

Freon-Geschichte

Siebzig Jahre Sicherheit - Fluorkohlenstoff-Kältemittel die Geschichte einer Ära: 1929 bis 1999

Veröffentlicht 1999 von DuPont im ASHRAE-Journal

Aus Anlass des zu Ende gehenden Jahrtausends feiert die kältetechnische Industrie in den USA das 20. Jahrhundert als das „Jahrhundert der Klimatechnik“. In Washington DC findet eine Sonderausstellung statt, und im *ASHRAE Journal* mit seinem großen Leserkreis erscheint eine Reihe historischer Artikel.

1999 hat jedoch für die Branche noch eine ganz besondere Bedeutung: In dieses Jahr fällt der siebzigste Geburtstag der Erfindung der Fluorkohlenstoffe. Diese Erfindung revolutionierte alle Bereiche der Kältetechnik und stellte einen historischen Wendepunkt in der Entwicklung einer professionellen, strukturierten und qualifizierten Industrie dar. Sie brachte Technologien und Techniken hervor, die sich rasch bis in die entlegensten Regionen der Welt ausbreiteten. Vor allem aber war sie die Grundlage für eine prosperierende Kälteindustrie, die konsequent auf Sicherheit setzte und die praktikable kältetechnische Lösungen für alle Bereiche der Lebensmittelindustrie, für Krankenhäuser, die Bauindustrie und den Privatbereich anbieten konnte.

Inhaltsverzeichnis

Teil 1 - Vorgeschichte	2
Teil 2 – die Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffen.....	4
Teil 3 – der wachsende Markt für Fluorkohlenwasserstoffe	6
Teil 4 - der Concorde-Faktor	8
Teil 5 - Sicherheit neu definiert.....	11
Schlussfolgerung	13

Teil 1 - Vorgeschichte

In der Zeit von 1899 bis 1929 erfuhr insbesondere in den USA die mechanische Kälteerzeugung einen stetigen Aufschwung und verdrängte zunehmend die sogenannte „cottage industry“. Diese Kleinindustrie, welche Verbraucher mit Eis versorgte und auf die große Teile des Landes angewiesen waren, lebte von dem natürlich vorkommenden Eis der Seen und Teiche in den nördlichen Bundesstaaten. Der Eisversand aus den Nordstaaten und Kanada spielte schon bei der wirtschaftlichen Entwicklung der Union eine wichtige Rolle. In den wärmeren, klimatisch weniger angenehmen Bundesstaaten waren Krankheiten wie Malaria und Gelbfieber noch weit verbreitet. Der Transport von Eis war jedoch teuer, wetterabhängig und unzuverlässig. Hinzu kam, dass außerhalb der großen Ballungszentren praktisch gar kein Eis erhältlich war. So erkannte man schon früh die dringende Notwendigkeit von Technologien, die die Eisherzeugung unter allen Wetterbedingungen das ganze Jahr über ermöglichten.

Kein Wunder, dass der erste Anstoß zu einer solchen Entwicklung aus einer Region kam, die fast ständig unter hohen Temperaturen zu leiden hatte. Noch Mitte des letzten Jahrhunderts hatte Florida nicht einmal 50.000 Einwohner. 1841 ersann John Gorrie, ein in Florida ansässiger Arzt schottischer Abstammung, ein Klimatisierungssystem für eine Krankenstation, um das Leiden von Fieberpatienten zu lindern; hierbei wurde Luft über eisgefüllte Eimer geblasen. Bald darauf ließ er eine Apparatur zur Eisherzeugung patentieren, die den Vorläufer moderner Kältemaschinen darstellte. Er erkannte die Notwendigkeit der Weiterentwicklung von Techniken zur Kälteerzeugung und war der Meinung, dass „hohe Temperaturen und hohe Luftfeuchtigkeit einen großen Teil der Menschheit daran hindern, die ihr gegebenen natürlichen Vorteile weiterzugeben.“ Seine Maschine stand in der ersten klimatisierten Krankenstation in Apalachicola, Florida. Dort kann man heute ein Modell seiner Maschine besichtigen.

Fortschritte gab es auch in Europa, wo Karl von Linde 1873 die erste kommerzielle Kältemaschine auf Ammoniakbasis patentieren ließ. Seine Maschine wurde in Brauereien und Kühlhäusern eingesetzt und erlaubte das ganze Jahr über die Eisherstellung in großen Mengen. Die britische Niederlassung von Linde war auch an der Konstruktion der ersten dokumentierte Klimaanlage für ein Wohngebäude beteiligt, die 1873 im Palast eines indischen Radscha installiert wurde.

In den frühen 20er Jahren unseres Jahrhunderts begann die Nachfrage nach Kälteanlagen mit mechanischer Verdichtung für Krankenhäuser, Theater, öffentliche Gebäude und Eisenbahnwagen immer größer zu werden. Die Weiterentwicklung mechanischer Kältesysteme hatte Anfang der 20er Jahre auch den ersten Haushaltskühlschrank hervorgebracht. Zu dieser Zeit war eine Vielzahl verschiedener Kältemittel in Gebrauch, darunter Ammoniak, Schwefeldioxid, Methylchlorid, Ethylchlorid, Isobutan, Ethylen, Methylenchlorid und Kohlendioxid. Von Anfang an stand jedoch fest, dass die wahren Herausforderungen beim Auf- und Ausbau der Industrie mit dem Kältemittel und – noch wichtiger – mit der Dichtheit der Anlagen zusammenhingen. Je mehr sich die mechanische Kälteerzeugung allgemein verbreitete, desto mehr wurden das Entweichen von Kältemittel

und die damit verbundenen Risiken zum Problem. Besonders akut war dieses Thema bei Haushaltskühlschränken.

