo halogenierte Materialien grundsätzlich nicht akzeptiert werden (Brown/Aggleton 1998).

[27] Besonders die interlaminaren Haftungseigenschaften des neuentwickelten Materials waren nicht befriedigend (vgl. BMBF 1995, S. 92 ff.). Haftungseigenschaften spielen beim Laminat für die Weiterverarbeitung aber eine ausschlaggebende Rolle: Das Laminat soll blasenfrei sein, bei der mechanischen Bearbeitung nicht delaminieren und auch unter extremen Bedingungen (Heißtemperaturen, hohe Feuchtigkeit) störungsfrei nutzbar sein. Die Auswirkung von Polymermodifikationen auf die Laminateigenschaften, wie sie mit dem Einbringen unterschiedlicher additiver oder reaktiver Flammschutzkomponenten in die Matrix verbunden sind, wird in den genannten öffentlichen Entwicklungsstudien (BMBF 1995; Schmidt 1997) gut dokumentiert, während Konzernveröffentlichungen über solches Entwicklungswissen meist keine Auskunft geben (vgl. die Präsentationen in ivf 1999).

Harzlieferanten und Phosphor-Verbindungen für Substitute

Phosphormodifiziertes Expoxidharz für Leiterplattenbasismaterial wird nach Branchenauskunft inzwischen von allen Epoxidharzlieferanten angeboten bzw. entwickelt (Umfrage Epoxidharzlieferanten). Entsprechende Harz-Typen sind z.B. Struktol Polydis 3730 (Schill + Seilacher 1997; NN 1998), Eposid VP 868 (Duroplast-Chemie 1999) oder XZ 92528 von Dow (Dow 2000).

Bei der Brom-Substitution arbeiten Flammschutzmittelhersteller und Harzlieferanten mit einer Reihe unterschiedlicher organischer Phosphorverbindungen. Die Formulierungen sind nicht bekannt. Beispiele mit unterschiedlicher Anwendungsreife sind Struktol-Polydis 3710 (Schill & Seilacher 1997; NN 1998), überbrückte Arylphosphate wie Resorcinoldiphosphat (RDP) und Bisphenol-A-Diphosphat (Jabs 2000). Clariant nennt als Versuchsprodukte Methylethylphosphinsäure, Ethylphosphonsäure oder Exolit OP 910 ("halogenfreies organischen Flammschutzmittel"; Clariant 2000).

Eine weitergehende Charakterisierung der Phosphor-Substitute ist hier nicht möglich. Es ist allerdings davon auszugehen, dass phosphororganisch flammgeschütztes Laminat eine höhere Wasseraffinität hat als bromiertes Laminat. Daher dürfte im Wasseraufnahmeverhalten des Laminats (vgl. Abschn. 2.2.2, Laminat-Anforderungen) ein Hauptproblem bei der Entwicklung halogenfreien Flammschutzes für Leiterplattenbasismaterial liegen (Umfrage Epoxidharzlieferanten). Als positiv hervorgehoben wird die Möglichkeit der Verarbeitung auf normalen Anlagen. Vorzüge im Vergleich zu Flammschutz aus Basis von TBBA werden außerdem bei Rauchgasdichte, Korrosivität und Toxizität gesehen (vgl. hierzu Abschn. 5.4).

Andererseits haben auch reaktiv gebundene phosphororganische Verbindungen u.U. eine plastifizierende, weichmachende Wirkung und beeinflussen den Tg-Wert. Wegen der Temperaturstabilität bemüht man sich daher, mit möglichst wenige Phosphor auszukommen (Umfrage Epoxidharzlieferanten). Hauptnachteil der phosphororganischen Substitute gegenüber TBBA sind die deutlich höheren Kosten der Ausgangsmaterialien. Die Hersteller phosphororganischer Flammschutzmittel verweisen auf den langfristigen Preisanstieg bei Antimontrioxid, das ebenfalls substituiert wird, soweit es noch als Synergist zu halogeniertem Flammschutz eingesetzt wird.

5.3.2 Japanische Entwicklungen

Japanische Leiterplattenhersteller (Toshiba, Sumitomo, Hitachi) setzen bei der TBBA-Substitution ebenfalls auf reaktive Phosphor- und Stickstoff-Komponenten, prüfen aber auch andere, additive Varianten (Hitachi). Allerdings sind die Kosten der Systeme nicht bekannt; sie werden von Experten mit Blick auf die eingesetzten Phosphor-Systeme z.T. als hoch bewertet

Sumitomo-Bakelite Co. Ltd. hat eine nicht-hydrolisierbare, N-substituierte Phosphorverbindung für FR 4-V0-Laminat vorgestellt, dessen Materialeigenschaften weitgehend Standard-FR 4-Material entsprechen soll (allerdings niedriger Tg, 125°C). Sumitomo unterstreicht den Vorzug von reaktiven P-Verbindungen, weil additive P-

Ester von organischen Lösemitteln z.B. beim Desmearing[28] eluiert werden können (Tobisawa 1999). Ein neues "resin coated foil" (RCC) von Sumitomo für multilayer in microvia-Technologie basiert auf Epoxidharz mit einem nicht näher charakterisierten reaktiv flammgeschützten Harz und "compatibilizer", wobei hier keine Phosphorverbindung eingesetzt wird. (Die Glasübergangstemperatur liegt in diesem Fall bei 185 °C.)

Ein von *Toshiba* entwickeltes FR 4-V0-Basismaterial mit einer "neuen Stickstoff-Phosphor-Verbindung" weist eine deutlich höhere Glasübergangstemperatur (Tg 175 °C) bei etwas schlechterer Haftungseigenschaft auf (Happoya et al. 1999; Toshiba 2000). Das Material wird seit 1999 in Toshiba-Notebooks eingesetzt und soll zukünftig in allen Toshiba-Produkten Verwendung finden.

Hitachi (Takeda 1999; Murai et al. 2000) geht einen grundsätzlich anderen Weg: Präsentiert wurde ein neues Harzsystem mit hohem Stickstoff-Anteil ("RO-System"), das für sich V1-Einstellung erreicht (nicht flammgeschütztes Epoxidharz erreicht die HB-Einstrufung nach UL94). Mit zusätzlichem additivem Flammschutz (Füllstoff, vermutlich eine Kombination von ATH und Phosphor-Verbindungen wie RDP) gelingt die V0-Einstufung. Das Material hat einen hohen Tg (je nach Qualität 140-160 bzw. 180-190 °C), allerdings etwas schlechtere mechanische Eigenschaften (einschließlich Haftungseigenschaften).

Sony setzt ebenfalls inzwischen bromfreie Leiterplatten ein – erstmals 1995 in einem Farbfernseher auf dem europäischen Markt und 1996 in einem Computer-Display, 1998 FR 4-multilayer-Leiterplatten – und hat angekündigt, bis 2002 vollständig auf halogenierte Flammschutzmittel zu verzichten (Tomita 1999; Sony 2000). Als Flammschutz dienen "hauptsächlich P- und N-Verbindungen", wobei dies Zulieferer-abhängig ist und andere Systeme möglich sind (Fischer 2000 a und b).

NEC hat ein selbstverlöschendes UL94-V0-Epoxid-Harz mit Flammschutz auf Silikon-Basis als Vergussmasse für integrierte Schaltkreise entwickelt, das als Leiterplattenbasismaterial modifiziert und weiterentwickelt werden soll. (Iji et al. 1999; Iji 2000)

Fujitsu Laboratories hat jüngst ein UL94-V1 ausgewiesenes Dielektrikum auf Epoxidharzbasis mit Flammschutz aus oligomerem organischem Phosphat und ATH vorgestellt. Der Phosphor-Anteil der Gesamtmischung wird mit 1 Prozent, der ATH-Anteil mit 15 Prozent angegeben. (Yoneda u.a. 2000)

5.4 Technische Entwicklungsprobleme

Die vorstehend aufgeführten Beispiele zeigen, dass TBBA als Standard-Flammschutz bei FR 4-V0-Leiterplattenbasismaterial heute nicht mehr unumstritten ist, sondern umfangreiche Entwicklungen zur Substitution von Brom (und Antimontrioxid) in Leiterplatten im Gange sind. Die neuen Systeme beruhen meist auf reaktiven P-Verbindungen mit oder ohne Stickstoffkomponente.

[28] Beim Bohren der Leiterplatten können die Bohrlochwandungen durch Harz, das unter der hohen Temperatur erweicht, verschmiert werden. Dieses Harz muss anschließend ausgewaschen werden (Desmearing), um die Durchkontaktierung mit Kupfer sicherzustellen.

Brom- und Antimon-freie duroplastische Leiterplatten mit der geforderten UL94-V0-Brandeigenschaft sind bereits eingeführt. Sie sollen bei einzelnen Unternehmen nach deren Ankündigung in wenigen Jahren Standardmaterial sein, was in Japan und den USA längerfristig auch für die Branche ingesamt angenommen wird (Aoki in IPC 2000; Fisher 2000; Sony 2000). Die Beurteilung für die Bundesrepublik ist skeptischer. Für die Einführung von halogenfreiem FR 4 wird eine lange Gewöhnungsphase angenommen, da das Material i.d.R. um ca. 30 Prozent teurer ist[29] und nicht ohne weiteres gegen Standard FR 4 ausgetauscht werden kann. Ein Marktanteilsgewinn halogenfreier FR 4-Qualitäten von 5 Prozent in den nächsten 2-3 Jahren wäre demnach ein großer Erfolg (Isola 1999/2000).

Bei der Substitution von bromiert flammgeschütztem Leiterplattenbasismaterial zeigen sich folgende Entwicklungsprobleme (Umfrage Laminateure):

- Das Basismaterial wird durch neue Flammschutzkomponenten in seinen Material- und Verarbeitungseigenschaften beeinflußt. Die Gewährleistung der bisherigen Standards ist ein entscheidendes Auswahlkriterium, an dem die einzelnen Flammschutzmittel zu prüfen sind. Als wichtige Kriterien werden neben den elektrischen Kriterien besonders Wasseraufnahme, Haftungseigenschaften, innerlaminare Haftung (bzw. Delaminierungszeit) und die Glasübergangstemperatur genannt.

- Auswirkungen auf die Verarbeitungsprozesse des Laminats zu Leiterplatten sind nicht zu umgehen. In der Diskussion der "Halogen-Free Materials Task Group" des amerikanischen Leiterplattenverbandes wird die These vertreten, dass diese Auswirkungen weitreichender seien als beim Ersatz von Bleiloten (Fisher 2000). Basismaterial-Hersteller gehen davon aus, dass das neue Material weitgehend auf die gewohnten Verarbeitungsanforderungen eingestellt werden kann. Dass beide Schritte – Blei- und Halogensubstitution – wegen der notwendigen Verarbeitungsumstellungen möglichst gemeinsam getan werden sollten, wird auch von Laminateuren und Leiterplattenherstellern so gesehen (vgl. Abschn. 2.3.2).

- Laminateure 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. Diese Erfahrungen sollten abgewartet werden, bevor für die Massenproduktion halogenfreien Basismaterials endgültig "grünes Licht" gegeben werden könnte.

- Zu den bisherigen Erfahrungen gehört auch die Erkenntnis, dass es nicht möglich sein wird, mit den Neuentwicklungen konventionelle Leiterplatten 1:1 zu ersetzen. Allein die halogenfreie FR-2 V0-Platine kann ihr halogeniertes Pendant vollständig substituieren. Bei den anderen nichthalogenierten Platinen ist dies wegen zu starker Veränderung der Materialeigenschaften nicht vollständig möglich, so dass ggfs. angepasste Lösungen gesucht werden müssen.

[29] In neueren Veröffentlichungen werden jedoch bereits geringere Spannen angegeben. Toshiba nennt als Folge gestiegener Produktionsvolumina und beginnender Nachfrage seitens anderer Anwender Mehrkosten für halogenfreies Material von "nur noch 5%-10%" P. Cossé, Umweltbeauftragter von Toshiba Europe, lt. VDI-Nachrichten v. 10.12.1999, S. 17. Brown/Aggleton (1999) erklären, FR4-Material mit Phosphor/ATH-Flammschutz koste dasselbe wie Standard FR4 auf TBBA-Basis.

- 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.[30]

- Alle befragten Laminateure ließen erkennen, dass nicht technische, sondern Vermarktungs- und Kostenaspekte und die Kostenträgerschaft im Rahmen der arbeitsteiligen Leiterplatten-Kette 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. Das Angebot halogenfreier Laminate von verschiedenen Lieferanten sollte insofern der Marktöffnung förderlich sein.

- Schließlich gehört zu den Entwicklungsproblemen die sorgfältige Prüfung der alternativen Flammschutzmittelsysteme und der halogenfrei flammgeschützten Platinen auf ihre Brandfolgeprodukte. Entsprechende Untersuchungen (vgl. Abschn. 6.5) zeigen, dass nicht in jedem Fall die Halogensubstitution beim Flammschutzmittel die gewünschten Effekte - Verminderung der Brandgastoxizität, Ausschluß bzw. drastische Minderung der Dioxin/Furanbildung - bewirkt.

[30] Die Schlußfolgerung des Toshiba-Technical Reports vom Januar 2000 (Toshiba 2000) lautet: "Halogen/Antimony-free FR-4 is not yet equal to conventional FR-4 in terms of processability. ... With regard to this, improvement from the resin side will be carried out, but improvement of processing conditions is also considered essential." (p. 20)

6. Emissionen und Brandfolgeprodukte

6.1 Emissionen bei bestimmungsgemäßem Gebrauch

Zu Gasemissionen aus Leiterplatten beim bestimmungsgemäßen Gebrauch (Normalbetrieb der jeweiligen Geräte) gibt es, soweit ersichtlich, kaum Untersuchungen.

Die Isola AG (o.J.) weist auf thermogravimetrische Untersuchungen hin, die zeigen, dass sich duroplastisches Leiterplattenbasismaterial erst bei Temperaturen oberhalb 300 ° C in signifikantem Maße zersetzt. Diese Zersetzung ist Voraussetzung für das Freiwerden von reaktiv gebundenen Flammschutzmittelkomponenten. Isothermische Langzeitversuche bei 100 °C und bei 230 °C hätten ebenfalls keine signifikante Zersetzung ergeben. Insofern sei beim Normal- und "stand by"-Betrieb (ca. 60 °C – 80°C) nicht mit Freisetzung entsprechender Verbindungen einschließlich Dioxine/Furane zu rechnen.

Rieß (1999) fand bei entsprechenden Emissionsmessungen an einem Fernsehgerät, das eine mit TBBA flammgeschützte Leiterplatte enthielt, keine Bromverbindungen im Abgas und schlußfolgert daraus, dass das reaktiv gebundene Flammschutzmittel während des Betriebs nicht mobilisiert wird.

Wensing (1999, S. 233) fand bei Prüfkammer-Untersuchungen an Fernsehern in einzelnen Fällen bromierte Verbindungen (Pentabromtoluol, Hexabrombenzol, Tetrabrombiphenylether), ohne sie dem Gehäusekunststoff oder der Platine (oder sonstigen Bauteilen) zuordnen zu können. Er weist darauf hin, dass wegen der vergleichsweise höheren Flüchtigkeit von Flammschutzmitteln auf Basis von Phosphorverbindungen im Nutzungszustand der Geräte mit entsprechenden Emissionen zu rechnen ist. Wensing fand bei Fernsehgeräten, Computermonitoren und Videorecordern in unterschiedlich ausgeprägtem Maße TCEP-Emissionen sowie weitere chlororganische Phosphorsäureester, u.a. verschiedene Isomere des TCPP. Bei einigen Fernsehgeräten wurden die SVOC-Emissionen (schwerflüchtige organischen Verbindungen) "ganz wesentlich durch chlorierte Phosphorsäureester geprägt" (Wensing 1999, S. 240). Auch hier werden die Emissionen keinen bestimmten Geräteteilen zugeordnet. Leiterplatten von Fernseh- und ähnlichen Geräten der Konsumelektronik können Phosphorverbindungen als Flammschutzmittel enthalten (FR 1- oder FR 2-Platinen; vgl. Übersicht IV/2). Hierbei sollte es sich jedoch um nichtchlorierte P-Verbindungen wie DPK oder TPP handeln (vgl. Übersichten IV/3 – IV/6). Insofern ist zu vermuten, dass die bei Wensing gefundenen TCEP/TCPP-Emissionen aus Gehäusewerkstoffen stammen (vgl. Kap. V, Gehäusewerkstoffe).

TPP-Emissionen aus Video-Display-Einheiten von Computern, die Carlsson u.a. (2000) fanden, stammten aus dem Gehäusewerkstoff und nicht aus Leiterplatten (Konzentrationen: bei Neugeräten 100 ng/m^3 in der Atemzone vor dem Gerät; nach 183 Tagen 10 ng/m^3).

6.2 Verbrennungsversuche mit halogenierten und halogenfrei flammgeschützten FR4-Platinen

Die Brom-Substitution bei Leiterplatten erfolgt mit dem Ziel, die Bildung von Dioxinen/Furanen bei thermischer Belastung (Verarbeitungsprozess, Verbrennung bei der Entsorgung einschl. Kupferrecycling in Primärkupferhütten) zu unterbinden.[31] Halogenfreie Platinen sind insofern auf ihr Dioxin-/Furanbildungpotential hin zu prüfen. Außerdem verfolgt die TBBA-Substitution das Ziel, Material mit insgesamt geringer Rauchgastoxizität und -dichte im Brandfall zu entwickeln. Dies gilt besonders für Anwendungen, wo halogenierte Materialien aus Gründen der Rauchgasdichte und-toxizität grundsätzlich ausgeschlossen werden wie im Fall der Londoner U-Bahn[32].

6.2.1 Allgemeine Bewertungen (Rauchgasdichte, Toxizität)

Als Vorteile des Brandschutzes mit P-Verbindungen wird herstellerseitig hervorgehoben, dass unter nichtflammenden Bedingungen (ebenso unter flammenden Bedingungen in den ersten Minuten des Vollbrandes) die Rauchgasdichte bedeutend niedriger als bei TBBA-Brandschutz ist und keine korrosiven Brandgase entstehen (Schill + Seilacher 1997; Duroplast-Chemie 1999).

Starke Rauchentwicklung beim TBBA-haltigen Material und geringe Rauchentwicklung bei phosphororganisch flammgeschütztem Material berichtet die BMBF-Studie (BMBF 1995, 16/17). Der Unterschied wird mit starker Gasfreisetzung beim bromierten Flammschutz und der dafür notwendigen Crackung des Polymermaterials erklärt, während beim P-organischen Flammschutz relativ schnell eine Kohleschicht ausgebildet wird. Im Rasterelektronenmikroskop zeigt die Oberfläche des bromiert flammgeschützten Materials eine durch Gasemissionen stark blasige, die des Materials mit P-organischem Flammschutz dagegen eine relativ glatte Struktur. Die Korrosivität der Brandfolgeprodukte wurde an Metallspiegeln (Kupfer; Aluminium) geprüft. Beim bromfreien Material wiesen die Metallspiegel nach 10-facher Belastung mit den jeweiligen Verbrennungsgasen kaum eine Veränderung auf, während die Aluminiumspiegel eine raue matte Oberfläche und die Kupferspiegel eine starke Verfärbung nach blaugrün, also Korrosionserscheinungen, zeigten (ebd.).

Die toxikologische Beurteilung der im BMBF-Projekt geprüften neuen duroplastischen (bromfreien) Werkstoffe ergab, dass die Phosphorkomponenten "eindeutig keinen Beitrag zur Toxizität der Verbrennungsprodukte" lieferten (Rückstand; flüchtige Komponenten; ebd., 205f.). Im Vergleich zu konventionellem Leiterplattenbasismaterial und zu Buchenholz zeigten die Verbrennungsprodukte von entsprechendem Laminat mit phosphororganischem Brandschutz im Daphnientest eine deutlich geringere toxische Wirkung (Kampke-Thiel 1998, 105 f.). Es wird angenommen, dass bei

---

[31] Zur Dioxin-/Furanbildung bei der thermischen Belastung von TBBA und bromiert flammgeschützten Leiterplatten vgl. z.B. Clausen u.a. 1987; Lorenz/Bahadir 1993; Stutz u.a. 2000. Die Entstehung von bromierten Dioxinen/Furanen bei der Verbrennung von reaktiv mit TBBA flammgeschütztem Leiterplattenbasismaterial wird auch in einer bisher unveröffentlichten Diss. der TU Braunschweig untersucht und bestätigt (Veröff. Ende 2000; pers. Mitt. Bahadir 2000). Bei der Verbrennung ist die katalytische Wirkung von Kupfer bei der Dioxin-/Furan-Bildung zu berücksichtigen. Vgl. Ballschmiter/Bacher 1996, S. 98.

[32] Vgl. Kap. I, Schienenfahrzeuge. Die Londoner U-Bahn schließt folgende Verbindungen für Composit-Materialien aus Gründen der Rauchgastoxizität aus: Kohlenstoff-Halogen; Kohlenstoff-Stickstoff; Kohlenstoff-Phosphor; Kohlenstoff-Sauerstoff-Phosphor; Kohlenstoff-Schwefel; Kohlenstoff-Sauerstoff-Schwefel. Vgl. Brown/Aggleton 1999.

höheren Brandtemperaturen die phosphororganischen Verbindungen zu P_2O_5 und Phosphorsäure abgebaut werden. Die Bewertung fällt mit Blick auf Brand und Verschwelung für P-N-flammgeschütztes Epoxidharz günstiger aus als für Werkstoffe mit halogenierten Flammschutzmitteln (TBBA), weil keine halogenierten Phenole und Dibenzodioxine bzw. -furane entstehen (BMBF 1995, 205f.).

6.2.2 Verbrennungsprodukte

Stutz u.a. (2000) untersuchten die Verbrennungsprodukte von Leiterplatten (drei halogenfrei und eine bromiert flammgeschützt) bei 260 °C und bei 600 °C. Das Leiterplatten-Material stammte von Toshiba Chemicals, Hitachi Chemicals und Matsushita Electric Works. Der nichtbrennende, oxidative Abbau bei 260 °C sollte einen worstcase bei der Verarbeitung (Steckenbleiben einer Platine im Reflow-Ofen), die Verbrennung bei 600 °C die Entsorgungsphase repräsentieren.

Wir geben hier nur wesentliche qualitative Ergebnisse wieder.

260 °-Versuche

a) Bei 260 °C wurden bei keiner der Leiterplatten *Chlor-* und *Bromverbindungen* über 20 mg/kg gefunden.
b) Bei allen Leiterplatten mit Ausnahme einer halogenfreien wurde geringe Mengen *Cyanide* gefunden. Der Stickstoff kann aus aminischen Härtern oder, im Fall der halogenfrei flammgeschützten Leiterplatten, aus einer N-Komponente des Flammschutzsystems stammen (vgl. Übers. IV/7).
c) *Anorganisches Phosphat* fand sich bei den halogenfreien Leiterplatten 1 und 2 und bei der FR4-Platine, wobei im Fall einer halogenfreien Platine sehr hohe Werte erreicht wurden (10-15 mal höher als bei den anderen).

600 °C-Versuche

a) Bei 600 ° C wurde bei allen Proben *Chlor* gefunden[33].
b) Demgegenüber ergab sich nur bei der FR4-Platine ein (hoher) *Brom*-Gehalt.
c) *Cyanide* fanden sich nur bei einer halogenfreien Platine.
d) *Polychlorierte Dibenzodioxine und –furane (PCDD/F)* fanden sich
   - bei einer halogenfreien Leiterplatte überhaupt nicht,
   - bei einer zweiten halogenfreien Leiterplatte nur als nicht-2,3,7,8-substituierte tetra- und penta-CDF.
   - Bei der dritten halogenfreien Leiterplatte fand sich dagegen das ganze Kongeneren-Spektrum einschließlich der toxikologisch relevanten 2,3,7,8-substituierten PCDD/F in hoher Konzentration.
   - Bei der bromierten Leiterplatte wurden toxikologisch relevante 2,3,7,8-substituierte hexa-, hepta- und octachlorierte Dibenzofurane in geringer Menge registriert.
e) *Polybromierte Dibenzodioxine und –furane (PBDD/F)* fanden sich

[33] Epoxidharze enthalten fast immer Chlor als Verunreinigung (vgl. Abschn. 4.3.3.2).

- in hohen Konzentrationen bei der bromierten Leiterplatte (TE-Wert für Dioxine und Furane ohne aufsummierte Nachweisgrenzen: 10,6 µgTE/kg Verbrennungsmaterial);
- nicht bei den halogenfreien Leiterplatten. (Bei den halogenfreien Platinen fand sich jedoch in zwei Fällen monobromiertes Dibenzofuran und im dritten Fall dibromiertes Dibenzofuran, was darauf hinweist, dass Brom bei diesen Platinen in geringen Konzentrationen vorhanden war, ohne dass die Konzentrationen für die Bildung höher bromierter Verbindungen ausreichten.)

f) *Bromphenol* trat als Verbrennungsprodukt nur bei der bromierten Leiterplatte auf.
g) *Polybromierte Biphenyle* wurden nur im Fall der bromierten Platine gefunden (Mono-, Di- und Tribrombiphenyl).
h) *Polybromierte Diphenylether* fanden sich in keinem Fall.

PBDD/F im Rauchgas bei der Verbrennung bei 600 °C traten also nur bei der mit TBBA flammgeschützten Platine auf, polychlorierte Dioxine/Furane wurden aber zumindest in einem Fall bei einer halogenfrei flammgeschützten Leiterplatte in hoher Konzentration gefunden (Chlor aus Verunreinigung im Basismaterial o.a. Quelle).

Happoya u.a. (1999) haben über Verbrennungsversuche von Leiterplatten mit bromiertem Flammschutz und mit dem neuen "halogen/ATO-freien" Flammschutz von Toshiba (vgl. Abschn. 5.3.2) berichtet, denen zufolge bei der Verbrennung von konventionellen FR4-Leiterplatten polybromierte und -chlorierte Dioxine und Furane freigesetzt werden, bei dem neuen Material jedoch nicht (Tab. IV/7).

Tab. IV/7: Dioxin- und Furanentstehung bei der Verbrennung von FR 4-Leiterplatten mit und ohne bromierten Flammschutz nach Toshiba (ng TEG/g)

Leiterplattentyp	PBDD	PBDF	PCDD	PCDF
"konventionell"	0.5050	1.8100	0.0005	0.0075
"halogen-/antimon-frei"	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected

PBDD: Polybromierte Dibenzodioxine; PBDF: Polybromierte Dibenzofurane; PCDD: Polychlorierte Dibenzodioxine; PCDF: Polychlorierte Dibenzofurane; TEG: Toxizitätsäquivalente
Quelle: Happoya u.a.. 1999

Yoneda (Fujitsu Laboratories) berichtet über Verbrennungsversuche mit dem vorgestellte V1-Material mit Flammschutz auf Basis Phosphor/ATH (vgl. Abschn. 5.3.2), bei denen keine PBDD/F und PCDD/F nur in extrem geringer Konzentration gefunden wurden (Verbrennungstemperaturen 400 °C, 600 °C, 700 °C; Yoneda 2000).

Facit: Die Bromsubstitution beim Flammschutz bewirkt nach diesen Angaben, dass in den Verbrennungsgasen PBDD/F u.a. Bromverbindungen (bis auf Spuren in einzelnen Fällen) vermieden werden. Dies mindert Toxizität und Korrosivität der Brandgase. Wegen der stets vorhandenen Chlor-Verunreinigungen des Harzes kann die PCDD/F-Bildung auch bei halogenfrei flammgeschütztem Material derzeit nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Ob die von Stutz u.a. in einem Fall gefundenen hohen PCDD/F-Konzentrationen allerdings so erklärt werden können oder auf eine andere Chlor-Quelle zurückgehen, ist fraglich.

6.2.3 Rauchgastoxizität (Index)

Im Rahmen der französischen Brandschutzprüfung für Schienenfahrzeuge (vgl. Kap. I, 2.2.3) werden auch Rauchbildung und Toxizität der Brandgase geprüft und bewertet. Dabei wird für die Toxizität der Brandgase ein Index gebildet (Aufsummierung der Konzentrationverhältnisse für sieben typische Brandgase).[34] Brown/Aggleton (1999) geben nach diesem Verfahren (das nicht für Leiterplattenprüfung entwickelt wurde) Toxizitäts-Werte für verschieden flammgeschützte, hinsichtlich ihrer sonstigen Materialeigenschaften vergleichbare Leiterplatten an (vgl. Tab. IV/8).

Tab. IV/8: Rauchgastoxizität verschiedener FR4-Laminate: Vergleichswerte

Eigenschaft	Bromiert	Phosphor	Phosphor/Stickstoff	Phosphor/ATH
Brennbarkeits-klasse UL94	V0	V0	V0	V0
FSM-Gehalt/% des Laminats	20	14	10 % P, 6% N	9% P + 60 phr Martinal TS 601
Toxizitäts-Wert R	7,5	>3,5	>8,0	>1,5

Quelle: Brown/Aggleton 1999

Nach diesen Angaben wirken sich die jeweiligen halogenfreien, insgesamt auf Phosphor basierenden Flammschutzformulierungen (wie in Abschn. 5.3.1 beschrieben: Phosphor-System; Phosphor-Stickstoff-System; Phosphor/ATH-System) im Vergleich zum bromierten Flammschutz sehr unterschiedlich auf die Toxizität der Brandgase aus.

- Beim Phosphor-System wird auf die Bildung von Phosphorsäuren (Voraussetzung der Carbonisierung der Oberfläche der Matrix) und auf bei der Carbonisierung freigesetztes Kohlenmonoxid verwiesen. Der Toxizitäts-Wert (Index) liegt mit > 3,5 jedoch deutlich unter dem der TBBA-flammgeschützten Leiterplatte (7,5).
- Beim Phosphor-Stickstoff-System liegt der Toxizitätswert des Rauchgases mit > 8 noch über dem der bromierten Leiterplatte (7,5), wofür HCN und NOx-Bildung verantwortlich gemacht werden.
- Anders bei dem von den Autoren favorisierten System aus Phosphor und 60 phr temperaturstabilisiertem ATH (Martinal TS 601 von Martinswerk GmbH), das nach diesen Angaben mit > 1,5 den geringsten Toxizität-Wert aufweist.

Die Bewertung der Rauchgastoxizität nach dem französischen Verfahren bezieht sich in erster Linie auf den Brandfall. Dabei bleibt natürlich zu prüfen, wie groß der Beitrag der flammgeschützten Materialien zur Gesamtmenge der im Brandfall auftretenden Rauchgase ist. Diese Bewertung dürfte für Leiterplatten mit ihrem im Normalfall geringen Beitrag zur Brandlast[35] anders ausfallen als z.B. bei großflächigen Konstruktionselementen für Schienenfahrzeuge, die im Brandfall einen sehr viel bedeutenderen Beitrag zur gesamten Brandlast und zum Rauchgas beisteuern (vgl. Kap. I, Schienenfahrzeuge). Dabei sollten neben der unmittelbar im Brandgeschehen wirkenden Rauchgastoxizität andere qualitative Aspekte - Korrosivität des Brandgases in Auswirkung z.B. auf elektronische Einrichtungen; Entsorgungsproblematik im Zusammenhang mit Dioxin/Furan-Entstehung - jedoch nicht vergessen werden. Sie gelten als wesentliches Argument für die Brom-Substitution (vgl. Siemens 2000).

[34] Dies erfolgt nach der französischen Brandschutz-Norm NFX 70-100; vgl. Ebenau 1998.
[35] Der Gewichtsanteil der bestückten Platinen wird im Durchschnitt aller Anwendungen auf ca. 3 Prozent geschätzt (vgl. Abschn. 9.2); der Platinen-Anteil beträgt dann max. 1,5 Prozent.

7. Der Gesamthalogengehalt von Leiterplatten und Flachbaugruppen

In der Diskussion um halogenfreie Leiterplatten ist zu berücksichtigen, dass sich der Gesamthalogengehalt bestückter Leiterplatten aus verschiedenen Komponenten zusammensetzt. Dies sind neben dem TBBA und anderen Halogenen des Basismaterials ggfs. Halogene in Lötstopp- und Schutzlacken sowie Flammschutzmittel der Vergussmassen für Bauteile.

7.1 Basismaterial

Beim Basismaterial sind der Bromgehalt aus den bromierten Flammschutzmitteln (bei Standard-FR 4-Material umgesetztes Tetrabrombisphenol A) sowie ein Restchlorgehalt aus der Harzsynthese (Epichlorhydrin) zu berücksichtigen.

Der Brom-Gehalt im Basismaterial von FR 4-Material beträgt ca. 18-20 Gew. Prozent, der Restchlorgehalt liegt bei 500 - 1000 ppm (Umfrage LÖSV)[36].

Die wichtigsten bromierten Materialien sind FR 4-Laminat, Prepregs und CEM 1-Laminat (vgl. Tab. IV/4). Der Bromgehalt pro m^2 ist wie folgt zu berechnen (Basisdaten nach Umfrage Laminateure):

- Ein Quadratmeter *FR4-Laminat* (1,8 mm dick) wiegt ca. 3 kg. Es besteht hälftig aus Glasgewebe und Harz. Bei einem Bromgehalt im Harz von max. 20 Prozent ist mit ca. 300 g Brom/m^2 FR4-Leiterplatte zu rechnen.
- *Prepregs* sind im Durchschnitt etwa 0,1 mm dick und wiegen pro m^2 ca. 0,2 kg, davon 0,1 kg Harz. Bei gleichem Bromgehalt wie beim Laminat enthält der Quadratmeter Prepreg rund 20 g Brom.
- CEM 1-Composit wiegt pro m^2 rd. 2 kg. Bezogen auf das gesamte Laminat macht der Bromgehalt durchschnittlich 4,3 Prozent oder 95 g aus.

Eine 48 cm^2 große Leiterplatte in einem Handy (Stutz 2000) sollte demnach rd. 1,4 g Brom oder 2,4 g umgesetztes TBBA (Bromgehalt knapp 59 Prozent) enthalten.

7.2 Lötstopplack

Vor dem Heißverzinnen, Löten bzw. Reflowlöten werden die Platinen mit Lötstopplack überzogen, der sie schützen und ein punktgenaues Verbinden ermöglichen soll. Der übliche Lötstopplack verleiht den Platinen ihre grüne Farbe.

UL94-V0-gelistete epoxidische Lötstopplacke wie z.B. Elpemer GL 2469 (Lackwerke Peters GmbH) oder Probimer 65 (Ciba) enthalten branchenüblich normalerweise *keine* Flammschutzmittel. Bei der UL94-Prüfung wird nicht der Lack für sich, sondern der Materialverbund (Platine plus Lack) geprüft. Flammschutzmittel-Zusatz ist für die V0-Einstufung unter diesen Bedingungen nicht erforderlich. Es gibt jedoch abweichend hiervon auch Lötstopplacke, die bromierte Flammschutzmittel enthalten.

Außerdem sind Lötstopplacke nicht grundsätzlich halogen- bzw. bromfrei.

[36] In der älteren Literatur werden höhere Werte genannt; vgl. FN 23.

Erstens ist beim Lötstopplack ein geringer Restgehalt Brom und Chlor aus der Epoxidharzsynthese (bromhaltige Katalysatoren; Epichlorhydrin-Synthese) zu berücksichtigen. Durch Umstellung der Katalyse werden für die Zukunft absolut bromfreie Lötstopplacke angekündigt, während der aus der Harzsynthese resultierende Restchlorgehalt im Lötstopplack auf Epoxidbasis durch Reinigungsverfahren reduziert werden kann, aber bisher noch nicht grundsätzlich zu vermeiden ist (LPinfo 28, 2000).

Eine *zweite* Halogenquelle stellen sonstige Bromzugaben dar. Probimer 65 von Ciba (Epoxidharz-Lack) enthält z.B. ins Oligomer einreagiertes Brom (Gesamtgehalt bezogen auf das Lacksystem < 1%) mit dem Ziel, den Lack für den Lötvorgang temperaturbeständiger zu machen. (Umfrage Lötstopplack u.a. 1999)

Drittens sind die Phthalocyaninpigmente der grünen Lötstopplacke chlorhaltig (bis zu 50 Gew. Prozent Chlor). Unternehmen wie Toshiba und Sony haben inzwischen chlorfreien Lötstopp-Lack (Phthalocyanin-Blau) vorgestellt (Happoya et al. 1999; Fischer 2000a und b).

Bei einem Naßlackgewicht von 100 g/m^2 sind auf 1 m^2 doppelseitig beschichteter Leiterplatte bei einem Festkörpergehalt von 65 Prozent und einem Halogengehalt von 1250 ppm (ELPEMER 2467 SM-YG) im gehärteten System 0,16 g Halogen/m^2 enthalten. Bei höherem Halogengehalt im Lack kann dieser Wert annähernd 3 g Halogen/m^2 Leiterplatte erreichen (Lackwerke Peters 2000). Gegenüber dem Bromgehalt der Platinen (vgl. Abschn. 7.1) mit 180 g Brom/m^2 ist dies ein geringer Betrag.

7.3 Vergussmassen

Elektronische Bauteile auf der Leiterplatte werden oft durch Einhüllung in Vergussmassen gegen Umwelteinflüsse und mechanische Belastungen geschützt.

Globtops/underfiller

Globtops sind Minivergussmassen für Chips, mit denen die Kontakte der Chips zur Leiterplatte vergossen werden. Bei underfillern handelt es sich um niedrigviskose Vergussmassen, die als zusätzlicher Kleber zur Befestigung der Chips auf der Leiterplatte und zur Wärmeableitung dienen. Globtops und underfiller müssen nach Herstellerauskunft nicht UL-gelistet und mit Flammschutzmitteln ausgerüstet sein, da die aufgebrachten Mengen zu gering sind. Flammhemmende Ausrüstung zur UL94-V0-Listung (vermutlich halogenfrei) wird jedoch auch berichtet. (Delo 2000)

Press- und Vergussmassen (moulding compounds)

Bei Vergussmassen für elektronische Bauelemente sind transparente *Gießharze* und eingefärbte, gefüllte *Pressmassen* zu unterscheiden. Während transparente Gießharze bei Leiterplatten nur selten und meist nur dort Verwendung finden, wo die Bauelemente "optisch zugänglich" sein sollen (Leuchtdioden; optische Sensoren), werden die schwarzen oder farbigen Pressmassen zur Einhüllung von Bauteilen und von Bauteilen plus Leiterplatten gegen mechanischen, thermischen und sonstigen Streß sowie zum kraftschlüssigen Verbund mit anderen Bauteilen bzw. Umhüllungen verwandt. Bei integrierten Schaltungen (Speicher, Prozessoren), die auf der Leiter-

platte montiert sind, macht die Pressmasse mengenmäßig den Hauptbestandteil des Bauteils aus. Solche Vergussmassen werden überwiegend aus Epoxiden oder PUR-Harzen, ferner aus Silicon hergestellt (Suppa 2000).

Bei Niederdruckpressmassen auf Epoxid-Novolak-Basis, die fast ausschließlich von japanischen Herstellern geliefert werden (u.a. Sumitomo, Hysol), macht der organische Polymeranteil etwa 30 Prozent aus. Auf Füllstoffe (hauptsächlich Quarzit) entfallen annähernd 70 Prozent der Masse (Hoffmann 1996; Kampke-Thiel 1998).

Press- und Vergussmassen werden i.d.R. flammhemmend ausgerüstet. Als Flammschutzmittel kommen bromierte Verbindungen (bei epoxidischen Pressmassen TBBA), Phosphorverbindungen bzw. roter Phosphor oder mineralische Flammschutzmittel (z.B. ATH) in Frage. Bei Vergussmassen wird der bromierte Flammschutz häufig mit Antimontrioxid als Synergisten kombiniert. Bei Zusatz von 2,2 bis 2,4 Prozent ATO kann der Bromgehalt in den hochgefüllten Pressmassen auf 1,2 bis 1,4 Prozent gesenkt werden. Flammwidrige Gießharze enthalten je nach Füllstoffanteil bis zu 10 Prozent Brom (BMBF 1995).

Wie groß die Menge an Press- und Vergussmassen ist, die für die Einhausung von Bauelementen eingesetzt wird, ist schwer abzuschätzen. Die Menge an Pressmassen wird auf max. 20 Prozent des Gesamtverbrauchs an Epoxidharzwerkstoffen für die Elektronik geschätzt, die an epoxidischen Gießharzen auf max. 1,5 Prozent. Bei den epoxidischen Pressmassen ist der hohe Füllstoffgehalt von rd. 70 Prozent zu berücksichtigen.[37]

Leiterplatten werden i.d.R. nicht komplett vergossen; dies erfolgt nur dort, wo die gesamte Leiterplatte starker Belastung ausgesetzt wird, z.B. im Motorraum, bei Industrielektronik u.ä. Der Anteil vergossener Leiterplatten wird auf 10, max 15 Prozent geschätzt (Umfrage LVP).

Halogenfreie Pressmassen

Halogenfrei flammgeschützte Pressmassen sind als Prototypen parallel zu Leiterplattenbasismaterial im Rahmen des BMBF-Projekts (BMBF 1995) bei der Siemens AG entwickelt worden. Für das Material bestehen offenbar auch Möglichkeiten des werkstofflichen Recyclings (Hoffmann 1996). Die NEC-Corporation hat jüngst hochgefülltes Epoxidharz mit mehreren aromatischen Gruppen (sowohl im Epoxidharz wie im Härter) als Vergussmasse vorgestellt, das ohne Flammschutzmittel V0-Einstellung erreicht (vgl. Abschn. 5.3.2; Iji et al. 1999). Toshiba setzt seit 1996 bromfreie Vergussmassen ein, die jedoch noch Antimontrioxid enthalten. 1999 wurde Brom/Antimon-freie Vergussmassen mit erhöhtem Füllstoffgehalt vorgestellt, die flammschutzmittelfrei sein sollen (Uchida 1999). Eine andere flammschutzfreie Entwicklung stammt von Cookson-Electronics auf Basis von LCP (Liquid Crystal Polyester)-Harz mit einem Füllstoff-Gehalt von 50-70 Prozent (Campbell 1999).

[37] Das ergäbe bei angenommenen 480.000 t Basismaterial global und einem deutschen Verbrauchsanteil von ca. 6 Prozent etwa 5.700 t Pressmassen mit einem Polymergehalt von 1.700 t und weniger als 500 t Gießharz.

7.4 Schutzlack

Für bestimmte Anwendungen werden Flachbaugruppen mit Schutz- und Überzugslacken abgedeckt, um die elektronischen Bauteile gegen thermische und mechanische Belastungen (Abrieb), gegen Feuchtigkeit, Chemikalienbelastung oder Schimmelpilzbefall zu schützen (vgl. Heuser 1999). Die aufgebrachten Lackschichten sind dünn und bestehen i.d.R. aus aromatischen Strukturen. Solche Lacke sind auch bei V0-Listung grundsätzlich frei von Flammschutzmitteln, weil der Test des Verbundmaterials, wie im Fall der Lötstopplacke, auch ohne Flammschutz im Lack bestanden wird. (Umfrage LVP)

7.5 Gesamtmengenschätzung

Der Gesamthalogengehalt der Leiterplatten ergibt sich demnach aus dem Halogen-(Chlor- und Brom-)Gehalt des Basismaterials, des Lötstopplacks und der Press- und Vergussmassen. Mengenmäßig dominiert der Halogengehalt des Basismaterials. Die daran gemessenen Anteile von Vergussmassen liegen bei max. 20 Prozent, von Lötstopplacken bei ca. 1 Prozent.

7.5.1 Gesamtschätzung: 3.200 Tonnen umgesetztes TBBA für Laminate

Der Bromgehalt der 1999 in der Bundesrepublik hergestellten bromierten Laminate (FR 4, Prepregs und CEM 1; vgl. Tab. IV/4) kann mit knapp 1.900 Tonnen angenommen werden (vgl. Tab. IV/9). Dafür wurden rd. 3.200 Tonnen TBBA umgesetzt. In dieser Berechnung sind die ebenfalls bromhaltigen Vergussmassen für Bauteile nicht enthalten, da über deren Produktionszahlen keine Angaben vorliegen.

Tab. IV/9: Bromgehalt der 1999 in Deutschland hergestellten Laminate und eingesetzte TBBA-Menge

Laminat	Fläche/m^2	Bromgehalt pro m^2/g	Gesamtbrom-gehalt/Tonnen	Umgesetztes TBBA/Tonnen
FR 4	5.380.954	300	1.614	2.736
Prepregs	10.493.437	20	210	356
CEM 1	501.257	95	43	73
			1.867	3.165

Quellen: sh. Tab. IV/4; Abschn. 7.1

Wegen des grenzüberschreitenden Intra- und Zwischen-Konzernhandels mit bromiertem Epoxidharz als Vorprodukt für die Laminat-Herstellung ist eine direkte Kalkulation des deutschen TBBA-Verbrauchs für Leiterplattenbasismaterial auf Grundlage der Marktdaten nicht möglich. Ein Großteil des in der Bundesrepublik zu Laminat verarbeiteten bromierten Epoxidharzes wird z.B. nicht in Deutschland, sondern in Belgien und Italien hergestellt. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass Laminat zur Weiterverarbeitung in hohen Anteilen (50 Prozent beim FR-4 Laminat und bei Prepregs, 70 Prozent bei CEM 1) in europäische Anrainerstatten exportiert wird.

Die gleiche Größenordnung ergibt sich, wenn nicht die Laminat-Herstellung, sondern der Leiterplattenmarkt betrachtet wird.

Die Hersteller bromierter Flammschutzmittel geben für 1999 den europäischen TBBA-Markt mit 13.800 Tonnen an (BSEF 2000). Nach Auskunft von Dead Sea Bromine Group (DSBG 2000) werden davon rd. 70 Prozent für Leiterplatten eingesetzt (knapp 10.000 Tonnen). Bei einem geschätzten deutschen Anteil von 28 Prozent am europäischen Leiterplattenmarkt (wertmäßig; vgl. Tab. IV/1-3) ergibt sich eine Größenordnung des TBBA-Verbrauchs für den Leiterplattenmarkt der Bundesrepublik von ca. 2.700 Tonnen. Unter Hinzurechnung von 20 Prozent für Pressmassen ergibt sich für fertiggestellte Leiterplatten (Flachbaugruppen) ein Gesamtverbrauch von 3.250 Tonnen TBBA oder ein Bromgehalt von rd. 1.900 Tonnen.

7.5.2 Bromgehalt von Leiterplattenschrott: 2.500 - 3.000 Tonnen

Interessanter als die Verbrauchszahlen sind jedoch die Schätzdaten über die im Leiterplattenschrott anfallenden Brom- und Antimontioxid-Gehalte.

Die Untersuchung von Leiterplattenschrott – bestückte Leiterplatten mit einem Anteil des Trägermaterials am Schrott von ca. 55 Prozent und einem Anteil der Bauteile von ca. 45 Prozent – ergaben einen Bromanteil am Leiterplattenschrott von bis zu 6 Prozent. Über 80 Prozent des Bromgehalts entfiel dabei auf das Trägermaterial, unter 20 Prozent auf die Bauelemente (Tartler 1994). Unter Zugrundelegung der verfügbaren Schätzungen zum Leiterplattenschrott-Aufkommen in Deutschland (incl. Kfz-Elektronik) errechnet sich eine Größenordnung von 2.500 - 3.000 Tonnen Bromgehalt im jährlich anfallenden Leiterplattenschrott (vgl. Abschn. 9.2 und 9.3). Diese Brommenge repräsentiert etwa 4.200 - 5.100 Tonnen Tetrabrombisphenol A, die für die Bromierung des Epoxidharzes umgesetzt werden mussten.

Diese Schätzzahl übersteigt den Bromgehalt der im Inland hergestellten Laminate bzw. Flachbaugruppen (rd. 1.900 Tonnen) beträchtlich. Es ist jedoch zu bedenken, dass die Bundesrepublik bei wichtigen IT-Geräten (Personalcomputer, Drucker, Scanner, Kopierer, Fax-Geräte, Fernseher) ein Importland ist. Bei den genannten Geräten, die allesamt Leiterplatten enthalten, wurden 1999 in der Bundesrepublik etwa 8 Mio Stück hergestellt, aber 25 Mio Stück verkauft (vgl. Kap. V, Gehäuse, Tab. 1). Der Inlandsabsatz lag also nach Stückzahlen dreimal so hoch wie die Inlandsproduktion. Es ist also auf jeden Fall mit einem sehr viel höheren Bromanfall im Elektronikschrott zu rechnen, als Brom für die Herstellung verbraucht wird.[38]

7.5.3 Halogen-Restgehalte

Im strengen Sinne wird man Leiterplatten auch bei Substitution von halogenierten (bromierten) Flammschutzmitteln wegen der Restgehalte von Chlor und Brom aus dem Herstellungsprozess nicht als halogenfrei bezeichnen können. Nach Aussagen von Basismaterial- und Lötstopplackherstellern ist eine Verminderung des Halogen-

[38] Drohmann und Tange geben für die EU einen jährlichen Bromanfall im Elektronikschrott von 10.000 Tonnen und einen ATO-Anfall von 2.000 Tonnen an. Diese Angabe scheint uns zu niedrig zu sein. Die Größenordnung entspricht etwa dem für Europa anzunehmenden Bromverbrauch für Elektronik-Geräte – wir kalkulieren diesen Verbrauch anhand der von BSEF (2000) angegebenen Absatzdaten für bromierte Flammschutzmittel für Europa auf etwa 12.000 Tonnen. Jedoch ist auch die EU eine Importregion bei E+E- und IT-Geräten, so dass der Bromanfall im Elektronikschrott den europäischen Verbrauch (deutlich) übersteigen sollte. (Drohmann/Tange 2000)

gehalts beim Basismaterial FR 4 auf 100 ppm (pro m^2 ca. 0,3 g Halogen), bei Lötstopplack auf 300 ppm (pro m^2 ca. 0,04 g Halogen) möglich. (Lackwerke Peters 2000)

8. Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen zur flammgeschützten duroplastischen FR 2-Leiterplatte

Die bisher dargestellten Ansätze zur Substitution bromierter Flammschutzmittel bei Leiterplattenbasismaterial betreffen im wesentlichen den Umstieg auf andere Flammschutzmittel (Phosphor-Stickstoff-Komponenten, mineralische Flammhemmer) und ggfs. die Infragestellung der V0-Forderung (Brennbarkeitsklasse), ohne dass letzteres bisher praktisch von Bedeutung wäre. Die Alternativen verbleiben damit im Rahmen des Aufbau-Konzepts der duroplastischen Leiterplatte mit ihrer Funktionsintegration von Schaltung und Schaltungsträger, und sie bleiben an die Grundeigenschaften der Duroplaste, speziell von Epoxidharz, gebunden.

Daraus ergeben sich wenigstens zwei Probleme.

- Die geringe Wärmeleitfähigkeit der Kunststoffplatinen (< 0,3 W/mK) hat zur Folge, dass Verlustleistungswärme fast ausschließlich über Wärmestrahlung und Konvektion abgeführt werden kann, nicht aber über Fortleitung im Basismaterial. Damit ergeben sich schon bei geringen Energiemengen punktuell hohe Energiedichten und Temperaturen als "hot spots", die im Extremfall zum Brand führen können.[39] Dies macht den Einsatz von Flammschutzmitteln notwendig. Der Flammschutzmitteleinsatz ist aber wegen Brandfolgeprodukten und der Erschwerung von Recycling bzw. Entsorgung von Leiterplatten unbefriedigend.

- Ferner lässt sich auf Basis duroplastischer Materialien das zunehmend geforderte Konzept dreidimensionaler Schaltungsträger kaum realisieren.

Im Rahmen des BMBF-Forschungsprojekts "Grüner Fernseher" sind zwei konstruktiv-werkstoffliche Alternativen zum bisherigen Typ duroplastischer Leiterplatten vorgestellt worden. Für das Fernseher-Chassis wurden als Ersatz für eine FR 2-Platine (Hartpapier-Phenolharz mit halogenfreiem additivem Flammschutz [Diphenylkresylphosphat]) zwei Leiterplatten-Varianten entwickelt, die bleifrei lötbar sind und auf Flammschutzmittel beim Basismaterial verzichten. Das eine Konzept basiert auf einer Polysiloxanfolie (Löwe-Opta GmbH), das andere auf verschiedenen Spritzguss-Thermoplasten (Grundig/Thomson). Beide Schaltungs-Konzepte sind als funktionsfähige Prototypen vorgestellt worden (BMBF 1999) und sollen derzeit mit Blick auf Serienreife weiterentwickelt werden. Dabei sollen weitere werkstoffliche und Verfahrensalternativen erprobt werden (z.B. geschäumte Kunststoffe).

Es handelt sich um *konstruktive und werkstoffliche Alternativen*, weil vom bisherigen Leiterplattenkonzept zugunsten eines andersartigen Aufbaus der Schaltungsträger und zugunsten anderer Werkstoffe abgegangen wird. Im einen Fall zugunsten der Trennung von elektronischer Schaltungs- und mechanischer Trägerfunktion, wobei die Schaltung auf einer Leiterplatte bzw. -Folie realisiert wird (Polysiloxanfolie plus Metallträger). Im anderen Fall zugunsten der Auftrennung von Leistungs- und Signal-/Bedienlektronik in verschiedene Komponenten, wobei die Integration von Schaltungs- und Trägerfunktion jeweils beibehalten wird (Thermoplasten).

---

[39] Wensing (1999, S. 207 ff.) dokumentiert mit Thermographieaufnahmen, dass im Geräteinneren von Fernsehgeräten im laufenden Betriebszustand keine homogene Temperaturverteilung anzutreffen ist. Die Temperaturen auf der Hauptplatine schwanken nach seinen Messungen zwischen 20 °C und knapp über 70 °C mit ausgeprägten "Wärmenestern", bei denen erhöhte Emissionen anzunehmen sind.

8.1. Thermoplastische Kunststoffe

Die Konstruktion (Grundig: vgl. Winghofer 1998; BMBF 1999) sieht getrennte Schaltungen ("Leiterplatten") für Bedien- und Signalelektronik sowie Leistungselektronik vor. Konventionelle Bauteile können bei diesem Aufbau z.T. ersetzt werden. Kühl- und Haltebleche, die bei einem konventionellen Chassis mit FR 2-Leiterplatte notwendig sind, können ebenfalls weitgehend wegfallen.

Die Schaltungsteile für die Bedien- und Signalelektronik fassen alle nicht brandgefährdeten Schaltungsteile zusammen und werden aus flammschutzfreiem ABS bzw. Polycarbonat realisiert. Die Schaltungen des Bedienteils werden als dreidimensionale Kunststoffkörper (Spritzguß) mit aufgetragener dreidimensionaler Leiterführung (Additiv-Verfahren) ausgeführt. Dabei wird die MID-Technologie (Molded Interconnect Device) eingesetzt. Nach diesem Konzept können elektromechanische Bauelemente (Stecker, Buchsen, Taster) in den dreidimensionalen Kunststoffkörper integriert werden und brauchen nicht als zusätzliche, diskrete Teile ausgeführt werden. Der vom Bedienteil getrennte Signalteil (signalverarbeitende elektronische Komponenten wie Video- und Audiotuner des TV-Geräts) wird ebenfalls nach dem MID-Verfahren, aber nicht dreidimensional, sondern als Platte ausgeführt, wobei die Kupferschicht nach verschiedenen Verfahren aufgetragen werden kann.

In der Leistungselektronik (Thomson-Brandt: vgl. Haller 1998; BMBF 1999) werden alle Bauelemente zusammengefasst, an die wegen höherer elektrischer Leistung besondere Brandschutzanforderungen gestellt werden müssen, z.B. der Netz- und Zeilentransformator des TV-Geräts. Der Leistungsteil (ebenfalls Spritzguß nach MID-Technologie) wird wegen der geforderten Flammhemmung nicht aus thermoplastischem Standard-Kunststoff wie ABS oder PC gefertigt, sondern aus flüssigkristallinen Hoch-Temperatur-Thermoplasten (Liquid Crystal Polymer, LCP), die der Brennbarkeitsklasse V0 entsprechen. Die Kupferkaschierung kann nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen. Bleifreies Löten ist auch hier vom Basismaterial her möglich.

8.2 Folienkonzept

Während bei der Thermoplastenvariante Schalt- und Trägerfunktion der "Leiterplatte" integriert bleiben, aber die elektronischen Schaltungen je nach Brandschutzanforderung auf verschiedene "Leiterplatten" verteilt und mit verschiedenen Kunststoffen realisiert wurden, finden sich beim Folienkonzept sämtliche Schaltungen und Bauteile auf einem Schaltungsträger. Als solcher dient eine aluminiumoxiddotierte Polysiloxan-Folie der Brandschutzklasse UL94-V0, die mit einer strukturierten Kupferfolie kleberfrei verzahnt ist. (vgl. Beitinger et al. 2000; Fischer 1998, Fischer/Landeck 1998; Kerafol 2000; Landeck 1999a, b; Landeck 2000). Die Silikon-Folie besteht aus additionsvernetztem Polysiloxan-Harz (über Wasserstoffbrücken vernetztes SiO_2). Das Harz enthält zwischen 40 und 70 Prozent keramische Feststoffe (Aluminiumoxid) und ggfs. Bornitrid. Um die Flexibilität der Folie zu gewährleisten, können Glasgewebeeinlagen eingearbeitet werden. Die Folie ist aus Wärmeleitfolien, wie sie in der Elektronik eingesetzt werden, abgeleitet.

Die Aluminiumoxid-Füllung gewährleistet eine vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit (> 1,2-2 W/mK). Die Folie liegt einem Alu-Blech auf und wird in Sandwichbauweise in einer metallischen Miniaturbox untergebracht. Das Metall dient als Kühl-

blech, EMV-Abschirmung und Brandschutzgehäuse. Die Wärmeleitfähigkeit der flexiblen Folie reicht zur Abführung der Verlustwärme auf das Gehäuseblech aus, wie sie bei der in einem Fernsehgerät oder vergleichbaren Schaltungen auftretenden Leistungsdichte von max. 2 W/cm^2 auftritt. Um die Wärmeabführung zu gewährleisten, wird die Polysiloxanfolie auf dem Gehäuseblech durch expandiertes Polypropylen flächig fixiert.

Der geschilderte Aufbau gibt die Möglichkeit, Leistungswiderstände und -Bauteile direkt auf die Folie zu drucken bzw. zu plazieren, ohne Flammschutzmittel oder zusätzliche Kühlmaßnahmen einzusetzen. Als fertigungstechnischer Vorteil gilt die Möglichkeit, relativ viele diskrete Bauteile (Widerstände, Kondensatoren, Induktivitäten, Steckverbindungen und Kabelbäume sowie Taster- und Schalterfunktionen) direkt aus der Folie zu bilden bzw. mit Drucktechnik herzustellen.[40]

Die Folie ist bleifrei lötbar. Multilayer-Technik gilt als möglich. Das Basismaterial kann von Rolle zu Rolle verarbeitet werden. Die Kosten von Schaltungen auf Basis Polysiloxanfolie im Vergleich zu Leiterplatten auf Glasfaser/Epoxidharzbasis werden bei großtechnischer Produktion und entsprechenden Stückzahlen als geringer angegeben.

8.3 Flammschutzmittelgehalt bestückter TV-Chassis nach FR 2-, Thermoplasten- und Folienkonzept

In beiden Schaltungsträger-Alternativen zu einer FR 2-Platine kann beim Schaltungsträger auf Flammschutzmittel verzichtet werden; die FR 2-Platine enthält DPK als additives Flammschutzmittel. In Tab. IV/10 werden die funktionsäquivalenten, bestückten TV-Chassis (Platinen plus Bauelemente) hinsichtlich ihres Gesamt-Flammschutzmittelgehalts verglichen. Berücksichtigt werden also auch die Flammschutzmittel, die in den Bauelementen enthalten sind.

