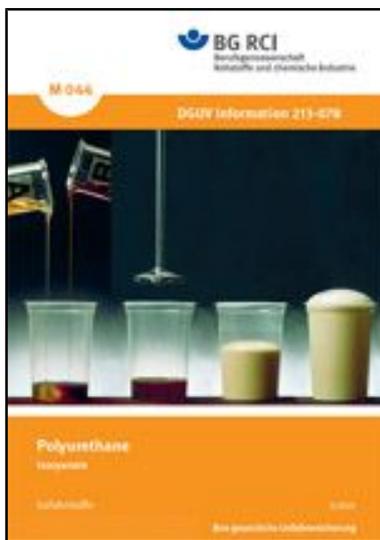


Gefahrstoffe

Polyurethane

Isocyanate



M 044

DGUV Information 213-078

Stand: Mai 2020 (Überarbeitung der Ausgabe 9/2013)

Inhaltsverzeichnis dieses Ausdrucks

Titel	5
VISION ZERO	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Was sind Polyurethane?	6
3 Ausgewählte PU-Roh- und Hilfsstoffe und deren physikalische und chemische Eigenschaften	7
3.1 Isocyanate	7
3.2 Polyole	9
3.3 Weitere Roh- und Hilfsstoffe	9
3.3.1 Katalysatoren	10
3.3.2 Treibmittel	10
3.3.3 Sonstige	11
4 Herstellung von Polyurethanen	11
4.1 PU-Schaumstoffe	12
4.2 Kompakt-PU	12
4.2.1 PU-Gieß-Elastomere	13
4.2.2 Thermoplastisches Polyurethan (TPU)	13
4.3 Gießelastomer/Gießharze in der Elektronik und Elektrotechnik	13
5 Verarbeitung von Polyurethanen	14
5.1 PU-Schäume auf Baustellen	14
5.2 Verpackungsschäume	14
5.3 PU-Injektionsharze	14
5.4 PU-Klebstoffe	14
5.5 PU-Schmelzklebstoffe	15
5.5.1 Emissionsprüfung von Verarbeitungsmaschinen und PUR-Hotmelts	15
5.6 PU-Dichtstoffe	15
5.7 PU-Beschichtungsstoffe	16
6 Gesundheitsgefahren wichtiger Stoffgruppen	16
6.1 Isocyanate	16
6.1.1 Aufnahme und Wirkungsweise	17
6.1.2 Akute Gesundheitsgefahren	17
6.1.3 Chronische Gesundheitsgefahren	17
6.2 Weitere PU-Roh- und Hilfsstoffe	18
6.2.1 Polyole	18
6.2.2 Amine	18
6.2.3 Zinnverbindungen	18
6.2.4 Sonstige	19
6.2.5 Berufskrankheiten	19
7 Rechtsgrundlagen	19
7.1 REACH	20
7.2 Beurteilungsmaßstäbe für Isocyanate	21
7.2.1 Monomere Diisocyanate	21
7.2.2 Oligomere und polymere Isocyanate	22
7.2.3 Der Expositionsleitwert als allgemeiner Beurteilungsmaßstab für Isocyanate	22
8 Gefährdungsbeurteilung	23
8.1 Allgemeines	23
8.2 Informationsermittlung	24
8.2.1 Erfassung der verwendeten Stoffe und Gemische – Gefahrstoffverzeichnis § 6 Abs. 12 ...	24
8.2.2 Substitutionsprüfung	25
8.2.3 Inhalative und dermale Gefährdung	25
8.2.3.1 Inhalative Gefährdung	25
8.2.3.2 Dermale Gefährdung	26
8.2.4 Physikalisch-chemische Wirkungen	26
8.3 Schutzmaßnahmen	27
8.4 Dokumentation, Überprüfung der Schutzmaßnahmen und Wirksamkeitskontrolle	29

8.5 Expositionsverzeichnis § 14 Abs. 3 + 4	30
9 Arbeitsbereichsüberwachung, Messtechnik	30
9.1 Messverfahren zur Ermittlung der Exposition	30
9.2 Überwachung der Diisocyanat-Kurzzeitwerte	31
10 Technische Schutzmaßnahmen	32
10.1 Allgemeines	32
10.2 Absaugungen und Lüftungstechnische Maßnahmen	33
10.2.1 Aufbau von Absaugungen	34
10.2.2 Konstruktion der Absaugung durch den Hersteller	34
10.2.3 Auslegung von Absaugungen in einfachen Fällen	35
10.2.4 Praktische Aspekte von Absaugungen	35
10.2.4.1 Absaugungen im Sprühverfahren	36
10.2.5 Luftzuführung in den Arbeitsbereich	36
10.2.6 Luftspülung von geschlossenen Systemen	37
10.2.7 Prüfung Lüftungstechnischer Anlagen	37
10.3 Kontinuierliche ortsfeste Anlagen (Hart- und Weichschaumanlagen)	38
10.4 Diskontinuierliche ortsfeste Anlagen (Formschaumanlagen)	38
10.5 Tätigkeiten auf Baustellen, handwerkliche Tätigkeiten	39
10.6 Tätigkeiten mit PU-Beschichtungsstoffen und PU-Klebstoffen	39
10.7 Laboratorien	40
10.8 Arbeits- und Lagerräume	40
10.9 Umfüllen	41
10.10 Aufbewahren, Lagern, Transport	42
10.11 Aufschmelzen und Erwärmen fester Isocyanate	43
10.12 Dekontaminierung von Isocyanatresten, Reinigung und Entsorgung von Abfällen und Rückständen	44
10.13 Recycling, Verwertung	47
10.14 Werkstoffe für Anlagen und Betriebsmittel	47
10.15 Betriebliche Störungen, Notfälle	48
10.15.1 Druckaufbau in Gebinden (Fässer, Kannen)	48
10.15.2 Undichte Isocyanatbehälter	49
10.15.3 Maßnahmen bei Auslaufen von Isocyanat	49
10.15.4 Maßnahmen bei Auslaufen sonstiger Stoffe	50
10.15.5 Berstende Schlauchleitungen	50
11 Organisatorische Schutzmaßnahmen	50
11.1 Betriebsanweisungen und Unterweisung der Beschäftigten	50
11.2 Flucht- und Rettungsplan	51
11.3 Fremdfirmenkoordination	52
11.4 Arbeitsmedizinische Vorsorge	52
11.5 Kennzeichnungspflichten	53
11.6 Hygiene	54
11.7 Beschäftigungsbeschränkungen	55
12 Persönliche Schutzmaßnahmen	55
12.1 Atemschutz	55
12.2 Augenschutz	57
12.3 Körperschutz	57
12.3.1 Allgemeines	57
12.3.2 Handschutz	57
13 Brand- und Explosionsschutz	58
13.1 Brandgefahr und Brandgase	58
13.1.1 Maßnahmen zum Schutz vor Bränden	59
13.1.2 Brandbekämpfung	59
13.2 Explosionsgefährdung –	60
13.2.1 Explosionsschutzmaßnahmen	60
13.2.2 Explosionsgefahr bei der Verwendung von Pentan und Lösemitteln	61
13.2.3 Staubexplosionsgefahr	62
14 Ausgewählte Beispiele für die Dokumentation der Gefährdungsbeurteilung	62
14.1 Lagern und Bereitstellen von Rohstoffen, Umfüllen	63
14.2 Mischen und Formulieren	63

14.3 Geschlossene Herstellungsprozesse	63
14.4 Offene Herstellungsprozesse	64
14.5 Nachbearbeitung	64
14.6 Abfallentsorgung	64
14.7 Reinigung	65
14.8 Qualitätssicherung/Laborarbeiten	65
14.9 Wartungs- und Reparaturarbeiten	65
15 Erste Hilfe	65
15.1 Allgemeines	65
15.2 Generell	66
15.3 Augen	66
15.4 Atmungsorgane	66
15.5 Haut	67
15.6 Verschlucken	67
15.7 Hinweise für die Ärztin oder den Arzt	67
Anhang 1: - Kenndaten	67
Anhang 2: - Beispiel Herstellung PU Dämmstoffplatten	95
Anhang 3: - Vergießen von Kondensatoren	96
Anhang 4: - Einsetzen von Sicherungskästen	98
Anhang 5: - Verwendung von 1-Komponentenklebstoff auf MDI-Basis	100
Anhang 6: - Abfüllen an Anlagen	105
Anhang 7: - Glossar	109
Literaturverzeichnis	111
Bildnachweis	122
Sonstiges	123

Die vorliegende Schrift konzentriert sich auf wesentliche Punkte einzelner Vorschriften und Regeln. Sie nennt deswegen nicht alle im Einzelfall erforderlichen Maßnahmen. Seit Erscheinen der Schrift können sich darüber hinaus der Stand der Technik und die Rechtsgrundlagen geändert haben.

Die Schrift wurde sorgfältig erstellt. Dies befreit nicht von der Pflicht und Verantwortung, die Angaben auf Vollständigkeit, Aktualität und Richtigkeit selbst zu überprüfen.

Das Arbeitsschutzgesetz spricht vom Arbeitgeber, das Sozialgesetzbuch VII und die Unfallverhütungsvorschriften der Unfallversicherungsträger vom Unternehmer. Beide Begriffe sind nicht völlig identisch, weil Unternehmer/innen nicht notwendigerweise Beschäftigte haben. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Thematik ergeben sich daraus keine relevanten Unterschiede, sodass „die Unternehmerin/der Unternehmer“ verwendet wird.

VISION ZERO

VISION ZERO.
NULL UNFÄLLE – GESUND ARBEITEN!

7 VISION ZERO-Erfolgsfaktoren

- Motivieren durch Beteiligung
- Leben Sie Führung
- Gefahr erkannt – Gefahr gebannt
- Ziele definieren – Programm aufstellen
- Gut organisiert – mit System
- Maschinen, Technik, Anlagen – sicher und gesund
- Wissen schafft Sicherheit

Die **VISION ZERO** ist die Vision einer Welt ohne Arbeitsunfälle und arbeitsbedingte Erkrankungen. Höchste Priorität hat dabei die Vermeidung tödlicher und schwerer Arbeitsunfälle sowie Berufskrankheiten. Eine umfassende Präventionskultur hat die VISION ZERO zum Ziel.

Nähere Informationen zur VISION ZERO-Präventionsstrategie finden Sie unter www.bgrci.de/praevention/vision-zero.

In dieser Schrift besonders angesprochener Erfolgsfaktor:

„Gefahr erkannt – Gefahr gebannt“

1 Anwendungsbereich

Diese Schrift gilt für Tätigkeiten bei der Polyurethanherstellung und -verarbeitung, insbesondere in folgenden Anwendungsbereichen:

- Schaumstoffe
- Klebstoffe
- Elastomere
- Beschichtungsstoffe
- PU-Kautschuk

Unter den Ausgangsstoffen finden die Isocyanate besondere Berücksichtigung. Im Sinne dieser Schrift werden darunter Di-, Tri- und Polyisocyanate verstanden.

Unter besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen und toxikologischen Eigenschaften der Roh- und Hilfsstoffe soll sie die Vorgesetzten unterstützen bei der

- Ermittlung und Beurteilung der Gefahren, einschließlich der Prüfung, ob Ersatzstoffe oder -verfahren vorhanden sind und angewendet werden können,
- Festlegung der zum Schutz des Menschen und der Umwelt erforderlichen Maßnahmen und Verhaltensregeln,
- Festlegung des Verhaltens im Gefahrenfall,
- Festlegung der Erste-Hilfe-Maßnahmen,
- Festlegung der sachgerechten Entsorgung,
- Ausarbeitung der Betriebsanweisungen,
- Durchführung der Unterweisungen.

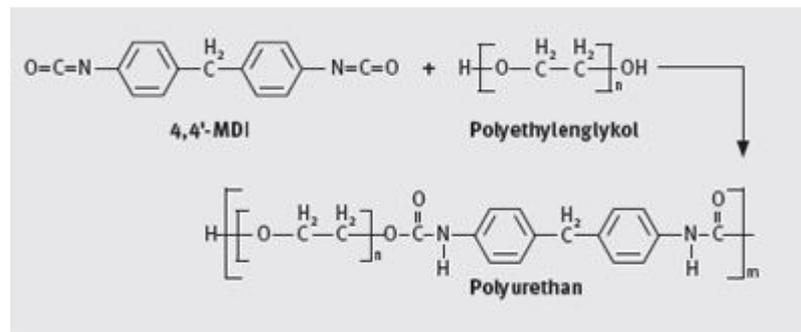
Als Ergänzung der Betriebsanweisung kann diese Schrift den Beschäftigten auszugsweise zur Information über die Gefährdungsmöglichkeiten und Schutzmaßnahmen dienen.

2 Was sind Polyurethane?

Unter dem Begriff Polyurethane (PU) fasst man makromolekulare Stoffe zusammen, die durch Polyaddition von Isocyanaten und Polyolen (Polyethern und Polyestern) entstehen. Polyurethane lassen sich durch die Auswahl der in großer Zahl zur Verfügung stehenden Roh- und Hilfsstoffe gezielt mit nahezu beliebigen Eigenschaftsspektren (z. B. hart, weich, flexibel, elastisch) herstellen.

Die Polyurethanchemie ist auf Otto Bayer (1902 bis 1982) zurückzuführen, der im Jahr 1937 das Bildungsprinzip der Polyurethane (siehe Abbildung 1) fand. In den letzten 30 Jahren haben Polyurethane einen Anteil von ca. 6 % am Weltverbrauch aller Kunststoffe erlangt.

Abbildung 1: Reaktionsgleichung zur Herstellung von Polyurethanen



Unter Polyurethan-Produkten (PU-Produkten) werden verwendungsfertige Erzeugnisse, z. B. Schäume oder Elastomere, verstanden. Es handelt sich dabei um ausreagierte Polymere, die durch Polymerisation eines Isocyanats mit mindestens zwei Isocyanatgruppen mit einem anderen Monomer mit mindestens zwei Hydroxylgruppen entstanden sind.

PU-Produkte sind weit verbreitet. Viele dieser Produkte begegnen uns in unserem täglichen Leben und sind überhaupt nicht mehr wegzudenken. Eine Auswahl zeigt Abbildung 2.

Abbildung 2: PU-Produkte



Wegen der Vielzahl der eingesetzten Roh- und Hilfsstoffe kann nur ein zusammenfassender Überblick über die aus der Sicht des Arbeitsschutzes wichtigen Stoffe gegeben werden. Weitere wichtige Informationen sind z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, im Kunststoff- Handbuch, Band VII (Polyurethane), GESTIS, GisChem, WINGIS-online und in den Sicherheitsdatenblättern zu finden. (153) (154) (165) (158) (168)

3 Ausgewählte PU-Roh- und Hilfsstoffe und deren physikalische und chemische Eigenschaften

Neben den Isocyanaten und Polyolen werden weitere Hilfsstoffe eingesetzt, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden. Die Kenndaten wichtiger Roh- und Hilfsstoffe sind im Anhang 1 aufgeführt.

3.1 Isocyanate

Diisocyanate sind in reiner Form bei Raumtemperatur farblose bis gelbliche Flüssigkeiten (HDI, TDI, IPDI) oder Feststoffe (NDI, MDI monomer). Das polymere MDI (PMDI) ist ein flüssiges Gemisch aus MDI-Isomeren und höheren Homologen (3-Kern, 4-Kern usw.).

Diisocyanate sind sehr reaktive Substanzen. Es können heftige Reaktionen unter Umständen schon durch Verunreinigungen oder Überhitzung ausgelöst werden.

Isocyanate sind löslich, z. B. in Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Aceton, Ethylacetat und Halogenkohlenwasserstoffen. In Wasser sind Di-, Tri- und Polyisocyanate praktisch nicht löslich. Sie reagieren schnell mit Wasser, wobei Kohlendioxid und fester, unlöslicher Polyharnstoff an der Phasengrenze gebildet wird. Die sich bildende Polyharnstoffkruste behindert den Kontakt von Wasser und Isocyanat und führt daher zu einer stark verlangsamten effektiven Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Reaktionen können auch bei Verwendung wasserhaltiger organischer Lösemittel auftreten.

Bei Temperaturerhöhung (z. B. infolge nicht abgeführter Reaktionswärme), durch Anwesenheit von Tensiden oder durch starkes Rühren wird die Reaktion beschleunigt.

Isocyanate reagieren mit alkalischen Stoffen, z. B. Natriumhydroxid, Ammoniak, primären und sekundären Aminen, ferner mit Säuren und Alkoholen. Diese Umsetzungen laufen im Allgemeinen sehr rasch, möglicherweise unkontrolliert, und stark exotherm ab. Bei der Reaktion mit Wasser, Alkalien und Säuren entsteht Kohlendioxid, was zu einem erheblichen Druckanstieg und in dessen Folge zum Bersten des Gebindes oder eines Anlagenteils führen kann.

Isocyanate werden in verschiedenster Form als Reaktionspartner eingesetzt:

- **in nicht modifizierter Form als monomere Diisocyanate:**
 - aromatische:
 - TDI (Toluoldiisocyanat)
 - MDI (Diphenylmethandiisocyanat), wobei vorwiegend das polymere MDI (PMDI) Anwendung findet
 - NDI (Naphthylendiisocyanat)
 - TODI (3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-diyldiisocyanat)
 - m-XDI (1,3-Xylylendiisocyanat)
 - aliphatische:
 - HDI (Hexamethylendiisocyanat)
 - TMDI (Trimethylhexamethylendiisocyanat)
 - TMXDI (Tetramethylxylylendiisocyanat)
 - TRIDI (2,4,6-Triisopropyl-m-phenyldiisocyanate)
 - cycloaliphatische:
 - IPDI (Isophorondiisocyanat)
 - HMDI (Dicyclohexylmethandiisocyanat; H12MDI)
 - NBDI (2,5-Bis-isocyanatomethylbicyclo(2.2.1)heptan)
- **in modifizierter Form:**

- als di- und trimere Addukte der monomeren Diisocyanate
- als prepolymeren Reaktionsprodukte zwischen Diisocyanaten und Polyolen, die noch freie NCO-Gruppen (= Isocyanatgruppen) aufweisen. Prepolymere und andere Addukte können unterschiedliche Anteile an monomerem Disocyanat enthalten.
- **in verkappter Form/blockierter Form:**
 - die NCO-Gruppen müssen durch Abspaltung des Verkappungsmittels (z. B. Oxime, Phenol, ϵ -Caprolactam) für die weitere Reaktion mit anderen Reaktionspartnern, wie Hydroxylgruppen oder Aminogruppen, freigesetzt werden.

3.2 Polyole

Die wichtigsten Stoffklassen bei den eingesetzten Polyolen sind Polyether-, Polyester-, Polycarbonat-, Amino- und Polycaprolacton-Polyole. Diese sind kurz- bis langkettige, auch verzweigte Verbindungen mit endständigen Hydroxyl- oder Aminogruppen. Daneben werden insbesondere in der Klebstoff- und Lackindustrie hydroxylgruppenhaltige Polyacrylate eingesetzt.

Polyole sind klare, farblose bis bräunliche, flüssige bis feste, meist hygroskopische Produkte. Sie sind gut löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ketonen und Estern.

In der Praxis können Polyole auch als reaktionsfertige Mischungen mit Hilfsstoffen wie Katalysatoren und Treibmitteln eingesetzt werden (im Handel teilweise als A- oder B-Komponente bezeichnet).

Neben den oligomeren Polyolen werden auch monomere di- oder multifunktionelle Kettenverlängerer (teilweise auch als Vernetzer bezeichnet), wie Butandiol, Ethylenglykol, Hexandiol, eingesetzt.

