

Untersuchungen zum Aushärteverhalten isocyanathaltiger Parkettkleber

J. U. Hahn, G. Keßler, H. Assenmacher-Maiworm

Zusammenfassung Isocyanathaltige Parkettkleber zeichnen sich gegenüber lösemittelhaltigen durch ihre hohe Klebkraft aus. Jedoch können von Isocyanaten Gefährdungen für die Gesundheit ausgehen. Bei bestimmungsgemäßem Gebrauch sind Gefährdungen durch inhalative Aufnahme nicht zu erwarten. Hier wurde überprüft, ob und inwieweit dagegen eine Gefährdung bei unbeabsichtigtem Hautkontakt während der Verarbeitung besteht. Dabei sollte speziell der zeitliche Verlauf der Abnahme der reaktiven Gruppen dokumentiert werden. Dazu wurden je vier Ein- und Zweikomponentenkleber zunächst auf ihren Monomer- und Gesamtisocyanatgehalt geprüft. Weiter wurde untersucht, wie schnell die Isocyanate nach dem Auftrag abreagieren. Einkomponentenkleber weisen in der Regel einen deutlich niedrigeren Isocyanatgehalt auf als Zweikomponentenkleber. Außerdem reagieren die Isocyanate in Einkomponentenklebern schneller ab. Daher ist vom Standpunkt der Arbeitssicherheit den Einkomponenten-Parkettklebern der Vorzug zu geben.

Investigation of the curing behaviour of parquet adhesives containing isocyanates

Abstract Parquet adhesives containing isocyanates show higher bond strength than solvent-based adhesives. However, isocyanates can pose hazards to health. Correctly used, they are unlikely to cause hazards due to inhalation. The present study investigated whether and to what extent hazards arise due to accidental skin contact during processing. A special focus was the decrease in reactive groups over time. To this end, four single-component and four two-component adhesives were initially analysed for their monomeric and total isocyanate content. The study also investigated the speed at which the isocyanates react after application. Single-component adhesives usually have a much lower isocyanate content than two-component ones. The isocyanates in single-component adhesives react faster as well. From the point of view of occupational safety and health, preference should go to single-component parquet adhesives.

1 Einführung

Isocyanathaltige Parkettkleber sind eine Alternative zu lösemittelhaltigen Klebern. Sie werden wegen ihrer hohen Klebkraft geschätzt. Es handelt sich um Reaktionskleber, die Isocyanate – meist Diphenylmethandiisocyanate (MDI), aber auch Diisocyanatoluole (TDI) – als Härter enthalten. Dabei unterscheidet man zwischen Einkomponentensystemen (1K-Systemen), deren meist höhermolekulare Polyisocyanate mit der Luftfeuchte abreagieren, und Zweikomponentensystemen (2K-Systemen), die aus dem Isocyanat und einem Polyol als Reaktionspartner bestehen. Diese müssen vor der Verarbeitung angemischt werden. Im Zuge der Aushärtung reagieren die beiden Komponenten zu Polyurethan.

Dr. rer. nat. Jens-Uwe Hahn, Gerhard Keßler,
Heinz Assenmacher-Maiworm,

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Tabelle 1. Untersuchte Parkettkleber.

Nr.	Hersteller	Typ (1K/2K)	Isocyanat
1	A	1K	MDI
2	B	1K	MDI
3	C	1K	MDI
4	D	1K	MDI, TDI
5	A	2K	MDI
6	B	2K	MDI
7	C	2K	MDI
8	E	2K	MDI

Isocyanate reizen Haut, Augen, Atemwege und können sensibilisierend wirken. Häufige oder wenige sehr hohe Expositionen am Arbeitsplatz können zu Isocyanat-Asthma führen. Unter Umständen ist auch eine Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich [1]. Ferner besteht Verdacht auf eine krebs-erzeugende Wirkung [2; 3].

Nachdem Luftmessungen auf Isocyanate gezeigt haben, dass bei bestimmungsgemäßem Gebrauch von isocyanathaltigen Parkettklebstoffen keine unmittelbaren Gefährdungen ausgehen und dies durch begleitendes Biomonitoring bestätigt werden konnte [4], sollte zuletzt noch überprüft werden, ob und inwieweit eine Gefährdung bei unbeabsichtigtem Hautkontakt während der Verarbeitung besteht. Dabei sollte speziell der zeitliche Verlauf der Abnahme der reaktiven Gruppen dokumentiert werden.