Tab. IV/10: Flammschutzmittelgehalt bestückter TV-Chassis mit unterschiedlichen Schaltungsträgern (je 1.000 Stück, Angaben in kg)

Flammschutz-mittel-Typen	(1) FR 2-Platine	(2) Thermoplasten-variante	(2) : (1) in %	(3) Folien-Variante	(3) : (1) in %
Halogen. FSM	32,509	16,681	51	16,352	50
Nichthalogen. FSM	52,479	4,871	9	5,082	10
FSM und ATO	95,497	27,209	28	26,992	28

Quelle: BMBF 1999, S. 176, 183

Tab. IV/10 läßt erkennen, dass die beiden Prototypen bei nichthalogenierten Flammschutzmitteln 90 Prozent, bei halogenierten Flammschutzmitteln 50 Prozent weniger Flammschutzmittel enthalten. Diese Reduktion geht einmal auf den Verzicht auf Flammschutzmittel im Basismaterial (Thermoplasten; Polysiloxan-Folie) zurück. Da bei der FR 2-Platine die Hauptmenge an nichthalogenierten Flammschutzmitteln auf das Basismaterial (Phenolharz) entfällt, das bei den Prototypen flammschutzfrei substituiert wird, ist die Reduktion bei den nichthalogenierten FSM besonders aufgeprägt. Die restlichen Flammschutzmittel stecken in Verguß- und Pressmassen der

[40] Damit ist lt. Fischer/Landeck 1998 eine Reduzierung der Bauteilzahl bei einer Fernsehelektronik von ca. 1300 auf etwa die Hälfte möglich. Die Autoren verweisen darauf, dass ein Teil der Bauteile heute nur mit flammschutzhaltigen Verguss- und Pressmassen zu erhalten ist.

Bauteile. Hier ermöglicht beim gegenwärtigen Stand der Technik die Neukonzeption der Leiterplatten annähernd eine Halbierung des Flammschutzmittelgehalts. Im Fortgang des Entwicklungs-Projekts soll geprüft werden, wieweit auch bei den Bauteilen auf Flammschutzmittel generell bzw. auf halogenierte Flammschutzmittel verzichtet werden kann (BMBF 1999, S. 253).

8.4 Auswirkungen der konstruktiv-werkstofflichen Alternativen auf Schadstoffgehalt, Materialverbrauch, Recyclingmöglichkeit und Kosten des Materials

Der veränderte Schaltungsträgeraufbau und der Verzicht auf Flammschutzmittel ziehen beim eingesetzten Material und bei den Verarbeitungsprozessen der Leiterplatten zahlreiche stoffliche Änderungen nach sich. Erst deren Bilanzierung mit Blick auf Faktoren wie Materialverbrauch, Schadstoffgehalt, Verwertungsmöglichkeiten und Kosten sowie Verbrauchsdaten bei Herstellung und Betrieb (Umweltverbräuche) kann letztlich Auskunft darüber geben, ob die Alternativen unter Umwelt- und Gesundheitsgesichtspunkten sinnvoll sind.

Im Projekt "Grüner Fernseher" ist eine solche Bilanzierung für bestückte TV-Chassis versucht worden. Tab IV/11 gibt einige Bilanzierungdaten wieder, ohne dass hier die verwendeten Indices erläutert werden können. Bei der Indexfindung wurden Daten für die FR 2-Leiterplatte des Referenzgerätes nach gängiger Technologie mit Daten für die als Prototypen vorliegenden Geräte mit Neukonstruktion zugrundegelegt, die von einer Serienfertigung auch der neukonstruierten Geräte ausgehen (Skaleneffekte besonders bei Kosten und Verwertung).

Tab. IV/11: Vergleichsdaten für bestückte TV-Chassis mit unterschiedlichen Schaltungsträgern

Vergleichsgrößen	Thermoplasten-Variante in % der FR 2-Platine	Folien-Variante in % der FR 2-Platine
Materialindex	92	114
Schadstoffindex	33	20
Verwertungsindex	160	(135)
Kosten	110	115

Quelle: BMBF 1999, S. 176, 183.

Die Angaben lassen als groben Trend erkennen:

- Deutliche Schadstoffentlastung der Neugeräte durch Verzicht auf Flammschutzmittel, Bleilote und z.T. auch Verarbeitungshilfsmittel.
- Gestiegener "Verwertungsindex". Die Polysiloxan-Kupfer-Folie der "Folien-Variante" ist als Verbundmaterial nicht recycelbar. Sie kann aber, da flammhemmerfrei, ohne Probleme in die Metallschmelze gegeben werden, wo das Silikonmaterial als Schlackebildner wirkt. Dies kann im vorliegenden Fall für die FR 2-Platine mit additivem nichthalogenierten Flammschutz auch angenommen werden, stellt aber einen wesentlichen Vorteil gegenüber TBBA-haltigem Duroplast-Basismaterial dar.
- Beim Materialverbrauch liegen die Prototypen über dem FR 2-Referenzmaterial, sollen jedoch bei entsprechender Optimierung deutlich niedrigere Werte zeigen.
- Bei den Kosten sind die Chassis-Neuentwicklungen ohne Recyclinggutschriften teurer als in konventioneller Ausführung.

9. Leiterplatten im Elektronikschrott - Entsorgung, Recycling

Als flammschutzmittelhaltiges Verbundmaterial sind Leiterplatten nicht recyclingfähig. Wesentliche Anforderungen, die an recyclingfähige Produkte gestellt werden müssen (Zerlegungs-, Trennungs-, Entsorgungs- und Verwertungsgerechtheit), erfüllen sie nicht. Dies gilt auch nach Entstückung der Leiterplatten.[41]

Bei der Verbrennung von mit TBBA flammgehemmten Leiterplatten entstehen Dioxine und Furane (vgl. Abschn. 6.4). Dies erfordert eine aufwendige Abgasreinigung. Bergman et al. (1999) fanden darüberhinaus in Demontagebetrieben für Elektronikschrott erhöhte Luftkonzentrationen u.a. von Tetrabrombisphenol A und Decabromdiphenylethern, die als Flammschutzmittel bei Leiterplatten im Basismaterial bzw. bei Bauelementen vorkommen.[42]

Der Leiterplattenschrott erfordert insofern bei geordneter Entsorgung und bei Aufarbeitung zur Rückgewinnung von Wertstoffanteilen (Edelmetalle, Kupfer) einen hohen materiell-technischen und finanziellen Aufwand (vgl. BIfA 1996) und wirft bei der Abfallentsorgung entsprechende Umweltprobleme auf. Zwar sind eine Reihe von Verwertungskonzeptionen in der Vergangenheit entwickelt worden; mit Ausnahme der Metallrückgewinnung spielen sie jedoch quantitativ keine Rolle (Angaben im folgenden nach Umfrage Leiterplattenschrott-Recycling).

9.1 Produktions-Abfall aus der Basismaterial- und Leiterplatten-Herstellung

Abfälle aus der Basismaterial- und Leiterplattenherstellung werden europaweit gehandelt. Bei der Kalkulation der Mengen kann daher nicht immer zwischen dem Aufkommen aus der Bundesrepublik und den Zu- und Abflüssen aus und in andere europäische Länder unterschieden werden. (Angaben nach Umfrage Leiterplattenschrott-Recycling).

Der Abfallanteil aus der Leiterplattenherstellung wird auf 5-10 Prozent des eingesetzten Materials geschätzt (Schnittverlust, Stanzgitter, Fehlchargen). Daraus ergibt sich für die Bundesrepublik ein Aufkommen von mindestens 5.000 Tonnen, ohne Abfall von Laminateuren. Für das Abfallaufkommen der Laminateure wird eine Größenordnung von ca. 2.500 Tonnen/Jahr genannt. Die Gesamtmenge liegt demnach in der Größenordnung von 7.500 Tonnen/Jahr.

Produktionsabfälle von Laminateuren werden als Sonderabfall deponiert (Prepregs) oder sie werden zur Kupferrückgewinnung gegeben. Die Erachem S.A. in St. Ghislain/Belgien arbeitet europaweit Besäumstreifen von Laminat mit Kupferüberhang naßchemisch auf. Der Kunststoffanteil des Laminats wird deponiert.

---

[41] Der Entwurf der Europäischen Elektronikschrott-Richtlinie vom 13.6.2000 sieht in Anhang II generell die Aussonderung von gedruckten Leiterplatten und von Kunststoffen vor, die bromierte Flammschutzmittel enthalten. Vgl. CEC 2000. Diese Bestimmungen sind aber wie der gesamte Richtlinien-Entwurf derzeit Gegenstand von Verhandlungen.

[42] In einem computerausgestatteten Arbeitsraum (Vergleich) lag die Luftkonzentration von TBBA bei 0,066 pmol/m^3 Luft, im Demontageraum bei durchschnittlich 55 pmol/m^3, also der 1.000-fachen Konzentration. Für Decabromdiphenylether wurden Durchschnittskonzentrationen von 0,087 pmol/m^3 (Computerraum) bzw. 38 pmol/m^3 (Demontageraum) gefunden, also eine Erhöhung um das 500-fache. In der Außenluft wurden beide Stoffe nicht gefunden. Die Quellen der Flammschutzmittel sind im einzelnen nicht bekannt. (Bergman et al. 1999)

Eine Aufarbeitung der Abfälle von Basismaterial-Herstellern ist ebenfalls möglich in der Recycling-Anlage der Fuba GmbH in Gittelde. Bei Fuba werden die Abfälle aus der Laminat- und Leiterplattenherstellung vermahlen und in eine Metallfraktion (bis zu 98 Prozent Kupfer, Rest andere Metalle und Kunststoff) und eine Kunststoff-Fraktion (Epoxidharz, Glasfasern, ca. 2 Prozent Metallanteil) aufgetrennt. Aus der Metall-Fraktion wird das Kupfer zurückgewonnen (Kupferhütten), die Kunststofffraktion wird derzeit als überwachungspflichtiger Abfall auf eine Sondermülldeponie verbracht. Fuba plant, zukünftig ein stoffliches Recycling für die Kunststofffraktion einzuführen (Einsatz des granulierten Materials als Zuschlag zu flammhemmend auszurüstenden Duroplasten außerhalb des Leiterplattenbereichs).

Ca. 4.000 Tonnen Abfall aus der deutschen Basismaterial- und Leiterplattenherstellung dürfte pro Jahr in beiden Anlagen (Erachem; Fuba) verarbeitet werden.

Sonstige Wege:
- Im Fall eines anderen großen Leiterplattenherstellers wird der Abfall (kupferkaschierte unbestückte Leiterplatten) in einer kommunalen MVA verbrannt.
- Mengenmäßig nicht zu beziffern ist der Anteil an Abfall aus der Basismaterial- und Leiterplattenherstellung, der über Zwischenhandel ins fernöstliche Ausland (hauptsächlich China) verbracht wird.

Grob kalkuliert ist davon auszugehen, dass das Abfallaufkommen von Laminateuren und Leiterplattenherstellern günstigstenfalls zu zwei Dritteln (5.000 Tonnen) mechanisch oder naßchemisch aufgetrennt und zu einem Drittel (2.500 Tonnen) verbrannt oder deponiert wird. Da die Kunststofffraktion (Nichtmetall-Anteil) aus der Aufarbeitung – sie macht wenigstens 70 Prozent oder 3.500 Tonnen aus – gleichfalls verbrannt oder deponiert wird, werden zur Zeit im Höchstfall 20 Prozent des Ausgangsmaterials (1.500 Tonnen) rückgewonnen. 6.000 Tonnen stellen Abfall zur Verbrennung/Deponie dar (vgl. auch Tab. IV/13, Gesamtabfallbilanz).[43] Mit der Entwicklung einer stofflichen Verwertung der Kunststofffraktion (wenn auch Downcycling, da nicht in gleicher Anwendung wie die Primaware) kann dieser Anteil deutlich gesteigert werden.

9.2 Leiterplattenschrott – Mengenanfall

Bisher wurde nur der Produktionsabfall betrachtet. Im wesentlichen fällt Leiterplatten-Abfall jedoch in Form von bestückten Leiterplatten im Elektro- und Elektronikschrott, in Alt-Kfz und aus sonstigen Anwendungen an. Eine statistische Erfassung gibt es hier ebenso wenig wie für Elektronikschrott insgesamt. Die folgenden Mengenangaben sind Schätzwerte.

Die Schätzungen zum Aufkommen an "Elektronikschrott" in der BRD liegen gegenwärtig bei etwa 1,8 Mio Tonnen pro Jahr mit deutlich steigender Tendenz (vgl. RWI 1998; UBA 1999; Tab. IV/12). Unter Elektronikschrott wird dabei i.d.R. das Aufkommen an Elektro- und Elektronik-Altgeräten verstanden. Elektronikschrott aus Kfz u.a. Anwendungen fällt nicht darunter.

[43] Dies dürfte ein Höchstwert sein, der schon nahe am Kupfergehalt des Ausgangsmaterials liegt. Beim Laminat kann der Kupfergehalt nach Auskunft eines Aufarbeiters je nach Dicke bei 15 bis 35 Gew.Prozent liegen. Tartler (1994) fand einen Metallgehalt *bestückter* Leiterplatten von 28 Prozent.

Der Gewichtsanteil von Leiterplatten ist bei den verschiedenen Gerätegruppen sehr unterschiedlich; bei elektrischen Haushaltsgeräten wird er z.B. mit < 1 Prozent, bei

Tab. IV/12: Elektronikschrottaufkommen nach Gerätegruppen (t/a)

Gerätegruppen	Mengenaufkommen/t
Haushaltsgeräte	630.000
Unterhaltungselektronik	400.000
EDV/Informationstechnik	110.000
Büromaschinen	110.000
Kommunikationstechnik	140.000
Industrieelektronik	360.000
Medizintechnik	50.000
Gesamt	1.800.000

Quelle: UBA 1999

Geräten der Unterhaltungselektronik mit ca. 8 Prozent angegeben (Koellner/Fichtler 1996). Als Durchschnitt werden 3 Prozent genannt (Schlögl 1995; Koellner/Fichtler 1996).[44] Bezogen auf die Schätzmenge von 1,8 Mio Tonnen Elektronikschrott (ohne Kfz-Elektronik) ergibt das ein Aufkommen von 54.000 Tonnen Leiterplattenschrott pro Jahr (bestückte Platinen) mit steigender Tendenz. Wie aus Tab. IV/2 hervorgeht, macht der wertmäßige Anteil der Kfz-Elektronik am Leiterplattenabsatz in Deutschland etwa 15 Prozent aus. Nimmt man an, dass dies auch etwa dem mengenmäßigen Anteil entspricht, läge das Leiterplattenschrott-Aufkommen einschließlich Kfz-Elektronik bei etwa 62.000 Tonnen/Jahr.[45]

9.3 Brom- und Antimongehalt des Leiterplattenschrotts

Im Leiterplattenschrott (bestückt) macht der Gesamtbromgehalt nach Untersuchungen von Tartler zwischen 4 und 6, nach anderen Angaben zwischen 3 und 7 Prozent aus (Tartler 1994; Niedersächsisches Umweltministerium [1998]). Rechnet man mit 4-5 Prozent, ergibt das einen Bromgehalt im jährlich anfallenden Leiterplattenschrott von etwa 2.500 -3.000 Tonnen, der aus dem Trägermaterial (Harz) und aus den Baugruppen (Pressmassen, Gießharze) stammt. Diese Größenordnung ist plausibel[46] und passt auch in etwa mit den Schätzungen anhand des europäischen TBBA-Marktes auf Basis der BSEF-Daten zusammen (vgl. Abschn. 7.5; BSEF 2000). Der Antimongehalt wird mit etwa 0,2 Gew.Prozent angegeben (vgl. BIfA 1996; Niedersächsisches Umweltministerium [1998]), was unter 200 Tonnen Antimon entspricht.

[44] Niedersächsisches Umweltministerium [1998]: 2-3 Prozent; Quindt 1998: 3-8 Prozent.

[45] Dies dürfte eher die untere Schätzgrenze darstellen, da bereits 1993 bzw. 1995 mit einer Größenordnung von 40.000 Tonnen gerechnet wurde und Schätzzahlen für 1998 von 100.000 – 120.000 Tonnen incl. Pkw-Elektronik in der Diskussion sind (vgl. BIfA 1996).

[46] Tartler (1994) fand etwa 80 Prozent des Bromgehalts in den Platinenträgern. Der Kunststoffanteil am Leiterplattenschrott wird von ihm mit 20-25 Prozent angegeben. Bezieht man die entsprechende Brommenge von 2.400 Tonnen in den Platinenträgern, d.h. im Harz, auf 14.000 Tonnen Duroplast (22,5 Prozent von 62.000 Tonnen Leiterplattenschrott), ergibt sich ein Bromanteil von 17 Prozent. Die Größenordnung entspricht auch etwa der Gesamtmengenschätzung Brom im Basismaterial (deutscher Verbrauch) von 3.200 Tonnen TBBA pro Jahr (Abschn. 7.5), wenn der Importüberschuss bei elektronischen Geräten zusätzlich berücksichtigt wird.

9.4 Entsorgung, Recycling

Die zur Entsorgung erfaßten Mengen an Elektro- und Elektronikschrott nach o.a. Definition liegen weit unter dem geschätzten Aufkommen. Das RWI (1998) gibt für 1996 eine erfaßte Elektro- und Elektronikschrottmenge (Konsum- und Investitionsgüter) von max. 460.000 Tonnen an, wobei das geschätzte Potenzial bei etwa 1,5 Mio Tonnen lag. Dies zeigt, dass unbeschadet einer Bewertung der Güte der Erhebungsdaten mit einer großen Dunkelziffer bei der Elektronikschrott-Entsorgung zu rechnen ist.

Beim erfassten Elektronikschrott besteht ein Rückgewinnungsinteresse an Edelmetallen. Der über die Kommunen und private Entsorger gesammelte Elektronikschrott (Altgeräte) wird in Demontagebetrieben (ca. 250 in der Bundesrepublik; vgl. RWI 2000) zerlegt. Leiterplatten werden nach Herkunftsfraktionen (Großcomputer; PC; IT-Geräte, Braune Ware usw.) getrennt und gelangen von dort entweder in eine mechanische Aufbereitung oder werden direkt an Scheideanstalten oder Primärkupferhütten zur Edelmetall-Rückgewinnung verkauft.

Entsprechender Leiterplattenschrott kann in Deutschland nur in der Norddeutschen Affinerie (Hamburg) als Primärkupferhütte eingesetzt werden. Die beiden Sekundärkupferhütten (Hüttenwerke Kayser AG, Lünen; MKM Mansfelder Kupfer und Messing GmbH, Hettstedt) haben dazu keine Genehmigung, da sie bei ihren Schachtöfen nicht über die u.a. wegen der Dioxin/Furan-Entstehung aus bromierten Flammschutz erforderliche Abgasreinigung nach 17. BImSchV verfügen. Sie können allerdings die "Metall-Fraktion" aus aufbereitetem Leiterplattenschrott einsetzen. Die Degussa-Hüls AG, die früher begrenzte Mengen Leiterplattenschrott verarbeitet hatte (vgl. BIfA 1996), hat dies Geschäft inzwischen aufgegeben. Die beiden bedeutendsten ausländischen Edelmetallscheide-Unternehmen, die Leiterplattenmaterial aus Deutschland aufkaufen und einsetzen, sind die Union Minière in Belgien (Werk in Hoboken/Antwerpen) und die Boliden Ltd. in Schweden (Rönnskär-Schmelze in Skelleftehamn). Die Platinen werden geschreddert und pyrometallurgisch aufgearbeitet.

Tab. IV/13: Leiterplattenschrott zur Edelmetallrückgewinnung Deutschland 1999

Klassifizierung	Aufkommen	Quelle
"High-Grade": < 400g Gold/Tonne	1.000 – 2.000 Tonnen	Großcomputer, Chips
"Medium-Grade: 200-400 g Gold/Tonne	4.000 –5.000 Tonnen	Personal Computer; IT-Bereich
"Low-Grade": < 200 g Gold/Tonne	Ca. 10.000 Tonnen	Sonstige Elektronik

Quelle: SOGEM Deutschland GmbH, 2000

Für die Klassifizierung des Platinenschrotts ist der Goldgehalt die entscheidende Kennziffer. Als aufarbeitungswürdig gelten auf dem europäischen Markt für Leiterplattenschrott derzeit etwa 40 - 50.000 Tonnen, in Deutschland 15.000 Tonnen (vgl. Tab. IV/13), was etwa einem Viertel des geschätzten Leiterplattenschrott-Aufkommens entspricht.

Während das High-Grade und das Medium-Grade-Material in den Scheideanstalten geschreddert und aufgearbeitet wird, wird das Low-Grade-Material zuerst in speziellen Schredder-Anlagen kleinvermahlen und dann in eine "Metall-Fraktion" und eine "Staub-Fraktion" aus Basismaterial, Keramik usw. aufgetrennt. Die Metallfraktion wird zur Edelmetallrückgewinnung eingesetzt, die "Staub-Fraktion" als Sondermüll deponiert oder verbrannt.

Die Norddeutsche Affinerie darf max. 3.000 Tonnen Leiterplattenschrott aufarbeiten. Die bestückten Leiterplatten (PCB- und quecksilberfrei; Mindestgoldgehalt von 300 - 400 ppm) werden komplett in die Kupferschmelze gegeben (Temperatur 1.200 - 1.300 °C). PBDD/F aus bromierten Flammschutzmitteln werden zerstört bzw. deren Neubildung wird durch die stark reduzierende Atmosphäre (hohe Schwefeldioxidkonzentrationen[47]) unterbunden. Während das organische Material verbrannt wird, gehen Glasfasern, Keramiken u.ä. Bestandteile in die Schlacke. Schadstoffhaltige Leiterplatten können bei der Norddeutschen Affinerie aus Chargierungsgründen nicht in wesentlich größerem Maße verwertet werden. (Umfrage Leiterplattenschrott-Recycling; zur Verfahrensbeschreibung, Abgasreinigung etc. sh. z.B. BIfA 1996; Quindt 1998).

Wie groß die den Edelmetall-Schmelzen in Belgien und Schweden aus Deutschland zugeführten Mengen an Leiterplattenschrott sind, ist nicht bekannt. Von den max. 5.000 Tonnen High-Grade und Medium-Grade-Leiterplattenschrott geht ein Teil an die Norddeutsche Affinerie und ein Teil an Edelmetallscheideanstalten im Ausland, wo sie jeweils komplett verwertet und verbrannt werden. Beim Low-Grade-Material verbleibt nach der mechanischen Vorbehandlung die Nichtmetall-Fraktion (geschätzt: 70 Prozent des Low-Grade-Materials, 7.000 Tonnen) zur Entsorgung auf der Deponie oder der Sondermüllverbrennung. Danach würden maximal 8.000 von 62.000 Tonnen anfallenden Leiterplattenschrott incl. Duroplasten aus der inländischen Entsorgungsschiene (Müllverbrennung oder Deponie) zwecks Metallrecycling ausgegliedert werden (5.000 Tonnen High- und Medium-Grade; 3.000 Tonnen Metallgehalt des Low-Grade-Materials). Das entspricht etwa 13 Prozent des Leiterplattenschrott-Aufkommens.

Allerdings ist anzunehmen, das dieser Anteil noch geringer ist.

Erstens sind die Scheideanstalten daran interessiert, von ihren Zulieferern (Demontagebetriebe, mechanische Aufbereiter) möglichst reines Material zu erhalten. Vermutlich werden edelmetallhaltige Teile bei Vorsortierung und Entstückung der Leiterplatten gezielter abgetrennt (z.B. Abschneiden der "Goldfinger" von Chips usw.), als hier angenommen.

Zweitens sind Leiterplatten wegen der flammschutzmittelhaltigen Duroplasten und des Glasfaseranteils im Basismaterial mit einem Heizwert von ca. 10 Prozent klassischer Energieträger schlechte Brennstoffe (vgl. Tartler 1994; BIfA 1996). Ihre schlechte Brennbarkeit ist in der Kupferhütte, wo das Material nicht nur für die Kupferrückgewinnung, sondern auch zum Kühlen der Kupfermatrix im Konverter eingesetzt wird, akzeptabel, sonst nachteilig.

Eine nicht näher bestimmbare Menge von Leiterplattenschrott (bestückt) wird schließlich nach Ostasien ausgeführt, wobei sich das Interesse insbesondere auf Bauteile richten soll. Dies setzt wegen des Baseler Abkommens voraus, dass das Material nicht als Elektronik-, sondern als Metallschrott deklariert wird.

---

[47] Elementares Halogen wird in einer Konkurrenzreaktion mit Schwefeldioxid abgefangen. Außerdem wird die katalytische Funktion von Cu durch $CuSO_4$-Bildung gemindert. Vgl. Ballschmiter/Bacher 1996, S. 99; NA 2000.

9.5 Gesamtbilanz

Fasst man die Produktions- und die post-consumer-Abfälle zusammen, ergibt sich das in Tab. IV/14 zusammengefasste Bild.

Tab. IV/14: Abfälle aus der Leiterplattenherstellung und Leiterplattenschrott (Deutschland 1999/2000)

Abfallart	Abfallaufkommen	Zur Metall-Rückgewinnung	Verbrennung, Deponat, Export
Abfall von Laminateuren und Leiterplatten-herstellern (unbestückt)	7.500 t	5.000 t	a) Direkt: 2.500 t b) Kunststofffraktion aus Metallrückgewinnung: 3.500 t c) Gesamt: 6.000 t
Leiterplattenschrott (bestückt)	62.000 t	15.000 t	a) Direkt: 47.000 t b) Kunststofffraktion aus Metallrückgewinnung: 7.000 t c) Gesamt: 54.000
Gesamtabfall	70.000 t	20.000 t	60.00 t

a) Abfall, der nicht zur Metallrückgewinnung, sondern direkt zur Verbrennung, Deponie oder Verbringung ins Ausland gelangt; b) Nichtmetallanteil aus der Metallrückgewinnung (70 Prozent des dort eingesetzten Materials), der verbrannt oder deponiert wird. c) Summe aus a) und b).

Aus der überschlägigen Schätzung (vgl. Tab. IV/14) ergibt sich, dass rd. 6.000 Tonnen Produktionsabfälle aus der Laminat- und Leiterplattenherstellung direkt oder als Abfall aus der Metallrückgewinnung verbrannt, deponiert oder ins Ausland verbracht werden.

Beim Leiterplattenschrott fallen rd. 62.000 Tonnen Abfall (bestückt) an, von denen 15.000 in die Metallrückgewinnung wandern und 47.000 Tonnen komplett oder geschreddert entweder in Müllverbrennungsanlagen verbrannt oder deponiert werden. Dies schließt Leiterplattenschrott aus Kfz ein, der als Bestandteil der Schredder-Leichtfraktion anfällt. Bei geordneter Entsorgung verbietet sich mit Inkrafttreten der TA Siedlungsabfall die Deponierung. Bei der Aufarbeitung der 15.000 Tonnen Abfall in der Metallrückggewinnung fallen wenigstens 7.000 Tonnen Abfall an, die ebenfalls deponiert oder verbrannt werden müssen.

Fasst man Leiterplattenschrott und Abfälle aus der Basismaterial- und Leiterplattenherstellung zusammen (70.000 Tonnen), so werden etwa 20.000 Tonnen (28 Prozent) des Aufkommens der Metallrückgewinnung unterzogen. Einschließlich der hierbei durch die mechanische Auftrennung (Fuba-Anlage; Vorbehandlung der Low-Grade-Fraktion bei Scheideanstalten) anfallenden Kunststofffraktion von rd. 10.000 t werden 90 Prozent der Gesamtabfallmenge aus der Entsorgung verbrannt oder deponiert.

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 vermutlich ihren Einsatz zur Metallrückgewinnung in Sekundärkupferhütten ermöglichen. Der Verzicht auf bromierte Flammschutzmittel bei der Autoelektronik (z.B. Umstellung von V0- auf V1-Basismaterial) würde aus Sicht der Kfz-Hersteller die Altautoverschrottung insofern erleichtern, als Elektronikkomponenten mit in das Schrottrecycling (Hochofen) gegeben werden könnten.

Bei halogenfrei flammgeschützten Pressmassen besteht nach Hoffmann (1996) die Möglichkeit, ein Verfahren zum werkstofflichen Recycling zu entwickeln.

Eine Reihe diskutierter und im Technikums-Maßstab entwickelter Recycling-Verfahren zu sonstiger Wertstoffrückgewinnung aus Leiterplattenschrott haben, soweit ersichtlich, heute keine praktische Bedeutung (vgl. z.B. Tartler 1994, Solvolyse zur Kunststoffrückgewinnung; Quindt 1998, Kombination aus Feststoffaufbereitung und Pyrolyse zur Metallrückgewinnung; Weinreich 1998, Bromrückgewinnung).

Die Bromindustrie schlägt den Aufbau eines Brom-Rückgewinnungs-Systems für Kunststoffe aus Elektronikschrott und der Kfz-Schredder-Leichtfraktion vor, bei dem Brom (HBr, Br_2) nach verschiedenen Verfahren aus der Gasfraktion bei der Verbrennung rückgewonnen werden soll (Drohmann/Tange 2000).

10. Flammhemmende Ausrüstung von Leiterplatten - Bewertung

Bei epoxidischen Leiterplatten (FR 4) ist der auf Tetrabrombisphenol A beruhende bromierte Flammschutz nach wie vor absolut dominierender Standard.

10.1 Substitutionstrend

Wegen der bei der Verbrennung von bromiert flammgeschützten Leiterplatten auftretenden Brandfolgeprodukte (korrosives HBr; Dioxin-/Furanbildung) und der damit verbundenen Toxizitäts-, Korrosions- und Entsorgungsprobleme sind Alternativen zum bromierten Flammschutz entwickelt worden, die teils bereits eingesetzt werden, teils sich noch in der Entwicklungsphase befinden. Sie zeigen, dass die technischen Herstellungs- und Anwendungsprobleme bezüglich der geforderten Material- und Verarbeitungseigenschaften überwindbar sind. Der Haupttrend bei den Alternativprodukten geht zu Flemmhemmung durch reaktiv gebundene Phosphor- bzw. Phosphor-/Stickstoff-Systeme.

Die praktische Einführung und Verbreitung der neuen Leiterplattenmaterialien mit nichthalogeniertem Flammschutz erfolgt im Rahmen von "green electronics" in erster Linie über japanische OEMs, die die Basismaterialien im eigenen Konzernverbund entwickelt haben und einsetzen oder (Sony) von diesen Unternehmen zukaufen. Die in Europa entwickelten Alternativprodukte finden demgegenüber nach Herstellerangaben teils wegen noch ungenügender technischer Spezifikation, hauptsächlich aber aus Kostengründen derzeit keinen Markt. Das Kostenargument ist jedoch nur der allgemeine Ausdruck für die fehlende Bereitschaft, die Umstellungsprobleme und -kosten, die sich mit der Einführung neuer Basismaterialien (und ebenso mit dem anstehenden Bleiverzicht bei der Herstellung von Leiterplatten und Flachbaugruppen) zwangsläufig ergeben, im Rahmen der stark arbeitsteiligen Herstellerkette kooperativ zu bewältigen. Im Zuge der Umstellung ist mit Kostendegression bei den Basismaterialien zu rechnen; dies wird von japanischen OEMs bereits berichtet.

10.2 Substitute bei FR 4-Leiterplatten

Über die vorgestellten Alternativen liegen bisher generell weniger Kenntnisse vor als über traditionell bromiert flammgeschützte Leiterplatten. Da es sich um Neuentwicklungen bzw. Entwicklungsprodukte handelt, sind die eingesetzten Formulierungen in der Regel fachöffentlich im einzelnen nicht oder nicht vollständig bekannt. Eine Ausnahme stellen öffentlich geförderte Entwicklungsvorhaben wie das BMBF-Projekt "Halogenfrei flammwidrige duroplastische Werkstoffe für die Elektronik" (BMBF 1995) dar.

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. Hierzu lagen aber keine Informationen (Meßdaten) vor.

Bei den Reinstoffen (Handelsprodukte) hat die toxikologisch-ökotoxikologische Bewertung grundsätzlich zu berücksichtigen,

- dass bromierte Flammschutzmittel – in diesem Fall TBBA – besser untersucht sind als Substitute[48], und
- dass bromierte Flammschutzmittel (TBBA) einerseits und phosphororganische bzw. phosphororganisch-stickstoffbasierte Systeme andererseits unterschiedliche toxikologisch/ökotoxikologische Wirkungen zeigen.[49]

Tetrabrombisphenol A 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.[50] Dass eine solche Substitution sinnvoll ist, zeigen auch die Verbrennungsuntersuchungen an bromiert und halogenfrei flammgeschützten Leiterplatten (vgl. Abschn. 6.2). Der Verzicht auf halogenierten Flammschutz kann ferner trotz der für duroplastische Leiterplatten grundsätzlich bestehenden Hemmnisse beim Recycling die Rohstoffrückgewinnung (Kupfer) und ggfs. auch ein beabsichtigtes Partikelrecycling erleichtern.

10.3 Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen bei FR 2-Leiterplatten

Neben der stofflichen Substitution des bromierten Flammschutzes bei FR 4-Leiterplatten durch halogenfreie Produkte ist die dargestellte Entwicklung von konstruktiven und werkstofflichen Alternativen zu herkömmlichen duroplastischen FR 2-Leiterplatten auf Phenolharzbasis (Thermoplasten- und Folienkonzept-Prototypen) von Bedeutung, weil sie durch Verzicht auf Flammschutz im Basismaterial und starke Minderung des Flammschutzmittelverbrauchs bei Bauteilen den Verbrauch bei nichthalogenierten (phosphororganischen) Flammschutzmitteln um 90 Prozent und bei halogenierten (bromierten) Flammschutzmitteln um 50 Prozent zu reduzieren verspricht.

10.4 V0 - V1

Im Rahmen dieser Studie nicht untersucht wird die Sinnhaftigkeit der gegebenen Brandschutzforderungen. Es war jedoch darauf hingewiesen worden, dass bei Leiterplatten die UL94-V0-Einstufung in vielen Fällen die NEMA-Forderung übersteigt, die nur auf UL94-V1 lautet. Nach Meinung vieler Experten ist die flammhemmende

[48] Vgl. Bd. III, Stoffprofil TBBA sowie Kap. V.1.2 in Bd.I (TBBA) und V.2 mit Stoffinformationen zu Struktol-Polydis und Resorcinol-bis-diphenylphosphat.
[49] Vgl. Kap. V, Zusammenfassende Stoffbewertung, in Bd. I., sowie Hedemalm u.a. 2000.
[50] Vgl. zusammenfassende Bewertung von TBBA, Kap. V.1.2 in Bd. I.

Ausrüstung bei etwa der Hälfte der Anwendungen von Leiterplatten mit Blick auf die auftretenden geringen Spannungen überzogen (vgl. Abschn.3.1.2). Hier dürfte ein zu untersuchendes Minderungspotential für Flammschutzmittel liegen, wenn z.B. an den rasch expandierende Handy-Markt (geschätzter Bestand in der Bundesrepublik für 2000: ca. 40 Mio Stück) und die sich für die nächsten Jahre daraus ergebenden Elektronikschrott-Mengen gedacht wird.

10.5 Fazit

Der Kenntnisstand über die halogenfreien Ersatzprodukte für TBBA bei Leiterplatten ist – wie dies auch für den bromierten Flammschutz u.a. mit Blick auf die Entsorgungsphase (Deponieverhalten) gilt – im einzelnen nicht befriedigend und muss verbessert werden.

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. Dabei ist einzukalkulieren, dass zur endgültigen Bewältigung technischer Entwicklungsprobleme, insbesondere hinsichtlich des im einzelnen nicht anders prüfbaren Langfristverhaltens der neuen Materialien, eine längere Übergangsfrist notwendig ist.

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 Auskuft von Basismaterial-Herstellern möglich ist, aber nicht nachgefragt wird.

11. Quellen und Nachweise

Aggleton, M.J./N. Brown o.J.: Halogen free Printed Circuit Board Laminates. Mica & Micanite (Irl) Ltd, Malow/Ireland, o.J.

Bahadir, M. 2000: Prof. Dr. Dr. Müfit Bahadir, Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik TU Braunschweig, pers. Mitt. 12.9.2000

Ballschmiter, K./R. Bacher 1996: Dioxine. Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane, Weinheim u.a. 1996

Beitinger, G. et al. 2000: Alternative "grüne" Leiterplatten, in: EPP, März 2000, S. 32-33

Bergman, A. et al. 1999: Polybrominated Environmental Pollutants: Human and Wildlife Exposures, in: Organohalogen Compounds 43, 1999, 89-92

BIfA 1996: S. Kreibe u.a., Verwertung und Beseitigung von Leiterplattenschrott. Bayerische Institut für Abfallforschung GmbH, BIfA-Texte Nr. 7, [München] 1996

Billerbeck, J. 1999: Mit Microvias fit für den harten Wettbewerb am Weltmarkt, in: VDI-Nachrichten v. 5.3.1999, S. 12

BMBF 1995: Halogenfrei flammwidrige duroplastische Werkstoffe für die Elektronik. Abschlußbericht zum BMBF-Projekt, Förderkennzeichen: 01 ZH 90028, Bonn 1995 (Verbundpartner: Siemens AG u.a.)

BMBF 1999: V. Strubel et al. (Öko-Institut, Freiburg) "Grüner Fernseher". Schlussbericht (Beiträge zur Entwicklung einer Kreislaufwirtschaft am Beispiel des komplexen Massenkonsumproduktes TV-Gerät: Teilvorhaben 1: Ökologische und ökonomische Begleitforschung. Im Auftrag des BMBF), Freiburg 1999

Borchardt, K. 1987: Technische Laminate und Elektroisoliermaterialien; Basismaterial für gedruckte Schaltungen, in: Duroplaste. Kunststoff-Handbuch Bd. 10. Hrg. W. Woebcken, München 1987, S. 387-450

Brown, N./M. Aggleton 1998: Environment friendly epoxy laminates for PCBs, in: Reinforced Plastics 42, 1998, December, S. 42-44

Brown, N./M. Aggleton 1999: Alternatives to halogens in PCB laminates, in: Reinforced Plastics 43, 1999, October, S. 44-49

BSEF 2000: Bromine Science and Environmental Forum, Major Brominated Flame Retardants Volume Estimates. Total Market Demand By Region in 1999, Brussels, 27. July 2000

Campbell, P. 1999: A Flame Retardant Halogen-Free Liquid Crystal Polymer Encapsulant for Electronic Packages, in: Ivf 1999

Carlsson H. u.a. 2000: Video Display Units: An Emission Source of the Contact Allergenic Flame Retardant Triphenyl Phosphate in the Indoor Environment, in: Environmental Science & Technology 34, 2000, S. 3885-3889

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

Clariant 2000: Dr. S. Hörold, Clariant GmbH, mündl. und schriftl. Mitt. v. 6. und 7.7.2000

Clausen, E. u.a. 1987: Bestimmung von bromierten Dibenzofuranen, die bei der Thermolyse von Polymeren mit Decabromdiphenylethern als Flammschutzmitteln gebildet werden, in: Fresenius Z. Analyt. Chem. 327, 1987, S. 297-300

Cygon, M. 1998: Umweltaspekte bei Basismaterialien, Düren 1998

Demmer, F. 1999: Organische Basismaterialien für Hochtemperaturanwendungen, in: GMM-Fachbericht 28: Leiterplatten und Baugruppentechnik ’99 (GMM-Fachtagung 8./9. 3.1999), Berlin-Offenbach 1999

DFG 2000: Deutsche Forschungsgemeinschaft, MAK- und BAT-Werteliste 1999. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitt. 35, Weinheim 2000

Dietz, M. 2000: Umweltaspekte bei Basismaterialien für Leiterplatten, in: Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Würzburg, Kunststoffe, Brandschutz und Flammschutzmittel – Neue Entwicklungen und Anwendungen, Würzburg 2000

Dow 2000: Dr. Bernd Hövel, Dow Europe, Rheinmünster, pers. Mitt. v. 21.7.2000; schriftl. Mitt. v. 18.8.2000

Drohmann, D./Tange, L. 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. Griese (Ed.), Joint International Congress and Exhibition "Electronics goes green 2000+", Proceedings Vol. 1, Technical Lectures, Berlin/Offenbach 2000, S. 403-405

DSBG 2000: Orit Manor, Dead Sea Bromine Group/Bromine Compounds Ltd., Beer Sheva, 84101 Israel, schriftl. Mitt. v. 7. 8. 2000.

Duroplast-Chemie 1999: Duroplast-Chemie Vertriebs GmbH, Neustadt/Wied, Eposid VP 868, Preliminary Datasheet; Duroplast-Produktions GmbH, ebd., Neues Epoxidharz für die Grüne Leiterplatte

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

Eder, St. 2000: Japaner geben den Ton bei der grünen Elektronik an, in: VDI-Nachrichten Nr. 37 v. 15. 9. 2000, S. 16

Fischer, T. 1998: Aufbau und Komponenten ökologisch optimierter, elektronischer Baugruppen. Diss TU Ilmenau 1998

Fischer, T. et al. 1998: Organic substrates for environmentally friendly electronic devices. In: Circuit World 24/4, 1998, S. 25-28

Fischer, T./Landeck, H. 1998: der "grüne Fernseher": Metall und Silikonfolie. 1. Teil: Silikonfolie ersetzt die duroplastische Leiterplatte, in: Elektronik 1998, H. 12, S. 62-76

Fischer, T. 2000a: Halide-free Printed Wiring Boards, Vortrag SEMI International Workshop on lead- and halide free electronics, München, April 2000, Sonderdruck

Fischer, T. 2000b: Dr. Thomas Fischer, Sony International (Europe) GmbH, schriftl. Mitt. v. 29.8.2000

Fisher, J. 2000: The Impact of Non-brominated Flame-retardants on PWB-Manufacturing, in: IPC Review, May 2000, S. 16

Friedrichkeit 1999/2000: J. Friedrichkeit, ppe Photo Print Electronic GmbH, 79650 Schopfheim, pers. Mitt. 30.4.99, 27.6.00

Gasch, M. 1999: Der Leiterplattenmarkt 1999, in: Produktion von Leiterplatten und Systemen (PLUS), H. 6/1999, S. 827-830

Gasch 2000: M. Gasch, Schweizer Electronic AG, 78713 Schramberg, pers. Mitt. 15.6.00

Gillmann, W., 1998: Ruwel-Werke: Die Einkaufstour ist beendet, in: Handelsblatt v. 11.11.1998, S. 18

Griese H./Müller, J. 2000: Bleifreie Lote vor dem Durchbruch? In. Surface Mount Technology (SMT), H.3/2000, S. 16-19

Haller, H.-O. 1998: Der "grüne Fernseher": Schaltungs- und Materialkonzepte, Teil 1: in: Elektronik , H. 22/1998, S. 140 – 147; Teil 2, in: Elektronik, H. 23/1998, S. 128-135

Happoya, A. et al. 1999: Development of Environmentally Friendly Multilayer PWBs for Notebook Computers, in: CircuiTree, November 1999, S. 62-68; dies., Development of the Environment Friedly Multilayer Printed Wiring Board, in: Ivf 1999

Hedemalm, P. u.a. 2000: Brominated and Phosphorus Flame Retardants – A Comparison of Health and Environmental Effects, in: H. Reichl/H. Griese (Ed.), Joint International Congress and Exhibition "Electronics goes green 2000+", Proceedings Vol. 1, Technical Lectures, Berlin/Offenbach 2000, S. 115-120

Herrmann, G. 1991: Günther Herrmann (Hrg.), Handbuch der Leiterplattentechnik Bd. 2: Neue Verfahren, Neue Technologien, Saulgau 1991

Heuser, P. 1999: Schutz- und Überzugslacke für elektronische Baugruppen. Anwendungsgebiete, Anforderungsprofil, Verarbeitung. Lackwerke Peters GmbH, Referat Nr. 143, März 1999

Hoffmann, M. 1996: Recyclierung von halogenfrei flammwidrigen Duroplastwerkstoffen für die Elektronik, Diss. Halle-Wittenberg 1996

Huschka, M. 1993: Leiterplattentechnik, Saulgau 1993

Iji, M. 2000: Masatoshi Iji, Environment Technology Laboratories NEC Corporation, Kawasaki/Japan, pers. Mitt. v. 8.5.2000

Iji, M. et al. 1999: Self-Extinguishing Epoxy Resin Compound without Flame-Retarding Additives and its Potential Application to IC-Molding, in: IvF 1999

IPC 1999: IPC/Association Connecting Electronics Industries, Analysis of the World Market for 1998, Northbrook, IL 1999

IPC 2000: IPC Halogen-Free Materials Task-Group 2000: http://www.halogenfree.org

ISAH 1997: Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Universität Hannover, Untersuchung von mülltonnengängigen Elektro-Kleingeräten auf ihre Schadstoffrelevanz (H. Doedens, C. Cuhls), Hannover 1997

Isola AG o.J.: Duraver-E-Cu Qualität 104 (FR-4) – Bromierte Flammschutzmittel, Rundschreiben

Isola AG 1997: Technische Informationen: Basismaterialien für gedruckte Schaltungen, Düren 1997; Basismaterialien für Multilayer, Düren 1997; MASS-Lamination, Düren 1997

Isola AG 1998: Basismaterialien für Hochfrequenzanwendungen, Düren 1998

Isola AG 1999: RÜTGERS: Fusion im Konzernbereich "Kunststoffe Elektronik" ist perfekt, Isola AG, Düren 6.9.1999; Halogenfreies Basismaterial, Isola AG, Düren, 9.11.1999

Isola AG 1999/2000: Isola AG, Düren, Dr. M. Cygon, Dr. M. Dietz, Fachgespräch 26.4.1999; Herr Cerny, pers. Mitt. 18.5.00; Dr. M. Cygon, schriftl. Mitt. v. 31.8.2000

Ivf 1999: Institutet för Verkstadsteknisk Forskning, Conference documentation from the International Conference on Halogen-free Materials for Electronic and Electrical Products 27-28 September 1999, Göteborg

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

Kampke-Thiel, K. 1998: Untersuchung phosphorhaltiger Verbrennungsprodukte von halogenfrei flammwidrigen duroplastischen Werkstoffen für Elektronikbauteile, Diss TU München 1998

Kerafol 2000: V. Landes, Kerafol. Keramische Folien GmbH, Eschenbach, pers. Mitt. 10.7.00

Koellner, W./Fichtler, W. 1996: Recycling von Elektro- und Elektronikschrott, Berlin u.a. 1996

Lackwerke Peters 2000: Halogenarme Lötstopplacke, online-präsentation, http//:www.peters.de

Landeck, H. 199a: Ökologische und ökonomische Gestaltung elektronischer Baugruppen, MS

Landeck, H. 1999b: Polysiloxanfolie in der Fernsehelektronik. Referat Herbstsitzung des ZVEI-Ausschusses für Produktion, 27.10.1999, MS

Landeck, H. 2000: Hubert Landeck, Loewe Opta GmbH, Kronach, pers. Mitt. 10.7.00

Lohse, F. 1987: Epoxidharze, in: W. Woebcken (Hrg.), Duroplaste. Kunststoff-Handbuch Bd. 10. Hrg. W. Woebcken, München 1987, S. 103-123

Lorenz, W./Bahadir, M. 1993: Recycling of Flame Retardants containing printed circuits: a study of the possible formation of polyhalogenated dibenzodioxind/-furans, in: Chemosphere, 26, 1993, 2221-2229

LPinfo28, 2000: Lackwerke Peters GmbH + Co KG, Halogengehalt von Leiterplatten: Viel diskutiert und wenig bekannt! In: LPinfos, Ausg. Nr. 28, März 2000

Miric, A. Z./ A. Grusd 1997: Bleifreie Lotlegierungen, in: productronic, H. 11/1997, S. 34-43

Miric, A. Z. 2000: Lead-Free Soldering: Legislation, Projects Alternatives, Outlook, in: H. Reichl/H. Griese (Ed.), Joint International Congress and Exhibition "Electronics goes green 2000+", Proceedings Vol. 1, Technical Lectures, Berlin/Offenbach 2000, S. 31-36

Murai, H. et al. 2000: New Halogen-Free Materials for PWB, HDI and Advanced Package Substrate. Presented at Printed Circuits Expo 2000, April 2-6, 2000 San Diego, Cal. [http://www.halogenfree.org]

NA 2000: Norddeutsche Affinerie, Hamburg, Dr. Müller, pers. Mitt. 11.7.2000

Nakahara, H. 2000: NTI-100 – Die weltgrößten Leiterplattenhersteller 1998, in: Produktion von Leiterplatten und Systemen (PLUS), H. 10/1999, S. 1419-1424

NEMA 1998: National Electronic Manufacturers Association, NEMA LI 1-1983, Industrial laminating thermosetting products, 1998

Niedersächsisches Umweltministerium [1998]: Kommission der Niedersächsischen Landesregierung zur Vermeidung und Verwertung von Abfällen (3. Regierungskommission). Abschlußbericht des Arbeitskreises 13 "Elektronikschrott", o.O. [Hannover], o.J. [1998]

NN 1998: Flammschutz mit phosphororganischen Verbindungen, in: Kunststoffe 88, 1998, 1, S. 84f.

NN 1999a: Warum die "grüne" Mikrovia-Leiterplatte blau ist. Das erste GreenPhone in Liquid Epoxy-Laser Technologie, in: Produktion von Leiterplatten und Systemen (PLUS), H. 11/1999, S. 1626-1628

NN 1999b: Internationale Normen behindern die Einführung von konstruktivem Flammschutz in der Elektronik, in: VDI-Nachrichten v. 10.12.1999

Peters, W. 1993: Die Leiterplatte. Festvortrag anläßlich des 100-jährigen Bestehens des "Verbandes Deutscher Elektrotechniker – VDE" am 22.1.1993 in Berlin, Lackwerke Peters GmbH + Co. KG, Speziallacke für die Elektronik, Ref. Nr. 125

Park-nelco 2000: Q&A N4000-2 EF™, Non-Halogenated Multifunctional Epoxy Laminate & Prepreg; Provisional Data Sheet N4000-2 EF™, Nelco/Dielektra [Köln 2000]

Polyclad 2000: Polyclad Europe GmbH, 51688 Wipperfürth, H. Witten, pers. Mitt. 20./21.6.00

psm 2000: Europas HDI-Rückstand zu Japan baut sich zu langsam ab, in: Produktion von Leiterplatten und Systemen (PLUS), H. 4/2000, S. 539

Quindt, J. 1998: Zur Bewertung der Aufbereitung pyrolisierter Leiterplatten, Diss. TU Clausthal 1998

Richter, H. 1996: Untersuchung umweltrelevanter organischer und anorganischer Substanzen in bestückten Leiterplatten. Diplomarbeit, Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der TU Braunschweig, Braunschweig 1996

RWI 1998: J. Hafkesbrink u.a., Abschätzung der innovativen Wirkungen umweltpolitischer Instrumente in den Stoffströmen Elektroaltgeräte/Elektronikschrott. Untersuchungen des RWI H.26, Essen 1998

RWI 2000: Marianne Halstrick-Schwenk, Umfang und Struktur der Entsorgungswirtschaft im Bereich Elektroaltgeräte/Elektronikschrott in Deutschland – Ergebnisse einer Unternehmensbefragung, RWI-Papiere, Nr. 65, Essen 2000

Scheel, W. 1999: Die Entwicklung der elektronischen Baugruppe in der nächsten Dekade, in: Surface Mount Technology (SMT), H. 5/1999, S. 18-21

Schill & Seilacher 1997: Schill & Seilacher GmbH & Co., Struktol-Polydis. Reactive, halogen-free flame retardants for epoxies, Hamburg 1997

Schill & Seilacher 2000: Dr. S. Sprenger, schriftl. Mitt. v. 27.4.2000

Schlögl, M. 1995: Recycling von Elektro- und Elektronikschrott, Würzburg 1995

Schmidt, H. E. 1997: Synthese und Erprobung phosphorhaltiger reaktiver Komponenten für flammwidrige Polymerwerkstoffe, Diss. Erlangen-Nürnberg 1997

Siemens AG 2000: Dr. W. v. Genskow, Dr. H. Zeininger, Fachgespräch 26.5.2000

Simanowski, H.-G. 2000: Branchenführer Leiterplattentechnik und Bestückung, 10.A., Saulgau 2000

SMT 2000: Wird bleifrei das zukünftige Löten bestimmen? 2. Technologietagung im Hause SMT am 23. und 24. 3. 2000 in Wertheim, in: Produktion von Leiterplatten und Systemen (PLUS), H. 5/2000, S. 786-792

Sony 2000: Sony Deutschland GmbH, Sony plant in 2 Jahren Produkte ohne Halogene zu produzieren, Pressemitt. April 2000

Suppa, M. 2000: Der Einsatz von Vergussmassen in der Elektronik, Teil 1: Die Vergussmassen und ihre chemischen und physikalischen Grundeigenschaften, in: Produktion von Leiterplatten und Systemen (PLUS), H. 3/2000, S. 440-444

Stutz, M. 2000: Dr. Markus Stutz, Motorola Advanced Technology Center – Europe, 65203 Wiesbaden, schriftl. Mitt. v. 3.11.2000

Stutz, M. u.a. 2000: Combustion of Halogen-free Printed Wiring Boards and Analysis of Thermal Degradation Products, in: H. Reichl/H. Griese (Ed.), Joint International Congress and Exhibition "Electronics goes green 2000+", Proceedings Vol. 1, Technical Lectures, Berlin/Offenbach 2000, S. 127-132

Syska, A. 1998: Lohnbestücker in Deutschland, in: Surface Mount Technology (SMT), H. 5/1998, S. 24-28

Takeda, Y. 1999: Halogen-free materials for PWB and advanced package substrate, in: ivf 1999

Tartler, D. C. 1994: Analytisch-chemische Behandlung von elementreichen Verbundmaterialien und Möglichkeiten ihrer stofflichen Verwertung am Beispiel Elektronikschrott, Diss. Erlangen-Nürnberg 1994

TBB 2000: Die Entwicklung der Flachbaugruppe im nächsten Jahrtausend. Bericht vom 3. Europäischen Elektronik-Technologie-Kolleg auf Mallorca, in: Produktion von Leiterplatten und Systemen (PLUS), H. 5/2000, S. 780-785

Tobisawa, A. 1999: Halogen-free materials for printed circuit boards, in: ivf 1999

Tomita H. 1999: Halogen free activity in Sony, in: ivf 1999

Toshiba 2000: Toshiba Chemical Corporation, Engineering Department/Electronic Part & Materials Division, Halogen/Antimony Free Copper Clad Laminate (FR-4) (Tlc-555/TLC-W-555/TLC-W-555M/TLP-555/TLM-555). Technical Report, Version 2.0, January 18. 2000. Approved by Tetsuaki Suzuki

Treuhandbüro Krahe 2000: Copper clad paper laminates; copper clad epoxy laminates, deliveries january to december 1999, Übersicht vom 20.01.00

Troitzsch, J. 1990: International Plastics Flammability Handbook. Principles – Regulations – Testing and Approval, 2nd Edition, Munich, Vienna, New York 1990

UBA 1999: Umweltbundesamt, Elektronikschrott (Stand: 20.02.1999), http://www.uba-info-daten/elektronikschrott/htm

Uchida, K. et al. 1999: Halogen/Antimony-free Epoxy Molding Compound, in: Ivf 1999

Umfrage Epoxidharzlieferanten: Bakelite AG, Iserlohn, Dr. Rottländer, Dr. Steinmann, 28./30.6.00; Dow Deutschland, Rheinmünster, Dr. Hövel, 21.7.00; Duroplast Chemie Vertriebs GmbH, Neustadt/Wied, Herr Butschkau, 21.6.00; Shell Chemicals, Herr Hohmann, 7.6.99; Vantico (ehem. Ciba), 79664 Wehr, Herr Ritter, 21.7.00

Umfrage Laminateure: AIK Laminate GmbH, Kassel, Herr Becker, Herr Fischer, 21./28.6.00; Isola AG, Düren, Dr. M. Cygon, Dr. M. Dietz, 26.4.1999, Herr Cerny, 18.5.00; Polyclad Europe GmbH, Herr Witten, 21.6.00; von Roll Isola AG/Aismalibar S.A., Herr Hafner, 21./28.6.00

Umfrage Leiterplattenschrott-Recycling: Degussa-Hüls AG, 63457 Hanau, Herr Dammel, 17.7.00; Erachem S.A. B-7333 St. Ghislain/Belgien, Herr Vassart; Fuba Printed Circuits GmbH, 37534 Gittelde, P. Kolbe, 20.7.00; Hüttenwerke Kayser AG, 44532 Lünen, Dr. Meyer-Wulf, 11.7.2000; MKM Mansfelder Kupfer und Messing GmbH, 06333 Hettstedt, Dr. Puppke, 11.7.00; Norddeutsche Affinerie, Hamburg, Dr. Müller, 11.7.00; Ruwel Werke GmbH, 47608 Geldern, Dr. B. Kimpfel, 21.7.00; SOGEM Deutschland GmbH, 45356 Essen, S. Fuchs, 11.7.00

Umfrage LÖSV (Lötstopplack, Schutzlack, Vergußmassen): Bakelite AG, 47137 Duisburg, Herr Scheuer, pers. Mitt. v. 7.5.99; Blaupunkt-Werke GmbH, 31132 Hildesheim, Herr Kaludis, 7.5.99; Ciba Spezialitätenchemie AG, CH-Basel, Herr Setlabudy, pers. Mitt. v. 29.4.99; Dr. Weber, pers. Mitt. v. 3.5.99; Delo Industrieklebstoffe GmbH u. Co. KG, 86899 Landsberg, Herr König, pers. Mitt. v. 3.5.99; Fuba Printend Circuits GmbH, 37534 Gittelde, Herr Kutzias, pers. Mitt. v. 29.4.99; Lackwerke Peters GmbH, 47906 Kempen, Herr Schucht, pers. Mitt. v. 29.4.99; Herr Heuser, pers. Mitt. v. 3.5.99; Dr. Suppa, pers. Mitt. v. 20.6.00.

Weinreich, H. 1998: Erarbeitung von Methoden zur Auftrennung kunststoffhaltiger Verbundwerkstoffe am Beispiel von Elektronikschrott, Diss Univ. Hannover 1998

Wensing, M. 1999: Bestimmung organisch-chemischer Emissionen aus elektronischen Geräten als Anstoß für zukünftige Minderungsmaßnahmen. Abschlußbericht, Gesellschaft für Umweltschutz TÜV Nord mbH, Hamburg 1999

Winghofer, Der "grüne Fernseher": Auch Kunststoff bietet sich an – Das MID-Konzept, in: Elektronik, H. 15/1998, S. 58-63

Wolter, A. 2000: Technologie für die Leiterplatte der nächsten Generation, in: Surface Mount Technology (SMT), H. 4/2000, S. 38-41

Yoneda, Y. 2000: A new halogen-free flame-retardant dielectric with improved toughness for Build-up PWBs, in: H. Reichl/H. Griese (Ed.), Joint International Congress and Exhibition "Electronics goes green 2000+", Proceedings Vol. 1, Technical Lectures, Berlin/Offenbach 2000, S. 133-138

ZVEI 1999: Elektronische Bauelemente, Leiterplatten und Baugruppen in Deutschland weiterhin auf Wachstumskurs, in: Produktion von Leiterplatten und Systemen (PLUS), H. 12/1999, S. 1833-1836

ZVEI 2000: Anti-Blei-Task-Force gestartet. Fachtagung des Fachverbandes Bauelemente in der Elektronik im ZVEI und des VdL am 13. Januar 2000, in: Produktion von Leiterplatten und Systemen (PLUS), H. 2/2000, S. 251-255

Kapitel V: IT- und TV-Geräte - thermoplastische Außengehäuse

Gliederung

Vorbemerkung

1. Thermoplastische Kunststoffe für Außengehäuse bei IT- und TV-Geräten
- 1.1 Der Markt für thermoplastische Außengehäuse bei IT- und Fernsehgeräten: Produktions- und Absatzdaten
- 1.2 Kunststoffanteile und Gehäusekunststoffe bei IT-Geräten und Fernsehern

2. Brandschutzanforderungen bei IT- und Fernsehgeräten
- 2.1 IT-Geräte
- 2.2 Fernsehempfänger
- 2.3 Internationale Geltung von Brandschutznormen für IT- und TV-Geräte

3. Außengehäuse für IT- und Fernsehgeräte: Kunststoffe und Flammschutzmittel
- 3.1 Materialanforderungen und eingesetzte Kunststoffe
  - 3.1.1 Neuware
  - 3.1.2 Kunststoffe und Flammschutzmittel in Altware
- 3.2 Kunststoff-Eigenschaften und Flammschutzmittelausrüstung
  - 3.2.1 ABS
  - 3.2.2 PC/ABS
  - 3.2.3 Styrol/Butadien (SB) bzw. High Impact Polystyrol (HIPS)
  - 3.2.4 PPE/HIPS
- 3.3 Flammschutzmittel-Angebot für Gehäusewerkstoffe (Außengehäuse)
- 3.4 Gehäusekunststoffe nach Gerätetypen, Herkunftsregionen und Flammschutz
  - 3.4.1 Monitore/Rechner
  - 3.4.2 Drucker/Kopierer
  - 3.4.3 Fernsehempfänger
- 3.5 Zusammenfassung

4. IT- und Fernsehgeräte: Aktueller Stand der Brandschutzgewährleistung bei Gehäusen – Unternehmensauskünfte und Ergebnisse empirischer Erhebungen
- 4.1 Unternehmensauskünfte für 1997 und 1998
- 4.2 Prüfung von Computergehäusen auf Halogengehalt (LGA Bayern, 1998)
- 4.3 Untersuchungen auf Schadstoffgehalte in Außengehäusen von Monitoren, Notebooks, Druckern und Fernsehgeräten (Stiftung Warentest, 1997-2000)
  - 4.3.1 Monitore
  - 4.3.2 Notebooks
  - 4.3.3 Drucker
  - 4.3.4 Fernsehempfänger
  - 4.3.5 Zusammenfassung
- 4.4 Trend der Gehäuseausrüstung

5. Umweltzeichen und Gehäusewerkstoffe bei IT- und TV-Geräten
- 5.1 TCO
- 5.2 "Blauer Engel"

6. Konstruktive und werkstoffliche Alternativen
- 6.1 Konstruktive Lösung des Brandschutzproblems bei Fernsehgeräten
- 6.2 Konstruktive Lösungen bei PC-Monitoren
- 6.3 TV-Brandstatistiken als Argument gegen konstruktiven Brandschutz?