„Im Hinblick auf Brennbarkeit und Toxizität war Kohlendioxid ein nahezu ideales Kältemittel“, erinnert sich Bob Ramsey, in den 70er Jahren Leiter der Freon-Laboratorien von DuPont, der heute in der Nähe von Wilmington, Delaware, im Ruhestand lebt. „Durch die hohen Betriebsdrücke wurden die Anlagen jedoch ungemein sperrig und aufgrund von Instandhaltungsproblemen auch recht unzuverlässig.“ Doch trotz dieser Schwachpunkte durfte in jener Zeit auf den Marineschiffen der U. S. Navy nur CO₂ eingesetzt werden.

Die Firma Frigidaire – damals eine Tochtergesellschaft von General Motors – war in den 20er Jahren ein führender Hersteller von Haushaltskühlschränken. Der 1926 erschienene *M-9* war seinerzeit der modernste Kühlschrank. Mit seinem Stahlgehäuse, luftgekühltem Verdichter und Direktkühlschlangen wog er leer 170 kg und kostete 468 Dollar.

Damals war DuPont ein Hauptaktionär von General Motors und Pierre S. du Pont GM-Präsident (1920 – 1923).

Die engen Geschäftsbeziehungen zwischen beiden Gesellschaften sollten sich später als entscheidend für die schnelle Entwicklung der Kälte- und Klimaindustrie in den folgenden Jahrzehnten herausstellen.

1929 hatte Frigidaire bereits 1 Million Kühlschränke verkauft. Der Bedarf an Neugeräten auf dem US-Markt lag mittlerweile bei 200.000 Geräten im Jahr. Diese Entwicklung hatte nur einen Haken: die Zahl der Unfälle stieg ebenfalls. Alfred B. Sloan schreibt in seinem Buch *My Years with General Motors*: „Unser größtes Problem im Forschungsbereich bei Frigidaire – und schließlich die größte Leistung des Unternehmens – betraf das Kältemittel selbst. Tatsache war, dass die von Frigidaire und allen führenden Mitbewerbern in den 20er Jahren verwendeten Kältemittel gewisse Gesundheitsrisiken bargen: Die von ihnen abgegebenen Dämpfe waren giftig und führten bei einigen Menschen, die sie eingeatmet hatten, tatsächlich zum Tod. Wegen dieser Gefährdung wurden die ersten Kühlschränke manchmal hinter dem Haus aufgestellt statt in der Küche; in Krankenhäusern konnten sie überhaupt nicht eingesetzt werden. Wir hielten das in unseren Kühlschränken zuerst eingesetzte Schwefeldioxid für das ungefährlichste der bekannten Kältemittel – und zwar vor allem deswegen, weil sein markanter, unangenehmer Geruch jeden warnte, der es einatmete. Dennoch war klar, dass eines Tages etwas Besseres gefunden werden musste.“

Kältemittelaustritt durch Undichtigkeit war tatsächlich das entscheidende Problem. Neben einer zunehmenden Zahl von Beschwerden von Verbraucherseite kam es in Krankenhäusern und Theatern zu einer Reihe tödlicher Unfälle, die alle mit austretendem Kältemittel zusammenhingen. 1928 erteilte ‚Boss‘ Kettering, Vice President und Forschungsdirektor von General Motors, einen seiner Wissenschaftler, Tom Midgely, den Auftrag, ein neues Kältemittel zu finden, das ganz bestimmte Kriterien erfüllen sollte: Es musste einen *geeigneten Siedepunkt haben, ungiftig und unbrennbar sein sowie einen charakteristischen, aber nicht unangenehmen Geruch aufweisen.*

Am Ende des Jahres hatte Midgely herausgefunden, dass Dichlorfluormethan, kurz „Freon“ 12, alle vier genannten Voraussetzungen erfüllt.

Teil 2 – die Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffen

Fluorhaltige Mineralien waren bereits im 16. Jahrhundert bekannt und in Gebrauch. Flusssäure war schon 1771 von Scheele beschrieben worden. Aber es musste ein weiteres Jahrhundert vergehen, bis Moisson in Frankreich 1866 elementares Fluor gewinnen konnte. Andere Forscher des 19. Jahrhunderts auf diesem Gebiet waren Ruff in Deutschland und Swarts in Belgien. Und dieser hat auch um 1890 herum zum ersten Mal durch eine Reaktion von Tetrachlorkohlenwasserstoff mit Antimontrifluorid Chlorfluormethan synthetisiert.

Ein anderer belgischer Chemiker, der 27-jährige Albert Henne, schloss sich Thomas Midgely und Robert McNary an, die in Dayton Verfahren zur Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffen entwickelten. In der zweiten Hälfte des Jahres 1929 wurde eine Pilotanlage fertiggestellt. General Motors, mit denen DuPont damals, wie bereits erwähnt, enge Beziehungen unterhielt, legte einen Vorschlag für ein Joint Venture zur Herstellung und Vermarktung der Produkte vor. Unter der Leitung von Fritz Downing begannen die vorbereitenden Arbeiten in den Jackson Laboratorien von DuPont in der Nähe von Wilmington. Innerhalb von Monaten wurde ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren zur Herstellung von R-11 und R-12 - nunmehr unter dem Markennamen „FREON“ - entwickelt, das mit Flusssäure zur Fluorierung arbeitete. Die Produktion begann in der Produktionsstätte Chambers Works von DuPont in New Jersey. Eine neue Firma „Kinetiks Chemicals Inc.“ wurde am 1. August 1930 gegründet. 51 Prozent der Anteile lagen bei DuPont, 49 Prozent bei General Motors.