Aufgrund der Vielzahl der verwendeten Polyole wird hinsichtlich der Kenndaten auf die Angaben in den Sicherheitsdatenblättern bzw. in Datenbanken (z. B. GESTIS, GisChem, WINGIS) verwiesen. (165) (158) (168)

3.3 Weitere Roh- und Hilfsstoffe

Je nach Einsatzgebiet können für die Herstellung von Polyurethanen neben den Isocyanaten und Polyolen eine Vielzahl weiterer Hilfs- und Zuschlagstoffe erforderlich sein, insbesondere

- Katalysatoren, meist tertiäre Amine und deren Gemische, metallorganische Verbindungen, wie Organozinnverbindungen oder Kaliumacetat und Titanverbindungen;
- Treibmittel, wie Wasser, Kohlenwasserstoffe (z. B. Pentan), Kohlendioxid, Fluorkohlenwasserstoffe (z. B. Tetrafluorpropen);
- Flammschutzmittel, z. B. Aluminiumhydroxid, Ammoniumpolyphosphat, Melamin, Tetrabromphthalsäureester, Trichlorpropylphosphat (TCPP), Triethylphosphat (TEP);
- Füllstoffe und Verstärker, z. B. Ruß, Kreide, Schwespat, Silikate, Glasfasern;
- Farbgebende Stoffe, z. B. anorganische und organische Pigmente, Ruß, Titandioxid;
- Lösemittel, z. B. Ethylacetat, Methylethylketon, Kohlenwasserstoffe;
- Schaumstabilisatoren, z. B. Polyethersiloxane;
- Trennmittel, z. B. Wachse, Silikone, Metallseifen;
- Alterungsschutzmittel, z. B. sterisch gehinderte Phenole, Benzoxazole, Polycarbodiimid;
- Verkappungsmittel, z. B. Oxime, Phenol, ϵ -Caprolactam;
- Spezielle Zusatzstoffe, z. B. Antistatika;

- Haftvermittler wie Aminosilane;
- UV-Schutzmittel.

Hinweise zu Gesundheitsgefahren sind im Abschnitt 6.2 beschrieben.

3.3.1 Katalysatoren

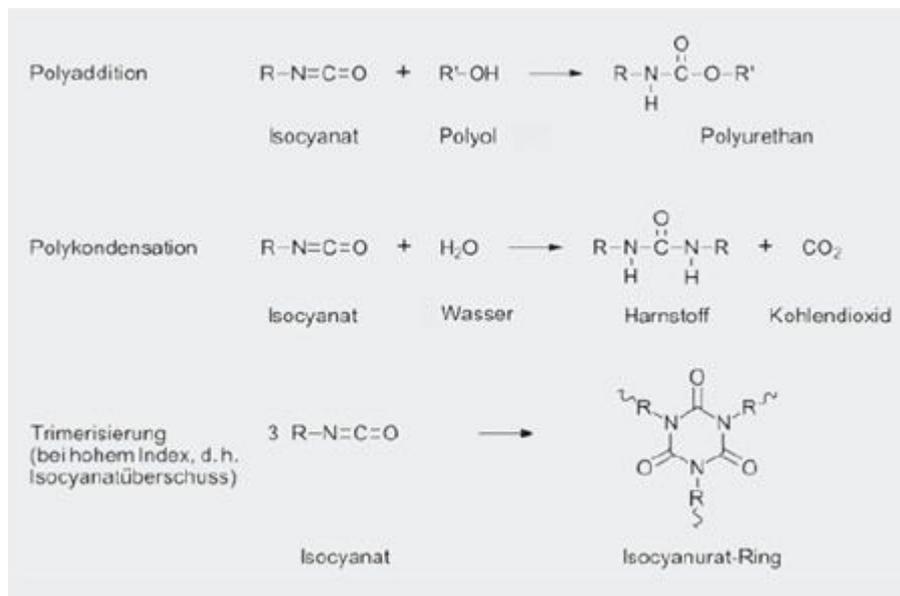
Tertiäre aliphatische Amine werden vielfach als Katalysatoren zur Einstellung der Reaktivität bei der PU-Herstellung eingesetzt. Typische Beispiele sind: Triethylamin und höhere Trialkylamine, 2-Dimethylaminoethanol (DMEA), N-Methyl-morpholin (NMM), Diazabicyclo(2.2.2)octan (DABCO) oder N,N-Dimethylcyclohexyl-amin (DMCHA).

Solche Aminkatalysatoren sind meist flüchtige, in der Regel brennbare Substanzen mit einem typischen, ammoniakartigen Geruch.

Aber auch zinnorganische Verbindungen, z. B. Zinn-2-ethylhexanoat (Zinndioctoat) und DBTL (Dibutylzinndilaurat) werden verwendet.

Die zinnorganischen Katalysatoren sind nicht flüchtige Flüssigkeiten, die unter dem Einfluss von Feuchtigkeit an katalytischer Aktivität verlieren.

Abbildung 3: Reaktionen bei der Herstellung von Polyurethanen



Zur Katalyse der sogenannten Poly-Isocyanurat-Reaktion (PIR-Reaktion – Trimerisierungsreaktion in Abbildung 3) im Hartschaum wird beispielsweise Kaliumoctoat eingesetzt.

3.3.2 Treibmittel

Als physikalische Treibmittel werden leicht flüchtige, zum Teil brennbare Substanzen, z. B. Pentan, Methylenchlorid oder Fluorkohlenwasserstoffe eingesetzt. Für die Herstellung von Weichschäumen mit niedriger

Rohdichte wird auch flüssiges Kohlendioxid als Treibmittel eingesetzt – wofür eine besondere Ausrüstung benötigt wird.

Bei chemischen Treibmitteln werden die Gase durch chemische Reaktion erzeugt, z. B. Kohlendioxid als Treibmittel durch die Reaktion von Wasser mit Isocyanaten.

3.3.3 Sonstige

In Beschichtungstoffen, Klebstoffen und Trennmitteln können verschiedene Lösemittel verwendet werden, z. B. Kohlenwasserstoff-Gemische, Methylethylketon, Aceton, Butyl- und Methoxypropylacetat sowie Ethylacetat.

Über die Eigenschaften von Lösemitteln und über Gefahren und Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit ihnen informieren die DGUV Information 213-072 „Lösemittel“ (Merkblatt M 017 der BG RCI), die zugehörigen Sicherheitsdatenblätter sowie Stoffdatenbanken (z. B. GESTIS, GisChem, WINGIS). (96) (98) (165) (158) (168)

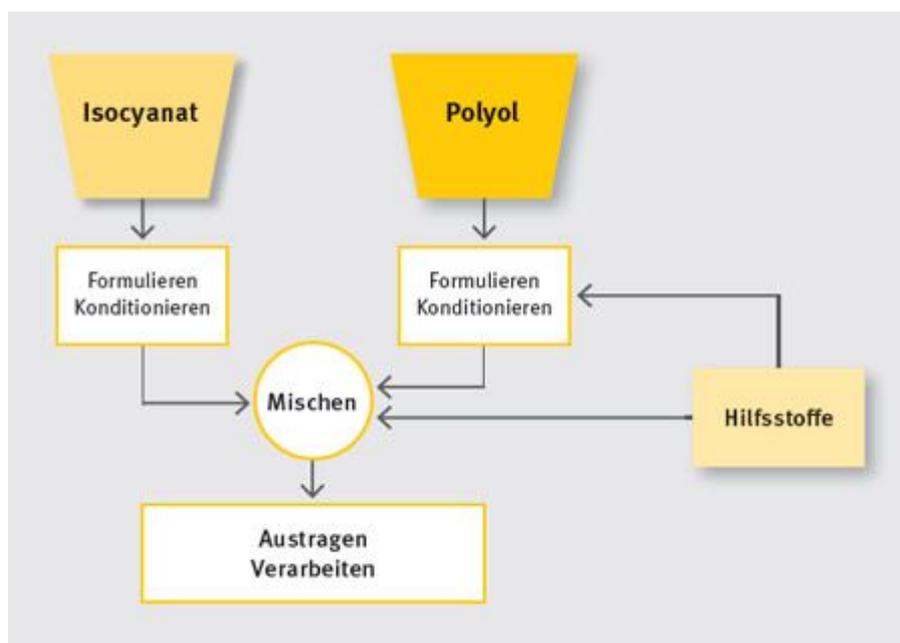
4 Herstellung von Polyurethanen

Bei der Herstellung von Polyurethanen werden die Roh- und Hilfsstoffe in ganz unterschiedlichen Verfahren und Mengen verarbeitet. Die Handpistole zur Verarbeitung von Schmelzklebstoffen mit wenigen Gramm und die PU-Blockschaumanlage zur Verarbeitung von Isocyanaten mit Tagesmengen im Tonnenmaßstab sind zwei Beispiele.

Prinzipiell existieren zwei Möglichkeiten der Reaktionsführung:

- alle Komponenten reagieren gleichzeitig miteinander („One-Shot-Verfahren“)
- die Komponenten reagieren nacheinander in zwei Stufen („Prepolymer-Verfahren“)

Abbildung 4: Schema Polyurethan-Herstellung



Die Hauptkomponenten (Isocyanat und Polyol) werden meist aus Tankanlagen in Arbeitsbehälter überführt und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Durch Zudosieren der Hilfsstoffe lassen sich die Eigenschaften des

Produkts gezielt steuern. Über den Mischkopf wird das Reaktionsgemisch auf eine Unterlage oder in eine Form ausgetragen. Die verfahrenstechnischen Möglichkeiten (Wahl der Temperatur, Druck, Mengenverhältnisse, Austragstechniken) sind dabei sehr vielfältig.

Die Anlagen zur Herstellung von Polyurethanen können kontinuierlich und diskontinuierlich betrieben werden.

4.1 PU-Schaumstoffe

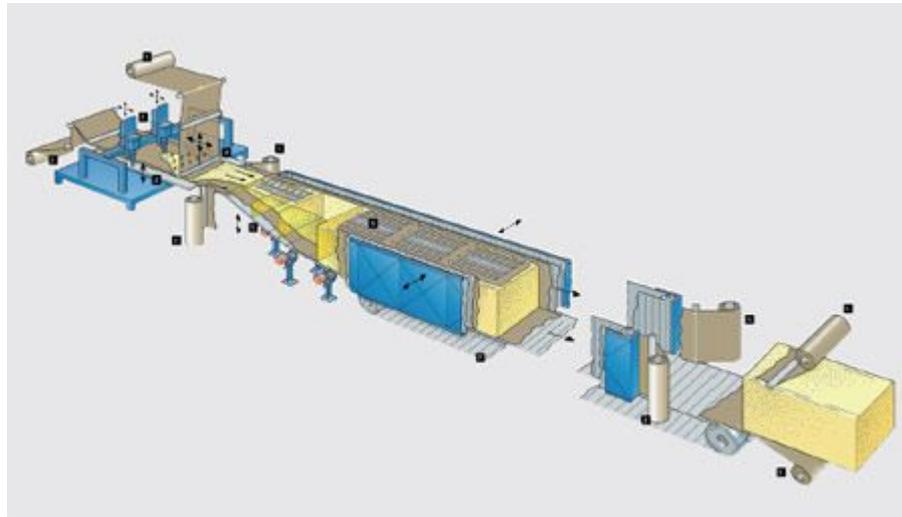
PU-Schaumstoffe werden überwiegend als Weichschaum in Blockform und als Hartschaum in Plattenform im kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren hergestellt. Rechteckige Blockquerschnitte von größer 2 Meter mal 1 Meter sind heute Stand der Technik. Die Blocklängen können dabei von wenigen Metern bis größer 100 Meter variieren. Anschließend werden die hergestellten Schaumblöcke auf die erforderlichen Konturen zugeschnitten.

Weichschäume werden z. B. zur Herstellung von Matratzen, Polstern für Sitzmöbel, Fertigung von individuellen Sitzen/Sitzschalen für orthopädische Anwendungen, Schalldämmmaterial und Kfz-Sitzen verwendet.

Hartschäume werden vor allem zur Wärmedämmung von Gebäuden, Fernwärmeleitungen und Kühlschränken eingesetzt.

Die Reaktionsgemische für Integralschäume¹⁾ (sowohl hart als auch flexibel möglich) werden häufig in geschlossene Formen gespritzt. Nach diesem Verfahren werden zahlreiche Teile für den Automobilbau (z. B. Spoiler, Kopfstützen, Lenkradummantelungen) aber auch Schuhsohlen, Fahrradsättel und Polsterungen für Sportgeräte hergestellt.

Abbildung 5: Blockschaumanlage als Beispiel großtechnischer PU-Herstellung



Die für die Herstellung der PU-Schaumstoffe überwiegend eingesetzten Isocyanate sind TDI, MDI sowie PMDI (alle auch in modifizierter Form).

1) Als Integralschäume werden Polyurethanschäume bezeichnet, die im Innern eine zellige Struktur und eine dichte, ungeschäumte Außenhaut besitzen. Die Dichte nimmt zum Kern hin ab.

4.2 Kompakt-PU

Die hier aufgeführten, nicht geschäumten Polyurethane haben in der Regel einen ausgeprägten elastomeren Charakter. Die Herstellung erfolgt im „Prepolymer“- oder im „One-Shot“-Verfahren. Beim „Prepolymer“-Verfahren werden metastabile Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Polyolen mit Vernetzern (in der Regel 2-funktionelle Kettenverlängerer, aber auch trifunktionelle Vernetzer) zur Reaktion gebracht. Beim „One-shot“-Verfahren werden alle Rohstoffe gleichzeitig zur Reaktion gebracht.

Das Reaktionsgemisch wird danach bei beiden Verfahren vergossen.

4.2.1 PU-Gieß-Elastomere

Grundlage sind meistens NDI-, MDI-, TDI- oder PMDI-Prepolymere. Bei diesen Systemen wird das oben beschriebene Reaktionsgemisch direkt zu Formteilen, Halbzeugen oder Beschichtungen vergossen. Das in der Gussform ausreagierte PU stellt dabei meistens das Endprodukt dar, das nicht mehr oder nur noch gering nachbearbeitet wird.

Typische Produkte sind beispielsweise dynamisch hoch belastete Rollen (wie Skateboardrollen), Zahnriemen oder Dichtungen.

Ein Spezialfall sind geschäumte Artikel, die durch Additive direkt in der Form aufschäumen. Ein Beispiel sind Dämpfer für Fahrwerksteile.

4.2.2 Thermoplastisches Polyurethan (TPU)

Im Gegensatz zu den in den Abschnitten 4.1, 4.2 und 4.3 aufgezeigten Herstellverfahren liegt hier ein zusätzlicher Prozessschritt zwischen Herstellung des Polyurethans und der Herstellung des Fertigprodukts. Auch hier werden die beiden Varianten „Prepolymer“-Verfahren und „One-Shot“-Verfahren angewendet.

Beim diskontinuierlichen Batchverfahren wird das Reaktionsgemisch in flache Formen gegossen, um dicke Platten zu erhalten. Diese werden nach Aushärtung zerkleinert und man erhält ungleichförmiges Granulat. Bei der Kombination des Batchprozesses mit einer Gießanlage wird das Reaktionsgemisch kontinuierlich als Endlosband ausgetragen. Dabei erhält man gleichmäßigeres Würfelgranulat. Werden die Verfahren komplett kontinuierlich gefahren, werden alle Rohstoffe in einem Reaktionsextruder gemischt und in der Regel direkt als Stränge ausgetragen und zerkleinert. Je nach Art der Granulierung erhält man zylinder- oder linsenförmiges Granulat.

Das Granulat wird dann im Spritzguss- oder Blasverfahren aufgeschmolzen und in die gewünschte Form gebracht. Zu den Hauptanwendungen gehören Kabelummantelungen, Schläuche, Folien, Dichtungen und technische Formteile.

4.3 Gießelastomer/Gießharze in der Elektronik und Elektrotechnik

Das Vergießen von elektronischen Bauteilen bzw. Baugruppen, wie Schaltkreisen, LEDs, Halbleitern, Kondensatoren und Schaltern, erfolgt unter Verwendung von 2-Komponenten-Vergussmassen bei Raumtemperatur über eine automatische Dosierung. Dazu wird ein geschlossenes Mischsystem verwendet. Die beiden Komponenten werden aus Druckbehältern dem Gießkopf zugeleitet und dort gemischt. In der Praxis kann der Prozess teilautomatisch mit manueller Auslösung des Gießvorgangs (Werkstückzufuhr erfolgt von Hand) oder automatisch (Werkstückzufuhr erfolgt automatisch) erfolgen. Das Aushärten der vergossenen Bauteile kann im Arbeitsbereich, im angrenzenden Arbeitsumfeld oder in separaten Räumen stattfinden.

Kabelmuffen werden im Netzbau für die Energieversorgung montiert. Auf Baustellen wird der Verguss von Kabelmuffen häufig über Doppelkammerbeutel realisiert, um einen Hautkontakt beim Mischen der beiden Komponenten zu vermeiden. Sie befinden sich getrennt voneinander in zwei verschiedenen Kammern und werden nach Entfernen der Trennung miteinander vermischt, indem der Beutel in den Händen geknetet wird. Die Vollständigkeit des Mischvorgangs kann durch Farbänderung verfolgt werden. Nach dem manuellen Einfüllen des PUR-Gießelastomers in die Kabelmuffe wird diese verschlossen. In einzelnen Fällen erfolgt das Anmischen des Gießelastomers in einem Behälter von Hand.

5 Verarbeitung von Polyurethanen

5.1 PU-Schäume auf Baustellen

Auf Baustellen werden Schäume meist durch das Schäumen mittels Spraydosen erstellt. Die Aushärtung erfolgt dabei durch Reaktion des verwendeten MDI mit der Luftfeuchtigkeit. Das Aufschäumen wird im Wesentlichen durch zugegebenes Treibmittel bewerkstelligt. Übliche Anwendungen sind das sogenannte Einschäumen von Tür- und Fensterrahmen, von Elektroverteiler- und Sicherungskästen sowie der Einsatz als Brunnenschaum. Neben den Isocyanaten muss die Gefährdung durch die Treibmittel sowie durch die Additive berücksichtigt werden.

Werden große Mengen Schaum benötigt, wie beim Isolieren von großen Behältern (Ortsschaum), erfolgt die Produktion des Schaums mit Hilfe von 2-Komponenten-Pumpensystemen.

5.2 Verpackungsschäume

Das Ausschäumen von Verpackungen erfolgt durch Befüllung eines PVC-Beutels mit einem 2-Komponenten-Formschaum in der Verpackungsschaumanlage. Die Verpackungsbeutel werden als Polsterung für den Versand von elektronischen Geräten in Kartons verwendet. Die Anlage ist geschlossen und mit einer Absaugung versehen. Schäume werden auch für das Ausschäumen von unregelmäßigen Hohlräumen zwischen verschiedenen Bauteilen oder Geräten in Verpackungen eingesetzt.

5.3 PU-Injektionsharze

PU-Injektionsharze werden zum Verschließen von Rissen in Bauwerken und zur Gesteinsverfestigung verwendet. Dazu wird das Material mit entsprechenden Pumpen mit Druck in das Mauerwerk oder in den Riss verpresst.

5.4 PU-Klebstoffe

PU-Klebstoffe können als 1-Komponentensystem und als 2-Komponentensystem, lösemittelhaltig, lösemittelfrei oder in Wasser formuliert werden. Lösungsmittelfreie Klebstoffe werden mit verschiedener Viskosität hergestellt, sodass diese entweder bei Raumtemperatur flüssig sind oder als Schmelzklebstoff erst bei höheren Temperaturen, bis zu 150 °C, verarbeitet werden können. Die verschiedenen Anwendungsbereiche machen es notwendig, Klebstoffe entweder flächig mittels Walze aufzutragen, als Raupe oder Punkt versprüht oder als Masse bzw. Schaum auf die Substrate aufzutragen.