2 Versuchsaufbau

Auf Initiative der Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft wurde eine repräsentative Auswahl von acht Parkettklebern (siehe **Tabelle 1**) auf ihr Verhalten während des Aushärtvorgangs untersucht. Dabei handelte es sich jeweils um vier Einkomponenten- und vier Zweikomponentensysteme auf der Basis von Diphenylmethandiisocyanat (MDI).

Zehn bis 15 g des jeweiligen Klebers wurden dünn mit einem Zahnpachtel auf eine Steinplatte aufgebracht. Die aufgetragene Menge bedeckte eine Fläche von ca. 10 cm x 10 cm. Während der Aushärtung des Klebers wurden Teilmengen von etwa 500 mg zunächst im Abstand von 15 min, später in größeren zeitlichen Abständen zur Analyse entnommen und auf ihren NCO-, ihren Monomer- und Präpolymergehalt untersucht. Unter dem NCO-Gehalt versteht man den Anteil freier reaktiver Isocyanatgruppen (-N=C=O) im Kleber. Bei polymerem MDI beziehen sich die Bezeichnungen „Dreikern-“, „Vierkern-“ Isocyanat usw. auf die Zahl der vorhandenen Isocyanat-Molekülfragmente (**Bild 1**).

Alle Zweikomponentenkleber wurden wie im technischen Datenblatt vorgeschrieben angemischt (**Tabelle 2**). **Tabelle 2** enthält darüber hinaus die Angaben, die im Sicherheitsdatenblatt (SDB) zu Isocyanaten zu finden waren, sowie die

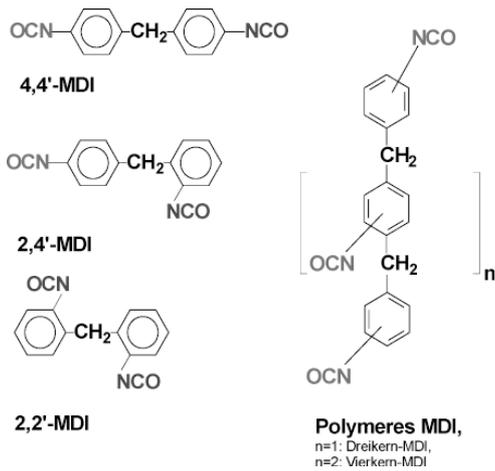


Bild 1. Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Isomere und Oligomere.

NCO-Gehalte (freie reaktionsfähige Isocyanatgruppen) zu Beginn der Versuche. Diese wurden durch Titration ermittelt.

Für die Bestimmung der Monomeren kam das in der IFA-Arbeitsmappe beschriebene HPLC-Verfahren (Agilent Serie 1100) mit der Kennzahl 7670 in einer der Fragestellung angepassten Form zur Anwendung [5].

3 Beschreibung der Gesamt-NCO-Bestimmung

Die K1- und die angemischten K2-Kleber wurden zunächst in Dichlormethan gelöst. In dem Titriergefäß des automatischen Titrators (Mettler Toledo T50) wurden 50 ml Acetonitril vorgelegt und ein Aliquot der Probenlösung zugegeben. Nach dem Einsetzen des Gefäßes in den Apparat wurden 20 ml Dibutylaminlösung zudosiert. Anschließend ließ man 5 min rühren und titrierte mit 0,01 N Salzsäure das überschüssige Dibutylamin zurück. Es wurden immer Doppelbestimmungen durchgeführt. Gleichzeitig setzte man zwei Blindwertproben ohne die Probenlösung an. Die Differenz des Salzsäureverbrauchs von Blindwert und Materialprobe entspricht dem mit NCO abreagierten Amin. Das Ergebnis lässt sich in % NCO oder auch mg/g darstellen. Bei Probe 2 war eine Titration nicht möglich, da der Kleber circa 10 bis 12 % Calciumoxid (CaO) enthält, das ein Puffer-