Die Nachfrage nach den neuen Produkten war so hoch, dass im Oktober 1931 in den Chambers Works eine zweite Anlage zugleich mit einer eigenen Flusssäureproduktion installiert wurde. Kaum je zuvor, wenn überhaupt, wird es eine derartig schnelle kommerzielle Produkteinführung gegeben haben (siehe Tabelle)! Ende 1932 begann die Herstellung von FREON 113 und 114 für Klimaanlage mit Turboverdichtern.

Weltweite FCKW-Produktion in Tonnen (Quelle: AFEAS)

Die bemerkenswerten Eigenschaften der neuen Fluorkohlenwasserstoff-Produktfamilie eroberten die Welt der Wissenschaften im Sturm. Im April 1930 gab Midgely vor der American Chemical Society eine dramatische Vorstellung einiger dieser Eigenschaften: Er inhalierte den Kältemitteldampf und löschte beim langsamen Ausatmen damit eine brennende Kerze. Die Verkäufer demonstrierten gern die hohe Dichte der Dämpfe, indem sie sie aus einem

Jahr	R-12
1931	544
1932	136
1933	318
1934	600
1935	998
1936	1724
1937	3084

Becherglas in ein anderes umfüllten. *“Ein anderer beliebter Blickfang war in jenen Tagen, den Dampf über eine Treppe herabfließen zu lassen, auf deren Stufen brennende Kerzen standen,”* erinnert sich Ralf Downing, pensionierter DuPontler und Autor mehrerer Bücher und Abhandlungen über Fluorkohlenwasserstoff-Kältemittel. *“Nach und nach löschte der herabströmende Dampf eine Kerze nach der anderen.”*

Wegen der dem Produkt eigenen Sicherheit erklärte sich Kinematic Chemicals vom Beginn an bereit, das neue Kältemittel auch an Wettbewerber zu liefern. Daher war R-12 Mitte der 30er Jahre in nahezu allen neuen elektrischen Kühlschränken der Firmen Frigidaire, Kelvinator, General Electric, Westinghouse und Norge im Einsatz.

1935 erweiterten die fluorierten Abkömmlinge des Chloroforms die Reihe der Verbindungen. Im Jahre darauf konnte ein Vertreter dieser neuen Stoffe, das FREON 22, in den Verkauf gehen. Allerdings blieb die Produktion bescheiden, bis im Jahre 1938 ein DuPont Chemiker, Roy Plunkett, zufällig das TEFLON TFE entdeckte. Das R-22 wird seit dieser Zeit als Rohstoff für die Teflon (PTFE)-Produktion verwendet.

Der Kriegsausbruch beschleunigte die Forschung in neuen, nicht auf die Kältetechnik bezogenen Anwendungsfeldern. Vorübergehend trat die Entwicklung und Produktion von Geräten für den zivilen Gebrauch zurück. Der Schwerpunkt wanderte von der privaten zur grosstechnischen Kälteanwendung und entsprach damit der kriegsbedingten Forderung nach Kühltransporten, nach großen Mengen eingefrorener Lebensmittel und nach einem breiten Feld medizinischer Anwendungen, z.B. tiefgekühltem Blutplasma. Es herrschte großer Bedarf an transportablen Kälteaggregaten für Feldhospitäler, Verpflegungslager und Kantinen. Viele neue Produkte wurden damals entwickelt, wie Fleisch, Fertiggerichte und Brot in Tiefkühlpackungen.

Zur gleichen Zeit nutzte man die Fluorkohlenwasserstoffe zur Erfüllung zahlreicher Forderungen aus allen Bereichen der Kriegsmaterialproduktion - von der Munitions- bis zur Flugzeugherstellung. Vieles davon blieb bis Kriegsende streng geheim. Die US-Regierung erachtete die Produkte als so wichtig, dass sie ihre eigene Fluorkohlenstofffabrik errichtete und die Betriebsführung Kinetic Chemicals übertrug.

Eine bekannte Anwendung während des Krieges, die vollkommen außerhalb der Kältetechnik lag, sollte nach dem Kriege große Bedeutung erlangen: Wissenschaftler des US-Landwirtschafts-Departments hatten eine transportable Sprühvorrichtung für Insektizide entwickelt, in der FREON 12 als Treibgas diente. Damit wurden die Insekten bekämpft, die auf den pazifischen Kriegsschauplätzen viele Erkrankungen der Truppen verursachten. Diese mit dem Spottnamen “Wanzenbombe” belegten Geräte waren der Vorläufer der Aerosolpackungen der Nachkriegszeit. Sie lösten den Erfolg einer Industrie aus, die in den sechziger Jahren mehr als die Hälfte der hergestellten Fluorkohlenwasserstoffe verbrauchen sollte. Während des Krieges jedoch diente gelegentlich sogar die “Wanzenbombe” zur Demonstration der Kühlwirkung des Treibgases - an Bierdosen in der Kantine!

Nach dem Kriege wurden die Aktivitäten der Kinetic Chemicals von der DuPont FREON-Abteilung übernommen. Bald danach, noch in den 40er Jahren, wurde erstmals eine

Fluorkohlenwasserstoffproduktion außerhalb der USA installiert, als die ICI (Imperial Chemical Industries) die Lizenz für eine europäische Produktion erhielt. Nach dem Ablauf der Patente traten jedoch auch andere Hersteller in den USA und Europa auf den Plan. Allied Chemicals begann bereits in den späten Vierzigern mit der Produktion. Pennsalt folgte 1957 und Union Carbide 1958. Diese und die später hinzukommenden Hersteller übernahmen von DuPont alle das inzwischen universell gültige Kennzeichnungssystem für die Fluorkohlenwasserstoffverbindungen. Dabei handelt es sich grundsätzlich um einen Zifferncode, der die in einem Molekül vorhandenen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Fluoratome angibt. Die erste Stelle von rechts zeigt die Anzahl der Fluoratome in der jeweiligen Verbindung.