Die für die Herstellung der PU-Klebstoffe überwiegend eingesetzten Isocyanate sind MDI, TDI, HDI, XDI, IPDI, TMXDI und HMDI. Sie werden in der Regel nicht in reiner Form, sondern in modifizierter Form als sogenannte NCO-Prepolymere eingesetzt. Trotzdem können diese Produkte Monomere enthalten.

Auf Baustellen werden PU-Klebstoffe unter anderem zum Verkleben von Bodenbelägen und als Montageklebstoffe verwendet. Diese werden in der Regel auf der Basis von MDI hergestellt.

5.5 PU-Schmelzklebstoffe

Reaktive Polyurethan-Schmelzklebstoffe auf der Basis von Diphenylmethandiisocyanat (MDI) sind isocyanat-terminierte Prepolymere, die aufgrund ihrer hohen Viskosität bei erhöhter Temperatur verarbeitet werden müssen. Sie haben einen Gehalt an monomerem MDI von bis zu 4 %. Diese Klebstoffklasse findet u. a. Einsatz in den Arbeitsbereichen Druckweiterverarbeitung, Holz- und Holzwerkstoffbeschichtung, Schuhherstellung, Herstellung von Fahrzeuginnenausstattungen und Textilkaschierung.

Da der Dampfdruck des eingesetzten Diisocyanates bei erhöhten Verarbeitungstemperaturen stark ansteigt, sind in der Regel besondere Schutzmaßnahmen erforderlich, um zu verhindern, dass es zu Arbeitsplatzgrenzwertüberschreitungen kommt.

Die Emissionen an Isocyanaten werden wesentlich reduziert durch einen geringen Monomergehalt des Klebstoffs, eine niedrige Verarbeitungstemperatur und die Verwendung von Maschinen nach dem Stand der Technik mit entsprechender Absaugung.

Dazu sind im Markt folgende Produkte zu finden:

- **Monomerreduzierte PUR-Hotmelt**
monomerer MDI Gehalt < 1 %
→ H 351 (Kann vermutlich Krebs erzeugen) fällt bei der Kennzeichnung weg
- **Kennzeichnungsfreie PUR-Hotmelt**
monomerer MDI Gehalt < 0,1 %
- **PUR-Hotmelt mit reduzierter Verarbeitungstemperatur**
z. B. < 100 °C Verarbeitungstemperatur

Weitere Informationen zur Verarbeitung reaktiver PUR-Hotmelts (PURHM), Messergebnisse und erforderliche Schutzmaßnahmen werden in der DGUV Information 213-715 „Empfehlungen Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (EGU) nach der Gefahrstoffverordnung – Verwendung von reaktiven PUR-Schmelzklebstoffen bei der Verarbeitung von Holz, Papier und Leder“ differenziert nach den verschiedenen Klebstoffen beschrieben. (146)

5.5.1 Emissionsprüfung von Verarbeitungsmaschinen und PUR-Hotmelts

Die Prüfstelle Druck und Papierverarbeitung der BG ETEM bietet die Prüfung und Zertifizierung sowohl von Klebebindemaschinen wie auch von PUR-Hotmelt-Klebstoffen für die Klebebindung auf Basis des Prüfgrundsatzes GS-DP-03 an. Der Prüfumfang und die Prüfbedingungen sind exakt beschrieben. Bei Verarbeitungsmaschinen wird die Ausstattung und Ausrüstung sowie die Feststellung des emissionsarmen Betriebs durch eine Messung geprüft und das Ergebnis dokumentiert. Klebstoffe werden auf Basis einer Messung in der Produktion und durch Laboruntersuchungen geprüft. (169)

5.6 PU-Dichtstoffe

PU-Dichtstoffe werden als ein- oder zweikomponentiges System zum Abdichten von Fugen zwischen unterschiedlichen Materialien verwendet. Dabei wird das Material mit speziellen Applikationsgeräten manuell in die Fuge gedrückt.

5.7 PU-Beschichtungsstoffe

Unter diesem Begriff werden sehr unterschiedliche Produktgruppen zusammengefasst. Hierzu zählen 1-Komponenten-Lacke, 2-Komponenten-Lacke und Pulverlacke.

Bei den 2-Komponenten-Lacken werden ein Polyisocyanat und die Polyolkomponente, oft in Lösemitteln oder wässrigem Medium gelöst oder dispergiert, zu einem Beschichtungsstoff mit begrenzter Verarbeitungszeit gemischt.

Bei 1-Komponenten-Lacken wird zwischen Einbrennlacken und physikalisch trocknenden Lacken unterschieden:

- Einbrennlacke enthalten einen thermoaktivierbaren Polyurethanhärter, eine Polyolkomponente und sind meist lösemittelhaltig oder in Wasser dispergiert. Die Isocyanatgruppen der thermoaktivierbaren Härter sind jedoch mit sogenannten Blockierungsgruppen (hauptsächlich Oxime und ϵ -Caprolactam) zu bei Raumtemperatur nicht reaktiven Verbindungen umgesetzt. Einbrennlacke sind bei Raumtemperatur nicht reaktiv und erst unter der Temperatureinwirkung beim Einbrennvorgang erfolgt die Vernetzungsreaktion. Bei den Einbrennlacken reagieren die Isocyanatgruppen mit Hydroxyl- oder Aminogruppen, wobei der vernetzte Lackfilm entsteht. Pulverlacke stellen eine Sonderform der 1-Komponenten-Lacke dar.
- Feuchtigkeitshärtende Lacke werden häufig auch als 1-Komponenten-Lacke bezeichnet. Sie reagieren nach der Applikation mit der Luftfeuchtigkeit zu vernetzten Lackfilmen. Physikalisch trocknende Lacke, z. B. Dispersionen, bilden den Lackfilm durch Verdunsten des Lösemittels und/oder Wassers aus.

PU-Beschichtungsstoffe finden beispielsweise bei der Herstellung von hochwertigem Kunstleder, im Bereich der Automobil- oder der Schuhindustrie Verwendung. Im Bereich der Automobillackierung haben sich PU-Beschichtungsmittel fest etabliert. Auf Baustellen werden PU-Beschichtungsstoffe als Industriefußböden und als Versiegelung von Bodenbelägen, wie Holzfußböden, verwendet. Auch im schweren Korrosionsschutz (z. B. Brücken) werden PU-Beschichtungsstoffe oft eingesetzt.

Die für die Herstellung von PU-Lackrohstoffen überwiegend eingesetzten Isocyanate sind HDI (Monomer) oder HDI-Polyisocyanate, IPDI-Monomer oder -Polyisocyanat, TDI-Monomer oder -Polyisocyanat, H₁₂-MDI-Monomer, TMDI-Monomer, TMXDI-Monomer, MDI-Monomer und PMDI-Polyisocyanat. Typischerweise werden diese Isocyanate chemisch in Derivate (z. B. „Polyisocyanate“ oder „Prepolymere“) oder in Polyurethane umgewandelt, welche dann in den PU-Beschichtungsstoffen als Bindemittel eingesetzt werden.

6 Gesundheitsgefahren wichtiger Stoffgruppen

6.1 Isocyanate

Die hier beschriebenen Gesundheitsgefahren beziehen sich auf Diisocyanate als Reinstoffe, gelöst, als höhermolekulare Polyisocyanate oder als Gemische.

Die in Betracht kommenden monomeren Diisocyanate unterscheiden sich in ihren akut-toxischen Eigenschaften. Dementsprechend sind sie in die Gefahrenkategorien der akuten Toxizität 1, 2, 3 oder 4 eingestuft. Sie sind ferner meist als augen- und hautreizend Kategorie 1 und 2 sowie haut- und atemwegssensibilisierend Kategorie 1 eingestuft.

Es gibt einige aliphatische Polyisocyanate, die nicht als atemwegssensibilisierend eingestuft sind.

MDI und TDI stehen im Verdacht krebserzeugend zu sein (eingestuft als „karzinogen Kategorie 2“). Zur vollständigen Einstufung bestimmter Isocyanate siehe Tabellen im Anhang 1.

Durch Isocyanate sensibilisierte Personen dürfen nicht gegenüber Isocyanaten und isocyanathaltigen Gemischen exponiert werden.

Personen, die gegenüber anderen Allergenen sensibilisiert sind, sind gefährdet, leichter eine Sensibilisierung gegen Isocyanate zu entwickeln.

6.1.1 Aufnahme und Wirkungsweise

Eine Aufnahme in den Körper ist überwiegend durch Einatmen als Dampf oder Aerosol (fest oder flüssig), in geringeren Mengen auch über die Haut oder den Magen-Darm-Trakt möglich.

Isocyanate wirken auf Haut und Schleimhäute, Augen und Atemwege.

6.1.2 Akute Gesundheitsgefahren

Bei Grenzwertüberschreitung besteht die Gefahr einer konzentrationsabhängigen Reizwirkung auf Augen, Nase, Rachen und Luftwege, die bei leichter Exposition reversibel ist.

In besonderen Fällen, z. B. der störungsbedingten Freisetzung größerer Mengen Isocyanate, können sogar lebensbedrohliche Lungenfunktionsstörungen auftreten.

Verzögertes Auftreten der Beschwerden und Entwicklung einer Überempfindlichkeit sind möglich. Bei überempfindlichen bzw. sensibilisierten Personen können Reaktionen vom Hustenreiz bis hin zu ausgeprägten Asthmaanfällen schon bei sehr geringen Isocyanatkonzentrationen ausgelöst werden, auch unterhalb des Arbeitsplatzgrenzwertes (AGW). Bei (intensiver) Exposition kann es zu einem zunehmenden Reizzustand auch der unteren Atemwege, zu Bronchitis und zum lebensbedrohlichen Lungenödem kommen. Bei (intensivem) Hautkontakt sind Reizzustände der Haut oder in seltenen Fällen Sensibilisierungen (Kontaktekzem) möglich.

Isocyanathaltige Spritzer können Hornhautschäden am Auge verursachen.

Bei 2,4-TDI liegt die geruchliche Wahrnehmungsschwelle im Bereich von 20 bis 50 ppb, also deutlich über dem AGW von 5 ppb.

6.1.3 Chronische Gesundheitsgefahren

In Hinblick auf die chronischen Gesundheitsgefahren steht die Gefahr der Atemwegssensibilisierung gegenüber Isocyanaten im Vordergrund.

Nach Exposition mit ein- oder mehrmaliger Grenzwertüberschreitung, auch kurzzeitig, kann es zu einer Sensibilisierung kommen. Danach kann auch bei sehr niedrigen Isocyanat-Konzentrationen Reizhusten, Brustbeklemmung, Atemnot, eine Alveolitis oder Asthma auftreten. Anhaltendes wiederholtes Einatmen erhöhter Konzentrationen von Isocyanaten kann zur chronischen Bronchitis, zur Einschränkung der Lungenfunktion oder

zu asthmatischen Beschwerdebildern führen. Ein allergisches Kontaktekzem ist selten. Nach stärkerer Exposition ist, in Abhängigkeit von den Beschwerden und der Krankheitsdauer, eine vorübergehende Meidung jeglicher Exposition über einen Zeitraum von etwa drei Monaten anzuraten, um einer eventuellen Sensibilisierung vorzubeugen. Beim Verdacht auf das Vorliegen einer Sensibilisierung oder bei Überempfindlichkeit ist die sofortige, dauernde Vermeidung jeglicher Exposition gegenüber Isocyanaten notwendig.

TDI und MDI sind gemäß Verordnung (EG) 1272/2008 als krebserzeugend der Kategorie 2 eingestuft (H351: Kann vermutlich Krebs erzeugen). (2)

Die Einstufung von MDI basiert auf Tierversuchen, in denen Ratten über lange Zeiträume sehr hohen Konzentrationen – 100-fach über dem Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) – an synthetisch hergestellten Aerosolen ausgesetzt waren. Derart hohe Isocyanat-Aerosolkonzentrationen treten in der Praxis unter Berücksichtigung der einschlägigen Schutzmaßnahmen nicht auf.

6.2 Weitere PU-Roh- und Hilfsstoffe

6.2.1 Polyole

Polyole sind nach dem derzeitigen Erkenntnisstand im Allgemeinen toxikologisch weitgehend unbedenklich.

Eine Exposition der Haut, insbesondere der Schleimhäute, kann, z. B. bei Aminopolyethern, zu mäßigen Reizungen führen.

Eine Aufnahme der Polyole über die Atemwege und eine damit verbundene Gefährdung ist aufgrund der außerordentlich niedrigen Dampfdrücke bei Normalbedingungen nicht möglich.

Bei Polyol-Gemischen (oft nur als Polyol oder Polyolkomponente bezeichnet) können die toxikologischen Eigenschaften durch die enthaltenen Hilfsstoffe (Katalysatoren, Emulgatoren, Stabilisatoren, Flammschutzmittel und Lösemittel) beeinflusst werden.

6.2.2 Amine

Vielen bei der Polyurethan-Herstellung verwendeten Aminen ist eine starke Basizität und eine gute Fettlöslichkeit gemeinsam. Sie sind in flüssiger Form häufig ätzend und zeigen aufgrund ihrer Fettlöslichkeit eine ausgeprägte Tiefenwirkung im Organismus. Bei Exposition, insbesondere gegenüber aliphatischen Aminen, kann es an Haut und Schleimhäuten schnell zu Reizungen bis hin zu tiefgehenden Verätzungen kommen.

Gelangen Amine in die Augen, treten starke Reizungen und Verätzungen des äußeren Auges auf, die unter Umständen eine Hornhauttrübung bis hin zur Erblindung zur Folge haben können. In einigen seltenen Fällen traten Blauschleier- und Hofsehen bei Beschäftigten auf, die Entgratungsarbeiten an nicht vollständig ausgehärteten PU-Produkten ausführten.

Amine haben einen intensiven, äußerst unangenehmen Eigengeruch, der eine deutliche Warnwirkung ausübt. Werden Amine eingeatmet, so können Reizungen, Verätzungen, Entzündungen und schwere Schädigungen der Atemwege die Folge sein.

6.2.3 Zinnverbindungen

Für die eingesetzten Zinn(II)- und Zinn(IV)-Verbindungen wurden Arbeitsplatzgrenzwerte festgelegt (siehe TRGS 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“). Sie werden durch die Haut aufgenommen. Bei Haut- und Schleimhautkontakt (insbesondere Augen) können mit Verzögerung auch Reizungen auftreten. Einige Zinn(IV)-Verbindungen sind als vermutlich oder wahrscheinlich reproduktionstoxisch eingestuft. Auch Trennmittel können zinnorganische Verbindungen enthalten. Weitere Informationen können den Sicherheitsdatenblättern und Datenbanken entnommen werden. (52) (97) (158) (165) (168)

6.2.4 Sonstige

Die toxikologischen Eigenschaften von Flammschutzmitteln, Füllstoffen, Verstärkern, farbgebenden Komponenten, Lösemitteln, Schaumstabilisatoren, Trennmitteln, Alterungsschutzmitteln und Verkappungsmitteln sind den entsprechenden Sicherheitsdatenblättern und Datenbanken zu entnehmen, da eine Beschreibung dieser Stoffe den Rahmen dieser Schrift sprengen würde. (158) (165) (168)

Bei der Verwendung von mineralischen Verstärkern und der Nachbearbeitung der Polyurethanprodukte ist der allgemeine Staubgrenzwert von $1,25 \text{ mg/m}^3$ für die alveolengängige Fraktion (A-Staub) und 10 mg/m^3 für die einatembare Fraktion (E-Staub) einzuhalten. (52)

Weiterführende Informationen zu Lösemitteln können der DGUV Information 213-072 „Lösemittel“ (Merkblatt M 017 der BG RCI) entnommen werden. (96)

6.2.5 Berufskrankheiten

Folgende Erkrankungen durch Isocyanate sind meldepflichtige Berufskrankheiten nach der Anlage zur Berufskrankheitenverordnung (BKV) (Reihenfolge nach Relevanz und Häufigkeit): (57)

- **Nr. 1315** „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 konnten“.
- **Nr. 5101** „Schwere oder wiederholt rückfällige Hauterkrankungen, die zur Unterlassung aller Tätigkeiten gezwungen haben, die für die Entstehung, die Verschlimmerung oder das Wiederaufleben der Krankheit ursächlich waren oder sein können“.
- **Nr. 4301** „Durch allergisierende Stoffe verursachte obstruktive Atemwegserkrankungen (einschließlich Rhinopathie), die zur Unterlassung aller Tätigkeiten gezwungen haben, die für die Entstehung, die Verschlimmerung oder das Wiederaufleben der Krankheit ursächlich waren oder sein können“.
- **Nr. 4302** „Durch chemisch-irritativ oder toxisch wirkende Stoffe verursachte obstruktive Atemwegserkrankungen, die zur Unterlassung aller Tätigkeiten gezwungen haben, die für die Entstehung, die Verschlimmerung oder das Wiederaufleben der Krankheit ursächlich waren oder sein können.“
- **Nr. 4201** „Exogen-allergische Alveolitis“.

7 Rechtsgrundlagen

Aufgrund der geschilderten Gefährdungen sind das Inverkehrbringen von Isocyanaten und der Arbeitsschutz bei Tätigkeiten durch europäisches und nationales Recht geregelt. (1) (2) (58) (59) (9) (28) (37)

Grenzwerte und Schutzmaßnahmen werden vor allem in den Technischen Regeln für Gefahrstoffe beschrieben.

7.1 REACH (1)

REACH steht für die Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals). Entsprechend der Bestimmungen der europäischen REACH-Verordnung müssen alle Substanzen, die mit mehr als 1 t pro Jahr produziert oder importiert werden, registriert werden, wenn sie nicht unter eine Ausnahme fallen (z. B. Polymere). Die Registriernummer wird im jeweiligen Sicherheitsdatenblatt aufgeführt, bei Gemischen werden die Registriernummern der Substanzen, die genannt werden müssen, aufgeführt.

Für klassifizierte Substanzen gibt es einen Anhang zum Sicherheitsdatenblatt, in dem alle Anwendungen einer Risikobewertung unterzogen werden. Wichtig ist, dass alle Substanzen, die klassifiziert sind, nur in registrierten und als sicher bewerteten Anwendungen unter den im Anhang des jeweiligen Sicherheitsdatenblattes genannten Risikominderungsmaßnahmen eingesetzt werden dürfen. Alle anderen Anwendungen sind illegal, sofern sie nicht durch eine eigene Risikobewertung abgedeckt sind und bei der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) angezeigt wurden.

Ausgewählte Substanzregistrierungen werden einer Evaluierung unterzogen. Die jeweils aktuelle Liste der geplanten Bewertungen ist der CoRAP (Community Rolling Action Plan). Unter bestimmten Bedingungen können Substanzen unter eine Beschränkung oder ein Verbot fallen:

a. Isocyanate

- i. Registrierung
Die Isocyanate sind im Allgemeinen bereits seit 2010 im Mengenband > 1000 t/Jahr registriert.
- ii. Bewertung (Evaluierung)
TDI, HDI, IPDI, MDI und davon abgeleitete Substanzen wurden bereits evaluiert und die im Sicherheitsdatenblatt genannten Anwendungen als sicher betrachtet. Einige von MDI abgeleitete Substanzen befinden sich noch in der Bewertung.
- iii. Beschränkung (Restriktion)
 - Im Sommer 2020 tritt voraussichtlich eine Beschränkungsregelung in Kraft, die den Einsatz von Diisocyanaten (regulatorischer Begriff zur Abgrenzung) im industriellen und handwerklichen Umfeld betrifft. Firmen sollen Diisocyanate und/oder diisocyanathaltige Mischungen künftig nur noch einsetzen dürfen, wenn ihre Beschäftigten nachweislich geschult/trainiert wurden, mit solchen Produkten Tätigkeiten sicher ausführen zu können. Schulungen/ Trainings sollen in Abhängigkeit von den Tätigkeiten auf drei verschiedenen Niveaus stattfinden und Online-Training beinhalten. Das Trainingsmaterial soll von den Lieferanten bereitgestellt werden. Details zu den Ausführungsbestimmungen werden noch auf EU-Ebene diskutiert (Stand Mai 2020).
 - Für MDI-haltige Endverbraucherprodukte (z. B. PU-Bauschäume) gibt es bereits eine Beschränkungsregelung. Sie verpflichtet Hersteller solcher Produkte, den Gebinden Schutzhandschuhe beizulegen.

b. Polyole

- i. Registrierung
Die meisten Polyole sind Polymere und daher von der Registrierung unter REACH ausgenommen. Langkettige Polyole, meist Weichschaumpolyole, sind in der Regel nicht als Gefahrstoff klassifiziert. Kurzkettige Polyole, meist Hartschaumpolyole, wurden, wie die Isocyanate, bereits 2010 mit

- > 1 000 t/Jahr registriert. Die meisten sind nicht als Gefahrstoffe klassifiziert, sodass es keinen Anhang zum Sicherheitsdatenblatt gibt.
- ii. Bewertungen haben bislang für kein Polyol stattgefunden.
 - iii. Beschränkungen von Polyolen sind nicht in Vorbereitung.
- c. Hilfsstoffe
 Für Hilfsstoffe sind aufgrund ihrer Vielzahl keine allgemeinen Aussagen zu Registrierung, Bewertungen und Beschränkung oder Verboten möglich.

