

Isocyanate und Polyurethane – Fluch oder Segen?

Ergebnisse einer Forschungsstudie der Stiftung B-A-U

Seit Jahren stehen Isocyanate und die damit hergestellten Polyurethane (kurz PUR oder PU) in der baubiologischen Diskussion. Tatsächlich ist es so, dass PUR inzwischen in vielen Bereichen unseres Lebens Einzug gehalten haben und wir tagtäglich mit ihnen zu tun haben, nicht nur im Bauwesen. Sind Isocyanate so harmlos, wie allgemein behauptet wird oder sind sie ökologisch und/oder gesundheitlich so kritisch zu betrachten, dass sie gemieden werden sollten? Die von der Stiftung B-A-U beauftragte und vom Dipl.-Ing. Rudy Köhler durchgeführte umfangreiche Studie „Isocyanate und Polyurethane“ gibt eine klare Antwort, basierend auf dem aktuellen Stand wissenschaftlicher Erkenntnisse.

Isocyanate sind nicht das Produkt, mit dem wir es in unserem Alltag oder auf dem Bau ständig zu tun haben. Vielmehr sind es die mit Hilfe dieser Stoffe hergestellten Polyurethane mit ihren vielfältigen und wunderbaren Nutzungseigenschaften. Wir finden sie u.a. in Abdeckungen, Lacken, Dichtungen, Duschkabinen, Folien, Fußböden, Gummistiefeln, Gewebeimplantaten, Kabelummantelungen, Klebebändern, Klebstoffen, Karosserieteilen, Kondomen (latexfrei), Leimen, Korrosionsschutz, Kühlzellen/-häusern, Matratzen(-kerne), Membranen, Montageschaum (1K- und 2K-Schäume), Rohren, Schläuchen, Schuhsohlen, Sitzmöbeln, Spanplatten (formaldehydfrei) und Wärmedämmung.

Isocyanate sind hochreaktive organische Stoffe, die zur Herstellung von Polyurethanen benötigt werden. Sie bestehen aus je einem Stickstoff-, Kohlenstoff- und Sauerstoffatom sowie einem Alkyl- oder Arylrest und haben folgende Grundstruktur: $R-N=C=O$. Um PUR herzustellen, werden so genannte Di- oder Polyisocyanate benötigt.

Die wichtigsten Reaktionen der (Di-) Isocyanate sind jene mit den reaktiven Bindemitteln Alkoholen, Aminen, Wasser und Carbonsäuren. Sie verlaufen exotherm (= unter Wärmeabgabe) und sind reversibel.

Die technisch wichtigsten Diisocyanate sind MDI (Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat), HDI (Hexamethylen-1,6-diisocyanat), IPDI

(Isophorondiisocyanat), NDI (Naphthyl-1,5-diisocyanat), 2,4 TDI (2,4-Diisocyanatolol) und 2,6 TDI (2,6-Diisocyanatolol).

PUR enthält praktisch immer mehr oder weniger problematische nicht-reaktive Zusätze wie Katalysatoren, Tenside, Alterungsschutzmittel, UV- und Hydrolysestabilisatoren, Oxidationsinhibitoren, Verdüner, Lösemittel, Bläh- oder Treibmittel und Schaumstabilisatoren (für Schaumstoffe), Flammschutzmittel, Füllstoffe, Trennmittel, Pigmente/Farbstoffe, Biozide, Antistatika und Entwässerungsadditive

Gefährdungspotential

Isocyanate reagieren sehr schnell mit allen Verbindungen, die aktive Wasserstoffatome enthalten, u.a. mit NH_2 -, SH - und OH -Gruppen, wie sie auch in lebenden Organismen vorhanden sind. Diese Reaktionen können zu Veränderungen von Proteinen, Inaktivierung von Enzymen, Rezeptoraktivierung oder Zerstörung von Membranbestandteilen führen (DILLER 1983). Ein umfassender Personenschutz im Umgang mit Isocyanaten ist deshalb erforderlich und wird in der TRGS 430 geregelt. Die häufigsten durch Isocyanate verursachte Krankheitsformen sind das Isocyanat-Asthma und, seltener, das allergische Kontaktekzem. Diesen Erkrankungen ist in der Berufskrankheiten-Verordnung (BKV) die Nr. 1315 zugeordnet und sie sind

dort beschrieben als *Erkrankungen durch Isocyanate, die zur Unterlassung aller Tätigkeiten gezwungen haben, die für die Entstehung, die Verschlimmerung oder das Wiederaufleben der Krankheit ursächlich waren oder sein können*. Isocyanate sind somit offiziell als Auslöser von Berufskrankheiten anerkannt.