Die zweite Stelle von rechts gibt die Anzahl der Wasserstoffatome plus 1 an. Die dritte Stelle von rechts beziffert die Anzahl Kohlenstoffatome minus 1. Wenn diese Stelle gleich null wird (also bei Methanabkömmlingen) entfällt sie. Diese Codierung wurde 1957 offiziell von ASHRAE übernommen.

In den USA stellten die fünfziger Jahre eine Zeit der Konsolidierung dar. Die Märkte für Fluorkohlenwasserstoffprodukte wurden größer, neue Anwendungen wurden definiert. Mit dem Ende der 50-er Jahre stieg überall, insbesondere in Europa, die Nachfrage nach FCKW stark an.

Teil 3 – der wachsende Markt für Fluorkohlenwasserstoffe

In den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts wuchs der europäische Fluorkohlenwasserstoff-Markt schnell. Der wesentliche Bedarf kam verständlicherweise aus dem Sektor der Kältetechnik. Der Aufschwung der Nachkriegsjahre beflügelte die Nachfrage nach Haushaltskühlschränken. Das schnelle Wachstum der industriellen Lebensmittelverarbeitung und der sich ausbreitende internationale Handel mit Nahrungsmitteln bewirkten steigenden Bedarf an Kühltransporten. Und eine aufstrebende Freizeitindustrie, wie auch die sich entwickelnde Elektronikindustrie führten zu einem erhöhten Interesse an klimatisierten Räumen.

Klimatechnik auf Basis der Fluorkohlenwasserstoffe hatte sich bereits erfolgreich in den USA etabliert. Vor dem Ausbruch des zweiten Weltkriegs waren schon in tausenden Kinos, Theatern, Büros, Hotels und anderen öffentlichen Gebäuden im ganzen Lande Klimaanlageanlagen installiert. Carrier hatte 1922 in Amerika den ersten Turboverdichter für die Klimatechnik entwickelt. Mit Dichlorethylen, meist Dilene genannt, als Kältemittel wurden diese Anlagen zunächst vorwiegend in Industriebetrieben, z.B. in Textilfabriken, eingesetzt, die Probleme mit zu hoher Luftfeuchtigkeit hatten. Ende der zwanziger Jahre kam dann die Klimatisierung von Kaufhäusern und Theatern auf.

Die Entwicklung sicherer, unbrennbarer Fluorkohlenwasserstoffe beschleunigte diesen Trend. Die neuen Kältemittel öffneten auch den Markt der Klimatisierung privater Wohnräume. Der Durchbruch gelang in den Vereinigten Staaten unmittelbar nach dem Kriegsende. Von 1946

bis 1949 wurden in amerikanischen Wohnungen um die 60.000 Klimageräte installiert. Verglichen mit dem riesigen Potential verlief die Entwicklung dennoch relativ langsam. Allerdings gab es so gut wie keine Informationen über diesen Markt. Eine größere Studie über private Klimaanlage, von Du Pont im Jahre 1955 durchgeführt, zeigte viele Missverständnisse bei den Verbrauchern auf. Die Mehrzahl der Befragten sah in der Klimatisierung ausschließlich die Kühlung. Ihre wichtigen Beiträge zur Verbesserung der Luftqualität, die Wirkung auf Staub, Pollenflug und Luftfeuchtigkeit wurden fast völlig übersehen.

Inzwischen gewannen auch die Entwicklungen in Europa an Fahrt. In Großbritannien hatten die Imperial Smelting und die ICI bereits Lizenzen erworben oder sie bereiteten die FCKW-Produktion vor. Imperial Smelting nahm 1948 in Großbritannien die erste Anlage zur Herstellung wasserfreier Fluorwasserstoffsäure (Anhydrous Hydrofluoric Acid / AHF) in Avonmouth in Betrieb und startete in den folgenden Jahren die Produktion von R-11/ R-12. AKZO in den Niederlanden, Hoechst und Kali in Deutschland und Ugin Kuhlmann in Frankreich errichteten jeweils eigene Fluorkohlenwasserstofffabriken.

In den sechziger Jahren hatte Du Pont durch die Belieferung der US-Streitkräfte eine bedeutende Stellung in Europa eingenommen. Das Material wurde direkt aus den USA geliefert. Parallel dazu entstand ein schnell wachsendes Geschäft im nichtmilitärischen Marinebereich, hauptsächlich in Norddeutschland und Skandinavien. Die Produkte kamen weiterhin aus den USA. Das Geschäft mit der internationalen Schifffahrt führte zum Aufbau einer weltweiten Präsenz der Du Pont Produkte, die bis heute aufrecht erhalten geblieben ist.

Bereits Ende der 1950er wurde erkannt, dass Du Pont sich in Europa stärker engagieren musste, und der Aufbau des ersten europäischen FCKW-Standorts begann in Dordrecht / Holland. Nach der Inbetriebnahme 1963 produzierte das Werk zunächst R-11, R-12, R-113 und R-22. Das erste Verkaufsbüro in Europa eröffnete 1965 in Genf. An beiden Standorten wurden anfangs Labors für den Kundenservice betrieben.

In den frühen fünfziger Jahren begann die Klimatechnik auch in Europa Einzug zu halten. US-amerikanische Anlagenbauer kamen herüber, um den Markt zu erschließen. Manche amerikanischen Anlagen bekamen wegen der unterschiedlichen Netzfrequenz jedoch Probleme mit den Kompressoren - die Kühlleistung war unbefriedigend. Das daraufhin entwickelte R-500, ein Azeotrop, beseitigte das Problem. In jener Zeit brachte Du Pont weitere spezielle azeotrope Kältemittelformulierungen für Teilbereiche der Kältetechnik heraus: 1953 wurde R-502 als Ersatz für das R-22 in der gewerblichen Tiefkühlung für Lebensmittelkonservierung und -transport eingeführt. Andere Spezialprodukte für tiefe Temperaturen folgten: R-503, R-13 und R-13B1. Damit wurden ganz neue Technologien in Medizin und Wissenschaft möglich.