Tabelle 1: Diisocyanate, die in der geplanten Beschränkung der Verwendung aufgeführt sind.

	Trivialname	CAS-Nummer
4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat	4,4'-MDI	101-68-8
o-(p-Isocyanatobenzyl)phenylisocyanat	2,4'-MDI	5873-54-1
2,2'-Methyldiphenyldiisocyanat	2,2'-MDI	2536-05-02
4-Methyl-m-phenylendiisocyanat	2,4-TDI	584-84-9
2-Methyl-m-phenylendiisocyanat	2,6-TDI	91-08-7
1,5-Naphthylendiisocyanat	NDI	3173-72-6
m-Tolyldiisocyanat	TDI T80 o. T65	26471-62-5
Hexamethyldiisocyanat	HDI	822-06-0
3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat	IPDI	4098-71-9
4,4'-Methyldicyclohexyldiisocyanat	H12MDI	5124-30-1
3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-diyldiisocyanat	TODI	91-97-4
1,3-bis(1-Isocyanato-1-methylethyl)benzol	m-TMXDI	2778-42-9
1,3-bis(Isocyanatomethyl)benzol	mXDI	3634-83-1
2,4,6-Triisopropyl-m-phenylendiisocyanat	TRIDI	2162-73-4

7.2 Beurteilungsmaßstäbe für Isocyanate

7.2.1 Monomere Diisocyanate

Für großtechnisch eingesetzte monomere Isocyanate zur Herstellung von Polyurethanen wurden Arbeitsplatzgrenzwerte festgelegt (siehe Tabellen in Anhang 1). Sie sind als maximal zulässige Durchschnittskonzentration für eine Arbeitsschicht von acht Stunden anzusehen (Schichtmittelwert). Bei Einhaltung der AGW sind im Allgemeinen keine akuten oder chronischen schädlichen Auswirkungen auf die Gesundheit zu erwarten (siehe TRGS 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“). Die sensibilisierende Wirkung der Isocyanate ist allerdings auch bei Grenzwerteinhaltung nicht ausgeschlossen. Bereits sensibilisierte Personen können auch auf Konzentrationen deutlich unterhalb des Grenzwertes reagieren (siehe auch Kapitel 6). Daher sind auch regelmäßige Überschreitungen der Kurzzeitwerte für Gesundheitsschäden, wie die Entstehung des Isocyanat-Asthasmas, relevant. (52)

Hierzu gelten folgende Regelungen:

- Auch in Zeitabschnitten von 15 Minuten soll der AGW als Durchschnittskonzentration eingehalten werden.
- Zusätzlich darf innerhalb eines solchen Zeitabschnitts von 15 Minuten der doppelte Grenzwert ($1;=2=I$), bei einigen Isocyanaten der vierfache Grenzwert ($1;=4=I$), als Momentanwert zu keinem Zeitpunkt überschritten werden (siehe Anhang 1) – nähere Angaben siehe TRGS 900. (52)

Zwischen zwei Phasen mit Überschreitung des Schichtmittelwertes sollte ein zeitlicher Abstand von mindestens einer Stunde liegen.

7.2.2 Oligomere und polymere Isocyanate

Oligomere und polymere Isocyanate besitzen, im Vergleich zu den in Abschnitt 7.2.1 behandelten monomeren Diisocyanaten, ein geringeres sensibilisierendes und akut toxisches Potenzial. Diese Isocyanate werden z. B. in Beschichtungsverfahren oder emissionsfreien Klebstoffen eingesetzt. Für diese Produkte kann der Hersteller einen sogenannten Expositionsbeurteilungswert (EBW) oder nachrangig einen „Derived No Effect Level“ (DNEL) im Sicherheitsdatenblatt angeben, der anstelle eines Arbeitsplatzgrenzwertes heranzuziehen ist.

Der Expositionsbeurteilungswert für polymere Aerosole kann folgende Werte annehmen: (37)

- $EBW = AGW$ des zugrundeliegenden monomeren Diisocyanats (zugleich Vorgabewert bei fehlenden Angaben im Sicherheitsdatenblatt)
- $EBW = 10 \cdot AGW$ des zugrundeliegenden monomeren Diisocyanats
- $EBW > 10 \cdot AGW$ des zugrundeliegenden monomeren Diisocyanats

Für Gemische aus unterschiedlichen Polyisocyanaten, für deren Einzelkomponenten bereits Expositionsbeurteilungswerte vorliegen, erfolgt die Berechnung des EBW durch eine arithmetische Mittelwertbildung unter Berücksichtigung der Massenanteile im Gemisch.

Allerdings können oligomere und polymere Isocyanate monomere Diisocyanate enthalten. Diese Komponenten können sich in der Atemluft am Arbeitsplatz anreichern, da sie leichter flüchtig als die oligomeren und polymeren Isocyanate sind. Daher ist auch beim Einsatz von polymeren Isocyanaten die Einhaltung der AGW der zugrundeliegenden monomeren Diisocyanate zu überwachen.

7.2.3 Der Expositionsleitwert als allgemeiner Beurteilungsmaßstab für Isocyanate (37)

In der Praxis zeigte sich, dass die oben genannten Beurteilungsmaßstäbe (AGW, EBW) nicht zur Beurteilung aller Arbeitsplätze ausreichen:

- Bei isocyanathaltigen Gemischen ist die chemische Identität der Isocyanate und der Isocyanatgehalt (NCO-Gehalt) oft nicht bekannt. Dies gilt sowohl für anwendungsfertige Produkte als auch für isocyanathaltige Reaktionsgemische.
- Für viele technisch hergestellte Isocyanate und Zwischenverbindungen sind keine Arbeitsplatzgrenzwerte verfügbar.

In diesen Fällen kann die Anzahl oder Konzentration der reaktiven NCO-Gruppen (Isocyanatgruppen) bestimmt werden, die auch als Totalkonzentration reaktiver Isocyanatgruppen, kurz TRIG, bezeichnet wird. Es wurde eine Konzentration als Beurteilungsmaßstab festgelegt, die auch als Expositionsleitwert (ELW) bezeichnet wird.

- $ELW = 0,018 \text{ mg NCO/m}^3$

Der ELW wurde so abgeleitet, dass die Einhaltung der AGW der einzelnen Isocyanate mit Einhaltung des ELW sichergestellt ist.

Der ELW kann damit auch als universeller Beurteilungsmaßstab für Isocyanate angewendet werden, wenn kein AGW zur Verfügung steht, viele verschiedene isocyanathaltige Produkte an einem Arbeitsplatz Anwendung finden oder komplexe Mischungen vorliegen.

8 Gefährdungsbeurteilung

Bei Tätigkeiten mit Isocyanaten können die Beschäftigten durch die Stoffeigenschaften und auch durch die Art der Arbeitsweise gefährdet werden.

8.1 Allgemeines

Das Arbeitsschutzgesetz und die zugehörigen Verordnungen (z. B. Gefahrstoffverordnung, Betriebssicherheitsverordnung, Arbeitsstättenverordnung) sowie die DGUV Vorschrift 1 verpflichten jede Unternehmerin und jeden Unternehmer (9) (28) (22) (16) (75) (123)

- zu beurteilen, welche Gefährdungen und Belastungen für die Beschäftigten mit ihrer Arbeit verbunden sind und
- zu ermitteln, welche Arbeitsschutzmaßnahmen erforderlich sind.

Darüber hinaus ist der Unternehmer oder die Unternehmerin verpflichtet, Maßnahmen des Arbeitsschutzes auf ihre Wirksamkeit zu überprüfen und erforderlichenfalls sich ändernden Gegebenheiten anzupassen.

Das Ergebnis der Gefährdungsbeurteilung und die erforderlichen Wirksamkeitskontrollen sind zu dokumentieren.

Die Forderungen des Arbeitsschutzgesetzes werden in § 6 der Gefahrstoffverordnung und § 3 der Betriebssicherheitsverordnung konkretisiert. (28) (22)

Zusätzlich ist für Teilbereiche die Verpflichtung zur Beurteilung von Gefährdungen in weiteren Regelwerken festgeschrieben, z. B. der Störfallverordnung (12. BImSchV). (65)

Das Arbeitsschutzgesetz und die Gefahrstoffverordnung sprechen von „Gefährdung“ und „Gefährdungsbeurteilung“, die REACH-Verordnung von „Risiko“ und „Risikobeurteilung“. Da der Schwerpunkt dieser Schrift Arbeits- und Gesundheitsschutz ist, werden durchgängig die Begriffe Gefährdung und Gefährdungsbeurteilung verwendet. (9) (28) (1)

Grundsätzliches zur Durchführung von Gefährdungsbeurteilungen kann z. B. dem Merkblatt A 016 „Gefährdungsbeurteilung – Sieben Schritte zum Ziel“ der BG RCI entnommen werden. Inhaltliche Basis der

Gefährdungsbeurteilung kann der allgemeine Gefährdungskatalog des Merkblatts A 017 „Gefährdungsbeurteilung – Gefährdungskatalog“ der BG RCI sein. (83) (84)

In der Gefahrstoffverordnung kommt der Gefährdungsbeurteilung eine bedeutende Rolle zu. Als Hilfestellung wurden neben mehreren Technischen Regeln zur Gefahrstoffverordnung auch mehrere Schriften der Unfallversicherungsträger veröffentlicht, insbesondere die DGUV Information 213-080 „Arbeitsschutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen“ (Merkblatt M 053 der BG RCI). (31–37) (80–82) (90–104) (100)

Die Unternehmerin und der Unternehmer ist verantwortlich für die Durchführung der Gefährdungsbeurteilung. Sie ist von fachkundigen Personen vor Aufnahme der Tätigkeiten durchzuführen. (149) (28) § 6 Abs. 11

Die mit den Tätigkeiten verbundenen inhalativen, dermalen und physikalisch-chemischen Gefährdungen sind unabhängig voneinander zu beurteilen und in der Gefährdungsbeurteilung zusammenzuführen. (28) § 6 Abs. 6

Dabei müssen über den normalen Betrieb hinaus auch Instandhaltungs- und Wartungsarbeiten sowie die Beseitigung von Betriebsstörungen betrachtet werden. Bei der Zusammenarbeit mehrerer Firmen kann die Möglichkeit der gegenseitigen Gefährdung bestehen. Deshalb muss die Fremdfirmenkoordination ebenfalls Bestandteil der Gefährdungsbeurteilung sein. (28) § 6 Abs. 5

Die Gefährdungsbeurteilung gliedert sich in folgende Schritte:

1. Stoffe, Gemische und sonstige Gefährdungsfaktoren erfassen,
2. Informationsermittlung nach festgelegten Kriterien,
3. Bewertung der Gefährdungen (inhalativ, dermal, physikalisch-chemisch; jeweils unabhängig voneinander),
4. Prüfung auf Substitutionsmöglichkeiten,
5. Festlegung und Durchführung notwendiger Schutzmaßnahmen (siehe Kapitel 10 bis 13),
6. Dokumentation,
7. Wirksamkeitskontrolle.

8.2 Informationsermittlung

8.2.1 Erfassung der verwendeten Stoffe und Gemische – Gefahrstoffverzeichnis (28) § 6 Abs. 12

Es muss ermittelt werden, ob es sich bei den verwendeten Stoffen um Gefahrstoffe handelt. Entsprechende Angaben enthalten die zugehörigen Sicherheitsdatenblätter.

Weitere Informationen zu Stoffen können Datenbanken, z. B. GESTIS der DGUV, WINGIS der BG BAU oder GisChem der BG RCI und BGHM, entnommen werden. Die verwendeten Stoffe sind in einem Gefahrstoffverzeichnis aufzuführen. (165) (168) (158)

An Angaben sollten im Gefahrstoffverzeichnis mindestens enthalten sein:

- Bezeichnung der Gefahrstoffe,
- Einstufung sowie Angabe der gefährlichen Eigenschaften,
- Angaben zu den im Betrieb verwendeten Mengen,
- Arbeitsbereiche, in denen Tätigkeiten mit den Gefahrstoffen ausgeführt werden,
- Hinweis auf Sicherheitsdatenblätter.

Das Verzeichnis ist auf aktuellem Stand zu halten. Es ist allen betroffenen Beschäftigten zugänglich zu machen – ausgenommen davon sind die Angaben zu den verwendeten Mengen. Eine Möglichkeit zur Erstellung des Gefahrstoffverzeichnisses bietet, z. B. GisChem oder WINGIS.

Die Sicherheitsdatenblätter müssen den Beschäftigten zugänglich sein.

8.2.2 Substitutionsprüfung (28) (44)

Bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen hat der Unternehmer und die Unternehmerin zu prüfen, ob durch Substitution oder Änderung des Verwendungsverfahrens Gefährdungen vermieden oder zumindest vermindert werden können.

Ein Beispiel hierfür ist die Wahl des Systems beim Auftragen von Lack/Klebstoffsystemen. Hierbei ist die Größe der Aerosolteilchen ausschlaggebend. Je größer die Aerosolteilchen sind, desto geringer ist deren Potenzial zum Eindringen in die tiefen Atemwege.

Das Airless-Verfahren stellt hierbei die beste Methode dar, gefolgt vom Airmix-Verfahren, vom HVLP-Verfahren und als ungünstigste Methode dem Druckluft-Verfahren.

Der Verzicht auf eine mögliche Substitution ist in der Dokumentation zu begründen. Weitere Hinweise können den Technischen Regeln für Gefahrstoffe TRGS 430 „Isocyanate – Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaßnahmen“ und TRGS 600 „Substitution“ entnommen werden. Informationen zum Vorgehen bei einer Substitution von Gefahrstoffen enthält auch die DGUV Information 213-080 „Arbeitsschutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen“ (Merkblatt M 053 der BG RCI). (37) (44) (100)

8.2.3 Inhalative und dermale Gefährdung

Die Gefährdung durch toxische Eigenschaften wird bestimmt durch

- die toxischen Eigenschaften der eingesetzten Isocyanate und Hilfsstoffe,
- die verwendete Menge und
- die Art der Verarbeitung.

Die Gefährdungen sind getrennt für Atemwege und Haut zu ermitteln und in der Dokumentation zusammenzuführen.

8.2.3.1 Inhalative Gefährdung (33) (37)

Die Einstufung, die Verarbeitungsmenge und Konzentration im Gemisch, der temperaturabhängige Dampfdruck sowie die Möglichkeit der Aerosolbildung bestimmen den Grad der Gefährdung für die Atemwege.

Der Grad der Penetration von Isocyanat-Aerosolteilchen in die Luftwege und Alveolen ist abhängig von der Größe der Aerosolteilchen. Je größer diese sind, desto geringer ist deren Potenzial zum Eindringen in die tiefen Atemwege.

Es sind je nach Verfahren zu unterscheiden:

- gasförmige Emissionen bei Raumtemperatur,

- gasförmige Emissionen bei erhöhter Temperatur (entweder durch Reaktionswärme oder benötigte Reaktionstemperatur) (80–250 °C),
- Verfahren mit der Bildung von Aerosolen (Sprühverfahren oder Rekondensation).

Es wird unterschieden zwischen geringer, mittlerer und hoher Gefährdung.

Eine **geringe Gefährdung** ist beispielsweise anzunehmen bei der Verwendung von polymeren Isocyanaten oder Isocyanaten mit einem sehr niedrigen Dampfdruck, wie MDI bei Raumtemperatur. Voraussetzung für die Annahme einer geringen Exposition ist der Ausschluss der Bildung von Aerosolen (fest und flüssig). Für höhere Verarbeitungstemperaturen entwickelte monomerreduzierte polymere Isocyanate, z. B. emissionsarme Schmelzklebstoffe, führen zu vernachlässigbaren Expositionen.

Werden die Tätigkeiten in Behältern oder engen Räumen ausgeführt, kann nicht mehr von einer geringen Gefährdung ausgegangen werden. Hierfür ist dann eine mittlere Gefährdung anzunehmen.

Eine **mittlere Gefährdung** kann bei Tätigkeiten mit Isocyanaten vorliegen, die hinsichtlich ihrer akut toxischen Eigenschaften in die Kategorie 4 eingestuft sind. Hierzu zählen beispielsweise MDI, NDI und p-MDI. Auch Anwendungen mit polymeren Isocyanaten, bei denen Aerosole auftreten können (z. B. Spritzapplikation, Folienkaschierung), sind dem Bereich der mittleren Gefährdung zuzuordnen.

Eine **hohe Gefährdung** ist für Tätigkeiten mit Isocyanaten, die hinsichtlich ihrer akut toxischen Eigenschaften in die Kategorien 1, 2 und 3 eingestuft sind, anzunehmen. Dies sind z. B. Tätigkeiten mit TDI, HDI, IPDI sowie auch Tätigkeiten aus dem Bereich der mittleren Gefährdung, bei denen jedoch infolge einer Aerosolbildung oder Erwärmung hohe Konzentrationen an Isocyanaten in die Atemluft gelangen.

8.2.3.2 Dermale Gefährdung (32) (37)

Bezüglich der Hautgefährdung sind sämtliche Tätigkeiten zu berücksichtigen, bei denen ein direkter Hautkontakt mit isocyanathaltigen Gemischen, Zwischen- oder noch nicht ausreagierten Endprodukten besteht. Beispiele für den Hautkontakt sind das Öffnen von Verpackungen, das Herstellen von Gemischen (2-Komponentensysteme), das Handhaben noch nicht vollständig ausreagerter Produkte oder das Nachbearbeiten (z. B. Schneiden, Schleifen) von Erzeugnissen. Es ist zu beachten, dass bei Verwendung von Lösemitteln die Hautresorption der Isocyanate deutlich erhöht werden kann.

Eine **geringe Hautgefährdung** kann für die mechanische Bearbeitung von weitgehend ausreagierten Produkten angenommen werden.

Eine **mittlere Hautgefährdung** ist für den Hautkontakt mit Isocyanaten bzw. PU-Produkten unmittelbar bei und kurz nach der Herstellung anzunehmen.

Bei einem wiederholten oder lang andauernden Hautkontakt muss von einer **hohen Hautgefährdung** ausgegangen werden (siehe TRGS 401 „Gefährdung durch Hautkontakt – Ermittlung, Beurteilung, Maßnahmen“). (32)

Auch ein Hautkontakt kann prinzipiell eine Atemwegssensibilisierung auslösen.

