

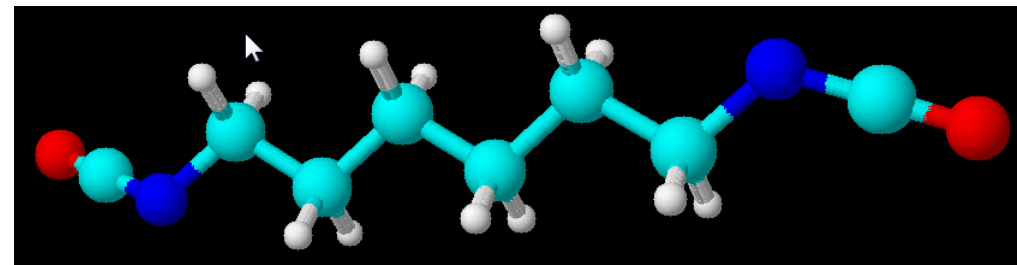
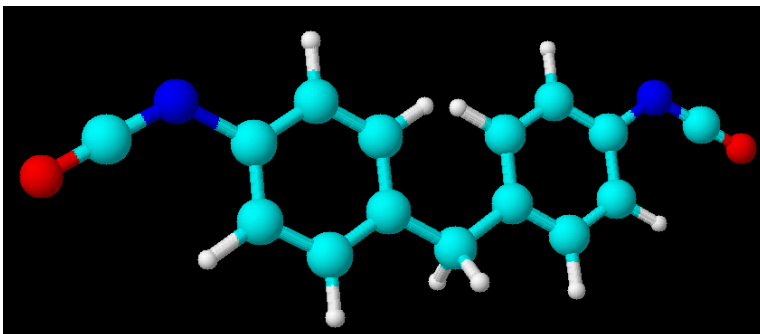
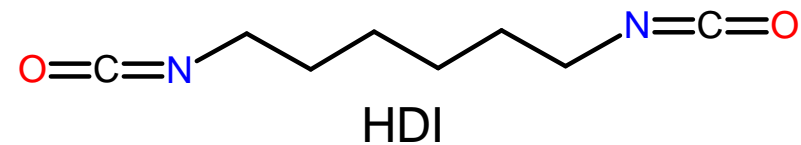
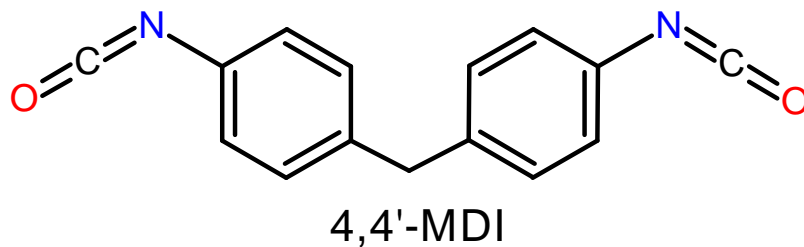
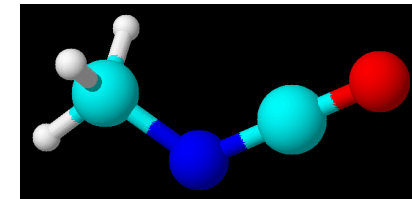
Isocyanate – Überblick und Gesundheitsüberwachung

**Chemie, Vorkommen und
Überwachung nach GKV und VGÜ**

Jahrestagung der ÖGA 2016
Zell am See

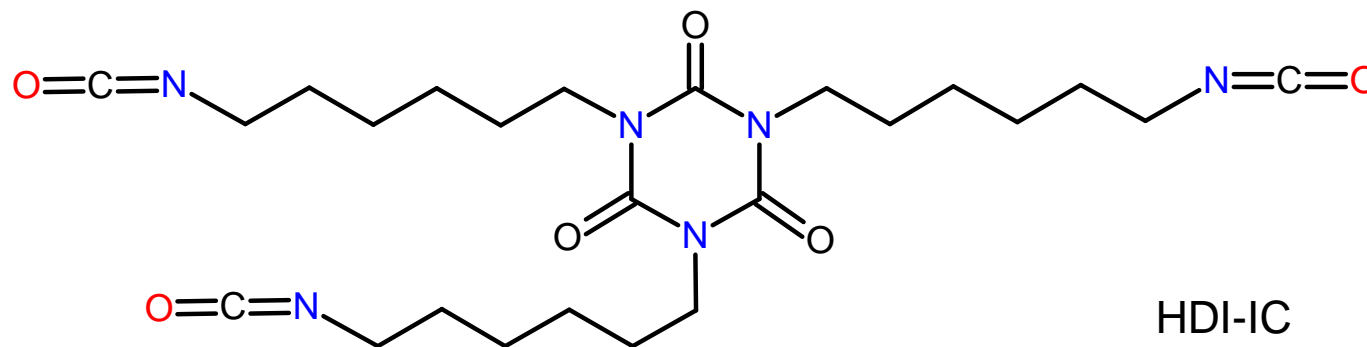
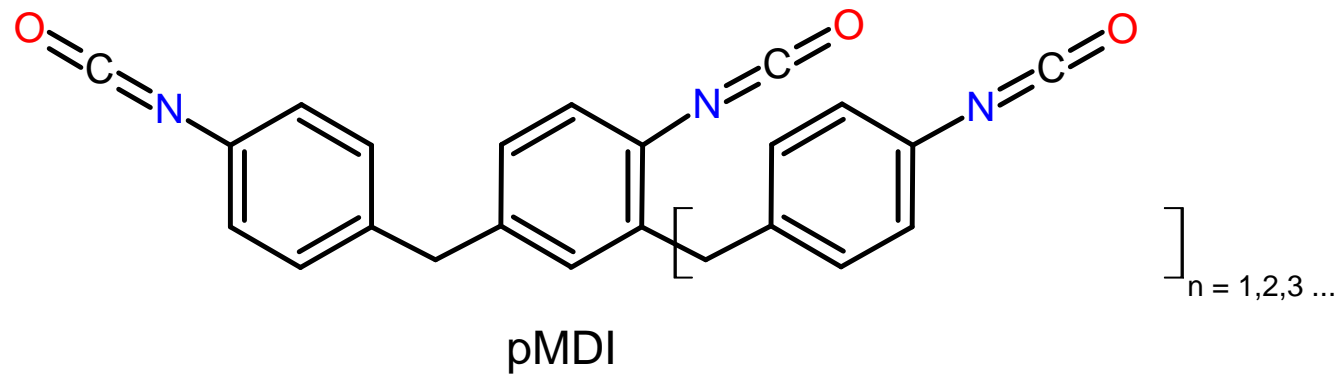
Dipl.-Ing. Dr. Gernot Riesenhuber
AUVA Landesstelle Graz