7. Werkstoffliches Recycling von Gehäusewerkstoffen für IT- und Fernsehgeräte
- 7.1 Experimentelle Untersuchungen zur Recyclingfähigkeit bromiert flammgeschützter Thermoplasten
  - 7.1.1 Bromiert flammgeschütztes ABS und PC/ABS (Bayer AG, 1993)
  - 7.1.2 Deca-flammgeschütztes HIPS (BSEF, 1999)
  - 7.1.3 HIPS mit Bis(pentabromphenyl)ethan (Saytex 8010)
  - 7.1.4 Bromiert flammgeschütztes HIPS und PC/ABS aus realem Elektronikschrott
  - 7.1.5 Zwischenfazit
- 7.2 Industrielles Recycling von Gehäusewerkstoffen (PC/ABS; ABS)
  - 7.2.1 PC/ABS Recyclat von Bayer
  - 7.2.2 Recycling von PC/ABS bei Fujitsu Siemens
  - 7.2.3 ABS-Recycling bei Grundig
  - 7.2.4 Fazit industrielles Recycling

8. Flammhemmend ausgerüstete Gehäusewerkstoffe für IT- und Fernsehgeräte: Mengenaspekt 1990/1999 und eingesetzte Flammschutzmittel
- 8.1 Bromierte Flammschutzmittel 1990/1999
  - 8.1.1 Relativer und absoluter Rückgang bromierter Gehäusewerkstoffe
  - 8.1.2 Gesamtbrom-Gehalt in ausgewählten Außengehäusen
- 8.2 Phosphororganische Flammschutzmittel

9. Emissionen aus IT- und TV-Geräten bei Normalbetrieb
- 9.1 Emissionen in die Gasphase bei Normalbetrieb
  - 9.1.1 Halogenierte Flammschutzmittel
  - 9.1.2 Phosphororganische Flammschutzmittel
- 9.2 Emissionen in die flüssige Phase

10. Flammschutz bei Außengehäusen von IT- und TV-Geräten - Bewertungsaspekte
- 10.1 Sachstand
- 10.2 Substitutionstrend
- 10.3 Substitute
- 10.4 Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen
- 10.5 Substitutionshemmnisse
- 10.6 Fazit

11. Quellen und Nachweise

Vorbemerkung

Bei Elektro- und Elektronikgeräten werden großflächige (Außen-)Gehäuse und kleinflächige (Innen-)Gehäuse i.d.R. aus unterschiedlichen Thermoplasten und mit unterschiedlicher Flammschutzausrüstung gefertigt.

Kleinflächige Innen-Gehäuse, in denen Einzelkomponenten eingehaust werden, zählen zu den Komponenten und Kleinteilen, die in dieser Studie nicht untersucht werden. Hier spielen technische Thermoplasten wie PBT, PA, PPE/HIPS u.a. die Hauptrolle (vgl. Kap. III, Flammhemmend ausgerüstete Kunststoffe in E+E-Geräten).

Großflächige Gehäuse für Monitore, Rechner, Drucker oder Fernseh-Empfänger werden dagegen hauptsächlich aus Styrolpolymerisaten und Blends wie High Impact Polystyrol (HIPS) oder ABS bzw. PC/ABS gefertigt. Es geht damit um Gehäusewerkstoffe für E+E-Geräte, die in der in Kap. III ausgewerteten APME-Übersicht (APME 2000) unter "brown products" (Unterhaltungselektronik), "Data processing" (Monitore, Rechner) und "Office equipment" (Kopierer, Drucker) erfasst werden. Die in der APME-Statistik ebenfalls aufgeführten "Electrical equipment materials" (Komponenten), Haushalts- und Telekommunikationsgeräte werden hier i.d.R. nicht berücksichtigt.

Der Markt für Gehäusewerkstoffe und Außengehäuse ist stark internationalisiert und der Importanteil bei Monitoren, Rechnern, Druckern oder Fernsehern ist hoch.

Dem internationalisierten Markt für Gehäusewerkstoffe und Geräte stehen z.T. unterschiedliche Anforderungen und Gepflogenheiten hinsichtlich des Brandschutzes bei E+E-Geräten auf den verschiedenen regionalen Teilmärkten (USA, Europa, Asien) gegenüber. Hieraus ergeben sich unterschiedliche Interessen sowie industrie- und handelspolitische Konflikte, die für die Flammschutzausrüstung relevant sind.

In diesem Kapitel werden im wesentlichen behandelt:

- Markt für Außengehäuse bei ausgewählten IT- und TV-Geräten (Mengenaspekte) und eingesetzte Kunststoffe (Abschn. 1);
- Brandschutzanforderungen (Abschn. 2);
- Eingesetzte Kunststoffe und deren flammhemmende Ausrüstung (Abschn. 3);
- Aktueller Stand der Brandschutzgewährleistung bei ausgewählten IT- und TV-Geräten anhand empirischer Untersuchungen (Abschn. 4);
- Auswirkung von Labelling (Abschn. 5);
- Verzicht auf Flammschutzmittel in Außengehäusen durch konstruktive Alternativen (Abschn. 6);
- Werkstoffliches Recycling bei Gehäusewerkstoffen und Flammschutzmittel (Abschn. 7);
- Mengenabschätzung für Flammschutzmittel in Außengehäusen 1990/1999 (Abschn. 8)
- Flammschutzmittelbedingte Emissionen aus IT- und TV-Geräten (Abschn. 9).

1. Thermoplastische Kunststoffe für Außengehäuse bei IT- und TV-Geräten

Bei Elektro- und Elektronikgeräten sind die Außengehäuse wegen der geräteinternen Spannungsquellen, die potentielle Brandquellen darstellen, ein bedeutender Markt für flammgeschützte Kunststoffe. Auf sie entfällt der größte Teil der bei E+E-Geräten verwendeten Thermoplasten (vgl. Kap. III, Tab. III/9).

1.1 Der Markt für thermoplastische Außengehäuse bei IT- und Fernsehgeräten: Produktions- und Absatzdaten

Wie aus Tab. V/1 ersichtlich, wurden 1999 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, die mehr oder weniger flammschutzrelevant sind. Dazu kommen größere Stückzahlen von Zubehör wie Tastaturen (18,5 Mio Stück), die in der Vergangenheit ebenfalls im Außengehäuse flammhemmend ausgerüstet wurden.

Tab. V/1: IT-Geräte und Fernseher: Produktion, Außenhandel und Absatz, Bundesrepublik Deutschland 1999, Mio Stück

Geräte-Typ	Produktion	Import	Export	Absatz
Personalcomputer (PC-Rechner und -Monitore)	6,3	4,0	2,8	7,5
PC-Tastaturen	4,0	20,0	5,5	18,5
Drucker und Plotter	0,1	12,4	3,8	8,2
Scanner				1,9[1]
Kopierer				0,3[1]
Fax-Geräte	0,1[2]	1,4	0,1	1,3[1]
Fernseher	1,5[2]	5,4	1,2	5,7[2]
Gesamt	12,0	43,2	13,4	43,4

Quellen: ZVEI 2000, Zentralabtlg. Konjunktur und Statistik (Basis: Stat. BA);[1] GfK 2000 (nur Direkthandel); [2] geschätzt.

Tab.V/1 beruht auf verschiedenen Quellen.[1] Produktions- und Außenhandelsdaten werden nur für einen Teil der Geräte ausgewiesen. Bei den IT-Geräten ist der Importanteil hoch und auch die lt. Statistik inländisch oder in Europa produzierten Geräte werden nur unter Verwendung eines mehr oder weniger großen Anteils an importierten Vorprodukten zusammengebaut (Assemblierung). "Produktion" bedeutet also nicht, dass die entsprechenden Geräte einschließlich ihrer Bauteile komplett im Inland hergestellt wurden.

[1] Für die in diesem Kapitel in erster Linie behandelten Gehäuse für PC-Monitore, Drucker und Fernsehgeräte werden, soweit verfügbar, die Angaben des Statistischen Bundesamtes (Stat. BA) verwendet, die auch der ZVEI zugrundlegt. Die Absatzdaten wurden auf dieser Basis errechnet. Daneben werden Angaben des GfK Marketing Service und der GfU (Gesellschaft für Unterhaltungs- und Kommunikationselektronik) herangezogen. Die von EITO (European Information Technology Observatory) zusammengestellten Daten auf Basis von Unternehmensmeldungen liegen bei PCs (6,3 Mio) und Druckern (5,7 Mio) unter den hier genannten Absatzzahlen, bei Kopierern (0,4 Mio) darüber, was mit unterschiedlicher Geräteabgrenzung und anderer Erfassung zusammenhängen dürfte. Die Größenordnung ist jedoch dieselbe. Die EITO-Daten haben den Vorzug, Länder- und Zeitreihenvergleiche auf europäischer Ebene zu ermöglichen (vgl. EITO 1999, Tab. 43).

Unter *Personalcomputern* werden sowohl PC-Rechner wie PC-Monitore erfasst[2]. Die Produktion von Computern hat in der Bundesrepublik zwischen 1995 (2,6 Mio Stück) und 1999 (6,3 Mio Stück) deutlich zugenommen. Dieser Anstieg beruht wesentlich auf hohen Importen von vorgefertigten Teilen und Komponenten, die in der Bundesrepublik zusammengebaut werden. Die inländische Produktion enthält daher einen hohen Anteil von im Ausland gefertigten Kunststoffteilen und -Komponenten, deren Flammschutzausrüstung den Endproduktherstellern meist im Detail nicht bekannt ist. (Das bedeutet u.a., dass der in der Bundesrepublik erklärte freiwillige Verzicht auf PBDE-Einsatz bei Kunststoffen[3] sich nicht unbedingt auf die Flammschutzausrüstung von Zukaufteilen auswirken muss.)

Tastaturen werden zu einem sehr hohen Anteil importiert; der Export übersteigt die Inlandsproduktion.

Drucker werden fast komplett importiert, wobei die hohen Exporte im wesentlichen aus Importware bestritten werden (Drehscheibengeschäfte). Der Inlandsabsatz liegt mit 8,2 Mio Stück in der gleichen Größenordnung wie der von PC-Rechnern und -Monitoren. Die Zahlen schließen Plotter ein.)

Demgegenüber sind die Stückzahlen bei *Scannern*, *Kopierern* und *Fax-Geräten* deutlich kleiner. Hier sind die Produktions- und Außenhandelsdaten z.T. nicht verfügbar. *Faxgeräte* werden fast komplett importiert.

Auch bei den *Fernsehern* übersteigt der Import die Inlandsproduktion bei weitem; der Export liegt bei 80 Prozent der Inlandsproduktion, speist sich aber z.T. auch aus Importen. Die Produktions- und Absatzdaten mussten z.T. geschätzt werden.[4] Insgesamt ist die inländische Geräteproduktion rückläufig, der Anteil an Importware nimmt zu. Das Verhältnis von Inlandsproduktion zu Inlandsabsatz lag 1999 bei großen Geräten (Bildschirmdiagonale > 52 cm) bei 1:3, bei Kleingeräten (Bildschirmdiagonale < 52 cm) bei 1:5. Wegen der unterschiedlichen Handhabung des Brandschutzes bei Fernsehern in Europa, Nordamerika und Asien (vgl. Abschn. 2.2/2.3; 3.4.3) verdienen dies Relationen Interesse.

Genauere Angaben über den Anteil der Importware am Absatz bzw. Geräte-Bestand in der Bundesrepublik sind auf Grundlage der Außenhandelsstatistik wegen der Drehscheibengeschäfte – Importware, die wieder exportiert wird – nicht möglich. Grundsätzlich ist aber davon auszugehen, dass er mit der Importhöhe korreliert.

Geht man von den Stückzahlen aus, so ist der Inlandsabsatz (43 Mio Stück) dreieinhalb mal so hoch wie die Inlandsproduktion (12 Mio Stück). Dies kann als grobes

---

[2] Die GfK schätzt für 1999 7,4 Mio im Direkthandel verkaufte PCs (Rechner mit oder ohne Monitor) und 6,6 Mio einzelnen verkaufte Monitore. Wir nehmen hier an, dass gleichviel PC-Monitore wie PC-Rechner pro Jahr abgesetzt werden. GfK 2000.

[3] VKE 1986

[4] Bei Fernsehern werden vom Stat. BA wegen zu geringer Betriebszahlen die Produktionsdaten für kleinere Geräte (Bildschirmdiagonale < 52 cm) nicht ausgewiesen. Die inländische Produktion von Großgeräten hat sich zwischen 1995 und 1999 halbiert (von 2,0 auf 1,0 Mio Stück). 1999 wurden von diesem Gerätetyp 2,9 Mio Stück importiert und 0,8 Mio exportiert; der Absatz lag bei 3,1 Mio. Wir schätzen die Inlandsproduktion von Kleingeräten auf 0,5 Mio Stück. Der Import lag bei 2,5, der Export bei 0,4 Mio Stück (Stat. BA), so dass sich ein geschätzter Absatz von ca. 2,6 Mio Kleingeräten und damit ein Gesamtabsatz von 5,7 Mio Geräten ergibt. Dies entspricht beim Absatz auch den Schätzdaten der gfu. (gfu 2000 ; Farbfernseher).

Maß für den Importüberschuß genommen werden. Die umweltpolitisch relevante Größe des Elektronikschrotts ergibt sich aus dem Inlandsabsatz und kann nicht aus der Inlandsproduktion abgeleitet werden. Dies gilt auch für Abschätzung z.B. der im Elektronikschrott anfallenden Brom- und Antimon- sowie sonstigen Flammschutzmittelmengen (vgl. auch Kap. IV, Abschn. 7.5.2).

1.2 Kunststoffanteile und Gehäusekunststoffe bei IT-Geräten und Fernsehern

Die Menge an Kunststoff, die für Außengehäuse bei IT-Geräten und Fernsehern eingesetzt wird und die mit dem Elektronikschrott wieder zur Verwertung und Entsorgung anfällt, ist nicht bekannt und kann nur anhand einiger Kennziffern geschätzt werden.

Tab. V/2 nennt hierfür als Berechnungsgrundlage Durchschnittsgewichte sowie geschätzte Gewichtsanteile von Kunststoffen und von Gehäusekunststoffen für IT-Geräte und Fernseher. Grundlage sind Herstellerangaben und Literaturdaten[5]. Ein durchschnittlicher Gewichtsanteil der Gehäusekunststoffe von 15 Prozent am Gerät scheint plausibel.

Tab. V/2: Gewichtsanteile von Kunststoffen und Gehäusekunststoffen bei IT-Geräten und Fernsehern

Geräte-Typ	Durchschnittsgewicht/ kg	Kunststoffgehalt insgesamt/%	Gehalt an Gehäusekunststoff/%
PC-Rechner	12-15	20-24	15
PC-Monitore	16	22	20
Drucker (desk top)	8[1]	17-20	15
Kopierer	35	20	15
Fernseher	25[2]	20	15[3]
Elektronikschrott insgesamt		20-24	15

Quellen: Schätzungen nach Canon 2000; Fujitsu-Siemens 2000; Grundig 2000; Hewlett Packard 2000; Maxdata 2000; Lit.Daten (vgl. FN 5). Im Gesamtkunststoffgehalt ist der Gehäusekunststoff enthalten.
[1] Tintenstrahldrucker 6-7 kg, Laserdrucker < 10 kg (Spanne 6-15 kg); [2] bei etwa gleichen Anteilen von Kleingeräten (< 15 kg) und Großgeräten (> 35 kg); [3] hälftig für Frontabdeckung/Boden und Rückwand.

[5] Hersteller: sh. Tab. V/2, Quellenangaben. Vgl. u.a. folgende Literatur-Angaben zum Kunststoffgehalt in Elektronikschrott:
- "Elektro- und Elektronik-Altgeräte": 20% (EU-Richtlinie Elektronikschrott v. 13.6.2000, S. 17; CEC 2000)
- "Elektronikschrott": 22% (Burgdorf/Orth, Kunststoffe 1997, S. 176)
- "Elektronikschrott": 20-24 % (Invest.Güter – Konsumelektronik) (Koeller/Fichtler 1996, S. 11)
- Personalcomputer: 27,6% (Stahel, Essen 1991, nach Jung 1995, S. 4)
- Personalcomputer: 22,4 % (ZVEI 1992, nach ebd.)
- Computermonitore: 27,0 % (Schlögel 1995, S. 128)
- Informationstechnologie: 29,7 % (Töpfer 1993, nach RWI 1998, S. 49)
- Fernsehgeräte: 10% (Töpfer 1993, nach ebd., S. 49)
- Fernsehgeräte: 7% (ohne Kabel und Leiterplatten) (Schlögel 1995, S. 127f.)
- Fernsehgeräte: 10% (Koeller/Fichtler 1996, S. 41)
- Gehäusewerkstoff Fernsehgeräte: 15-16 % (BMBF 1999, S. 228)

(Die älteren Angaben zu Fernsehgeräten betreffen Geräte, deren Gehäuse noch z.T. aus Holz gefertigt wurden. Sie liegen daher deutlich unter den aktuellen Schätzungen.)

Auf Grundlage der in Tab. V/2 zusammengestellten Basisdaten und der Absatzmengen aus Tab. V/1 läßt sich die Gesamtmenge an thermoplastischen Gehäusewerkstoffen für ausgewählte IT-Geräte und Fernseher abschätzen, die 1999 in der Bundesrepublik abgesetzt wurden (Tab. V/3).

1999 wurden demnach auf dem deutschen Markt PCs, Drucker, Kopierer und Fernseher mit zusammen knapp 70.000 Tonnen Gehäusewerkstoffen (Thermoplasten) verkauft. Bei diesen Geräten sind das rd. 80 Prozent des Gesamtkunststoffgehalts.[6]

Tab. V/3: Gehäusekunstoffe nach ausgewählten Gerätetypen und Jahresabsatz 1999

Geräte-Typ	Jahresabsatz/ Mio Stück	Jahresabsatz/ Tonnen	Gehäuseanteil/ Gew.%	Gehäuse-Kunststoff/Tonnen
PC-Monitore	7,5	120.000	20	24.000
PC-Rechner	7,5	97.500	15	14.600
Drucker	8,2[1]	59.200	15	8.900
Kopierer	0,3	10.500	15	1.600
Fernseher	5,7	143.000	15	21.500[2]
Gesamt	29,2	430.200		70.600

Quellen: Tab. V/1, V/2. [1] 70% Tintenstrahldrucker à 6 kg, 30 % Laserdrucker à 10 kg; [2]hälftig für Frontabdeckung/Boden und Rückwand

Nach Tab. V/3 entfallen auf PC-Monitore und Fernseher etwa gleiche Mengen an Gehäusekunststoffen. Angesichts der Tatsache, dass die Gehäuse von PC-Rechnern i.d.R. aus Blech gefertigt werden und nur die Frontabdeckung aus Kunststoff besteht, erscheint die hier ausgewiesene Menge im Verhältnis zu der für Monitore etwas groß. (Dies kann daran liegen, dass die Monitor-Zahl größer als von uns angenommen ist, worauf die GFK-Daten [vgl. FN 2] hindeuten. Wir lassen diese Diskrepanz hier ungeklärt.)

Auf Drucker und Kopierer entfällt zusammen etwa halb soviel Gehäusekunststoff wie auf Monitore bzw. Fernsehgehäuse.

Bei den Fernsehgeräten ist zu berücksichtigen, dass nur die Hälfte des ausgewiesenen Kunststoffs (rd. 11.000 Tonnen) auf die Rückwände entfällt, um die es bei der Diskussion um flammhemmende Ausrüstung in erster Linie geht, da die anderen Gehäuseteile traditionell meist nicht flammgeschützt werden (vgl. jedoch Abschn. 4.3.4, wo auch Halogenfunde in der Frontabdeckung von TV-Geräten berichtet werden).

[6] Eine 1996 von Canon für den VDMA bzw. BITKOM vorgenommene Berechnung zum Jahresabsatz von ADV-Geräten (nicht weiter untergliedert) und Kopierern (ebenfalls auf Basis von Produktions- und Außenhandelsangaben des Stat. BA.) ergab 34 Mio Geräte incl. Zubehörteile (wie PC-Tastaturen und PC-Mäusen) mit einem Gesamtgewicht von 240.000 Tonnen. Bei angenommenen 18 Gew.Prozent ergibt sich ein Gehäuseanteil von rd. 43.000 Tonnen. Unsere in Tab. V/1 für 1999 enthaltene Absatz-Schätzung für 2000 weist eine ähnliche Stückzahl aus (38 Mio Geräte, incl. Tastaturen, ohne Fernseher). Für IT-Geräte ohne Tastaturen, Scanner und Fax-Geräte errechnen sich daraus rd. 47.000 Tonnen Gehäusekunststoffe. Stellt man den Absatzzuwachs 1996 - 1999 (5% per anno) in Rechnung, zeigt sich, dass die Canon-Berechnung von einer niedrigeren Gesamttonnage ausgeht, was mit der unspezifizierten Zusammensetzung der Gruppe "ADV" zusammenhängen kann. Die Größenordnung ist aber vergleichbar. (Zu den Daten: Bitkom 2000)

2. Brandschutzanforderungen bei IT- und Fernsehgeräten

Die für den Brandschutz bei Geräten der Informationstechnologie (IT-Geräte) und für Fernsehgeräte relevanten Vorschriften sind auf europäischer bzw. deutscher Ebene

- für *Audio-, Video- und ähnliche elektronische Geräte* in der IEC 60065 (= EN 60065 bzw. VDE 0860) und
- für *Informationstechnik einschließlich elektrische Büromaschinen* in der IEC 950 (= EN 60950 bzw. VDE 0805)

spezifiziert (vgl. DIN VDE 0860 1991,1998; DIN VDE 0805 1990, 1997).

2.1 IT-Geräte

Die EN 60950 enthält Anforderungen, die die Gefahr der Entstehung und Ausbreitung von Bränden innerhalb und außerhalb der Geräte auf ein Mindestmaß beschränken sollen. Hierbei wird auch auf Gehäuse bzw. Gehäusewerkstoffe Bezug genommen[7]. Es geht bei diesen Brandschutzvorschriften darum, *innere* Brandquellen der Geräte zu beherrschen, um die Inbrandsetzung der Geräteumgebung (Zimmer, Gebäude) zu verhindern; *äußere* Brandquellen, die zur Inbrandsetzung des Geräts führen könnten, werden in den Vorschriften der Elektrotechnik nicht berücksichtigt. Dies steht auch in Einklang mit den grundsätzlichen Anforderungen der EU-Niederspannungsrichtlinie (72/23/EWG).

Die EN 60950 nennt *drei Wege*, auf denen dies erzielt werden kann:

- Vermeiden hoher Temperaturen, soweit dies möglich ist, oder Abschirmen oder Abstand (von mindestens 13 mm) zwischen entflammbaren Werkstoffen und Teilen mit hoher Temperatur;
- Verwenden von Werkstoffen mit geringer Entflammbarkeit für innere Teile, bzw. Verwenden von Gehäusen mit geringer Entflammbarkeit;
- Verwenden von Brandschutzgehäusen, um die Ausbreitung von Bränden aus einem Gerät zu begrenzen.

Die drei Möglichkeiten bestehen grundsätzlich a) im Einsatz flammgeschützter Werkstoffe; b) im Einsatz von Brandschutzgehäusen aus flammgeschütztem Kunststoff oder Metall, die potentielle Brandherde gegen die restlichen Geräteteile abschließen; oder c) in konstruktiven Maßnahmen, die Teile mit hoher Temperatur als potentielle Brandherde von entflammbaren Werkstoffen durch Barrieren ("Abschirmen") oder durch genügend großen Abstand wirkungsvoll separieren.

Dienen Außengehäuse gleichzeitig als Brandschutzgehäuse und nicht nur als Schutz gegen mechanische oder elektrische Gefahren, so müssen sie bei bewegbaren Einrichtungen mit einer Gesamtmasse < 18 kg mindestens aus einem Werkstoff der Klasse V1 (nach UL94) bestehen oder einer Prüfung (A2, Test des Brennverhaltens mit 20 mm Flamme) standhalten. Bei sonstigen Geräten (> 18 kg oder ortsfest) ist

[7] Es werden in der EN 60950 unterschieden: Brandschutzumhüllung (-gehäuse) als Teil des Gerätes, das das Austreten eines Brandes oder von Flammen verhindern soll; Umhüllung (Gehäuse) gegen mechanische Gefahren als Teil des Gerätes, das Verletzungen durch mechanische und andere physikalische Gefahren verhindern soll; Umhüllung (Gehäuse) gegen elektrische Gefahren als Teil des Gerätes, das das Berühren von Teilen mit gefährlicher Spannung oder mit gefährlichem Energieinhalt verhindern soll.

dagegen mindestens ein Werkstoff der Klasse 5V nach UL94[8] erforderlich oder das Bestehen einer strengeren Prüfung (A1, Test des Brennverhaltens mit 130 mm Flamme).

Werkstoffe für Gehäuse gegen mechanische oder elektrische Gefahren außerhalb von Brandschutzgehäusen (also z.B. Außengehäuse der Geräte) müssen aus Werkstoffen mindestens der Klasse HB[9] bestehen, wobei Gehäuse in einem Abstand unter 13 mm von Teilen mit Funken- oder Lichtbogenbildung (z.B. offene Kommutatoren und Schalterkontakte) außerdem eine vorgeschriebene Prüfung mit einem Zündlichtbogen bestehen müssen.

Als gängige Praxis ergibt sich aus dieser Vorschrift: Außengehäuse für IT-Geräte werden normalerweise zusätzlich zu den (internen) Brandschutzgehäusen verwendet und haben dann entsprechend EN 60950 als minimale Anforderung der Einstufung UL94-HB zu genügen.

2.2 Fernsehempfänger

Bei Fernsehgeräten schreibt die DIN VDE 0860 (die der europäischen Norm EN 60065 in ihrer Fassung vom August 1998 entspricht) eine Bauweise des Gerätes vor, die das Entstehen und das Ausbreiten eines Brandes soweit wie möglich verhindert und gewährleistet, dass das Gehäuse keine potentielle Ursache einer Brandgefahr für die Umgebung darstellt.

Dies wird erreicht durch
- Vermeiden potentieller Zündquellen;
- Verwenden von Werkstoffen mit geringer Entflammbarkeit für innere Teile in der Nähe von potentiellen Zündquellen und
- Verwenden von Brandschutzgehäusen, um die Brandausbreitung zu verhindern.

Dabei wird empfohlen, die Menge der die Umwelt belastenden flammwidrigen Werkstoffe so klein wie möglich zu halten, um die Umweltverschmutzung zu verkleinern.

Bei potentiellen Zündquellen mit Leerlaufspannung zwischen 50 und 4.000 V (Spitzenwert) Wechsel- oder Gleichspannung im Normalbetrieb – wie z.B. die Zeilenstufe oder die Bildröhre/Anodenspannung beim Fernseher – müssen Geräteteile, d.h. auch äußere Gerätegehäuse, die einen Abstand von weniger als 13 mm zu einer potentiellen Zündquelle haben[10], den Entflammbarkeits-Kategorien nach IEC 60707[11] (je nach Leerlaufspannung der potentiellen Zündquelle: FV3 oder FV2 oder FV 1) entsprechen, es sei denn, sie sind gegen potentielle Zündquellen durch eine Barriere aus Metall oder aus Kunststoff mit der Entflammbarkeitskategorie FV 0 nach IEC 60707 abgeschirmt.

---

[8] 5V ist der strengste Prüfwert in der UL94-Prüfnorm. Geprüft werden ein senkrechter Prüfstab und eine horizontale Platte, wobei Stab und Platte innerhalb 60 s nach fünfmaliger Beflammung jeweils über 5 sec mit einer größeren Flamme als beim V-Test nichttropfend selbst verlöschen müssen. Die 5V-Prüfung wird für Brandschutzgehäuse großer Büromaschinen angewandt.

[9] Die HB-Einstufung nach UL94 setzt voraus, dass der Prüfkörper horizontal nicht zu rasch abbrennt (Brenngeschwindigkeit < 76 mm/min, Dicke < 3mm; Brenngeschwindigkeit < 38 mm/min, Dicke > 3mm) oder nach Wegnahme der Zündflamme selbst verlöscht.

[10] Abstand abwärts und seitlich; Abstand aufwärts von potentieller Zündquelle: weniger als 50 mm.

[11] IEC 60707, 1981.

Potentielle Zündquellen mit höherer Leerlaufspannung (über 4 kV [Spitzenwert] Wechsel-oder Gleichspannung im Normalbetrieb) müssen von einem Brandschutzgehäuse der Entflammbarkeits-Kategorie FV1 oder besser nach IEC 60707 umgeben sein.[12] Sind diese Anforderungen erfüllt, gibt es keine Anforderungen für das äußere Gerätegehäuse.

Daraus ergibt sich: Wenn eine entsprechende Barriere bzw. ein genügend großer Abstand (mindestens 13 mm) das äußere Gehäuse von potentiellen Zündquellen abschirmt oder (bei Leerlaufspannung über 4 kV) ein inneres Brandschutzgehäuse die potentiellen Zündquellen einhüllt, ist flammhemmende Ausrüstung des Gehäusewerkstoffs nicht erforderlich.[13]

2.3 Internationale Geltung von Brandschutznormen für IT- und TV-Geräte

Die Märkte für Geräte der Informations- und Unterhaltungselektronik haben zunehmend globalen Charakter. Die Geltung der Normen auf verschiedenen Teilmärkten ist daher unter Absatz- und Handelsgesichtspunkten von großer Bedeutung. Dies gilt besonders für den europäischen und den nordamerikanischen Markt.

Während die EN 60950 auch auf dem US-amerikanischen Markt gültig ist, gibt es für Fernsehempfänger in den USA eine eigene Norm, die grundsätzlich V0-Material bei Außengehäusen verlangt (UL 1410, 1986).

Die Hersteller bromierter Flammschutzmittel fordern derzeit mit dem Argument, die europäische Brandschutznorm für TV-Geräte mit der Möglichkeit eines konstruktiven Brandschutzes und der Mindestforderung nach UL94-HB sei unter Brandschutzgesichtspunkten ungenügend, die Rückkehr zu früher üblichen V0-Materialien (vgl. De Poortere u.a. 2000). Dieses Argument wurde Mitte 2000 auch in der Auseinandersetzung um die Europäische Elektronikschrottverordnung (und das geplante PBDE-Verbot) vorgebracht und mit der Androhung von Handelsbeschränkungen verknüpft.[14] Externe Beobachter sehen hier einen Zusammenhang mit der Auseinandersetzung um die Verschiebungen auf dem Flammschutzmittelmarkt bei thermoplastischen Gehäusewerkstoffen (Widmer 2000; vgl. Abschn. 6.3).

---

[12] Dabei dürfen innere Brandschutzgehäuse keine Lüftungsöffnungen mit einer Breite > 1mm haben; Öffnungen für Anschlußdrähte müssen von den Drähten vollständig ausgefüllt sein.

[13] Die DIN VDE 0860 in der Fassung vom Mai 1989 sah vor: "Rückwände von Fernsehgehäusen sowie deren Gehäuseteile mit Lüftungsöffnungen ausschließlich zur Wärmeabführung müssen aus langsam brennendem Material bestehen" und enthielt hierfür eine Prüf-Vorschrift. DIN VDE 0860 in der Fassung vom August 1991 enthielt die Formulierung: "Rückwände von Fernsehempfängern sowie deren Gehäuseteile mit Lüftungsöffnungen ausschließlich zur Wärmeabführung müssen hinreichend beständig sein gegen Entflammbarkeit und Brandausbreitung. Diese Anforderung gilt als erfüllt bei Rückwänden und Gehäuseteilen aus Holz und holzhaltigem Werkstoff einer Dicke über 6 mm." Für andere Werkstoffe wurde eine Prüf-Vorschrift beigegeben (FV 1 nach IEC 60707, 1981, oder Nadelflamm-Prüfung).

[14] Im Wall Street Journal v. 15.6.2000 (Europa-Ausgabe) wird im Anschluß an eine Europa-Tournee der U.S.National Association of Fire Marshals mit der Möglichkeit von Handelsbeschränkungen für E+E-Geräte gedroht, falls die EU-Behörde durch die inzwischen verschobene Elektronikschrott-Verordnung "will make consumer products more flammable".

3. Außengehäuse für IT- und Fernsehgeräte: Kunststoffe und Flammschutzmittel

Bei Geräten der Informations- und Kommunikations- und Unterhaltungstechnik unterscheiden sich die großflächigen Außengehäuse und die kleinflächigeren Innengehäuse zur Umhüllung von Bauteilen nicht nur nach Lage und Funktion, sondern auch weitgehend hinsichtlich der eingesetzten Kunststoffe.

Bei *großflächigen Außengehäusen* haben sich Styrolcopolymere und -Blends (Polystyrol [PS] bzw. HIPS; ABS, PC/ABS) als Werkstoffe der Wahl durchgesetzt, da sie den an solche Gehäuseteile gestellten technischen und Kosten-Anforderungen am besten entsprechen (vgl. Klatt 1998; Kurzidim 2000). Der Verbrauchsmenge nach rangieren PS und ABS in der Elektro/Elektronikindustrie nach PVC und Polyethylen auf Platz drei und vier der Massenkunststoffe (vgl. Kap. III, Tab. III/2).

Bei den für Gehäuse eingesetzten thermoplastischen Kunststoffen und bei der i.d.R. additiven Brandschutzausrüstung haben sich in den letzten zehn Jahren wesentliche Verschiebungen und Substitutionsprozesse vollzogen. Dies zeigt ein Vergleich von Altware (ausgemusterte Geräte, die von Ende der 80er, Anfang der 90er Jahre stammen) mit Angaben zur heutigen Geräte-Generation (Neuware aus den Jahren 1997-2000).

3.1 Materialanforderungen und eingesetzte Kunststoffe

Die herstellerseitigen Anforderungen an Werkstoffe für Außengehäuse im Büromaschinen-, Informationstechnik- und Video/Audio-Bereich betreffen in erster Linie

- mechanische Eigenschaften (Festigkeit, Steifheit, Oberflächenhärte),
- thermische Eigenschaften (Wärmeformbeständigkeit),
- Brandschutzeigenschaften und
- verarbeitungstechnische Eigenschaften (Fließfähigkeit, Verarbeitungstemperaturen, Maßgenauigkeit) sowie die
- Farbbeständigkeit und
- Lichtstabilität des Kunststoffs.

Daneben gewinnen die Aspekte

- toxikologische Unbedenklichkeit,
- geringe Rauchgasdichte und -korrosivität,
- ökologische Verträglichkeit und
- Recyclingfähigkeit

seit den neunziger Jahren auch aus Herstellersicht an Bedeutung (vgl. Eckel u.a. 1993, S. 209 ff; Gausepohl/Gellert 1996, S. 478).

Gefordert werden hohe Steifigkeit und Zähigkeit des Materials wegen der Belastungen bei Montage, Transport und Gebrauch. Die Wärmebeständigkeit muß > 80 °C sein. Die Thermoplaste bei Geräten, die sowohl Tages- wie künstlichem Licht ausgesetzt sind, sollen lichtstabil und UV-beständig sein. Unter Verarbeitungsgesichtspunkten (Spritzguß) ist wegen oft langer Fließwege bei dünnen und großflächigen Gehäusenwänden gute Fließfähigkeit wichtig; außerdem soll der Kunststoff im Ver-

arbeitungswerkzeug keinen Belag bilden, der zeit- und kostenaufwendig entfernt werden muß.

Die genannten Eigenschaften werden durch die Additive, darunter Flammschutzadditive, mit beeinflußt und müssen bei deren Auswahl berücksichtigt werden.

3.1.1 Neuware

Als Standardkunststoffe für großflächige Außengehäuse für IT-Geräte und Fernseher, die diesen Anforderungen gerecht werden, 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).

Diese Kunststoffe finden in jeweils unterschiedlichem Maße bei Monitoren für Personalcomputer, bei Rechnern (Frontbereich; die Gehäuse werden i.d.R. aus Blech gefertigt), bei Druckern und Kopiergeräten sowie bei Fernsehern (Rückwände; Rahmen und Boden) Verwendung (vgl. Übers. V/1)

Übersicht V/1: Gehäusewerkstoffe für IT-Geräte und Fernseher (deutscher Markt)

Geräte-Typ	**Kunststoffe für Außengehäuse**
Monitore	ABS, PC/ABS, HIPS, PPE/HIPS
PC-Rechner (Frontbereich)	ABS, PC/ABS, PPE/HIPS
Drucker, Kopiergeräte	ABS, PC/ABS, HIPS
Fernsehempfänger	ABS, HIPS, PPE/HIPS

Quelle: Umfrage Kunststoffhersteller; Umfrage Gehäusehersteller

Welche Kunststoffe Verwendung finden, ist in hohem Maße kostenabhängig. Bei billigen Produkten aus Styrolpolymeren setzt man reines PS ein, das i.d.R. kautschukmodifiziert und daher hochschlagzäh ist (HIPS). Bei höherwertigen Produkten wird ggfs. ABS eingesetzt. PC/ABS ist teurer; gleiches gilt für PPE/HIPS, das mit PC/ABS konkurriert. Als Alternative zu ABS ist auch das höherpreisige PC/ASA einsetzbar.

3.1.2 Kunststoffe und Flammschutzmittel in Altware

Zu den eingesetzten Gehäusekunststoffen und Flammschutzmitteln in *Altware* vom Ende der 80er/Anfang der 90er Jahre geben Untersuchungen von Rieß für Außengehäuse von PC-Monitoren und Fernsehgeräten (Rückwände) detailliertere Auskunft. Untersuchungsziel war die Recyclingfähigkeit der flammschutz-mittelhaltigen Gehäusekunststoffe (Rieß 1999, 2000; Riess u.a. 1998 a, b).

In den Tabellen V/4 und V/5 wird der Anteil der Geräte nach Kunststoffen und Flammschutzmitteln angegeben. Untersucht wurden 108 Fernsehrückwände (Durch-

schnittsalter 12 Jahre) und 78 PC-Gehäuse (Durchschnittsalter 8 Jahre).[15] Die untersuchten Gehäuse stammten aus dem Elektronikschrott eines Recycling-Unternehmens und wurden zwischen 1996 und 1999 in mehreren Stichproben gesammelt. Bei den PCs befand sich darunter ein größerer Teil baujahr-identischer Geräte gleicher Marke, die vom Anwender komplett als Satz ausgemustert worden waren. Insofern wird nicht davon ausgegangen, dass es sich um eine völlig repräsentative Auswahl handelt. Unabhängig davon gibt die Zusammenstellung einen Einblick in die Kunststoffzusammensetzung und in das Muster der seinerzeit verwendeten Flammschutzmittel.

Tab. V/4: Kunststoffe und Flammschutz bei 78 PC-Gehäusen (Altware)

Kunststoff	Flammschutzmittel	Anteil des Kunststoffs an Gehäusen insgesamt/Prozent
HIPS	TBBA-Derivate	6,4
HIPS	DecaBDO	2,6
HIPS	ohne	9,0
HIPS insgesamt		18,0
ABS	OctaBDO	10,3
ABS	1,2Bis(Dibromphenoxy)ethan	5,1
ABS	TBBA	12,8
ABS	TBBA-Derivate	6,4
ABS	ohne	9,0
ABS insgesamt		43,6
Polystyrol	ohne	2,6
PVC	ohne	1,3
PPO/HIPS	"inhärenter Flammschutz"[1]	34,6
Gesamt 78 Gehäuse		100

Quelle: Rieß 1999; eig. Ber. ; [1] ohne bromierte Flammschutzmittel, auf P-Organika nicht untersucht (Rieß 2000)

Die PC-Gehäuse bestanden hauptsächlich aus ABS (44 Prozent), PPO/HIPS (35 Prozent) und HIPS (18 Prozent). Bromiert flammgeschützt waren dieser Untersuchung zufolge nicht ganz die Hälfte der Gehäuse (44 Prozent), wobei auf PBDO 13 Prozent und auf andere bromierte Flammschutzmittel 31 Prozent entfielen.

Die Fernseh-Rückwände waren zu 69 Prozent aus HIPS und zu 7 Prozent aus PPO/HIPS gefertigt. ABS hatte einen Anteil von einem knappen Viertel (24 Prozent). Rund die Hälfte der Geräte (48 Prozent) enthielten bromierten Flammschutz in der Rückwand, wobei es sich fast ausschließlich um PBDO/PBB handelte.

44 Prozent der Fernsehrückwände und 22 Prozent der PC-Gehäuse enthielten nach o.A. überhaupt keinen Flammschutz.[16]

[15] Die Lebensdauer von TV-Geräten bzw. Personalcomputern (Ersteigentümergebrauch) wird mit ca. 8 bzw. 6 Jahren angenommen, wobei die rücklaufenden Geräte in der Regel älter sind, da sie z.T. zweitgenutzt oder als "Kellerbestand" zwischengelagert werden (vgl. Landry/Reed o.J.; Kehr 1998/99).

[16] Die Gehäuse aus PPO/HIPS ("inhärenter Flammschutz") wurden auf Phosphororganika nicht untersucht (Rieß 2000), wobei ein solcher Flammschutz in den Altgeräten unwahrscheinlich ist. Insofern ist die Zahl der Geräte ohne Flammschutz im Untersuchungssample ev. noch höher (TV-Geräte: 52%; PC-Gehäuse: 56%).

Tab. V/5: Kunststoffe und Flammschutz bei 108 TV-Gehäuse-Rückwänden (Altware)		
Kunststoff	**Flammschutzmittel**	**Anteil des Kunststoffs an Gehäusen insgesamt /Prozent**
HIPS	OctaBP	9,2
HIPS	DecaBP	0,9
HIPS	DecaBDO	17,6
HIPS	Dibrommethyl-dibromcyclohexan	0,9
HIPS	ohne	39,8
HIPS insgesamt		68,5
ABS	DecaBP	0,9
ABS	OctaBDO	16,7
ABS	1,2Bis(Dibromphenoxy)ethan	1,9
ABS	ohne	4,6
ABS insgesamt		24,0
PPO/HIPS	"inhärenter Flammschutz"[1]	7,4
Gesamt 108 Gehäuse		100

Quelle: Rieß 1999; eig. Ber.; [1]ohne bromierten Flammschutzmittel, auf P-Organika nicht untersucht (Rieß 2000)

Zumindest für Fernsehgeräte gibt es vergleichbare Daten für Anfang der 90er Jahre aus den Untersuchungen der Stiftung Warentest. Danach enthielten 60-65 Prozent der 1993 und 1994 getesteten Neugeräte halogenierten (bromierten) Flammschutz im Außengehäuse (vgl. DePoortere u.a. o.J.).

3.2 Kunststoff-Eigenschaften und Flammschutzmittelausrüstung

Bei den Styrolpolymeren und -Blends ist generell zu berücksichtigen, dass Polystyrol als Ausgangsmaterial einen niedrigen LOI-Wert[17] von 17 hat und mit stark rußender Flamme auch nach Entfernen der Zündquelle weiterbrennt. Es zersetzt sich oberhalb 300°C (vgl. Höhnl 1996). Diese Eigenschaft überträgt sich z.T. auf Blends.

Nachstehend werden die einzelnen Kunststoffe hinsichtlich ihrer Brennbarkeitseigenschaften charakterisiert und die kunststoffspezifischen Flammschutzmittelangebote sowie einige flammhemmend ausgerüstete Kunststoffe[18] vorgestellt. Dabei wird auch auf ältere FSM-Formulierungen Bezug genommen, die für Elektronikschrott relevant sind.

3.2.1 ABS

Eigenschaften/Brennverhalten: ABS-Kunststoffe (Troitzsch 1999; Klatt 1998) 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

[17] Der LOI-Wert (Sauerstoffindex) gibt den minimalen Sauerstoff-Gehalt einer Stickstoff/Sauerstoff-Atmosphäre an, bei dem ein senkrecht stehender Kunststoffstab drei Minuten lang oder über eine Strecke von 50 mm brennt.

[18] Wir beschränken uns auf Produkte von Bayer, BASF, Dow und GE Plastics. Auf diese Unternehmen entfallen nach unserer Schätzung rd. 90 Prozent des deutschen Marktes. Produkte nachgeordneter Compoundeure, die wegen der Flammschutzausrüstung interessant wären, werden hier nicht berücksichtigt. Angaben nach: BASF AG 1998, 1999; Bayer AG 1998, 1999; Dow Deutschland 1995, 2000; GE Plastics 1998.

Gasphase zersetzen, liefern sie im Brandfall große Mengen Ruß und dichtes Rauchgas.

Flammschutz: Für ABS gibt es derzeit noch keinen halogenfreien Flammschutz (vgl. Übersicht V/2, Flammschutzmittel für Gehäusewerkstoffe). Es werden bei flammgeschützten Typen bevorzugt TBBA oder Octabromdiphenylether mit Antimontrioxid als additivem Brandschutz eingesetzt. Deca hat hier gegenüber Octa den Nachteil, erst relativ spät aufzuschmelzen. Anfang der 90er Jahre sollen 95 Prozent des europäischen Octa-Verbrauchs auf ABS entfallen sein (DEPA 1999). Der PBDE-Einsatz dürfte in jüngster Zeit zugunsten weniger dioxin/furanträchtiger Bromverbindungen zurückgegangen sein. Sofern ABS in Produkten verarbeitet ist, die den "Blauen Engel" als Umweltlabel tragen, ist es flammschutzmittelfrei, da bromierter Flammschutz ausgeschlossen und nichthalogenierter Flammschutz für ABS nicht verfügbar ist.

Flammschutz-Rezepturen für ABS

Ältere Rezepturen für halogeniert flammgeschütztes ABS nennen folgende Füllmengen:
- Octabromdiphenylether 18-22 Prozent, Antimontrioxid: 4-8%;
- TBBA (additiv) 18-22 %, Antimontrioxid 4-8 %;
- Bis(tribromphenoxy)ethan 20-24 %, Antimontrioxid 4-8 %.

(Troitzsch 1989)

Aktuelle Rezepturen für ABS UL94-VO erfordern 12% Brom im Polymer; das ergibt folgende Füllmengen:
- Bromiertes Indan (73% Brom-Gehalt) 15,8% + 0,5-2% ATO;
- Octabromdiphenylether (78% Brom-Gehalt) 15,4 % + 0,5-2% ATO;
- TBBA (58% Brom-Gehalt) 19% + 0,5-2% ATO

(DSBG, Wilmer 2000)

Füllmenge eines Organophosphinats plus stickstoffhaltige Komponente für ABS UL94-VO: 25 %; für V2: 10% (Exolit OP 1100 [Testprodukt] von Clariant; vgl. Wanzke/Hörold 1998)

ABS in V0-Einstellung für Spritzguß als Gehäuse-Werkstoff für Monitore, Drucker, Rechner und sonstige Geräte im Elektro- und Unterhaltungselektroniksektor (auch für Haushaltsgeräte) wird z.B. von der Bayer AG (Novodur-Typen L3FR; KU 2-5296), von Dow (ABS Magnum, 3661IR) oder GE-Plastics (Cycolac-FR-Typen) angeboten. Das Dow-Produkt enthält z.B. Bis-(tribromphenoxy)ethan, Antimontrioxid und chloriertes Polyethylen als FSM-Komponenten (DOW 2000); GE Plastics verweist darauf, dass flammgeschütztes Cycolac PBB- und PBDE-frei ist. Dies entspricht der GE-Strategie, in Europa auf PBDE und PBB generell zu verzichten (de Bie 1999).

Die BASF AG hat nach eigenem Bekunden flammgeschütztes ABS aus dem Programm genommen, weil hier derzeit kein halogenfreier Flammschutz verfügbar ist. Als Alternative für ABS bei Außengehäusen wird PC/ASA, ein Blend aus Polycarbonat und Acrylnitril-Styrol-Acrylester, angeboten. Wie ABS und PC/ABS wird PC/ASA in die HB-Klasse nach UL94 eingestuft. Im Gegensatz zu ABS kann es jedoch halogenfrei flammgeschützt werden. Ein entsprechendes, halogenfrei ausgerüstetes Handelsprodukt mit UL94-V0-Einstufung ist z.B. Luran SKR2867CWU der BASF AG (Klatt 1998; Dominghaus 1998, 438 ff.).

3.2.2 PC/ABS

Eigenschaften/Brennverhalten: Beim Polymerblend PC/ABS (vgl. Domininghaus 1998, S. 748f.; Eckel u.a. 1993) werden gegenüber ABS durch Abmischung mit Polycarbonat Formbeständigkeit und Schlagzähigkeit erhöht. Weitere Vorteile sind geringere Dichte und Fehlen der Werkzeugbelagbildung, wie sie bei ABS beobachtet wird. PC allein brennt rußend und verlischt nach Entfernen der Zündquelle. PC/ABS ohne Flammschutz entspricht UL94-HB. Der Kunststoff brennt mit rußender Flamme, wobei die Schmelze abtropft. Glasfaserverstärkung führt bei PC/ABS zu einem intensiveren Abbrand wegen des Dochteffekts; das Abtropfen wird vermindert.

Als Antitropfmittel wird bei unverstärktem PC/ABS Polytetrafluorethylen (PTFE) in feindispergierter Form zugesetzt.[19]

Flammschutz: Flammschutzsysteme für PC/ABS gibt es auf halogenierter und auf halogenfreier Grundlage (vgl. Übersicht V/2):

Halogenierter Flammschutz:
- Bromiertes Polycarbonat (Copolymer aus Bisphenol A und Tetrabrombisphenol A) in Verbindung mit organischen Phosphor- bzw. Phosphonsäureestern;
- additives TBBA oder Hexabrombenzol in Verbindung mit Antimontrioxid. Dieses Flammschutzmittelsystem wurde schon Anfang der 90er Jahre selten, heute nicht mehr eingesetzt. Als Begründung werden technische (Polycarbonat-Abbau durch Antimontrioxid bei höheren Verarbeitungstemperaturen) und ökologische Gesichtspunkte angeführt (Eckel u.a. 1993, S. 169; Kemmlein 2000, S. 25).

Halogenfreier Flammschutz:
- Organische Triaryl- und Bisphosphate wie Diphenyl-Kresyl-Phosphat (DPK), Triphenyl-Phosphat (TPP), Resorcinol-Bis-Diphenylphosphat (RDP) und BADP (Bisphenol-A-Diphenyl-Phosphat). Die Dosierung liegt bei annähernd 10 Gew. Prozent.

Der Vorteil halogenfrei flammgeschützten PC/ABS für die Büromaschinenindustrie wird vor allem in der Vermeidung der von Halogenen im Brandfall ausgehenden Folgeschäden (Korrosion) gesehen (vgl. Domininghaus 1998, S. 720).

Flammhemmend ausgerüstetes PC/ABS in V0-Einstellung (und anderen UL94-Einstellungen) wird von GE Plastics im Rahmen der Cycoloy-Reihe sowie von der Bayer AG (Bayblend FR-Typen) angeboten. Bayer und GE-Plastics haben Patente auf PC/ABS mit RDP-Flammschutz. Bisphenol-A-Diphenylphosphat (BADP) befindet sich als Alternative zu RDP im Einführungsstadium.

Das bei den Bayblend FR-Typen eingesetzte Flammschutzsystem bezeichnet die Bayer AG als "Phosphat/PTFE-Technologie" (Bayer AG 1997). Es besteht aus einer

[19] Die Blaue-Engel-Vergaberichtlinien enthalten bei verlangter Halogenfreiheit der Polymere eine Ausnahmebestimmung, die einen Gehalt an fluororganischen Additiven (z.B. Anti-Dripping-Reagenzien) zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe von max. 0,5 Gew. Prozent erlaubt. PTFE ist hochstabil, selbstverlöschend und hat einen LOI von 95 (Domininghaus 1999, S. 526 ff.). Es setzt im Brandfall bei Temperaturen oberhalb 400° C hochgiftige Zersetzungsprodukte wie Fluorphosgen oder Perfluorisobuten frei (Wießner 1980).

Kombination von TPP (Triphenyl Phosphat) und PTFE oder bei Typen mit vermindertem "Juicing-Effekt"[20] aus dem im Vergleich zu TPP weniger flüchtigen RDP/PTFE. (Zu Emissionsproblemen von TPP u.a. Phosphororganika vgl. Abschn. V, 9)

Mit dem "Blauen Engel" gelabelte Geräte (Drucker, PC) mit Gehäusen aus flammgeschütztem PC/ABS enthalten entsprechende Triaryl- und Bisphosphate als Flammschutzmittel.

Flammschutz-Rezepturen für PC/ABS

PC/ABS benötigt nach Angaben der Bayer AG bei gängigen Blends (PC/ABS-Verhältnis 4 bis 5) für UL94-V0 einen Phosphor-Gehalt von 0,8-1,2 %. Das erfordert 8-12% TPP (TPP hat einen P-Gehalt von 9,5%) oder ca 10 % RDP (RDP hat einen P-Gehalt von 10,8%). BADP hat einen P-Gehalt von 8,9%, so dass der Füllgrad bei 10-14% liegen sollte.
Vgl. Jabs 2000

3.2.3 Styrol-Butadien (SB) bzw. High Impact Polystyrol (HIPS)

Eigenschaften/Brennverhalten: Kautschukmodifiziertes Polystyrol (vgl. Gausepohl/Gellert 1996, S. 286ff., 478 ff.; Dominghaus 1998, S. 350 ff.) ist im Gegensatz zum spröden Polystyrol hochschlagzäh und daher für Gehäuse gerade unter dem Gesichtspunkt der mechanischen Beanspruchung besser geeignet. Für schlagfestes Polystyrol 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.

Flammschutz-Rezepturen für HIPS

Ältere Flammschutzformulierungen für HIPS nennen folgende Dosierungen:
- Decabromdiphenylether 10-12 Prozent, Antimontrioxid 3-4 Prozent (LOI 26-27; V0)
- Dibrommethyldibromcyclohexan 5-7 Prozent (V0);
- TBBA 12-15 Prozent, Antimontrioxid 3-4%(V0)

(Troitzsch 1989)

Aktuelle Empfehlungen: Albemarle empfiehlt für HIPS UL94-V0
- 1,2 Bis(pentabromphenyl)ethan 12% + 4 % Antimontrioxid
- TBBA 17%

(De Schriever 1998)

Flammschutz: Wegen des niedrigen LOI von Polystyrol ist ein effektiver Flammschutz bei HIPS schwierig; HIPS war daher eine Domäne bromierter Flammschutz-

[20] Unter "Juicing-Effekt" wird die Belagbildung im Spritzguß-Werkzeug verstanden. Sie kommt dadurch zustande, dass das Phosphat bereits bei der Verarbeitungstemperatur im Werkzeug ausgast. Es eilt als Teil einer Gaswolke der Schmelze voraus und kondensiert auf der Werkzeugoberfläche als ölige Flüssigkeit aus. Die nachströmende Schmelze nimmt dieses Kondensat nicht überall auf, so dass es punktuell im erkaltenden Werkzeug als fester Belag auskristallisieren kann. Die geringere Flüchtigkeit von RDP schließt diesen "Juicing-Effekts" bei den entsprechenden PC/ABS-Typen weitgehend aus.

mittel, speziell von PBDE. In der Vergangenheit war HIPS mit einem geschätzten globalen Verbrauchsanteil von 30 Prozent einer der Hauptanwendungsbereiche von Decabromdiphenylethern (Angaben für Anfang der 90er Jahre; DEPA 1999). In den von Rieß untersuchten Fernseh-Altgeräten mit Gehäusen aus HIPS waren Octabrombiphenyl bzw. Decabromdiphenylether als Flammschutzadditive enthalten (Rieß 1999).

Das Flammschutzmittelangebot besteht nach wie vor hauptsächlich aus bromierten Verbindungen (vgl. Übersicht V/2). 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. Jedoch ist bei HIPS auch flammwidrige Einstellung ohne Halogenverbindungen auf der Basis von Phosphororganika (Triarylphosphate: TPP, RDP, butyliertes Triaryl Phosphat) möglich.

Halogenfrei ausgerüstetes schlagzähes Polystyrol von BASF (Styroblend FR, Einstufung UL94-HB) und Dow (Styron 6345, mit Triphenylphosphat) basiert auf solchem phosphororganischen Flammschutz.

HIPS hat sich besonders bei Gehäusen für Fernsehempfänger (Rückwände) durchgesetzt. Es ist kostengünstig und im Spritzguß gut zu verarbeiten (hohe Fließfertigkeit). Die Nachteile von flammgeschütztem HIPS – es hat gegenüber flammschutzmittelfreiem HIPS eine etwas geringere Zähigkeit und Thermostabilität; auch die Vergilbungsbeständigkeit ist reduziert – fallen demgegenüber wenig ins Gewicht.

3.2.4 PPE/HIPS

Eigenschaften/Brennverhalten: Reines PPE (Polyphenylenether; vgl. Bussink u.a. 1993; Dominghaus 1998, S. 831 ff.) hat den hohen LOI-Wert von 29. Es gilt in den meisten Brennbarkeitstests als selbstverlöschend. Dazu weist es eine ausgeprägte Cabonisierungstendenz auf. Dieses günstige Brandverhalten von PPE überträgt sich auch auf Blends mit HIPS, die Hauptverwendungsform von PPE. Zugleich verbessert das PPE die Wärmeformbeständigkeit und die mechanische Festigkeit (Steifigkeit, Schagfestigkeit). Da der LOI-Wert von Polystyrol jedoch niedrig ist (17-18), liegt er auch beim PPE/HIPS-Blend niedriger als beim reinen PPE. Ein PPE/HIPS-Blend mit 35 Prozent Anteil PPE hat z.B. einen LOI von 24 (Klatt 1998). Brennendes PPE/HIPS rußt.

Flammschutz: Flammgeschützte PPE/HIPS wurde in der Vergangenheit halogeniert (Bromaromaten mit höherer thermischer Stabilität) oder mit alkyl-substituierten Triarylphosphaten ausgerüstet. Mit Triarylphosphat-Gehalten bis zu 2,5 Prozent lassen sich je nach PPE-Anteil am Blend HB bis 5V-Einstufungen nach UL94 erzielen (vgl. Bussink u.a. 1993, S. 83). Gegenwärtig werden für PPE/HIPS auch von Bromherstellern faktisch nur Triaryl- und Bisphosphate als Flammhemmer angeboten (TPP, RDP, BADP; vgl. Übersicht V/2).

Die Noryl-Typen von GE Plastics und die Luranyl-Typen der BASF AG sind bei V0 bzw. V1-Einstellung phosphororganisch ausgerüstet. Bei dem Trend zu immer dünnwandigeren Gehäuseteilen (< 1,6 mm) werden zusätzliche Anteile von "anorganischen Synergisten" mitverwendet (Jabs 2000).

3.3 Flammschutzmittel-Angebot für Gehäusewerkstoffe (Außengehäuse)

Tab. V/5 gibt Hinweise darauf, dass TV-Gehäuse und PC-Monitore Anfang der 90er Jahre (Altware) etwa zur Hälfte bromiert flammgeschützt wurden. Bei TV-Gehäusen lag der Anteil mit halogeniertem Flammschutz lt. Stiftung Warentest Anfang der 90er Jahre noch bei 60-65 Prozent. Bei Druckern wird der Anteil bromierten Flammschutzes nach gleicher Quelle Mitte der 90er Jahre auf ein Drittel (Tintenstrahldrucker) bzw. 50-100 Prozent (Laserdrucker) geschätzt. Bei Kopierern ist ähnlich wie bei Laserdruckern mit einem hohen Anteil bromierten Flammschutzes bei der "Altware" zu rechnen.