Um eine zielführende Klärung der im Zusammenhang mit Isocyanaten aus baubiologischer Sicht noch offenen Fragen zu ermöglichen, scheint die Betrachtung der einzelnen Phasen des Lebenszyklus von Baustoffen von Interesse:

- **Herstellungsphase:** Rohstoffgewinnung, Herstellung von Vorprodukten und des Produkts selbst,
- **Bauphase:** hier sind vor allem Handwerker involviert,
- **Nutzungsphase:** Endziel der Baumaßnahmen und
- **Beseitigungsphase:** Rückbau, Entsorgung, Katastrophen.

Herstellungsphase

Die wesentlichen Rohstoffquellen sind Erdöl, Erdgas, Steinsalz und Schwefel. Isocyanate werden aus diesen Grundstoffen über mehrere Prozesse in großindustriellen Betrieben hergestellt. Dabei sind auch extrem gefährliche, gasförmige Gefahrstoffe mit erhöhtem Störfallrisiko beteiligt, die besondere Sicherheitsmaßnahmen erfordern, u.a. Chlor (sehr giftig), Ethylenoxid (krebserzeugend und mutagen) und

Phosgen (extrem giftiger Kampfstoff, der in höheren Dosen binnen Sekunden zum Tod bei vollem Bewusstsein führen kann). Die Isocyanate selbst sind ebenfalls sehr giftig und haben 1984 in Bhopal (Indien) zum bisher größten Chemieunfall aller Zeiten geführt (2.500 bis 5.000 Tote und mehr als 200.000 Verletzte).

Bauphase

Es gibt auf einer Baustelle zwei Möglichkeiten bezogen auf PUR:

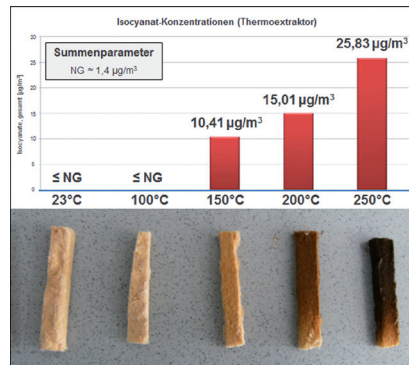
- Werkstoffe, die isocyanatbasierte Substanzen enthalten, sollen verarbeitet werden. In diesem Fall sollten die ursprünglichen Isocyanate nach aktuellem Erkenntnisstand ausreagiert sein, es liegen also inerte PUR-Verbindungen vor. Beispiele hierfür sind Schaumstoffe, OSB-Platten oder im Trockenverfahren hergestellte Holzweichfaserplatten. Unter ungünstigen Arbeitsbedingungen (z.B. stumpfe Schneidwerkzeuge) kann lokal eine starke Wärmeentwicklung eintreten ($> 150^{\circ}\text{C}$), mit entsprechender Isocyanat-Rückbildung.

- Werkstoffe, die Isocyanate enthalten, sollen verarbeitet werden (z.B. Montageschäume oder 1K- und 2K-Klebstoffe). Auf der Baustelle reagieren diese zu verschiedenen PUR-Verbindungen aus. Hier sind unbedingt Schutzmaßnahmen zu treffen. Die Isocyanatkonzentrationen in der Raumluft können anfangs sehr hoch sein, werden jedoch sehr schnell geringer und können oftmals schon nach einigen Stunden nicht mehr nachgewiesen werden. Anders verhält es sich u.U. mit Zusatzstoffen, wie etwa Lösemitteln, die manchmal erst nach einigen Monaten vollständig entwichen sind.

Nutzungsphase (in Wohnräumen)

Durch Verarbeitungsfehler kann es in der Nutzungsphase auch zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen

bei den Nutzern kommen (WECO-BIS). Ein Beleg für diese allgemeine Aussage fehlt. Unklar bleibt außerdem, ob Beeinträchtigungen durch Isocyanate oder durch die enthaltenen Zusatzstoffe gemeint sind. Alle anderen untersuchten Quellen sind sich einig, dass nach vollständigem Aushärten und bei sachgemäßer Nutzung aus isocyanatbasierten Produkten keine Emissionen und somit keine gesundheitliche Gefährdung mehr zu erwarten sind. Aus rein wohngesundheitlicher Sicht (nur die Nutzungsphase zählt!) gibt es deshalb nach aktuellem Kenntnisstand keine Einwände gegen die Nutzung additivfreier PUR-Produkte.