Isocyanat-Moleküle



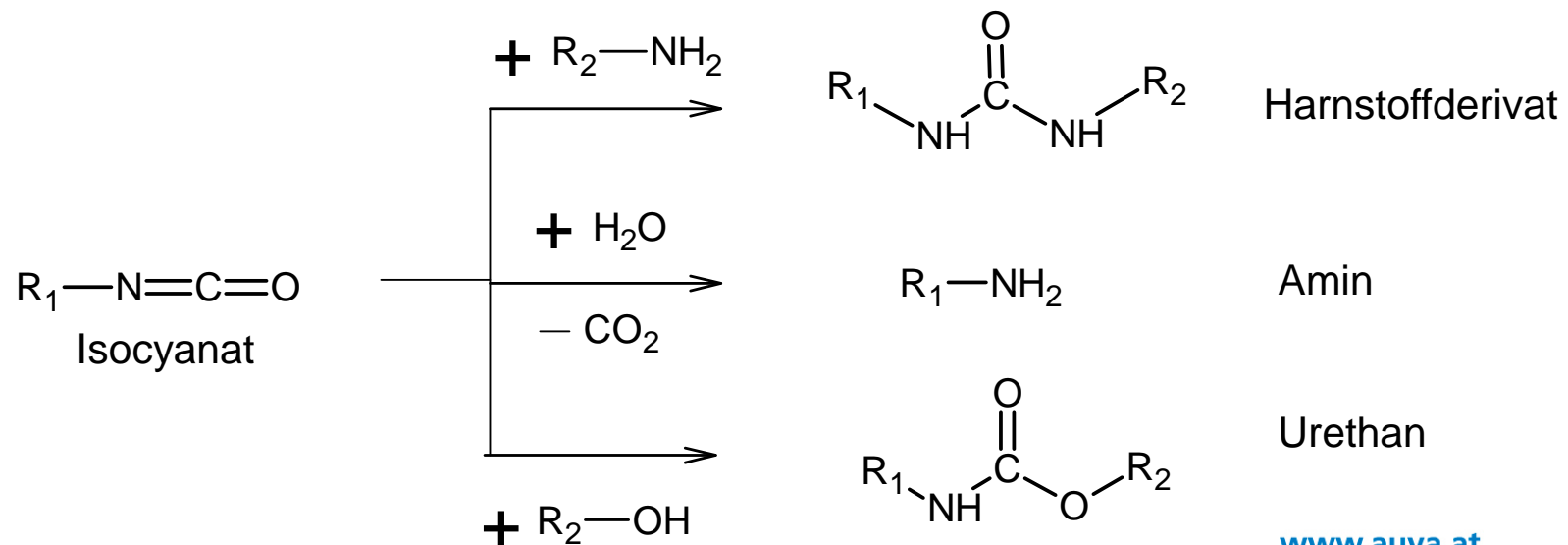
Isocyanat-Moleküle

■ Oligomere Isocyanate (generisch)