Ende der 90er Jahre sind bei allen Gehäusetypen die Anteile halogenierten Flammschutzes deutlich bis stark zurückgegangen (vgl. Abschn. 4). Dem entspricht, dass die heute für den Gehäusebau angebotenen und eingesetzten Kunststoffe bis auf ABS halogenfrei (phosphororganisch) ausgerüstet werden können, wenn Flammschutz verlangt wird.

Das aktuelle Flammschutzmittel-Angebot für ABS, PC/ABS, HIPS und PPE/HIPS (Übersicht V/2) sieht – ohne Anspruch auf Vollständigkeit – folgendermaßen aus:

- Für ABS werden mit Ausnahme eines phosphororganischen Testprodukts nur bromierte Flammschutzmittel angeboten.
- Auch bei HIPS liegt der Schwerpunkt auf Bromverbindungen.
- Anders bei den Blends PC/ABS, PPE/HIPS), wo im Gegensatz zu früher heute fast nur Phosphororganika angeboten werden.

Der bei der heute praktizierten Flammschutzmittel-Ausrüstung beobachtete Trend spiegelt sich im Flammschutzmittel-Angebot also nur begrenzt. Der Zahl der Verbindungen nach haben die bromierten Flammschutzmittel in der Angebotspalette das absolute Übergewicht. Die halogenfreien P-Verbindungen reduzieren sich auf vergleichsweise wenige Produkte. Dies dürfte technische, besonders aber historische Gründe haben, da bei den Gehäusewerkstoffen der bromierte Flammschutz lange vorherrschte und die Produktpalette der verschiedenen Hersteller entsprechend ausdifferenziert wurde. Der hohe Anteil an Bromverbindungen im Angebot entspricht jedoch nicht der Mengenrelation beim Flammschutzmitteleinsatz. Hier haben die Phosphorverbindungen inzwischen das Übergewicht erlangt (vgl. Abschn. 4).

Die Angebotsstruktur ist insofern in wichtigen Bereichen durch die reale Entwicklung überholt. Herstellerseitig wird das Angebot von den drei großen Lieferanten vom Brom-Flammschutzmitteln bestimmt. Zwei von ihnen (Great Lakes, neuerdings Albemarle) sind inzwischen entsprechend dem realen Trend auch in das Geschäft mit Phosphororganika für Thermoplasten eingestiegen, die für Gehäusewerkstoffe bestimmt sind. [21]

[21] Great Lakes hat 1998 das Flammschutzgeschäft von FMC mit Phosphorsäureestern übernommen und betrachtet sich weltweit als Nummer eins sowohl bei bromierten Flammschutzmitteln wie bei Phosphorsäureestern. Albemarle führt mit der Reihe "NeendX" 2000 phosphororganische Flammschutzmittel (RDP-Substitute, BADP) für PC/ABS und PPE/HIPS ein, also für Gehäusewerkstoffe, bei denen bromierter Flammschutz rückläufig ist. Vgl. Widmer 2000.

Übersicht V/2: Flammschutzmittel für Gehäusewerkstoffe - Angebotspalette				
ABS				
Chemische Verbindung	**Abk.**	**CAS**	**Handelsname**	**Hersteller**
Bromierte Flammschutzmittel				
Decabromdiphenylether	Deca	1163-19-5	DE-83 R™; Saytex 102 E; FR-1210	Great Lakes Chem.; Albemarle Corporation; DSBG/Eurobrom
Octabromdiphenylether	Octa	32536-52-0	DE-79™; FR-1208	Great Lakes Chem.; DSBG/Eurobrom
Tetrabrombisphenol A	TBBA	79-94-7	BA-59 P™; RB 100; FR-1524	Great Lakes Chem.; Albemarle Corporation; DSBG/Eurobrom
TBBA-Carbonat-Oligomer, Phenoxy-Endgruppe		94334-64-2 71342-77-3	BC-52™; BC-52™HP; BC-58™	Great Lakes Chem.
1,2-Bis(pentabromphenyl)ethan		84852-53-9	Saytex 8010	Albemarle Corporation
Ethylen-Bis-Tetrabromphthalimid		32588-76-4	BT-93; BT-93W	Albemarle Corporation
Tetradecabromdiphenoxybenzol		58965-66-5	Saytex 120	Albemarle Corporation
Bis(tribromphenoxy)ethan		37853-59-1	FF-680™	Great Lakes Chem.
Tris(tribromphenyl)cyanurat		o.A.	FR 245 (SR 245)	DSBG/Eurobrom
Bromiertes Trimethylphenyl-Indan		155613-93-7	FR-1808	DSBG/Eurobrom
Pentabrombenzylacrylat		59447-573	FR-1025 M (PBB-MA)	DSBG/Eurobrom
Poly(pentabrombenzylacrylat)		59447-573	FR-1025 (PBB-PA)	DSBG/Eurobrom
Bromiertes Epoxid		68928-70-1	F 2000 Reihe	DSBG/Eurobrom
Bromiertes Epoxid, endkappen-verschlossen		135229-48-0	F 3000 Reihe	DSBG/Eurobrom
Phosphor-Verbindungen				
Organophosphor-Verbindung			Exolit OP 1100 (Entwicklungs-produkt)	Clariant
PC/ABS				
Chemische Verbindung	**Abk.**	**CAS**	**Handelsname**	**Hersteller**
Bromierte Flammschutzmittel				
TBBA-Carbonat-Oligomer, Phenoxy-Endgruppe		94334-64-2 71342-77-3	BC-52™; BC-52™HP; BC-58™	Great Lakes Chem.
Phosphor-Verbindungen				
Kresyl-Diphenyl-Phosphat	DPK	26444-49-5	Kronitex CDP	Great Lakes Chem.
Triphenyl Phosphat	TPP	115-86-6	Reofos TPP	Great Lakes Chem.
Butyliertes Triaryl Phosphat		68937-40-6	Reofos 507	Great Lakes Chem.
Resorcinol-Bis-diphenyl-Phosphat	RDP	57583-54-7	Reofos RDP Fyrolflex RDP	Great Lakes Chem. Akzo Nobel
Bisphenol A (Diphenyl Phosphat)	BADP	181028-79-5	Reofos BAPP	Great Lakes Chem.
HIPS				
Chemische Verbindung	**Abk.**	**CAS**	**Handelsname**	**Hersteller**
Bromierte Flammschutzmittel				
Decabromdiphenylether	Deca	1163-19-5	DE-83 R™; Saytex 102 E; FR-1210	Great Lakes Chem.; Albemarle Corporation; DSBG/Eurobrom
Octabromdiphenylether	Octa	32536-52-0	DE-79™; FR-1208	Great Lakes Chem.; DSBG/Eurobrom
Tetrabrombisphenol A	TBBA	79-94-7	BA-59 P™; RB 100	Great Lakes Chem.; Albemarle Corporation
TBBA bis(2,3-dibrompropylether)		21850-44-2	PE 68TM; HP 800; FR-720 (SR-720)	Great Lakes Chem.; Albemarle Corporation; DSBG/Eurobrom

TBBA-Derivat		o.A.	Bloomgard ™ V0	Great Lakes Chem.
1,2-Bis(pentabromphenyl)ethan		84852-53-9	Saytex 8010	Albemarle Corporation
Ethylen-Bis-Tetrabromphthalimid		32588-76-4	BT-93; BT-93W	Albemarle Corporation
Tetradecabromdiphenoxybenzol		5895-66-5	Saytex 120	Albemarle Corporation
Hexabromcyclododecan	HBCD	3194-55-6	CD-75P™;SP-75™; HBCD; FR-1206	Great Lakes Chem.; Albemarle Corporation; DSBG/Eurobrom
Bis(tribromphenoxy)ethan		37583-59-1	FR-680™	Great Lakes Chem.
Tris(tribromphenyl)cyanurat		o.A.	FR 245 (SR 245)	DSBG/Eurobrom
Bromiertes Trimethylphenyl-Indan		155613-93-7	FR-1808	DSBG/Eurobrom
Tris(tribromneopentyl)phosphat			FR-370	DSBG/Eurobrom
Pentabrombenzylacrylat		59447-573	FR-1025 M (PBB-MA)	DSBG/Eurobrom
Poly(pentabrombenzylacrylat)		59447-573	FR-1025 (PBB-PA)	DSBG/Eurobrom
Bromiertes Epoxid		68928-70-1	F 2000 Reihe	DSBG/Eurobrom
Bromiertes Epoxid, endkappen-verschlossen		135229-48-0	F 3000 Reihe	DSBG/Eurobrom
Phosphor-Verbindungen				
Triphenyl Phosphat	TPP	115-86-6	Reofos TPP	Great Lakes Chem.
Butyliertes Triaryl Phosphat		68937-40-6	Reofos 507	Great Lakes Chem.
Resorcinol-Bis-diphenyl-Phosphat	RDP	57583-54-7	Reofos RDP Fyrolflex RDP	Great Lakes Chem. Akzo Nobel
PPO/HIPS				
Chemische Verbindung	**Abk.**	**CAS**	**Handelsname**	**Hersteller**
Phosphor-Verbindungen				
Triaryl Phosphat, isopropyliert		68937-41-7	Reofos 50	Great Lakes Chem.
Triphenyl Phosphat	TPP	115-86-6	Reofos TPP; Phosflex TPP; Phosflex 71B	Great Lakes Chem.; Akzo Nobel
Butyliertes Triaryl Phosphat		68937-40-6	Reofos 507	Great Lakes Chem.
Resorcinol-Bis-diphenyl-Phosphat	RDP	57583-54-7	Reofos RDP Fyrolflex RDP	Great Lakes Chem. Akzo Nobel
Bisphenol A (Diphenyl Phosphat)	BADP	181028-79-5	Reofos BAPP	Great Lakes Chem.

Quellen: Zusammengestellt nach Akzo Nobel o.J. (1998); Albemarle 1997; Clariant GmbH 1998; DSBG/Eurobrom 1997; Great Lakes Chemical 2000.

3.4 Gehäusekunststoffe nach Gerätetypen, Herkunftsregionen und Flammschutz

Bei den einzelnen Gerätearten können die Gehäuse je nach Herkunftsregion und Hersteller aus unterschiedlichen Kunststoffen bestehen und mit unterschiedlichen Flammschutzsystemen ausgerüstet sein (vgl. Tab. V/6). Wegen der bei allen Gerätearten hohen Importquoten ist dies von Interesse. Quantitative Angaben zu den Anteilen der einzelnen Kunststoffe sind nicht verfügbar und auch kaum abzuschätzen.

Tabelle V/6 lässt erkennen, dass der Einsatz halogenierter Kunststoffe für Außengehäuse bei europäischen Produkten faktisch nur den Bereich Drucker (Laserdrucker) und Kopierer betrifft, während er in außereuropäischen Produkten (Importware) bei allen Geräteklassen anzutreffen ist. Bei Fernsehern wird in Europa nach Auskunft von Geräte- und Gehäuseherstellern bei der für den europäischen Markt bestimmten Ware (weitgehend) auf Flammschutz im Gehäuse verzichtet.

Tab. V/6: Gehäusewerkstoffe nach Gerätetypen und Herkunftsregionen (deutscher Markt)

Geräte-typ	Eingesetzte Kunststoffe für Außengehäuse in Produkten								
	Deutschland			Europa			Außereuropäisches Ausland		
	o.FSM	halo-genfrei	haloge-niert	o.FSM	halo-genfrei	haloge-niert	o.FSM	halo-genfrei	haloge-niert
PC-Monitor		PC/ABS		ABS	PC/ABS		ABS	PC/ABS PPE/HIPS	ABS HIPS
Rechner (Front-bereich)	ABS	PC/ABS		ABS	PC/ABS		ABS	PC/ABS PPE/HIPS	ABS
Drucker und Kopierer		PC/ABS	ABS HIPS	ABS PC/ABS	PC/ABS	ABS HIPS	ABS PC/ABS	PC/ABS PPE/HIPS	ABS HIPS
Fernseher	HIPS ABS			HIPS				HIPS	ABS HIPS

Quelle: Umfrage Gehäusehersteller; Umfrage Kunststoffhersteller; o. FSM: ohne Flammschutzmittelausrüstung.

Nach Gerätetypen (Angaben, wenn nicht anders vermerkt, nach Umfrage Gehäusehersteller und Umfrage Kunststoffhersteller) stellt sich die Ausrüstung der Gehäuse aktuell im einzelnen wie folgt dar:

3.4.1 Monitore/Rechner

Gehäuse für *PC-Monitore und -Rechner* werden nach Auskunft von Gehäuse- und Kunststoffherstellern in Europa i.d.R. ohne Flammschutzmittel oder mit halogenfreiem Flammschutz hergestellt. Die Masse der Produkte – Branchenannahme: 80 Prozent – stellt jedoch *Importware* aus dem außereuropäischen Ausland dar, in erster Linie aus Ostasien. Ca. 20 Prozent stammen aus europäischer Produktion. In asiatischen Produkten werden auch halogenierte Werkstoffe eingesetzt.

Als *Werkstoffe* dominieren ABS und PC/ABS, wobei der PC/ABS-Anteil in der zweiten Hälfte der 90er Jahre rapide zugenommen hat. Nach Schätzung der BASF (Kehr 1998/99) lag der PC/ABS-Anteil Mitte der 90er Jahre unter 20 Prozent, 1999 dagegen bei rd. 80 Prozent. Besonders ABS, das für 1996 noch mit ca. 60 Prozent angesetzt wurde, hat an Bedeutung verloren. HIPS und PPE/HIPS spielten bei Monitoren nur eine untergeordnete Rolle; HIPS gewinnt hier als ABS-Substitut jedoch an Bedeutung.[22]

Diese Umkehrung der Mengenanteile bei den Gehäusewerkstoffen für Monitore zugunsten PC/ABS ist mit Blick auf Flammschutzmittel von erheblicher Bedeutung, weil – wie ausgeführt – ABS nur halogeniert flammgeschützt wird, bei PC/ABS aber auf bromierte Flammschutzmittel zugunsten von Phosphor-Verbindungen verzichtet werden kann. Die später zu referierenden Auswertungen der Analysedaten der Stiftung Warentest (vgl. Abschn. 4.3) lassen für die Jahre 1998 und 1999 einen Anteil von

[22] "Flame retarded HIPS is finding new use in computer and business equipment (C&BE) housings. ... This market has long made general use of flame retarded acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer (ABS) because of the flow/impact property balance and esthetics. Cost reduction programs at many manufacturers have begun to replace ABS in the market due to its lower cost, easier processability, and similar property profile. Flame retarded HIPS has also found use in toner cartridges for copiers and laser printer. ... Other C&BE applications for flame retarded HIPS includes FAX machines and printers." (Landry/Reed o.J.)

Außengehäusen mit Brom/Antimon-Flammschutz von 28 bzw. 11 Prozent und von solchen mit phosphororganischem Flammschutz von 71 Prozent (1999) erkennen. Trotz der zwangsläufig kleinen Zahl von Gehäusen, die in der Stiftung-Warentest-Untersuchungen geprüft wurden (insgesamt 60 Gehäuse), passt die dort berichtete Flammschutzmittelverteilung gut mit den Angaben zu den Anteilen von ABS und PC/ABS am Gehäusewerkstoff zusammen, was auch für den Trend (bromierte Flammschutzmittel in Monitorgehäusen rückläufig) gilt. Die Erhebungen der Stiftung Warentest lassen schließlich auch vermuten, dass bei einem Teil der Monitoraußengehäuse ganz auf Flammschutz verzichtet wurde.

Die vorstehenden Angaben werden auch bestätigt, wenn man auf die Ebene einzelner Monitorlieferanten geht, wie Angaben von Maxdata und Compaq zeigen. *Maxdata*, im ersten Halbjahr 2000 der größte europäische Monitor-Lieferant (Marke Belinea; Marktanteil 14 Prozent) läßt komplett in Ostasien fertigen. Die Außengehäuse bestehen aus PC/ABS. Knapp die Hälfte der lieferbaren Monitore war TCO[23]-gelabelt und dürfen keinen halogenierten Flammschutz enthalten.[24] *Compaq*, bei PC-Auslieferung weltweit führend, gibt für den deutschen Markt ABS als Gehäusewerkstoff an; sämtliche Modelle waren TCO-gelabelt[25]. Das läßt in diesem Fall darauf schließen, dass die Außengehäuse flammschutzmittelfrei sind, da für ABS ja kein halogenfreier Flammschutz verfügbar ist.

Bei *Laptops*, die hier nicht gesondert aufgeführt werden, sollen in Zukunft Ganzmetallgehäuse (Magnesium-Legierungen) als Alternative zu Kunststoffen eine größere Rolle spielen; ihr Nachteil[26] ist ihr größeres Gewicht (Eder 2000; Gasse 2000).

3.4.2 Drucker/Kopierer

Bei *Druckern* sind Tintenstrahl- und Laserdrucker zu unterscheiden.

Tintenstrahldrucker – rd. 70 Prozent der Gerätezahl mit einem etwas geringeren Kunststoffanteil[27] – haben nur eine niedrige Energieaufnahme und innere thermische Beanspruchung. Während bei Tintenstrahldruckern früher ABS bzw. PC/ABS, beide flammgeschützt, vorherrschten, werden heute vornehmlich ABS, PC/ABS bzw. HIPS ohne Flammschutzausrüstung bei den Gehäuseteilen eingesetzt. Der Anteil von schlagzähem Polystyrol am Kunststoff wird bei steigender Tendenz mit rund 60 Prozent angegeben, der Rest ist ABS bzw. PC/ABS (vgl. Fenske 1998; Kehr 1998/99; Hewlett-Packard 2000).

Anders bei *Laserdruckern*, die eine höhere Energieaufnahme haben und deren Heizelemente Temperaturen von ca. 200 °C erreichen. Konstruktive Lösungen gelten hier als schwierig. Als Werkstoffe für Außengehäuse werden vornehmlich flammgeschütztes ABS bzw. PC/ABS eingesetzt. Halogenfreies (phosphororganisch flammgeschütztes) PC/ABS liegt bei den Blaue-Engel-Geräten vor. Gleiches gilt hinsicht-

---

[23] Label der schwedischen Angestelltengewerkschaft TCO (Tjänstemannens Centralorganisation); vgl. TCO 1996; 1998.
[24] 9 von 20 Monitoren; vgl. http://www.belinea.de, August 2000.
[25] 11 Geräte; vgl. http://www.compaq.de, August 2000
[26] Problematisch ist auch der SF_6-Einsatz beim Magnesiumguß. Vgl. Schwarz/Leisewitz 1999, S. 86ff.
[27] Das Durchschnittsgewicht von Tintenstrahldruckern liegt bei etwa 6 kg, von Laserdruckern bei etwa 10 kg (Hewlett-Packard 2000).

lich Kunststoffe und Flammschutzmittel für *Kopierer*. (Kehr 1998/99; Hewlett-Packard 2000)

Kopierer und Drucker sind die E+E-Geräte, die am häufigsten den "Blauen Engel" tragen. Anfang 2000 waren 42 Drucker von 8 Herstellern und 80 Kopiergeräte von 12 Herstellern entsprechend ausgezeichnet. Bei Arbeitsplatzcomputern waren Anfang 2000 dagegen nur zwei Modelle mit dem "Blauen Engel" gelabelt. (RAL 2000; vgl. Übersicht V/5)

3.4.3 Fernsehempfänger

Bei *Fernsehgeräten* (Rückwände) hat sich weltweit als Werkstoff HIPS durchgesetzt. In Deutschland verwendet Grundig daneben auch ABS als Gehäusewerkstoff. Das stellt eine Sonderentwicklung dar. Grundig gewinnt aus zurückgenommenen Altgeräten ein kostengünstiges Recyclat ("Sysplast"), mit dem etwa 35 Prozent des Kunststoffbedarfs abgedeckt werden (Grundig 1999; Schwarz/Schultheiß 2000; vgl. Abschn. 7.2.3). Andere Hersteller verfügen nicht über diese Technologie.

Flammschutz: Der Anteil halogeniert flammgeschützter TV-Gehäuse lag in den Untersuchungen der Stiftung Warentest 1993/94 bei ca. 60-70 Prozent, 1995 bei etwa 25 Prozent und 1996/97 unter 10 Prozent (vgl. De Poortere u.a. 2000; Abschn. 4.3.4). Heute wird bei in Europa hergestellten Fernsehempfängern, die auch für den europäischen Markt bestimmt sind, i.d.R. auf Flammschutz im Außengehäuse verzichtet (befragte Firmen: Grundig, Metz, Loewe Opta und Philips; vgl. auch Tab. V/6). Der Brandschutz wird konstruktiv nach EN 60065 gewährleistet (vgl. Abschn. 2.2 und Abschn. 6.1). Außereuropäische Hersteller (z.B. Sony oder Panasonic/Matsushita) setzen dagegen nach Firmenauskunft Flammschutzmittel im Gehäusewerkstoff ein bzw. kombinieren konstruktive Lösungen und Flammschutzausrüstung. Auf dem außereuropäischen, besonders dem US-amerikanischen Markt für Fernsehgeräte dominiert flammgeschütztes HIPS, das mit halogeniertem Flammschutz auf UL94-V0 eingestellt ist (vgl. Landry/Reed o.J.; Tab.V/6).

In der unterschiedlichen Handhabung der Flammschutzausrüstung von Fernsehgeräten finden die abweichenden Brandschutzanforderungen nach europäischen und US-Normen für den europäischen und für den US-Markt ihren Niederschlag (vgl. Abschn. 2) Ebenso ist die Tatsache von Bedeutung, dass bei Fernsehgeräten anders als bei PC-Monitoren die europäische Eigenproduktion (einschließlich Gehäuseherstellung) und die eigene Marktversorgung ein größeres Gewicht haben.

3.5 Zusammenfassung: Aktueller Stand des Flammschutzes bei Gehäusewerkstoffen

Ohne dass hier weitere und detailliertere Quantifizierungen gegeben werden könnten – auch die Kunststoffversorger verfügen über keine genaueren Schätzungen – lassen sich doch folgende wesentliche Trends bei den Gehäusekunststoffen festhalten:

- Bei den *Werkstoffen* 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. Damit dominieren hier Werkstoffe, die auch halogenfrei ausrüstbar sind.

- Bei *Monitoren* ist mit dem Bedeutungsgewinn von PC/ABS, z.T. auch HIPS, gegenüber ABS eine Verschiebung im Flammschutzsystem von Brom/Antimon (wobei als Bromkomponente PBDE und andere bromierte FSM in der Vergangenheit in Betracht kamen) zu phosphororganischen Flammschutzmitteln[28] zu beobachten.

- Bei *Fernsehgeräten*, wo heute HIPS dominiert, unterscheidet sich die Brandschutzgewährleistung auf den europäischen und außereuropäischen Märkten nach konstruktiv/Flammschutzausrüstung.

- Bei *Tintenstrahldruckern* ist ebenfalls ein Übergang von früher flammgeschützten zu heute flammschutzmittelfreien Gehäusewerkstoffen die Regel.

- Anders bei *Laserdruckern und Kopierern*, bei denen konstruktive Lösungen der Brandschutzforderung kompliziert sind und statt dessen eine Tendenz zu halogenfrei flammgeschützten Gehäusewerkstoffen zu konstatieren ist.

Diese Veränderungen auf dem Gebiet der thermoplastischen Gehäusewerkstoffe und ihrer Flammschutzausrüstung bzw. der Brandschutzgewährleistung entsprechender Außengehäuse zuungunsten halogenierter Flammschutzmittel und z.T. zugunsten konstruktiver Brandschutzlösungen hat bei den Herstellern bromierter Flammschutzmittel die Besorgnis ausgelöst, dass wichtige Märkte verloren gehen könnten. Neben dem Neuengagement bei halogenfreien (phosphororganischen) Flammschutzmitteln (besonders Great Lakes, neuerdings Albemarle) hat sie dies auch veranlasst, den Brandschutz bei Gehäusewerkstoffe für Fernsehgeräte und für Monitore international zu thematisieren und nach der Durchsetzung eines "amerikanischen Niveaus" beim Brandschutz zu verlangen (vgl. Abschn. 6.3).

[28] Zum Vorkommen phosphororganischer Flammschutzmittel – u.a. Triphenylphosphat – vgl. auch die in Abschn. 9.1.2 berichteten Emissionsuntersuchungen von Wensing (1999) und Carlsson u.a. 2000).

4. IT- und Fernsehgeräte: Aktueller Stand der Brandschutzgewährleistung bei Gehäusen - Unternehmensauskünfte und Ergebnisse empirischer Erhebungen

Die bisherigen Angaben zu eingesetzten Kunststoffen und Flammschutzausrüstung der Außengehäuse bei den verschiedenen Geräte-Typen beruhten auf Informationen und Schätzungen von Kunststoff- und Geräteherstellern zum Markt insgesamt und zu allgemeinen Trends sowie auf analytischen Daten zu "Altware", die Ende der 80er, Anfang der 90er Jahre hergestellt worden war. In diesem Abschnitt werden ergänzend Angaben von Geräteherstellern zu ihren eigenen Produkten sowie Daten aus Gehäuseuntersuchungen zu "Neuware" herangezogen, die sich auf den Stand Ende der 90er Jahre beziehen.

4.1 Unternehmensauskünfte für 1997 und 1998

Der BUND hat 1997 und 1998 bei PC-Herstellern die Flammschutzausrüstung ihrer Geräte erfragt, wobei nach Gehäusen für Rechner, Monitore und Tastaturen sowie Platinen (motherboards) unterschieden wurde (BUND 1997, 1998). Während 1997 11 Unternehmen Auskunft gaben, waren dies 1998 bei 19 befragten Unternehmen nur noch sieben. Insgesamt liegen 18 Angaben für 1997 und 1998 von 12 Herstellern vor, deren Marktanteil 1997 in Deutschland bei deutlich über 50 Prozent lag.[29]

Übers. V/3: Rechner- und Monitorgehäuse von PCs nach Flammschutzausrüstung 1997/98 (deutscher Markt, in Prozent)

Gehäuse-Art	Ohne FSM	halogenfreie FSM	halogenierte FSM
Rechner-Gehäuse	50	28	22
Monitor-Gehäuse	-	72	28
Tastatur-Gehäuse	54	33	11

Quelle: Herstellerauskunft, nach: BUND 1997, 1998; Lenius 1999.

Die wichtigsten Ergebnisse sind in Übersicht V/3 zusammengefasst. Demnach kamen Ende der 90er Jahre *Rechnergehäuse* etwa zur Hälfte ohne FSM aus. Je etwa ein Viertel der Geräte enthielt nichthalogenierte bzw. halogenierte Flammschutzmittel. *Monitorgehäuse* wurden grundsätzlich flammhemmend ausgerüstet – etwa drei Viertel mit nichthalogenierten, ein Viertel mit halogenierten Flammschutzmitteln.

Außerdem ergab die BUND-Umfrage, dass über die Hälfte der Hersteller bei *Tastaturgehäusen* ganz auf FSM verzichtete; die anderen setzten bei ca. 30 Prozent der Fälle nichthalogenierte, bei ca. 10 Prozent halogenierte Flammschutzmittel ein.

Wo Veränderungen zwischen 1997 und 1998 ausgewiesen sind, betrafen sie entweder den Verzicht auf Flammschutzmittel überhaupt oder den Ersatz von halogenierten durch nichthalogenierte Flammschutzmittel.

[29] Befragte Unternehmen: Acer, Actebis, Apple, Dell, Fujitsu, Hewlett Packard, IBM, Olivetti, Packard Bell Nec, Peacock, Siemens-Nixdorf, Vobis. Einen Marktanteil von über fünf Prozent hatten Siemens-Nixdorf mit 11,4%, Vobis mit 10%, Fujitsu mit 7,2%, Peacock mit 6,6% und IBM mit 5.4%. Einige große Hersteller wie Compaq (7,5%) oder Schadt (4.5%) sind in der BUND-Liste nicht erfaßt. (Marktanteile nach Atlantic Consulting 1997, S. 17.)

Ferner wird berichtet, dass die Gehäuse eines Sortiments nicht immer einheitlich mit FSM ausgerüstet sind (teils halogeniert oder halogenfrei; teils nichthalogeniert oder ohne Flammschutzmittel). Dies kann damit zusammenhängen, dass Gehäuse von unterschiedlichen Zulieferern bezogen wurden.

4.2 Prüfung von Computergehäusen auf Halogengehalt (LGA Bayern, 1998)

1998 untersuchte die Landesgewerbeanstalt Bayern (LGA Bayern 1998a; Auftraggeber: ComputerBILD) zehn Komplett-Computer (Rechner und Monitore, Neuware) u.a. auf ihren Brom- und Chlorgehalt im Kunststoff der Außengehäuse. Darunter waren Computer von neun der zwölf Hersteller, die sich 1998 bei der BUND-Umfrage geweigert hatten, Auskunft zu geben.[30] Auf halogenfreie Flammschutzmittel oder Flammschutzmittelverzicht im Gehäusekunststoff wurde nicht untersucht. (Nach den Angaben in Abschn. 3.4.1 werden hauptsächlich ABS, PC/ABS und HIPS als Werkstoffe eingesetzt; zu den halogenierten Flammschutzmitteln sh. Abschn. 3.2.1.)

Tab. V/7: Bromgehalte im Gehäusekunststoff von 20 PC-Rechnern und -Monitoren (1998, in Prozent)

Gehäuse-Art	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rechner	4,1	0,074	11	0,024	5,0	0,030	0,020	0,032	0,25	0,023
Monitor	6,3	0,018	0,64	7,0	0,027	5,6	0,06	5,9	0,032	0,038

Quelle: LGA Bayern 1998a (reiner Bromgehalt)

Bei den zehn Rechner- und zehn Monitorgehäusen (vgl. Tab. V/7) sind zwei Gruppen zu unterscheiden:

- bei 7 von 20 Gehäusen lag der Bromgehalt zwischen 4,1 und 11 Prozent;
- bei den restlichen 13 Gehäusen betrug er zwischen 0,018 und 0,64 Prozent.

Bei einem Bromgehalt > 1 Prozent geht die LGA davon aus, dass der Kunststoff bromierte Flammschutzmittel enthält. Dies trifft auf drei Rechner- und vier Monitorgehäuse zu. Der durchschnittliche Bromgehalt dieser Gehäuse liegt bei 6,4 Prozent. Der um zwei Zehnerpotenzen geringere Bromgehalt der übrigen Gehäuse wird als Restverunreinigung erklärt (Jungnickel 1999). Geht man von TBBA als bromiertem Flammschutzmittel aus, so entspricht ein Bromgehalt von 6,4 Prozent einem TBBA-Einsatz von ungefähr 11 Prozent., was unter den empfohlenen Richtrezepturen liegt (vgl. Abschn. 3.2.1-3.2.3).

Die Untersuchung der Gehäuse auf ihren Chlorgehalt ergab die in Tab. V/8 zusammengestellten Werte. Dabei zeigt sich:

Tab. V/8: Chlorgehalte im Gehäusekunststoff von 20 PC-Rechnern und -Monitoren (1998, in Prozent)

Gehäuse-Art	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rechner	1,3	0,020	0,024	0,018	0,75	0,005	0,002	0,014	34	0,057
Monitor	1,1	0,011	0,031	0,032	0,032	1,1	0,005	0,013	0,026	0,006

Quelle: LGA Bayern 1998a (reiner Bromgehalt)

[30] Gateway, Yakumo, Dell, Comtech, PC-Spezialist, IBM, Hewlett-Packard, Schadt Computertechnik und Compaq. Die LGA-Untersuchung läßt erkennen, dass ein Unternehmen zwischen 1997 und 1998 beim Rechnergehäuse halogenierte Flammschutzmittel ersetzt hat, was dem Trend der BUND-Umfrage entspricht.

- Bei den Rechnergehäusen fällt ein Gehäuse mit 34 Prozent Chlorgehalt aus dem Rahmen (lt. Hersteller PVC[31] als Gehäusewerkstoff).
- Die anderen Gehäuse enthalten in vier Fällen Chlor in der Größenordnung zwischen 0,75 und 1,3 Prozent im Kunststoff.
- Bei 15 Gehäusen liegt der Chlorgehalt bei 0,002-0,057 Prozent.

Die Chlorgehalte verweisen nicht auf chlorierte Flammschutzmittel, sondern werden durchgängig - Ausnahme: das PVC-Gehäuse – durch andere Additive bzw. als Verunreinigung (Restgehalt aus Herstellungsprozessen) erklärt (Jungnickel 1999).

Übers. V/4: Rechner- und Monitorgehäuse von PCs nach Flammschutzausrüstung (1998, in Prozent)

Gehäuse-Art	ohne FSM oder halogenfreie FSM	halogenierte FSM
Rechner-Gehäuse	66	33
Monitor-Gehäuse	66	33

Quelle: LGA Bayern 1998a; ComputerBILD 18/1998; Hörbst 1999. In Computerbild 18/98 wird angenommen, dass in 14 von 18 untersuchten Gehäusen bromierte FSM enthalten sind; dies ist bei den z.T. sehr geringen Bromgehalten jedoch unwahrscheinlich. Die Angaben sind hier daher korrigiert.

Ergebnisse der LGA-Analysen aus den Tab. V/7 und V/8 sind in Übersicht V/4 zusammengefasst. Sie ergeben für ein Drittel der Gehäuse Bromwerte im Kunststoff der Außengehäuse, die auf den Einsatz bromierter Flammschutzmittel schließen lassen; chlorierte Flammschutzmittel spielen demgegenüber keine Rolle. Die BUND-Umfrage hatte ebenfalls für annähernd ein Drittel der Computer-Gehäuse halogenierten Flammschutz ergeben.

4.3 Untersuchungen auf Schadstoffgehalte in Außengehäusen von Monitoren, Notebooks, Druckern und Fernsehgeräten (Stiftung Warentest, 1997-2000)

Der Stiftung Warentest/Berlin ist für die Überlassung einer größeren Zahl von Testdaten für Monitore und PC-Monitore, Notebooks, Drucker und Fernsehgeräte aus den Jahren 1997 bis 2000 zu danken, die entsprechenden Veröffentlichungen in der Zeitschrift "test" zugrundelagen (vgl. Stiftung Warentest 1999, 2000).

Bei diesen Tests werden "Schadstoffe im Gehäuse" qualitativ ausgewiesen und als Abwertungsbegründung aufgeführt. Es handelt sich bei den getesteten Geräten jeweils um "Neuware" aus dem aktuellen Angebot unterschiedlicher Hersteller bzw. Lieferanten, die auf dem deutschen Markt vertreten sind. Die Aufschlüsselung der für die vorliegende Studie interessanten Testdaten (Untersuchungen auf Halogen-, Antimon- und Phosphorgehalte im Kunststoff von Gehäusen, Tests auf PBDE) gibt einen weiteren Einblick in den aktuellen Stand der Flammschutzausrüstung von Außengehäusen und, soweit dies bei der geringen Zahl der untersuchten Geräte möglich ist, auch Hinweise auf den Trend.

Soweit uns bekannt liegen keine umfangreicheren empirischen Befunde zu Neuware vor, die mit den vorstehend zusammengestellten Auskünften von Geräte-Herstellern

[31] PVC-Gehäuse wurden bis 1986 von IBM hergestellt (Produktion in Schottland); vgl. IBM Logistik 2000.

und Kunststofflieferanten sowie der Flammschutzmittelindustrie zu Flammschutzmitteln bei Außengehäusen kombiniert werden könnten.

4.3.1 Monitore

Untersucht wurden sowohl separat angebotene ("Einzel"-)Monitore wie auch Monitore, die mit PCs zusammen im Paket verkauft werden. Für 1998 fehlen bei den PC-Monitoren Tests auf Phosphor-Gehalt. Die Ergebnisse sind in Tab. V/9 zusammengestellt.

Tab. V/9: Monitore 1998 und 1999: Brom-, Antimon- und Phosphorgehalte

Monitor-Jahrgänge	Zahl der Geräte	Geräte mit einem Gehalt im Gehäusekunststoff an					
		Brom > 1%		Antimon > 1%		Phosphor > 0,5 %	
		Geräte-Anteil/%	Ø-Gehalt/%	Geräte-Anteil/%	Ø-Gehalt/%	Geräte-Anteil/%	Ø-Gehalt/%
Monitore 1998	32[1]	28	9	28	3,9	- [3]	- [3]
Monitore 1999	28[2]	11	11	11	4,7	71	1,1

Quelle: Stiftung Warentest 1999, 2000. [1] 14 Einzel-Monitore und 18 PC-Monitore; [2] 13 Einzel-Monitore und 15 PC-Monitore, davon ein Viertel ohne Brom-, Antimon- oder Phosphor-Verbindungen im Gehäusewerkstoff; [3] Die PC-Monitore wurden nicht auf P-Gehalt untersucht. Bei den 14 Einzel-Monitoren hatte ein Gerät einen Brom-Gehalt von 9,7% und einen Sb-Gehalt von 5,1%, 11 Geräte (= 79 %) hatten einen P-Gehalt von durchschnittlich 1,2 %, und bei zwei Geräten fanden sich weder Halogen- noch Phosphor-Komponenten im Gehäusewerkstoff.

1998 hatten 28 Prozent der untersuchten Einzel-Monitore im Außengehäuse einen Brom-Gehalt > 1 Prozent, was auf bromierten Flammschutz schließen läßt. Der durchschnittliche Bromgehalt lag bei 9 Gew.Prozent. Dieselben Geräte enthielten durchschnittlich 4 Gew.Prozent Antimon. Beides entspricht, wiederum gemessen an TBBA, in etwa den Richtrezepturen der Flammschutzmittel-Hersteller für Monitor-Werkstoffe (vgl. Abschn. 3.2.1-3.2.3)

Bei den 18 PC-Monitoren fanden sich in 8 Geräten Brom- und Antimongehalte jeweils > 1 Gew.Prozent. In sechs Fällen handelte es sich bei dem Flammschutzmittel um TBBA (durchschnittlicher Gehalt bei diesen 6 Geräten: 11,6 Gew.Prozent). 7 der 8 "bromierten" Geräte enthielten außerdem relevante Chlor-Mengen im Außengehäuse (Durchschnittsgehalt: 2,3 Gew.Prozent Chlor). Ob andere Flammschutzmittel eingesetzt bzw. ein Teil der Gehäuse flammschutzmittelfrei war, kann wegen fehlender Tests nicht beantwortet werden.

Bei den 14 separaten Monitoren aus dem 98er sample, die auch auf Phosphor-Gehalte untersucht wurden, ergab sich folgende Verteilung:

- ein Gerät mit Halogen-Flammschutz (TBBA, 10,1 Gew.Prozent) im Außengehäuse, ferner 1,3 Gew.Prozent Chlor,
- 11 Geräte (= 79 Prozent) mit phosphorhaltigem Flammschutz,
- zwei Geräte (= 14 Prozent), bei denen weder Halogen noch Phosphor-Komponenten gefunden wurden, die Außengehäuse also vermutlich flammschutzmittelfrei waren.

1999 - auch hier Zusammenfassung der Ergebnisse von einem Monitor- und zwei PC-Monitor-Tests (vgl. Tab. V/9) - wurden alle Monitore sowohl auf Halogen- wie

Phosphor-Gehalt geprüft. 11 Prozent enthielten im Außengehäuse jeweils mehr als ein Prozent Brom und Antimon. Bei über 70 Prozent der Monitore fanden sich statt dessen mehr als 0,5 Gew.Prozent Phosphor, was auf phosphororganischen Flammschutz schließen läßt (in einem Fall wurden 16 Prozent Triphenylphosphat nachgewiesen). Die Durchschnittskonzentration von 1,1 Prozent Phosphor bzw. ein Gehalt von 16 Prozent TPP (Phosphorgehalt 9,5 Prozent) liegt in der Größenordnung der Richtrezepturen (vgl. Abschn. 3.2.2; Jabs 2000). Bei einem Viertel der Außengehäuse waren die Halogen- und Phosphor-Befunde negativ, wurde also vermutlich kein Flammschutz eingesetzt.

Der 1999er Test ergab hinsichtlich Chlor nur in einem Fall einen positiven Befund (0,7 Gew.Prozent).

Auf PBDE wurde nur in ausgewählten Fällen geprüft. Die Resultate waren 1998 und 1999 durchgängig negativ. In den letzten Jahren an der Uni Erlangen durchgeführte Monitor-Analysen ergaben jedoch noch in Einzelfällen PBDE-Funde in Außengehäusen. Bei bromiertem Flammschutz dominierten diesen Untersuchungen zufolge aber TBBA und HBCD als Flammschutzmittel (Rieß 2000).

4.3.2 Notebooks

Bei Notebooks (Tab. V/10) lag der Anteil der Geräte mit einem Bromgehalt > 1 Gew.Prozent im Kunststoffgehäuse 1998 und 1999 unter einem Drittel. Bei noch weniger Geräten fand sich Antimontrioxid im Gehäuse. 1998 wurde das bromierte FSM in drei von vier Fällen als TBBA identifiziert. PBB und PBDE fanden sich nicht.

Tab. V/10: Notebooks 1998 und 1999: Brom-, Antimon- und Phosphorgehalte

Notebook-Jahrgänge	Zahl der Geräte	Geräte mit einem Gehalt im Gehäusekunststoff an					
		Brom > 1%		Antimon > 1%		Phosphor > 0,5 %	
		Geräte-Anteil/%	Ø-Gehalt/%	Geräte-Anteil/%	Ø-Gehalt/%	Geräte-Anteil/%	Ø-Gehalt/%
1998	14	29	5,2	7	1,8	k.A.	k.A.
1999	13	31	6,5	23	1,4	54	1,1

Quelle: Stiftung Warentest 1999, 2000.

1999 enthielt über die Hälfte der Geräte Phosphorverbindungen im Gehäuse; 1998 war auf Phosphor nicht untersucht worden. Zwei Gehäuse (15 Prozent) enthielten 1999 weder Halogen noch Phosphor, insofern vermutlich keinen Flammschutzmittelzusatz.

4.3.3 Drucker

Bei den Druckern (Tab. V/11) sind Tintenstrahl- und Laserdrucker mit unterschiedlichem Aufbau und unterschiedlicher thermischer Belastung zu unterscheiden. Die Stiftung Warentest prüfte die Druckergehäuse der Jahrgänge 1997 bis 2000 nur auf Halogen- und Antimongehalte.

Tab. V/11: Tintenstrahl und Laser-Drucker 1997, 1999 und 2000: Brom- und Antimongehalte					
Druckertyp und -Jahrgänge	**Zahl der Geräte-**	**Geräte mit einem Gehalt im Gehäusekunststoff an**			
		Brom > 1%		**Antimon > 1%**	
		Geräte-Anteil/%	Ø-Gehalt/%	Geräte-Anteil/%	Ø-Gehalt/%
Tintenstrahldrucker 1997	14	36	3,9	29	1,3
Tintenstrahldrucker 1999	14	14	11,7	14	6,0
Tintenstrahldrucker 2000	13	-	-	-	-
Laserdrucker 1997	6	100	4,4	33	1,5
Laserdrucker 1999	14	43	14,0	43	5,8
Laserdrucker 2000	5	60	13,2	40	6,0

Quelle: Stiftung Warentest 1999, 2000. - : nicht gefunden. Die Ergebnisse zeigen, dass nicht alle bromhaltigen Gehäuse auch Antimon enthalten.

Der Anteil der Geräte mit bromierten Gehäusen nimmt bei beiden Druckertypen zwischen 1997 und 2000 deutlich ab. Jeweils zusammengefasst enthielten 1999/2000 rund 90 Prozent der Tintenstrahldrucker und die Hälfte der Laserdrucker keine Brom- und Antimonverbindungen im Außengehäuse.[32] Als Flammschutzmittel wurden bei den Lasergeräten 1999 und 2000 jeweils einmal TBBA und Tribromphenol identifiziert. Angaben zu phosphororganischen Flammschutzmitteln oder Gehäusen ohne Flammschutzmittelzusatz sind nicht möglich.

4.3.4 Fernsehempfänger

Tab. V/12: Fernsehgeräte (Rückwand und Frontgehäuse): Brom- und Antimongehalte							
Fernseh-geräte - Jahr-gänge	**Zahl der Geräte**	**Geräte mit einem Gehalt im Gehäusekunststoff an**					
		Brom/Antimon (Rückw.) jew. > 1 %			**Brom/Antimon (Frontgeh.) jew. > 1 %**		
		Geräte-Anteil/%	Ø-Gehalt Brom/%	Ø-Gehalt Antimon/%	Geräte-Anteil/%	Ø-Gehalt Brom/%	Ø-Gehalt Antimon/%
1997	18	11	10,1	2,9	11	2	0,6
1998	28	7[1]	10,9	2,5	k.A.	k.A.	k.A.
1999	31	-	-	-	6	k.A.	k.A.
2000	11	9	k.A.	k.A.	9	k.A.	k.A.

Quelle: Stiftung Warentest 1999, 2000. [1] kein TBBA, PBB oder PBDE. - : nicht gefunden; k.A.: keine Angabe

1997, 1998 und 2000 konnte bei jeweils nur ein oder zwei der von der Stiftung Warentest untersuchten Fernsehgeräte Brom/Antimon-Flammschutz in der Rückwand, in den Jahren 1997, 1999 und 2000 auch in der Frontabdeckung, nachgewiesen werden (vgl. Tab. V/12). Das heißt, dass rund 90 Prozent der in den letzten Jahren untersuchten Neugeräte keinen halogenierten Flammschutz im Außengehäuse enthielten. Anders noch 1993/4, als bei etwa 60-70 Prozent der getesteten Geräte halogenierte Flammschutzmittel im Gehäuse nachgewiesen wurden (vgl. Abschn. 3.4.3).

Weitere Aussagen zur Flammschutzausrüstung bzw. zum Verzicht auf Flammschutzmittel bei TV-Gehäusen sind auf Basis der Test-Daten nicht möglich, da nur auf halogenierte Flammschutzmittel untersucht wurde.

[32] Die "Fallzahlen" bei den Laserdruckern sind allerdings 1997 und 2000 sehr klein, und die für 1997 angegebenen durchschnittlichen Bromgehalte der bromiert flammgeschützten Geräte weichen stark von den Angaben für die darauffolgenden Jahre ab.

4.3.5 Zusammenfassung

Die Angaben der Stiftung Warentest zur Schadstoffbelastung von Außengehäusen bei Monitoren, Notebooks, Tintenstrahl- und Laserdruckern sowie Fernsehern sind in Tab. V/13 zusammengefasst.

Tab. V/13: Flammschutzmittel in Außengehäusen von Monitoren, Notebooks, Druckern und fernsehgeräten - Trenddaten 1997 - 2000

Geräteart und Jahrgänge	Geräteanteil (%) mit		
	bromierten FSM	Phosphor-FSM	ohne FSM
Monitore 98	28	k.A.	k.A.
Monitore 99	11	71	25
Notebooks 98	29	k.A.	k.A.
Notebooks 99	30	54	15
Tintenstrahldrucker 97	36	k.A.	k.A.
Tintenstrahldrucker 99	14	k.A.	k.A.
Tintenstrahldrucker 00	-	k.A.	k.A.
Laserdrucker 97	100	k.A.	k.A.
Laserdrucker 99	43	k.A.	k.A.
Laserdrucker 00	60	k.A.	k.A.
Fernseher 97	11	k.A.	k.A.
Fernseher 98	7[1]	k.A.	k.A.
Fernseher 99	6[2]	k.A.	k.A.
Fernseher 00	9	k.A.	k.A.

Quelle: Stiftung Warentest 1999, 2000 und die Tab. V/9-V/12. [1] nur Rückwand; [2] nur Frontabdeckung; k.A.: keine Angabe

Die Tabelle V/13 vermittelt folgendes Bild hinsichtlich der Flammschutzmittelgehalte:

- Bei *Laserdruckern* wird etwa die Hälfte der Gehäuse bromiert flammgeschützt;

- *Monitore, Notebooks und Tintenstrahldrucker* haben zu weniger als einem Drittel bromierten Flammschutz. Die Monitor-Angaben stimmen der Größenordnung und Tendenz nach mit den vom BUND eingeholten Selbstauskünften für 1997/98 (28 Prozent halogeniert flammgeschützt) und den Befunden der LGA Bayern von 1998 (33 Prozent mit halogeniertem Flammschutz im Außengehäuse) überein.

- Bei *Fernsehern* liegt der Anteil mit bromiertem Flammschutz bei max. 10 Prozent.

- Bei *Monitoren und Notebooks* haben die Hälfte bis zwei Drittel der Geräte phosphororganischen Brandschutz im Außengehäuse, ein kleinerer Anteil – bis zu einem Viertel bei Monitoren – enthält offenbar keine Brandschutzkomponenten mehr. Letzteres ist eine neue Tendenz. Bei Fernsehgeräten gilt dies, wie aus Herstellerangaben ersichtlich ist, zumindest für die europäische Marktproduktion annähernd komplett.

- Von Bedeutung ist ferner, dass bei den Untersuchungen der Stiftung Warentest keine PBDE gefunden wurden. TBBA ist bei Monitorgehäusen ein häufig anzutreffendes Flammschutzmittel. Die Testergebnisse zeigen ebenso wie die LGA-Untersuchungen eine weitgehende Verunreinigung von Gehäusekunststoffen mit Halogenen (Brom, Chlor) im Promille-Bereich.

- PVC als Gehäusewerkstoff wurde nur noch in einem Fall berichtet (Rechnergehäuse, LGA-Untersuchung 1998).

4.4 Trend der Gehäuseausrüstung

Der Trend der Flammschutzausrüstung von Außengehäusen, der aus den hier zusammengetragenen Herstellerangaben und empirischen Befunden ableitbar ist, bestätigt im wesentlichen die Sicht, die im vorherigen Kapitel anhand von Angaben von Kunststoff- und Geräteherstellern sowie der Untersuchung von Altware gewonnen worden war. Danach hat sich die Ausrüstung von Außengehäusen für den deutschen (und europäischen) Markt in den letzten zehn Jahren stark verändert:

- Der Einsatz *bromierter* Flammschutzmittel ist deutlich *rückläufig*. Dies entspricht den Verschiebungen bei den eingesetzten thermoplastischen Kunststoffen hin zu solchen, die halogenfrei ausrüstbar sind (PC/ABS, HIPS; vgl. Abschn. 3.5).

- *PBDE*, die noch Anfang der 90er Jahre absolut dominierten und die im Angebot der Flammschutzmittelhersteller für Gehäusewerkstoffe nach wie vor präsentiert werden, finden sich bei den Neu-Geräten auf dem deutschen Markt *nur noch in Einzelfällen*. Sie sind also schon unter gegebenen Bedingungen verzichtbar und, soweit noch bromierte Flammschutzmittel eingesetzt werden, durch TBBA, HBCD, Bis(pentabromphenyl)ethan und andere Bromverbindungen ersetzt worden.

- *Halogenfreie phosphororganische* Flammschutzmittel haben stark *an Bedeutung gewonnen*. Sie spielen zumindest bei den Geräten, die auf Phosphorverbindungen getestet wurden, eine deutlich größere Rolle als die halogenierten Flammhemmer. Der Bedeutungsgewinn der phosphororganischen Flammschutzmittel entspricht den genannten Verschiebungen bei den eingesetzten Kunststoffen (vgl. Abschn. 3.5). Isofern ist den additiven phosphororganischen Flammschutzmitteln in Thermoplasten für Außengehäuse ein größeres Augenmerk zu schenken, auch hinsichtlich der Emissionsproblematik (vgl. Abschn. V, 9).

- *Andere* Flammschutzmittel (mineralischer Flammschutz, Stickstoff-Verbindungen) sind bei Gehäusewerkstoffen *ohne Bedeutung*.

- *Zunehmend* wird auf Flammschutzmittel in Außengehäusen zugunsten einer *konstruktiven Lösung* der Brandschutzanforderungen verzichtet, wie sie sich aus den entsprechenden Normen EN 60065 bzw. 60950 für IT- und TV-Geräte ergeben (vgl. Abschn. V, 2). Dieser Trend wird von Kunststoff- und Geräteherstellern berichtet (vgl. Abschn. V, 3.4). Er spiegelt sich in den Testergebnissen höchstens indirekt in den niedrigen bzw. rückläufigen Fundzahlen bromierter Flammschutzmittel. Er ist am ausgeprägtesten bei Fernsehgeräten inländischer bzw. europäischer Hersteller sowie bei Tintenstrahldruckern und zeigt sich hier auch (auf niedrigem Niveau) bei Monitorgehäusen und Notebooks (vgl. Tab. V/13). Konstruktive und werkstoffliche Alternativen werden in Abschn. 6 genauer betrachtet.

- *Werkstoffliche Alternativen* für Außengehäuse wie Ganzmetallgehäuse (Magnesium-Legierungen bei Laptops) sind gegenwärtig nur *Randerscheinungen*.

5. Umweltzeichen und Gehäusewerkstoffe bei IT- und TV-Geräten

Für den bei Gehäusewerkstoffen zu beobachtenden Trend des Verzichts auf halogenierte Flammschutzmittel sind auch die Vergaberichtlinien für Umweltzeichen wie "Blauer Engel" des RAL[33] oder TCO von Bedeutung. Die Entwicklung halogenfreier Flammschutzsysteme für PC/ABS (Bayblend von Bayer, Cycoloy von GE Plastics) bzw. PPE/HIPS (Noryl von GE Plastics) auf Basis organischer Phosphorsäureester wurde durch das Interesse der Hersteller an entsprechendem Labelling ausgelöst (Jabs 2000).

5.1 TCO

Bei dem schwedischen TCO-Umweltzeichen (vgl. TCO 1996, §AD4; TCO 1998, Ziff. 3.5) ist eine der Vergabevoraussetzungen, dass die Kunststoffkomponenten des Geräts, die schwerer als 25 g sind, keine Flammschutzmittel mit organisch gebundenem Chlor oder Brom enthalten. TCO nennt in diesem Zusammenhang "beispielhaft" 16 additive und 9 reaktive bromierte Flammschutzmittel sowie Chlorparaffine.[34]

5.2 "Blauer Engel"

Die Vergaberichtlinien für den "Blauen Engel" (vgl. Übersicht V/5) umfassen eine breite Palette von Anforderungen an die jeweiligen Geräte hinsichtlich Konstruktion, Materialeigenschaften, Verbräuchen/Emissionen, Recycling u.a. Sie schreiben u.a. vor, dass die Gehäusekunststoffe keine Stoffe enthalten dürfen, die dioxin- oder furanbildend wirken können. Daher sind halogenhaltige Polymere und Zusätze von halogenorganischen Verbindungen – "insbesondere als Flammschutzmittel" – nicht zulässig. Im Fall von Kopiergeräten gilt diese Regelung erst ab 2003; bis dahin sind nur PBB, PBDE und Chlorparaffine ausgeschlossen, andere Dioxin-/Furanbildner dagegen erlaubt. Weiterhin werden krebserzeugende, erbgutverändernde und fortpflanzungsgefährdende Additive ausgeschlossen (im Fall von Druckern nur als krebserzeugend bzw. mit Verdacht auf krebserzeugendes Potential eingestufte Flammschutzmittel).

Die Ausnahmeregelungen von diesen Vergaberichtlinien betreffen durchweg prozeßbedingte, technisch unvermeidbare Verunreinigungen, und bestimmte fluororganische Additive[35], sofern sie einen Gehalt von 0,5 Gew.% nicht überschreiten. Ausgenommen sind ferbner Kunststoffteile kleiner 25 g bzw. Kunststoffteile in unmittelbarer Nähe von Heiz- und Fixiereinrichtungen. Hier werden PBB, PBDE und Chlorparaffine

---

[33] RAL: Reichsausschuß für Lieferbedingungen; Rechtsnachfolgerin ist das Deutsche Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V., Sankt Augustin.

[34] Aufgeführt werden

- additive bromierte Flammschutzmittel: Tetrabromethan; 1,1,2,2-Tetrabromethan; Pentabromethan; 1,2,3,4-Tetrabrombutan; Octabromhexadecan; Hexabromcyclohexan; Tetrabromcyclododecan; Hexabromcyclododecan; Hexabrombenzol; Pentabrombenzol; Pentabromethylbenzol; Pentabromethoxybenzol; Octabromdiphenylether; Pentabromdiphenylether; Pentabromphenylether; Pentabromphenoxybenzol;
- reaktive bromierte FSM: Tribromethan; Bromethylen (Vinylbromid); 2-Bromethanol; Dibrom-1,5-Pentandiol; Tribromphenol; Pentabromphenol; Dibromstyrol; Tetrabromphthalsäureanhydrid; Tetrabrombisphenol A (Vgl. TCO 1996).

[35] Antitropfmittel wie Polytetrafluorethylen (PTFE); vgl. FN 19.

ausgeschlossen. (Die Details der Ausnahmegenehmigungen sind in Übersicht V/5 dokumentiert.)

Die Auszeichnung mit dem ""Blauen Engel"" setzt einen laufzeitgebundenen Nutzungsvertrag mit dem Deutschen Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V. voraus und ist gebührenpflichtig.

Übersicht V/5: Materialanforderungen an Gehäusekunststoffe für Erteilung des "Blauen Engel" nach Gerätetypen; Zahl der Zeichenanwender und Produkte (2000)

Geräte-Typ	RAL-UZ	Materialanforderung an Gehäusekunststoffe	Zeichen-anwender/ Produkte
Arbeitsplatz-Computer (Steuereinheit, Tastatur, Monitor)	78	- Keine Stoffe, die dioxin- oder furanbildend wirken können; - Keine krebserzeugenden, erbgutverändernden oder fortpflanzungsgefährdenden Additive - Ausnahmen: a; b; c	6 Hersteller 22 Tastaturen, 9 Steuereinheiten, 2 Monitore
Tragbare Computer (Notebooks, Laptops)	93	- Keine Stoffe, die dioxin- oder furanbildend wirken können; - Keine krebserzeugenden, erbgutverändernden oder fortpflanzungsgefährdenden Additive - Ausnahmen: a; b;d	-
Drucker (Matrixdrucker, Tintentrahl- und Laserdrucker im Bürobereich)	85	- Keine Stoffe, die dioxin- oder furanbildend wirken können; - Die verwendeten Flammschutzmittel dürfen nicht in der TRGS 905, TRGS 900 oder in der MAK-Liste in der jeweils gültigen Fassung als krebserzeugend oder mit Verdacht auf krebserzeugendes Potential ... eingestuft sein; - Ausnahmen: a; b; e	8 Hersteller 42 Drucker
Kopiergeräte (Bürokopiergeräte auf Basis Pulvertoner, Kopierleistung ≤ 70 Kopien/min	62	- Keine PBB, PBDE oder Chlorparaffine; - Ab 01.01.2003 keine Stoffe, die dioxin- oder furanbildend wirken können; - Keine krebserzeugenden, erbgutverändernden oder fortpflanzungsgefährdenden Additive; - Ausnahmen: a, b, c, e	12 Hersteller 80 Kopiergeräte
Faxgeräte, Fernkopierer und Faxkombinationsgeräte	95	- Keine Stoffe, die dioxin- oder furanbildend wirken können; - Keine krebserzeugenden, erbgutverändernden oder fortpflanzungsgefährdenden Additive; - Ausnahmen: a, b, d, e	-
Fernsehgeräte (mit Kathodenstrahlröhre)	91	- Keine Stoffe, die dioxin- oder furanbildend wirken können; - Keine krebserzeugenden, erbgutverändernden oder fortpflanzungsgefährdenden Additive; - Ausnahmen: a, b, d	-

Quelle: RAL 2000. Von dieser Regelung ausgenommen sind:

a) prozeßbedingte, technisch unvermeidbare Verunreinigungen;
b) fluororganische Additive (wie z.B. Anti-Dripping-Reagenzien), die zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe eingesetzt werden, sofern sie einen Gehalt von 0,5 Gew.-% nicht überschreiten;
c) Kunststoffteile, die weniger als 25 g wiegen (diese Ausnahme gilt nicht für Tastaturen);
d) Gehäusekunststoffteile, die weniger als 25g wiegen. Diese dürfen keine PBB (polybromierte Biphenyle), PBDE (polybromierte Diphenylether) oder Chlorparaffine enthalten. (Diese Ausnahmeregelung gilt nicht für die Tastatur);
e) Sonderteile aus Kunststoff, die in der unmittelbaren Nähe der Heiz- und Fixiereinrichtungen installiert sind. Diese dürfen kein PBB (polybromierte Biphenyle), PBDE (polybromierte Diphenylether) oder Chlorparaffine enthalten.