Bei der Herstellung von PU-Schäumen mit Wasser als Treibmittel können sich die entsprechenden Diamine der eingesetzten Diisocyanate bilden [4,4'-Methyldianilin (MDA) oder 2,4-Toluylendiamin (TDA)]. Der europäische Verband der Blockweichschaumhersteller (EUROPUR) hat für die Vergabe des „CertiPUR-Siegels“ eine Obergrenze von 5 ppm Diamin im Weichschaum festgelegt. Die sehr schwer flüchtigen Amine MDA und TDA treten nur in frisch mit Wasser als Treibmittel hergestellten Schaumstoffen und dann auch nur in sehr geringen Mengen auf, sodass eine Gefährdung über die Atemluft nicht anzunehmen ist. Da MDA und TDA jedoch über die Haut aufgenommen werden können, müssen bei manuellen Tätigkeiten mit frischen Weichschaumstoffen geeignete Schutzhandschuhe getragen werden. Die betroffenen Beschäftigten sind in das Expositionsverzeichnis aufzunehmen (siehe Abschnitt 8.5). (179)

8.2.4 Physikalisch-chemische Wirkungen

Für die Bewertung der physikalisch-chemischen Wirkungen, z. B. Brände und Explosionen sowie durchgehende Reaktionen und Druckaufbau, ist die Kenntnis der physikalisch-chemischen Kenngrößen erforderlich. Relevante Kenngrößen sind z. B. den Sicherheitsdatenblättern zu entnehmen.

Es ist zu prüfen, ob die Bildung einer gefährlichen explosionsfähigen Atmosphäre möglich ist. Explosionsfähige Atmosphäre kann durch unterschiedliche Arten von Zündquellen, z. B. mechanisch erzeugte Funken, heiße Oberflächen, elektrostatische Entladungsvorgänge, offene Flammen usw., entzündet werden.

Weiterführende Informationen hierzu enthalten z. B. die TRGS 721 „Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre – Beurteilung der Explosionsgefahren“ sowie die DGUV Regel 113-001 „Explosionsschutz-Regeln (EX-RL)“. (46) (131)

Bei der Durchführung der Polymerisationsreaktionen in Reaktionskesseln oder geschlossenen Behältern ist zu prüfen, ob die Reaktionswärme und die gebildeten Gase sicher abgeleitet werden können und es nicht zu einem unzulässigen Wärme- oder Druckstau kommen kann.

8.3 Schutzmaßnahmen

Unter Berücksichtigung der bei der Gefährdungsbeurteilung ermittelten Gefahren sind geeignete Maßnahmen zum Schutz der Beschäftigten festzulegen. Das Ziel dieser Schutzmaßnahmen ist es, eine Gesundheitsgefährdung durch Roh- und Hilfsstoffe bei der PU-Herstellung zu verhindern.

Wesentlich ist das Vermeiden von Hautkontakt und das Einhalten der Grenzwerte.

Die Schutzmaßnahmen sind nach den geltenden Arbeitsschutz- und Unfallverhütungsvorschriften sowie nach den allgemein anerkannten Regeln der Sicherheitstechnik, der Arbeitsmedizin und der Hygiene, dem Stand der Technik und den sonstigen gesicherten arbeitswissenschaftlichen Erkenntnissen zu treffen. Weitere Hinweise sind in den Kapiteln 10 bis 14 enthalten.

Die Festlegung der Schutzmaßnahmen ist abhängig vom Grad der Gefährdung, die von den jeweiligen Stoffen und Arbeitsverfahren ausgehen.

In den folgenden Absätzen wird erklärt, welche Grundpflichten nach § 7 der Gefahrstoffverordnung immer durchzuführen sind und welche (28)

- allgemeinen Schutzmaßnahmen (§ 8 GefStoffV),
- zusätzlichen Schutzmaßnahmen (§ 9 GefStoffV) bzw.
- besonderen Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit krebserzeugenden, keimzellmutagenen und reproduktionstoxischen Gefahrstoffen (§ 10 GefStoffV)

darüber hinaus zu ergreifen sind.

Grundpflichten für die Verhütung von Gefährdungen

- Aufnahme der Tätigkeit erst nach Durchführung der Gefährdungsbeurteilung und Festlegung der erforderlichen Schutzmaßnahmen.
- Substitution durch einen weniger gefährlichen Stoff, soweit dies möglich ist, oder Verwendung eines anderweitigen, besser geeigneten Arbeitsverfahrens.
- Festlegung von Schutzmaßnahmen in folgender Rangfolge:
 - Gestaltung geeigneter Verfahren, geeigneter Arbeitsmittel und Materialien nach dem Stand der Technik.

- Durchführung kollektiver Schutzmaßnahmen technischer Art an der Gefahrenquelle (z. B. angemessene Be- und Entlüftung) sowie die Durchführung geeigneter organisatorischer Maßnahmen, wie die Erstellung von Betriebsanweisungen und Durchführen von Unterweisungen.
- Durchführung individueller Schutzmaßnahmen, z. B. die Bereitstellung, Prüfung, sachgerechte Aufbewahrung und Reinigung geeigneter persönlicher Schutzausrüstungen.
- Benutzung der bereitgestellten persönlichen Schutzausrüstungen durch die Beschäftigten.
- Regelmäßige Überprüfung der technischen Schutzmaßnahmen.
- Sicherstellen der Einhaltung der AGW, z. B. durch fachkundig durchgeführte Messungen.

Allgemeine Schutzmaßnahmen

- Geeignete Gestaltung des Arbeitsplatzes und Bereitstellen geeigneter Arbeitsmittel und Arbeitsmethoden.
- Begrenzen der Anzahl der Beschäftigten, die mit Gefahrstoffen tätig sind.
- Begrenzen der Dauer und des Ausmaßes der Exposition.
- Angemessene Hygienemaßnahmen, insbesondere zur Vermeidung der Kontamination sowie die regelmäßige Reinigung des Arbeitsplatzes.
- Begrenzung der am Arbeitsplatz vorhandenen Menge an Gefahrstoffen.
- Kennzeichnung der verwendeten Stoffe und Gemische.
- Ess- und Trinkverbot in Bereichen, in denen Tätigkeiten mit Gefahrstoffen ausgeführt werden.
- Geeignete Lagerung von Gefahrstoffen. Auf flüssigkeitsdichte Lagerung achten. Das ungehinderte Ausbreiten von Flüssigkeitsleckagen verhindern. Hierzu können Auffangeinrichtungen, wie Wannen, dienen.
- Geeignete Entsorgung von Abfällen.
- Verschüttete und ausgelaufene Gefahrstoffe auf geeignete Weise umgehend beseitigen.
- Beim Umfüllen von Gefahrstoffen, die Gase, Dämpfe oder Aerosole freisetzen können, sicherstellen, dass
 - die Freisetzung durch sachgerechte Arbeitstechniken vermieden wird,
 - Gebinde stets geschlossen gehalten und nur zum Umfüllen geöffnet werden,
 - beim Umfüllen eine ausreichende Lüftung und geeignete Luftführung gewährleistet sind.

Zusätzliche Schutzmaßnahmen

Zusätzliche Maßnahmen sind erforderlich, wenn die Grundpflichten und allgemeinen Schutzmaßnahmen nach §§ 7 und 8 der Gefahrstoffverordnung nicht ausreichend sind. Dies ist z. B. der Fall, wenn Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) oder biologische Grenzwerte (BGW) überschritten sind oder wenn bei haut- oder augenschädigenden Stoffen eine Gefährdung besteht. (52) (53) Diese sind:

- Verwendung von Gefahrstoffen im geschlossenen System, wenn eine Substitution nicht möglich ist und eine erhöhte Gefährdung der Beschäftigten durch Inhalation besteht. Ist die Anwendung eines geschlossenen Systems technisch nicht möglich, ist die Exposition so weit als möglich zu minimieren.
- Erneute Durchführung der Gefährdungsbeurteilung bei Überschreiten von AGW und Festlegung geeigneter zusätzlicher Schutzmaßnahmen.
- Schaffung getrennter Aufbewahrungsmöglichkeiten für Arbeits- und Schutzkleidung einerseits und Straßenkleidung andererseits.
- Zutrittsverbot für Beschäftigte und Dritte, die nicht unmittelbar mit der Ausführung der Tätigkeiten betraut sind.
- Festlegung zusätzlicher Schutzmaßnahmen bei der Durchführung von Tätigkeiten mit Gefahrstoffen durch einen Beschäftigten allein oder Sicherstellung einer angemessenen Aufsicht.
- Beim Abfüllen toxischer Flüssigkeiten:
 - Gebinde direkt am Spundloch absaugen.

- Bei größeren Abfüllstellen eine Gaspendelung vorsehen.
- Große Mengen werden am besten durch fest verlegte, dichte Rohrleitungen zugeführt.

Besondere Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit krebserzeugenden, keimzellmutagenen und reproduktionstoxischen Gefahrstoffen

Bei Einhaltung des Luftgrenzwertes sowie des Ausschlusses von Hautkontakt oder Anwendung verfahrens- und stoffspezifischer Kriterien nach TRGS 420 „Verfahrens- und stoffspezifische Kriterien (VSK) für die Ermittlung und Beurteilung der inhalativen Exposition“ sind besondere Schutzmaßnahmen nicht erforderlich, anderenfalls: (36)

- Arbeitsplatzmessung, insbesondere zur frühzeitigen Ermittlung erhöhter Expositionen durchführen.
- Gefahrenbereiche abgrenzen, Warn- und Sicherheitszeichen anbringen.
- Abgesaugte Luft nur in den Arbeitsbereich zurückführen, wenn sie mit behördlich oder von den Trägern der Unfallversicherung (Berufsgenossenschaften, Unfallkassen) anerkannten Verfahren oder Geräten ausreichend von krebserzeugenden, keimzellmutagenen oder reproduktionstoxischen Gefahrstoffen der Kategorien 1A oder 1B gereinigt wurde.

Gemäß TRGS 430 „Isocyanate – Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaßnahmen“ sind die Schutzmaßnahmen entsprechend des Grads der Gefährdung (gering, mittel, hoch) auszuwählen. (37)

In den erweiterten Sicherheitsdatenblättern sind bereits Schutzmaßnahmen beschrieben, die anzuwenden sind. Außerdem können dort Gefahrstoff-Konzentrationen beschrieben sein, die für bestimmte Tätigkeiten unter Anwendung der beschriebenen Schutzmaßnahmen beispielhaft ermittelt wurden. Weiterhin können die Erkenntnisse aus Gefährdungsbeurteilungen, die von Dritten geliefert werden, genutzt werden, soweit diese auf die eigenen Verhältnisse übertragbar sind.

8.4 Dokumentation, Überprüfung der Schutzmaßnahmen und Wirksamkeitskontrolle (28) (31) (37)

Die Dokumentation hat, außer beim Vorliegen einer nur geringen Gefährdung, schriftlich zu erfolgen.

Die Beurteilung der Arbeitsplätze ist in angemessenen Zeitabständen, jedoch mindestens jährlich durchzuführen.

Die Wirksamkeit der getroffenen Maßnahmen ist zu überprüfen. Hierzu zählen insbesondere

- die Überprüfung der Einhaltung der Grenzwerte (AGW/ELW/EBW), (52) (53) (56)
- Funktion und Wirksamkeit technischer Schutzmaßnahmen, (37)
- Überprüfung und Einhaltung organisatorischer und persönlicher Schutzmaßnahmen (z. B. Tragen von Schutzhandschuhen).

Die Ergebnisse der arbeitsmedizinischen Vorsorge sind in die Wirksamkeitskontrolle einzubeziehen. (12)

Die isocyanatführenden Behälter und Anlagenteile sind auf Beschädigungen und Leckagen zu prüfen. Das Ergebnis der Prüfung ist zu dokumentieren, festgestellte Mängel sind zu beseitigen.

Für die technischen Schutzmaßnahmen ist ein Prüf- und Wartungsplan festzulegen. Sicherheitseinrichtungen, z. B. Absaugungen, Not-Aus-Systeme oder Einrichtungen zum Schutz vor Bränden und Explosionen, sind vor deren Inbetriebnahme sowie in angemessenen Zeitabständen, in der Regel jedoch mindestens jährlich, zu prüfen. Das Ergebnis der Prüfung ist schriftlich zu dokumentieren. (37)

Bei mittleren und hohen Gefährdungen sind Arbeitsplatzmessungen nach TRGS 402 „Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition“ durchzuführen – ausgenommen sind Tätigkeiten nach den „Empfehlungen Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger“ (EGU) nach der

Gefahrstoffverordnung, z. B. DGUV Information 213-731 „Vergießen elektronischer Bauteile mit Vergussmassen, die Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) enthalten“. In diesem Fall sind keine Messungen mehr nötig. (33) (145) (147)

Es ist festzulegen, nach welcher Einsatzzeit bzw. Tragedauer persönliche Schutzausrüstungen ersetzt werden müssen und welche Wartungen und Funktionsprüfungen durchzuführen sind.

Die Beschäftigten haben die persönlichen Schutzausrüstungen vor jeder Benutzung auf Mängel zu prüfen.

8.5 Expositionsverzeichnis (28) § 14 Abs. 3 + 4

Für Tätigkeiten mit krebserzeugenden und keimzellmutagenen Gefahrstoffen der Kategorien 1A oder 1B, bei denen die Gefährdungsbeurteilung eine Gefährdung der Gesundheit oder der Sicherheit der Beschäftigten ergibt, ist ein aktualisiertes Verzeichnis über die Beschäftigten zu führen, die diese Tätigkeiten ausüben.

In dem Verzeichnis sind auch die Höhe und die Dauer der Exposition anzugeben, der die Beschäftigten ausgesetzt waren oder sind. Weiterhin besteht die Pflicht, das Verzeichnis 40 Jahre aufzubewahren und den Beschäftigten bei Ausscheiden aus dem Betrieb oder auf Verlangen einen ihre Person betreffenden Auszug auszuhändigen. Die Details dazu sind in der TRGS 410 „Expositionsverzeichnis bei Gefährdung gegenüber krebserzeugenden oder keimzellmutagenen Gefahrstoffen der Kategorien 1A oder 1B“ konkretisiert. (35)

Das Expositionsverzeichnis kann mit Einverständnis der Beschäftigten mittels der Datenbank zur zentralen Erfassung gegenüber krebserzeugenden Stoffen exponierter Beschäftigter – Zentrale Expositionsdatenbank (ZED), zed.dguv.de – geführt werden. Diese ist ein kostenloses, freiwilliges Angebot der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) zur Erfüllung der Aufbewahrungs- und Aushändigungsverpflichtung nach Gefahrstoffverordnung. (166)

In Hinblick auf die Polyurethanherstellung sind z. B. die Beschäftigten in das Expositionsverzeichnis aufzunehmen, die bei Tätigkeiten MDA und TDA exponiert sind (krebserzeugende Gefahrstoffe der Kategorie 1B).

9 Arbeitsbereichsüberwachung, Messtechnik

9.1 Messverfahren zur Ermittlung der Exposition (33)

Die messtechnische Überwachung von Isocyanaten in der Luft am Arbeitsplatz kann nur von Personen vorgenommen werden, die über den nötigen Kenntnisstand bezüglich Messplanung, Probenahme und Analytik (Fachkunde gemäß § 7 Abs. 10 GefStoffV) verfügen. Planung, organisatorische Durchführung, Aus- und Bewertung von Konzentrationsmessungen in der Luft von Arbeitsbereichen sind in der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 402 „Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition“ beschrieben. Speziell für die Ermittlung der Exposition gegenüber Isocyanaten ist die TRGS 430 „Isocyanate – Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaßnahmen“ anzuwenden. (28) (33) (37)

Messungen können durch akkreditierte Messstellen oder im Zuge des Präventionsauftrages nach Sozialgesetzbuch VII von dem jeweils zuständigen Unfallversicherungsträger durchgeführt werden.

Akkreditierte Messstellen sind auf der Homepage der Deutschen Akkreditierungsstelle (DAkKS) zu finden. Eine Übersicht steht auch auf der Internetseite des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) zum Download bereit: www.dguv.de, Webcode: d4706. (174) (163) (176)

Empfohlene Messverfahren finden sich beispielsweise in der IFA-Arbeitsmappe „Messung von Gefahrstoffen“ oder in der Methodensammlung der DFG „Deutsche Forschungsgemeinschaft – Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Luftanalysen“. (155) (156)

Das im Messsystem Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) angewendete Messverfahren ermöglicht die Bestimmung

- der Totalkonzentration reaktiver Isocyanatgruppen (TRIG) – siehe Anhang 7,
- monomerer Diisocyanate,
- Polyisocyanate und
- gegebenenfalls auch von Monoisocyanaten.

Bei Heißverarbeitung von Polyurethanen und Diisocyanaten, insbesondere bei Pyrolyseverfahren, können Monoisocyanate, wie 2,6-Diisopropylphenylisocyanat (DIPPI), Tolyisocyanat oder Phenylisocyanat, als Zersetzungsprodukte entstehen und in gesundheitsgefährdenden Konzentrationen auftreten.

Bei der Probenahme werden die in der Luft am Arbeitsplatz auftretenden gas- und partikelförmigen Isocyanate stationär oder personengetragen erfasst. Sie werden auf einem imprägnierten Glasfaserfilter in der Regel zwei Stunden lang gesammelt und durch die Umsetzung mit dem Derivatisierungsmittel stabilisiert (derivatisiert). Die analytische Bestimmung erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) mit UV-VIS-Diodenarray (DAD)- und Fluoreszenzdetektion (FLD).

Um die TRIG in der Luftprobe zu bestimmen, wird eine Materialprobe des im Arbeitsbereich eingesetzten, isocyanathaltigen Materials benötigt. Der NCO-Gehalt in der Materialprobe wird durch eine Säure-Base-Titration bestimmt. Dann wird das Material ebenfalls mit dem Derivatisierungsmittel umgesetzt und chromatographisch untersucht. Das Ergebnis dient als Referenz für die TRIG-Bestimmung in der Luftprobe.

Auch für eine Aussage bezüglich Polyisocyanate in der Luftprobe wird das Ergebnis der Materialprobe herangezogen. Hierfür wird zusätzlich eine ausreichend präzise Angabe im Sicherheitsdatenblatt zum Polyisocyanatgehalt benötigt.

Die Bestimmung des Gehalts an monomeren Diisocyanaten und ausgewählter Monoisocyanate in der Luftprobe erfolgt durch Vergleich mit Standardsubstanzen, die einzeln verfügbar sind.

Grundsätzlich gibt es noch weitere Möglichkeiten, Isocyanate in der Luft am Arbeitsplatz zu bestimmen. Ihre Eignung im Sinne der TRGS 402, wonach ein geeignetes Messverfahren zur Expositionsermittlung u. a. einen Mindestmessbereich von einem Zehntel bis zum Doppelten des AGW aufweisen muss, wäre vor ihrem Einsatz zu prüfen. Sie können unabhängig davon jedoch für Übersichtsmessungen gemäß TRGS 402 dienen.

Hierzu zählen direktanzeigende Messgeräte, bei denen NCO-Gruppen mit einem imprägnierten Papierband zu einer farbigen Verbindung reagieren. Diese wird photometrisch bestimmt und als Konzentration angezeigt. Eine andere direktanzeigende Methode nutzt ein Ionenmobilitätsspektrometer. Isocyanate werden hierbei ionisiert und nach Durchwanderung eines elektrischen Feldes durch ihre charakteristischen Flugzeiten identifiziert. (37)

Für Isocyanate mit höherem Dampfdruck, beispielsweise TDI, können beide Gerätetypen eingesetzt werden. Bei schwer flüchtigen Isocyanaten ist ihr Einsatz eher nicht zielführend.

In den Fällen, in denen von einer überwiegenden Exposition gegenüber aerosolförmig auftretenden Isocyanaten ausgegangen werden kann, wie beim Spritzlackieren, kann die Konzentrationsbestimmung prinzipiell auch über eine Staubmessung erfolgen. Das Auftreten weiterer Partikel muss allerdings ausgeschlossen sein, da es sich in diesem Fall um ein unspezifisches Bestimmungsverfahren handelt.