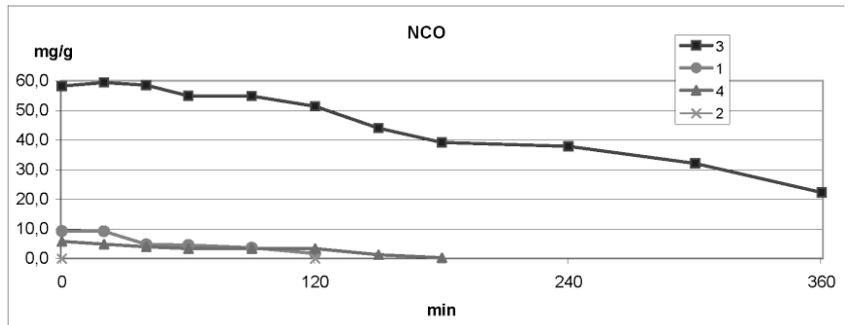


Bild 2. NCO-Konzentration, Ergebnisse für Einkomponentenkleber (1K-Kleber).

system aufbaut. Der pH-Wert ändert sich bei Zugabe von sauren oder basischen Stoffen also nur wenig.

4 Ergebnisübersicht für freie Isocyanatgruppen

4.1 1K-Kleber

Bild 2 zeigt die zeitliche Abnahme der NCO-Konzentrationen für die untersuchten 1K-Kleber. Die Abnahmekurven für die beiden Kleber 1 und 4 verlaufen sehr ähnlich. Bereits nach 120 min sind nahezu alle reaktiven Gruppen verschwunden. Beide Kleber weisen gegenüber Kleber 3 zu Beginn deutlich niedrigere Konzentrationen reaktiver NCO-Gruppen auf, was sich auch im Verlauf der Kurve niederschlägt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist zwar bei allen Klebern nahezu gleich, jedoch benötigt Kleber 3 aufgrund der wesentlich höheren Anfangskonzentration ungefähr 13 h, um auf etwa dieselbe NCO-Konzentration zu kommen, wie sie die Kleber 1 und 4 bereits zu Beginn des Versuchs hatten. Eine Konzentration von etwa 3,5 mg/g NCO erreicht Kleber 4 bereits nach etwa einer Stunde, Kleber 1 nach 1,5 h und Kleber 3 erst nach 24 h. Die vollständigen Verlaufsdaten für Kleber 3 sind Tabelle 3 zu entnehmen. Wie bereits oben erwähnt, ließ sich Kleber 2 nicht titrieren.

4.2 2K-Kleber

Bild 3 zeigt die Abnahme der NCO-Konzentrationen für die untersuchten 2K-Kleber. Die Kurven zeigen alle einen ähnlichen Verlauf. Drei der 2K-Kleber starten mit NCO-Konzentrationen um 36 mg/g oder 3,6 %. Kleber 5 liegt mit

Tabelle 2. Angaben aus Datenblättern; NCO-Gehalte am Beginn der Versuche. SDB: Sicherheitsdatenblatt

Produkt-Nr.	Mischungsverhältnis Komponente A/B*	SDB-Angaben zu Isocyanaten im Härter in Gewichts-%	CAS-Nr. lt. SDB	Gemessene Startkonzentrationen in Gewichts-%	
				Gesamt-NCO (Titration)	Monomeres Isocyanat (HPLC) als -NCO berechnet
1	./.	10 bis 25	9016-87-9	0,93	0,6
2	./.	0,5 bis 0,99	26447-40-5	keine Titration möglich**	0,2
3	./.	keine Angabe		5,8	4,1
4	./.	keine Angabe		0,58	0,1
5	9 : 1	50 bis 100		2,95	1,7
6	9 : 1	70 bis 80 15 bis 20	26447-40-5 9016-87-9	3,56	3,0
7	8 : 1	keine Angabe		3,59	3,0
8	6,5 : 1	keine Angabe		3,71	2,1

* Komponente B enthält Isocyanate (Härter)

** Das im Kleber enthaltene CaO zeigt Pufferwirkung.

Tabelle 3. Abnahme der NCO-Konzentration bei Kleber 3.