Es fällt auf, dass nur wenige Computer (dabei nur 2 Monitore und 9 Rechner [Steuereinheiten]) und keine Notebooks/Laptops, keine Faxgeräte und keine Fernseher den "Blauen Engel" tragen, d.h. die Gesamtheit der Vergabeanforderungen erfüllen.

Bei Druckern und Kopiergeräten ist die Zahl der gelabelten Gerätemarken und Hersteller größer.

Einzelne Unternehmen erklären, ihre Geräte (im wesentlichen) entsprechend den Anforderungen der verschiedenen Umweltzeichen zu konstruieren, ohne die Einhaltung dieser Anforderungen durch kostenpflichtige Labelung gesondert zu bestätigen (vgl. z.B. IBM 2000).

6. Konstruktive und werkstoffliche Alternativen

6.1 Konstruktive Lösung des Brandschutzproblems bei Fernsehgeräten

Die Gehäuse von Fernsehempfängern wurden bis in die 70er, z.T. auch bis in die 80er Jahre aus unbehandeltem Holz gefertigt, die Rückwände aus gelochter Presspappe. Holz und Presspappe wurden seit den 70er Jahren durch Kunststoffe ersetzt (vornehmlich ABS und SB/HIPS). Seinerzeit wurde bei den Fernsehempfängern das Chassis als Träger spannungsführender Teile parallel- senkrecht zur Rückwand eingebaut. Wegen der Nähe von Chassis und Rückwand verlangte die damalige DIN EN 60650 Flammhemmung der Rückwand. Bei der Umstellung von Holz/Presspappe auf Kunststoff setzten die Hersteller für die Rückwände zuerst PBDE-flammgeschützte Kunststoffe ein. Front und Boden, die gemeinsam als ein separates Teil spritzgegossen werden, blieben im Unterschied zur Rückwand auch damals i.d.R. flammschutzmittelfrei. (Umfrage Fernsehgeräte-Hersteller)

In den Folgejahren ging man bei der Konstruktion der Fernsehempfänger dazu über, das Chassis nicht mehr senkrecht, sondern waagerecht mit einem Sicherheitsabstand von ca. 2 cm über der Bodenfläche einzubauen. Damit entfiel aus der Sicht der Gerätehersteller die Notwendigkeit, die Rückwand flammhemmend auszurüsten, jedoch wurde die Gepflogenheit bis zu einer späteren Norm-Anpassung beibehalten.

Bei der Dioxin-Diskussion Ende der 80er Jahre wurden besonders Fernseh-Gehäuse wegen möglicher Emissionen kritisch betrachtet (vgl. Spill 1989 a und b). Eine Reihe von Herstellern begannen daraufhin mit der PBDE-Substitution durch TBBA/Antimontrioxid-Systeme. Andere Hersteller verzichteten durch eine konstruktive Lösung der Brandschutzauflagen ganz auf Flammschutzmittel, indem ein entsprechender Sicherheitsabstand zwischen Hochspannungsteilen des Gerätes (Netzbereich; Zeilenbereich, d.h. Spannungsquelle und Ablenkeinheit) und Außengehäuse eingehalten oder Barrieren eingebaut wurden. Diese Lösung ist als eine Möglichkeit in der EN 60065 mit der Auflage eines Mindestabstandes von 13 mm oder Einbau einer Barriere (vgl. Abschn. 2.2) niedergelegt. Sie hat sich spätestens seit Mitte der 90er Jahren beim Gros der europäischen Hersteller durchgesetzt. Einzelne Hersteller haben hausintern strengere Vorschriften (z.B. Grundig, 20 mm). Die meisten der befragten Geräte-Hersteller gaben an, schon seit mindestens 10 Jahren keine Flammschutzmittel im Außengehäuse (Rückwand) mehr einzusetzen. Den referierten Daten der Stiftung Warentest zufolge erfolgte der Ausstieg aus bromierten Flammschutzmitteln bei TV-Gehäusen zwischen 1993/94 und 1995/96.

Nach Auskunft von EACEM (European Association of Consumer Electronics Manufacturers) halten heute alle Mitgliedsunternehmen die bindenden Sicherheitsstandards, wie sie in der EN 60065 festgelegt sind, ein. Die Neuformulierung der EN 60065 im Jahre 1998 hat EACEM zufolge den ökologischen Bedenken gegen bromierte Flammschutzmittel Rechnung getragen, *ohne* den Sicherheitsstandard zu vermindern. EACEM verwahrt sich gegen den im Rahmen der aktuellen, durch die Brom-Industrie angestoßenen Diskussion um mangelnden Brandschutz bei Konsum-Elektronik erhobenen Vorwurf, die Sicherheitsstandards seien aus Kostengründen verwässert worden (EACEM 2000).

6.2 Konstruktive Lösungen bei PC-Monitoren

1998 hat die BASF eine konstruktive Lösung für den Einsatz flammschutzfreier Kunstoffgehäuse bei Monitoren vorgestellt (Fenske 1998; Kehr 1998/99). Die bei den meisten Monitoren vorhandene innere metallische Ummantelung (inneres Metallgehäuse oder "Metallnetz") zur elektromagnetischen Abschirmung wird dabei zu einer internen Brandschutzumhüllung (Brandschutzgehäuse; vgl. Abschn. 2.1) umgestaltet. Das Design der inneren metallischen Ummantelung muß nur geringfügig, aber gezielt (Lochgrößen) geändert werden, um der EN 60650 gerecht zu werden. Beim Außengehäuse aus Kunststoff kann dann auf Flammschutzausrüstung ganz verzichtet werden. Entsprechende Monitorgehäuse stellen Nokia (Finnland) und Samsung (Kooperation mit BASF) her.

Anders als bei Fernsehempfängern gibt es in den USA für IT-Geräte keine der EN 60950 entgegenstehende Norm. Nach Auskunft der BASF AG haben Underwriters Laboratories gegen die konstruktive Lösung bei Monitorgehäusen keine Bedenken vorgebracht (Kehr 1998/99). PC-Monitore mit einem inneren Metallgehäuse als Brandschutzgehäuse sollten demnach auch auf dem US-Markt akzeptabel sein. Während der Anteil konstruktiv brandgeschützter Monitorgehäuse auf dem europäischen Markt auf max. 10 Prozent geschätzt wird (Kehr 1998/99), sind wegen der anderen Sicherheitskultur (Regress-Problem) in den USA entsprechende Geräte ohne Flammschutz im Gehäuse schwer abzusetzen. Dies wird neben entsprechenden Aktivitäten der Brom-Industrie als Hindernis für die weitere Verbreitung einer konstruktiven Brandschutzlösung bei Monitorgehäusen betrachtet.

6.3 TV-Brandstatistiken als Argument gegen konstruktiven Brandschutz?

Gegen die Möglichkeit des konstruktiven Brandschutzes und den Verzicht auf Flammschutzausrüstung von Außengehäusen bei TV-Geräten, aber auch PC-Monitoren wird seitens der Hersteller von bromierten Flammschutzmitteln ("Bromine Science and Environmental Forum", BSEF) mit mangelndem Brandschutz argumentiert. Als Beleg werden Statistiken über TV-Brände aus Groß-Britannien, Schweden und den Niederlanden angeführt. Die Statistiken werden dahingehend interpretiert, dass zwischen Mitte der 80er und Mitte der 90er Jahre die Zahl der TV-Brände dank verbesserten Designs, verbesserter Herstellungstechnik, verminderten Energieverbrauchs der Geräte und effektiven Flammschutzes zurückgegangen seien; seitdem würden die Fernsehbrände jedoch zunehmen. Dies sei in Zusammenhang mit dem Rückgang der Ausrüstung von TV-Gehäusen mit halogenierten Flammschutzmitteln zu sehen, die in Deutschland seit 1995 ausweislich der Daten der Stiftung Warentest zu beobachten ist (De Poortere u.a. 2000).[36]

Die vorgelegten Statistiken reichen allerdings nur bis 1995 (Großbritannien, Schweden) bzw. 1996 (Niederlande). Sie zeigen für Großbritannien eine Halbierung der Zahl der TV-Brände zwischen 1985 und 1990 und danach einen leichten Anstieg um knapp 30 Prozent bis 1995. In den Niederlanden ging die Zahl der Brände zwischen

[36] "Between the mid 1980s and the mid-1990s, the number of TV set fires fell by as much 50%. This trend coincided with improvements in design, manufacture, decreased power consumtion and the use of effective flame retardant additives in enclosure materials. ... The increase in the rate of TV set fires observed ... during the 5 year-period after the mid-1990s ‚valley' is disturbing." (De Poortere u.a. 2000, p. 6-8)

1985 und 1988 um ein Drittel zurück, verdoppelte sich wieder bis 1992, um dann bis 1996 erneut auf das Niveau von Mitte der 80er Jahre zurückzufallen. Für Schweden werden Daten für 1990 - 1995 vorgelegt, die eine Verdoppelung der TV-Brände ausweisen.

Da es sich bei den Fernsehbränden um relativ kleine Zahlen handelt[37], ist die Interpretation des Trends bei den genannten Schwankungen und z.T. gegenläufigen Entwicklungen in den drei Ländern an sich schon schwierig. Zudem lassen sich mit den angeführten Statistiken die Annahmen von BSEF kaum belegen. Der beobachtete Anstieg in Groß-Britannien (1990-1995), in den Niederlanden (1988-1992) und Schweden (1990-1995) fällt in eine Periode, für die die Autoren selbst davon ausgehen, dass die Masse des Gerätebestandes ebenso wie der Neugeräte halogeniert flammgeschützt ausgerüstet waren.

Für die Bundesrepublik gibt es keine Statistik über TV-Brände, da aus Sicht der Sachversicherungen die Zahl der bei ihnen gemeldeten Fernsehbrände zu gering ist und ihnen auch keinerlei relevante Veränderungen bei Fernseher-Bränden bekannt sind (Umfrage Sachversicherer 2000).

Die jüngste Rückrufaktion von Fernsehgeräten wegen Überhitzung in Japan (100.000 Mitsubishi-Geräte Typ CZ-1 und CZ-2, Baureihen Ende der 80er Jahre) zeigt, dass Überhitzung, Rauchentwicklung und Brand (in vier Fällen) durch interne Brandquellen auch bei im Außengehäuse flammgeschützten Geräten auftreten können. [38]

Die BSEF-Argumentation zielt nicht auf innere sondern auf äußere Brandquellen. Dabei sollte beachtet werden, dass Flammschutzmittel nur ein Element unter mehreren im Rahmen eines vorsorgenden Brandschutzes sind. Der vorsorgende Brandschutz wird international sehr unterschiedlich gehandhabt. In den USA besitzen z.B. 90 Prozent der Haushalte einen Rauchmelder, in der Bundesrepublik nur fünf Prozent.[39] Daher ist beim Vergleich von Brandstatistiken verschiedener Länder – selbst, wenn sie in ihrer Aussage eindeutig wären, was hier nicht der Fall ist – die Rückführung von unterschiedlichen Brandhäuffigkeiten auf einen Faktor kaum möglich.

[37] Angaben für 1995 pro Million TV-Geräte: Groß-Britannien 14, Niederlande 19, Schweden 100; De Poortere u.a. 2000, S. 7/8.

[38] Der Rückrufaktion von Mitsubishi Electric in Japan lagen 66 Beschwerden (über mehrere Jahre hinweg) wegen stark überhitzer Fernsehgeräte vor, bei denen es lt. Mitsubishi in sieben Fällen zu starken Schäden, darunter in vier Fällen zu Brand mit Sachschaden, gekommen ist. Vgl. Handelsblatt v. 13.9.2000.

[39] Mitteilung im Rahmen der Aufklärungsaktion "Rauchmelder retten leben" (Deutscher Feuerwehrverband, Deutsche Versicherungswirtschaft und ZVEI), Frankfurter Allgemeine Zeitung v. 27.10.2000, S. 76.

7. Werkstoffliches Recycling von Gehäusewerkstoffen für IT- und Fernsehgeräte

Thermoplastische Kunststoffe - mit oder ohne Flammschutzmittel – sind grundsätzlich werkstofflich recycelbar.[40] Die Bayer AG bietet z.B. als qualitätsgesicherte Recyclate *ohne* Flammschutz 5 Typen ABS, 5 Typen Polycarbonat, 1 Typ PC/ABS und 3 Typen Polyamid an, als Recyclat *mit* Flammschutz 1 Typ Polycarbonat, 2 Typen PC/ABS und 1 Typ Polybutylenterephthalat (Enss/Schmidt 2000). Ähnliche Angebote gibt es von anderen großen Kunststoffherstellern und von Compoundeuren. HIPS-Recyclat wird, soweit ersichtlich, nicht angeboten.

Die Produktqualität unter *technischen* Gesichtspunkten (Verarbeitungsfähigkeit; Materialeigenschaften) steht hier nicht zur Diskussion und wird von Kunststoff-Herstellern oder Compoundeuren, die Recyclate anbieten, dokumentiert. Hier geht es um die Frage, ob Recycling von Gehäusewerkstoffen unter Berücksichtigung sonstiger Anforderungen wie der gesetzlichen Vorgaben im Arbeits- und Umweltschutz oder des freiwilligen PBDE-Verzichts möglich ist.

Das Recycling setzt grundsätzlich die Gewinnung sortenreinen Materials voraus (vgl. Fehse u.a. 1997). Für verbandsgebundene Hersteller, die sich dem freiwilligen Verzicht auf PBDE in Deutschland angeschlossen haben, kommt das Recycling PBDE-flammgeschützten Kunststoffs nicht in Frage.[41] Dies muss aber nicht für verbandsunabhängige Compoundeure gelten. Das Recycling sonstiger bromiert flammgeschützter Thermoplasten wird durch den Aufwand der Aussortierung von PBDE-haltigem Material erschwert (vgl. Abschn. 7.2, PC/ABS). 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 (Burgdorf 2000). Der aktuelle Entwurf der europäischen Elektronikschrott-Richtline (CEC 2000) verlangt in Anhang II die Entfernung von Kunststoffen mit bromierten Flammschutzmitteln aus dem getrennt gesammelten Elektronikschrott.

7.1 Experimentelle Untersuchungen zur Recyclingfähigkeit bromiert flammgeschützer Thermoplasten

Halogeniert-flammgeschützte, insbesondere PBDE-flammgeschützte Thermoplasten stehen seit langem im Verdacht, bei thermischer Belastung Quelle von bromierten Dioxinen und Furanen in gesundheits- und umweltrelevantem Ausmaß zu sein.

Brenner und Knies veröffentlichten zwischen 1990 und 1994 Befunde aus Untersuchungen bei der BASF AG zur Extrusion halogeniert flammgeschützter Thermoplasten, bei denen bromierte Furane in der Umgebungsluft gefunden wurden. Untersucht wurde gefülltes PBT (Polybutylenterephthalat), das a) mit einem Decabromdiphenylether/Antimontrioxid-System (Brenner/Knies 1990), b) mit Tetrabrombisphenol-A-Carbonatoligomer (BC-52 von Great Lakes) und Antimontrioxid (Brenner/Knies

[40] Das gilt uneingeschränkt für ABS, PC/ABS, PPE/HIPS, nur eingeschränkt für SB (HIPS) wegen Versprödung bei der Regranulierung (vgl. Abschn. 7.2.3).

[41] "PBDE-haltige Kunststoffe sollten nicht werkstofflich verwertet werden, um eine unkontrollierte Verbreitung dieser Flammschutzmittel im Werkstoffkreislauf zu unterbinden. Darauf müsste bei einer geplanten Elektronikschrottverwertung geachtet werden." (Kunststoffe 1997)

1993) und c) mit Ethylen-bis(tetrabromphthalimid) (BT-93 von Albemarle) und Antimontrioxid (Brenner/Knies 1994) flammgeschützt war. Die Summe der Tetra- bis Hexabromierten Dibenzofurane in der Umgebungsluft des Arbeitsplatzes lag im Fall a (Deca) bei 731 ng/m^3, im Fall b (TBBA) bei 0,17 ng/m^3.[42]

Entsprechende Befunde sind insbesondere mit Blick auf die Recyclingfähigkeit entsprechend flammhemmend ausgerüsteter Kunststoffe, d.h. das mehrfache Verarbeiten (Vermahlen/Granulieren, Compoundieren, Extrudieren/Ausspritzen) von Bedeutung, wobei sowohl die Reinheit des Materials (Dioxin-/Furangehalt entsprechend Dioxin-Verordnung) wie die Arbeitsplatzhygiene (Luftgrenzwerte am Arbeitsplatz nach TRGS 900) zu berücksichtigen sind.

7.1.1 Bromiert flammgeschütztes ABS und PC/ABS (Bayer AG, 1993)

Die BASF-Studien veranlassten die Bayer AG 1993 zu entsprechenden Untersuchungen der Recyclingfähigkeit von halogeniert flammgeschützen Thermoplasten, wie sie für Bürogeräte eingesetzt werden. Hintergrund waren u.a. die damals anstehende Dioxin-Verordnung (Grenzwert von 1 ppb bzw. 5 ppb für die Summe von 4 bzw. 8 PBDD/F-Kongeneren)[43] und die geplante Elektronikschrott-Verordnung mit Rücknahme- und Recyclingquoten.

Die Untersuchungen ergaben folgendes (Meyer u.a. 1993; Rohr 1998):

- PC/ABS ohne Flammschutzmittel kann problemlos recycelt werden. Neben toxikologischer Unbedenklichkeit werden auch alle technischen Parameter bei einem Mischungsverhältnis von 20 Prozent Recyclat auf 80 Prozent Primaware (Neuware) zufriedenstellend eingehalten.
- Mit PBDE (Octabromdiphenylether; Pump 2000) flammgeschütztes ABS wies nach Vermahlen, Compoundieren und Ausspritzen Dioxin-/Furangehalte oberhalb des 5 ppb-Grenzwertes der Dioxin-Verordnung auf.
- ABS mit additivem TBBA-Flammschutz blieb demgegenüber nach fünfmaligem Verarbeitungs- (Recycling-)Zyklus unter dem Grenzwert der Dioxin-Verordnung.
- Für PC/ABS mit Tetrabrombisphenol-A-Copolycarbonat (also reaktivem Flammschutz) gilt das gleiche.
- Bei einer Mischung von 7 Prozent ABS mit PBDE und 93 Prozent ABS mit TBBA als Flammschutz (Modell für "gemischten Elektronikschrott") wurde dagegen der Grenzwert von 5 ppb durchgängig überschritten.

Da die hier im Ergebnis berichteten Untersuchungen an ABS bzw. PC/ABS generell für Thermoplasten aussagekräftig sind, also auch für Kunststoffe wie HIPS gelten

---

[42] Diese Untersuchungen standen auch mit der Beobachtung von Arbeitern bei der BASF in Zusammenhang, die über 13 Jahre polybromiert flammgeschützte Thermoplasten extrudiert hatten. 1996 informierte die BASF die US-EPA, dass einer dieser Arbeiter an Krebs gestorben und ein zweiter vermutlich an Krebs erkrankt sei. Ein möglicher Zusammenhang zwischen PBDD/F-Exposition und dem Octa- bzw. Decabromdiphenylether-Flammschutz im Polymer wird vom Hersteller Albemarle verneint (vgl. Albemarle o.J.).

[43] Erste Verordnung zur Änderung der Chemikalien-Verbotsverordnung ("Dioxin-Verordnung"), BGBl I Nr. 42 v. 15.7.1994, S. 1493-1495. Die Verordnung sieht für fünf Jahre nach Inkrafttreten für die acht Kongenere einen Grenzwert von 60 ppb, danach (ab 1999) von 5 ppb vor, und von 10 bzw. 1 ppb für die vier Kongenere.

(Rohr 1999), ergeben sich aus Sicht der Bayer AG folgende allgemeine Schlußfolgerungen:

- "Gemischter Elektronikschrott" kann, da er immer PBDE enthält, nicht recycelt werden.
- Demgegenüber sind mit TBBA additiv oder reaktiv flammgeschützte Thermoplasten recycelbar.
- PBDE-haltige Altmaterialien müssen von einer werkstofflichen Wiederverwertung (Recycling) ausgeschlossen werden.
- Dies setzt, wenn die mit der Elektronikschrottverordnung zu erwartenden Rücknahme- und Verwertungsziele erreicht werden sollen, sichere Detektionsverfahren zur Ausschleusung von PBDE-kontaminierten Werkstoffen voraus.
- PBDE-haltige Materialien sollten entweder rohstofflich verwertet (Hydrolyse, Pyrolyse, Vergasung) oder verbrannt werden.

7.1.2 Deca-flammgeschütztes HIPS (BSEF, 1999)

1999 wurden zwei vom BSEF (Bromine Science and Environmental Forum) in Auftrag gegebene Labor-Studien zur Extrusion von flammgeschütztem HIPS (vgl. BSEF 1999) veröffentlicht, die zumindest z.T. als follow-up-Studien zu den Untersuchungen der BASF AG und der Bayer AG angelegt waren.

Untersucht wurden

- die Umgebungsluft bei Extrusion und Spritzguß von flammgeschütztem HIPS (12 Prozent Decabromdiphenylether/4 Prozent Antimontrioxid plus 0,2 Prozent eines Antioxidans) als Primaware und bei zwei anschließenden Recyclingschritten (Prozeßtemperaturen zwischen 180 und 230 °C) auf PBDD/F (Van Eldik 1999);
- extrudiertes sowie mehrfach recycliertes flammgeschütztes HIPS (gleiches Flammschutzsystem) sowie die Ausgangsmaterialien (Deca, HIPS) auf Gehalt und Entstehung von niedriger bromierten PBDE und von PBDD/F (GfA 1999).

Im ersten Fall wurde die Extrusion an der Universität Erlangen durchgeführt, während die GfA die Luftproben analysierte, im zweiten Fall erhielt die GfA die Untersuchungsmaterialien incl. extrudiertes Recyclat direkt vom Hersteller.

Ergebnisse der Untersuchung der Umgebungsluft beim Extrudieren

Die PBDD/F-Konzentrationen in der Umgebungsluft bei Extrusion von Primaware und Recycling-Material lagen zwischen 0,17 und 0,90 pg/m^3 am Arbeitsplatz und 0,41 und 4,95 pg/m^3 im ausströmenden Gasstrom. Damit wurde die zulässige maximale Arbeitsplatzkonzentration für chlorierte Dioxine/Furane von 50 pg ITE/m^3 nach TRGS 900 (Gefahrstoffe 2000, 1999), die hilfsweise für bromierte PBDD/F zugrundegelegt werden, unterschritten.

Die von Brenner/Knies (1990) bei der BASF gefundenen Toxizitätsäquivalente werden auf 330 - 910 pg/m^3 geschätzt und lagen damit um etwa das 60-fache über den von Van Eldik u.a. (1999) gefundenen Werten. Die Diskrepanz zwischen der alten

(Brenner/Knies) und der neuen (Van Eldik) Extrusions-Studie zu Decabromdiphenylether wird mit zwei Faktoren erklärt:

- Maschinentechnologie und Arbeitsumgebung befanden sich in der Untersuchung von Van Eldik (Studie für BSEF) auf dem höchstentwickelten Stand;
- während in der neuen Untersuchung unkontaminiertes Ausgangsmaterial verwendet wurde, ist es denkbar, dass das Ausgangsmaterial bei Brenner/Knies (PBT, glasfaserverstärkt) wegen des Gehalts an Glasfibern und höheren Prozeßtemperaturen bereits mit Spuren von Dioxinen/Furanen kontaminiert war.

Die Erlanger Studie schlußfolgert, dass mit Deca flammgeschütztes HIPS, das als Primaware den Anforderungen der Dioxin-Verordnung genügt, ohne Überschreitung von Arbeitsplatzgrenzwerten recycelt werden kann.

Ergebnisse der Untersuchung der Materialqualität

Die zweite Studie (GfA 1999) sollte Aufschluß geben über das Auftreten von niedrig bromierten Diphenylethern in dem DecaBDPO-Blend, und sie sollte untersuchen, wie sich der Flammschutz mit Deca sowie fünffaches Recycling (Vermahlen, Spritzguss) des HIPS/Deca/ATO-Blends auf die mögliche Bildung niedrigbromierter PBDE und auf die Dioxin/Furan-Konzentration im Recyclat entsprechend der Dioxin-Verordnung (8 Kongeneren) auswirkten.

Im reinen HIPS und im nicht recycelten HIPS/Deca/ATO-Blend (Primaware) wurden keine PBDD/F gefunden.[44] Im fünffach recycelten Material (Extrusion bei 175-215 °C; Spritzguss bei 199-227 °C) wurden dagegen PentaBDF gefunden; bei Aufaddierung der Penta-Konzentrationen und der Werte der Bestimmungsgrenze für die nichtgefundenen Kongeneren lagen die Werte um mindestens den Faktor fünf unter den Grenzwerten der Dioxin-Verordnung. Ausgangsmaterialien, Primaware und fünffach recyceltes Material entsprachen damit den Anforderungen der Dioxin-Verordnung.

Die Ergebnisse beider Untersuchungen werden von BSEF als Beleg für die Unbedenklichkeit von Deca als Flammschutzmittel in HIPS unter den Gesichtspunkten Arbeitsplatzhygiene und Recyclingfähigkeit gewertet (BSEF 1999). Dies setzt allerdings voraus, dass die Untersuchungen hinsichtlich der betrieblichen Arbeitsplatzrealität (Stand der Technologie und Verfahrensoptimierung, Arbeitsumgebung, Temperaturführung, Standzeiten usw.) als übertragbar angesehen werden können. Die Erlanger Studie betont ausdrücklich, dass sie den entwickeltsten Stand der Technik repräsentiert. Außerdem verweisen die Studien darauf, dass absolute Reinheit des Ausgangsmaterials Voraussetzung für Einhaltung der Grenzwerte der Dioxin-Verordnung und der Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900) ist, was eine entsprechende Sortenreinheit beim Recyclingmaterial voraussetzt. Beide Sachverhalte werden mit Blick auf Deca auch von Herstellern bromierter Flammschutzmittel skeptisch beurteilt (Ranken/Smith 2000).

[44] Bei Aufaddierung der Werte für die Bestimmungsgrenzen lagen die Werte um den Faktor 7 unter den Grenzwerten der Dioxin-Verordnung.

7.1.3 HIPS mit Bis(pentabromphenyl)ethan (Saytex 8010)

Albemarle Corporation empfiehlt als Alternative zu Decabromdiphenylethern oder sonstigen PBDE für HIPS Saytex 8010 (Bis[pentabromphenyl]ethan), das anstelle der Etherbrücke im Molekül eine Ethan-Gruppe enthält, also keinen Diphenylether darstellt und daher strukturell geringere Ähnlichkeit mit Dioxin/Furan hat, von daher auch in deutlich geringerem Maße zur Dioxin-/Furan-Bildung bei thermischer Belastung neigen sollte. Nach Unternehmensangaben wurden im Experiment bei fünffach recyceltem HIPS mit 12 Prozent Bis(pentabromphenyl)ethan und 4 Prozent Antimontrioxid als Flammschutzsystem (Vermahlen; Spritzguss, Prozesstemperatur 200-225 °C) keine Dioxine/Furane im Recyclat oberhalb der Nachweisgrenze gefunden. Die aufaddierten Werte der Nachweisgrenze für die acht Kongenere der Dioxin-Verordnung liegen bei einfachem Recycling bei 1,18 ppb, bei fünffachem Recycling bei 1.20 ppb, also unter dem Grenzwert der Dioxin-Verordnung (Landry/Reed o.J.).

1994/5 bei der BASF durchgeführte Extrusions-Untersuchungen mit Polystyrol, das mit Bis(pentabromphenyl)ethan (Saytex 8010) flammgeschützt war, ergaben keine Verletzung des hilfsweise anzunehmenden Grenzwertes für PBDD/F in der Umgebungsluft entsprechend TRGS 900 für chlorierte Dibenzodioxine/-Furane von 50 pg (vgl. Albemarle 2000)

7.1.4 Bromiert flammgeschütztes HIPS und PC/ABS aus realem Elektronikschrott

Untersuchungen an Außengehäusen von PC-Monitoren und TV-Geräten aus realem Elektronikschrott (108 TV-Gehäuse, 78 PC-Gehäuse; vgl. Rieß 1999; Riess u.a. 2000; sh. auch Abschn. 3.1.2) nach einmaligem Recycling (Vermahlen, Extrusion; Prozeßtemperaturen bei HIPS: 190°C; bei ABS: 210 °C) ergaben folgendes:

Bei Gehäusen aus *HIPS mit PBDE* als Flammschutz wurden die Grenzwerte der Dioxin-Verordnung bereits beim Ausgangsmaterial deutlich überschritten; gleiches galt für das Recycling-Material, wobei die Konzentrationen leicht abnahmen (Konzentrationen für 4 Kongenere: 5,9 bzw. 4,5 ppb).

Im Fall von *HIPS mit PBB* (polybromierte Biphenyle) lagen die Werte im Ausgangs- und Recycling-Material deutlich unter den Grenzwerten, stiegen beim Recycling aber über den Grenzwert von 1 ppb an (Konzentrationen für 4 Kongenere: 0,09 bzw. 1,12 ppb).

Bei *ABS mit PBDE* als Flammschutz erreichten die Dioxin/Furan-Konzentrationen die höchsten Werte sowohl im Ausgangsmaterial wie im Recycling-Material, wobei sie hier beim Recycling noch deutlich anstiegen (Konzentrationen für 4 Kongenere: 34,4 bzw. 99,23 ppb).

Bei *ABS mit TBBA* als Flammschutzmittel lagen beide Werte unter den Grenzwerten, und zwar mit abnehmender Tendenz (Konzentrationen für 4 Kongenere: 0,23 bzw. 0,13 ppb).

Beide Resultate für ABS mit PBDE bzw. TBBA entsprechen im Grundsatz den Befunden von Meyer u.a. (1993; vgl. Abschn. V, 7.1.1).

Bei *ABS mit TBPE* (1,2-Bistribromphenoxyethan) lagen die Grenzwerte im Ausgangsmaterial unter, im Recyclingmaterial dagegen weit über den Grenzwerten (Konzentrationen für 4 Kongenere: 1,9 bzw. 11,48 ppb).

Generell zeigten die Analysen, dass die bromierten Flammschutzmittel beim Recycling dazu tendieren, niedriger bromierte Kongenere zu bilden.

Aus den Ergebnissen kann bezüglich Gehäusewerkstoffen aus *realem Elektronikschrott* im Hinblick auf die Forderungen der Dioxin-Verordnung geschlußfolgert werden:

- HIPS/PBDE, ABS/PBDE, HIPS/PBB und ABS/TBPE sind nicht recyclingfähig.
- Demgegenüber bleiben die Dioxin/Furan-Werte bei ABS/TBBA unter den Grenzwerten der Dioxin-Verordnung.[45]

Diese Ergebnisse stehen in Widerspruch zu den neueren Recycling-Versuchen mit HIPS/Deca (Abschn. 7.1.2). Die unterschiedlichen Befunde können mit den Ausgangsmaterialien zusammenhängen. Darauf war bereits im Fall der Extrusions-Experimente (Brenner/Knies 1999; Van Eldik 1999) hingewiesen worden. Hier könnten Verbesserungen bei der Herstellung der PBDE (Verzicht auf halogenierte Lösemittel) eine Rolle spielen (vgl. Rieß 1999).

7.1.5 Zwischenfazit

Bei den vorgestellten Versuchen handelt es sich um Laboruntersuchungen mit mehr oder weniger großer Nähe zur betrieblichen Praxis. Letzteres betrifft sowohl die Maschinenparameter wie die Qualität des Ausgangsmaterials (sortenrein oder gemischt).

Die angeführten Untersuchungen zeigen, dass PBDE-haltige Thermoplasten aus Elektronikschrott unter Realbedingungen auch bei sortenreiner Abtrennung nicht recyclingfähig sind. "Insgesamt besteht Einigkeit darin, dass mit polybromierten Diphenylethern und polybromierten Biphenylen ausgerüstete Kunststoffe von einer werkstofflichen Wiederverwertung gänzlich auszuschließen sind." (Käufer/von Quast 1997)

Neben den einzuhaltenden material- und arbeitsumweltbezogenen Grenzwerten (TRGS 900; Dioxin-Verordnung) ist auch die Gefahr der weiteren Verschleppung von PBDE bzw. Dioxinen/Furanen und die Kontamination weiterer Kunststoffmengen, die damit zu einem Verwertungsproblem werden, Grund für diese Beurteilung.

[45] Die Autoren sind der Meinung, dass angesichts der prozeßbedingten Verminderung der Dioxin/Furan-Konzentration bei HIPS/PBDE im Recyclingmaterial - Konzentrationsabnahme höher bromierter (z.B. OctaBDF) zugunsten niedrig bromierter Furankongenere (z.B. HexaBDF, HeptaBDF) - ein Recycling dann ev. denkbar ist, wenn z.B. 75 Prozent Neumaterial der Altware zugesetzt werden. Ein solcher "Verdünnungseffekt" führt zwar zur Unterschreitung der Grenzwerte der Dioxin-Verordnung, bewirkt aber eine weitere Verbreitung von an sich unerwünschten Dioxin-/Furankontaminationen und sollte von daher nicht befürwortet werden.

Während ABS mit TBBA und HIPS mit Bis(pentabromphenyl)ethan in den Recycling-Versuchen unter den Werten der Dioxin-Verordnung blieben, lag gemischter Elektronikschrott über den Grenzwerten.

7.2 Industrielles Recycling von Gehäusewerkstoffen (PC/ABS; ABS)

7.2.1 PC/ABS Recyclat von Bayer

Die Bayer AG bietet in ihrem PC/ABS-Sortiment drei Bayblend-Recyclat-Typen an, von denen zwei flammgeschützt sind (Bayblend R-FR 390 und R-FR 610). Während die *Primaware* der Bayblend FR-Typen mit Triphenylphosphat (TPP) bzw. Resorcinol-Bis-Diphenylphosphat (RDP) nach der "Phosphat/PTFE-Technologie" phosphororganisch flammgeschützt ist (Brandklasse UL94-V0) und keine Bromverbindungen als Flammschutz enthält (vgl. Bayer AG 1999 sowie Abschn. 3.2.2), enthalten die flammgeschützten *Recyclat-Typen* altwarebedingt Brom und Antimon-Anteile (Bayer AG 2000). Die Recyclate werden unter Zusatz von 75 Prozent Primaware hergestellt (Farbkorrektur; Eigenschaftsgarantie). Bei der Altware handelt es sich um Produktionsabfälle oder um Mahlgut aus zurückgenommenen Altgeräten. Dieses Recyclat enthält auch Polycarbonat, das aus zurückgenommenen CDs (Compacts Discs) gewonnen wird (vgl. Hähnsen u.a. 1998). Fujitsu Siemens (ehem. Siemens Nixdorf, Paderborn) setzt entsprechendes Recyclat seit 1994 für die Herstellung von Gehäusen (u.a. Sparbuch- und Belegdrucker) im Spritzguss-Verfahren ein (Burgdorf u.a. 1997). Endprodukte aus flammgeschütztem PC/ABS-Recyclat erhalten wegen dessen Brom/Antimon-Gehalt keinen "Blauen Engel".[46]

Der Mengenstrom an PC/ABS-Recyclat ist insgesamt klein (Bayer AG 2000).

7.2.2 Recycling von PC/ABS bei Fujitsu Siemens

Derzeit ist Fujitsu Siemens bei PC- und Drucker-Gehäusen das nach eigener Angabe einzige Unternehmen, das Altgeräte zurücknimmt, aufarbeitet und das Recyclat wieder für Gehäuse oder andere Komponenten einsetzt. Fujitsu Siemens arbeitet dabei mit der Bayer AG sowie selbständigen Compoundeuren zusammen (Burgdorf u.a. 1997; Burgdorf 2000).

Fujitsu Siemens nimmt nur eigene Geräte, insbesondere Großgeräte zurück. Deren Gehäusewerkstoffe sind in ihrer Zusammensetzung bekannt. Die Geräte werden im Recycling-Center (Paderborn) demontiert, sortenrein in Stofffraktionen zerlegt und vermahlen (8 mm Korngröße). Das Mahlgut enthält Kunststoff, Flammschutz (undefiniert) und ggfs. Glasfaser-Partikel. Die Materialerkennung erfolgt automatisch über Infrarotspektroskopie.

Um die sortenreine Auftrennung der Kunststoffe industriemäßig, d.h. auch kostengünstig, betreiben zu können, wird eine *Nahinfrarot*-Spektroskopie angewandt, die im

[46] Dies wird seitens der Industrie als Widerspruch betrachtet: einerseits werde eine Erhöhung der Recyclingquote verlangt, andererseits würde das Recycling von Altware, die bromierten Flammschutz enthält, nicht anerkannt (Burgdorf 2000; Bayer AG 2000).

Millisekunden-Bereich arbeitet. Damit ist eine Erkennung von Flammschutzmitteln im Kunststoff jedoch nicht möglich.[47]

Da über Nahinfrarot-Spektroskopie bromiert flammgeschütztes PC/ABS nicht ausgeschleust wird, enthält das Mahlgut bei Fujitsu Siemens ein Flammschutzgemisch, das bromierten Flammschutz (TBBA) einschließt. PBDE kommen nicht vor (Verzicht seit 1988). Folglich bleiben Brom/Antimon über das Recyclat, wenn auch zunehmend "verdünnt", im Stoffkreislauf.

Voraussetzung der geschilderten Verwertung bei Fujitsu Siemens sind folgende Umstände:

- Die ursprünglich verwendete Neuware stammt nur von zwei Lieferanten (GE Plastics, Bayer AG), wobei über verwendete Additive zuverlässige Informationen vorliegen.
- Seit 1988 enthalten die eingesetzten PC/ABS-Typen keine PBDE mehr.
- Automatische Kunststoffsortierung mit Einstellung auf die "hauseigenen" Werkstoffe im teach-in-Verfahren; dies ist erforderlich, weil die Kunststoffkennzeichnung nicht immer mit der Realität übereinstimmt.[48]
- Genügend großes Volumen, um das Verfahren wirtschaftlich zu gestalten.
- Entsprechende Kostenrelation zwischen Recyclat und Neuware.
- Eigene Spritzguss-Verarbeitung.

Begrenzende Faktoren für entsprechendes Recycling sind in erster Linie die Kosten, d.h. der logistische und Demontage-Aufwand, der technische Aufwand für die Garantie der Sortenreinheit, das Problem zu kleiner Volumina und die Kostenrelation Recyclat/Neuware. Im Fall von HIPS ist das Recyclat im Verhältnis zur Neuware wegen der Prozesskosten zu teuer, um entsprechende Recycling-Aktivitäten zu unternehmen (Burgdorf 2000).

Da z.Zt. kein Detektionsverfahren bekannt ist, das eine industriell-automatisierte und damit kostengünstige Ausschleusung bromiert flammgeschützter Kunststoffe aus demontierter Altware ermöglicht, ist bei PC/ABS ein Recycling zwar möglich, jedoch zumindest in industriellen Maßstab nicht als Basis für die Herstellung halogenfreier Recyclat-Typen.

7.2.3 ABS-Recycling bei Grundig

Auf Grund steigender Entsorgungskosten ist die Grundig AG, die Fernseh-Gehäuse herstellt, 1993 dazu übergegangen, neben der unternehmensinternen Wiederverwertung von Kunststoffabfällen auch zu entsorgende Komplettgeräte zu demontieren und zu fraktionieren. Die fraktionierten Kunststoffe wurden nach dem damals ent-

[47] Dies gelingt mit *mittlerem Infrarot*, mit dem PBDE, andere bromierte und sonstige Flammschutzmittel detektiert werden können. Dieses Verfahren arbeitet jedoch langsamer (der Abgleich mit den abgelegten Spektren erfolgt im Sekundenbereich). IBM hat zeitweilig eine solche Kunststofftrennung auch nach Flammschutzmittelgehalt durchgeführt, sie jedoch aus Zeit- und Kostengründen 1998/99 eingestellt. Statt dessen wird bei IBM zurückgenommene Altware gegenwärtig verbrannt (IBM Logistik 2000). Zur Kunststoff- und Flammschutzmitteldetektion mit Nah- und mittlerem Infrarot vgl. Vornberger/Willenberg 1994, Zachmann/Willenberg o.J. und NN. 1998.

[48] Dies kann vorkommen, wenn beim Extrudeur/Spritzgießer der Kunststoff, aber nicht das Werkzeug gewechselt wird.

wickelten Verfahren eingemahlen, extrudiert und wieder für Neuware eingesetzt, wobei die maximale Zudosierung von Recycling-Kunststoff bei 20 Prozent lag.

Mit dem Ziel, Neugeräte zu hundert Prozent aus flammschutz- und schwermetallfreiem Recycling-Material zu fertigen, ließ Grundig die beiden im Unternehmen für Gehäusewerkstoffe eingesetzten Kunststoffe – SB (HIPS) und ABS – in einem 1998 abgeschlosssenen FE-Projekt auf ihre Recyclingtauglichkeit überprüfen. Während bei SB maximal 20 Prozent Recyclat der Neuware zudosiert werden kann[49], ist bei ABS die Fertigung von Neugeräten zu hundert Prozent aus Recyclat möglich. Die geforderten Material- und Verarbeitungseigenschaften des ABS können auch bei Mehrfach-Recycling erhalten werden (Schwarz u.a. 1999).

Als Altware setzt Grundig eigene Produkte (Fernsehgehäuse), verschiedenartige Gehäuse aus ABS von Fremdfirmen sowie zugekauftes Granulat ein. Der Anteil von Fernsehergehäusen an der Altware liegt bei etwa 30-40 Prozent. Ca. 10 Prozent der eingehenden Altware (bei Fernsehern: max. 20 Prozent) ist flammschutzmittelhaltig. Flammgeschützte Ware wird bei Eigenprodukten von Grundig über die Alterskennzeichnung des Kunststoffs ausgeschleust. (Flammhemmer werden bei Grundig seit 1996 nicht mehr eingesetzt.) Bei Altware von Fremdfirmen nimmt man Gehäuse, die grundsätzlich nicht flammhemmend ausgerüstet werden (Haushaltsgeräte, z.B. Staubsaugergehäuse) oder bei denen man weiß, seit wann auf Flammhemmer verzichtet wird (Fernsehergehäuse von Fremdfirmen). In Zweifelsfällen wird mit dem Gehäusewerkstoff eine Brennprobe auf Selbstverlöschung durchgeführt. Nah-Infrarot wird nur für die Polymer- und Schwermetallerkennung eingesetzt. Ausgeschleuste Teile werden in einer MVA verbrannt. (Schultheiß 2000)

Das flammschutzfreie Recyclat von Grundig wird unter dem Markennamen "Sysplast" eingesetzt. Im Jahr 2000 konnten damit rd. 35 Prozent der hergestellten Gehäuse gefertigt werden, ab 2001 soll der gesamte Kunststoffbedarf der TV-Gehäuse mit Recyclingware gedeckt werden (2.300 Jahrestonnen). Die wirtschaftlichen Vorteile liegen bei Energie- und Rohstoffeinsparungen und entsprechender Kostenminderung (Preisdifferenz gegenüber Neuware 1,50 DM/kg; Grundig 1999; Schwarz/Schultheiß 2000).

7.2.4 Fazit industrielles Recycling

Recycling von Gehäusewerkstoffen kommt nur sehr selten vor. Außer den genannten Beispielen (Bayer AG, Fujtsu/Siemens, Grundig AG) wurden keine weiteren Praxis-Fälle bekannt.

Die genannten Beispiele zeigen, dass unter industriellen Bedingungen flammgeschütztes PC/ABS recycelt werden kann, jedoch nicht ohne eine Kontamination mit Brom/Antimon aus bromiertem Flammschutz zu vermeiden (Bayer AG/Fujitsu-Siemens). Der Ausschluß von PBDE erfolgt (Fujitsu-Siemens) dadurch, dass nur hauseigene Ware zurückgenommen wird. Im Fall des ABS-Recycling (Grundig) soll nur flammschutzmittelfreies ABS (für das es - sh. Abschn. V, 3.2.1 - bisher keinen halo-

[49] Beim Regranulieren kommt es durch thermische und Scher-Belastung zum Nachhärten der Kautschuk-Komponente. Damit gehen die Elastizitätseigenschaften des Kunststoffs verloren und der Werkstoff besteht die mechanischen Tests nicht mehr. SB-Recyclat kann daher nur bei Produkten, auf die keine mechanischen Belastungen einwirken, zugesetzt werden. (Schwarz u.a. 1999)

genfreien Flammschutz gibt) eingesetzt werden. Die Ausschleusung bromierter Altware erfolgt hier über Materialerkennung anhand von Alterskennzeichnung u.ä. Auszeichnungen.

8. Flammhemmend ausgerüstete Gehäusewerkstoffe für IT- und Fernsehgeräte: Mengenaspekt 1990/1999 und eingesetzte Flammschutzmittel

Nachstehend werden Schätzdaten zu bromierten und phosphororganischen Flammschutzmitteln in ausgewählten Gehäusewerkstoffen vorgestellt. Sie ermöglichen die Bestimmung von Größenordnungen für den heutigen Anfall bromierter Gehäusewerkstoffe im Elektronikschrott und für den Trend bei der Reduzierung bromierten Flammschutzes im Gesamtbereich Gehäusewerkstoffe in den neunziger Jahren.

8.1. Bromierte Flammschutzmittel 1990/1999

Tab. V/14 enthält Schätzdaten zum Aufkommen bromiert flammgeschützer Gehäusewerkstoffe in den Jahren 1990 und 1999.

Die Angaben für 1999 basieren auf den aktuellen Schätzungen aus Tab. V/3 und Annahmen für die Anteile bromiert flammgeschützter Gehäuse auf Grundlage der in den Abschnitten 3 und 4 zusammengestellten Informationen. Die Gesamtkunststoffmenge für 1990 wurde unter Annahme eines jährlichen Verbrauchswachstums von ca. 5 Prozent zwischen 1990 und 1999 geschätzt. Die Mengenrelationen für die einzelnen Gehäusearten entsprechend den Relationen von 1999. Die Anteile bromiert flammgeschützter Kunststoffe wurden auf Grund der verfügbaren Informationen zur "Altware" geschätzt (vgl. Abschn. 3.1.2 und 3.3).

Tab. V/14: Bromiert flammgeschützte Gehäusewerkstoffe für ausgewählte IT- und Fernsehgeräte 1990 und 1999 (Modellannahme, geschätzt), in Prozent und Tonnen

	1990			1999		
Gehäuse-Art	**Kunststoff in Tonnen**	**davon bromiert**		**Kunststoff in Tonnen**	**davon bromiert**	
		in %	**in Tonnen**		**in %**	**in Tonnen**
PC-Monitore	16.300	50	8.100	24.000	25	6.000
Drucker						
- Tintenstrahldr.	3.500	33	1.200	5.100	33	1.700
- Laserdrucker	2.600	80	2.100	3.800	50	1.900
Kopierer	1.100	80	900	1.600	50	800
Fernsehgeräte (Rückwände)	7.500[1]	50	3.700	11.000[1]	10	1.100
Zusammen	31.000	52	16.000	45.500	26	11.500

Quellen: Tab. V/3 und Modellannahmen, sh. Text; [1] nur Rückwände.

Die Schätzungen in Tab. V/14 sind sowohl bei den Kunststoffmengen wie bei den Anteilen bromiert flammgeschützter Gehäusekunststoffe sehr zurückhaltend; bei Fernsehgeräten werden nur die Gehäuserückwände in die Kalkulation einbezogen.

In der Bilanz sind sowohl die Anteilsverschiebungen wie die Entwicklung der absoluten Mengen der verschiedenen Kunststofffraktionwen zu betrachten.

8.1.1 Relativer und absoluter Rückgang bromierter Gehäusewerkstoffe

Mit Blick auf die Anteilsverschiebungen ergibt sich zwischen 1990 und 1999 eine Reduzierung des Anteils bromiert flammgeschützter Kunststoffe von der Hälfte auf ein Viertel der für Gehäuse eingesetzten Kunststoffmenge. Diese Verminderung folgt aus zwei parallelen Substitutionsschritten: einerseits aus der Substitution bromierter Flammschutzmittel durch Phosphororganika und andererseits aus dem Verzicht auf Flammschutzmittel zugunsten konstruktiver Brandschutzmaßnahmen. Die Minderung des Flammschutzmitteleinsatzes ist am ausgeprägtesten bei den Fernseher-Rückwänden.

Ernüchternd ist der Blick auf die Gesamtmengenbilanz: Trotz Anteilsverlustes halbiert sich das jährliche Gesamtaufkommen an bromiert flammgeschützten Gehäusewerkstoffen für die ausgewählten Gerätearten wegen der gestiegenen Gerätezahl nicht, sondern es vermindert sich nur um etwas mehr als ein Viertel des geschätzten Aufkommens von 1990.

8.1.2 Gesamtbrom-Gehalt in ausgewählten Außengehäusen

Im Elektronikschrott fallen nach dieser Schätzung entsprechend dem für 1990 geschätzten Neuware-Aufkommen (vgl. Tab. V/14) gegenwärtig pro Jahr etwa 16.000 Tonnen bromiert flammgeschützter Gehäusewerkstoffe von PC-Monitoren, Druckern, Kopierern und Fernsehergehäusen an. Da die pro Jahr neu dazukommende Menge bromiert flammgeschützter Außengehäuse langsam zurückgeht – geschätztes Neuware-Aufkommen 1999: 11.500 Tonnen –, ist auch im E-Schrott mit leicht rückläufiger Tendenz zu rechnen. Dabei handelt es sich weder um die Gesamtheit halogeniert flammgeschützter Gehäusewerkstoffe noch aller halogeniert flammgeschützter Kunststoffe aus dem Bereich von IT- und Fernsehgeräten oder E+E-Geräten, da der Gesamtkomplex der technischen Thermoplasten für Gerätekomponenten hier ebensowenig berücksichtigt wurde wie die Duroplasten für Leiterplatten und Bauteilekomponenten.

Der Bromgehalt im bromiert flammgeschützten Gehäusekunststoff von 1990 bzw. 1999 kann unter Zugrundelegung der in Abschn. 3.2 zusammengestellten Rezepturen mit 12 Prozent angenommen werden, was knapp 2.000 (1990) bzw. 1.400 Tonnen (1999) entspricht. Bei Annahme einer Zudosierung von jeweils 4 Prozent Antimontrioxid ergeben sich für Antimontrioxid 640 (1990) bzw. 460 (1999) Tonnen, wobei jedoch nicht alle Formulierungen Antimontrioxid enthalten.

Der Bromgehalt in den thermoplastischen Außengehäusen ist damit geringer als die jährlich anfallende Brommenge im Leiterplattenschrott, die auf ca. 2.500-3.000 Tonnen pro Jahr geschätzt wird (vgl. Kap. IV, Abschn. 7.5.2).[50]

[50] Der von Drohmann und Tange (2000) für die EU angegebene Schätzwert von 10.000 Tonnen Brom und 2.000 Tonnen Antimontrioxid im Elektronikschrott dürfte das Realaufkommen unterschätzen. Aus Gehäusen und Flachbaugruppen fallen nach o.a. Kalkulation 4.000 Tonnen Brom/Jahr im E-Schrott an. Dazu kommt noch der Bereich bromhaltiger Bauteile. Nimmt man für die Bundesrepublik einen Anteil bei E+E-Geräten von 23 Prozent (APME-Schätzung; vgl. APME 2000 sowie Kap. III, Abschn. 2.2.1, Tab. III.4) an, dann liegt die Größenordnung bei über 17.000 Tonnen Brom nur aus Außengehäusen und Flachbaugruppen (geht man von 30 Prozent aus: 13.000 Tonnen). Hier dürfte der Importüberhang an E+E-Geräten in Europa nicht in Rechnung gestellt worden sein (vgl. Kap. IV, Abschn. 7.5.2; FN 38).

Die eingesetzte Menge an bromierten Flammschutzmitteln ist größer, da der Bromgehalt je nach Flammschutzmittel zwischen 50 und 85 Prozent schwankt. Sie kann für die hier genannten Außengehäuse bei etwa 2.500 Tonnen (1990) bzw. 1.750 Tonnen (1999) liegen.

8.2 Phosphororganische Flammschutzmittel

Für die Bestimmung der Größenordnung des Einsatzes von phosphororganischen Flammschutzmitteln in den ausgewählten Gehäusetypen liegen weniger Anhaltspunkte vor. Bei den volumenmäßig dominierenden Gehäusearten – PC-Monitore und Fernsehgeräte-Rückwände – sind die Verhältnisse jedoch relativ eindeutig.

- Als untere Mengenschätzung für 1999 kann der Anteil phosphororganisch ausgerüsteter Gehäuse bei PC-Monitoren (Neuware) mit 65 Prozent angenommen werden (vgl. Übers. V/3 und Tab. V/13).

- Bei Fernsehern gehen wir davon aus, dass Phosphororganika wegen des Flammschutzmittelverzichts bei Ersatz bromierter Flammhemmer keine Rolle spielen (vgl. Abschn. 3.4.3).

- Für Laser-Drucker und Kopierer wird ein Anteil von 50 Prozent am Gehäusekunststoff angenommen, für Tintenstrahldrucker wegen des höheren Anteils nicht flammgeschützter Gehäuse von einem Drittel.

In der Summe ergibt das für 1999 20.000 Tonnen Gehäusewerkstoff mit phosphororganischem Flammschutz, also das 1,7-fache vom bromiert flammgeschützten Gehäusewerkstoff bei der Neuware (11.500 Tonnen). Bei Annahme von einem Gewichtsanteil von 10-12 Prozent phosphororganischem Flammschutz am Kunststoff (vgl. Jabs 2000; Abschn. 4.3.1) ist mit 2.000 - 2.400 Tonnen Phosphororganika für die ausgewählten Gehäusewerkstoffe zu rechnen. Demnach werden bei Gehäusen heute auch der Tonnage nach mehr phosphororganische als bromierte Flammschutzmittel (geschätzt: 1.750 Tonnen) eingesetzt.

9. Emissionen aus IT- und TV-Geräten bei Normalbetrieb

Nachstehend werden verschiedene Untersuchungen zu Emissionen aus PC- und TV-Geräten mit bromiertem und phosphororganischem Flammschutz referiert. I.d.R. ist bei diesen Untersuchungen keine Aussage über die Emissionsquelle im engeren Sinne, d.h. über das jeweilige Geräteteil bzw. den jeweiligen flammgeschützten Kunststoff, möglich.

9.1 Emissionen in die Gasphase bei Normalbetrieb

9.1.1 Halogenierte Flammschutzmittel

Im Zusammenhang mit der Dioxin-Diskussion nach Seveso wurde Ende der 80er Jahre untersucht, ob PBDE und PBDD/F aus bromiert flammgeschützten Kunststoffteilen ausgasen können (vgl. Übersicht in UBA 1989). Die Frage einer möglicher Dioxin-Bildung bei thermischer Belastung/Brandfall von Fernsehgeräten und der Freisetzung von PBDE-Flammschutzmitteln beim Normalbetrieb der Geräte war auch Gegenstand der öffentlichen Diskussion (Spill 1989 a und b).[51] Beide Fragestellungen sind in neueren Arbeiten auch mit Blick auf PCs aufgenommen worden.

1.) De Boer u.a. (1998) fanden PBDE incl. DecaBDE in Wischproben von der Rückwand eines TV-Gerätes (Baujahr 1982; je nach Kongener 15-40 µg/m^2) und niedrigbromierte PBDE in der Innenluft des Gerätes (zwischen 10 und 52 ng/m^3 für verschiedene Kongenere), aber keine TBBA-Spuren.[52]

2.) Bergmann u.a. (1999) fanden in einem mit Computern ausgestatteten Büro Hepta- und DecaBDE, Bis(2,4,6-tribromphenoxy)ethan und TBBA in geringen Raumluftkonzentrationen. Im Produktionsbereich des gleichen Betriebs (Recyclingbetrieb für Elektronikschrott), wo PCs und TV-Geräte demontiert wurden, lagen die Arbeitsplatzkonzentrationen dagegen um 3 - 4 Größenordnungen höher (Durchschnittswerte zwischen 26 [HeptaBDE] und 55 [TBBA] pmol/m^3).

---

[51] In einem "Stern"-Artikel (vgl. Spill 1989a) wurde auf der Grundlage von Untersuchungen, die die Hamburger Umweltbehörde in Auftrag gegeben hatte (vgl. Vahrenholt 1989), über Ausgasungen von Decabromdiphenylethern und anderen PBDE aus Polystyrol (Fernseher-Rückwand) sowie von PBDE- und PBDF aus eingeschalteten Fernseh-Geräten berichtet, darunter auch 2,3,7,8-Tetrabromdibenzofuran. Außerdem wurden Inhalationsraten sowie Arbeitsplatzbelastungen und Krebsrisiken von Beschäftigten an Computer-Arbeitsplätzen, von Löterinnen in der Leiterplattenindustrie, von Beschäftigten bei Herstellung und Verlegung von Kabeln und der Herstellung und Reparatur von IT-Geräten sowie von Arbeitern an Kunststoff-Extrudern thematisiert. In einem zweiten Beitrag (Spill 1989 b) ging es nicht nur um Fernseher, sondern auch um PC-Gehäuse u.a. E+E-Geräte mit PBDE und anderen Flammschutzmittel sowie Alternativen dazu.

[52] Fallstudie eines jungen Mannes, der mit dem untersuchten TV-Set 1982 über 8 Monate täglich mehrstündig in einem kleinen ungelüfteten Raum Ferngesehen und Computerspiele betrieben hatte und erkrankte. Die Erkrankung einschl. Chromosomenschädigung wurde mit Chemikalienbelastung durch PBDE in Verbindung gebracht. 1991 lag die PBDE-Konzentration im Fettgewebe des Patienten (2-4 µg/kg Fettgewicht) in der gleichen Größenordnung, wie sie in der Bundesrepublik in Brustmilch gefunden wurde. Für 1982 wird daraus als worst-case eine PBDE-Konzentration im mg/kg- bis g/kg-Fettgewicht-Bereich angenommen. Demgegenüber sind die in den Wisch- und Luftproben gefundenen PBDE-Konzentrationen niedrig, so dass eine Ursachen-Beziehung schwer zu begründen ist. Die Geräteanalysen wurden von Prof. Bahadir an der TU Braunschweig durchgeführt.

3.) Prüfkammerversuche der Landesgewerbeanstalt Bayern zum Ausgasungsverhalten von zwei PCs und zwei Monitoren bei simulierten Normalbetrieb (LGA Bayern 1998) ergaben bei diesen Neugeräten für polybromierte Verbindungen u.a. folgende Befunde:

- PBDD konnten nicht nachgewiesen werden, PBDF fanden sich in einem Fall (PC-Rechner) in geringen Spuren (pg/m^3-Bereich).
- PBDE wurden bei einem PC und dem zugehörigen Monitor im unteren ng/m^3-Bereich nachgewiesen. Im Fall des Rechners wurden Mono- bis DecaBDE, im Fall des Monitors Tetra- bis OctaBDE gefunden. Die Konzentrationen lagen beim Rechner doppelt so hoch wie beim Monitor.[53]

4.) In zwei computer- und druckerbestückten Räumen des Umweltbundesamtes fand Kemmlein (2000) PBDE sowie TBBA im pg/m^3-Bereich (Alter der PCs: max. 2 Jahre).[54]

Die genannten Studien ermöglichen keinen Rückschluß, welche Geräteteile die Quelle von Schadstoffausgasungen waren.

5.) Rieß (1999) hat in seinen bereits zitierten Untersuchungen an Altgeräten (vgl. Abschn. 3.1.2) auch die Freisetzung von Schadstoffen in die Außenluft (und in flüssige Milieus) geprüft. Bei diesen Untersuchungen ist ein Bezug auf die Gehäusewerkstoffe als Schadstoffquelle möglich. Die Untersuchung – Prüfkammerversuch mit einem Komplettgerät; Simulationsversuche zum Realbetrieb elektronischer Geräte an 32 Proben von Gehäusen gebrauchter Fernseher und Computer (15 HIPS, 15 ABS, 2 PPO/HIPS), die bis auf drei Geräte bromierten Flammschutz[55] enthielten – , ergab sowohl die Freisetzung bromierter wie chlorierter Verbindungen.