9.2 Überwachung der Diisocyanat-Kurzzeitwerte

Aufgrund der niedrigen Kurzzeitgrenzwerte ist die messtechnische Überwachung der Kurzzeitwerte zum Teil schwierig. Für leichter flüchtige Isocyanate, wie TDI, können direkt anzeigende Messgeräte eingesetzt werden.

Bei anderen Isocyanaten, beispielsweise MDI, kann die Einhaltung des 15-Minutenwertes nur über eine Probenahme (siehe Abschnitt 9.1) überprüft werden. Bei gleichartiger Exposition kann auch bei einer längeren Probenahme der Messwert auf einen 15-Minuten-Zeitabschnitt übertragen werden. Bei wechselnder Emissionsintensität, wie Fasswechsel an einer Fassschmelzanlage, sollten nur Zeiten mit Exposition erfasst werden.

Bei Spitzenexpositionen, die wesentlich kürzer als 15 Minuten sind, kann die Probenahme auch kumulativ erfolgen. Das bedeutet, es werden mehrere Zeiträume einer gleichartigen, aber kurzen Exposition auf demselben Probenträger erfasst und ausgewertet, um eine bessere analytische Nachweisbarkeit zu gewährleisten.

10 Technische Schutzmaßnahmen

10.1 Allgemeines

Es müssen geeignete Maschinen und Anlagen verwendet werden. Diese sind derart auszulegen, dass auch bei maximaler Verarbeitungskapazität die Exposition der Beschäftigten so niedrig wie möglich gehalten wird. Dies gilt auch für Kurzzeitexpositionen, wie sie z. B. beim Öffnen von Reaktionsbehältern, Formen oder beim Gebindewechsel auftreten.

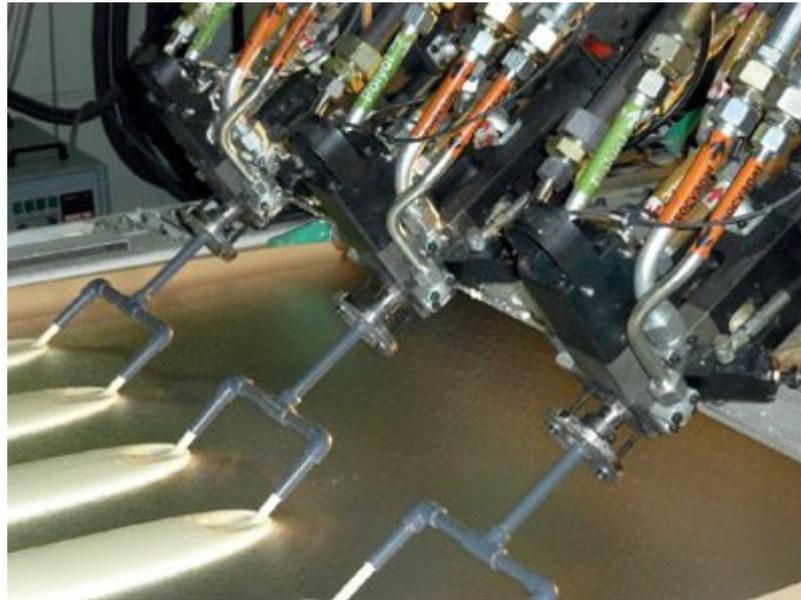
Es sind vorzugsweise geschlossene Maschinen und Anlagen, insbesondere bei der Gefahr einer erhöhten Isocyanatexposition, zu realisieren. Anderenfalls sind wirksame Lüftungs- und Absaugeinrichtungen zu installieren, wobei alle Emissionsquellen zu berücksichtigen sind (z. B. auch das Umfüllen von Aminien). Bei der Installation von Absaugungen ist zu berücksichtigen, dass Gefahrstoffe möglichst direkt an der Entstehungsstelle erfasst und ohne Gefährdung Dritter abgeführt werden. Die abgesaugte Luft ist durch Frischluft zu ersetzen. Die Wirksamkeit der Absauganlagen ist regelmäßig zu prüfen. (28) (33) (125)

Es können ergänzende Maßnahmen zur Expositionsminimierung notwendig werden. Dies sind beispielsweise Abdunst- und Abkühlzonen für heiße, noch nicht vollständig ausgehärtete Produkte, gesonderte Teilabsaugungen oder eine Frischluftzufuhr in schlecht durchlüfteten Bereichen. Vorhänge, Sichtscheiben, halboffene und geschlossene Kabinen sind weitere Maßnahmen, mit denen Bereiche höherer Exposition räumlich von den Beschäftigten getrennt werden können.

Um den Trennmittelverbrauch und somit die Exposition der Beschäftigten erheblich zu senken, eignet sich beim Aufbringen des Trennmittels das Ionisationsverfahren.

Die Dosierung bzw. Zuführung der Isocyanate ist derart zu gestalten, dass ein Hautkontakt vermieden wird. Beispiele hierfür sind selbstreinigende Dosierköpfe, Abdeckungen, Spritzschutz oder Probenahmesysteme, bei denen ein Hautkontakt vermieden wird. (111) (100)

Abbildung 6: Moderne Mischköpfe mit integrierter Auftragseinheit



Maschinen und Anlagen müssen so gestaltet sein, dass auch bei Fehlbedienungen schwerwiegende Konsequenzen ausgeschlossen oder zumindest gemildert werden. Tankanlagen, Pumpen und andere Aggregate sind zum Schutz der Umwelt in Auffangwannen zu stellen.

Beheizte Maschinen, Anlagen und Dosiereinrichtungen müssen eine von der Temperaturregelung unabhängig arbeitende Begrenzung der Verarbeitungstemperatur besitzen, die eine Temperaturüberschreitung signalisiert oder die Anlage in den sicheren Zustand fährt.

Falls bei einer technischen Störung Spitzenexpositionen von Isocyanaten möglich sind, müssen Einrichtungen vorhanden sein, die solche Störungen erkennen, anzeigen und bei Gefahr die Anlage oder Maschine in einen sicheren Zustand bringen. Für Nach- und Nebenarbeiten, Arbeiten zur Störungsbeseitigung sowie für das Reinigen sind Expositionen von Beschäftigten durch technische und oder organisatorische Maßnahmen so niedrig wie möglich zu halten.

Anlagen, Maschinen und Tankanlagen für Isocyanate mit **hoher Gefährdung für die Atemwege** müssen so ausgelegt sein, dass auch bei Ausfall eines Bauteils oder Aggregats die Freisetzung von Isocyanaten an Arbeitsplätzen verhindert wird. Zudem ist durch weitere Maßnahmen, wie die Begrenzung der Lager- und Verarbeitungsmengen, die Exposition bei einer unvermeidbaren Freisetzung so zu begrenzen, dass keine Personen gefährdet werden. Für die Lagerung in ortsbeweglichen Behältern ist die TRGS 510 „Lagerung von Gefahrstoffen in ortsbeweglichen Behältern“ zu beachten. (41) (103)

Tätigkeiten mit **hoher Hautgefährdung** müssen derart gestaltet werden, dass ein Hautkontakt mit Isocyanaten wirksam vermieden wird. (32)

Funktion und Wirksamkeit der technischen Schutzmaßnahmen sind gemäß Gefahrstoffverordnung regelmäßig, mindestens jedoch jedes dritte Jahr, zu überprüfen. Auch andere Vorschriften, wie die Betriebssicherheitsverordnung, geben Prüffristen vor, die gegebenenfalls kürzer sein können. Für viele technische Arbeitsmittel haben sich in der Praxis kürzere Prüfzyklen bewährt, z. B. für Absaugungen, die zum Schutz vor hohen Gefährdungen eingesetzt werden. Die isocyanatführenden Behälter und Anlagenteile sind auf Beschädigungen und Leckagen zu prüfen. (28) (22–27)

Das Ergebnis der Prüfungen ist zu dokumentieren, festgestellte Mängel sind zu beseitigen.

10.2 Absaugungen und Lüftungstechnische Maßnahmen

Nach der TRGS 430 „Isocyanate – Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaßnahmen“ darf die Unternehmerin oder der Unternehmer nur solche Anlagen zur Verarbeitung von Isocyanaten betreiben, die bei voller Kapazität eine Einhaltung der AGW einschließlich der Kurzzeitwerte gewährleisten. (37)

Bei Emissionen von Isocyanaten in Arbeitsbereichen ist zunächst zu prüfen, ob eine Substitution durchgeführt werden kann (siehe Abschnitt 8.2.2). Falls dies nicht möglich ist, sind Absaugungen und Lüftungstechnische Maßnahmen oft die wichtigste technische Maßnahme zur Reduzierung der Expositionen im Arbeitsbereich. Technische Maßnahmen sind vorrangig vor der Anwendung persönlicher Schutzmaßnahmen anzuwenden.

Falls auf eine Absaugung verzichtet werden kann, ist die Einhaltung der AGW durch eine entsprechende Luftwechselrate sicherzustellen. Empfohlen wird ein Luftwechsel von mindestens 3/h.

10.2.1 Aufbau von Absaugungen (124)

Eine Absaugung als raumlufttechnische Anlage umfasst zumindest ein Erfassungselement, eine Luftleitung und eine Ventilation zum Abtransport der Abluft. Zusätzlich können Durchflussregler, Fluss- und Drucksensoren, Abscheider und Wärmetauscher vorhanden sein.

- **Erfassungselemente**
Sie nehmen die Gefahrstoffe auf, die je nach Verfahren als Dampf oder Aerosol in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen. Die Erfassungselemente können als Einhausung (geschlossen), Teileinhausung (teiloffen) oder offen (z. B. Düsenplatte) vorliegen. Das Erfassungselement ist so zu konstruieren und zu positionieren, dass die Gefahrstoffe möglichst vollständig an der Entstehungsstelle abgesaugt werden.
- **Luftleitungen**
Die Luftleitungen führen die Abluftströme aus den Erfassungselementen oder von verschiedenen Maschinen zusammen, verbinden sie mit der Ventilation und werden danach als Abluftleitung ausgeführt.
- **Durchflussregler**
Durchflussregler (Volumenstromregler), z. B. in Form von automatisierten Schiebern oder Drehklappen, regeln den Durchfluss, um sicherzustellen, dass an allen Maschinen und ihren Erfassungselementen die erforderliche Absaugleistung zur Verfügung steht. Sie können intern innerhalb von Maschinen oder extern, z. B. bei der Zusammenführung mehrerer Abluftleitungen von verschiedenen Maschinen an eine Hauptleitung, vorhanden sein.
- **Fluss- und Drucksensoren**
Diese Bauteile erfassen den Durchfluss oder Druck in Erfassungselementen sowie Luftleitungen und damit den Betriebszustand der Absaugung. So kann der Ausfall der Absaugung detektiert und zur automatischen Alarmierung der Beschäftigten oder Abfahren der Anlage verwendet werden. Das Erfordernis hängt von der Risikobeurteilung und dem Sicherheitskonzept der jeweiligen Maschine oder Anlage ab.
- **Abscheider, Filter und Wärmetauscher**
Abscheider und Filter dienen dazu, Gefahrstoffe aus dem Abluftstrom zu entfernen. Wärmetauscher nutzen die Wärme des Abluftstroms zur Temperierung der Frischluftzufuhr.

10.2.2 Konstruktion der Absaugung durch den Hersteller

Bei Maschinen und Anlagen, die bestimmungsgemäß für die Verarbeitung von Isocyanaten ausgelegt sind, ist die Absaugung in der Regel in die Maschine und Anlage integriert. An den Abluft-Anschlüssen können dann die Verrohrung und Ventilation direkt angeschlossen werden, wobei die vom Hersteller angegebenen Kennwerte einzuhalten sind.

Alternativ kann der Hersteller genaue technische Anforderungen hinsichtlich der Ausrüstung mit Absaugungen und ihren Anschlusswerten vorgeben, die bei der Errichtung der Maschine oder Anlage angebracht werden müssen.

Der Hersteller haftet nach dem Produkthaftungsgesetz für Fehler eines Produktes, die zu einem Gesundheitsschaden führen. Dies gilt auch für eine fehlende oder falsch ausgelegte Absaugung. (71)

Hersteller ist auch derjenige, der selbst Maschinen und Anlagen – beispielsweise aus unvollständigen Maschinen – herstellt oder den konstruktiven Aufbau festlegt und danach bauen lässt. (3)

10.2.3 Auslegung von Absaugungen in einfachen Fällen

Die Auslegung von Absaugungen kann auf einfache Weise durchgeführt werden, wenn prozessbedingt nur geringe Konzentrationsschwankungen und Mengen oder emittierende Oberflächen sowie bei der Luftabführung durch die Ventilation noch Reserven vorhanden sind.

Ein Beispiel dafür ist die Absaugung von Fassschmelzanlagen und Abdunstzonen. Dazu werden Einhausungen eingesetzt, die im oberen Bereich abgesaugt und mit einer Drehklappe eingestellt werden.

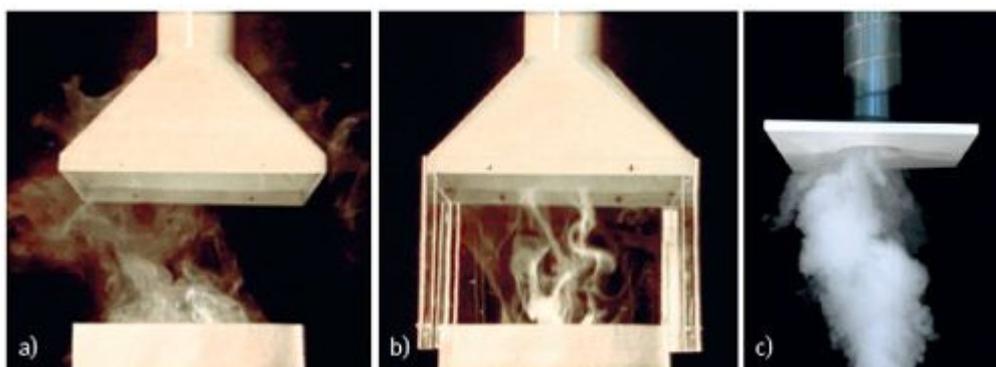
Ziel ist, dass die Umgebungsluft über Öffnungen im Bodenbereich gerade in dem Umfang angesaugt wird, dass keine Luft innerhalb der Einhausung nach außen dringt. Die Einstellung der Drehklappe kann dann mit Hilfe eines Rauchröhrchens vorgenommen werden. In ähnlicher Weise können auch andere Absaugungen, wie Ring- und Schlitzabsaugungen, nachgerüstet werden.

10.2.4 Praktische Aspekte von Absaugungen

Die Effizienz der Erfassungselemente hängt von ihrer Form und den Anschlusswerten ab (Fluss- und Luftgeschwindigkeit, Anschlussquerschnitt und Unterdruck). Diese Parameter sind auf die Art (Dampf, Aerosol) und Umfang (Menge, Volumen, Ausbreitungsdynamik) der abzusaugenden Gefahrstoffe abzustimmen, um eine vollständige Erfassung zu erreichen. Je nach Prozess treten die Gefahrstoffe auch in Konzentrationsspitzen nur periodisch auf, etwa bei der Produktentnahme aus vorher geschlossenen Systemen.

Für eine Absaugung ist immer eine Luftzuführung und der Ausgleich der abgesaugten Luft notwendig, sonst entsteht kein ausreichender Volumenfluss. Ein anderes Problem besteht vor allem bei älteren Anlagen: Hier ist der Volumenstrom häufig ausreichend vorhanden, wird aber nicht richtig geführt. Dadurch besteht die Gefahr, dass unbelastete Luft direkt als Falschluff durch das Erfassungselement sinnlos wieder abgeleitet wird. Zum anderen ist der Wirkradius des Erfassungselements beschränkt.

Abbildung 7: a) Ungezielte und b) gezielte Luftführung, c) Düsenplatte



Durch Ein- oder Anbauten, wie Abdeckungen, Luftleitbleche, Vorhänge usw., kann die gesamte Zuluft und Umgebungsluft gezielt geführt und damit die Ausbreitung gefahrstoffhaltiger Luft in die Arbeitsbereiche unterbunden werden. Besser wäre es, Düsenplatten zu verwenden, da diese eine größere Effizienz aufweisen (siehe Abbildung 7).

Die Zuluft kann dabei gezielt zur Emissionsquelle, z. B. in Flussrichtung der Erfassungselemente, geleitet werden, um dort Gefahrstoffe aufzunehmen und den Transport in die Erfassungselemente zu unterstützen. In angrenzenden Randbereichen, die nicht effizient abgesaugt werden, können die Gefahrstoffe durch Abdeckungen so eingeschlossen werden, dass sie sich aus diesen nicht unkontrolliert weiter ausbreiten können, sondern nur der Weg in abgesaugte Zonen offensteht.

Dabei ist zu beachten, dass im Gemisch auch freiwerdende Hilfsstoffe enthalten sein können, die schwerer als Luft sind (z. B. Pentan, FKW) und zusätzlich eine Absaugung unterhalb der Emissionsquelle oder bodennah erforderlich machen.

Gefahrstoffmessungen oder gleichwertige Verfahren sind erforderlich, um festzustellen, ob die vorhandenen Absaugungen und weiteren Schutzmaßnahmen ausreichend sind, die Grenzwerte einzuhalten.

Bei komplexen Anlagen ist es empfehlenswert, auf fertige Systeme zurückzugreifen, weil auch Erkenntnisse aus Gefahrstoffmessungen in die Konstruktion einfließen.

10.2.4.1 Absaugungen im Sprühverfahren

Isocyanathaltige Gemische werden als Reaktionslacke und reaktive Beschichtungen auch im Sprühverfahren eingesetzt. Hierbei kommen abgesaugte halboffene Sprühstände und Sprühkabinen nach DIN EN 16985 zum Einsatz. (152)

Auch bei vorhandener und ausreichender Absaugung kommt es an Sprühständen oder begehbaren Sprühkabinen zu einer Verwirbelung der Aerosole und Aufnahme in den Atembereich, dem sogenannten Overspray. Dies lässt sich nicht vollständig verhindern.

Bei jeder möglichen Vorzugsrichtung der Absaugung existieren immer Lackteilchen, die nicht genau in dieser Vorzugsrichtung die Sprühpistole verlassen, durch den Luftstrom abgelenkt werden und nicht auf das zu lackierende Objekt treffen. Dies geschieht beispielsweise, wenn eine Sprühpistole von verschiedenen Winkeln aus auf das zu lackierende Objekt gerichtet wird, um eine vollständige Lackierung zu erreichen.