Zeit in min	NCO-Konzentration in mg/g
0	58,2
20	59,4
40	58,5
60	54,9
90	54,8
120	51,4
150	44,0
180	39,2
240	37,9
300	32,1
360	22,3
420	26,8
480	22,7
600	20,6
900	4,5
1440	3,5

Tabelle 4. Umrechnungsfaktoren zwischen NCO-Gehalt und Isocyanat.

Isocyanat	Molmasse in g/mol	NCO-Gehalt in %	Umrechnungsfaktor F (NCO · F = Isocyanat)
MDI	250	33,60	2,98
TDI	174	48,27	2,07
-NCO	42		

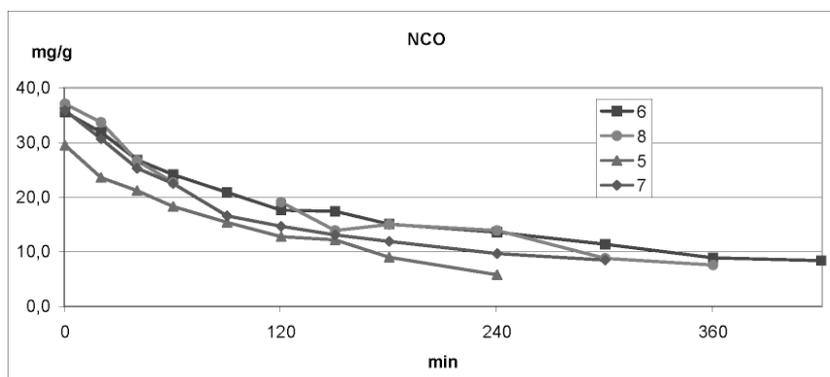


Bild 3. NCO-Konzentration, Ergebnisse für Zweikomponentenkleber (2K-Kleber).

29,5 mg/g knapp 20 % unter den drei anderen Klebern und weist daher bereits nach 4 h die niedrigen NCO-Werte auf, die die drei anderen 2K-Kleber erst nach 6 h erreichen.

4.3 Fazit

Der Vergleich zwischen den 1K- und den 2K-Systemen zeigt, dass die Startkonzentrationen bei den Einkomponentensystemen – abgesehen von Kleber 3, der eine Sonderstellung einnimmt – mit 0,6 bis 1 % freier Isocyanatgruppen deutlich niedriger liegen als bei 2K-Systemen. Diese Systeme beginnen mit etwa 3 bis 3,6 % freien NCO-Gruppen. Schon nach etwa 2 h erreichen die 1K-Kleber niedrige NCO-Konzentrationen von 0,2 bis 0,3 %. Bei 2K-Klebern konnten nach 2 h noch NCO-Konzentrationen zwischen 1,3 und 1,9 % nachgewiesen werden. Konzentrationen um 0,8 % erreichen diese Kleber erst nach 6 bis 7 h. Lediglich Kleber 5 erreicht bereits nach 4 h eine NCO-Konzentration von 0,6 %.

Der 1K-Kleber 3 fällt aus diesem generellen Muster nicht nur wegen seiner Startkonzentration von etwa 6 % heraus, sondern reagiert am Ende auch langsamer ab und erreicht erst

nach 24 h eine NCO-Konzentration von etwa 0,3 %. Kleber 2 konnte wegen der Probleme bei der Titration nicht beurteilt werden.

5 Ergebnisübersicht für monomere Isocyanate

5.1 1K-Kleber

Wie Tabelle 2 zu entnehmen ist, zeichnen sich die 1K-Kleber bis auf Kleber 3 auch durch einen geringen Monomergehalt aus. Die dort ausgewiesenen Monomergehalte (als -NCO berechnet) ergaben sich durch Addition der mittels HPLC bestimmten Gehalte der einzelnen Isomeren nach Umrechnung mit dem entsprechenden stöchiometrischen Faktor (siehe Tabelle 4).