Anfang der sechziger Jahre hatten die Fluorkohlenwasserstoffe wegen ihrer Sicherheit alle anderen Kältemittel bis auf zwei verdrängt. Nur Wasser (in Kühltürmen) und Ammoniak verblieben im Markt. Die jetzt stark expandierenden Volkswirtschaften Europas führten zum Ausbau der FCKW-Produktionskapazitäten. Neben der Kälte- und Klimatechnik stellte die schnell wachsende Elektronikindustrie neue Anforderungen. Nicht entflammbare FCKW-

Lösemittel, die die empfindlichen elektronischen Bauteile nicht angreifen, kamen mehr und mehr in Gebrauch.

Der Trend zu den in Amerika schon weit verbreiteten Supermärkten griff auch auf Westeuropa über und schaffte neuen Bedarf an Kältetechnik. Zur gleichen Zeit entstanden völlig neue Anwendungen der Fluorkohlenwasserstoffe. In ihrer ständigen Suche nach verbesserter Kühlwirkung und besseren Leistungszahlen führten die Du Pont Entwicklungslabors z.B. das Direktgefrieren von Lebensmitteln im Kältemittelbad ein und entwickelten die entsprechende Anlagentechnik.

Auf einem ganz anderen Anwendungsfeld, der Textilreinigung, traten die FCKW ebenfalls in Aktion. Führende Anbieter wie Vic in den USA, Neil & Spencer in England und Böhler und Weber in Deutschland bauten eine neue Generation von Textilreinigungsmaschinen für R-113. Damit bot sich die Möglichkeit, Reinigungsbetriebe in Geschäftszentren einzurichten, die mit den gebräuchlichen Lösemitteln Perchlorethylen und Schwerbenzin nicht zugänglich waren. In einem wieder anderen Sektor hielten leistungsfähige, mit FCKW-Treibmitteln aufgeschäumte Isolierschäume verbreitet Einzug in das Bauwesen.

Die stärkste Verbrauchssteigerung fand jedoch bei einer Anwendung mit relativ geringem technischen Anspruch statt, bei den Spraydosen, den sogenannten Aerosolen. Die ersten Spraydosen waren 1947 in den USA auf den Markt gekommen, und schon die Produktionsmenge in jenem ersten Jahr wurde auf 4,3 Millionen Stück geschätzt. Es handelte sich fast ausschließlich um Insektizide. Sie glichen den schweren, mit R-12 befüllten "bug bombs" (Insektenkiller) des US-Militärs, waren teuer in der Herstellung und unhandlich im Gebrauch. Die Verpackungsmittelindustrie entwickelte jedoch einen leichteren Behälter, der ein Niederdrucktreibmittel als Gemisch von R-11 und R-12 enthielt. Dadurch wurde die Spraydose für den Durchschnittshaushalt erschwinglich. Beinahe über Nacht wurde so eine neue Industrie geboren. In den siebziger Jahren ging fast die Hälfte der produzierten Fluorkohlenwasserstoffe in diese Anwendung.

Ende der 1960er lagen die europäischen Preise für R-12 im großen Container bei DM 8,50 pro Kilogramm. Bei dem allseitig wachsenden Bedarf an FCKW wurden waghalsige Investitionsentscheidungen zum Tagesgeschäft - Produktionskapazität wurde in Schwindel erregendem Tempo erweitert oder neu geschaffen. Die Folge waren allmählich sinkende Preise für Massenprodukte wie R-12 in den siebziger und achtziger Jahren. Du Pont nahm Anfang der siebziger auf Grund der vielen Spezialprodukte im Lieferprogramm in Europa wie schon zuvor in den USA eine führende Stellung im Markt ein.

Teil 4 - der Concorde-Faktor

Die Euphorie der (FCKW-) Märkte verbarg im Hintergrund verlaufende Parallelbewegungen, die diese Entwicklung grob unterbrechen und die weltweite Aufmerksamkeit in einer völlig unerwarteten Weise auf die Fluorkohlenstoffverbindungen lenken sollten. In den frühen siebziger Jahren stand die Concorde vor der Aufnahme des Flugbetriebs, und man sprach über

eine neue Generation von Überschallpassagierflugzeugen. Dadurch wurde eine lebhaft Diskussion über die möglicherweise schädlichen Wirkungen anthropogener (vom Menschen bewirkter) Emissionen auf die obere Atmosphäre ausgelöst. Die angesprochenen Abgase waren vor allem Stickoxide (NOX) - Gase, von denen bekannt war, daß sie mit dem stratosphärischen Ozon reagieren. Auch Oxide des Wasserstoffs (HOX) standen unter Verdacht, weil das Hydroxyl-Radikal (OH) ein Potenzial zur Zerstörung des Ozons besitzt. Ähnliche Debatten erhoben sich um die möglichen Effekte von Abgasen künftiger Space Shuttle Flüge.

Ungefähr zur gleichen Zeit beschäftigte sich Professor James Lovelock in England mit der Erforschung der Luftströmungen in der oberen Atmosphäre. Dazu verwendete er Fluorkohlenstoffverbindungen. Dank deren Stabilität konnte Lovelock die globalen Luftbewegungen verfolgen. Er entwickelte auch eine Methode, minimale Konzentrationen der Fluorkohlenstoffverbindungen in der Atmosphäre zu bestimmen.