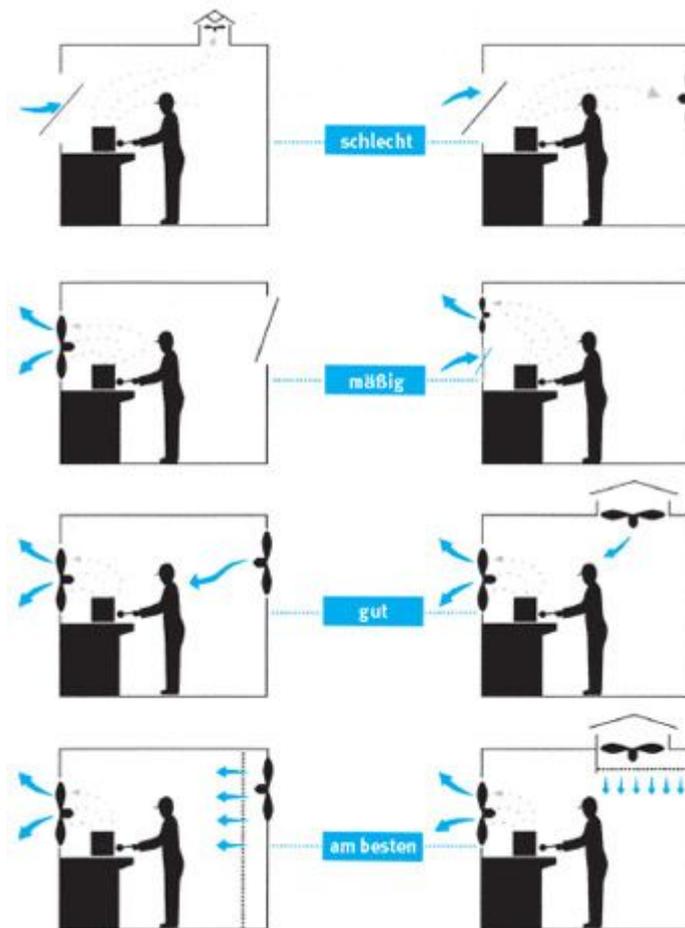
Aus diesem Grund kann ein Overspray auch nicht durch eine Erhöhung der Absaugleistung minimiert werden, sodass hier ergänzender Atemschutz (siehe Abschnitt 12.1) notwendig wird. Für die Beurteilung der angebrachten Schutzmaßnahmen können Arbeitsplatzmessungen hilfreich sein.

Die gesprühten Partikel bleiben unterschiedlich lange in der Luft (abhängig vom Sprühverfahren). Besonders kleine Tröpfchen brauchen lange, um sich abzusetzen, sodass der Atemschutz auch nach Ende des Sprühvorganges nicht sofort abgelegt werden sollte.

10.2.5 Luftzuführung in den Arbeitsbereich

Abgesaugte Luft ist durch Frischluft zu ersetzen, die bevorzugt rückwärtig auf Arbeitshöhe zuzuführen ist. Hierdurch entsteht eine Luftströmung zwischen der Frischluftzufuhr und der Absaugung, in der sich die Beschäftigten vorwiegend aufhalten. Durch eine ausreichende Anzahl von Zuführungen mit vielen Öffnungen (Lamellen) für die Frischluftzufuhr wird hierbei das Auftreten unangenehmer Zugluft vermieden. Im Regelfall ist dies bei Luftgeschwindigkeiten von weniger als 0,15 m/s gewährleistet. (21)

Abbildung 8: Luftführung bei der Absaugung



Eine Rückführung der abgesaugten Luft in die Arbeitsbereiche ist nur dann möglich, wenn die zurückgeführte Luft hinsichtlich der Belastung mit Gefahrstoffen nachgewiesenermaßen Außenluftqualität besitzt und es auch bei technischen Störungen nicht zu einer erhöhten Belastung der Raumluft in den Arbeitsbereichen kommen kann.

10.2.6 Luftspülung von geschlossenen Systemen

Formschaumanlagen und andere Heißenwendungen in geschlossenen Systemen sind wichtige Verfahren zur Verarbeitung von Isocyanaten. Beim Öffnen des Systems zur Entnahme des Produktes kann es zur Freisetzung von Isocyanaten durch die isocyanathaltige Prozessluft und aus dem noch nicht vollständig ausgehärteten Produkt kommen. Falls technisch möglich, sollte in diesen Fällen vor Öffnung oder bei Teilöffnung eine Spülung des Systems mit Luft vorgenommen werden. Dies kann leicht durch eine zeitgesteuerte Ventilschaltung automatisiert werden. Die Prozess-Abluft ist dann der Absaugung zuzuführen.

Der Vorteil einer solchen Maßnahme ist es, dass ein Großteil der Gefahrstoffe, der in die Umgebungsluft der Beschäftigten gelangt, in konzentrierter Form bereits vorher abgeleitet wird. Dadurch reduziert sich der Aufwand für die Absaugungen im Entnahmebereich erheblich.

10.2.7 Prüfung Lüftungstechnischer Anlagen

Die Wirksamkeit von Absaugungen ist bei der erstmaligen Einrichtung der Arbeitsplätze und danach alle drei Jahre zu überprüfen. Das Ergebnis ist zu dokumentieren. Hierbei wird geprüft, ob die Absaugung geeignet ist, die

Einhaltung der Grenzwerte sicherzustellen, sodass in der Regel Arbeitsplatzmessungen erforderlich sind. (28) § 7 Abs. 7

Die Funktion der Absaugungen ist nach Abschnitt 4.5 (2) der TRGS 430 in angemessenen Abständen, in der Regel einmal jährlich, zu prüfen. Dies gilt auch für raumluftechnische Anlagen in Arbeitsbereichen, in denen Tätigkeiten mit Isocyanaten durchgeführt werden. (37)

Lüftungsanlagen in explosionsgefährdeten Bereichen sind unter Berücksichtigung von Wechselwirkungen mit anderen Anlagenteilen wiederkehrend jährlich zu prüfen. Dies kann von einer zur Prüfung befähigten Person nach Anhang 2 Abschnitt 3 Nummer 3.1 der Betriebssicherheitsverordnung durchgeführt werden.

10.3 Kontinuierliche ortsfeste Anlagen (Hart- und Weichschaumanlagen)

Zur Abführung der bei der kontinuierlichen Herstellung von Weich- und Hartschaumblöcken sowie Hartschaumplatten anfallenden Gase und Dämpfe sind ortsfeste Absauganlagen erforderlich, um die AGW einzuhalten. Diese Absauganlagen sind entsprechend der verwendeten Gefahrstoffe sowie der verfahrensbedingten unterschiedlichen Emissionen in den einzelnen Abschnitten der Produktionsanlagen auszulegen. Produktionsanlagen (Weichschaumanlagen), in denen TDI eingesetzt wird, erfordern in Bezug auf die Isocyanat-Emissionen effektivere Absauganlagen als solche, in denen PMDI verarbeitet wird (Hartschaumanlagen).

Bei gefährlichen Zusatzstoffen (beispielsweise brennbare Treibmittel wie Pentan oder teilhalogenierte Halogenkohlenwasserstoffe) können besondere Schutzmaßnahmen bei den Absauganlagen erforderlich sein.

10.4 Diskontinuierliche ortsfeste Anlagen (Formschaumanlagen)

Diese Anlagen arbeiten im Allgemeinen nach dem Kreislaufprinzip. Die einzelnen Formen durchlaufen dabei folgende Abschnitte:

- Öffnen der Form,
- Vorbereiten der Form zum Einfüllen,
- Einfüllen der Reaktionsmischung,
- Aufschäumen,
- Entnehmen der Formteile,
- gegebenenfalls Heizen vor bzw. nach Entformen (evtl. Heiztunnel),
- gegebenenfalls Kühlen der frischen Formteile,
- Nacharbeiten der Formteile.

Um die in den einzelnen Abschnitten in Abhängigkeit von Arbeitsbedingungen und Dampfdruck austretenden Gefahrstoffe abzuführen, ist es zweckmäßig, hinter den Formen, gegenüber den Arbeitsplätzen, eine Flächenabsaugung anzubringen. Sie sollte so ausgeführt sein, dass auch oberhalb und unterhalb der Form abgesaugt werden kann.

In Abhängigkeit vom Diisocyanat, insbesondere bei leichtflüchtigen, wie TDI, und in Abhängigkeit vom Endprodukt sind beim Einfüllen und beim Öffnen der Form erhöhte Isocyanatmissionen möglich.

Beim Befüllen mit Reaktionsgemisch sowie während des Aufschäumvorgangs verdrängt das sich ausdehnende Reaktionsgemisch ein Luft-/Gasgemisch aus der Form. An diesen Stationen sind effektive Absauganlagen

erforderlich. Gleiches trifft auch auf Anlagen zum Ausschäumen von Hohlräumen zu, z. B. bei der Herstellung von Kühlschränken, Kühltheken und allen Arten von Formteilen.

Eine effektive Absauganlage ist auch bei der Nachbearbeitung von Weichschäumen, z. B. in Walkstationen, notwendig, oder beim Schneiden frischer Schäume, da beim Öffnen der Schaumzellen verstärkt mit Emissionen von Gasen und Dämpfen zu rechnen ist.

10.5 Tätigkeiten auf Baustellen, handwerkliche Tätigkeiten

Ortsveränderliche Verschäumungsanlagen können in bestimmten Anwendungsfällen nicht mit Absauganlagen ausgerüstet werden. Beispiele sind Isolierungsarbeiten auf Baustellen, die Isolierung von Tanks, Tätigkeiten mit Montageschaum aus Druckgasdosen und das Aufbringen von PU-Beschichtungsstoffen sowie das thermische Entfernen von Beschichtungsstoffen.

Wenn im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung festgestellt wird, dass aufgrund der vorhandenen örtlichen und eventuell räumlichen Bedingungen AGW nicht eingehalten werden, sind zum Schutz der Beschäftigten Filtermasken, gebläseunterstützte Atemschutzgeräte mit Filtern oder von der Umgebungsluft unabhängige Atemschutzgeräte vorzusehen (siehe Abschnitt 12.1). Filtermasken sollen nur für kurzzeitige Tätigkeiten Verwendung finden, da die Gebrauchsdauer begrenzt ist und die Gefahrstoffkonzentration maximal 1 Vol.-% betragen darf.

Ungeeignet sind Filtermasken, sofern das PU-Reaktionsgemisch im Sprühverfahren verarbeitet wird und es zum Teil zu einer beträchtlichen Aerosolbildung kommen kann. Hierbei besteht die Gefahr der schnellen Verstopfung der Filter.

Bei Arbeiten im Freien und auf Baustellen darf auf Atemschutzmaßnahmen unter der Voraussetzung verzichtet werden, dass durch ausreichenden natürlichen Luftwechsel die Einhaltung der Luftgrenzwerte gesichert ist. Bei der Arbeit ist die Windrichtung zu berücksichtigen. Beim Einsatz von PU-Sprühschaumstoffsystemen sind besondere Regelungen der Systemhersteller zu beachten.

Druckgasdosen enthalten als Treibgas meist Kohlenwasserstoffgemische. Um Unfälle durch den Zerknall von Druckgasdosen zu vermeiden, sind die Hinweise auf der Druckgasdose zu befolgen. Bei Verwendung in engen Räumen oder Schächten und bei der Verwendung mehrerer Dosen können die Grenzwerte der Kohlenwasserstoffe überschritten werden. Zudem können sich explosionsfähige Gas-Luftgemische bilden.

Bei Anwendung lösemittelfreier PU-Klebstoffe auf der Basis von MDI auf Baustellen erfolgt der Auftrag manuell. Hier werden die Grenzwerte eingehalten.

Bei Einsatz als Injektionsmaterial werden die Materialien mit speziellen Pumpen mit Druck in die Fugen oder Risse eingepresst. Dabei werden sowohl einkomponentige (feuchtigkeitshärtend) als auch zweikomponentige Materialien verwendet.

Bei Dichtstoffen erfolgt die Applikation meist mit Kartuschen, aus denen das Material mit entsprechenden Handgeräten appliziert wird.

Kartuschen mit 2-Komponenten-Montageschäumen sollen nach der Aktivierung zügig verbraucht werden, da ansonsten Berstgefahr besteht.

10.6 Tätigkeiten mit PU-Beschichtungsstoffen und PU-Klebstoffen

Für Tätigkeiten mit PU-Beschichtungsstoffen und -lacken sowie mit isocyanathaltigen Klebstoffen sind wegen möglicher Isocyanat- und gegebenenfalls Lösemittelexpositionen effektive Be- und Entlüftungsmaßnahmen zu ergreifen.

Insbesondere sind mögliche Dämpfe direkt an der Entstehungsstelle durch eine geeignete Absaugung zu erfassen und Produkte mit einem möglichst niedrigen Gehalt an monomeren Isocyanaten einzusetzen.

Dabei ist sicherzustellen, dass die Beschäftigten keinen Gasen, Dämpfen und Aerosolen in gesundheitsgefährlicher Konzentration ausgesetzt werden. Dies gilt unter anderem auch für das Abdunsten und Trocknen frisch lackierter Teile und für Arbeiten an Fassschmelzanlagen. Mit besonders hohen Gefahrstoffkonzentrationen ist beim Auftragen von Beschichtungs- und Klebstoffen auf erhitzte Teile, beim Einbrennen sowie beim Verspritzen und Versprühen erwärmter isocyanathaltiger Gemische zu rechnen. Bei diesen Arbeiten müssen in der Regel zusätzlich geeignete persönliche Schutzausrüstungen getragen werden.

Ist bei Beschichtungs- und Klebearbeiten in geringem Umfang mit Grenzwertüberschreitungen zu rechnen, genügt die Verwendung persönlicher Schutzausrüstungen.

Weitere Informationen enthält die DGUV Information 213-094 „Sicheres Arbeiten beim Herstellen von Beschichtungsstoffen“. (77)

Im Bereich Druck und Papierverarbeitung kommen Grenzwertüberschreitungen üblicherweise nicht vor. Es stehen Klebstoffe mit geringen Gehalten an monomeren Isocyanaten zur Verfügung (siehe auch DGUV Information 213-715). Lacke enthalten nur Spuren von monomeren Isocyanaten. Dämpfe werden in Kaschieranlagen, Klebebindern, Druckmaschinen etc. direkt an der Entstehungsstelle abgesaugt (siehe auch TRGS 430 und Katalog der Expositionsszenarien auf der Seite der BAuA). (146) (37) (172)

10.7 Laboratorien

Tätigkeiten, bei denen Dämpfe oder Aerosole von Isocyanaten, Aminen, Lösemitteln und anderen Gefahrstoffen in gefährlicher Konzentration oder Menge auftreten können, dürfen nur in Abzügen durchgeführt werden. Die Frontschieber sind hierbei, soweit möglich, geschlossen zu halten.

Weitere Einzelheiten enthalten die DGUV Information 213-850 „Sicheres Arbeiten in Laboratorien“ und die TRGS 526 „Laboratorien“. (76) (42) (113)

10.8 Arbeits- und Lagerräume

Räume, in denen mit Isocyanaten, Aminen, Lösemitteln und anderen Gefahrstoffen gearbeitet wird, müssen gut durchlüftet sein. Gleiches gilt auch für Räume, in denen offenzellige Polyurethane, insbesondere Weichschäume, zur Ausgasung und Abkühlung gelagert werden. Reicht natürliche Lüftung nicht aus, so ist eine technische Lüftung erforderlich (Zu- und Abluft). Die Abluftführung ist derart zu gestalten, dass gefahrstoffhaltige Luft nicht durch den Atembereich der Beschäftigten geführt wird (siehe Abschnitt 10.2.5).

Das schnelle und sichere Verlassen der Räume muss durch Anzahl, Lage, Bauart und Zustand der Rettungswege und Ausgänge gewährleistet sein (siehe auch Abschnitt 11.2). (16) (19) (74)

Abbildung 9: Kennzeichnung eines Lagers



Fußböden müssen gegen die verwendeten Stoffe beständig und, zur besseren Reinigung, dicht, fugenlos und nicht saugfähig sein. Der Ableitwiderstand von Fußböden in explosionsgefährdeten Bereichen (Zone 0 und 1) darf den Wert von 10^8 Ohm nicht überschreiten. (50)

Bei der baulichen Ausführung und bei der Ausrüstung von Lagerräumen ist die Technische Regel TRGS 510 „Lagerung von Gefahrstoffen in ortsbeweglichen Behältern“ zu beachten. Unter anderem sind Möglichkeiten zum Auffangen auslaufender Gefahrstoffe, z. B. Wannens oder Gestaltung des Lagerraums als Auffangraum, zu realisieren. (41)

Die für die Beseitigung ausgelaufener Gefahrstoffe notwendige Schutzkleidung und ein Verzeichnis der gelagerten Stoffe sind außerhalb des Lagers aufzubewahren.

Unbefugte dürfen die Räume nicht betreten.

10.9 Umfüllen

Eine Gefährdung der Beschäftigten wird z. B. durch Umpumpen im geschlossenen System unter Anwendung des Gaspindelverfahrens vermieden. Gebräuchlich ist bei offenen Systemen auch die Verwendung eines Aktivkohlefilters an der Behälteröffnung. In diesem Fall muss bei der Entladung von MDI/TDI trockene Luft oder Stickstoff eingeleitet werden.

Alle Kupplungen müssen durch einen Blindflansch oder eine Schutzkappe sowie mit einer geeigneten Dichtung oder einem anderen gleichwertigen Schutzsystem (Trockenkupplung) geschützt sein.

Zur Vermeidung falscher Tankbefüllungen (Gefahr unkontrollierter Reaktionen) sind entsprechende Maßnahmen zu treffen:

- Unterschiedliche Anschlusssysteme für Polyol und Isocyanat, z. B. Bajonettverschluss für Polyol, Flansche für Isocyanat (DIN EN 14420-6:2007-04, DIN EN 1092-1:2008-09). (150) (151)
- Farbliche Unterscheidung der Rohrleitungen, Schläuche und Aggregate zur Förderung von Isocyanaten und Polyol (Isocyanat: Rot; Polyol: Blau oder zu Rot deutlich unterscheidbare Farbe).
- Räumliche Trennung der Lager- und Fördereinrichtungen für Isocyanate und Polyole.

- Tankcontainer und Tankzüge oben befüllen und entleeren über DN 50-Kugelhahn mit DN 50 4-Lochflansch (Dampfdruckführung ebenfalls über DN 50 Kugelhahn mit DN 50 4-Lochflansch).
- Sicherstellen, dass das Fassungsvermögen der zu befüllenden Behälter ausreichend ist.
- Unterwahrung der Umfülleinrichtungen, um bei Leckagen austretende Gefahrstoffe aufzufangen.
- Fahrerin bzw. Fahrer des Fahrzeugs mit erfolgreich absolvierter Schulung zum Thema Isocyanate.
- Ständige Überwachung des Umfüllvorgangs durch eine geeignete Person.

Beispiele für sicheres Umfüllen von Flüssigkeiten sind im Merkblatt T 025 „Umfüllen von Flüssigkeiten“ der BG RCI zusammengestellt. Auf den Internetseiten der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin sind zur VSK lfd. Nr. 11 „Befüllen von Kanistern, Fässern und IBC mit organischen Flüssigkeiten“ Filme veröffentlicht, die das richtige Abfüllen von organischen Flüssigkeiten demonstrieren. (110) (172)

Abbildung 10: Unterschiedliche farbliche Kennzeichnung Isocyanat- Tank und Polyol-Tank



10.10 Aufbewahren, Lagern, Transport

Isocyanate, Amine, Lösemittel und andere Gefahrstoffe sind unter Beachtung der einschlägigen Vorschriften und Technischen Regeln, insbesondere der TRGS 510, so aufzubewahren und zu lagern, dass Mensch und Umwelt nicht gefährdet werden. (41)

An Arbeitsplätzen dürfen Gefahrstoffe nur in Mengen vorhanden sein, die für den Fortgang der Arbeit erforderlich sind.

Behälter, durch deren Form oder Kennzeichnung der Inhalt mit Lebensmitteln verwechselt werden kann, dürfen nicht zur Aufbewahrung und Lagerung verwendet werden. (28)

Hinsichtlich geeigneter Behältermaterialien siehe Abschnitt 10.14. Zur Kennzeichnung von Behältern und Rohrleitungen siehe Abschnitt 11.5.

Bei der Lagerung der Rohstoffe, insbesondere der Isocyanate, sind die in den Sicherheitsdatenblättern angegebenen Lagertemperaturen und Toleranzen einzuhalten. Werden Isocyanate in beheizten Behältern

gelagert, muss die Heizungssteuerung ausfallsicher sein und beim Überschreiten der Maximaltemperatur Alarm geben. Fässer und Container sind vor Sonneneinstrahlung zu schützen.