- Im Fall HIPS/Deca waren dies: 1,2-Dibromethan, Dibrommethan, Brombenzol, Dibrombenzol, Bromchlorbenzol und Bromdichlorbenzol, Tetrachlorethen, Chlorbenzol und Dichlorbenzol.
- Im Fall ABS/TBBA wurde nur Dibromphenol nachgewiesen.

Auf Grund eines Vergleichs mit Referenzproben (Flammschutzmittel; Polymer; extrudierte Referenzprobe) wird angenommen, dass die halogenierten Emissionsprodukte fast ausnahmslos aus halogenierten Lösemitteln stammen, die bei der Herstellung der technischen Flammschutzmittel, wie sie in Altware eingesetzt wurden, verwendet wurden. In einem Fall (ABS/1,2-Bis(tribromphenoxy)ethan) stammten sie aus dem Abbau des Flammschutzmittels beim Extrudieren; in einem weiteren Fall (HIPS/Dibromethyldibromcyclohexan) wurde das Flammschutzmittel selbst in der Gasphase nachgewiesen.

---

[53] Anders bei den gleichfalls gemessenen VOC-Konzentrationen: hier kamen die Ausgasungen hauptsächlich aus den Monitoren.

[54] Der PBDE-Befund muss nicht in Widerspruch zu den Testergebnissen der Stiftung Warentest stehen, da bei deren Untersuchungen nur die Außengehäuse beprobt werden, nicht aber die technischen Thermoplaste des "Innenlebens" der Computer, Monitore und Drucker.

[55] HIPS: 1 x Decabrombiphenyl, 4 x Octabrombiphenyl, 3 x Decabromdiphenylether, 2 x Decabromdiphenylether plus Octabrombiphenyl, 1 x Dibromethyldibromcyclohexan (DBECD), 1 x chlorhaltig, 1 x ohne FSM; ABS: 6 x Octabromdiphenylether, 5 x 1,2 Bis(tribromphenoxy)ethan4 x Tetrabrombisphenol A; PPO/HIPS: 2 x ohne FSM. (Rieß 1999, S. 95).

Vergleichbare Emissionen findet man Rieß zufolge bei Proben ab dem Baujahr 1990 nicht mehr. Dies wird mit veränderten Produktionsverfahren in Zusammenhang gebracht (Verzicht auf halogenierte Lösemittel nach Auskunft von Great Lakes).

6.) Wensing (1999, S. 233) fand bei Prüfkammer-Untersuchungen an Fernsehern in einzelnen Fällen bromierte Verbindungen (Pentabromtoluol, Hexabrombenzol, Tetrabrombiphenylether), ohne sie einem Gehäuseteil zuordnen zu können und Angaben zu den stofflichen Quellen zu machen.

9.1.2 Phosphororganische Flammschutzmittel

Bei additiv eingesetzte phosphororganischen Flammschutzmitteln ist die gegenüber bromierten Flammschutzmitteln i.d.R. höhere Flüchtigkeit und damit mögliches Ausgasungsverhalten bei thermischer Belastung zu berücksichtigen. Die Ausgasung von Triphenylphosphat bei PC/ABS-Spritzguß mit dem sog. "plate out" und sein Ersatz durch das weniger flüchtige Resorcinol-bis-diphenylphosphat (RDP) waren bereits erwähnt worden (vgl. Abschn. 3.2.2; FN 20).

Zur Freisetzung von phosophororganischen Verbindungen aus Gehäusewerkstoffen liegen, soweit ersichtlich, bisher jedoch kaum Erkenntnisse vor.

Wensing (1999) fand bei Fernsehgeräten, Computermonitoren und Videorecordern in unterschiedlich ausgeprägtem Maße TCEP-Emissionen sowie weitere chlororganische Phosphorsäureester, u.a. verschiedene Isomere des TCPP. Bei einigen Fernsehgeräten wurden die SVOC-Emissionen (schwerflüchtige organischen Verbindungen) "ganz wesentlich durch chlorierte Phosphorsäureester geprägt" (Wensing 1999, S. 240). Es ist anzunehmen, dass die bei Wensing gefundenen TCEP/TCPP-Emissionen aus Gehäusewerkstoffen stammen, da TCEP/TCPP in Leiterplatten nicht eingesetzt werden (vgl. Kap. IV, Abschn. 6.1).

Carlsson u.a. (2000) fanden deutliche TPP-Emissionen aus neuen Video-Display-Einheiten von Computern. Bei 10 von 18 getesteten Geräten fanden sie TPP-Gehalte im Kunststoff, die in vier Fällen zwischen 8-10 Prozent und in 6 Fällen bei 0,3 – 0,5 Prozent lagen. Es wurden in der Atemzone vor dem Gerät Konzentrationen bei Neugeräten von bis zu 100 ng/m^3 gemessen, die nach 183 Tagen Betrieb auf 10 ng/m^3 abgesunken waren. TPP-Emissionen konnten nur aus dem Plastik der Video-Display-Einheit, nicht aus dem Chassis oder der Leiterplatte des Computers nachgewiesen werden, obwohl "TPP-ähnliche" Verbindungen auch in anderen Kunststoffteilen gefunden wurden. Die Autoren bringen dies mit den unterschiedlichen Betriebstemperaturen der Video-Display-Einheit und sonstiger Kunststoffteile der Computer in Verbindung. Sie untersuchten auch computerausgerüstete Büroräume auf die Hintergrundbelastung mit Phosphororganika; die Computer waren durchschnittlich älter als drei Jahre. Sie fanden Tri(n-butyl)phosphat, TCEP, TCPP, TPP und Tri(2-butoxyethyl)phosphat. Im Fall von TPP lag die Hintergrundkonzentration bei 0,7 ng/m^3.[56]

[56] Da die Emissionen im Lebenszyklus der Geräte stark abfallen, empfehlen die Autoren zur Emissionsminderung, bei Neugeräten die Video-Display-Einheit über zehn Tage im Dauerbetrieb "auszubacken".

9.2. Emissionen in die flüssige Phase

Rieß (1999) untersuchte bromiert flammgeschützte Gehäusewerkstoffe (Altware) auf Mobilisierbarkeit der Flammschutzmittel in flüssige Medien[57]. Bei diesem Test können die (lipophilen) Flammschutzmittel nicht nur in Ethanol, sondern auch in wäßrigen Medien und in reinem Wasser nachgewiesen werden. In Tab. V/15 werden die Mobilisierungswerte für reines Wasser und Ethanol wiedergegeben.

Für den Übergang in die flüssige Phase ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ein entscheidender Faktor. Die Befunde beziehen sich auf feinkörnig granuliertes Material. Bei deponierten Gehäusewerkstoffen handelt es sich dagegen um Teile mit einer im Verhältnis zum Volumen viel geringeren Oberfläche. Unabhängig davon verweisen die in Tab. V/15 genannten Mobilisierungsraten darauf, dass aus deponierten Gehäusewerkstoffen bromierte Flammschutzmittel ins flüssige und wässrige Milieu freigesetzt werden können.

Tab. V/15: Freisetzung von bromierten Flammschutzmitteln aus Gehäusewerkstoffen (ABS, HIPS) in Wasser und Ethanol

Gehäusewerkstoff (Kunststoff/Flammschutzmittel)	Flammschutzmittel-Gehalt/%	Mobilisierter Anteil des Flammschutzmittelgehalts in %	
		in Wasser	in Ethanol
ABS/Tetrabrombisphenol A	17,7	0,3	98,4
ABS/1,2-Bis(tribromphenoxy)ethan	14,1	0,01	2,0
ABS/Octabromdiphenylether	15,5	0,1	25,3
HIPS/Decabromdiphenylether	12,0	0,03	3,4
HIPS/Octabrombiphenyl	9,4	0,05	17,6

Quelle: Rieß 1999, S. 90.

Bei erniedrigtem pH-Wert (Wasser/Essigsäure [3%]) ist die Mobilisierbarkeit gegenüber reinem Wasser vermindert. Sie ist am ausgeprägtesten in Ethanol als Fettsimulans, was dem lipophilen Charakter der bromierten Flammschutzmittel entspricht. Die höchste Freisetzungsrate in Ethanol zeigt TBBA. Bei erhöhter Temperatur steigt die Mobilisierbarkeit in Ethanol bei allen Flammschutzmitteln (am ausgeprägtesten bei Octa).

[57] Auf 1 mm max. Korngröße vermahlener Kunststoff, 10 Tage bei konstanter Temperatur von 23 °C im Medium, geschüttelt. Medien: Wasser; Wasser/Essigsäure (3%); Wasser/Ethanol (8%); Wasser/Ethanol (50%); Ethanol. Getestete Polymer/FSM-Kombinationen: ABS/TBBA; ABS/1,2-Bis(tribromphenoxy)ethan; ABS Octabromdiphenylether; HIPS/Decabromdiphenylether, HIPS/Octabrombiphenyl.

10. Flammschutz bei Außengehäusen für IT- und TV-Geräte - Bewertung

10.1 Sachstand

Außengehäuse aus thermoplastischen Kunststoffen stellen im E+E-Bereich die größte Fraktion flammhemmend ausgerüsteter Kunststoffe dar, vom Volumen her noch bedeutender als die flammgeschützten duroplastischen (hauptsächlich epoxidischen) Kunststoffe für Leiterplatten und die thermoplastischen Klein- und Zukaufteile im Inneren von E+E-Geräten (vgl. Kap. III, Tab. III/9). Im Unterschied zu den meist reaktiv flammgeschützten Duroplasten enthalten die Thermoplasten i.d.R. additiven Flammschutz – halogeniert oder halogenfrei.

Grob geschätzt repräsentieren die in diesem Kapitel untersuchten thermoplastischen Außengehäuse von in der Bundesrepublik verkauften E+E-Geräten[58] 1999 rd. 4.500 Tonnen Flammschutzmittel – ca. 1.750 Tonnen bromierte Flammschutzmittel, knapp 500 Tonnen Antimontrioxid und ca. 2.200 Tonnen phosphororganische Flammschutzmittel (Abschn. 8.1.2, 8.2). Der Tonnage nach liegt das etwa in der gleichen Größenordnung wie die Menge Tetrabrombisphenol A, die eingesetzt werden musste, um die mit dem Leiterplattenschrott gegenwärtig anfallende Menge Epoxid- und Phenolharz flammhemmend auszurüsten (ca. 4.700 Tonnen; vgl. Kap. IV, Abschn. 7.5.2).

Außengehäuse und Leiterplatten stellen insofern vom Volumen der abzusetzenden Flammschutzmittel her etwa gleich bedeutende Märkte dar.

10.2 Substitutionstrend

Die Übersicht in diesem Kapitel zeigt, dass sich bei Außengehäusen für Monitore, Notebooks, Drucker u.a. IT-Geräte sowie für Fernsehgeräte in den letzten zehn Jahren wesentliche Veränderungen in der flammhemmenden Ausrüstung der Außengehäuse vollzogen haben. Haupttrends sind:

Bei den *Werkstoffen* ist die Bedeutung von ABS rückläufig, während die halogenfrei ausrüstbaren Werkstoffe wie PC/ABS und HIPS stark an Bedeutung gewonnen haben. Treibendes Moment waren hier u.a. Kostenaspekte.

Bei den *Flammschutzmittelsystemen* ist der Einsatz von Brom-Antimon-Kombinationen absolut, besonders aber relativ zurückgegangen (vgl. Tab.V/14). Der Anteil bromiert flammgeschützter Gehäusewerkstoffe hat sich in den neunziger Jahren von der Hälfte der Geräte auf ein Viertel reduziert. Absolut gesehen verminderte sich der Bromeinsatz um 25 Prozent. Dieser Trend war besonders ausgeprägt bei Monitorgehäusen und Fernsehgeräte-Gehäusen, weniger bei Druckern und Kopierern. Treibendes Moment war hier neben den werkstoffbezogenen Kostenaspekten das Interesse von Kunststoffherstellern und von OEMs, die Dioxin-/Furanbelastungen aus bromierten Flammschutzmitteln bei der Herstellung und der Kunststoffentsorgung zu vermeiden und Recycling-Gesichtspunkten besser gerecht zu werden. Im Hinter-

[58] Damit sollte die Masse der Gehäuse erfasst sein; unberücksichtigt bleibt aber z.B. der für 1999 auf mindestens 20 Mio geschätzte Bestand an Handys, deren Gehäuse fast komplett aus Kunststoff gefertigt werden.

grund standen dabei insbesondere die Diskussionen um Elektronikschrott-Verordnungen und Marketing-Aspekte (Labelling, "Blauer Engel", TOC). Die Flammschutzmittel-Substitution bei Fernsehgeräten dürfte stark durch die öffentliche Dioxin-Diskussion Ende der 80er/Anfang der 90er Jahre beeinflusst worden sein.

Polybromierte Diphenylether scheinen bei Außengehäusen, obwohl sie noch gelegentlich in Neuware gefunden werden, keine wesentliche Rolle mehr zu spielen. Dies gilt jedoch nicht für den heute anfallenden Gehäuseschrott.

In der Vergangenheit unternahmen der Hersteller bromierter Flammschutzmittel im Rahmen einer freiwilligen Vereinbarung mit der OECD Anstrengungen u.a. zur Verbesserung der Produktqualität (Reinheit) (vgl. OECD 1998; CMA 1999).

10.3 Substitute

Halogenierte/bromierte Flammschutzmittel in Gehäusewerkstoffen werden gegenwärtig herstellerseitig in erster Linie deswegen substituiert, weil sie im Brandfall – mit stark unterschiedlicher Intensität – zur Dioxin-Furanbildung beitragen sowie toxische und korrosive Brandprodukte freisetzen. Daneben spielen Befürchtungen der Freisetzung von Bromverbindungen aus bromiert flammgeschützten IT- und TV-Geräten im Betriebszustand eine Rolle, die z.T. durch reale Befunde gestützt werden (vgl. Abschn. 9.1.1). Zugleich hat sich gezeigt, dass PBDE-haltige Kunststoffe aus Elektronikschrott/Altmaterial nicht recyclingfähig sind bzw. das Kunststoffrecycling erschweren.

Weitere Stoffeigenschaften wie Persistenz, Bioakkumulation und Anreicherung in Nahrungsnetzen sowie potentielle Kanzerogenität sollten demgegenüber ebenfalls Beachtung finden. Die Stoffbewertungen für die in dieser Studie untersuchten bromierten Verbindungen ergeben in allen Fällen, wo ein Monitoring durchgeführt wurde, Umweltvorkommen (Deca: in Sediment und Innenraumluft; TBBA: in Sediment, Klärschlamm, geringfügig in Innenraumluft; HBCD: in Sediment und Klärschlamm). Daneben ergeben sich z.T. Hinweise auf Bioakkumulation (generell hoher log P_{OW}; Anreicherung in Nahrungsnetzen bis zur Muttermilch im Fall von TBBA, in Fisch bei HBCD, aber: nicht nachgewiesen bei Deca und nicht untersucht bei Bis[pentabromphenyl]ethan) und, mit Ausnahme von HBCD, Unklarheit hinsichtlich Kanzerogenität (Deca: Krebsverdacht nicht ausgeräumt; TBBA und Bis[pentabromphenyl]ethan: nicht untersucht). Stoffminderung und -substitution zugunsten weniger umweltrelevanter Ausrüstung sind aus diesen Gründen gleichfalls sinnvoll und angezeigt.

Im Fall von 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, kann wegen ungenügender Datenbasis (insbesondere fehlende Kanzerogenitätsuntersuchung) keine abschließende Empfehlung gegeben werden.

Die Substitution bromierter Flammschutzmittel bei Gehäusewerkstoffen vollzieht sich im wesentlichen auf zwei Wegen:

- über den Einsatz halogenfreier Flammschutzmittel und
- über konstruktive Maßnahmen, die bei Verzicht auf Flammschutzmittel im Außengehäuse die Einhaltung der Brandschutzforderungen gewährleisten.

Mit dem Bedeutungszuwachs halogenfrei ausrüstbarer Werkstoffe (PC/ABS; HIPS; PPO/HIPS) werden zunehmend phosphororganische Flammschutzmittel, insbesondere Triarylphosphate und Bisphosphate wie Triphenylphosphat, Diphenyl-Kresyl-Phosphat oder Resorcinol-bis-diphenyl-Phosphat, eingesetzt.

Ihr Vorteil besteht darin, dass sie im Brandfall bzw. bei der Verbrennung keine bromierten Dioxine/Furane und korrosive sowie sonstige bromierte toxische Gase freisetzen. Zugleich werden damit Recycling-Hemmnisse (Einhaltung der Dioxin-Verordnung) ausgeräumt.

Kritisch zu bewerten sind Toxizität und höhere Flüchtigkeit halogenfreier phosphororganischer Verbindungen.

Die Problematik zeigt sich am Beispiel von Triphenylphosphat, das als Weichmacher sowie als Bestandteil von RDP-Zubereitungen bzw. alleiniges Flammschutzmittel eingesetzt wird. TPP hat einen hohen Dampfdruck, ist innenraumrelevant (vgl. Abschn. 9.1.2 mit Innenraum-Nachweis von TPP und Hinweis auf weitere Triarylverbindungen), es wird als umweltgefährlich und sehr giftig für Wasserorganismen (R50/52) eingestuft und hat die R-Sätze 20/21/22 (Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut).[59] TPP erwies sich bei den von Kuhlmann (1991) untersuchten gewässerrelevanten Triarylphosphaten als die toxischste Verbindung. Da TPP beim Spritzguß "plate out" bewirkt, verzichten Gehäusewerkstoffhersteller z.T. auf seinen Zusatz (vgl. Abschn. 3.2.2).

Dies Beispiel verweist darauf, dass phosphororganische Substitute genauer auf ihr Emissionsverhalten und ihre Toxizität hin zu betrachten sind. Im Fall von RDP, das zu den 13 untersuchten Flammschutzmitteln 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 die Datenbasis für eine abschließende Bewertung noch als ungenügend (z.T. fehlende Stoffdaten, keine Kanzerogenitätsuntersuchung).[60]

10.4 Konstruktiv-werkstoffliche Alternativen

Konstruktive Maßnahmen (Abstände zwischen potentiellen Zündquellen im Gerät und Außengehäuse; innere metallische Brandschutzgehäuse – vgl. Abschn. 6) bei Verzicht auf Flammschutzmittelzusatz sind, wenn durch sie die bestehenden brandschutztechnischen Anforderungen an die jeweiligen Geräte erfüllt werden können, gegenüber einer auf Stoffersatz beruhenden Substitutionsstrategie vorzuziehen. Ihr Vorteil besteht in der Vermeidung der mit den Substituten verbundenen Umweltbe-

[59] Cholinesterase-Hemmung, die für human-toxische organische Phosphorsäureester charakteristische Wirkungsweise, wird für Triphenylphosphat nicht berichtet (vgl. IUCLID 1995, S. 60).
[60] Vgl. Kap. V.1.6 in Bd. I und Stoffprofil RDP, Bd. III, S. 151 ff.

lastungen. Sie trägt zur Stoffminderung bei. Es ist – im Fall innerer Brandschutzgehäuse aus Metall – nicht zu erwarten, dass dadurch die Kreislauffähigkeit der eingesetzten Materialien negativ beeinflußt wird (dieser Punkt wurde aber nicht überprüft).

Die gegen konstruktiven Brandschutz insbesondere mit Blick auf Fernsehgeräte vorgebrachten Argumente (erhöhte Brandhäufigkeit; vgl. Abschn. 6.3) sind umstritten und scheinen uns nicht plausibel zu sein.

10.5 Substitutionshemmnisse

Der Substitutionstrend hat sich bei den einzelnen Geräte-Typen sehr unterschiedlich entwickelt.

Während bei Fernseh-Gehäusen eine deutliche Verminderung des Einsatzes bromiert flammgeschützer Werkstoffe stattgefunden hat (1990 ca. 50 Prozent, 1999 max. 10 Prozent; Verminderung der absoluten Menge bromierten Kunststoffes auf weniger als ein Drittel), hat sich bei den PC-Monitoren der absolute Verbrauch an bromierten Kunststoffen für Außengehäuse 1999 gegenüber 1990 nur um ein Viertel vermindert. Bei den anderen Geräte-Arten sind die absolut eingesetzten bromierten Kunststoff-Mengen fast konstant geblieben. In allen Bereichen außerhalb der Fernsehgeräte hat also der Umsatzzuwachs den Substitutionsprozess annähernd kompensiert, so dass die anfallenden Mengen bromierten Gehäuseschrotts in der Zukunft nur sehr schleppend zurückgehen dürften.

Bei Geräten mit höherer thermischer Belastung im Betriebszustand (Laser-Drucker, Kopierer) werden gelegentlich technische Argumente gegen die Substitution bromierter Flammschutzmittel vorgebracht; der Einsatz von phosphororganischem Flammschutz im Außengehäuse (RDP) ist jedoch bereits relativ weit verbreitet und wird durch entsprechendes Labelling dokumentiert (vgl. Abschn. 5.2). Konstruktiver Brandschutz scheint hier jedoch schwieriger zu sein.

10.6 Fazit

Der bei Außengehäusen für E+E-Geräte in Gang gekommene Trend zur Substitution bromierter Flammschutzmittel durch phosphororganische Verbindungen ist dann sinnvoll, wenn Flammschutzmittel mit geringer Flüchtigkeit und geringerer Umweltschädlichkeit eingesetzt werden. Die genannten Beispiele zeigen, dass hier eine konkrete Prüfung der Stoffalternativen (Emissionsverhalten; Toxizität/Ökotoxizität) notwendig ist.

Konstruktiver Brandschutz verspricht demgegenüber eine größere Umweltentlastung und sollte – bei Gewährleistung des geforderten Brandschutzes – gefördert werden.

Insgesamt verläuft der Substitutionstrend zögerlich. Angesichts des Umsatzzuwachses hat noch keine durchgehende Entlastung bei bromiert flammgeschützen Kunststoffen für Außengehäuse stattgefunden.

11. Quellen und Nachweise

Akzo Nobel 1998: Phosflex. Flammschützende Weichmacher, Amersfoort o.J. (1998)

Albemarle 1997: Albemarle Corporation, Louvain-la-Neuve, Saytex Flame Retardants, 1997

Albemarle 2000: Behavior of Albemarle Corporation Saytex 8010 Flame Retardant During simulated Fires and During Industrial Processing, Albemarle Corp. Baton Rouge 2000

Albemarle o.J.: Albemarle Corporation, Louvain-la-Neuve, Response RE BASF's 8(e) of July 31,1996, 2 Seiten

APME 1998: Association of Plastics Manufacturers in Europe, Plastics. A material of Choice for the Electrical and Electronic Industry. Plastics consumption and recovery in Western Europe 1995, Brussels 1998

APME 2000: Association of Plastics Manufacturers in Europe, Plastics. An analysis of plastics consumption and recovery in Western Europe 1998, Brussels 2000

Atlantic Consulting 1997: Market Study of the Product Group Personal Computers in the EU Ecolabel Scheme. A Report for DG XI.E.4 of the European Commission, London 1997

BASF AG 1999: Luran S – Sortimentsübersicht, Produktmerkmale, Verwendung, Richtwerte, Ludwigshafen 1999

BASF AG 1998: Polystyrol/Styroblend/Styrolux – Product range, Properties, Processing, Applications, Ludwigshafen 1998; Luranyl – Sortiment, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendungen, Ludwigshafen 1998

Bayer AG 2000: Dirk Enss, Dr. Reinhard Riess, Martin Schmidt, pers. Mitt. v. 15.9.2000

Bayer AG 1999: Bayblend – Anwendungstechnische Information (ATI 3001 d,e): Typenübersicht, Richtwerte, 12/1999

Bayer AG 1998: Bayblend – Eigenschaften und Verarbeitung, o.O. 1998; Bayblend – Anwendung in der Datentechnik, o.O., 1998; Novodur/Lustran – Anwendungstechnische Information (ATI 6001 d,e): Typenübersicht, Richtwerte, 10/1998; Novodur/Lustran/Cycogel/Absolac – Anwendungen und Eigenschaften, o.O. 1998

Bayer AG 1997: Bayblend FR. Informationen zum Flammschutzsystem, Anwendungstechnische Information 3004 d,e, o.O., 29.8.1997

Bergman, A. u.a. 1999: Polybrominated Environmental Pollutants: Human and Wildlife Exposure, in: Organohalogen Compounds, 43, 1999, S. 89-92

Bie, F. de 1999: The Use of Flame Retarded Thermoplastics from Perspective of a Raw Material Supplier: Strategie & Examples, in: Institutet för Verkstadsteknisk Forskning, Conference documentation from the International Conference on Halogen-free Materials for Electronic and Electrical Products 27-28 September 1999, Göteborg

Bitkom 2000: Bundesverband Informationswirtschaft, Telekommunikation und neue Medien e.V., Berlin, Abschätzung des Gerätevolumens, das durch die IT-Altgeräteverordnung, Stand 30.04.1997, abgedeckt würde (Zusammenstellung von Canon Deutschland GmbH), schriftl. Mitt. v. 16.8.2000

Brenner, K.S./H. Knies 1990: Organohalogen Compounds 2, 1990, S. 319-324

Brenner, K.S./H. Knies 1993: Toxicological and Environmental Chemistry 38, 1993, S. 81

Brenner, K.S./H. Knies 1994: Organohalogen Compounds 6, 1994, S. 335-339

BSEF 1999: Bromine Science and Environmental Forum, Brussels, New Studies confirm that brominated flame retarded plastics are fully recyclable, Pressemitt. v. 10. Sept. 1999, 2 Seiten

Burgdorf, P. 2000: Peter Burgdorf, Fujitsu Siemens Computers GmbH, Paderborn, mündl. Mitt. v. 17.8.2000

Burgdorf, P. u.a. 1997: Computergehäuse im Materialkreislauf. Gebrauchte Gehäuse als Rohstoffe für Rezyklate, in: Kunststoffe 87, 1997, S. 176-178; leicht veränderte Fassung erschienen als Bayer AG, Anwendungstechnische Information ATI 0300 d,e, 1997

Bussink, J. u.a. (1996): Polyphenylenether-Blends, in: L. Bottenbruch (Hrg.), Technische Polymer-Blends. Kunststoff Handbuch Bd. 3/2 (Hrg. G. W. Becker, D. Braun), München 1993, S. 25-148

Canon 2000: Canon Deutschland GmbH, Krefeld, Herr Kostendey, pers. Mitt. v.16.8.2000

Carlsson H. u.a. 2000: Video Display Units: An Emission Source of the Contact Allergenic Flame Retardant Triphenyl Phosphate in the Indoor Environment, in: Environmental Science & Technology 34, 2000, S. 3885-3889

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

Clariant 1998: Clariant GmbH, Exolit Overview, Frankfurt/M. 1998

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

Consultic 1998: Consultic. Marketing & Industrieberatung GmbH, Produktions- und Verbrauchsdaten für Kunststoffe in Deutschland unter Einbeziehung der Verwertung 1997. Ergebnisse einer Umfrage. Ausgearbeitet für Verband Kunststofferzeugende Industrie e.V., Frankfurt; Großostheim 1998

Dead Sea Bromine Group 1997: Flame Retardants, Beer Sheva 1997

De Boer, J. u.a. 2000: Polybrominated diphenylethers in human adipose tissue and relation with watching television – a case study, in: Organohalogen Compounds 35, 1998, S. 407-410

DEPA 1999: Danish Environmental Protection Agency, Brominated Flame Retardants. Substance Flow Analysis and Assessment of Alternatives, Kopenhagen 1999

De Poortere, M. u.a. 2000: The Fire Safty of TV Set Enclosure Materials, A Survey of European Statistics, http://www.bsef.com

De Schrijver, D. 1998: Moderne Flammschutzmittel für Kunststoffe, in: Haus der Technik (Essen), Moderne Flammschutzmittel für Kunststoffe, Ltg. Dr. R. Walz, Essen 1998

DIN VDE 0860: Deutsche Elektrotechnische Kommission im DIN und VDE (DKE), Sicherheitsbestimmungen für netzbetriebene elektronische Geräte und deren Zubehör für den Hausgebrauch und ähnliche allgemeine Anwendungen, in den Fassungen von 1991 und 1998

DIN VDE 0805: Deutsche Elektrotechnische Kommission im DIN und VDE (DKE), Sicherheit von Einrichtungen der Informationstechnik, einschließlich elektrischer Büromaschinen, in den Fassungen von 1990 und 1997

Domininghaus, H. 1998: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. 5. A., Berlin u.a. 1998

Dow Deutschland 1995: EG-Sicherheitsdatenblatt Styron 6345 Polystyrene Coloured, Juli 1995

Dow Deutschland 2000: EG-Sicherheitsdatenblatt Magnum 3661 Ignition Resistant ABS, Februar 2000

EACEM 2000: Townsend Feehan (European Association of Consumer Electronics Manufacturers, Brussels), Consumer Safety, in: European Voice 18, 24.5.2000

Eckel, T. u.a. 1993: Polycarbonat-ABS-Blendsysteme, in: L. Bottenbruch (Hrg.), Technische Polymer-Blends. Kunststoff Handbuch Bd. 3/2 (Hrg. G. W. Becker, D. Braun), München 1993, S. 149-257

Eder, St. 2000: Japaner geben den Ton bei der grünen Elektronik an, in: VDI-Nachrichten Nr. 37 v. 15. 9. 2000, S. 16

EITO 1999: European Information Technology Observatory 1999, Frankfurt/M. 1999

Fehse, B. u.a. 1996: Recycling im E/E-Bereich, Möglichkeiten und Grenzen, Bayer AG, Anwendungstechnische Information ATI 982, Leverkusen 1996

Fenske, U. 1998: BASF und Multimedia-Industrie: Neue Ideen für einen dynamischen Markt, Fachpressekonferenz K `98, Juli 1998/Ludwigshafen

Fisch, H. 2000: Dr. Herbert Fisch, Association of Plastic Manufacturers in Europe, Director Technical & Environmental Centre, Brussels, pers. Mitt. 2.8.00

Fujitsu Siemens 2000: Fujitsu Siemens Computers GmbH, Paderborn, Peter Burgdorf, schriftl. Mitt. v. 7.9.2000

Gasse, V. 2000: Volker Gasse, IBM Böblingen, pers. Mitt. v. 18.8.00

Gausepohl, H./Gellert, R. (Hrg.) 1996: Polystyrol. Kunststoff Handbuch Bd. 4 (Hrg. G. W. Becker, D. Braun), München 1996

Gefahrstoffe 2000, 1999: Gefahrstoffe 2000. Mit aktuellen Grenzwerten, Wiesbaden 1999

GfA 1999: Gesellschaft für Arbeitsplatzanalytik mbH, Münster, Analysis of a Decabromdiphenyloxide blend, a HIPS plastic, the HIPS plastic containing the DecaBDPO and Sb_2O_3 and the repeatedly recycled HIPS/ Sb_2O_3/DecaBDPO plastic for partially brominated Diphenylethers and 8 polybrominated Dibenzo(p)dioxin and Dibenzufuran congeners. Report 60425-001 B01. Customer: BSEF. Bromine Science and Environmental Forum, B-1000 Brussels, Belgium

GfK 2000: GfK Marketing Services GmbH & Co KG, Nürnberg, Telecom. Dept., M. Hickl, schriftl. und mündl. Mitt. v. 21.8.2000

Gfu 2000: Gesellschaft für Unterhaltungs- und Kommunikationselektronik (gfu), Consumer Electronics Markt Deutschland, Unterlagen zur Pressekonferenz von gfu und ZVEI am 7.4.2000 in Berlin

GE Plastics 1998: Cycolac Profile, Bergen op Zoom 1998; Cycoloy Profile, Bergen op Zoom 1998; Noryl Profile, Bergen op Zoom 1998;

Great Lakes Chemical Corporation 2000: Polymer Additives, Indianapolis o.J. (2000)

Greiner, R. 1998: Kostendruck und Miniaturisierung. Kunststoffe in der Nachrichten- und Kommunikationstechnik, in: Kunststoffe 88, 1998, 4, S. 560-565

Grundig 1999: Grundig AG, Umweltbericht 1999, Fürth 1999

Grundig 2000: Grundig AG, Fürth, Dr. Rudolf Winghofer, pers. Mitt. v. 22.8.2000

Hähnsen, H. u.a. 1998: Recycling optischer Datenträger. Compact-Discs als Rohstoffquelle für hochwertige Konstruktionswerkstoffe, in: Kunststoffe 88, 1998, S. 213-216

Hewlett Packard 2000: Hewlett-Packard GmbH, Böblingen, Joachim Otto, pers. Mitt. v. 24.8.00

Höhnl, H. 1996: Polystyrol mit Brandschutzausrüstung, in: Gausepohl, H./Gellert, R. (Hrg.) Polystyrol. Kunststoff Handbuch Bd. 4 (Hrg. G. W. Becker, D. Braun), München 1996, S. 286-294

Hörbst, G. 1999: Günther Hörbst, Redaktion ComputerBILD/Hamburg, pers. Mitt. v.19.4.1999

IBM 2000: IBM Produkte und Umweltzeichen, http:www.ibm.de

IBM Logistik 2000: Jürgen Dechert, IBM Logistik Central, Rodgau, pers. Mitt. v. 15.9.2000

IEC 60707, 1981: Methods for test for the determination of the flammability of solid electrical insulating materials when exposend to an ignition source, 1981.

IUCLID 1995: IUCLID Datat Sheet Triphenylphosphat, CAS-No. 115-86-6, update 23-oct-1995, 70 S.

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

Jung, U. 1995: Elektronikschrott-Recyclingkonzepte im Vergleich, Heere 1995

Jungnickel, F. 1999: Dr. F. Jungnickel, LGA Bayern, Nürnberg, pers. Mitt. v. 19.4.1999

Käufer, H./von Quast, O. 1997: Recycling halogenhaltiger Kunststoffe. Verfahrenskonzept und Wirtschaftlichkeitsberechnung, in: Kunststoffe 87, 1997, S. 190-192

Kehr, G. 1998/1999: Günther Kehr, BASF AG, AWETA Thermoplaste, Fachgespräche 15.12.1998, 9.3.1999

Kemmlein, S. 2000: Polybromierte Flammschutzmittel: Entwicklung eines Analyseverfahrens und Untersuchung und Bewertung der Belastungssituation ausgewählter Umweltkompartimente, Diss. TU Berlin 2000

Klatt, M. 1998: Neue Flammschutzmittel-Systeme und ihre Wirkungsweise in Kunststoffen, in: Kunststoffe, Brandschutz und Flammschutzmittel – Bestandsaufnahme und neue Entwicklungen, Fachtagung SKZ Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Würzburg 2./3.12.1998

Koellner, W./Fichtler, W. 1996: Recycling von Elektro- und Elektronikschrott, Berlin u.a. 1996

Kunststoffe 1997: Verzicht auf polybromierte Diphenylether, in: Kunststoffe 87, 1997, S. 827

Kurzidim, D. 2000: Dirk Kurzidim, Bayer AG, schriftl. Mitt. v. 28.7.2000

Landry, S./ J.S. Reed o.J.: Recyclability of Saytex 8010 Flame Retardant in High-Impact Polystyrene, Albemarle Corporation, Baton Rouge o.J.

LGA Bayern 1998a: Landesgewerbeanstalt Bayern, Prüfbericht PAZ 6182113: Bestimmung von Chlor und Brom in Kunststoffen verschiedener PC-Systeme Auftraggeber: ComputerBILD/Hamburg, Nürnberg 20.08.1998, 2 S. plus 2 S. Anlage

LGA Bayern 1998b: Landesgewerbeanstalt Bayern, Untersuchungsbericht UOG 9860202: Emissionsmessungen an PCs und Monitoren, Auftraggeber: ComputerBILD/Hamburg, Nürnberg 24.11. 1998, 7 S. plus Anlage

Maxdata 2000: Jörg Wissing, Maxdata/marl, pers. Mitt. v. 21.8.2000

Meyer, H. u.a. 1993: Einfluß von Flammschutzmitteln auf die Wiederverwertung – dargestellt am Beispiel von Büromaschinengehäusen aus ABS und (PC+ABS)-Blend, Bayer AG, Anwendungstechnische Information ATI 896; Erstveröffentlichung: Kunststoffe 83, 1993, H. 4

Niedersächsisches Umweltministerium [1998]: Kommission der Niedersächsischen Landesregierung zur Vermeidung und Verwertung von Abfällen (3. Regierungskommission). Abschlußbericht des Arbeitskreises 13 "Elektronikschrott", o.O. [Hannover], o.J. [1998]

NN. 1998: Der Fingerabdruck des Plastiks, in: UmweltMagazin Juni 1998, S. 46 f.

OECD 1998: Summary of Reports from Industry on their Compliance with the Voluntary Industry Commitments on Brominated Flame Retardants, ENV/JM/RD(98)3, Paris, 6. Oct. 1998

Otto, J. 2000: Joachim Otto, Hewlett-Packard Böblingen, pers. Mitt. v. 24.8.00

Pump, W. 2000: Dr. Wichard Pump, Bayer AG Leverkusen, pers. Mitt. v. 30.3.2000

RAL 2000: Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V. (RAL), Produktanforderungen, Zeichenanwender und Produkte, Ausgabe März 2000, Sankt Augustin

Ranken, P./Smith, B. 2000: Dr. Paul Ranken/Dr. Bob Smith (Albemarle Carporation), Fachgespräch 27.3.2000, Frankfurt/M.

Rieß, M. 1999: Entwicklung chromatographisch-spektrospkopischer Methoden zur Bewertung flammgeschützter Kunststoffe, Diss. Universität Erlangen-Nürnberg 1999

Rieß, M. 2000: Dr. Michael Rieß, Motorola , Wiesbaden, pers. Mitt. v. 7.9.2000

Riess, M. u.a. 1998a: Analysis of flame retarded polymers and recycling materials, in: Organohalogen Compounds 35, 1998, S. 443-444

Riess, M. u.a. 1998b: Untersuchung mobilisierbarer Komponenten flammgeschützter Kunststoffe, Posterbeitrag GdCh-Umwelttagung, Karlsruhe 27.-30.9.1998

Riess, M. u.a. 2000: Analysis of flame retarded polymers and recycling materials, in: Chemosphere 40, 2000, S. 937-941

Rohr, M. 1998: Recycling und Wiederverwendung von Kunststoffen in der Datentechnik, in: Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Kunststoffe, Brandschutz und Flammschutzmittel – Bestandsaufnahme und neue Entwicklungen, Würzburg 2./3.12.1998, S. K/1-K/24

Rohr, M. 1999: Dr. Michael Rohr, Bayer AG Leverkusen, pers. Mitt. v. 17.12.1999

RWI 1998: J. Hafkesbrink u.a., Abschätzung der innovativen Wirkungen umweltpolitischer Instrumente in den Stoffströmen Elektroaltgeräte/Elektronikschrott. Untersuchungen des RWI H.26, Essen 1998

Schlögl, M. 1995: Recycling von Elektro- und Elektronikschrott, Würzburg 1995

Schwarz, G. u.a. 1999: Grundig AG Öko-Technologie, Abschlußbericht "Originäre Wiederverwertung von Kunststoffen". Vorhaben E27 im Rahmen des Bayerischen Forschungskonzeptes in der Abfallwirtschaft, CD-ROM, Fürth 1999

Schwarz, G./K. Schultheiß 2000, Mattscheibe im Recycling. TV-Hersteller setzt auf Wiederverwertung beim Gehäuse, in: Umwelttechnik (Frankfurt/M.), März 2000, S. 24-27

Schwarz, W./A. Leisewitz 1999: Emissionen und Minderungspotential von HFKW, FKW und SF_6 in Deutschland, UBA-Forschungsbericht 298 41 256, Berlin 1999

Siemens AG 1999: Dr. R. Geiner, Dr. H. Kapitza (Siemens Erlangen, Bereich Zentrale Technik/Fachzentrum Kunststoffe), Fachgespräch und mündl. Mitteilungen 8./9. 6. 1999

SOFRES 1997: Sofres Conseil/APME Technical & Environmental Centre, Information Systems on Plastic Waste Management in Western Europe. Focus on the electrical and electronic sector. 1995 data, Montrouge 1997

SOFRES 1999/2000: J.-L. Maëstre, SOFRES Conseil, Montrouge, pers. Mitt. 9.3.1999; 4.8.2000

Spill, E. 1989 a: Elvira Spill, Ist Fernsehen giftig? In: Stern Nr. 16 v. 13. 4. 1989

Spill, E. 1989 b: Elvira Spill, Ausstieg aus dem Gift, in: Stern Nr. 17 v. 20 .4. 1989

Stiftung Warentest 1999, 2000: H.-P. Brix, Stiftung Warentest, Berlin, schriftl. Mitt. v. 20.04.1999 und 26.7.2000

TCO 1996: The Swedish Confederation of Professional Employees, in co-operation with The Swedish Society for Nature Conservation, NUTEK, The National Board for Industrial and Technical Development in Sweden and SEMKO AB, TCO '95 Certification. Requirements for environmental labelling of personal computers, report Nr. 1, 3rd ed., Stockholm 1996

TCO 1998: The Swedish Confederation of Professional Employees, in co-operation with The Swedish Society for Nature Conservation and SEMKO AB, TCO '99. Requirements for environmental labelling of personal computers, Stockholm 1998

Troitzsch, J. H. 1989: Flammschutzmittel, in: R. Gächter, H. Müller (Hrg.), Taschenbuch der Kunststoff-Additive. 3. Ausg., München/Wien 1989, S. 737-777

Troitzsch, J. H. 1990: International Plastics Flammability Handbook. Priciples – Regulations – Testing and Approval. 2nd Ed., Munich u.a. 1990

UBA 1989: Umweltbundesamt, Sachstand Polybromierte Dibenzodioxine (PBDD), polybromierte Dibenzofurane (PBDF), Berlin 1989

UBA 1999: Umweltbundesamt, Elektronikschrott (Stand: 20.02.1999), http://www.uba-info-daten/elektronikschrott/htm

UL 1410, 1986: Television receivers and high voltage video products, 1986

Umfrage Gehäusehersteller: Canon Deutschland GmbH, Krefeld, Herr Kostendey, pers. Mitt. v.16.8.2000; Compaq München, Birgit Sommerer, pers. Mitt. v. 28.8.2000; Fujitsu-Siemens Computers GmbH, Paderborn, Peter Burgdorf, schriftl. Mitt. v. 7.9.2000; Grundig AG, Dr. Rudolf Winghofer, pers. Mitt. v. 22.8.2000; Rudi Rupprecht, schriftl. Mitt. v. 15.8.2000; Klaus Schultheiß, pers. Mitt. v. 19.9.2000; Hewlett-Packard, Böblingen, Joachim Otto, pers. Mitt. v. 24.8.2000; IBM, Stuttgart/Böblingen, Volker Gasse, pers. Mitt. v. 18.8.2000; IBM Logistik Central, Jürgen E. Dechert, pers. Mitt. v. 15.9.2000; Löwe-Opta GmbH, Reinhold Rauh, pers. Mitt. v. 24.8.2000; Maxdata AG, Marl, Jörg Wissing, pers. Mitt. v. 21.8.00; Metz Werke GmbH &Co KG, Herr Bühner, pers. Mitt. v. 23.8.00; Philips/Eindhoven, Peter Beemont, pers. Mitt. v. 28.6.00; Sony Europe, Andreas Schneider, pers. Mitt. v. 23.8.2000

Umfrage Kunststoffhersteller: BASF AG, Ludwigshafen, Günther Kehr, Fachgespr. 15.12. 1998, 9.3.1999; schriftl. Mitt. v. 1.4.1999; Dr. Martin Klatt, Fachgespr. 15.12. 1998; Manfred Kötting, Fachgespr. 16.3.1999; Bayer AG, Leverkusen, Dirk Enz, schriftl. Mitt. v. 15.9.2000; Dr. Reinhard Riess, Martin Schmidt, pers. Mitt. v. 15.9.00; Dirk Kurzidim, schriftl. Mitt. v. 28.7.2000; Dow Deutschland, Schwalbach, Klaus Pfeiffer, schriftl. Mitt. v. 8.5.2000; Dow Benelux, Terneuzen, Paul Bright, schriftl. Mitt. v. 10. und 12.5.2000; GE Plastics Europe, Bergen op Zoom, schriftl. Mitt. v. 19.5.2000

Umfrage Sachversicherer 2000: Gesamtverband der deutschen Versicherungswirtschaft (GdV), Berlin, Herr Bröker; Allianz Versicherungs-Aktiengesellschaft, Abtlg Sachversicherung, München, Herr Proll; Volksfürsorge. Deutsche Sachversicherungs AG; Hamburg, Herr Hart; pers. Mitt. v. 23.8.2000

Vahrenholt, F. 1989: Jetzt ist Töpfer gefordert, in: Stern, H. 16/1989 v. 13.4.1989

Van Eldik, R. 1999: Report on "Recycling of Thermoplastic Polymers containing Brominated Flame Retardants". Project Partners: Chair of Polymer technology University of Erlangen-Nürnberg; Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik, Münster 1999

VKE 1986: Verband der Kunststofferzeugenden Industrie e.V., Freiwilliger Verzicht auf den Einsatz polybromierter Diphenylether (PBDE) als Flammschutzmittel für Kunststoffe, Schreiben vom 22.12.1986

VKE 1995: Verband Kunststofferzeugende Industrie e.V., Frankfurt/M., Leistungsangebot der Kunststoffindustrie zur Verwertung von Kunststoffen aus gebrauchten Geräten der Elektro- und Elektronikindustrie, 11.04.1995, zit. in: Niedersächsisches Umweltministerium [1998]: Kommission der Niedersächsischen Landesregierung zur Vermeidung und Verwertung von Abfällen (3. Regierungskommission). Abschlußbericht des Arbeitskreises 13 "Elektronikschrott", o.O. [Hannover], o.J. [1998], S. 6-7

VKE 1999: Verband Kunststofferzeugende Industrie e.V., Frankfurt/M., Herr Schlotter, pers. Mitt. 9.6.1999

Vornberger, K./B. Willenberb 1994: Kunststoffe schnell identifizieren, Sonderdruck aus: Kunststoffe 84, 1994, H. 8,

Wanzke, W./Hörold, S. 1998: Neue Entwicklungen mit Phosphorverbindungen für technische Kunststoffe, in: Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Kunststoffe, Brandschutz und Flammschutzmittel – Bestandsaufnahme und neue Entwicklungen, Würzburg 2./3.12.1998, S. H/1-H/24

Wensing, M. 1999: Bestimmung organisch-chemischer Emissionen aus elektronischen Geräten als Anstoß für zukünftige Minderungsmaßnahmen. Abschlußbericht, Gesellschaft für Umweltschutz TÜV Nord mbH, Hamburg 1999

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

Wießner, K. 1980: Übersicht über die Toxikologie von Polytetrafluorethylen und seinen Pyrolyseprodukten bei der Verarbeitung, Bearbeitung und Anwendcung, in: Plaste und Kautschuk, 27, 1980, S. 330-333

Wilmer, R. 2000: Flame Retardants for Thermoforming Applications, in: Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, 4. Fachtagung Kunststoffe, Brandschutz und Flammschutzmittel, Würzburg 10./11.5.2000, S. F/1-F37

Wolf, M. 1997: Bestimmung der Elementgehalte in Elektronikschrott mit Flammen-AAS und ICP-AES, Diss. Universität Erlangen-Nürnberg 1997

Zachmann, G./Willenberg B. o.J.: Routine-Identifizierung von Kunststoffen mit dem P/ID 22, FT-IR-ApplikationsNote 47, Bruker Analytik GmbH, Karlsruhe

ZVEI 1992: Zentralverband der Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V., Leitfaden Vermeidung flammhemmender Zusätze in Kunststoffen, Frankfurt/M. 1992

ZVEI 1999: Zentralverband der Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V., Frankfurt/M., Pressemitteilung v. 1.7.1999

ZVEI 2000: Zentralverband der Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V., Frankfurt/M., Zentralabteilung Konjunktur und Statistik, U. Scheinost, pers. Mitt. 16.8.2000

Kapitel VI: Textilanwendungen - Bezugsstoffe für Polstermöbel und Matratzen

Gliederung

Vorbemerkung

1. Flammschutz bei Textilien – Übersicht
    - 1.1 Textilrelevante Brandschutzanforderungen
    - 1.2 Brennverhalten von Textilien
        - 1.2.1 Entflammbarkeit/Brennbarkeit
        - 1.2.2 Brandgase
        - 1.2.3 Raumstruktur/Materialaufbau
        - 1.2.4 Verschiedene Wege des Brandschutzes

2. Flammschutzmittel für textile Gewebe, Ausrüstverfahren, Einsatzmengen
    - 2.1 Produkttypen
    - 2.2 Trends bei Formulierungen
    - 2.3 Wirkstoffübersicht
    - 2.4 Von der Anwendung bei Textilien ausgeschlossene Flammschutzmittel
    - 2.5 Anwendungsbezogene Ausrüstungsempfehlungen
    - 2.6 Verbrauchsmengenschätzung 1995 und 1997

3. Flammhemmende Ausrüstung von Polstermöbeln und Matratzen
    - 3.1 Rechtliche Regelung in der Bundesrepublik und anderen Ländern
        - 3.1.1 "Objektbereich"
        - 3.1.3 Ausweitung der Brandschutzvorschriften auf den Privatbereich?
    - 3.2 Flammhemmende Ausrüstung von Matratzen und Polstermöbeln – allgemeine Gesichtspunkte
        - 3.2.1 Polster/Schaum
        - 3.2.2 Bezüge
        - 3.2.3 Testverfahren
    - 3.3. Flammschutz bei Matratzen
        - 3.3.1 Matratzen für den Objektbereich und flammhemmend ausgerüstete Matratzen
        - 3.3.2 Ausrüstungsverfahren für flammgeschützte Matratzen
        - 3.3.3 Flammschutz beim Schaum
        - 3.3.4 Flammhemmende Ausrüstung für Textil-Bezüge von Matratzen
    - 3.4 Flammschutz bei Polstermöbeln
        - 3.4.1 Polstermöbel für den Objektbereich und flammhemmend ausgerüstete Polstermöbel
        - 3.4.2 Brennverhalten von Polsterverbunden (experimentelle Ergebnisse)
        - 3.4.3 Ausrüstverfahren für flammgeschützte Polstermöbel (Praxis)

4. Flammschutz bei Polstermöbeln und Matratzen - Zusammenfassung und Bewertung
    - 4.1 Mengenbetrachtung
    - 4.2 Eingesetzte Flammschutzmittel

5. Quellen und Nachweise

Vorbemerkung

Als ein im Rahmen der Gesamtstudie zu untersuchender Abnwendungsbereich war der Textilsektor bestimmt worden, wobei Bezugsstoffe für Polstermöbel und Matratzen ausgewählt wurden. Den Ausschlag hierfür gab die im Rahmen der EU seit langem immer wieder aufflackernde Diskussion um eine mögliche Ausweitung eines gesetztlich zwingenden Brandschutzes für den privaten Bereich.

Da es sich bei Polstermöbeln und Matratzen um Polsterverbunde mit einer Vielzahl von eingesetzten Bezugsstoffen mit unterschiedlichem Brennverhalten und ganz verschiedenen Werkstoffeigenschaften handelt, ist hier – anders als bei den übrigen ausgewählten Produktbereichen – eine detaillierte einzelproduktbezogene Betrachtung nicht möglich.

Im folgenden wird eine Übersicht zum Gesamteinsatz von Flammschutzmitteln bei Textilien gegeben und der Gesamtverbrauch für die Bundesrepublik bestimmt. Die Größenordnung des Flammschutzmittelverbrauchs für alle Textilanwendungen liegt bei etwa 1.250 Tonnen/Flammschutzmitteln pro Jahr oder 1-2 Prozent des Gesamtflammschutzmittelverbrauchs der Bundesrepublik.

Flammschutz bei Polstermöbeln und Matratzen betrifft gegenwärtig maximal 2 Prozent der in der Bundesrepublik hergestellten Polstermöbel – davon die Hälfe für Exportzwecke – und maximal 1 Prozent der im Inland gefertigten Matratzen.

Der Flammschutzmittelverbrauch für diese Anwendungen betrifft mengenmäßig in erster Linie nicht die textilen Bezüge, sondern den Weichschaum des Polsterverbundes (PUR-Weichschaum). Die geringe Einsatzmenge an Flammschutzmitteln – insgesamt rd. 130 Tonnen/Jahr – ist dem geringen Ausrüstungsgrad geschuldet. Bei einer Komplettausrüstung wäre mit einem FSM-Verbrauch in der Größenordnung von 7.500 Tonnen zu rechnen.

1. Flammschutz bei Textilien – Übersicht

1.1 Textilrelevante Brandschutzanforderungen

Flammhemmung bei textilen Geweben wird dort verlangt, wo sie als Bau- und Werkstoffe den entsprechenden Bestimmungen im Bau- und Verkehrswesen unterliegen oder sonstige Bestimmungen zur Anwendung kommen (Arbeitsschutz, Bergbau, Militär, Spielzeug u.a.). Sie unterliegen damit hinsichtlich Brandverhalten und Brandprüfung den entsprechenden Normen dieser Anwendungsbereiche.

Bei Textilien, die *Bauprodukte*, d.h. dauerhaft in bauliche Anlagen eingebaute Baustoffe (vgl. Becker 1997) darstellen, sind die Anforderungen an ihr Brandverhalten entsprechend DIN 4102 (1997, "Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen") in den *Landes- und Sonderbauordnungen* der Länder geregelt.

Nach Din 4102, Teil 1, werden Baustoffe entsprechend ihrem Brandverhalten in folgende Klassen eingeteilt (vgl. Übersicht VI/1):

Übersicht VI/1: Baustoffklassen nach DIN 4102, Teil 1

Baustoffklasse	Bauaufsichtliche Benennung
A	**Nichtbrennbare Baustoff**
A1	Nichtbrennbare Baustoffe
A2	Nichtbrennbare Baustoffe
B	**Brennbare Baustoffe**
B1	Schwerentflammbare Baustoffe
B2	Normalentflammbare Baustoffe
B3	Leichtentflammbare Baustoffe

Quelle: DIN 4102, Teil 1, 1997

Bei Textilien und textilhaltigen Baustoffen handelt es sich um organische Baustoffe - Ausnahme: glasfaserhaltige Substrate - , die in die Baustoffklasse B (brennbare Baustoffe) mit den Klassen B1 - B3 fallen. Als textile Bauprodukte gelten u.a. Verdunkelungs-Rollos und -vorhänge, Markisen, Lamellenvorhänge, Faltjalousien, Bühnenvorhänge, gespannte Wandbekleidungen, Deckenverkleidungen, Bedachungen usw.

Geprüft und klassifiziert wird i.d.R. die in Verkehr gebrachte Ware, d.h. ggfs. das aus einem Materialverbund bestehende Produkt. Daneben gibt es auch Flammschutzmittel, die nach DIN 4102/B1 für Textilien zugelassen sind. Sie müssen in einer festgelegten Mindestauflage aufgebracht werden; der entsprechende Artikel ist dann ohne weitere Prüfung als B1-Bauprodukt klassifiziert.

Im Fall von textilen Geweben, die keine fest mit dem Bauwerk verbundenen Bauprodukte darstellen, sondern in Gebäuden als *Innenausstattung* dienen (z.B. Gardinen oder Dekorationen), wird bei öffentlichen Gebäuden mit Publikumsverkehr (Versammlungsstätten, Anstalten usw., sog. Objektbereich) ebenfalls flammhemmende Ausrüstung verlangt. Die entsprechenden Anforderungen an das Brandverhalten entsprechend DIN 4102 ergeben sich auf Grundlage der Landesbauordnungen der Länder aus den jeweiligen *Sonderbauordnungen* für Aufenthaltsbereiche mit größeren Menschenansammlungen (z.B. Krankenhaus-, Geschäftshaus- oder Versammlungsstätten-Verordnung, Hochhausrichtlinien usw.

der einzelnen Länder). So wird z.B. in der *Versammlungsstätten-Verordnung* geregelt, welche Stoffe für die Bühnenaustattung oder für die Bestuhlung in einem Bühnen- oder Film-Theater einer bestimmten Größenordnung welcher Baustoffklasse entsprechen müssen. Unter die Regelungen der Versammlungsstätten-Verordnung können Gardinen, Vorhangstoffe, Dekorationen in Kaufhäusern, Bezugsstoffe usw. fallen.

Die Regelungsintensität in den einzelnen Sonderbauordnungen für den Objektbereich ist unterschiedlich. Z.B. enthält die hessische *Krankenhaus-Verordnung* keine Aussagen zu Vorhängen, Polstermöbeln, Matratzen etc. Dieser Bereich ist ungeregelt. Jedoch ist vorgeschrieben, dass die Fluchtwege (z.B. Krankenhausflure) von Brandlasten freigehalten werden müssen. Wird also z.B. eine Sitzgruppe im Krankenhausflur aufgestellt, fällt dies unter die Brandaufsicht (Feuerwehr), die hier im Rahmen ihrer Beteiligung an der Baugenehmigung und Bauaufsicht nach flammhemmender Ausrüstung verlangt. Bei *Haftanstalten* gibt es keine entsprechende Vorschrift: Die Aufsichtsbehörde (Justizministerium) gibt den beschaffenden Behörden auf Grundlage ihrer Fürsorgepflicht für die Insassen der Haftanstalten vor, wie die Textilien auszurüsten sind. Die Vorgaben werden pragmatisch getroffen. (Umfrage Objektbereich)

Textile Gewebe, die in *Verkehrsmitteln*, d.h. in Automobilen, Schienenfahrzeugen, Flugzeugen oder Schiffen Verwendung finden, unterliegen den dort jeweils gültigen Bestimmungen (Übersicht: Troitzsch 1997). Sie werden also z.B. bei Kraftfahrzeugen weltweit nach US Federal Motor Vehicle Saftey Standard (FMVSS) 302, übernommen in DIN 75200 ("Bestimmung des Brennverhaltens von Werkstoffen der Kraftfahrzeuginnenausstattung"), geprüft. Als Gewebe kommen hier Bezugsstoffe, Interlinings (Zwischenfutter), Gurte, Bänder, Teppiche, Matten u.a. in Frage.

Weitere Vorschriften gibt es für Arbeitsschutzkleidung (DIN 66083; neuerdings: EN 470/EN 531-532), für Spielzeug (DIN EN 71/2), für Bergbauausrüstungen (Fördergurte mit Textileinlagen, Filter), für technische Textilien wie Planen, Zelte u.ä., für Militärware u.a.m. (Umfrage Textilhilfsmittel).

Für *Heim- und Möbeltextilien* im privaten Bereich (z.B. Bekleidung, Bettwäsche, Polstermöbelbezüge, Matratzendrell) gibt es in Deutschland keine Vorschriften hinsichtlich flammhemmender Ausrüstung. Flammhemmende Ausrüstung spielt daher in diesem Textilbereich faktisch keine Rolle, wenn von Exportware für Länder mit strengeren Brandschutzauflagen (Großbritannien, USA) abgesehen wird. Das seit Jahren zu beobachtende Bemühen, die flammhemmende Ausrüstung von Polstermöbeln auf den privaten Bereich auszuweiten, wie dies in einigen anderen Ländern (USA, Großbritannien) der Fall ist, fand in Deutschland bisher keine Resonanz, wofür die kritische Beurteilung in der öffentlichen Meinung (vgl. Bundesrat 1995) ebenso wie die ablehnende Haltung der Textil- und Möbel-Industrie ausschlaggebend sein dürften (Trepte 1998/2000; Umfrage Möbelindustrie 1998/2000; zur aktuellen Diskussion bei Polstermöbeln/Matratzen sh. Abschn. 3.1.)

Die Methoden der Brandschutzgewährleistung für Matratzen und Polstermöbel, die im Objektbereich bzw. in Einrichtungen mit entsprechenden Sonderanforderungen und für Exportware gefordert wird, werden in Abschn. 3 erläutert. Dabei ist zu berücksichtigen, dass ggfs. sowohl der Schaum und das Polstermaterial wie der textile Bezug flammhemmend ausgerüstet werden. Eine Beschränkung der

Betrachtung auf den Stoff allein ist in beiden Fällen insofern nicht möglich und würde auch den Prüfbestimmungen für entsprechende Polstermöbel und Matratzen nicht entsprechen.

1.2 Brennverhalten von Textilien und ihre flammhemmende Ausrüstung

Textile Gewebe können aus einer großen Zahl natürlicher und synthetischer Fasern hergestellt werden, die ein sehr unterschiedliches Brennverhalten zeigen. Schmelz-, Zersetzungs- und Zündtemperaturen, Pyrolyseprodukte, Sauerstoffbedarf (LOI-Werte) u.a.m. sind Kennwerte, die das Brandverhalten der Fasern kennzeichen.