Die Isomerenzusammensetzung ist das wesentliche Unterscheidungsmerkmal der Kleber. Während Kleber 1 ausschließlich 4,4'-MDI, Kleber 2 und 3 ein Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI enthalten, wurde in Kleber 4 mit 2,6-TDI ein weiteres Isocyanat nachgewiesen (Bild 4). Kleber 4 enthält dagegen nur Spuren von 2,4' MDI. Der große Peak zwischen

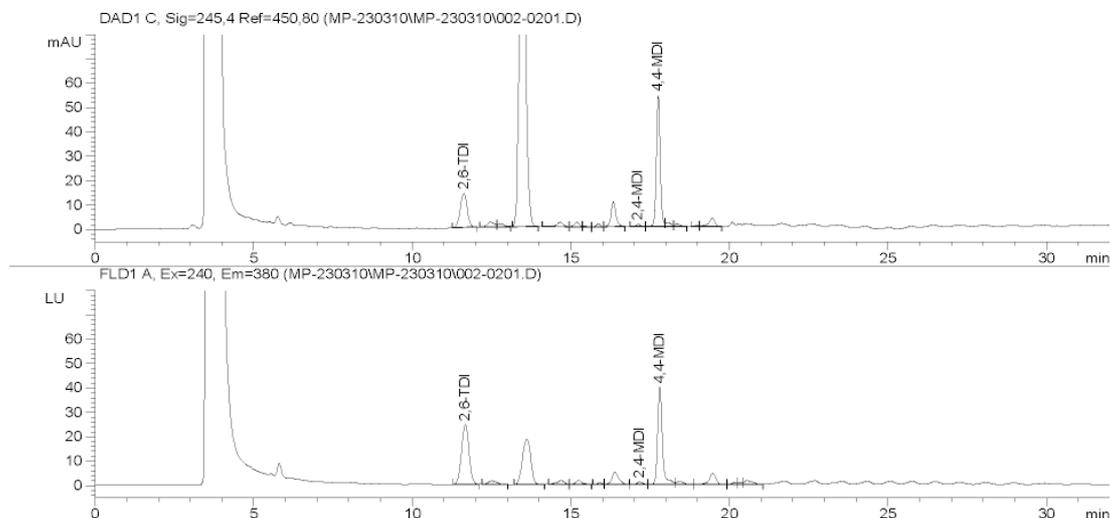


Bild 4. Chromatogramme des 1K-Klebers 4, oben: UV-Detektor (Diodenarraydetektor), unten: Fluoreszenzdetektor.

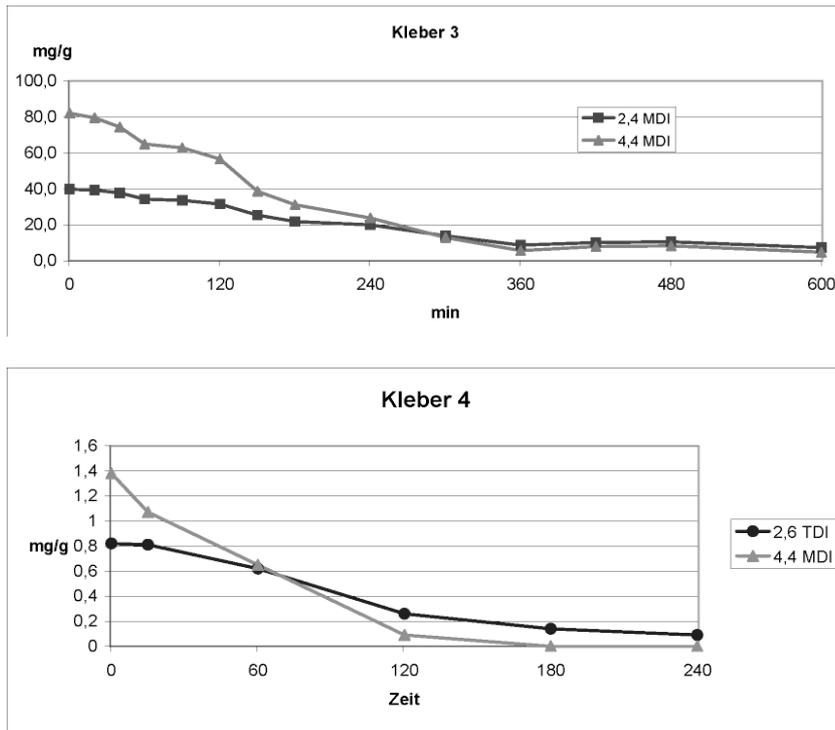


Bild 5. Abreaktion der Monomere in Kleber 3 und Kleber 4 (zeitlicher Verlauf).