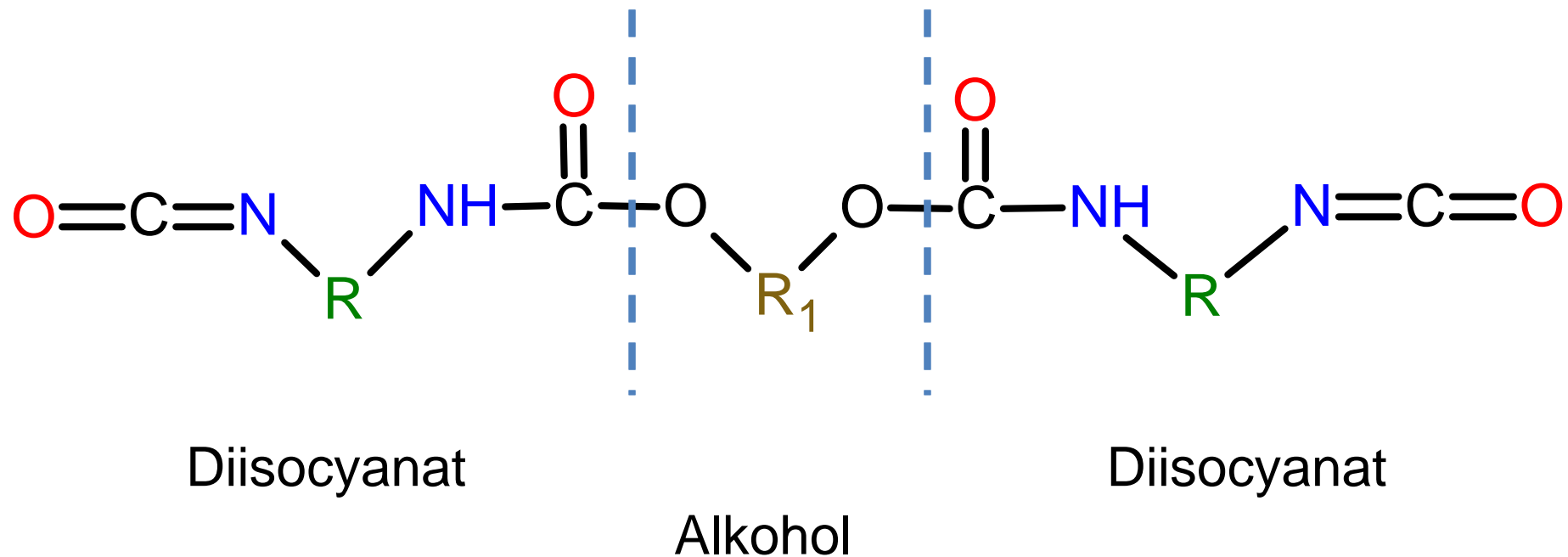
Reaktionen

- Isocyanate reagieren mit Aminen zu **Harnstoffderivaten**
- Isocyanate reagieren mit Wasser zu **Kohlendioxid** und einem **Amin**
- Verbindungen mit zwei Isocyanatgruppen reagieren mit zweiwertigen Alkoholen zu **Polyurethanen** (Polymersiationsreaktion)



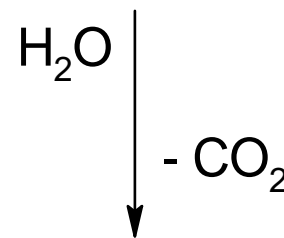
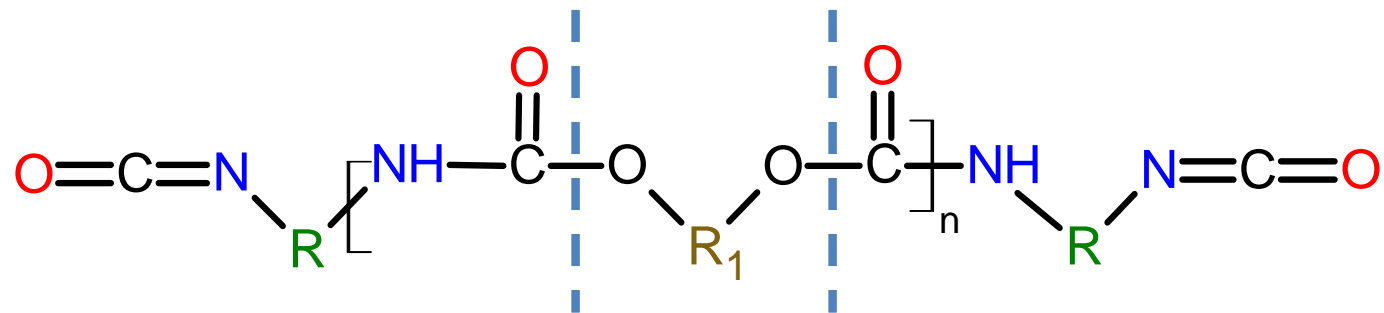
Isocyanat-Moleküle

- Präpolymere
(nach Reaktion mit Diolen)

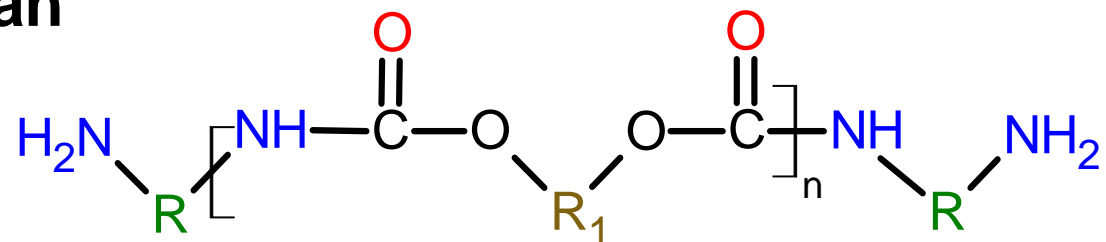


Isocyanat-Moleküle

- Bildung von Polyurethanen
(nach Reaktion mit Wasser)



Polyurethan

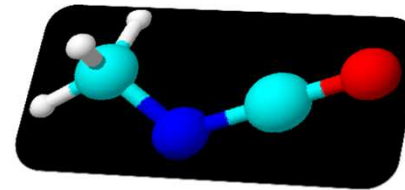


Polyurethane - Vorkommen

- Lacke und Farben
- Klebstoffe
- Schäume
 - Dämmplatten (Hoch- und Tiefbau)
 - Technische Isolierungen (z.B. Kühlgeräte, Rohrleitungen)
 - Bauschäume
 - Putzschwämme
 - Matratzen
- ... und noch viel, viel mehr.