Dr. Ray McCarthy, damals Leiter des "FREON" Laboratoriums von Du Pont, hatte Interesse an Lovelocks Arbeiten gewonnen. Als Ergebnis eines zufälligen Treffens mit diesem und mit Lester Machtha von der NOAA (National Oceanic and Space Administration) im Jahre 1971 stellte er eine Kalkulation aller Fluorkohlenstoffverbindungen zusammen, die seit den dreißiger Jahren produziert worden waren. Als Chemiker war er fasziniert von der Tatsache, dass bisher keine natürliche "Senke" für diese Gase bekannt war. Und Professor Lovelocks Beobachtungen ließen den Schluss zu, dass sich im Wesentlichen alle je hergestellten Fluorkohlenstoffverbindungen in der Atmosphäre akkumulieren würden. Auch andere Wissenschaftler begannen, ihre Aufmerksamkeit auf die möglichen Auswirkungen industrieller Abgase auf die stratosphärische Ozonschicht zu lenken. An der Universität von Kalifornien in Irvine hatten Professor Sherry Rowland und sein Assistent Mario Molina die Arbeiten von Lovelock und anderen verfolgt. Fluorkohlenstoffverbindungen enthalten wie hunderte anderer Chemieprodukte Chlor. Die meisten davon zerfallen relativ schnell und ihre Bestandteile kehren, ohne Schaden anzurichten, in den natürlichen Stoffkreislauf zurück. Fluorkohlenstoffverbindungen verhalten sich anders. Bestand nicht die Möglichkeit, dass sie zusammen mit dem in ihnen enthaltenen Chlor in die Stratosphäre gelangen konnten? Wenn das der Fall wäre, könnten sie eventuell durch die ultraviolette Strahlung der Sonne zerlegt werden. Dabei könnte Chlor freigesetzt werden, das dann mit dem stratosphärischen Ozon reagieren könnte. Sollte das passieren, so war das Gefühl der Forscher in Irvine, könnte es ernste Folgen für unseren Planeten haben, denn eine Reduzierung des Ozons würde steigende Intensitäten ultravioletter Strahlung zur Erdoberfläche durchlassen.

Diese Theorie wurde im Juni 1974 im Nature Magazine veröffentlicht. US-amerikanische Publikumsmedien wie die New York Times und das Wall Street Journal griffen das Thema im September auf - obwohl Dagens Nyheter in Stockholm schon erheblich früher darüber berichtet hatte. Eine spekulative Verbindung zum verstärkten Vorkommen von Hautkrebs vom Non-Melanoma-Typ, das nach Meinung von Kommentatoren aus der Schädigung der Ozonschicht resultieren könnte, hatte die Aufmerksamkeit der Journalisten erregt. "Die Veröffentlichung des Rowland-Molina-Papiers platzte wie eine Bombe in die Industrie"

erinnert sich Ralph Downing, Autor einer umfassenden Historie der organischen Fluor-Chemie, der 1982 aus den Du Pont "FREON"-Labors in den Ruhestand ging. "Zwischen 1960 und 1974 war die FCKW-Produktion von 150.000 auf 800.000 to angestiegen. Zahlreiche Industriezweige waren von diesen Stoffen abhängig geworden."

Ungeachtet der Tatsache, dass die Berichte noch auf Theorien beruhten, erzeugten - teilweise sensationell aufgemachte - Zeitungsmeldungen große Aufmerksamkeit in der amerikanischen Öffentlichkeit. Die Antwort der Industrie fiel, unter Hinweis auf die Größenordnung und die Komplexität der FCKW-Anwendungen - zurückhaltender und defensiv aus. Als einzige der Herstellerfirmen kündigte Du Pont in Zeitungsanzeigen an, "dass, wenn glaubhafte wissenschaftliche Daten zeigen sollten, dass irgendwelche Fluorchlorkohlenwasserstoffe nicht ohne Gefahr für die menschliche Gesundheit verwendet werden können, Du Pont die Herstellung dieser Stoffe einstellen wird."

Das internationale Interesse stieg in den folgenden Jahren weiterhin an, bis 1985 die "Wiener Konvention zum Schutz der Ozonschicht" vereinbart wurde. Dieser folgte 1987 die Unterzeichnung des Protokolls von Montreal, das zum Ausgangspunkt einer weltweiten Kooperation wurde.

Wenige Monate später, im März 1988, gab der NASA Ozone Trend Panel die Ergebnisse einer von der Chemischen Industrie mitfinanzierten Studie bekannt, die eine klare Verbindung zwischen dem Ozonabbau und den Fluorkohlenstoffverbindungen feststellte. Auch die Medien bedienten sich jetzt der Bezeichnung FCKW. Binnen weniger Tage - vor Äußerungen der US-amerikanischen Regierung oder der EG - schlug Du Pont eine internationale Verwendungsbeschränkung für Fluorchlorkohlenwasserstoffe vor und versprach, die Produktion von FCKW und Halonen zur Jahrhundertwende zu beenden.

Tatsächlich hatte die Firma bereits begonnen, an Ersatzprodukten für die FCKW zu arbeiten. Schon 1974, kurz nach Veröffentlichung des Nature Magazine-Artikels, hatte Du Pont ein Dringlichkeitsprogramm gestartet, um Austauschstoffe für die FCKW zu finden, wenn sie denn benötigt würden. "Wir hielten das für einen vernünftigen Schachzug, denn man konnte sich leicht das Chaos vorstellen, das in zahlreichen Industrien - und in der Gesellschaft - ausbrechen würde, wenn die Wissenschaft die Theorie von Rowland und Molina bestätigen sollte," erinnert sich Bob Ramsey, pensionierter Leiter des FREON Labors. "Dass wir von Anfang an in diesem Geschäft waren, gab uns natürlich einen Vorsprung. Tausende von Verbindungen waren in diesen Jahren erforscht und dann aus dem einen oder anderen Grund beiseite gelegt worden. Sie wurden nun erneut "durchgesiebt", um die neue Herausforderung der Gesellschaft zu bestehen: Zum ersten Mal wurden die Auswahlkriterien neben geringer Toxizität, Nichtentflammbarkeit und Korrosionswirkung um die Umweltverträglichkeit erweitert."