Isocyanat-Emissionen einer Holzweichfaserplatte in Abhängigkeit zur Temperatur

Fraunhofer-Institut

Unkontrollierte Verbrennung

Bei Wärmezufuhr findet eine (teilweise) Rückbildung von PUR in die Ausgangsprodukte statt. Eine am Fraunhofer-Institut im Auftrag der Stiftung B-A-U durchgeführte Untersuchung ergab eine mit steigender Temperatur zunehmende Konzentration an durch Rückbildung entstandener Diisocyanate (s. Abb.; der Messwert bei 250°C wäre deutlich höher, jedoch musste diese Messung infolge thermischer Zersetzung der Probe mit Bildung von Pyrolysegasen und Holzteer bereits nach zwei, statt nach geplanten 8 Stunden, abgebrochen werden). Dagegen sind

PUR bei Temperaturen unter ca. 120°C weitestgehend inert (= stabil unter gegebenen Bedingungen).

So eine unkontrollierte Verbrennung bzw. Zersetzung findet nicht nur bei einem Brand statt, sondern kann auch etwa beim Bohren von Steckdosenöffnungen erfolgen. Die MAK-Werte (Maximale Arbeitsplatzkonzentration) für Isocyanate liegen zwischen 35 und $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$, je nach Isocyanat. Aus diesen kann man üblicherweise als groben Vorsorgerichtwert $1/1000$ dieses Wertes annehmen, also $0,035$ bis $0,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Erkennbar ist, dass somit schon die bei 150°C gemessenen Werte deutlich zu hoch sind.

Wie aber sehen diese Werte im direkten Vergleich mit Holz aus? Ist Holz als Naturprodukt im Brandfall objektiv günstiger einzustufen? Isocyanate können nur dann durch Rückbildung entstehen, wenn das Ausgangsmaterial Stickstoff enthält. Stickstoff aus der Luft ist zu reaktionsträge und reagiert erst bei Temperaturen ab ca. 1.200°C , die bei einem Brand fast nie erreicht werden. Holz enthält deutlich weniger Stickstoff als PUR, somit könnte nur entsprechend weniger entstehen. Zudem ist die Molekularstruktur von Holz (oder Tierwolle) anders als jene von PUR, was eine mögliche Entstehung von Isocyanaten aus Holz weiter erschweren dürfte. Eine Isocyanatgefährdung durch brennendes Holz oder Wolle wird in der ausgewerteten Literatur nicht beschrieben. Ist aber die isolierte Betrachtung der Isocyanatentstehung bei einem unkontrollierten Brand überhaupt sinnvoll? Wenn Holz oder andere organische Stoffe wie PUR oder Tierwolle bei relativ niedrigen Temperaturen (unter 900°C) verbrennen, entstehen typischerweise etliche Stoffe in größerer Menge, die teilweise ein höheres Gefährdungspotential haben als Isocyanate, wie etwa Formaldehyd, Acrolein, Acetaldehyd, 2-Methylfuran, Crotonal-

dehyd, Toluol, Furfural, Furfurylalkohol, Phenol, Kresole, 2,4-Xylenol, 2-t-Butylphenol und Eugenol. In einem Versuch, bei dem Holz und UF-Spanplatten verbrannt wurden, lag die Konzentration an Cyanwasserstoff bei den Spanplatten (höherer N-Gehalt) ca. 50 Mal höher als bei Holz, die Konzentration von Methylisocyanat lag bei $8.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$, während bei Holz nichts gemessen wurde. Ebenso verhielt es sich mit anderen N-haltigen Verbindungen. Die Fokussierung auf die bei einem Brandereignis möglicherweise entstehenden Isocyanate ohne Berücksichtigung der weiteren Schadstoffe ist also nicht zielführend.