Geschichtliches

■ Katastrophe von Bhopal, Indien, 1984



- Chemiewerk der Union Carbide Corporation
- Produktion des Pestizids Sevin
- 20 bis 40 t **Methylisocyanat (Monoisocyanat!!!)**
- Wassereintritt ⇒ Druckanstieg ⇒ Öffnen der Überdruckventile
- 3.800 bis 25.000 Tote, < 500.000 Verletzte

Vorkommen der Diisocyanate

- Herstellung und Anwendung in **Industrie** und **Gewerbe**, unter anderem...
 - **Lacke**
 - *Härter*
 - *2K-Systeme* (2 Komponenten...)
 - **Klebstoffe**
 - *2K-Systeme*
 - **Schäume**
 - Brunnenschäume
 - Fensterschäume

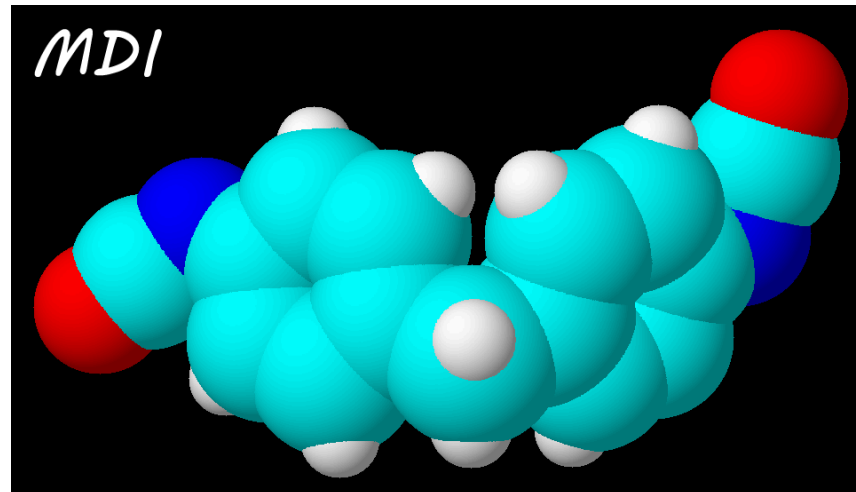
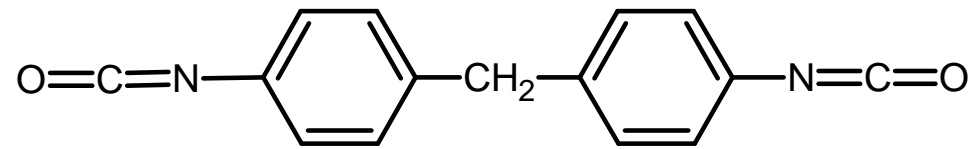
Vorkommen

- Anwendung z.B. in Lackierereien oder am Bau
 - KFZ-Betriebe
 - Tischlereien
 - Baugewerbe



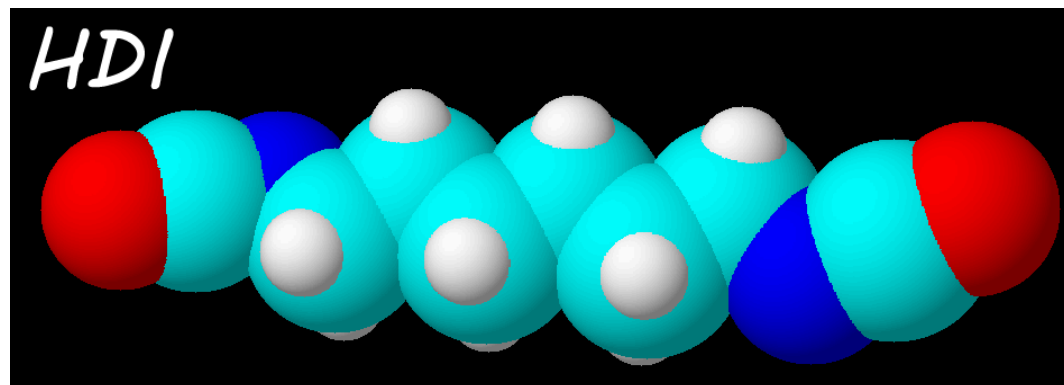
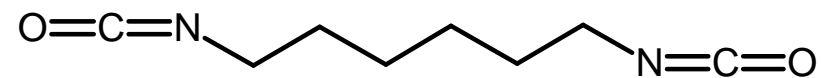
Diisocyanate - Monomere

- Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (**MDI**) [CAS 101-68-8, 26447-40-5]