Die erste schwer betroffene Branche war die Aerosolindustrie. In etwa der Hälfte aller Spraydosen in den USA dienten FCKW als Treibmittel. Ende der siebziger Jahre gewann der öffentliche Druck auf die US-Regierung die Oberhand, in einer einzelstaatlichen Aktion diese Treibmittel zu verbieten. Du Pont argumentierte, dass eine einseitige Maßnahme der falsche Weg sei. Es handele sich um ein globales Problem, das globale Aktionen fordere. Ein

einseitiges Verbot der Aerosole in den USA und die daraus folgende temporäre Umkehr des weltweiten Wachstumstrends der FCKW-Produktion würde der internationalen Gemeinschaft ein falsches, beruhigendes Signal vorgeben. Als Konsequenz würde man geneigt sein, das Problem zu ignorieren und weiter "business as usual" betreiben.

Und wirklich waren die Folgen der einseitigen Entscheidung schlimmer als vorausgesehen. Nicht nur, dass der Verbrauch außerhalb der USA, vornehmlich in Europa, weiter anstieg. Er wurde im Jahre 1980 noch gefördert durch eine wissenschaftliche Veröffentlichung, das Problem des Ozonabbaus sei überbewertet. Damit erlosch das Interesse an den von Du Pont entwickelten Alternativen, z.B. dem R-134a, beinahe über Nacht. Die Forschungsergebnisse mussten in der Schublade verschwinden. Erst 1986 wurden sie wieder aktiviert.

Teil 5 - Sicherheit neu definiert

Bereits 1986 erkannte die Industrie, dass ein Notprogramm zum Auffinden von Ersatzprodukten für die FCKW erforderlich sein könnte. „Es gab wachsende Besorgnisse, vor allem aus dem Kältebereich, dass möglicherweise einschränkende Vorschriften über Verfügbarkeit und Verkauf der für die Industrie wichtigen FCKW erlassen werden könnten“ erinnert sich Edgar Buth, damals Sales Manager bei DuPont Deutschland. Diese Sorge vertiefte sich mit der Unterzeichnung des Protokolls von Montreal am 16. September 1987.

Dieses Protokoll setzte unter mehreren Gesichtspunkten neue Zeichen. Es war das erste jemals zum Schutz der Umwelt entworfene internationale Abkommen: Zum ersten Mal trat die internationale Gemeinschaft zusammen, um ein potentiell globales Problem zu behandeln, das sowohl die Industrienationen als auch die Entwicklungsländer betraf. Dabei wurde die Entscheidung, aktiv zu werden, bereits vor dem Vorliegen abschließender wissenschaftlicher Beweise für die Ozonschädigung getroffen. Sechzig Nationen nahmen an den Verhandlungen teil. Mehr als die Hälfte waren Entwicklungsländer, von denen 23 das endgültige Dokument unterzeichneten.

Im Protokoll wurde anerkannt, dass es wegen der langen Lebensdauer einiger der betroffenen Stoffe von ungefähr 100 Jahren sinnvoll sei, deren Anwendung einzuschränken.

Du Pont reaktivierte die mangels Interesse der Abnehmer im Jahre 1980 eingestellten Arbeiten an Austauschprodukten. Um die Entwicklung zu beschleunigen, entschied man sich, die Informationen aus den früheren Forschungsarbeiten anderen Fluorkohlenstoff-Produzenten zugänglich zu machen. Das Angebot umfasste acht bereits im eigenen Haus identifizierte Verbindungen als vorzugsweise geeignete Stoffe.

„Die an die neuen Verbindungen gestellten Anforderungen waren extrem hoch,“ erinnert sich Tony Vogelsberg, zur Zeit der Verhandlungen in Montreal DuPont's weltweit zuständiger Umwelt-Manager für Fluorchemikalien. „Sie sollten nicht nur so sicher und so effizient wie FCKW sein, sondern auch eine minimale Wirkung auf die Umwelt haben. Um ihre schnelle Akzeptanz zu sichern, sollten sie wenn möglich in den vorhandenen Anlagen eingesetzt

werden können.“ Das war eine gewaltige Herausforderung. Üblicherweise benötigt man 15 bis 20 Jahre, um neue chemische Verbindungen zu entwickeln, zu prüfen und in den Markt einzuführen. Besonders die Toxizitätsprüfungen erfordern viel Zeit und große finanzielle Mittel. Bei den neuen Fluorkohlenstoffverbindungen stellte die Bewertung der Wirkungen auf die Umwelt besondere Aufgaben. Sie erforderte die Entwicklung und Erarbeitung völlig neuer Testprozeduren. Um diese auf den Weg zu bringen, benötigte man erhebliche Mengen der neuen Stoffe, deren Produktion noch gar nicht angelaufen war. „Wir hatten R-134a als besonders geeignet herausgefunden, R-12 zu ersetzen,“ sagt Vogelsberg. „Daher entschied sich Du Pont für sofortige Aufnahme einer Pilotproduktion, um ausreichende Mengen an Testmaterial verfügbar zu machen. Mehrere hundert Tonnen wurden so hergestellt, bis 1991 die kommerzielle Produktion endlich anlaufen konnte.“

Es handelte sich um eine kritische Phase der ganzen Industrie. Den Produzenten stellte sich die Aufgabe, gewaltige Investitionen innerhalb sehr kurzer Zeit zu realisieren. Bei DuPont wurde zeitweise sogar davon gesprochen, ganz aus dem Geschäft auszusteigen. „Aus finanzieller Sicht hätte es das Ende eines 750 Millionen-Geschäfts bedeutet,“ sagt Vogelsberg. „Das mag nach einigen Maßstäben viel erscheinen, vom damaligen Gesamtumsatz des Unternehmens waren es weniger als drei Prozent.“