1.2.1 Entflammbarkeit/Brennbarkeit

Unter dem Gesichtspunkt ihrer Entflammbarkeit lassen sich unterscheiden (vgl. Frieser 1977; Pakala 1986; Schill & Seilacher 1992; Müller 2000)

- leicht entflammbare Faserstoffe (Baumwolle, Bastfasern, Zellulose-Regeneratfasern, Polyacrylnitril u.a.);
- schwerer entflammbare Faserstoffe (Wolle, Seide, Polyester, Polyamid u.a.);
- inhärent flammhemmende Faserstoffe (synthetische Fasern unterschiedlicher chemischer Konstitution wie z.B. Nomex, Aramid, Trevira CS);
- unbrennbare Faserstoffe (Glasfasern, Asbest).

Tabelle VI/1: Brennverhalten von Textilien

Faser	Limiting Oxygen Index (LOI-Wert)	Brennverhalten
Acryl-Fasern	17-18	Leicht entflamm- und brennbar; schmelzend
Acetat-Fasern	17-18,5	
Polypropylen	18-20	
Baumwolle	18-20	Leicht entflamm- und brennbar; nichtschmelzend, verkohlend
Leinen		
Viskose		
Polyamid	20-22	Nicht leicht entflammbar; brennbar; schmelzend
Polyester		
Naturseide	23	Nicht leicht entflammbar; nicht leicht brennbar; eher verkohlend als schmelzend
Wolle	24-25	
Modacrylfasern (Acryl/PVC)	25-30	
Baumwolle, flammgeschützt	27-30	Selbstverlöschend; weder schmelzend noch verkohlend
Viscose, flammgeschützt		
Wolle, flammgeschützt	32	
Chlorofasern (PVC)	35-39	Selbstverlöschend
Thermisch beständige Fasern (Nomex, Kevlar, PBI)	27-75	
Glasfasern, Asbest	-	Nicht entflammbar

Quelle: Pakkala 1986, ergänzt

Fasermischungen mit weniger als 85 % einer Faserart verhalten sich bezüglich ihrer Entflammbarkeit anders als die jeweiligen Reinkomponenten. Polyamid und Polyester gelten als schwerer entflammbar, weil sie im Differenzbereich zwischen Schmelzpunkt der Fasern (215 bzw. 250 °C) und deren Fremdzündtemperatur (ca. 390 °C) vor der äußeren Flamme wegschmelzen und abtropfen, ohne zu entflammen. In Mischgeweben können andere Fasern jedoch als Gerüstsubstanz

wirken, die das Abtropfen verhindern; umgekehrt kann abtropfende brennende Schmelze Sekundärbrände auslösen.

Flammfeste (schwer entflammbare) Synthesefasern sind solche Fasern, die von ihrer Monomeren-Struktur her und nicht durch sekundäre Ausrüstung mit Flammschutzmitteln oder durch chemische Modifikation der Polymeren als schwer entflammbar gelten.

Das Brennverhalten von Textilfasern lässt sich anhand ihres LOI-Wertes charakterisieren. Der LOI-Wert gibt die Minimumkonzentration an Luft-Sauerstoff an, die erforderlich ist, damit der Brennprozess fortdauert (normale Luft-Sauerstoff-Gehalt: 21 %). Tab. VI/1 zeigt, dass Zellulose-Fasern (Bauwolle, Leinen, Viskose) und synthetische Fasern wie Acryl- und Acetatfasern oder Polypropylen bei normaler Sauerstoffversorgung gut brennen. Polyamid- und Polyesterfasern, Naturseide und Wolle haben einen LOI-Wert über 21 und brennen daher schlechter bzw. können selbstverlöschen. Dies gilt in stärkerem Maße für modifizierte Acrylatfasern (Modacryle, Copolymere aus Acryl und PVC). Flammgeschützte Baumwolle und Wolle, Viskose sowie Chlororfasern aus 100 Prozent PVC und thermisch beständige Kunstfasern sind selbstverlöschend. Betrachtet man alle Materialien mit einem LOI > 25 als flammhemmend, so handelt es sich ausschließlich um synthetische Fasern bzw. flammhemmend ausgerüstete Materialien.

1.2.2 Brandgase

Eine Systematisierung von Textilien nach der Toxizität der Brandgase ist nur unter großen Vorbehalten möglich, zumal sie in hohem Maße von den jeweiligen Randbedingungen des Realbrandes abhängig ist. Einsele (1988) verweist darauf, dass bei Textilien in Innenräumen insbesondere die Menge des brennbaren Materials von Bedeutung ist (z.B. Vorhänge, Möbelbezugsstoffe, Wandbehänge, Bodenbeläge), dass Schwelbrände besonders problematisch sind und dass bei halogeniert flammgeschützten Textilien entstehender Halogenwasserstoff ggfs. zusätzliche Gesundheits- und Sachschäden verursachen kann.

1.2.3 Raumstruktur/Materialaufbau

Neben dem chemischen Aufbau der Reinstoffe bzw. Fasergemische wird das Brandverhalten auch von der räumlichen Lage der Gewebe (senkrechte Orientierung ist brandgefährlicher als waagerechte) und von deren strukturellem Aufbau bestimmt. Kompakte und dichte Gewebe mit kleinem inneren Volumen (geringe Sauerstoffspeicherung) brennen langsamer als leichte Gewebe mit großer Oberfläche. Darüberhinaus beeinflußt die Textilveredelung (Appreturen, Avivagen, Farbstoffe u.a.m.) das Brandverhalten. Außerdem kann die Kombination von Gewebe und sonstigem Material für das Brandverhalten von Gebrauchsgegenständen ausschlaggebend sein (z.B. Schaum und Bezugsstoff bei Polstermöbeln, Matratzen usw.). Letzteres wird auch dadurch berücksichtigt, dass in diesen Fällen nicht das textile Gewebe allein, sondern der Gebrauchsgegenstand brandtechnisch geprüft wird (also nicht der Bezugsstoff allein, sondern der Polstersitz oder die Matratze).

1.2.4 Verschiedene Wege des Brandschutzes

Dort, wo flammhemmende Eigenschaften von textilen Geweben bzw. Gebrauchsgegenständen und Bauteilen, die textile Anteile enthalten, gefordert sind, bieten sich also grundsätzlich verschiedene Wege der Flammhemmung an. Die Normen können eingehalten werden durch die Auswahl geeigneter Fasermaterialien und Fasermischungen, durch eine geeignete Konstruktion des Artikels (Kombination von Gewebe und sonstigem Werkstoff) und/oder durch Ausrüstung mit Flammschutzmitteln.

Welcher Weg gewählt werden kann, hängt nicht zuletzt von den sonstigen Material-, Gebrauchs- und Echtheitseigenschaften ab, die vom jeweiligen Artikel verlangt werden (Dauerhaftigkeit, Reißfestigkeit, Weiterverarbeitungseigenschaften wie z.B. Thermoschweißbarkeit, ggfs. Wässerungs- und Wetterbeständigkeit, Wasch- und Reinigungseigenschaften, Licht- und Reibechtheit, Griff, Fogging-Verhalten, Rauchdichte im Brandfall, dermatologisches Verhalten und Tragekomfort bei Kleidungsstücken u.a.m.). Für Spezialanwendungen wie Zelte- und Planenstoffe oder Militärtextilien kommen noch weitere Anforderungen (Fäulnis- und Schimmelschutz, Infrarot-Remission usw.) hinzu.

2. Flammschutzmittel für textile Gewebe, Ausrüstverfahren, Einsatzmengen

Die Textilausrüstung erfolgt beim Hersteller von Geweben oder in dessen Auftrag durch Lohnveredeler. Beide beziehen die benötigten Flammschutzmittel von der Textilhilfsmittel-Industrie, d.h. von Chemieunternehmen, die sich auf die Formulierung von entsprechenden Flammschutzmittelzubereitungen für Textilanwendungen spezialisiert haben.

Entsprechend der Vielfalt der auszurüstenden Fasern und der zu berücksichtigenden Material- und Gebrauchseigenschaften gibt es für Textilien eine große Palette unterschiedlicher Flammschutzmittel-Zubereitungen. Bei den Formulierungen handelt es sich um wässrige Lösungen, um Dispersionen unterschiedlicher Viskosität, um Emulsionen, kolloidale Lösungen, Pasten u.ä. Zubereitungen. Die FSM sind dabei Bestandteil des Compounds, wobei oft Mischungen verschiedener flammhemmender Wirk- und Hilfsstoffe eingesetzt werden. Ein hochviskoses Flüssigprodukt für die Rückenbeschichtung von Bezugsstoffen enthält z.B. > 50 Prozent Compound, das sich aus ca. 20 Prozent Flammschutzmittelwirkstoff und ca. 30 Prozent Hilfsmittel (Polymerdispersionen) zusammensetzt.

Der Anteil der Aktivsubstanz (flammhemmende Wirkstoffe plus Hilfsstoffe) an den Flammschutzformulierungen 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. (TEGEWA 1999)

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, d.h. die auf das Warengewicht (Gewebe) bezogene Menge an flammhemmendem Compound, die auf das Gewebe aufzieht. Nach Abzug des verdunsteten Lösemittels ergibt sich die "Trockenauflage", d.h. die auf das Gewebe aufgezogene Menge aus Wirkstoff und Hilfsmitteln. Je nach Faserart und FSM-Produkt wird von einer Mindestmenge ausgegangen, wobei höhere Produktauflagen normalerweise keine besseren Effekte ergeben. Die empfohlenen Einsatzmengen variieren stark, liegen im Schnitt jedoch bei 25 - 30 Prozent Produktauflage.

2.1 Produkttypen

Die FSM-Formulierungen werden substrat- und anforderungsspezifisch aus den verschiedenen Wirkstoffen zubereitet. Bei den Wirkstoffen lassen sich folgende Klassen unterscheiden (Umfrage Textilhilfsmittel; Müller 2000):

- Wasserlösliche Verbindungen, die wg. ihrer Löslichkeit nur einen temporären Flammschutz gewähren können (organische und anorganische Salze);
- Reaktive, permanent applizierbare Substanzen, die auf Basis chemischer oder physikalischer Bindungsverhältnisse dauerhaft mit dem Substrat verbunden sind

(chemische Bindung an Zellulose, z.B. Aflammit KWB oder Pyrovatex CP[1]; Thermodiffusion in das Substrat mit physikalischer Bindung; Polymerisation auf dem Substrat mit physikalischer Bindung, z.B. THPC/Proban[2]);

- Schwerlösliche Feststoffe (wasserunlösliche organische Pigmente: Halogen-, meist Brom-Verbindungen), die mit Polymeren als Permanentausrüstung appliziert werden.
- Lipophile wasserunlösliche Verbindungen (Flüssigkeiten), die mit Polymeren oder in Lösemitteln gelöst aufgebracht werden können und eine relativ dauerhafte Ausrüstung erlauben (Chlorparaffine u.a.).

Auf dieser Grundlage lassen sich im wesentlichen fünf Formulierungstypen, die hinsichtlich Zusammensetzung und Eigenschaften stark voneinander abweichen, unterscheiden (vgl. Schill und Seilacher 1992):

1. Organische und anorganische Salzappreturen.

   Diese Zubereitungen sind nicht wässerungsbeständig und z.T. nicht temperaturbeständig. Dazu gehören Compounds auf Basis von Borsäure, Sulfaminsäure oder Phosphorsäure (wirksamer Faktor: der Säurerest); Ammonsalze, Salze organischer Amine, Metallsalze (wirksamer Faktor: Kation); Ammonphosphate, Ammoniumsulfamate u.a. (wirksamer Faktor: Kation und Anion). Temporäre (nichtpermanente) Ausrüstung.

2. Produkte auf Basis von Metalloxiden und chlorierten Bindemitteln.

   Diese Produkte sind wässerungs- und wetterbeständig, aber nicht waschbeständig. Meist handelt es sich um Antimonoxid plus Chlorparaffin, Chlorkautschuk oder PVC (wirksamer Faktor: Antimon/Halogen). Weitgehend permanente Ausrüstung.

3. Produkte auf Basis Antimon und organische Halogenverbindungen plus Bindemittel.

   Diese Compounds sind wässerungs- und wetter- sowie wasch- und reinigungsbeständig. Permanentausrüstung.

4. Phosphor- und Stickstoff-haltige Produkte, oft in Kombination mit Harzen.

   Diese Appreturen sind wässerungs- und wetter- sowie wasch- und reinigungsbeständig sowie kochwaschbeständig. Permanentausrüstung.

5. "Faseraktive" Organophosphor-Stickstoff-Verbindungen.

   Ebenfalls wässerungs- und wetter- sowie wasch- und reinigungsbeständig sowie kochwaschbeständig. Permanentausrüstung.

Mit Ausnahme der "faseraktiven" Verbindungen handelt es sich um additive Flammschutzmittel, die als Teil eines Compounds auf die Fasern bzw. das Gewebe aufge-

[1] N-Hydroxymethyl-3-dimethylphosphonpropionamid (Pyrovatex CP neu; Aflammit KWB). Vgl. Stoffbeschreibung und -bewertung, Bd. I, Kap.III.1.7 und Kap. V.7 und Stoffprofil in Bd. III, S. 163 ff.
[2] Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid (Proban bzw. Aflammit P)

bracht werden, ohne mit dem Fasermaterial eine chemische Bindung einzugehen. Die Produkte der Gruppen 2 - 5 sind wasserunlöslich und ergeben daher mehr oder weniger weitgehende Permanentausrüstungen.

Bei den "faseraktiven" Flammschutzmitteln für waschbeständige Zellulose-Ausrüstung (Arbeitsschutzkleidung, Bezugsstoffe u.a.) wird die Wirksubstanz chemisch bzw. physikalisch fest gebunden: Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid (THPC; Proban, Aflammit P) polykondensiert auf dem Fasersubstrat und ist mit der Faser dadurch fest verwoben. Pyrovatex (N-Methylolderivat eines Dialkylphosphonpropionsäureamids) reagiert mit den Hydroxylgruppen der Zellulose. Bei Wolle wird Kaliumhexafluorozirkonat ebenfalls chemisch gebunden (Koordinationsverbindung).

Reaktiv sind auch die Produkte zum Einkondensieren in Polyester. So wird die bekannteste inhärent flammgeschützte Polyester-Faser, Trevira CS, durch Einkodensieren von ca. 3 Prozent Methylphospholan, einer bifunktionellen phosphororganischen Verbindung auf Basis eines Phosphinsäurederivats, in das Grundgerüst der Polyesterfaser hergestellt. Der Phosphorgehalt der modifizierten Faser liegt bei 0,6 Prozent (vgl. Girrbach 1997; Horrocks u.a. 1993).

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 (vgl. Übersicht VI/2): "Faseraktive" Flammschutzmittel für Zellulose; Flammschutzeinspinnung in Viskose; Kaliumhexafluorozirconat für Wolle[3]; inhärent flammgeschützte Fasern.

Da einzelne Flammschutzmittel je nach Formulierung auch begrenzt waschbeständig sein können (z.B. beständig gegen Maschinenwäsche bis 60 °C und gegen Chemischreinigung oder beständig gegen Wässerung und Feinwäsche, nicht aber gegen Chemischreinigung) sind die Übergänge von permanenter zu nichtpermanenter Ausrüstung abgestuft. Aus diesem Grund wird hier (vgl. Übersicht VI/2) auch von halbpermanenter Ausrüstung gesprochen.

2.2 Trends bei Formulierungen

Während bei den Formulierungen in den letzten Jahren viele Neuentwicklungen zu Lasten älterer Formulierungen auf den Markt gekommen sind, hat sich bei den flammhemmenden Wirkstoffen wenig verändert. Zum Trend der letzten Jahre gehören nach Auskunft von Textilhilfsmittel-Herstellern die weitgehende Ausmusterung von Chlorparaffin-Emulsionen und von halogenierten Phosphat-Estern, die Entwicklung neuer halogenärmerer oder halogenfreier Formulierungen sowie die Weiterentwicklung von substratspezifischen Formulierungen, die generell eine kostensparende Reduzierung des Flammschutzmittel-Einsatzes ermöglichen. (Umfrage Textilhilfsmittel).

[3] Sogenanntes Zirpro-Verfahren.

2.3 Wirkstoffübersicht

Übersicht VI/2: Flammschutzmittel für die Textilausrüstung	
Chemische Bezeichnung, Handelsname	Bemerkungen
1 Flammschutzmittel für Zellulosefasern	
1.1 Waschbeständige Ausrüstung	
• Dimethylphosphonopropion-säureamid-methylol + N-Methylole (Pyrovatex CP neu; Aflammit KWB)	In D Schutzkleidung, sonst (Europa, USA) auch Kindernachtkleidung und andere Waschartikel
• Ureido-1,3-(Tetrakis-hydroxymethyl)-phosphonium - Chlorid (THPC) (Probanfinish; Aflammit P)	England, Deutschland, USA
Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid (THPC) + Harnstoff + Methylolmelamin	vorwiegend USA
Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumsulfat (THPS)	vorwiegend USA
Vinylphosphonat + Acrylamidmethylol (Fyrol 76)	nur USA
1.2.1 Halbpermanente Ausrüstung – Phosphorylierungsmittel	
• Harnstoff/Diammoniumphosphat	
1.2.2 Halbpermanente Ausrüstung – Halogen/Antimon-Kombinationen	
• Decabromdiphenyloxid + Sb_2O_3	Zelt-, Markisen-, Möbelbezugsstoffe, techn. Artikel, Wagenplanen
• Hexabromcyclododecan + Sb_2O_3	dito
• Bis(pentabromphenyl)ethan (Saytex 8010) + Sb_2O_3	dito
Chlorparaffine, PVC + Sb_2O_3	
1.3 Nicht waschbeständige Ausrüstungen – anorganische Produkte	
• Ammoniumsulfat	Heimtextilien, Gardinen, Deko-, Möbelbezugsstoffe
• Borax/Borsäure	dito
• Ammoniumpolyphosphat	dito
• Melamin und Melamin-Derivate	dito
1.4 Flammschutzeinspinnung (in Viskose, waschbeständig)	
Cyclische Thiophosphorsäureester (Sandoflam 5060, Lenzing Viskose FR)	in Viskose eingesponnen
2 Flammschutzmittel für Wolle	
2.1 Waschbeständige Ausrüstung	
• Kaliumhexafluorozirkonat, K_2ZrF_6 (Aflamit ZR)	
2.2 Nicht permanente Ausrüstung	
• Ammoniumsulfamat $(NH_4)SO_3\text{-}NH_2$	für PA
• Diammoniumphosphat $(NH_4)_2HPO_4$	dito
• Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$	dito
3 Flammschutzmittel für Polyester	
3.1 Halogenfreie P-Verbindungen	
• Oligomere Phosphorsäureester (halogenfrei) (Fyrol 51, Aflamit PE, Flacavon AZ)	Kindernachtbekleidung, Heimtextilien, z.T. Schutzkleidung; nicht in Deutschland
Cyclische Phosphorsäureester (Amgard CU)	dito
3.2 Halogenierte (Cl, Br) Phosphor- und Phosphonsäureester	
Trischlorethylphosphat und Oligomere (TCEP)	Vliesstoffe, Teppichrückenbeschichtungen, PUR-Schäume, techn. Textilien USA
3.3 Bromverbindungen	
• Hexabromcyclododecan (HBCD)	Baumwolle/Polyester und andere Fasern
• Bis(pentabromphenyl)ethan (Saytex 8010)	dito
• Decabromdiphenyloxid	nicht in D
Bis(tribromphenoxy)ethan	USA
3.4 Produkte zum Einkondensieren in Polyester	
• Phospholan [Dimethylphospholan] (Trevira CS)	Heimtextilien, Kindernachtkleidung, Schutzkleidung
4 Flammschutzmittel für Polyamid	
• Aluminiumtrihydroxid (ATH)	
• Melamincyanurat	
Ammoniumbromid u.a. Br-Verbindungen	
Ammoniumsulfamat	
roter Phosphor	

Quelle: Bundesrat 1996; Umfrage Textilhilfsmittel

Die in Übersicht VI/2 wiedergegebene Stoffliste nennt aktuell relevante Flammschutzmittel (Wirkstoffe); mengenmäßig bedeutsame Flammschutzmittel werden mit einem Punkt hervorgehoben. Die Übersicht beruht auf einer älteren Stoffliste des Umweltbundesamtes, die auf Basis von Nennungen im "Arbeitskreis Textilien" des BGVV zusammengestellt worden war (veröffentlicht als Anlage 2 zu: Bundesrat 1996), und die mit Experten eines bedeutenden Textilhilfsmittel-Herstellers auf ihre aktuelle Gültigkeit überprüft wurde (Umfrage Textilhilfsmittel).

Die Übersicht gliedert die gängigen Flammschutzmittel nach Substraten bzw. Fasertypen (Zellulosefasern, d.h. Baumwolle, Leinen, Zellwolle, Kunstseiden; Wolle, Polyester und Polyamid), und nach Materialanforderungen (Waschbeständigkeit, permanente/nichtpermanente Ausrüstung). Die Wirkstoffe werden substrat- und anforderungsspezifisch in den Formulierungen kombiniert.

2.4 Von der Anwendung bei Textilien ausgeschlossene Flammschutzmittel

Einige Flammschutzmittel dürfen aus toxikologisch-ökotoxikologischen Gründen bei der Herstellung von Bedarfsgegenständen, die unter Verwendung von Textilien hergestellt werden, in Deutschland nicht verwendet werden (Ausnahme: Schutzkleidung); sie sind auch international verboten (vgl. Übersicht VI/3).

Übersicht VI/3: In Deutschland verbotene Flammschutzmittel

Chemische Bezeichnung	Bemerkung
Tris-2,3-dibrompropylphosphat (TRIS)	in D (1980), EU und USA (1977) verboten
Tris-(aziridinyl)-phosphinoxid (Phosphorsäuretriethylimid, APO/TEPA)	in D (1980) und EU verboten
polybromierte Biphenyle (PBB)	in D (1980) und EU verboten

Quelle: BedarfsgegenständeVO; Bjerregaard 1999

Der Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e.V. (TEGEWA) hat wegen des Entstehens polybromierter Dibenzodioxine und -furane beim Verschwelen von PBDE-haltigen Textilien 1986 einen ab Mitte 1987 gültigen freiwilligen Verzicht auf den Einsatz polybromierter Diphenylether in Flammschutzmitteln für technische Textilien erklärt (TEGEWA 1986). Der Verband ist allerdings selbst skeptisch, ob diese freiwillige Verzichterklärung eingehalten wird (TEGEWA 1998).

2.5 Anwendungsbezogene Ausrüstungsempfehlungen

Übersicht VI/4 enthält eine Zusammenstellung der von einem großen Flammschutzmittel-Hersteller empfohlenen Ausrüstverfahren für unterschiedliche Textilprodukte. Sie zeigt, welche Flammschutzmittel-Typen bei den einzelnen Textilprodukten je nach Material (Fasertyp, Ausrüstungsverfahren) in Frage kommen.

Übersicht VI/4: Ausrüstungsempfehlungen für flammgeschützte Textilien

Textil-Produkte	Ausrüstungsempfehlung
Arbeitsschutzkleidung	– reines Polyester: Phosphor-Compounds – Zellulose, Baumwolle/Polyester: Compounds mit organischen Phosphorverbindungen, faseraktiv
Bezugsstoffe (Automobilware)	• *bei Rückenappretur von Polware u. Flachgewebe* – alle Faserarten: Antimon-Halogen-Compounds • *bei Flachgewebe (Vollbad)* – Zellulose/Wolle: Phosphorester-Ammonsalze; Phosphor-Stickstoff-Compounds – Synthesefasern: halogenierte organische und anorganische Salze
Bezugsstoffe (Polstermöbel)	• *flammgeschützt nach BS 5852* – alle Faserarten: Antimon-Halogen-Compounds • Ohne besondere Spezifikation: – Zellulose/Wolle: Phosphorester-Ammonsalze; Phosphor-Stickstoff-Compounds – Synthesefasern: halogenierte organische und anorganische Salze
Bespannstoffe ("Disposals" für Messen und Ausstellungen)	• *DIN 4102, B1-Qualität* – Zellulose: Phosphorester-Ammonsalze; Phosphor-Stickstoff-Compounds; – Synthesefasern: halogenierte organische und anorganische Salze
Dekogewebe	– Zellulose/Wolle: Phosphorester-Ammonsalze; organ. Phosphor-Stickstoff-Compounds; – Synthesefasern: halogenierte organische und anorganische Salze – reines Polyester: Phosphor-Compounds
Glastapeten (Glasfaserbasis)	• *DIN 4102, B1-Qualität* – Antimon-Brom-Compounds als Zusatz zu brennbaren Bindemitteln
Gurte und Bänder (Automobilware)	– Zellulose: Phosphor-Stickstoff-Verbindungen – Synthesefasern und Fasermischungen: halogenierte organische und anorganische Salze; Antimon-Brom-Compounds
Gurte und Bänder (Militärware u.a.)	– Phosphor-Stickstoff-Verb.; halogenierte organische und anorganische Salze; Antimon-Brom-Compounds
Halbwollfilz (Schaufenster-Dekoration)	– Phosphorester-Ammonsalze
Interlinings (Zwischenfutter für Automobilsitze und Möbel)	– Zellulose: anorganische Salze; – Synthesefasern/Fasermischungen: halogenierte organische und anorganische Salze; organische Phosphor-Stickstoff-Compounds – "Non-Woven": Antimon-Halogen-Compounds
Isolierfilz für Rohrisolierungen	– Antimon-Brom-Verbindungen, ggfs. in Kombination mit Aluminium-Compounds
Perückenhaare	– Phosphorester-Ammonsalze
Rollgardinen	– Zelluose: Phosphor-Stickstoff-Verbindungen; organische Phosphor-Stickstoff-Compounds; Antimon-Brom-Compounds – Zellulose/Polyester: Antimon-Brom-Compounds; halogenierte organische und anorganische Salze; organische Phosphor-Stickstoff-Compounds – reines Polyester: Phosphor-Compounds; Antimon-Brom-Compounds
Textiltapeten (Textil/Papier-Laminate)	– Zellulose: Phosphor-Stickstoff-Verbindungen; organische Phosphor-Stickstoff-Compounds – Synthesefasern/Fasermischungen: halogenierte organische und anorganische Salze – ggfs. nur Zusatz zum Kaschierkleber: Antimon-Brom-Compounds
Teppiche	– Nadelfilz und Tufting: Antimon-Halogen-Verbindungen, Antimon-Brom-Compounds
Vertikallamellen	– Zellulosefasern: Phosphor-Stickstoff-Verbindungen; organische Phosphor-Stickstoff-Compounds – Polyesterfasern: Phosphor-Compounds; Antimon-Brom-Compounds
Watte (Füllstoff für Möbelpolster, Schlafsäcke)	– Polyester: Antimon-Halogen-Verbindungen; Antimon-Brom-Verbindungen; Phosphor-Compounds
Zeltstoffe	– Baumwolle: Antimon-Halogen-Compounds – Baumwolle/Polyester: Antimon-Brom-Compounds

nach: Schill & Seilacher 1992; Textilhilfsmittel-Katalog 1994/95, 2000

Die Empfehlungen sind im wesentlichen faser- und anforderungsabhängig. Als Anwendungsbereiche der wichtigsten Flammschutzmittel-Typen ergibt sich demnach folgendes vereinfachtes Bild (Übersicht VI/5):

Übersicht VI/5: Anwendungsbereiche der wichtigsten Flammschutzmittel und Compounds	
Flammschutzmittel/Compound	**Empfohlene Anwendungsbereiche (Faser-/Gewebe-Typ)**
anorganische Salze	- Bespannstoffe (Disposals), alle Faserarten; - Interlinings aus Zellulose
Phosphor-Compounds	- Gewebe aus reinen Polyesterfasern
Phosphor-Stickstoff-Compounds	- Gewebe aus Zellulose bzw. Wolle; - Synthesefasern; - Fasermischungen bei Interlinings und bei Rollgardinen
Stickstoff-Schwefel-Compounds	- Gewebe aus Zellulose, Polyamid
halogenierte organische und anorganische Salze	- Synthesefasern; Fasermischungen
Antimon-Halogen-Compounds	- Rückenappreturen für Bezugsstoffe aller Faserarten; - Non Woven-Interlinings; - Nadelfilz- und Tufting-Teppiche
Antimon-Brom-Compounds	- Synthesefasern und Fasermischungen für Gurte und Bänder (Automobil- und Militärware), Zeltstoffe, Rollgardinen; - Polyester für Vertikallamellen (ungefärbt); Watte
Faserreaktive Organophosphor-Stickstoff-Verbindungen	- Zellulose, Baumwolle/Polyester für Arbeitsschutzkleidung und Bezugsstoffe

Es versteht sich, dass es sich hier nur um eine vereinfachte Übersicht handelt. In der Praxis wird die Ausrüstung unterschiedlich gehandhabt. Beispiele (TEGEWA 1999; Umfrage Textilhilfsmittel):

- Für die permanente Ausrüstung von *Arbeitsschutzbekleidung* werden ausschließlich halogenfreie phosphororganische Verbindungen (faseraktiv) verwendet; für die nichtpermanente Ausrüstung ausschließlich salzartige Verbindungen. Arbeitsschutzkleidung wird im Gegensatz zu früher heute i.d.R. permanent ausgerüstet, nur in der Schiffsindustrie noch häufig nichtpermanent.

- *Heimtextilien* im Objektbereich (Gardinen, Vorhänge, Wandbespannungen) werden meist nichtpermanent mit salzhaltigen Produkten ausgerüstet. Ebenso Filtermaterialien und Transportbänder (z.B. im Bergbau).

- Für *Sitzbezüge im Objektbereich* (Theater u.a.) nimmt man, wo es sich um Zellulosefasern handelt, meist wasserlösliche Phosphor-Stickstoff-Verbindungen (z.B. Diammoniumphosphat mit oder ohne wasserlösliche Co-Substanz) als nicht-permanente Ausrüstung, oder inhärent flammgeschützte Gewebe (flammfeste Synthesefasern, z.B. Trevira CS).

- Bei *Flugzeugsitzen* dominieren inhärent flammgeschützte Gewebe (Trevira CS, Nomex [Dupont], Viscose FR u.a.). Bei Wollstoffen kann permanent mit Kaliumhexafluorcirconat ausgerüstet werden.

- *Bezugsstoffe für Automobilsitze* werden z.T. nicht flammhemmend ausgerüstet, da die zur Gewährleistung der Sicherheitsnorm FMVSS 302 im Brandtest (Horizontaltest nach DIN 54333 zur Ermittlung der Brenngeschwindigkeit in mm/min) zu unterschreitende Brenngeschwindigkeit von 100 mm/min durch eine entsprechende Kombination von Bezugsstoff und Polster auch ohne Flammschutzmittel garantiert werden kann. Es werden auch flammgeschützte Unterstoffe (Interliner) eingesetzt.

- *Textile LKW-Planen* werden oft mit einer PVC-Beschichtung versehen, der ggfs. als Synergist Antimontrioxid beigefügt wird. Zeltausrüstung (Schwergewebeausrüstung) spielt in Deutschland jedoch kaum noch eine Rolle.

- Bei *Glasgeweben* (Glasfasertapeten mit brennbarem Binder; Trägergewebe für bitumenbeschichtete Bahnen wie Dachpappen) kommen vornehmlich Kombinationen aus organischen Halogenverbindungen und Antiomontrioxid oder anorganische Verbindungen (z.B. Ammoniumpolyphosphat) zum Einsatz.

- Ca. 80 Prozent der *Teppichböden*, die im Objektbereich oder für Automobile flammhemmend ausgerüstet werden, enthalten im Compound für die Rückenbeschichtung vornehmlich Aluminiumtrihydrat. Ferner werden als flammhemmende Wirkstoffe längerkettige Chlorparaffine plus Antimontrioxid oder Dispersionen mit rotem Phosphor eingesetzt. Bei Wollteppichen (Flugzeugteppiche) werden oft Fluorzirkonate aufgebracht. Nadelfilz wird nur selten flammhemmend ausgerüstet.

- *Militärtextilien*: Bei Tarnnetzen, die spezielle Radar- und Thermoeigenschaften wg. Infrarot-Abstrahlung einhalten müssen, ist neuerdings halogenfreier Flammschutz vorgeschrieben.

2.6 Verbrauchsmengenschätzung 1995 und 1997

Die Unternehmen der Textilhilfsmittelindustrie haben sich im Bereich der Flammschutzmittel auf die textilspezifische Formulierung von Flammschutzmittel-Handelsware für die Textilindustrie spezialisiert. Sie stellen in aller Regel flammhemmende Wirkstoffe selbst nicht her, sondern kaufen sie von den großen Flammschutzmittel-Herstellern zu. Ihre Forschung ist stark anwendungsorientiert und stellt auf die Entwicklung angepaßter Zubereitungen ab. Für die Mengenstatistik heißt das, dass die von der Textilhilfsmittelindustrie abgesetzten Flammschutzmittel (Wirkstoffmenge) in der Gesamtproduktion an Flammschutzmittel bereits enthalten ist, mit Ausnahme weniger von den Textilhilfsmittelunternehmen eigenständig hergestellter Verbindungen.

Bedeutende Textilhilfsmittel-Lieferanten in Deutschland sind u.a. Ciba Spezialitätenchemie Pfersee GmbH, Langweid a.L.; Schill & Seilacher GmbH & Co. Böblingen und die Thor GmbH (ehemals Thor Chemie GmbH), Speyer. Der Textilhilfsmittel-Katalog 2000 nennt 19 Hersteller mit 131 Produkten. Die Textilhilfsmittelindustrie ist zu 90 % in der TEGEWA (Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e.V.) organisiert.

Die TEGEWA führt auf Basis der Meldung ihrer Mitgliedsunternehmen eine "Statistik über den Verkauf von Textilhilfsmitteln in der Bundesrepublik Deutschland an die Textil- und Fasererzeugende Industrie". Gemeldet wird die abgesetzte Menge an Handelsware ("tel quel-Ware"), d.h. an flammhemmenden Zubereitungen, bei denen der Flammschutzmittel-Anteil (flammhemmender Wirkstoff) je nach Formulierung unterschiedlich hoch ist und oft nur einen Bruchteil ausmacht. Mengenmäßig ist also zwischen Zubereitungen und deren Flammschutzmittel-Gehalt (Wirkstoffgehalt) zu unterscheiden.

Die TEGEWA-Statistik weist für ihre Mitgliedsunternehmen 1997 einen Absatz von rd. 7.900 Tonnen flammhemmende *Formulierungen* an die textil- und fasererzeugende Industrie in Deutschland aus (TEGEWA 1997, 1999). Diese Handelsware bestand zu einem großen Teil aus Teppichrücken-Compound, der (s.o.) nur einen geringen Flammschutzmittel-Gehalt aufweist. Der Anteil an flammhemmenden *Wirkstoffen* an der Handelsware insgesamt lag 1997 nach Berechnungen der TEGEWA-Arbeitsgruppe Flammschutzmittel bei rd. 1.000 Tonnen oder ca. 13 Prozent (vgl. Tab. VI/2).[4]

Tab. VI/2: Absatz von flammhemmenden Mitteln für Textilien in Deutschland 1995 und 1997 (Tonnen)

Flammschutzmittel-Anwendungen	**1995 (t)**	**1997 (t)**
Arbeitsschutzbekleidung	290	169
Glasgewebe (incl. Filter, Dämmmatten, Glasfasertapeten u.a.)	92	99
Teppich, Nadelfilz	160	127
Sonstige Textilien (Deko-, Vorhang-, Bezugsstoffe; Innenraumtextilien im PKW; Schwertextilien, Planen, Zeltstoffe; Tarnnetze usw.)	583	602
Gesamtabsatz der TEGWA-Mitglieder (80 % des Gesamtabsatzes)	1.125	997
Gesamtabsatz incl. nichtmeldende Unternehmen (10%) und Importware (10%) (geschätzt)	1.400	1.250

Quelle: TEGEWA 1999; Umfrage Textilhilfsmittel; Eigenschätzung. Es wird nur der Flammschutzmittelgehalt der Handelsware (also ohne Lösemittel-Anteil) gerechnet.

Die TEGEWA geht davon aus, dass der deutsche Inlandsverbrauch zur Weiterverarbeitung bei den Textilhilfsmitteln zu 90% mit Inlandsprodukten und höchstens zu 10% mit Importware abgedeckt wird. Der Gesamtabsatz kann demnach für 1995 bzw. 1997 unter Berücksichtigung der nicht an die TEGEWA meldenden Unternehmen (max. 10% des Marktvolumens) und von Importen (ebenfalls rd. 10% des Marktvolumens) auf ca. 1.400 bzw. 1.250 t geschätzt werden (vgl. Tab. VI/2). Der Rückgang des inländischen Flammschutzmittel-Absatzes für Textilien 1995 - 1997 hängt mit der Konjunkturentwicklung und mit Produktionsverlagerungen der Textilindustrie zusammen.

Der Wirkstoff-Anteil (Flammschutzmittel-Gehalt) an den von der Textilhifsmittel-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 5-10 Prozent. (TEGEWA 1999)

[4] In der Bundesratsdrucksache 1995 war von einem Anteil der Textilindustrie am Flammschutzmittelverbrauch der Bundesrepublik von 25 Prozent ausgegangen worden. Bezieht man die reine Wirkstoffmenge der eingesetzten Compounds (tel quel-Handelsware) auf den geschätzten Gesamtverbrauch an Flammschutzmitteln, so lag der Textilanteil 1995 (ohne importierte Textilwaren) bei max. 2 Prozent.

3. Flammhemmende Ausrüstung von Polstermöbeln und Matratzen

3.1 Rechtliche Regelung in der Bundesrepublik und anderen Ländern

3.1.1 "Objektbereich"

Unter Innenausstattung im Objektbereich, die ggfs. flammhemmend ausgerüstet werden muß, fallen in einem rechtlich nicht immer eindeutig abgegrenzten Rahmen auch Polstermöbel oder Matratzen in Versammlungsstätten, Krankenhäusern, Altenheimen, Vollzugsanstalten, Psychiatrien, auf Schiffen, in Schlafwagen, fakultativ in Hotels oder Jugendherbergen, in Militäreinrichtungen etc.

Rechtliche Grundlagen ergeben sich hier z.T. aus den brandschutzrelevanten Bestimmungen der Sonderbauordnungen und der DIN 4102 (vgl. Abschn. 1.1). 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. Gerade letztere spielen in der Praxis bei der Festlegung der Auflagen eine wesentliche Rolle. (Umfrage Objektbereich)

Die in den Objektbereich gelieferten Polstermöbel und Matratzen müssen keineswegs grundsätzlich mit Flammschutzmitteln ausgerüstet werden: einmal, weil es hier nur begrenzt entsprechende brandschutzrechtliche Anforderungen gibt (auch der oft genannte "Zigaretten-Test" hat z.B. keine rechtliche Grundlage; s.u.); zum anderen, weil die bestehenden Brandschutzvorschriften, sofern die DIN 4102 greift oder es Auflagen seitens der Feuerwehr gibt, oft auch anders eingehalten werden können (Werkstoffwahl und konstruktive Gestaltung des Polsterverbundes; vgl. Abschn. 3.3.2 und 3.4.2).

3.1.2 Privatbereich

Für Mobiliar wie Polstermöbel oder 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 Streichholz-Test, Holzkrippen-Test) vorgeschrieben ist (vgl. Shell o.J.; Troitzsch 1990, 379 ff; Trevira GmbH 2000). Folglich werden in der Bundesrepublik Polstermöbel und Matratzen für den Privatbereich auch nicht flammhemmend ausgerüstet.

3.1.3 Ausweitung der Brandschutzvorschriften auf den Privatbereich?

Seit langem gibt es auf der europäischen Ebene Bemühungen, den britischen Standard für Polstermöbel und Matratzen ("Bettwaren") im Privatbereich durch eine Harmonisierung der Gesetzesgrundlagen europaweit zu verallgemeinern. Bei sonstigen Textilien (Gardinen, Vorhänge) stand dagegen immer nur der Objektbereich zur Diskussion. Dieser Ansatz wird primär mit Handelsinteressen (Abbau von Handelsbarrieren zwischen Großbritannien/Irland und der übrigen EU)

erklärt (Shell o.J.). Eine entsprechender Richtlinienentwurf der EU von 1995 wurde abgelehnt, wobei freiwilligen Initiativen Unterstützung zugesagt wurde (vgl. Bangemann 1996). Die europäischen Möbelhersteller hatten bereits 1993 eine Initiative (EUFAC)[5] zur generellen Auszeichnung von Möbeln, die den Zigarettentest bestehen, ins Leben gerufen. Der Zigarettentest wird i.d.R. auch ohne Ausrüstung mit Flammschutzmitteln bestanden (vgl. Abschn. 3.4).

Gegenwärtig ist trotz vielfältiger Initiativen und nationaler Gesetzesvorschläge (Frankreich, Finnland, Schweden) nicht mit einer entsprechenden rechtlichen Regelung für Polstermöbel auf EU-Ebene zu rechnen, wobei allerdings brandschutzbezogene Initiativen im Rahmen der EU-Richtlinie zur allgemeinen Produkt-Sicherheit (92/59/EEC) denkbar sind. Die Lobbyarbeit (z.B. "Alliance for Fire Safty in Europe") zielt in diese Richtung.

3.2 Flammhemmende Ausrüstung von Matratzen und Polstermöbeln - allgemeine Gesichtspunkte

Die unter dem Gesichtspunkt der Entflammbarkeit und des Brandschutzes entscheidenden Elemente von Matratzen und Polstermöbeln sind ihr Polster-Kern und der Bezug. Beide sind im folgenden zu betrachten.

3.2.1 Polster/Schaum

Beim Polster dominiert als Werkstoff Polyurethan-Weichschaum. Möbel und Matratzen stellen noch vor dem Bausektor (Hartschaum) und dem Automobilsektor (PKW-Sitze, Himmel u.a. Anwendungen) den größten Einzelmarkt für PUR-Schaum dar. Bei flammgeschütztem PUR-Schaum rangiert der Sektor Polstermöbel/Matratzen auf Platz zwei nach den Dämmstoffen für den Baubereich, und zwar ausschließlich wegen der britischen Sondervorschriften für flammhemmende Ausrüstung im Privatbereich. (Der Anteil des Weichschaums an der gesamten Polyurethan-Erzeugung liegt international bei über 40 Prozent; vgl. Witte 1998.)

Bei Möbeln und Matratzen wird fast ausschließlich PUR-Schaum eingesetzt, der nach dem Blockschaum-Verfahren hergestellt wird. Rd. 65 Prozent der deutschen Blockschaumproduktion, so die Schätzung des PUR-Weichschaum-Verbandes (VWI 1999), werden für die Herstellung von Polstermöbeln und Matratzen verwendet. Dazu kommt eine kleine Menge Formschaum für den Objektbereich (Kino- und Theaterbestuhlung). Insgesamt ist nach VWI-Schätzung hier incl. Schaumimport mit 70.000 Tonnen Block- und 5.000 Tonnen Formschaum für Polstermöbel einschließlich Objektbestuhlung und Matratzen zu rechnen.[6] Demgegenüber liegt die

[5] European Upholstered Furniture Action Council, Brüssel, Verband der Möbel-, Textil- und PUR-Schaum-Industrie. Der im Rahmen von EUFAC ebenfalls entwickelte Streichholz-Test nach DIN 1021 unterscheidet sich vom britischen Test nach BS 5852 in der Beflammungszeit (15 vs. 20 sec). In den Tests wird die Prüfung von Obermaterial in Kombination mit einem Standard-Schaum durchgeführt.

[6] 1998 wurden in der Bundesrepublik 93.000 Tonnen PUR-Weichschaum hergestellt. Der Verbrauch ist wegen Importüberschuß um 10.000 Tonnen höher. Nach Möbeln und Matratzen mit rd. 65 Prozent lt. VWI folgt als zweiter Hauptverbrauchsbereich von Blockschaum die Automobilindustrie mit ca. 30 Prozent (z.T. für Sitze – Rückbänke –, ferner für Himmel, Antidröhnmatten u.ä.). Die Formschaumerzeugung ist geringer (60.000 Tonnen). Davon werden etwa 90 Prozent für den PKW-Bereich (insbesondere Vordersitze) verwendet und nur ein kleiner Teil (8 Prozent, unter 5.000 Tonnen) für Möbel,

in der deutschen Möbelindustrie für Polstermöbel verbrauchte PUR-Weichschaum-Menge einer Studie der europäischen Möbelhersteller zufolge mit rd. 95.000 Tonnen deutlich höher (UEA 1999; vgl. Abschn. 3.4). Dies kann an statistischen Unsicherheiten, aber auch einer Unterschätzung des Möbel/Matratzensektors in der VWI-Statistik liegen. Für die Mengenberechnung flammgeschützer Polstermöbel und Matratzen ist die Differenz aber nicht von großer Bedeutung.

3.2.2 Bezüge

Bei den Bezügen für Polstermöbel wird eine große Zahl unterschiedlicher Gewebe und Maschenwaren eingesetzt, so dass keine allgemeinen Aussagen zu deren Verhalten und Eigenschaften möglich sind. Die Brandeigenschaften sind im einzelnen zu prüfen (vgl. Abschn. 3.4.2, Polsterverbunde), die Ausrüstung zur Einhaltung von Vorschriften muss sich am Gewebe und an der Konstruktion des Polsterverbundes ebenso wie an den geforderten Normen orientieren. 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 beherrscht jedoch Trevira CS als synthetisches, inhärent/permanent flammgeschütztes Gewebe dieses Feld.

3.2.3 Testverfahren

Die Testverfahren sind auch hier von wesentlicher Bedeutung (Zusammenstellung von Normen und Tests in: Trevira 2000).

Sofern auf die DIN 4102 für Bauprodukte Bezug genommen wird, werden die Materialien im Test gesondert, nicht in der Kombination untersucht (DIN 4102, Teil 1: Brandschacht-Test; Teil 2: Kantenbeflammungstest Kleinbrenner). Prüflinge sind also das Textil oder der Schaum. Dies gilt als problematisch weil die verschiedenen Materialien in Kombination ein anderes Brandverhalten zeigen können als die Einzelbestandteile. Z.B. wird geltend gemacht, dass vor der Flamme wegschmelzende, intrinsisch flammgehemmte Bezugsstoffe (wie Trevira CS) u.U. den Polster-Kern freilegen, der dann der Zündquelle direkt ausgesetzt wird und entflammen kann, wenn er nicht selbst flammfest ist.

Die sonst geforderten Brennbarkeitstests sind der "Zigaretten-Test", ferner ggfs. der "Streichholz-Test", nach DIN EN 1021, die in Anlehnung an die Tests nach BS 5852 entwickelt wurden und auf die sich u.a. die örtlichen Brandschutzbehörden (Feuerwehr) stützen. Beide Test sind aber nicht rechtlich verbindlich. Im Test nach DIN EN 1021 wird eine Kombination aus einem Standard-PUR-Schaum (Raumgewicht 22, ohne Flammschutzmittel) mit dem zu testenden Obermaterial (Stoff, ohne Interliner) geprüft ("Stadardsessel mit Unterpolsterung"). Als Zündquelle dienen eine Zigarette bzw. eine Propanflamme als Imitation eines Streichholzes. Beflammt wird die Falte zwischen Sitzpolster und Rückenlehne (vgl. DIN EN 1021, 1993).

---

und zwar hauptsächlich für Büromöbel und Sitze im Objektbereich wie Kino- und Theaterbestuhlung. PKW-Vordersitze aus TDI-Weichschaum werden i.d.R. flammhemmend mit TCPP/TDCP-Phosphorsäureestern ausgerüstet, da der Schaum allein die Prüfung nach FMVSS 302 nicht besteht (vgl. VWI 1999).

Für den britischen Export-Markt ist der britische Standard BS 5852 verbindlich; Test wie nach DIN 1021, beim Streichholztest jedoch mit längerer Brenndauer (20 sec). Eine reine Textil-Prüfung erfolgt nach BS 6807/BS 7177 durch Beflammung des Textils über einem nicht brennbaren Glasgewebe; hält das Textil dem Test Stand und brennt der Verbund dann trotzdem, muss der Schaum entsprechend ausgerüstet werden.

Die Prüfanforderungen nach DIN 4102 für B1-Stoffe im Objektbereich sind strenger als die Prüfanforderungen nach dem britischen BS 5852 bzw. nach DIN EN 1021. Dies ist auch bei der Flammschutzausrüstung zu berücksichtigen.[7]

3.3 Flammschutz bei Matratzen

Aufbau

Matratzen bestehen i.d.R.aus Polyurethan-Schaumstoff, Latex oder Federkern als dem elastischen Kern, der mit einer Kombination aus Drell (Baumwolle, Synthesefasern) sowie Vlies und Vliesstoff (Wolle, Synthesefasern) überzogen ist. Bei Federkernmatratzen kommt noch eine Schaumschicht (PUR-Schaum) dazu.

Bei flammgeschützten Matratzen im Objektbereich handelt es sich i.d.R. immer um Polyurethan-Vollschaummatratzen. Dies hängt u.a. mit den Kosten, aber auch mit der für diese Objektbereiche meist geforderten Komplettreinigung durch Dampfsterilisierung zusammen, die bei einem anderen Aufbau nicht möglich sein soll (VWI 1999). Eine Vollschaummatratze enthält je nach Schaumqualität (Raumgewicht) zwischen 10 und 15 kg PUR-Schaum.

PUR-Weichschaum ist nach DIN 4102 (vgl. Übers. VI/1) leicht entflammbar; seine Entzündungstemperatur liegt bei > 400 °C, wobei im Brandfall mit starker Rauchentwicklung zu rechnen ist. Bei flammgeschützten PUR-Weichschäumen entstehen wegen des heute üblichen Zusatzes halogenierter Flammschutzmittel zusätzlich korrosive Brandgase (Chlorwasserstoff) (vgl. VWI 1998; Umfrage Matratzenhersteller).

Grundsätzlich können auch Latex-Matratzen bzw. Matratzen mit Federkern und geringem PUR-Anteil flammhemmend ausgerüstet werden; sie haben jedoch für den Objektbereich mengenmäßig höchstens Randbedeutung und bleiben hier ausgeklammert.[8]

Mengenschätzung

Im folgenden wird für die Mengenabschätzungen die Jahresproduktion an Matratzen in der Bundesrepublik für 1997 als Basis genommen. Sie lag bei ca. 7,4 Millionen Stück. Bei einer Lebensdauer der Matratzen von ca. 12-15 Jahren entspricht dies in

[7] Polster von Schienenfahrzeugen (die hier nicht besprochen werden), werden nach DIN 66084 mit einem Papierkissen, einer Propanflamme und einer Zigarette getestet (Prüfling: Original-Polstermöbel oder Standardsessel).

[8] Bei Latex-Matratzen ist in Großbritannien Ausrüstung mit polybromierten Diphenylethern/Antimon (Deca/ATO), ggfs. mit Zusatz von Aluminiumtrihydrat, Stand der Technik (Umfrage PUR-Weichschaum)

etwa dem jährlichen Ersatzbedarf. Import und Export sind insgesamt ausgeglichen. Die Gesamtherstellung in Europa (zusammengefasste Daten lagen nicht vor) schätzen wir auf etwa 25 Mio Stück/Jahr (Eurostat 1999; Umfrage Matratzenhersteller)

Tab. VI/3: Matratzenproduktion in Deutschland 1996/1997, in Tausend

Auflegematratzen aus:	**1996**	**1997**
Zellkautschuk (Latex)	545	493
Zellkunststoff (Schaumstoff)	1.382	1.427
Aus anderen Stoffen mit Federkern	5.400	5.034
Wollmatratzen	80	57
Andere Auflegematratzen, a.n.g	382	363
Gesamt	7.789	7.374

Quelle: Stat. BA, FS4, R. 3.1, 1997, S. 315

3.3.1 Matratzen für den Objektbereich und flammhemmend ausgerüstete Matratzen

Die Schätzzahlen der einzelnen Matratzenhersteller für den Objektbereich schwanken und liegen zwischen ca. 750.000 und 1,5 Mio Stück/Jahr. Ein Hersteller, der genauere Marktstudien für Mitte der 90er Jahre angestellt hat, spricht von 860.000 Stück.

5-10 Prozent der Matratzen für den Objektbereich werden demnach in irgendeiner Form bei Schaum und/oder Bezug flammhemmend gestaltet. Dies entspricht etwa einem Prozent des Jahresabsatzes. In absoluten Zahlen sind dies zwischen 75.000 und 100.000 Stück. Im folgenden wird von 100.000 Stück als Obergrenze ausgegangen.[9]

Auf dem bundesdeutschen Markt für flammgeschützte Matratzen stellen Passagierschiffe, Krankenhäuser und Hotels die vermutlich größten Einzelsegmente dar (Umfrage Matratzenhersteller).

3.3.2 Ausrüstungsverfahren für flammgeschützte Matratzen

Nach Auskunft von Schaumstoff- und Matratzenherstellern werden ca.

- 90 Prozent der flammgeschützten Matratzen aus sog. "Kaltschaum" oder High-Resilience-Schaum mit höherem Raumgewicht (> 40) hergestellt. Dieser HR-Schaum besteht für sich genommen den Zigarettentest ohne Flammschutzmittel ab einem Raumgewicht von 25, den Streichholztest ab RG 35 (VWI 1999).

- 10 Prozent werden aus kostengünstigerem Weichschaum mit geringerem Raumgewicht und Flammschutzmittelzusatz hergestellt.

[9] Bei Haftanstalten ergeben sich Brandschutzregelungen für Mobiliar aus der staatlichen Fürsorgepflicht für die Anstaltsinsassen (vgl. Abschn. 1.1). Nach Angaben eines führenden Lieferanten wird z.Zt. nur in einigen Bundesländern eine flammhemmende Ausrüstung von Matratzen für einzelne Zellen verlangt. Der Bestand entspr. ausgerüsteter Matratzen wird bundesweit auf unter 500 Stück geschätzt (Lebensdauer 5 - 10 Jahre). (Umfrage Objektbereich)

Beim Drell konfektioniert man

- ca. 70 Prozent der Matratzen mit inhärent/permanent flammgeschützten Bezugsstoffen (davon der größere Teil mit Trevira CS), und

- 30 Prozent mit anderen Bezügen (meist Baumwolle), die mit Flammschutzmitteln flammhemmend ausgerüstet sind.

3.3.3 Flammschutz beim Schaum

Folgende Verfahren der Schaumformulierung für Matratzen werden in der Bundesrepublik gegenwärtig angewandt, um die Anforderungen nach DIN EN 1021 bzw. DIN 4102 zu bestehen[10]:

TDI-Weichschaum

Polyether-Weichschaum mit niedrigerem Raumgewicht auf Basis von Toluoldiisocyanat (Formulierung: 100 Teile Polyol, 40 Teile TDI) wird mit zwischen 3-5 und 6-7 Teilen pro 100 Polyol flüssigem Flammschutzmittel ausgerüstet. Als Flammschutzmittel dienen halogenierte (chlorierte) Phosphorsäureester, und zwar Tris(chlorpropyl)phosphat (TCPP)[11] und Tris(1,3dichlorisopropyl)phosphat (TDCP)[12]. TCEP[13] und DMMP[14] werden nach Herstellerauskunft nicht mehr verwendet.

Halogeniert flammgeschützte Polyole (wie beim Dämm- und Montageschaum; vgl. Kap. II) setzen die Weichschaumhersteller nicht ein, weil die Flammhemmung beim

---

[10] Die Weichschaumhersteller verweisen beim Matratzen-Schaum oft auf die Automobilnorm FMVSS 302, da sie flammgeschützten Weichschaum hauptsächlich für PKW-Sitze herstellen; vgl. FN 15.

[11] TCPP (Tris[chlorpropyl]phosphat) wird als "wassergefährdend" eingestuft (Vgl. Stoffbewertung in Bd. I., Kap. V/5 sowie das Stoffprofil TCPP in Bd. III, S. 124ff.). TCPP ist das kostengünstigste aller additiven Flammschutzmittel. TCPP wird von fünf Unternehmen hergestellt (AKZO, Albright & Wilson, Bayer, BASF und Clariant).

[12] TDCP (Tris[1,3dichlorisopropyl]phosphat. Die Handelsprodukte werden etwas unterschiedlich eingestuft: Fyrol FR-2 von Akzo Nobel: "wassergefährdend" und "umweltgefährlich", ferner R 40 (Irreversibler Schaden möglich) und R 51/53 (Giftig für Wasserorganismen/kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben); Antiblaze TDCP von Albright & Wilson nur R40 und R 22 (gesundheitsschädlich beim Verschlucken). Vgl. Fyrol FR-2 1999 und Antiblaze TDCP 1998.

[13] TCEP (Tris[2-chlorethyl]phosphat) hat den höheren Chlor- und Phosphorgehalt (36,7 Prozent Chlor, 10,8 Prozent Phosphor) und ist gegenüber TCPP (32,5 Prozent Chlor und 9,5 Prozent Phosphor) etwas effektiver. Im Rahmen von ISOPA wurde Anfang der 90er Jahre empfohlen, TCEP aus Arbeitsschutzgründen (R40-Einstufung) europaweit durch TCPP zu ersetzen. TCEP ist als "wassergefährdend" und als "umweltgefährlich" eingestuft und unterliegt einem Risk-Assessment (vgl. Übersicht II/18 in diesem Band). Die beiden deutschen Hersteller haben die Produktion eingestellt (Bayer 1994, Umstellung auf TCPP; Hoechst Einstellung 1996; Clariant hat TCEP im Lieferprogramm). TCPP muss etwas höher dosiert werden als TCEP. Das 1996 und 1997 in geringen Mengen bei Kinderbettmatratzen gefundene TCEP stammt nach Hersteller- und Verbandsauskunft aus Recycling-Material (z.B. aus Autositzen), das versehentlich für die in den Matratzen eingesetzten PUR-Qualitäten verwendet wurde (vgl. test 1997; VWI 1996).

[14] DMMP (Dimethylmethylphosphonat): DMMP ist als giftig eingestuft (vgl. Übersicht II/18 in diesem Band). Es wurde früher in bedeutendem Maße eingesetzt. Der Phosphorgehalt ist mit 25 Prozent größer als bei TCPP (9,5 Prozent). Es liegt eine ISOPA-Empfehlung vor, DMMP, das wegen mutagenen Potentials als R 46 eingestuft ist ("Kann vererbbare Schäden verursachen"; freiwillige Selbsteinstufung) nicht mehr einzusetzen. Ein begrenzender Faktor für DMMP ist auch seine Klassifizierung als kriegswaffenrelevant (Chemiewaffenabkommen), was entsprechende Herstellungsgenehmigungen erforderlich macht.

TDI-Blockschaum eine untergeordnete Rolle spielt und man die Verschäumanlagen nicht entsprechend ein- und umstellen will (VWI 1999).

Die Angaben zum Flammschutzmittelgehalt, bezogen auf das Schaumgewicht, schwanken formulierungsbedingt (Raumgewicht!) von Hersteller zu Hersteller und liegen zwischen zwei und fünf Prozent. Wir gehen von 4 Prozent als Durchschnitt aus.

Ein Zehntel der flammgeschützen Matratzen (10.000 Stück/Jahr) wird nach diesem Verfahren ausgestattet.[15] Bei einem Durchschnittsgehalt von 12,5 kg PUR-Weichschaum mit 4% Flammschutzmittelgehalt kann von 500 g Flammschutzmittelgehalt/Matratze ausgegangen werden oder von 5 Tonnen für 10.000 Matratzen (vgl. Tab. VI/4).

MDI-Weichschaum (HR-Schaum)

Als Alternative zu dem leicht brennbaren und daher flammzuschützenden TDI-Weichschaum wird bei Matratzen in 90 Prozent der Fälle Kaltschaum verwendet ("Kaltschaum", weil man für seine Herstellung keine warmzumachenden Formen benötigt). Dieser HR-Schaum wird mit Methylendiphenylisocyanat formuliert (100 Teile Polyol, 50 Teile MDI-Isocyanat). Er hat höheres Raumgewicht (> 40), ist selbstverlöschend und muss daher nicht flammgeschützt werden. MDI-Schaum ist qualitativ höherwertig (weicheres Einsinken beim ersten Kontakt verbunden mit größerer Härte beim weiteren Einsinken), aber auch teurer als TDI-Schaum.