Wichtigste Vertreter - Monomere

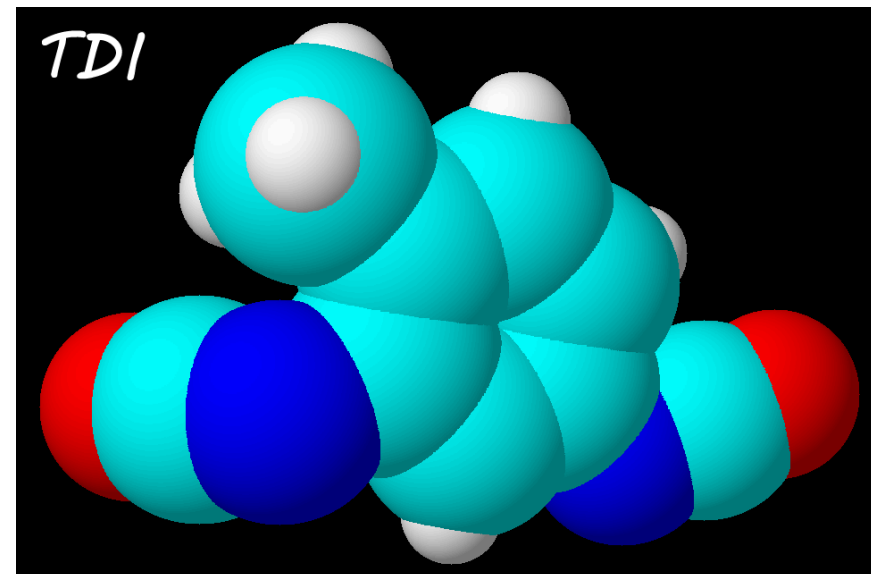
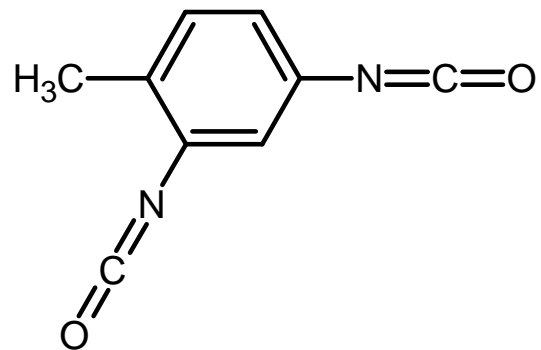
- Hexamethylen-1,6-diisocyanat (**HDI, HMDI**) [CAS 822-06-0]



Wichtigste Vertreter - Monomere

■ 2,4-Toluoldiisocyanat (TDI)

[CAS 584-84-9]



Toxikologische Eigenschaften

- **Sensibilisierend** auf Atemwege und Haut
 - **Reizend** auf Haut, Augen, Schleimhäute
 - **Giftig**
 - **Krebsverdacht**
 - **Nicht hautresorptiv**
- Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI, HMDI)
 - MAK-Wert: 0,005 ppm oder 0,035 mg/m³
 - 2,4-Toluoldiisocyanat (TDI)
 - MAK-Wert: 0,005 ppm oder 0,035 mg/m³
 - Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI)
 - MAK-Wert: 0,005 ppm oder 0,05 mg/m³



Verwirrung - Synonyme

■ Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI, HMDI)

Hexamethylen-1,6-diisocyanat (EG), HMDI, Hexandiisocyanat, 1,6-Diisocyanatohexan, Hexandioldiisocyanat, Hexylendiisocyanat, HDI, Lupranat H 201, Cardate, Desmodur H

■ 2,4-Toluoldiisocyanat (TDI)

4-Methyl-m-phenylendiisocyanat (EG), 2,4-Diisocyanat-toluol, Toluoldiisocyanat, Toluylendiisocyanat, 2,4-Tolyliendiisocyanat, Toluol-2,4-diisocyanat, 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat, 2,4-TDI, Desmodur T

■ Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI)

4,4'-Methylen-diphenyl-diisocyanat (EG), Methylen-bis(phenyl-4,4'-isocyanat), Methylenbisphenylisocyanat, 4,4'-MDI

Überwachung

■ ASchG § 46 Abs 1

- Wenn Arbeitsstoff mit MAK- oder TRK-Wert in Verwendung, müssen Arbeitgeber regelmäßig **Messungen** durchführen (lassen).

■ GKV 2011 § 28 Abs 1

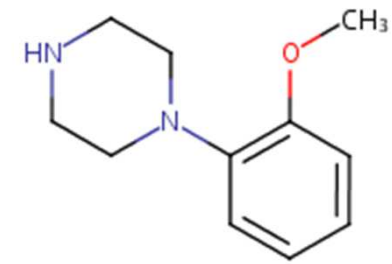
- Wenn Exposition gegenüber Arbeitsstoff mit MAK- oder TRK-Wert nicht sicher ausgeschlossen werden kann, dann **Grenzwert-Vergleichsmessungen**.

■ GKV 2011 § 28 Abs 5

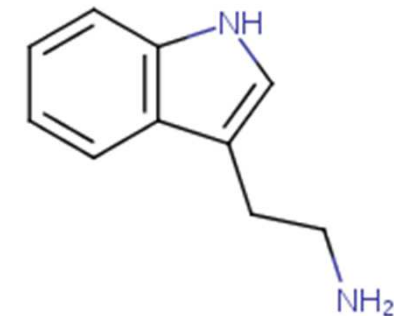
- **Keine Messungen**, wenn repräsentativ nachgewiesen wird, dass Grenzwerte unterschritten werden.

Messung – indirekt über Derivatbildung

- Harnstoffderivat eines **Piperazins** (NIOSH method 5521)
 - Mittels Impinger wird Luft durch eine Lösung mit 1-(2-Methoxyphenyl)-piperazin gesaugt → Harnstoffderivat → HPLC-Analyse.