Zersetzungsprozesse

Gemeint sind alle chemischen Vorgänge, die auf Deponien, Komposthaufen und in der Natur mit keiner oder nur geringer Wärmeentwicklung bei üblichen Umgebungstemperaturen ablaufen, eingeleitet durch physikalische (z.B. Sonnenlicht), chemische (z.B. Säuren oder Basen) oder biologische (z.B. Mikroorganismen wie Schimmelpilze und Bakterien) Einflüsse. Sachgerecht verarbeitetes PUR gilt als sehr beständig gegen viele Chemikalien. Voraussetzung scheint allerdings zu sein, dass es ausreichend mit Additiven stabilisiert wird. Ein Teil der Additive könnte problematisch werden, wenn sie sich aus der PUR-Matrix herauslösen. Auch PUR selbst ist offenbar nicht beständig gegenüber einigen Stoffen, die recht häufig in der Natur vorkommen, wie Benzoesäure, Essigsäure, Kohlendioxid, Methanol, Natriumkarbonat oder Palmitinsäure. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass PUR, das in die Umwelt gelangt, tatsächlich von unterschiedlichen Stoffen angegriffen und verändert wird. Hierbei könnten auch schädliche Reaktionsprodukte entstehen. Genauso unklar scheint zu sein, was mit inkorporierten (über

die Lunge oder Verdauungsorgane) PUR-Partikeln im Körper passiert. Aussagefähige Studien zu dieser Thematik liegen derzeit nicht vor. Es besteht noch Forschungsbedarf (unabhängig von den Isocyanaten).

Fazit

Die Datenlage ist eindeutig: Polyurethane bzw. isocyanatbasierte Produkte können nach heutigem Erkenntnisstand und unter der Voraussetzung einer fachgerechten Verarbeitung, allein während der Nutzungsphase als unbedenklich eingestuft werden. Aus wohngesundheitlicher Sicht gibt es keine Einwände. Diese Aussage bezieht sich einschränkend einzig auf die Emissionen von Isocyanaten, nicht auf eine mögliche Gesundheitsgefährdung durch die im PUR enthaltenen Zusatzstoffe. Hierzu liegen dem Verfasser keine Forschungsergebnisse vor.

Aus baubiologischer Sicht jedoch müssen diese Stoffe eindeutig abgelehnt werden. Begründung:

- Die Herstellung von Isocyanaten (und somit von PUR) erfordert einen erheblichen technischen Aufwand mit einem hohen Gefahrenpotential. Dieses kann nur in großindustriellen Anlagen realisiert werden, was dem baubiologischen Grundsatz der Risikominimierung widerspricht. Außerdem sind genug Alternativen verfügbar (s. Infokasten)
- Im Fall einer unkontrollierten Verbrennung von PUR oder Erhitzung durch unsachgemäße Verarbeitung isocyanatbasierter Baustoffe (z.B. beim Bohren und Sägen mit stumpfem Werkzeug) entstehen deutlich mehr N-haltige Schadstoffe zusätzlich zu den weiteren, für organische Stoffe üblichen. Ungeklärt bleibt, wie die im PUR enthaltenen Additive reagieren.
- Das Verhalten von PUR etwa

Platten

- Dreischichtplatte (Weißleim)
- Faserzementplatte
- Platten aus Vollholzdiele verbunden mit Schwalbenschwanzverbindungen, z.B. GFM-Diagonalplatte
- Gipsfaser- oder -kartonplatte
- Holzweichfaserplatte (hergestellt im Nassverfahren)
- Holzzementplatte
- Vollholzschalung

Holzmassivbauweise

- Holzmassivplatten leimfrei, gedübelt oder genagelt
- klassische Blockbauweise

Fertigparkett

- Vollholzparkett geschraubt, genagelt oder schwimmend verlegt

Bauschaum

- mechanische Befestigungen (z.B. schrauben, nageln)
- Flachs, Hanf, Jute ...
- Kork-Füllmasse

PUR-Leime und -lacke

- Kaseinleim
- Naturharzkleber
- Weißleim (PVAC)
- Naturharzlacke, -waxe u. -öle
- unbehandelte Oberflächen

Alternativen zu isocyanatbasierten Produkten im Bauwesen Quelle: IBN

bei Schimmelpilzschäden in Gebäuden, auf einer Deponie oder in der Umwelt scheint weitgehend ungeklärt zu sein. Selbst wenn das PUR selbst inert bliebe, müsste doch von einer möglichen Belastung durch die Additive ausgegangen werden.

*Dipl.-Ing. Rudy Köhler
r.koehler@baubiologie.de*

www.baubiologie.de
IBN-Webcode 15130

Untersuchungsbericht des IBN
„Isocyanate und Polyurethane“