3.3.4 Flammhemmende Ausrüstung für Textil-Bezüge von Matratzen

Beim Matratzendrell (6 m^2 pro Standard-Matratzen à 300-400 g/m^2, ca. 2,1 kg Stoff) greift man entweder auf permanent flammgeschützte Gewebe aus chemisch modifizierten Fasern (in 70 Prozent der Fälle, Tendenz zunehmend) oder auf Bezugsstoffe (hauptsächlich Baumwolle) zurück, die i.d.R. mit baumwollspezifischen Flammschutzmitteln behandelt werden.[16]

Bei den permanent flammgeschützten Geweben handelt es sich zu 90 Prozent um Trevira CS (Polyester), ferner um Pyroprotex von Schödel o.ä. Materialien, die teurer als Trevira CS sind. Im Fall von Trevira CS werden zur Flamhemmung 3 Gew. Prozent (bezogen auf das Gewebe) Methylphospholan einreagiert. Der Phosphorgehalt liegt bei 0,6 Prozent (vgl. Girrbach 1997; Horrocks u.a. 1993). Pyroprotex, eine nichtschmelzende Polyester-Acryl-Faser, enthält Metallsalze (ohne

[15] Chloriert flammgeschützter TDI-Weichschaum wird in viel größerem Maßstab für den PKW-Bereich produziert. Automobilsitze (zumindest die Vordersitze) werden aus Komfortgründen nicht aus Blockschaum, sondern aus TDI-Formschaum hergestellt und erfordern, um der Norm FMVSS 302/DIN 75200 für den Automobilsektor zu entsprechen, i.d.R. Flammschutzausrüstung. HR-Schaum mit seinen besseren und für die Automobilindustrie ausreichende Brandschutzeigenschaften kann nur im Blockschaumverfahren mit anschließender Konturierung hergestellt werden; er wird z.T für PKW-Rückbänke eingesetzt.

[16] Wegen des oft hohen Reinigungsbedarfs bei Matratzen im Objektbereich ist eine Rückenbeschichtung des Drells nicht sinnvoll. Damit entfallen hier auch die entsprechenden Flammschutzmittel, die über Compounds aufgebracht werden (z.B. Antimon-Halogen-Compounds; Ammoniumpolyphosphat mit Binder).

nähere Kennzeichnung) als einreagierte Flammhemmer. Im Gegensatz zu Trevira CS schmilzt Pyroprotex nicht. Pyroprotex wird nach DIN 4102 als B2, Trevira CS als B1 eingestuft. (Umfrage Matratzenhersteller)

Drellhersteller nennen als Flammschutzmittel für sonstige Gewebe bei Matratzenbezügen stickstoffhaltige Phosphorverbindungen wie Proban (Albright & Wilson), Flammentin MSG (Thor GmbH), Flovan CGN (CIBA Pfersee), Pyrovatim (CIBA Pfersee) oder Pyrovatex CP neu (CIBA Pfersee), wobei es sich sowohl z.T. um "faseraktive" Substanzen für Permanentausrüstung[17], z.T. um nicht waschbeständige Salzprodukte handelt. Der Flammschutzmittelauftrag liegt bei 5 Gew.-Prozent vom Drell. Da pro Matratze mit 2,1 kg Drell zu rechnen ist, ergibt das einen Flammschutzmittelgehalt von 105 g, oder – bei 30.000 Matratzen – von 3,15 Tonnen (vgl. Tab. VI/4). [18]

Fasst man, bezogen auf 100.000 flammhemmend ausgerüstete Matratzen, die o.a. Flammschutzmittelmengen zusammen, ergibt sich für die Bundesrepublik ein Gesamtverbrauch von ca. 13 Tonnen flammhemmender Substanz, wobei davon ein Drittel für inhärent-permanenten Flammschutz (Fasermodifikation), zwei Drittel für teils nicht-, teils waschbeständigen Flammschutzmittelauftrag zu veranschlagen sind (Tabelle VI/4).

Tab. VI/4: Flammschutzmittelgehalt[1] für Matratzen, bezogen auf 100.000 Stück

Element	Anteil an allen flammgesch. Matratzen/%	Matratzen nach Bezug/t	Matratzen nach PUR/t	Flamm-schutzmittel-gehalt/%	Flamm-schutzmittel-menge/t
MDI-Kaltschaum (HR)	90		1.125	-	-
TDI-Weichschaum	10		125	4	5,0
Drell – fasermodifiziert flammgeschützt	70	147		3	4,4
Drell mit FSM-Zusatz	30	63		5	3,2
Gesamt	100	210	1.250		12,6

[1] Aufgebrachte Wirkstoffmenge. Der Verbrauch an eingesetzter Handelsware (Lösung) ist je nach deren Wirkstoffgehalt u.U. bedeutend größer.
Quelle: Umfrage Matratzenhersteller, eig. Ber. (PUR-Schaumkern/Matratze: 12,5 kg; Drell/Matratze: 6 m^2 à 350 g)

3.4 Flammschutz bei Polstermöbeln

Als Polsterverbund wird eine Kombination aus verschiedenen Schichten und Materialien (z.B. Polsterbezugsstoff mit Zwischenlage und Unterpolsterung) bezeichnet, die in Sitz- oder Liegemöbel eingearbeitet sein können und diese Möbel zu "Polstermöbeln" machen.

[17] Zu Pyrovatex CP neu vgl. Stoffprofil in Bd. III, S. 163 ff. und zusammenfassende Bewertung in Bd. I, Abschn. V/7.
[18] Stevens/Mann (1999) geben für England bei Matratzen einen Verbrauch von einer halben Tonne Melamin für Kinderbettmatratzen in Kombination mit einer geringen Menge Borsäure an sowie rd. 4.000 Tonnen Flammschutzmittel für halbpermanente Ausrüstung von Matratzendrell (hauptsächlich Amgard FSD – enthält Brom, Phosphor und Stickstoff – bzw. Antiblaze LRZ – Phosphor-Salze – von Albright & Wilson).

Das Brennverhalten solcher Polsterverbunde wird, wie im Fall der Matratzen auch, grundsätzlich durch das Brennverhalten der kombinierten Materialien bestimmt. Dies sind in erster Linie die Bezugsstoffe und der Polster-Kern. Im Vergleich zu Matratzen ist der Aufbau von Polstermöbeln nach Material und Geometrie komplizierter und vielfältiger. Das Brennverhalten von Polsterverbunden differiert daher je nach Materialkombination und -Aufbau stärker (vgl. Abschn. 3.4.2).

Das mit Abstand wichtigste Füll-Material für Polstermöbel ist PUR-Weichschaum.

Bei Polstermöbel kommen grundsätzlich drei PUR-Typen zum Einsatz:

- Standard-Schaum (durchschnittliche Raumdichte 25-30 kg/m^3),
- HR-(High-Resilience-)Schaum (Raumdichte von 32-35) und
- Combustion modified High Resilience-Schaum (CMHR) mit gleicher Raumdichte wie HR-Schaum, aber spezieller Flammschutzausrüstung.

Nach einer Untersuchung der europäischen Möbelhersteller von 1999 (UEA 1999, S. 106) entfallen in Europa auf Standard-Schaum rd. 45 %, auf HR-Schaum rd. 40 % und 15 % auf CMHR-Schaum. CMHR-Schaum wird faktisch nur für Polstermöbel in England verwandt.

Bezugsmaterial: Nach gleicher Quelle sind rd. drei Viertel der Polstermöbel in Europa mit Textilien/Fasern bezogen, ein Viertel mit Leder.

Tab. VI/5: Polstermöbelproduktion Deutschland 1997	
Polstermöbel	10.000.000 "armchair equivalents"
PUR-Weichschaum, eingesetzte Menge	95.000 Tonnen
Textile Bezugsmaterialien	Ca. 46 Mio m^2
Leder	Ca. 13,5 Mio m^2

Quelle: UEA 1999, S. 107, 108

Die sich aus der UEA-Studie ergebenden Produktionsdaten für die deutsche Polstermöbelindustrie werden im folgenden zugrundegelegt, obwohl sie deutlich höher liegen als die Schätzungen des VWI (1999) zum Weichschaumverbrauch nach Branchen (vgl. Abschn. 3.2.1). Anderseits passen sie recht gut zu eigenen Berechnungen zu Möbelbezugsstoffen anhand der Produktionsstatistik des Statistischen Bundesamtes und von Aussagen von Möbelherstellern zum Stoffverbrauch[19]. Diese Produktionsdaten lassen sich in folgenden Kennziffern zusammenfassen (Tab. VI/5): Einsatz von 95.000 Tonnen Polyurethan-Weichschaum für Polster und von rd. 46 Mio m^2 Bezugsstoffen.

3.4.1 Polstermöbel für den Objektbereich und flammhemmend ausgerüstete Polstermöbel

Zur flammgeschützten Ware gibt es, wie bei Matratzen, keine statistischen Daten.

[19] Berechnungen für die Jahre 1995 und 1997. Vgl Stat. BA FS4, R.3.1, 1997, S. 313: Polstermöbelherstellung. Für Bezugsstoffe können als Durchschnittswerte angenommen werden: pro Sofa 8 m^2, pro Sessel 4 m^2 (Umfrage Polstermöbel).

Nach Umfragen bei Polstermöbelherstellern (Umfrage Polstermöbel) ist davon auszugehen, dass rd. 1 Prozent der deutschen Polstermöbelproduktion für den Objektbereich ausgerüstet werden muss, so dass sie den dort gestellten (unterschiedlichen, vgl. Abschn. 3.1) Anforderungen gerecht wird. Im Prinzip ist dies wie bei Matratzen der Zigaretten-Test bzw. die DIN 4102. Der Absatzbereich entspricht von den Schwerpunkten her ebenfalls in etwa dem der Matratzen.

Weniger als ein Prozent der Polstermöbelproduktion wird nach England (bzw. Kalifornien) verkauft und muss den dortigen höheren Brandschutzbestimmungen nach BS 5852 (Teil 1: Zigaretten- und Streichholztest; Teil 2: Holzkrippentest) entsprechen.

Insgesamt sind also 1,5-2 Prozent der in der Bundesrepublik hergestellten Polstermöbel "flammschutzrelevant". Das entspricht 150.000-200.000 "armchair-equivalents" mit einem Verbrauch von 1.400-1.900 Tonnen PUR-Weichschaum und 700.000-900.000 m^2 Bezugsstoff.

3.4.2 Brennverhalten von Polsterverbunden (experimentelle Ergebnisse)

Für die Ausrüstung flammgeschützter Polstermöbel ist das Brennverhalten der Polsterverbunde ausschlaggebend. Das Deutsche Teppich-Forschungsinstitut hat in einer entsprechenden Untersuchung 23 verschiedene Stoffe und Stoffkombinationen in Verbindung mit verschiedenen Unterpolsterungen auf ihr Brennverhalten im Zigaretten- und im Streichholztest (15 und 20 sec) geprüft (TFI 1990). Als Unterpolsterungen dienten u.a. leichter Standard-PUR-Schaum (Raumgewicht 22). HR-Schaum (RG 35) und CMHR-Schaum (RG 30). Insgesamt wurden 191 Kombinationen (Polsterverbunde) auf ihr Brennverhalten geprüft.

Polsterverbunde im Zigarettentest

Die meisten Verbundpolster bestanden den Zigarettentest ohne flammhemmende Ausrüstung.

Bei nichtflammgeschützter Unterpolsterung aus *leichtem Standardschaum* bestanden den Zigaretten-Test nicht: Bezüge aus Viskose und aus Baumwolle bzw. aus Viskose und Baumwolle in Kombination mit verschiedenen synthetischen Fasern. Baumwolle erwies sich als schwächstes Glied. Dies entspricht grundsätzlich dem Brennverhalten der verschiedenen Textilien, wie in Tab. VI/1 dargestellt (Naturfasern leicht entflamm- und brennbar).

Bei *HR-Schaum* als Unterpolsterung – HR-Schaum ist wegen seiner höheren Dichte ohne Flamschutzmittelzusatz flammhemmend – bestanden alle Stoffe und Stoffkombinationen bis auf reine Baumwolle den Test. Bei zusätzlich flammgeschütztem *CMHR-Schaum* ergab sich auch bei einem Baumwollbezug kein fortschreitendes Brennen bzw. Schwelen mehr.

Ergänzt man bei leichtem Standard-Schaum als Unterpolsterung den Bezugsstoff durch einen flammgeschützten Interliner aus Viskose, ergibt dies kein verbessertes Brandverhalten, sondern in einer größeren Zahl der Fälle fortschreitendes Brennen.

Schwächen bestehen der TFI-Studie zufolge bei der Kombination von Flachgeweben und einem Polgewebe[20] aus Baumwolle und leichtem PU-Schaum. Kombinationen aus gewebten oder "geraschelten", d.h. gewirkten oder gestrickten Polartikeln und leichtem PUR-Schaum bestehen den Test fast durchgängig. Alle Bezugsstoffe (Ausnahme Baumwolle) bestehen den Test in Kombination mit HR-Schaum. Die Kombinationen, die bei Einsatz von leichtem Schaum den Test nicht bestehen, betreffen überwiegend billige Polstermöbel.

Polsterverbunde im Streichholztest

Dagegen bestanden den Streichholztest von den insgesamt 191 geprüften Kombinationen 90 (15 sec-Test) bzw. 121 (20 sec-Test) nicht. Dies gilt auch für viele der Polsterverbunde mit HR-Schaum. Allein bei Kombination eines beliebigen Bezugsstoff mit CMHR-Schaum und einem flammgeschützten Interliner aus Viskose bestanden dagegen alle Verbundmaterialien den Test (Ausnahme: Polsterverbund mit leichtem Baumwoll-Viskose-Stoff).

Ergebnis-Interpretation

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen interpretieren:

Die *obligatorische Einführung des Zigarettentests* wäre grundsätzlich ohne Einsatz von Flammschutzmitteln durch werkstofflich/konstruktive Gestaltung (Auswahl von Schaum und Gewebe) zu bewältigen. Das würde den Ersatz einer Reihe von billigen Polsterverbunden durch Einsatz dichterer und flammschutzmodifizierter Schäume (HR-Schaum) sowie z.T. teurerer Gewebe einschließen. Nur im Fall von reiner Baumwolle als Bezug wäre ohne "englischen Schaum" (CMHR-Schaum, flammgeschützt) nicht auszukommen.

Bei *obligatorischer Einführung des Streichholztest* sähe die Konstellation deutlich anders aus. Auch mit HR-Schaum (flammhemmend ohne Flammschutzmittelzusatz) ist nur eine begrenzte Auswahl von Polsterverbunden flammfest; insbesondere viele Polstermöbel mit Flachgewebe bestehen den Test nicht, aber auch bei Polgeweben sieht es nicht viel besser aus. Daher wäre eine annähernde Beibehaltung der gestalterischen Vielfalt bei Polstermöbeln und deren Bezügen nur möglich, wenn die Stoffe eine Flammschutzausrüstung erfahren. Zusätzlich müssten in erheblichem Umfang flammschutzmittelbehandelte Interliner eingesetzt werden. Letzteres gilt auch bei Einsatz von flammgeschütztem CMHR-Schaum, da anders als beim Zigarettentest viele Kombinationen aus Bezug und CMHR-Schaum ohne flammgeschützten Interliner den Streichholztest gleichfalls nicht bestehen.

3.4.3 Ausrüstverfahren für flammgeschützte Polstermöbel (Praxis)

Nach Auskunft von Polstermöbelherstellern wird der deutsche Markt für flammgehemmte Polstermöbel mit Ware bedient, bei der meistens HR-Schaum (ohne Flammschutzmittel) mit Bezugsmaterial in einer Weise kombiniert wird, dass kein Flammschutzmittelzusatz zum Gewebe notwendig ist. Dies entspricht den o.a. Untersuchungsresultaten aus dem TFI-Studien, dass die meisten Gewebe in Kombination

[20] Gewebe mit ausgeprägter dreidimensionaler Struktur.

mit HR-Schaum den Zigarettentest bestehen. (Zu solchen Geweben gehören auch inhärent/permanent flammgeschützte Gewebe wie Trevira CS oder Lenzig Viskose FR.)

Nur in der kleineren Zahl der Fälle wird demnach bei Polstermöbeln für den inländischen Objektbereich mit Flammschutzmitteln ausgerüsteter Bezugsstoff eingesetzt. Genaue Angaben sind nicht erhältlich. Wir gehen davon aus, dass ein Drittel der Polstermöbel für den inländischen Objektbereich im Stoff flammgeschützt ausgerüstet werden.

Anders bei Exportware für den englischen und sonstigen überseeischen Markt mit vergleichbaren Flammschutz-Anforderungen. Da HR-Schaum die "härteren" britischen Flammtests (Streichholztest; ggfs. Krippentest) nicht besteht, nimmt man hier sogenannten Combustion Modified High Resilience-Schaum (CMHR). Dieser MDI-Schaum (50 Teile MDI-Isocyanat auf 100 Teile Polyol) erhält als Zusatz (> 10 Prozent, bezogen auf das Schaumgewicht) z.B. eine Mischung aus Melaminharz und Blähgraphit sowie halogenierten Phosphorsäureestern (TCPP/TDCP). Es handelt sich um einen "abbrandmodifizierten" Schaum, bei dem die Wärmefreisetzung nach der Entzündung und damit der Flammübergriff reduziert ist (vgl. Shell o.J.; Umfrage PUR-Weichschaum). Nachteil dieser Formulierung: der Schaum wird durch den Flammschutzmittelzusatz relativ hart.

Bei der Mengenkalkulation orientieren wir uns an der Obergrenze[21] von

- einem Prozent Exportanteil an der Polstermöbelproduktion auf Märkte mit höheren Flammschutzanforderungen, flammgeschützt in Schaum und Bezug, und
- einem Prozent Mengenanteil an der Polstermöbelproduktion für den Objektbereich in der Bundesrepublik mit der Annahme, dass die Ware hier entsprechend Zigarettentest im Schaum i.d.R. nicht und beim Bezug zu einem Drittel flammhemmend ausgerüstet wird.

Dies entspricht vom Schaumeinsatz jeweils einer Menge von 950 Tonnen Standard und MDI-Schaum (Inlandsabsatz) bzw. CMHR-Schaum für den Export. Beim Bezugsstoff werden für die maximal zwei Prozent flammgeschützte Polsterware zusammen 920.000 m^2 Stoff benötigt. (Als Durchschnittsgewicht können hier 350 g/m^2 angenommen werden.)

Ausrüstung von Bezugsstoffen

Möbelbezugsstoffe können grundsätzlich nach den beiden Verfahren Rückenbeschichtung und Vollbadausrüstung (Foulardieren) flammgeschützt werden.

Bei Rückenappretur wird ein flammschutzmittelhaltiger Compound aus Polymer oder Binder mit Flammschutzmittelzusatz aufgetragen. Nach Abtrocknen des Lösemittels ist diese Rückenbeschichtung mehr oder weniger inert. Beim Foulard-Verfahren werden die Textilien durch das Bad gezogen, so dass das Flammschutzmittel aus der Flotte auf die Fasern aufzieht; Flottenüberschuss wird abgequetscht.

[21] Obergrenze gilt sowohl für den Anteil der flammgeschützten Ware für den Inlands- wie Exportbereich wie auch für die eingesetzte PUR-Weichschaummenge.

Welches Verfahren angewandt wird, ist u.a. Gewebe- und faserabhängig. Bei Bezugsstoffen werden Polartikel normalerweise mit einer Rückenappretur ausgerüstet. Bei Flachgewebe sind sowohl Rückenappretur wie Vollbadausrüstung möglich (vgl. Schill & Seilacher 1992, S. 14 ff.).

Für den englischen Markt ist bei Mischgewebe die Rückenappretur mit Antimon-Halogen-Compounds Stand der Technik. Ammoniumpolyphosphat und Binder kann ebenfalls als Rückenappretur aufgebracht werden, wobei im Fall von Mischgeweben eine Kombination mit anderen Flammschutzmitteln erforderlich ist. Bei Zellulosefasern kann auch foulardiert werden. (Umfrage Textilhilfsmittel; Müller 2000)

Ein Standard-Compound für Rückenappretur ist z.B. Flacavon F12/97 von Schill & Seilacher (Flacavon F12/97 o.J.). Es handelt sich um eine Kombination von Halogen- und Antimonverbindungen mit Polymerdispersionen (Hexabromcyclododecan als Halogen-Komponente[22]). Das Compound hat einen Anteil an der Flüssigware von 54 Prozent; der Flammschutzmittelanteil an der Flüssigware liegt bei 20 Prozent. Demnach macht der Flammschutzmittel-Anteil am Trockenprodukt nach Auflage auf die Faser und Abtrocknen ca. 40 Prozent aus (Rest Polymer zur Fixierung auf der Faser).

Wenn Bezüge nach BS 5852, Teil 1 (Zigaretten- und Streichholztest) ausgerüstet werden sollen, empfiehlt der Hersteller je nach Gewebe folgende Aufträge:

AC/Baumwoll-Velour	80-100 g/m^2 (trocken)
Baumwoll-Velour	100-120 g/m^2 (trocken)
Flachgdwebe-Baumwolle	50- 60 g/m^2 (trocken)
Jacquard PES/Viskose	60- 70 g/m^2 (trocken)
Trevira CS-Velour	70- 80 g/m^2 (trocken)

In der Trockenauflage hat man demnach mit etwa 30-40 g Flammschutzmittel pro m^2 zu rechnen. Um BS 5852, Teil 2 (Holzkrippentest) zu erfüllen, ist eine etwas höhere Auflage von 100-130 g/m^2 (trocken, je nach Faserart) erforderlich (Schill & Seilacher 1992, S. 15).

Wird Ammoniumpolyphosphat für Rückenbeschichtung eingesetzt, ist ein höherer Gewebeauftrag notwendig. Für Ammoniumpolyphosphat in einer wässrigen Vinylacetat-Dispersion (vgl. FR CROS 330, 1999, von Chemische Fabrik Budenheim) gibt der Hersteller einen Auftrag von 100-200 g/m^2 je nach Gewebe an, wenn BS 5852 bestanden werden soll.

Beim Foulard-Verfahren für zellulosehaltige Gewebe (Baumwolle u.a.) wird u.a. Flammentin FMB von Thor GmbH eingesetzt (Flammentin FMB, 1998). Es handelt sich um eine halogenfreie Phosphor-Stickstoff-Verbindung (Zubereitung aus anorganischem und organischem Salz, ohne Polymerzusatz). Die Handelsware ist

[22] Schill & Seilacher verzichtet lt. Wragg (o.J., S. 165) auch bei Ware für den britischen Markt auf PBDE und setzt statt dessen HBCD ein. Horrocks (2000) nennt als typische Formulierung für Rückenbeschichtung bei Möbelstoffen auf dem britischen Markt einen Compound mit 50 Prozent Polymer, 33 Prozent Decabromdiphenylether und 17 Prozent Antimontrioxid, der mit einer Auflage von 20-30 Gew.-Prozent vom Gewebe aufgetragen werden soll. Der Flammschutzmittelverbrauch in Großbritannien für Polstermöbel wird von Stevens/Mann (1999) auf 1.500 t PBDE, 600 t Antimontrioxid und 300 t Phosphor-FSM für Textilien sowie auf 5000 t Melamin und 2500 t TCPP für Schaum geschätzt.

42prozentig. Das Salz-Produkt vernetzt auf der Faser. Die Ausrüstung ist nicht waschbeständig, was bei Polstermöbeln auch nicht erforderlich ist, wohl aber wässerungsstabil. Sie besteht damit die im Test geforderte halbstündige Wässerung (Simulation des über den Sessel geschütteten Glas Wassers) ohne Verlust der Flammhemmung.

Der notwendige Gewebeauftrag für Flammentin FMB wird vom Hersteller mit 12 Gew.-Prozent für BS 5852 und mit 14-17 Prozent für DIN 4102 B1 angegeben. Bei einem 300 g/m^2 schweren Bezugsstoff sind dies etwa 36 g bzw. 47 g. [23]

Bei Ausrüstverfahren für den British Standard kann überschlägig von 35 g/m^2 bei Antimon-Halogen-Rückenbeschichtung und beim Foulardieren ausgegangen werden und von 150 g/m^2 bei Rückenbeschichtung mit Ammoniumpolyphosphat. Bei Inlandsware für den Objektbereich nach DIN 4102 B1 ist ein höherer Flammschutzmittelauftrag erforderlich. Wir rechnen mit 45 g/m^2 für Antimon-Halogen-Compound bzw. Vollbadausrüstung und 200 g bei APP-Rückenbeschichtung.

Tab. VI/6: Flammschutzmittelgehalt bei Polstermöbeln, bezogen auf 200.000 "armchair-equivalents"

Element	Anteil an allen flammgesch. Polstermöbeln /%	Polstermöbel nach Bezug/m^2	Polstermöbel nach PUR/t	Flamm-schutzmittel-gehalt	Flamm-schutzmittel-menge t
Schaum ohne FSM (Standard/HR) für Inlandsware	50		950	-	-
CMHR-Schaum für Exportware	50		950	> 10 %	> 95
Bezug ohne Flammschutzmittel	34	310.000		-	-
Bezug mit Flamm-schutzmitteln nach DIN 4102 B1	16	150.000		90% à 45 g/m^2 10% à 200 g/m^2	6 3
Bezug mit Flamm-schutzmitteln nach BS 5852	50	460.000		90% à 35 g/m^2 10% à 150 g/m^2	14,5 6,9
Gesamt	100	920.000	1.900		> 125

Quelle: Umfrage Polstermöbel, Umfrage Textilhilfsmittel; eig. Ber.
Modell-Annahmen: 1 Prozent der Polstermöbel müssen BS 5852 für Export, 1 Prozent DIN 4102 B1 für Inlandsabsatz entsprechen. Beim Schaum enthält die Inlandsware keine FSM. Bei Exportware wird flammgeschützter CMHR-Schaum eingesetzt. Bezugsstoff: Bei Inlandsware wird 1/3 der Bezugsstoffe flammhemmend ausgerüstet, 2/3 nicht; Exportware wird komplett flammgeschützt. Flammschutzmittelauflage: 90 Prozent der auszurüstenden Bezugsstoffe erhalten eine Rückenbesichtung bzw. Vollbadausrüstung mit Gewebeauftrag von 35g/m^2 für BS 5852 bzw. 45 g/m^2 für DIN 4102 B1; 10 Prozent erhalten eine Rückenbeschichtung mit APP, was einem Auftrag von 200 g/m^2 für DIN 4102 B1 oder 150 g/m^2 für BS 5852 entspricht.

Von den Verfahren dominieren bei der Exportware die Rückenbeschichtung mit Antimon-Halogen und das Foulard-Verfahren. Der Anteil der APP-ausgerüsteten Ware wird auf max. 10 Prozent geschätzt. Aus diesem Mix ergibt sich für

[23] Ein Ausrüster von Baumwollgewebe (nicht für Polsterbezüge), der Phosphorsalz (Flovan von CIBA Pfersee) einsetzt, nennt eine Größenordnung von 38 g/m^2 Gewebe im Foulard-Verfahren. Bei Maschenware ist die Auftragsmenge deutlich niedriger. (Umfrage Textilhilfsmittel)

angenommene 460.000 m^2 Bezugsstoff im Export ein Flammschutzmittelverbrauch (alle Typen) von etwa unter 22 Tonnen.

Bei der Binnenmarktsware herrscht die Ausrüstung mit nicht waschbeständigen Salzprodukten (Stickstoff-Phosphor-Verbindungen) vor. Antimon-Halogen-Compounds werden nur in kleinerem Maße eingesetzt, APP-Compounds ebenfalls. Als Gesamtverbrauch für Inlandsware ergibt sich eine Größenordnung von 9 Tonnen Flammschutzmittel. Zusammengenommen sind dies 31 Tonnen. Es handelt sich hierbei um die auf das Gewebe aufgebrachte Wirkstoffmenge, nicht um die "tel quel"-Handelsware, die aus den bereits genannten Gründen (Lösemittelgehalt) ein größeres Volumen und Gewicht hat.

Der Gesamteinsatz an Flammschutzmitteln für Polstermöbel liegt nach dieser Abschätzungen in einer Größenordnung von über 125 Tonnen, von denen 75 Prozent auf den Schaum für Exportware und rd. 25 Prozent auf die Textilbezüge entfallen. Vermutlich liegt der reale Verbrauch niedriger, da überall (Exportmenge; Anteil flammgeschützter Ware; APP-Anteil) von oberen Schätzwerten ausgegangen wurde.

4. Flammschutz bei Polstermöbeln und Matratzen – Zusammenfassung und Bewertung

Da es sich bei Polstermöbeln und Matratzen um Verbundmaterialien handelt, die i.d.R. als solche brandschutztechnisch geprüft werden, ist eine alleinige Betrachtung der Flammhemmung beim textilen Bezug nicht sinnvoll.

Abweichend von den anderen anwendungsbezogenen Untersuchungen in dieser Studie können wegen der großen Fülle unterschiedlicher Bezugsstoffe und Faserkombinationen – die jeweils unterschiedliches Brennverhalten zeigen und ggfs. unterschiedlich flammhemmend ausgerüstet werden müssen – keine Einzelprodukte detailliert betrachtet werden. Beim PUR-Schaum, der bei den Polsterungen von flammhemmend ausgerüsteten Matratzen und bei Polsterverbunden für Polstermöbel dominiert, sind verallgemeinerbare Aussagen einfacher.

4.1 Mengenbetrachtung

Die Mengenbetrachtung zeigt, dass Flammhemmung bei Polstermöbeln und Matratzen in der Bundesrepublik nur eine Randbedeutung hat (Tab. VI/7).

Tab. VI/7: Flammschutzmitteleinsatz für Polstermöbel und Matratzen, 2000

Produkt/Element	In Prozent aller Polstermöbel/Matratzen	Flammschutzmittel/t
Polstermöbel	2	126,4
- Schaum	1	95
- Textilien	1,3	31,4
Matratzen	1	12,6
- Schaum	0,1	5
- Textilien	1	7,6
Gesamt		139
- Schaum		100
- Textilien		39

Quelle: sh. Tab. VI/5 und 6

Auf Textilien für Polstermöbel und Matratzen entfallen über alle Flammschutzmitteltypen (einschl. der bei inhärent/permanent flammgeschützten Textilien einpolymerisierten Flammhemmer) nach unserer Schätzung 39 Tonnen, was bei einem Gesamteinsatz von Flammschutzmitteln für Textilien von 1.250 t (1997) gerade drei Prozent ausmacht. Dabei ist zu berücksichtigen, dass es sich hier im Fall der Polstermöbel als dem Hauptverbrauchsbereich noch zur Hälfte – so die Annahme der Modellschätzung – um Exportware handelt.

Rd. 100 Tonnen Flammschutzmittel werden für die flammhemmende Ausrüstung von PUR-Weichschäumen benötigt, und zwar fast ausschließlich bei Polstermöbeln, deren Brandverhalten wegen der komplizierteren Polsterverbunde im Fall der Ausrüstung nach BS nach Auskunft der Polstermöbel-Hersteller anders als bei Inlandsware auch im Schaum Ausrüstung verlangt.

Bezogen auf den Gesamtverbrauch an Flammschutzmitteln in der Bundesrepublik von annähernd 100.000 Tonnen ist der Sektor Polstermöbel/Matratzen mit weniger als 0,2 Prozent verschwindend klein.

Bei kompletter Ausrüstung von Polstermöbeln und Matratzen für den Privatbereich, wie gelegentlich vorgeschlagen (vgl. Abschn. 3.1.3), würde der Flammschutzmittelverbrauch bedeutend ansteigen. Die folgende Rechnung soll nur die Größenordn ung angeben.

Da die Ausrüstung, wie dargestellt, sehr stark von Brandschutznormen, Schaumformulierung und Bezugsstoffen sowie dem Polstermaterial überhaupt abhängig ist, läßt sich keine exakte Angabe für eine solchen Fall machen. Rechnet man den aktuellen Stand hoch (2 Prozent der Polstermöbel mit 125 Tonnen, 1 Prozent der Matratzen mit 13 Tonnen Flammschutzmitteln im Bezug und Schaum), ergäbe sich im Fall einer hundertprozentigen Ausrüstung ein Gesamtvolumen von 6.250 Tonnen FSM für Polstermöbel und 1.300 Tonnen für Matratzen (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 Flammschutzmittelverbrauch im gesamten Textilbereich würde sich damit etwa verdreifachen. Der innenraumbezogene Flammschutzmitteleinsatz von derzeit einigen hundert Tonnen (vgl. Tab. VI/2, Teppiche und ein Teil von "sonstige Textilien") würde sich statistisch verzehnfachen, wobei der Zusatz auf die heute bei Textilien weitgehend flammschutzmittelfreien bewohnten Innenräume entfallen würde.

Die Modellrechnung zeigt, dass die seit längerem diskutierte Zahl von etwa 10.000 Tonnen[24] zusätzlichem Flammschutzmittelverbrauch in der EU für den Fall einer entsprechenden Richtlinie mit Ausrüstung eines großen Teils von Polstermöbeln und Bettenmaterialien mit Flammschutzmitteln eher noch zu niedrig angesetzt ist. In diese Richtung deuten auch die von Stevens/Mann für Großbritannien genannten Flammschutzmittelverbräuche bei Polstermöbeln und Matratzen hin. Die Autoren listen einen Gesamtverbrauch von 9.900 Tonnen Flammschutzmitteln für Polstermöbel und von 4.000 Tonnen für Matratzendrell auf, also rd. 14.000 Tonnen (Stevens/Mann 1999, S. 24). Dabei ist unklar, ob es sich um Handelsware (tel quel) oder um reine Flammschutzmittel handelt. Nimmt man den letztern Fall an, so würde es sich immer noch um ein Volumen von wenigstens 7.000 Jahrestonnen handeln.

4.2 Eingesetzte Flammschutzmittel

Die eingesetzten Flammschutzmitteln betreffen zum größeren Teil den Weichschaum.

Hier handelt es sich um chlorierte Phosphorsäureester (TCPP, TDCP) sowie – im CMHR-Schaum – um Melaminharz und expandierbaren Graphit. In der Stoffbewertung wird TCPP kritisch bewertet (in der Umwelt, insbesondere auch Innenraumluft vorkommend, geringe Abbaubarkeit, nicht ausgeräumter Kanzerogenitätsverdacht; vgl. Kap. V/5). Ähnlich ist Melamin zu sehen, während Graphit unproblematisch ist

[24] L. Meckel, Bundesanstalt für Materialforschung, EG-Richtlinie "Brennverhalten von Polstermöbeln", Stellungnahme vom 16.6.1993 für das Bundeswirtschaftsministerium, nimmt diese Größenordnung an (vgl. Meckel 1993)

(vgl. Kap. V/15).[25] Bei Textilien werden derzeit hauptsächlich Antimon-Halogen-Compounds für Rückenbeschichtung sowie P-N-Verbindungen für Vollbadausrüstung eingesetzt. Als Halogenkomponenten kommt in der Bundesrepublik HBCD zum Einsatz, im Ausland handelt es sich vornehmlich um PBDE (Deca). HBCD wird in der Umwelt nachgewiesen, wobei Sedimentfunde auf Textilanwendungen zurückgeführt werden (vgl. Kap. V/4). Der Stoff hat ein, wenn auch vergleichsweise geringes, Dioxin/Furanbildungspotential. Bei HBCD ist eine Stoffminderung insgesamt wünschenswert, was – wegen der Umweltfunde – insbesondere für den Textilbereich gilt.

Aus diesen Gründen erscheint eine Ausweitung des Einsatzes von Flammschutzmitteln bei Polstermöbeln/Textilien unter Umweltgesichtspunkten als nicht angezeigt und die diesbezüglich ablehnende Einstellung der deutschen Polstermöbel- und Matratzenhersteller als vernünftig.

[25] Für PUR-Weichschaum wird der Ersatz von halogenierten Phosphorsäureestern durch Phosphor-Polyole mit geringer Emissionsneigung und günstigeren Rauchgaseigenschaften bei geringeren Einsatzmengen vorgeschlagen (Exolit OP 550 von Clariant; vgl. Walz 1997; Sicken 1997; Witte 1998).

5. Quellen und Nachweise

Bangemann 1996: Antwort von Herrn Bangemann im Namen der Kommission (22. Januar 1996) in: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. C 161/30 v. 5.6.1996

Becker, W. 1997: Nachweise zum Brandverhalten von Bauprodukten und Bauarten - Entwicklungen in Deutschland und in der Europäischen Union, in: SKZ (Süddeutsches Kunststoffzentrum) 1997, S. A1-20

Bjerregaard 1999: Answer given by Mrs Bjerregaard on behalf of the Commission (1 December 1998), Official Journal of the European Communities C 142/67 v. 21.5.1999

Bundesrat 1995: Bundesrat, DrS 364/95 v. 14.07.1995: Entschließung des Bundesrates zur Vermeidung des Einsatzes bestimmter Flammschutzmittel

Bundesrat 1996: Bundesrat, DrS 192/96 v. 11.03.1996: Bericht der Bundesregierung zu der Entschließung des Bundesrates zur Vermeidung des Einsatzes bestimmter Flammschutzmittel; sowie: Bundesrat, Berichtigung zur Drucksache 192/96 v. 03. 04.1996 (=Reißfestigkeit nachgereichte Anlagen 1 und 2)

Collet, D. u.a. 2000: D. Collet, C. Müller, E. Schröder, H. Klingenberger, Auswirkungen von brandschutztechnischen Anforderungen auf die Produktentwicklung textiler Bodenbeläge im Hinblick auf bestehende Verwertungskonzepte. AIF-Nr. 11654/N1. Schriftenreihe des Deutschen Teppich-Forschungsinstituts e.V., Aachen, 2000/69

DIN 4102, 1997: Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen. Teil I: Baustoffe. Begriffe, Anforderungen, Prüfungen

DIN EN 1021, 1993: Bewertung der Entzündbarkeit von Polstermöbeln. Teil 1: Zündquelle: Glimmende Zigarette; Teil 2: Zündquelle: Eine einem Streichholz vergleichbare Gasflamme

ECPSA 1986: European Consumer product Saftey Association (Ed.), Prevention of Burns and Scalds. Conference organized under the auspices of the Commission of the European Community, Brussels 27.-28. November 1986

Einsele, U. 1988: Zur Problematik der Brandgase von Textilien, in: Melliand Textilberichte 11/1988, S. 820-827 Eurostat 1999:

Eurostat/Europroms-Statistik, schriftl. Mitteilung des Statistischen Bundesamts Berlin v. 28.1.1999

Flacavon F12/97 o.J.: Flacavon F 12/97. Flammhemmendes Compound zur Ausrüstung von Bezugsstoffen gem. BS 5852, Technisches Merkblatt, 2 S., Schill & Seilacher, Böblingen, o.J.

Flammentin FMB, 1998: Thor Chemie GmbH, Flammentin FMB, Technische Information, Speyer 1998

FR CROS 330,1999: Chemische Fabrik Budenheim, FR CROS 330. Flammschutzmittel, technisches Datenblatt, Budenheim 1999

Frieser, E. P. 1977: Flammschutzmittel, in: A. Chwalla/V. Anger in Zusammenarbeit mit C. Chwalla, Handbuch der Textilhilfsmittel, Weinheim/New York 1977, S. 783 – 813

Girrbach, U. 1997: Sicherheit ohne Kompromisse – schwerentflammbare Heimtextilien, in: : SKZ (Süddeutsches Kunststoffzentrum) 1997, S. M1-11

Horrocks, R. u.a. 1993: Umweltbeeinflussung durch flammhemmende Textilien, in: Melliand Textilberichte 5/1993, S. 417-428

Horrock, R. 2000: Textile Flame Retardant Scientific Challenges for the 21st Century, in: Flame Retardants 2000, London 2000, S. 147-158

Meckel, L. 1993: Prof. Dr. Ing. L. Meckel, Bundesanstalt für Materialforschung, Stellungnahme zur EG-Richtlinie "Brennverhalten von Polstermöbeln", Schreiben an das Bundesministerium für Wirtschaft vom 16.06.1993, Kopie

Metzeler o.J.: Metzeler Schaum GmbH, Typenprogramm Spezialschaumstoffe – allgemeine Produktbeschreibung, Memmingen o.J.

Müller, T. 2000: Flammschutz auf Textilien, in: Melliand Textilberichte 11-12/2000, S. 982-985

Pakkala, L. 1986: Flammability of textiles, in: ECPSA 1986, S. 65-71

Schill & Seilacher 1992: Textilien mit flammhemmenden Eigenschaften. Mitteilung der Fa. Schill & Seilacher GmbH & Co, Böblingen o.J. [1992]

Shell o.J.: Shell Chemicals Europe, Die Brennbarkeit von Polyurethanschaumstoffen, London o.J.

Sicken, M. 1997: Flammschutzmittel in Polyurethan-Kunststoffen, Vortrag Haus der Technik, Essen, 3./4.6.1997, MS

SKZ 1997: Süddeutsches Kunststoffzentrum (Hrg.), 2. Fachtagung Kunststoffe, Brandschutz und Flammschutzmittel - Entwicklungen, Fortschritte, Trends, Würzburg 1997

Stevens, G. C., A. H. Mann, Risks and benefits in the Use of Flame Retardants in Consumer Products. Annexes, University of Surrey, Polymer Research Centre Report, Guildford 1999

Technolog 1999: Technolog. Sicherheits-Logistic GmbH, 65604 Elz/Westerw., Herr Runkel, pers. Mitt. v. 20.8.1999

TEGEWA 1986: Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e.V. (TEGEWA), Freiwilliger Verzicht auf den Einsatz polybromierter Diphenylether in Flammschutzmitteln für technische Textilien, Frankfurt/M., 15. Dezember 1986

TEGEWA 1997: Statistik über den Verkauf von Textilhilfsmitteln in der Bundesrepublik Deutschland an die Textil- und Fasererzeugende Industrie, 1. Halbjahr 1997, 31.10.1997

TEGEWA 1998: Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e.V. (TEGEWA), Dr. Ungeheuer, pers. Mitt. 25.5.1998

TEGEWA 1999: Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e.V. (TEGEWA), Lothar Noll, Dr. Volker Schröder, Fachgespräch 20.5.1999; Dr. W. Schröder, schriftl. Mitt. v. 08.06.1999

test 1997: Kinderbettmatratzen: Das Ende der harten Zeiten? In: test, H. 3/1997, S. 55-59

Textilhilfsmittel-Katalog 1994/95: Textilhilfsmittel-Katalog, hrg. von der Red. Melliand. In Zusammenarbeit mit dem Verband ... TEGEWA, Frankfurt/M. 1995

Textilhilfsmittel-Katalog 2000: Textilhilfsmittel-Katalog, hrg. von der Red. Melliand. In Zusammenarbeit mit dem Verband ... TEGEWA, Frankfurt/M. 2000

TFI 1990: Deutsches Teppich-Forschungsinstitut e.V., Aachen, Brandunter-suchungen an Polsterkombinationen, 1990

Trepte, P. 1998/2000: Verband der Deutschen Heimtextilien-Industrie e.V., Wuppertal, P. Trepte, versch. Mitteilungen

Trevira GmbH 2000: Internationale Brandschutznormen. Brandschutz muss kein rotes Tuch für Sie sein, Frankfurt/M. 2000

Troitzsch, J. H. 1990: International Plastics Flammability Handbook. Priciples – Regulations – Testing and Approval. 2nd Ed., Munich u.a. 1990

Troitzsch, J. 1997: Stand und Zukunft von Vorschriften und Normen in Elektrotechnik und Verkehrswesen, in: SKZ 1997, S. C1-28

UEA 1999: European Furniture Manufacturers Federation, The Upholstered Furniture Industry in the Countries of the European Union, Brussels 1999

Umfrage Matratzenhersteller 1998/2000: Anton Cramer GmbH & Co, Greven, Herr Forsting; Gütegemeinschaft Matratzen e.V., Hann. Münden, RA U. Görnand; Hukla–Werke GmbH, Gengenbach, Herr Münchbach; Schlaraffia-Werke Hüser GmbH&Co, Herr Gaupp; Fr. Schödel AG, Münchberg, Herr Werdin, Herr Tutsch; Silentnight Houben GmbH, Hückelhoven, Herr Wolf; Trevira GmbH, Frankfurt/M., Dr. U. Girrbach

Umfrage Möbelindustrie 1998/2000: Hauptverband der Deutschen Holz- und Kunststoffe verarbeitenden Industrie und verwandter Industriezweige e.V. (HDH) sowie Verband der Deutschen Möbelindustrie e.V. (VDM), Bad Honneff, M. A. Baums, Herr Behrends, versch. Mitteilungen; Hukla –Werke GmbH, Gengenbach, Herr Münchbach; W. Schilling International ART – Polstermöbel, Ebersdorf, Herr Friedrich

Umfrage Objektbereich 1999/2000: Nordweststadt-Krankenhaus Frankfurt/M., Herr Becker; Objekteinrichtung Rose, Frankfurt/M., Branddirektion Frankfurt/M., Herr Münz; Hessisches Ministerium der Justiz, Wiesbaden, Herr Kreuter; Fa. Technolog. Sicherheitslogistik GmbH, Elz b. Limburg, Herr Runkel.

Umfrage PUR-Weichschaum 1998/2000: DUNLOPTECH GmbH, Hanau, Dr. Wohlfahrt; Eurofoam Deutschland GmbH, Bexbach, Herr E. Kraus; Kabelwerk Eupen, B-Eupen, Herr Lamberts; Metzeler Schaum GmbH, Memmingen, Dr. K. Schamel; Verband der Polyurethan-Weichschaum-Industrie e.V., Frankfurt/M., Helmut Hisch.

Umfrage Textilhilfsmittel 1998/2000: Ciba Spezialitätenchemie Pfersee GmbH, Langweid/L., Herr Puk; Schill & Seilacher GmbH & Co., Böblingen, Dr. Wolber, Dr. Zinser, Fachgespr. 30.06.1999; Thor Chemie GmbH, Speyer, Herr Müller; Gesamtverband der deutschen Textilveredelungsindustrie TVI-Verband e.V., H. Reetz, M. Pöhlig, Eschborn

VWI 1996: Verband der Polyurethan-Weichschaum-Industrie e.V., Frankfurt/M., Inhaltsstoffe von Kinderbettmatrartzen – hier TCEP, Frankfurt/M. 24.10.1996

VWI 1998: Verband der Polyurethan-Weichschaum-Industrie e.V., Frankfurt/M., Produktbeschreibung Polyurethan-(PUR-)Weichschaum, VWI Leitlinie 10, 12/1998

VWI 1999: Verband der Polyurethan-Weichschaum-Industrie e.V., Frankfurt/M., Helmut Hisch, Fachgespräch 24.2.1999; schriftl. Mitt. v. 8.6.1999

Walz, R. 1997: Innovationen mit organischen und anorganischen Phosphorverbindungen im Flammschutzsektor, in: SKZ (Süddeutsches Kunststoffzentrum) 1997, S. F1-22

Witte, A. 1998: Flammschutzmittel in Polyurethanen, Vortrag Haus der Technik, Essen, 17./18.11.1998, MS

Wragg, P. o.J.: Where Now with FR (Flame Retardancy)?; Peter Wragg, Schill and Seilacher, UK, MS

Zinser, W. 1999: Dr. W. Zinser, Schill + Seilacher GmbH & Co, Übersicht zu Flammschutzmittel-Typen für Textilanwendungen, pers. Mitt. v. 18.8.1999

Tabellen

Tab. I/1:	Schienenfahrzeuge, Waggon-Produktion 1997 - 2002 in Europa und Deutschland, Schätzdaten	5
Tab. I/2:	Glasfaserverstärkte Kunststoffe für Schienenfahrzeuge in Europa und Deutschland, Mengenschätzung für 1997 und 2002 (in Tonnen und Prozent)	6
Tab. I/3:	ATH-Gehalte flammgeschützter UP-Harze nach Verarbeitungsverfahren	25
Tab. I/4:	ATH-Gehalt, Dichte und Brand-Klasse bei UP-Harzen	26
Tab. I/5:	Rauchgasdichte (NBS-smoke-chamber) verschiedener Harz-Typen	27
Tab. I/6:	Brennverhalten und Brandfolgeprodukte im Vergleich von ATH-gefülltem SMC-UP-Harz und Phenol-Harz (unlackiert)	27
Tab. II/1:	Polyurethan-Hartschaum (Dämmstoffe) Deutschland 1998/99: Flammschutzmittelgehalt	85
Tab. II/2:	Polymer- und Flammschutzmittel-Verbrauch nach PUR-Dämm-schaumtypen (B2)	86
Tab. II/3:	Flächenbezogener Anteil der einzelnen Dämmstoffe, 1998, geschätzt	95
Tab. II/4:	Dämmstoffverbrauch im Hochbau 1993-1998, nach Volumen (Angaben in 1.000 m^3)	96
Tab. II/5:	Vergleichsdaten für Mineralwolle-, Polystyrol- und PUR-Dämmstoffe im Hochbau	97
Tab. II/6:	Flammschutzausrüstung der wichtigsten Dämmstoffe im Hochbau	98
Tab. III/1:	Gesamtmengenschätzungen Kunststoffverbrauch der E+E-Industrie, Deutschland 1989-1995/1997	119
Tab. III/2:	Kunststoffeinsatz in der Elektro- und Elektronikindustrie 1990 und 1997 nach VKE-Angaben	120
Tab. III/3:	Flammgeschützte Kunststoffe und Flammschutzmitteleinsatz in der Elektro- und Elektronikindustrie 1989, nach ZVEI-Schätzung	122
Tab. III/4:	Kunststoffverbrauch für Elektro- und Elektronikgeräte in Europa und Deutschland nach Anwendungsbereichen 1995 (APME-Schätzung)	124
Tab. III/5:	Flammgeschützter Kunststoff in Produkten der Elektro- und Elektronikindustrie, ohne Kabel, Europa und Deutschland 1995 (nach APME-Schätzung)	125
Tab. III/6:	Verbrauch flammgeschützter Kunststoffe in Elektro- und Elektronik-Produkten, ohne Kabel, Deutschland 1995 (geschätzt nach APME)	126
Tab. III/7:	Kunststoffverbrauch der Siemens AG 1999	128
Tab. III/8:	Kunststoffverbrauch und Einsatz flammgeschützter Kunststoffe bei der Siemens AG 1991, nach Kunststoffarten	132
Tab. III/9:	Flammgeschützte Kunststoffe im Elektro- und Elektroniksektor - Mengenschätzung Bundesrepublik Deutschland ca. 1997/1998	133
Tab. IV/1:	Internationaler Laminat- und Leiterplattenmarkt 1998 nach Regionen	145
Tab. IV/2:	Leiterplattenabsatz in Deutschland 1998, nach Branchen	146
Tab. IV/3:	Markt für elektronische Bauelemente einschl. Leiterplatten, Deutschland 1999	146
Tab. IV/4:	Herstellung kupferbeschichteter Papier- und Epoxid-Laminate, Deutschland 1999, in m^2	147
Tab. IV/5:	Laminat-Importe Deutschland 1999, geschätzt, in m^2	148
Tab. IV/6:	Bromierte Flammschutzmittel in Platinen aus Elektronikschrott	174
Tab. IV/7:	Dioxin- und Furanentstehung bei der Verbrennung von FR 4-Leiterplatten mit und ohne bromierten Flammschutz nach Toshiba (ng TEG/g)	184
Tab. IV/8:	Rauchgastoxizität verschiedener FR4-Laminate: Vergleichswerte	185
Tab. IV/9:	Bromgehalt der 1999 in Deutschland hergestellten Laminate und eingesetzte TBBA-Menge	189

Tab. IV/10: Flammschutzmittelgehalt bestückter TV-Chassis mit unterschiedlichen Schaltungsträgern (je 1.000 Stück, Angaben in kg) 194
Tab. IV/11: Vergleichsdaten für bestückte TV-Chassis mit unterschiedlichen Schaltungsträgern 195
Tab. IV/12: Elektronikschrottaufkommen nach Gerätegruppen (t/a) 198
Tab. IV/13: Leiterplattenschrott zur Edelmetallrückgewinnung Deutschland 1999 199
Tab. IV/14: Abfälle aus der Leiterplattenherstellung und Leiterplattenschrott (Deutschland 1999/2000) 201
Tab. V/1: IT-Geräte und Fernseher: Produktion, Außenhandel und Absatz, Bundesrepublik Deutschland 1999, Mio Stück 216
Tab. V/2: Gewichtsanteile von Kunststoffen und Gehäusekunststoffen bei IT-Geräten und Fernsehern 218
Tab. V/3: Gehäusekunstoffe nach ausgewählten Gerätetypen und Jahresabsatz 1999 219
Tab. V/4: Kunststoffe und Flammschutz bei 78 PC-Gehäusen (Altware) 225
Tab. V/5: Kunststoffe und Flammschutz bei 108 TV-Gehäuse-Rückwänden (Altware) 226
Tab. V/6: Gehäusewerkstoffe nach Gerätetypen und Herkunftsregionen (deutscher Markt) 234
Tab. V/7: Bromgehalte im Gehäusekunststoff von 20 PC-Rechnern und -Monitoren (1998, in Prozent) 239
Tab. V/8: Chlorgehalte im Gehäusekunststoff von 20 PC-Rechnern und -Monitoren (1998, in Prozent) 239
Tab. V/9: Monitore 1998 und 1999: Brom-, Antimon- und Phosphorgehalte 241
Tab. V/10: Notebooks 1998 und 1999: Brom-, Antimon- und Phosphorgehalte 242
Tab. V/11: Tintenstrahl und Laser-Drucker 1997, 1999 und 2000: Brom- und Antimongehalte 243
Tab. V/12: Fernsehgeräte (Rückwand und Frontgehäuse): Brom- und Antimongehalte 243
Tab. V/13: Flammschutzmittel in Außengehäusen von Monitoren, Notebooks, Druckern und fernsehgeräten - Trenddaten 1997 - 2000 244
Tab. V/14: Bromiert flammgeschützte Gehäusewerkstoffe für ausgewählte IT- und Fernsehgeräte 1990 und 1999 (Modellannahme, geschätzt), in Prozent und Tonnen 262
Tab. V/15: Freisetzung von bromierten Flammschutzmitteln aus Gehäusewerkstoffen (ABS, HIPS) in Wasser und Ethanol 268
Tab. VI/1: Brennverhalten von Textilien 285
Tab. VI/2: Absatz von flammhemmenden Mitteln für Textilien in Deutschland 1995 und 1997 (Tonnen) 296
Tab. VI/3: Matratzenproduktion in Deutschland 1996/1997, in Tausend 301
Tab. VI/4: Flammschutzmittelgehalt für Matratzen, bezogen auf 100.000 Stück 304
Tab. VI/5: Polstermöbelproduktion Deutschland 1997 305
Tab. VI/6: Flammschutzmittelgehalt bei Polstermöbeln, bezogen auf 200.000 "armchair-equivalents" 310
Tab. VI/7: Flammschutzmitteleinsatz für Polstermöbel und Matratzen, 2000 312

Übersichten

Übers. E/1:	Ausgewählte Produkte nach Verwendungsbereichen und Werkstoffen	XI
Übers. E/2:	Flammschutzmittel - Mengenübersicht nach untersuchten Anwendungsbereichen (1999)	XIII
Übers. I/1:	Verarbeitungstechnische und Material-Eigenschaften von UP- und Phenolharzen für SMC-Bauteile im Vergleich	12
Übers. I/2:	Low-Profile-UP-Harz-Formulierung (unverstärkt, nicht flammgeschützt)	16
Übers. I/3:	Flammschutzmittel für UP-Harze - Angebotspalette	19
Übers. I/4:	Formulierungsbestandteile halogeniert flammgeschützter UP-Harze	20
Übers. I/5:	Einstufungen verschiedener GFK-SMC-Systeme nach NFF 16-101	22
Übers. I/6:	Formulierung von ATH-gefüllten UP-SMC-Harzen für Brandschutzeinstufungen nach NFF 16-101	23
Übers. II/1:	Klassische PUR-Formulierung und PIR-Formulierung für Block- und Platten-Dämmschaum ("Rahmenrezeptur")	46
Übers. II/2:	Baustoffklassen nach DIN 4102, Teil 1	51
Übers. II/3:	Flammhemmend ausgerüsteter PUR-Hartschaum (Dämm- und Montageschaum), Absatz Deutschland 1998/99	55
Übers. II/4:	Flammhemmend ausgerüsteter PUR-Hartschaum (Dämm- und Montageschaum), Absatz Deutschland 1998/99	57
Übers. II/5:	Blockschaum - zusammenfassende Übersicht	58
Übers. II/6:	Blockschaum- Flammhemmende Ausrüstung ("Rahmenrezeptur")	60
Übers. II/7:	Bandschaum mit flexibler Deckschicht - zusammenfassende Übersicht	62
Übers. II/8:	Bandschaum - Flammhemmende Ausrüstung ("Rahmenrezeptur")	63
Übers. II/9:	PUR für Sandwich-Elemente - zusammenfassende Übersicht	65
Übers. II/10:	PUR-Sandwich-Elemente - Flammhemmung ("Rahmenrezeptur")	67
Übers. II/11:	PUR-Ortschaum - zusammenfassende Übersicht	69
Übers. II/12:	Gesamtmarkt PUR-Montageschaum Deutschland 1998	72
Übers. II/13:	Inlandsproduktion und Import-Export von PUR-Montageschaum 1998	72
Übers. II/14:	PUR-Montageschaum - Gesamtverbrauch in Deutschland 1998	72
Übers. II/15:	PUR-Montageschaum - Flammhemmung ("Rahmenrezeptur")	74
Übers. II/16:	Flammschutzmittel für PUR-Hartschaum - Angebotspalette	76
Übers. II/17:	Einstufung von Flammschutzmitteln für PUR-Hartschaum	82
Übers. II/18:	Einstufungsrelevante Tox- und Ökotox-Daten für TCPP, verschiedene Handelsprodukte	84
Übers. II/19:	PUR-Dämmschäume mit und ohne Deckschicht	89
Übers. II/20:	Einstufung von HBCD und Dicumylperoxid für EPS/XPS-Schaum	105
Übers. II/21:	Flammschutzmittelverbrauch für Polystyrol- und Polyurethan-Dämmschäume	106
Übers. III/1:	Siemens AG, Flammschutzausrüstung nach Kunststoffgruppen, 1999	129
Übers. IV/1:	Laminat-Typen nach NEMA-Norm und Flammschutz-Einstufung entspr. UL94	157
Übers. IV/2:	Laminate nach Einsatzgebieten (deutscher Markt)	159
Übers. IV/3:	Papierlaminate auf Phenolharzbasis, Flammschutz (Hersteller und Marken, Deutschland 1999/2000)	164
Übers. IV/4:	Papier- und Glasgewebe-Laminate auf Epoxidharzbasis, Flammschutz (Hersteller und eingeführte Marken, ohne Entwicklungsprodukte, Deutschland 1999/2000)	166
Übers. IV/5:	Composits auf Epoxidharz-Basis, Flammschutz (Hersteller und Marken, ohne Entwicklungsprodukte, Deutschland 1999/2000)	168
Übers. IV/6:	Flammhemmung bei Leiterplatten-Laminat 1999/2000 (deutscher Markt)	171

Übers. IV/7: FR-4/FR-5-Laminat mit halogenfreiem Flammschutz (einschl. Entwicklungstypen) 175
Übers. V/1: Gehäusewerkstoffe für IT-Geräte und Fernseher (deutscher Markt) 224
Übers. V/2: Flammschutzmittel für Gehäusewerkstoffe - Angebotspalette 232
Übers. V/3: Rechner- und Monitorgehäuse von PCs nach Flammschutzausrüstung 1997/98 (deutscher Markt, in Prozent) 238
Übers. V/4: Rechner- und Monitorgehäuse von PCs nach Flammschutzausrüstung (1998, in Prozent) 240
Übers. V/5: Materialanforderungen an Gehäusekunststoffe für Erteilung des "Blauen Engel" nach Gerätetypen; Zahl der Zeichenanwender und Produkte (2000) 247
Übers. VI/1: Baustoffklassen nach DIN 4102, Teil 1 283
Übers. VI/2: Flammschutzmittel für die Textilausrüstung 291
Übers. VI/3: In Deutschland verbotene Flammschutzmittel 292
Übers. VI/4: Ausrüstungsempfehlungen für flammgeschützte Textilien 293
Übers. VI/5: Anwendungsbereiche der wichtigsten Flammschutzmittel und Compounds 294