- Derivat des **Tryptamins** (NIOSH method 5522)
 - Mittels Impinger wird Luft durch eine Lösung von Tryptamin gesaugt → Derivatbildung → HPLC-Analyse



Messung – indirekt über Derivatbildung

■ Tape-Monitoring

- Direktanzeigendes Verfahren
- Isocyanate reagieren auf einem imprägnierten Band zu einem Azofarbstoff
- Verfärbung wird photometrisch nachgewiesen
- Gute Ergebnisse bei Isocyanaten mit höherem Dampfdruck

Beurteilung nach GKV 2011 § 28 Abs 5 → keine Messungen

- Berücksichtigung von Vergleichsdaten
 - Angaben der Hersteller / Inverkehrbringer → Sicherheitsdatenblatt.
 - Berechnungsverfahren → chemisch-physikalische Daten und Zusammenhänge
 - Messergebnisse vergleichbarer Arbeitsplätze → z.B. KFZ – Lackierkabine mit Vertikallüftung oder Lackierkabine in Tischlerei mit Horizontallüftung

Sicherheitsdatenblatt

■ Stadox Härter VOC 10-20

CAS 28182-81-2	Hexamethylen-diisocyanat, Oligomer	55,00 - < 65,00 %
EC 500-060-2	REACH 01-2119485796-17	
Einstufung	Skin Sens. 1, H317; Acute Tox. 4, H332; STOT SE 3, H335;	
CAS 53880-05-0	3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanate, oligomers	
EC 500-125-5	REACH 01-2119488734-24	
Einstufung	Skin Sens. 1, H317; STOT SE 3, H335;	10,00 - < 12,50 %
CAS 822-06-0	Hexamethylen-1,6-diisocyanat	
EC 212-485-8	REACH 01-2119457571-37	0,10 - < 0,20 %
Einstufung	Xn: R42/43; Xi: R36/37/38; T: R23; Xn: R22	

Sicherheitsdatenblatt

■ Diegel creative coatings Härter

Einstufung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]

EG-Nr. CAS-Nr. INDEX-Nr.	REACH-Nr. Chemische Bezeichnung Einstufung:	Gew-% Bemerkung
53317-61-6	Aromatisches Polyisocyanat Eye Irrit. 2 H319 / Skin Sens. 1 H317	50 - 100
203-603-9 108-65-6 607-195-00-7	01-2119475791-29 2-Methoxy-1-methylethylacetat Flam. Liq. 3 H226	12,5 - 20
215-535-7 1330-20-7 601-022-00-9	01-2119486136-34 Xylol Flam. Liq. 3 H226 / Acute Tox. 4 H312 / Acute Tox. 4 H332 / Skin Irrit. 2 H315	12,5 - 20
202-849-4 100-41-4 601-023-00-4	01-2119489370-35 Ethylbenzol Flam. Liq. 2 H225 / Acute Tox. 4 H332 / Skin Irrit. 2 H315 / Eye Irrit. 2 H319 / Asp. Tox. 1 H304 / STOT RE 2 H373 / Aquatic Chronic 3 H412	2,5 - 5
247-722-4 26471-62-5 615-006-00-4	01-2119454791-34 m-tolyldiisocyanat Carc. 2 H351 / Acute Tox. 2 H330 / Eye Irrit. 2 H319 / STOT SE 3 H335 / Skin Irrit. 2 H315 / Resp. Sens. 1 H334 / Skin Sens. 1 H317 / Aquatic Chronic 3 H412	< 0,5

Sicherheitsdatenblatt

■ DELO[®]-PUR AD948 Component B (Klebstoff)

Name des Produkts / Inhaltsstoffs	Identifikatoren	%	Einstufung	
			67/548/EWG	Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]
Methylendiphenyldiisocyanat	EG: 247-714-0 CAS: 26447-40-5 Verzeichnis: 615-005-00-9	35 - <50	Carc. Cat. 3; R40 Xn; R20, R48/20 Xi; R36/37/38 R42/43	Acute Tox. 4, H332 Skin Irrit. 2, H315 Eye Irrit. 2, H319 Resp. Sens. 1, H334 Skin Sens. 1, H317 Carc. 2, H351 STOT SE 3, H335 STOT RE 2, H373

Berechnungsverfahren

Anhand chemisch-physikalischer Daten und des Risikofaktors

$$\text{Risikofaktor} = \frac{c_s}{MAK}$$

Isocyanat	Dampfdruck mbar (20°C)	Sättigungskon- zentration / mg/m ³	MAK-Wert mg/m ³	Risiko- faktor
MDI	$6,7 \cdot 10^{-6}$	0,062	0,05	1,2
HDI	0,007	45	0,035	1300
TDI	0,013	88	0,035	2500
zum Vergleich				
2-Phenoxyethanol	0,04	210	110	1,9
Methylmethacrylat	47	180 000	210	860
Acetonitril	94	150 000	70	2100

Einflussfaktoren auf inhalative Exposition

■ Keine Grenzwertrelevanz zu erwarten

- Raumtemperatur, bis zu 30 / 35° C
- Kleine Oberfläche
- Gute Absaugung (gerichtete Strömung, Luftgeschwindigkeit)
- Versprühen mit guter Absaugung
- Fertige, ausgehärtete Produkte
- Atemschutzmaske, A2 P2