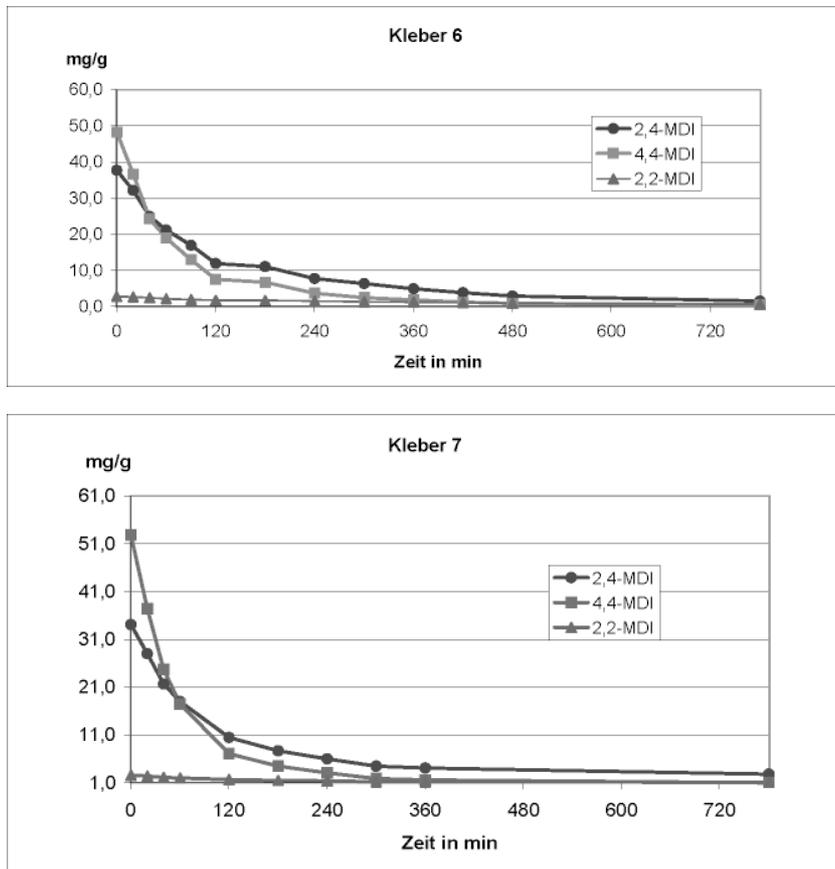


Bild 6. Abreaktion der Monomere in Kleber 6 und Kleber 7 (zeitlicher Verlauf).

2,6-TDI und 4,4'-MDI konnte nicht identifiziert werden. Die MDI-Isomeren oder das TDI werden vermutlich zur Regulation der Topfzeiten eingesetzt, da sie über unterschiedliche Reaktionszeiten verfügen. Beispielhaft sind in Bild 5 die Abreaktionskurven der Kleber 3 und 4 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass das 4,4'-MDI am schnellsten abreagiert. Kleber 3 erreicht erst nach 6 h ein relativ niedriges Konzentrationsniveau von 8,7 mg/g für 2,4'-MDI und 5,7 mg/g für 4,4'-MDI. Kleber 3 hat von allen untersuchten Klebern den höchsten Monomergehalt. Es scheint sich um keinen typischen 1K-Kleber zu handeln. Die drei anderen 1K-Kleber starten mit einer sehr niedrigen Monomerkonzentration (Tabelle 2) und die Monomere sind bereits nach 2 h weitestgehend abreagiert.