Vom allein kommerziellen Standpunkt hätte ein Rückzug geschäftlich Sinn gemacht. Ethische Bedenken wogen jedoch schwerer. Wie konnte ein Unternehmen, das für mehr als ein halbes Jahrhundert eine führende Rolle in der Entwicklung sicherer Anwendungen der Fluorkohlenstoffverbindungen inne hatte und mit dessen Technologie nicht nur seine Kunden, sondern die ganze Welt lebte, einen solchen Schritt tun? „Auf Geschäftsleitungsebene wurde beschlossen, ohne Rücksicht auf die Kosten weiter zu arbeiten.“

Für die toxikologische Prüfung der neuen Produkte und zur Beschleunigung ihrer eventuellen Markteinführung wurde im Dezember 1987 unter der Bezeichnung ‘Program for Alternative Fluorocarbon Toxicity (PAFT)’ eine Initiative der Chemischen Industrie gestartet. Mit einem Kostenbeitrag der beteiligten Unternehmen in Höhe von 21 Millionen Dollar ausgestattet, betrieb sie intensive Studien über R-134a, R-123, R-141b, R-124, R-125, R-225ca/cb und R-32. Damit unternahm zum ersten Male ein weltweiter Industrieverbund freiwillig in Zusammenarbeit mit staatlichen Stellen eine kooperative Aktion zur Prüfung der Sicherheits- und gesundheitlichen Eigenschaften neuer Produkte. Ziel war, innerhalb kürzester Zeit das Maximum an Informationen zu gewinnen.

Innerhalb weniger Monate wurde eine zweite industrielle Institution, die ‘Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study (AFEAS)’, gegründet, um potenzielle Einwirkungen der FCKW-Ersatzprodukte auf die Umwelt zu erforschen und Lücken der wissenschaftlichen Kenntnisse zu identifizieren. Daher kann man mit Recht behaupten, dass dank dieses massiven Forschungsaufwands die FCKW-Ersatzstoffe zu den besterforschten Verbindungen überhaupt gehören, die jemals von der chemischen Industrie hergestellt wurden. Ergebnis all dieser Aktivitäten war, dass in der bemerkenswert kurzen Zeitspanne von vier Jahren die kommerzielle Produktion von R-134a und anderen Alternativprodukten

zur Realität wurde. Bereits 1991 waren bei Du Pont zehn Produktionsstätten für FCKW-Austauschprodukte in Betrieb oder im Bau.

Schlussfolgerung

Die Erfindung und Entwicklung der Fluorkohlenstoff-Verbindungen vor nunmehr 70 Jahren stand im Zeichen einer weit verbreiteten Forderung, Sicherheit in die Kältetechnik einzubringen. Die von den (damals) neuen Produkten bereitgestellten Sicherheitseigenschaften wurden in Dutzenden anderer Industrien und Tausenden nützlicher Anwendungen genutzt. In jenen weit zurück liegenden Zeiten bedeutete 'Sicherheit' vor allem den Schutz der Menschen vor den erkannten Wirkungen der damals üblichen Chemikalien und Technologien. Am Übergang in das 21. Jahrhundert hat die Sicherheit der Menschen immer noch höchste Bedeutung. Aber jetzt wird die Sicherheit der Produkte neu definiert: Sie schließt nun auch die kurz- und langfristige Erhaltung der Umwelt ein.

Die Hersteller von Fluorkohlenstoff-Produkten zählen zu den ersten, die sich erfolgreich den neuen Anforderungen gestellt haben. Ihre Anstrengungen führten zum Erfolg - nicht nur wegen der bemerkenswerten Anpassungsfähigkeit der Chemie, sondern wegen des zunehmend offeneren Dialogs zwischen den Unternehmen und den übrigen Beteiligten - Behörden, Wissenschaftlern und Umweltschützern. Ihre Bemühungen führten aufgrund der allgemeinen und beständigen Festlegung auf die Wissenschaft zum Erfolg. Damit war es möglich, einer umweltbewussten Welt in Rekordzeit ein breites Angebot neuer Produkte vorzulegen, ohne die Sicherheit der Menschen aufs Spiel zu setzen. Für diese Leistung - für den großen Beitrag, den die AFEAS und PAFT-Programme zur Umsetzung des Protokolls von Montreal geleistet haben - wurden die Hersteller 1997 vom 'United Nations Environment Program (UNEP)' ausgezeichnet.

Die positiven Erfahrungen der Fluorkohlenstoff-Produzenten sollten ein hoffnungsvolles Zeichen für die Lösung vieler schwieriger, globaler Probleme der Welt von morgen setzen. Jüngste Entwicklungen stellen diese Hoffnung allerdings in Frage. Die Gesetzgebung zu neuen Technologien wird zunehmend von der öffentlichen Wahrnehmung statt von wissenschaftlichen Fakten gesteuert. Die Wahrnehmung wird ständig durch Anstrengungen von Interessengruppen angeheizt, die sich die Aufmerksamkeit der Öffentlichkeit, der Medien und der Politiker sichern wollen. In diesem Umfeld werden manche für die künftige Sicherheit und den künftigen Wohlstand wichtigen wissenschaftlichen Fortschritte auf unbestimmte Zeit verzögert oder zu Fall gebracht.

Daraus ergibt sich für die Industrie die dringende Notwendigkeit, ihre Sache der Öffentlichkeit so vorzulegen, damit die Menschen die Probleme verstehen. Sonst könnte sich die Gesellschaft im neuen Jahrtausend auf dem Weg zurück in eine ungewissere, unwissenschaftlichere - und erheblich unsichere - Zukunft wiederfinden.