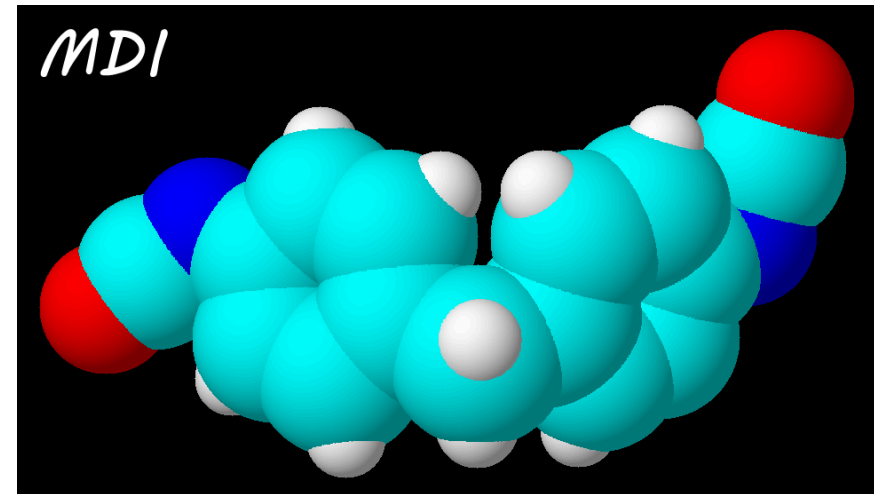
Einflussfaktoren auf inhalative Exposition

■ Grenzwertrelevanz möglich

- Hohe Temperatur, z.B. vergießen bei 100 bis 150° C
- Große Oberfläche
- Keine Absaugung, schlechte Lüftung (Richtung!)
- Versprühen ohne Absaugung
- Kein Atemschutz

Beurteilung

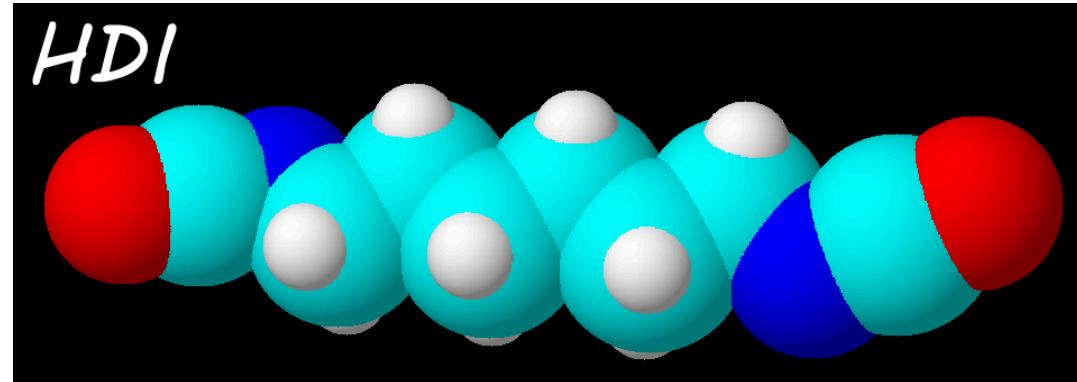
■ MDI 😊



- Bei Raumtemperatur Risikofaktor bei 1 \Rightarrow Überschreitungen sehr unwahrscheinlich
- In Klebstoffen oder Formschäumen, nicht als Härter in Lacken
- Messungen nicht notwendig, allerdings übrige Einflussfaktoren (Oberfläche, Temperatur, Verarbeitung) berücksichtigen

Beurteilung

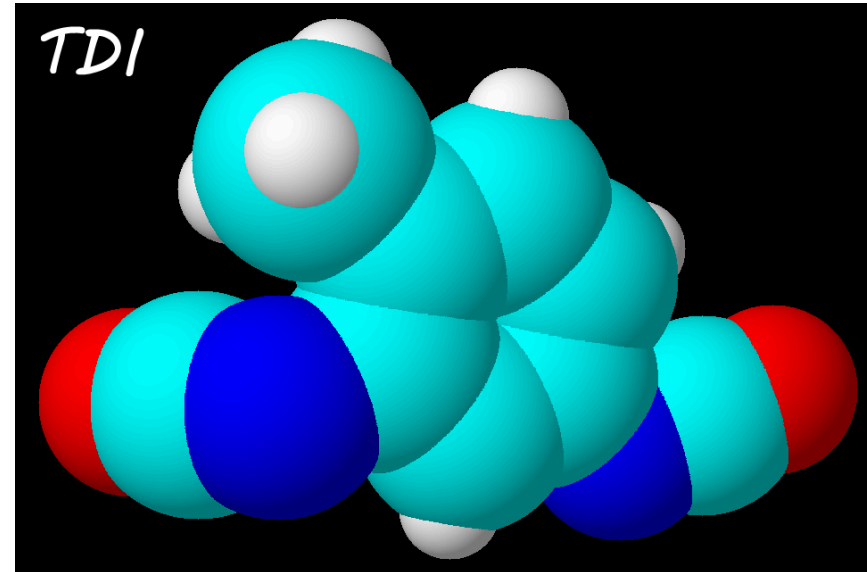
■ HDI 😐



- Risikofaktor bei 1300 ⇒ Überschreitung nur beim Verwenden entsprechender Mengen ohne Lüftung oder Absaugung
- Monomere meist in Konzentrationen von 0,1 – 0,5% ⇒ Dampfdruckerniedrigung
- Hauptsächlich als Oligomere oder Präpolymere vorhanden ⇒ praktisch kein Dampfdruck
- Lackierkabinen, z.B. KFZ, besitzen gute Absaugung

Beurteilung

■ TDI ☹️



- Risikofaktor bei 2500 ⇒ Überschreitungen auch bei Konzentrationen von wenigen Prozenten möglich
- Monomere auch in Konzentrationen bis zu 10%
- Verbreitung eingeschränkt, hauptsächlich in Industrielacken oder beim Vergießen
- Messung am ehesten angezeigt

Maßnahmen gegen Hautkontakt mit Isocyanaten

■ Unterweisung - Hygienemaßnahmen

- Hautbedeckende Kleidung (lange Ärmel, Hose oder Overall)
- Geschlossene Schuhe
- Schutzhandschuhe (gegen Lösungsmittel beständig)
- Vor den Mahlzeiten: Hände waschen

■ Warum?