5.2 2K-Kleber

Alle 2K-Produkte weisen nach dem Anmischen im Vergleich zu den 1K-Klebern (mit Ausnahme von Kleber 3) höhere Monomergehalte auf. Wie die 1K-Systeme unterscheiden sich auch die 2K-Produkte im Wesentlichen durch ihre Isomerenzusammensetzung. Die Kleber 6 und 7 sind nahezu identisch und verhalten sich ähnlich (Bild 6). Es handelt sich um Isomerengemische von 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-MDI. Hauptkomponenten sind das schnell abreagierende 4,4'-MDI (55 bis 60 %) und 2,4'-MDI (ca. 40 %). Das 2,2'-MDI liegt nur bei knapp 3 %. Nach rund 6 h werden mit 0,2 bis 0,3 % MDI Monomerkonzentrationen erreicht, die in der Größenordnung der Startkonzentrationen der 1K-Kleber liegen. Diesen Konzentrationsbereich erreichen Kleber 8 nach etwa 2 h und Kleber 5 bereits nach 1,5 bis 2 h. Beide Kleber sind Isomerengemische aus 2,4'- und 4,4'-MDI im Verhältnis 1 : 3. Nahezu vollständig abreagiert sind die untersuchten 2K-Kleber erst nach 15 (Kleber 5) bis 18 (Kleber 6) h.

6 Zusammenfassung

In den untersuchten 1K-Parkettklebern konnten MDI-Monomergehalte zwischen 0,1 und 1,8 % und Gesamt-NCO-Werte in gleicher Größenordnung nachgewiesen werden. Bei den 2K-Systemen liegen sowohl die Monomergehalte als auch Gesamt-NCO deutlich höher (Tabelle 5). Heraus fällt der Einkomponenten-Kleber 3, der von allen geprüften Parkettklebern die höchsten Anfangsgehalte aufweist. Vermutlich basiert dieser 1K-Kleber auf derselben Harz- und Härterkomponente wie der 2K-Parkettklebstoff desselben Herstellers, jedoch in einem anderen Mischungsverhältnis. Arbeitstechnisch haben die 2K-

Kleber den Vorteil, dass sie – da ungemischt – länger haltbar sind. Auf der anderen Seite besteht beim Mischungsschritt ein höheres Risiko für Hautkontakt mit der isocyanathaltigen Härterkomponente. Ferner können versehentlich oder bewusst die Mischungsverhältnisse der beiden Komponenten verändert werden. Dies würde nicht nur das Verhalten des Parkettklebstoffs bei der Aushärtung beeinflussen, sondern ggf. auch zu höheren Isocyanatkonzentrationen führen.

Vom Standpunkt des Arbeitsschutzes ist daher den 1K-Parkettklebern der Vorzug zu geben, da diese gegenüber den 2K-Systemen die niedrigeren Gehalte freier NCO-Gruppen aufweisen und schnell abreagieren. Ferner entfällt die potenzielle Gefahrenquelle des Anmischens.

Tabelle 5. Gehalte an monomerem MDI in den Klebern (Konzentrationen in mg/g).

Kleber	4,4'-MDI	2,4'-MDI	2,2'-MDI	MDI
1	18,5			18,5
2	1,0	4,8		5,8
3	82,1	39,8		121,9
4	1,4			1,4
5	36,3	12,8		49,1
6	48,3	37,7	2,8	88,8
7	52,8	34,1	2,6	89,5
8	47,9	15,7		63,6

Literatur

- [1] *Pauluhn, J.; Thiel, A.; Emura, M.; Mohr, U.*: Respiratory sensitization to diphenyl-methane-4,4'-diisocyanate (MDI) in guinea pigs: Impact of particle size on induction and elicitation of response. *Toxicol. Sci.* 56 (2000) Nr. 1, S. 105-113.
- [2] MAK- und BAT-Werte-Liste 2011. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Mitteilung 47. Weinheim: Wiley-VCH 2011.
- [3] *Hartwig, A.* (Hrsg.): Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten und Einstufungen. 45. Lfg. 2008. Weinheim: Wiley-VCH 2008, Losebl.-Ausg.
- [4] *Rühl, R.*: Gefährdung durch Hautkontakt mit Isocyanaten und Methanol bei Bodenlegerarbeiten? 2. Sankt Augustiner Expertentreff Gefahrstoffe. Bad Neuenahr, 5./6. Juli 2011, Vortrag. www.dguv.de/ifa, Webcode d112753
- [5] Isocyanate (Kennzahl 7670). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 43. Lfg. XI/09. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmid 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappedigital.de/7670