- Über einen mehr oder weniger massiven Hautkontakt kann eine Atemwegssensibilisierung auftreten.

ASchG § 49 Abs 1

Mit Tätigkeiten, bei denen die **Gefahr einer Berufskrankheit** besteht, **und** bei denen einer **arbeitsmedizinischen Untersuchung** im Hinblick auf die spezifische mit dieser Tätigkeit verbundene Gesundheitsgefährdung **prophylaktische Bedeutung** zukommt, dürfen Arbeitnehmer nur beschäftigt werden, wenn

1. vor Aufnahme der Tätigkeit eine solche Untersuchung durchgeführt wurde (**Eignungsuntersuchung**) und Eignungsuntersuchung ist die erste entsprechende Untersuchung im Arbeitsleben dieser/dieses AN (§ 6 Abs 1 VGÜ 2014).
2. bei Fortdauer der Tätigkeit solche Untersuchungen in regelmäßigen Zeitabständen durchgeführt werden (**Folgeuntersuchungen**).

VGÜ 2014 § 6a – Ermittlung und Beurteilung der Gefahren

- (1) **AG** hat festzulegen, ob Untersuchung erforderlich ist.
Grundlagen: Ermittlung und Beurteilung der Gefahren einschließlich der **Ergebnisse von Messungen und Bewertungen**
- (2) Beurteilung auf „nicht geeignet“ oder „**geeignet mit Verkürzung** des Zeitabstandes bis zur Folgeuntersuchung“
⇒ **AG** hat die Ermittlung und Beurteilung der Gefahren zu überprüfen.
- (3) Untersuchender **AM muss den AG** nachweislich über das Erfordernis zur Überprüfung der Arbeitsplatzevaluierung **in Kenntnis setzen**.

VGÜ 2014, § 2 Abs 1

Stoffe

Arbeitnehmer/innen dürfen mit Tätigkeiten, bei denen sie einer der **nachstehenden Einwirkungen** ausgesetzt sind, nur beschäftigt werden, wenn vor Aufnahme der Tätigkeit Eignungsuntersuchungen durchgeführt wurden und bei Fortdauer der Tätigkeit in regelmäßigen Zeitabständen Folgeuntersuchungen durchgeführt werden:

1. Blei, seine Legierungen oder Verbindungen;
2. Quecksilber oder seine anorganischen Verbindungen;
3. Arsen oder seine Verbindungen;
4. Mangan oder seine Verbindungen;
5. Cadmium oder seine Verbindungen;
6. Chrom-VI-Verbindungen;
7. Cobalt oder seine Verbindungen;
8. Nickel oder seine Verbindungen;
9. Aluminiumstaub oder aluminiumhaltiger Schweißrauch;
10. Quarz- oder asbesthaltiger Staub oder Hartmetallstaub;
11. Schweißrauch;
12. Fluor oder seine anorganischen Verbindungen;
13. Rohparaffin, Teer, Teeröle, Anthracen, Pech oder Ruß mit hohem Anteil an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wenn die Ermittlung und Beurteilung der Gefahren gemäß §§ 4 und 41 ASchG ergibt, dass eine Gesundheitsgefährdung bestehen könnte;
14. Benzol
15. Toluol
16. Xylol
17. Trichlormethan (Chloroform), Trichlorethen (Trichlorethylen), Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff), Tetrachlorethan, Tetrachlorethen (Perchlorethylen) oder Chlorbenzole;
18. Kohlenstoffdisulfid (Schwefelkohlenstoff)
19. Dimethylformamid
20. Ethylenglykoldinitrat (Nitroglykol) oder Glycerintrinitrat (Nitroglycerin)
21. Aromatische Nitro- und Aminoverbindungen
22. Phosphorsäureester
23. Rohbaumwoll-, Rohhanf- oder Rohflachsstaub;
24. **Isocyanate.**

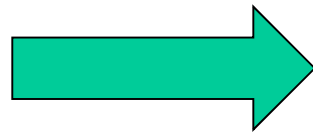
VGÜ 2014, § 2 Abs 2

Apparatur

Ergibt die Ermittlung und Beurteilung der Gefahren gemäß §§ 4 und 41 ASchG, daß diese Arbeitsstoffe **in einer Apparatur** so verwendet werden, daß während des normalen Arbeitsvorganges **kein**

Entweichen in den Arbeitsraum möglich ist, so ist Abs. 1 nicht anzuwenden.

Ja



keine Untersuchung

VGÜ 2014, § 2 Abs 3

Keine Untersuchungen wenn,

- Exposition im Durchschnitt einer Arbeitswoche nicht länger als eine Stunde pro Arbeitstag

ODER

- tägliche Exposition maximal 50% des MAK-Wertes. Gilt nicht für hautresorptive Stoffe.

Arbeitszeit ≤ 1 h	Exp. $\leq 50\%$ MAK	≤ 1 h ODER $\leq 50\%$ MAK	Untersuchung
wahr	wahr	wahr	nein
wahr	falsch	wahr	nein
falsch	wahr	wahr	nein
falsch	falsch	falsch	ja