Zum Umfüllen siehe Abschnitt 10.9. Hinweise zur Handhabung von Fässern enthält das Merkblatt T 005 „Fassmerkblatt“ der BG RCI. (106)

Ausführliche Hinweise zur Lagerung von Gefahrstoffen enthalten die DGUV Informationen 213-084 und 213-085 (Merkblätter M 062 und M 063 der BG RCI). (102) (103)

Den Transport von Gefahrstoffen auf öffentlichen Verkehrswegen regeln eine Reihe nationaler und internationaler verkehrsrechtlicher Vorschriften. Eine Übersicht enthält die DGUV Information 213-052 „Transport gefährlicher Güter“ (Merkblatt A 013 der BG RCI). Die Durchführung vorgeschriebener Reinigungsmaßnahmen bei Tankfahrzeugen ist vor Ort nachzuweisen. Zu Entleerstellen für Tankfahrzeuge und Kesselwagen siehe Merkblatt T 015 der BG RCI. (63) (81) (82) (107)

10.11 Aufschmelzen und Erwärmen fester Isocyanate

Unabhängig von der Methode des Aufschmelzens ist sicherzustellen, dass die Fässer unbeschädigt, drucklos und fest verschlossen sind. Bei nicht fest verschlossenen Fässern kann nicht ausgeschlossen werden, dass Feuchtigkeit eingedrungen ist. Diese kann beim Erwärmen zu einer heftigen Reaktion führen.

Das Erwärmen in Fässern erfolgt entweder in gasdichten Fassschmelzanlagen oder in Wärmekammern (40–60 ° C). Überhitzungen von Fässern, auch lokale Überhitzungen, sind zu vermeiden. Diese Gefahr besteht z. B. beim Einsatz von Fassheizhauben. Überhitzungen können durch Bewegung der Fässer vermieden werden – dies beschleunigt auch den Schmelzvorgang.

Das Beschicken der Fassschmelzanlagen und Öffnen der erwärmten Fässer darf nur unter Absaugung und mit geeigneter Schutzausrüstung erfolgen. Überhitzte Fässer können im Inneren Druck aufgebaut haben und sollten nur sehr vorsichtig – bevorzugt nach Abkühlen – geöffnet werden.

Bei Arbeitsgängen, bei denen kurzfristig mit Überschreitung von AGW zu rechnen ist, z. B. beim Wechseln einer Fasspumpe, muss zusätzlich Atemschutz getragen werden. Weitere Informationen hierzu enthält Abschnitt 12.1.

Abbildung 11: Fassschmelzanlage



10.12 Dekontaminierung von Isocyanatresten, Reinigung und Entsorgung von Abfällen und Rückständen

Isocyanate und isocyanathaltige Stoffe können wie folgt dekontaminiert und beseitigt werden:

- Durch Umsetzen mit Dekontaminationslösung. Hierzu wird das Isocyanat langsam unter Rühren in einen Überschuss von Dekontaminationslösung I oder II gegeben. Nach ca. 48 Stunden ist die Umsetzung zu in Wasser unlöslichem Polyharnstoff abgeschlossen.
- Durch gezielte Umsetzung zu Polyurethan über die Reaktion mit dem Polyol oder bevorzugt durch ein Mono-Alkohol, wobei das Mischungsverhältnis zu beachten ist.

Diese Reaktionsprodukte, wie auch Isocyanate und isocyanathaltige Stoffe selbst, können unter Berücksichtigung der abfallrechtlichen Bestimmungen entsorgt werden. (68)

Für das Dekontaminieren und das Entsorgen isocyanathaltiger Abfälle muss eine gesonderte Betriebsanweisung erstellt werden (siehe Abschnitt 11.1).

Bei der Dekontaminierung und Beseitigung isocyanathaltiger Abfälle sind persönliche Schutzausrüstungen zu tragen.

Verschüttete feste oder durch Abkühlen fest gewordene Isocyanate werden trocken aufgenommen und entsorgt. Lose Pulver- oder Staubreste dürfen grundsätzlich nicht aufgefegt, sondern mit einem zugelassenen Entstauber (Filterklasse M – siehe z. B. Abbildung 12) gegebenenfalls mit Vorabscheider oder Industriestaubsauger (Filterklasse M) aufgenommen werden. Die kontaminierten Flächen sind mit Dekontaminationslösung nachzubehandeln.

Dünne Schichten verschütteter flüssiger Isocyanate können mit einer ausreichenden Menge Bindemittel (Sand, Sägespäne, PU-Mehl) vollständig abgedeckt werden. Zusätzlich werden diese Bindemittel mit der Dekontaminationslösung angefeuchtet. Nach mehrmaligem mechanischem Durchmischen und weiterem Anfeuchten zur gleichmäßigen Benetzung können diese aufgenommen und in metallische Abfallbehälter eingefüllt werden.

Abbildung 12: Entstauber (140)



Mit lose aufliegendem Deckel sollten die Behälter an einem für unbefugten Zutritt abgesperrten Ort im Freien bis zum merklichen Abklingen der exothermen Umsetzungsreaktionen unter regelmäßiger Beobachtung und ständigem Feuchthalten gelagert werden.

Es werden vier Dekontaminationslösungen empfohlen:

- **Lösung I**
 - Kommerzielles Flüssigwaschmittel (Aminomethanol-enthaltend) 30 Gew.-%
 - Wasser 70 Gew.-%
- **Lösung II**
 - Natriumcarbonat (Soda) 5–10 Gew.-%
 - flüssiges Netzmittel (Seife) 0,2–2 Gew.-%
 - Rest Wasser
- **Lösung III (auch für Hautreinigung geeignet)**
 - ca. 2 % Flüssigseife
 - 35 % Polyethylenglycol (PEG 400)
 - Rest Wasser
- **Lösung IV (zum Auskochen)**
 - Monoalkohol 9 Gew.-%
 - Spülmittel 0,1 Gew.-%
 - Rest Wasser

Für die Dekontamination von mit Isocyanaten verunreinigten Oberflächen können die obengenannten Lösungen ebenfalls verwendet werden. Anderenfalls können komplexe Aggregate durch die Bildung von Polyharnstoff durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit erheblich beschädigt werden.

Um effektiv reinigen zu können, ist ein Netzmittel erforderlich. Hierzu können auch übliche Haushaltsspülmittel verwendet werden.

Abfälle und Rückstände, die weitere Gefahrstoffe, z. B. Amine und Lösemittel, enthalten, müssen sachgemäß beseitigt werden.

Restentleerte Fässer von isocyanathaltigen Produkten sollen mit den Dekontaminationslösungen I oder II behandelt werden, wenn die mit dem Deckel geschlossenen Fässer nicht direkt an den Entsorger zurückgegeben werden.

Die Dekontaminationslösung III ist insbesondere für eine schonende Hautreinigung bei einer dermalen Kontamination geeignet.

Da bei der Reaktion der isocyanathaltigen Reste mit den wässrigen Dekontaminationslösungen u. a. CO₂ entsteht, dürfen die Gebinde nicht fest verschlossen werden, da es andernfalls zu gefährlichem Druckaufbau in den Gebinden kommen kann. Nach Beendigung des Reinigungsvorganges ist das Fass zu öffnen. Die Dekontaminationslösung muss im Überschuss zugesetzt werden, um sicherzustellen, dass Isocyanatrestmengen vollständig umgesetzt werden.

Die anderweitige Verwendung ungereinigter leerer Isocyanatfässer ist wegen der noch enthaltenen Restmengen und der damit verbundenen Gefahren nicht zulässig.

Auch gereinigte Fässer dürfen nicht zur Aufbewahrung von Nahrungs- und Genussmitteln verwendet werden.

Anlagenteile, Apparaturen und Einrichtungen, in denen mit Gefahrstoffen, z. B. Isocyanaten, Aminen und Lösemitteln, gearbeitet wird, sowie deren Umgebung, sind so zu gestalten, dass sie leicht zu reinigen sind und möglichst selten von Hand gereinigt werden müssen. Für die Reinigung sind bevorzugt technische Maßnahmen zu treffen, z. B. Auskochen oder Flüssigkeitsstrahlen. Das Flüssigkeitsstrahlen wird nur für den Fall von Harnstoff-Ablagerungen empfohlen, wenn praktisch keine Isocyanat- Flüssigkeiten mehr vorhanden sind. Geeignet ist auch der Einsatz von Hochdruckreinigern mit Trockeneis (statt Wasser), sodass das feste ausreagierte Isocyanat spröde und durch den Hochdruck abgetragen wird.

Weitere Möglichkeiten der Reinigung von Geräten, Bauteilen, Behältern nach Kontamination durch Polyurethane sind:

- Kontaminationen durch nicht oder teilweise vernetzte Polyurethane können gereinigt werden durch:
 - Butyldiglycolacetat (BDGA), CAS-Nummer 124-17-4:
Bei einer Temperatur von ca. 90 °C werden die Teile in dem BDGA unter gelegentlichem Rühren gelagert. Reaktionsgefäße werden damit gespült.
 - Dibasicester, (DBE), CAS-Nummer 106-65-0, oft eine Mischung:
Bei einer Temperatur von ca. 100 °C werden die Teile in dem DBE unter gelegentlichem Rühren gelagert. Reaktionsgefäße werden damit gespült.
 - Übliche Lösemittel wie Aceton oder Ethylacetat können ebenfalls verwendet werden.
 - Für die Reinigung von Maschinen und Anlagenteilen kann es erforderlich sein, diese zuerst mit einer reaktionsneutralen Flüssigkeit zu spülen, beispielsweise mit (C10C21)Alkansulfonsäurephenylester – CAS-Nummer 91082-17-6.
- Bei Verunreinigungen durch vernetzte Polyurethane:
 - Thermische oder mechanische Methoden. Gegebenenfalls nach Behandlung mit einem Lösemittel, sodass das Polyurethan gequollen ist.
 - Bauteile können ausgeglüht werden.

Beim Auskochen von Anlagenteilen ist darauf zu achten, dass primäre aromatische Amine als Nebenprodukt der Harnstoffbildung freigesetzt werden können (hydrolytische Freisetzung). Unter anderem ist hierfür die Dekontaminationslösung IV geeignet. Die entstehende wässrige Lösung ist dann gesondert gemäß Abfallrecht zu entsorgen.

Werden dazu organische Lösemittel verwendet, sind besondere Schutzmaßnahmen entsprechend der Sicherheitsdatenblätter der Hersteller zu treffen.

Ferner ist sicherzustellen, dass mit der Reinigung beauftragte Personen umfassend über die mit dem Vorgang verbundenen Gefahren und welche Schutzmaßnahmen zu ergreifen sind, informiert werden.

Wichtig ist prinzipiell, dass die Reinigungsmittel gebrauchsfertig bereitstehen und die Prozeduren regelmäßig geübt werden. In einem Unfallszenario ist häufig nicht die Zeit, die Reinigungsmittel kurzfristig anzusetzen und deren Einsatz im Expositionsfall zu trainieren. (116)

10.13 Recycling, Verwertung

Das Recycling von PU-Produkten aus vielen Anwendungsgebieten ist umfassend untersucht; eine Vielzahl von Verfahren ist entwickelt und teilweise in der Praxis erprobt. Die wichtigsten Methoden sind:

1. werkstoffliches Recycling (z. B. Flockenverbund bei Weichschaum, Klebpressen bei Hartschaum),
2. chemisches Recycling (z. B. durch Glykolyse, Pyrolyse, Acidolyse),
3. energetisches Recycling.

Bei der Auswahl der Methode ist das Abfallrecht zu beachten.

10.14 Werkstoffe für Anlagen und Betriebsmittel

Werkstoffe für Anlagen und Lagerbehälter müssen für den vorgesehenen Verwendungszweck geeignet sein. Geeignete Werkstoffe für Isocyanate, Amine und Polyole sind z. B.:

- für Behälter, Rohre und Pumpen:
 - Edelstahl 1.4301, 1.4401 oder 1.4571,
 - ferritischer Stahl St 37.2,
 - Kesselblech H2.

Hinweis: Kupfer, andere Buntmetalle und Zink sollten nicht verwendet werden.

- für Schläuche:
 - für Betriebsdrücke bis 16 bar: mit Textilgewebe oder Stahldraht verstärkte Gummischläuche mit PTFE-Seele,
 - für Hochdruckschläuche: mit Stahldrahtgewebe ummantelte PE-Hochdruckschläuche.

Armierte Druckschläuche dürfen zur Erhaltung ihrer Funktionsfähigkeit nicht geknickt werden, da anderenfalls Brüche und frühzeitiges Versagen an den Knickstellen, v. a. bei Druckspitzen, nicht ausgeschlossen werden können (siehe auch Abschnitt 10.15.5). Zusätzlich wird empfohlen, Schläuche regelmäßig auf Versprödungen und undichte Stellen zu überprüfen. Es sind die vom jeweiligen Schlauchhersteller vorgegebenen Biegeradien einzuhalten.

Hinweise zur sicheren Verwendung von Schlauchleitungen gibt die DGUV Information 213-053 „Schlauchleitungen – Sicherer Einsatz“ mit Gefährdungskatalog (Merkblatt T 002 der BG RCI). (105)

- als Dichtungsmaterialien:
 - Polytetrafluorethylen (PTFE),
 - Fluorierter Polymerkautschuk (FPK, FKM, FFKM).

Bei der Auswahl von Werkstoffen für Schläuche und Dichtungen sollten die Hinweise der Isocyanat-Hersteller berücksichtigt werden.

Viele Kunststoffe und Gummisorten werden von Isocyanaten angegriffen und verspröden nach kurzer Zeit. Dadurch werden die Festigkeitswerte verringert und es entsteht die Gefahr von Undichtigkeiten.

10.15 Betriebliche Störungen, Notfälle

Bei allen auftretenden Notfällen ist als erste Schutzmaßnahme der Gefahrenbereich angemessen abzusperren sowie organisatorische Maßnahmen nach Kapitel 11 zu treffen. In dem abgesperrten Bereich dürfen sich nur Personen aufhalten, die beauftragt sind, Störungen zu beheben und zu helfen.

Bei der Beseitigung der im Folgenden beschriebenen Störungen sind geeignete persönliche Schutzausrüstungen (siehe Kapitel 12) zu benutzen.

Es sollten Szenarien zum Auftreten unerwarteter Ereignisse aufgestellt werden. Sicherheitsübungen sind in regelmäßigen Abständen durchzuführen; sinnvoll ist mindestens eine Übung pro Jahr.

Es ist empfehlenswert, neben dem Arbeitsschutzmanagement auch das Notfallmanagement in die betrieblichen Managementsysteme systematisch zu integrieren. (115) (116)

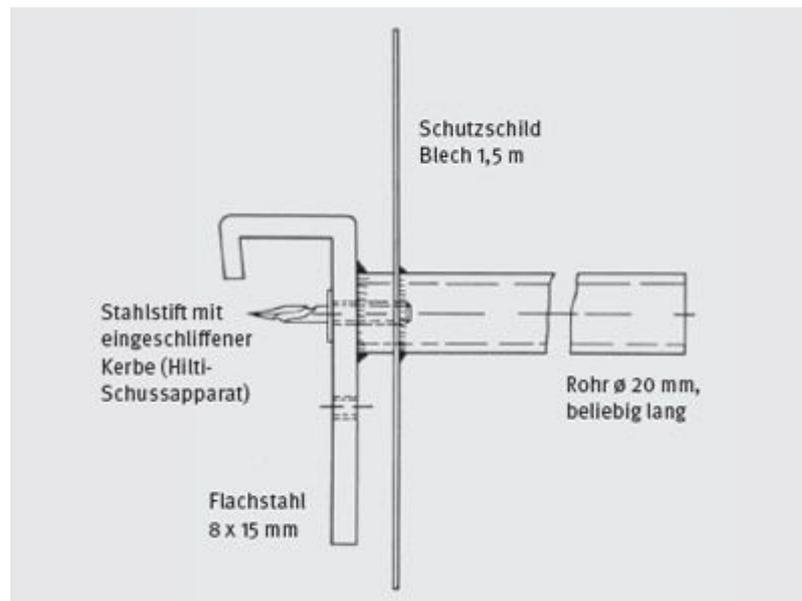
10.15.1 Druckaufbau in Gebinden (Fässer, Kannen)

Durch Vorhandensein oder Eintritt von Wasser – auch schon in sehr geringen Mengen – und nachfolgender Bildung von Kohlendioxid kann sich in Isocyanatgebinden Druck aufbauen. Meist wird dies durch Bombierung der Behälter erkannt. Da nicht ohne Weiteres feststellbar ist, ob direkte Berstgefahr besteht, sollte ein unter Druck stehendes Gebinde an seinem bisherigen Ort verbleiben.

Je nach Stärke der Ausbeulung ist zu entscheiden, mit welcher Maßnahme der Gebindedruck entspannt wird:

- durch Öffnen der Belüftungsöffnung des Gebindes oder
- durch Lochen des Gebindes mit einem geeigneten Werkzeug (siehe Abbildung 13), das Arbeiten aus Deckung oder sicherer Entfernung erlaubt.

Abbildung 13: Vorrichtung zum Anstechen bombierter Gebinde



Sofern es sich um in brennbaren Lösemitteln gelöste Isocyanate handelt, sind Zündquellen im Arbeitsbereich strikt zu vermeiden (siehe Kapitel 13).

Vom Produktlieferanten sind im Einzelfall Empfehlungen zur Entsorgung einzuholen.

10.15.2 Undichte Isocyanatbehälter

Der Austritt von Isocyanat ist schnellstmöglich abzustellen.

Ausgelaufenes Isocyanat muss gemäß Abschnitt 10.15.3 behandelt werden. Beschädigte Behälter können provisorisch abgedichtet werden, z. B. mit geeigneten Bandagen, bis der Inhalt in einen sauberen trockenen Behälter überführt werden kann. Beschädigte Fässer sollten in Überfässer gestellt werden. Bevor beschädigte Behälter verschrottet werden, müssen Isocyanatreste unschädlich gemacht werden (siehe Abschnitt 10.12).

10.15.3 Maßnahmen bei Auslaufen von Isocyanat

Ob das Auslaufen von Isocyanaten als leichter oder schwerwiegender Unfall zu bewerten ist, lässt sich nur von den Umständen des Ereignisses, von den spezifischen Eigenschaften des Isocyanats und den Folgen für die im betroffenen Bereich anwesenden Personen und die Umwelt ableiten.

Als Leitlinie kann gelten: Ein Auslaufen von Isocyanat mit großflächiger Ausbreitung ist, unabhängig von den Produkteigenschaften, immer als schwerwiegender Vorfall einzuordnen. Ebenso muss jegliches Auslaufen akut-toxischer flüchtiger Isocyanate (z. B. HDI, TDI, IPDI) oder von erhitzten Isocyanat-Produkten als schwerwiegender Vorfall gewertet werden, und zwar sowohl im Freien als auch in Gebäuden.

Es dürfen nur diejenigen Personen im betroffenen Bereich bleiben, deren Anwesenheit für in diesem Zusammenhang notwendige Tätigkeiten unbedingt erforderlich ist. Der Gefahrenbereich darf nur mit ausreichenden persönlichen Schutzausrüstungen betreten werden (z. B. mit von der Umgebungsluft unabhängig wirkenden Atemschutzgeräten, Gasschutzanzug).

Das ausgelaufene Isocyanat ist möglichst einzudämmen und mit einem Adsorbens (kann auch Sand sein) zu bedecken. Der kontaminierte Bereich wird anschließend mit Vernichterlösung (siehe Abschnitt 10.12) eingesprüht.

Gegebenenfalls wird diese mit einem Besen eingearbeitet, um die Reaktion zu beschleunigen. Nach der Reaktion wird die Mischung aus Bindemittel, Vernichterlösung, Reaktionsprodukten und möglichen Isocyanatresten in einen geeigneten Behälter überführt. Wenn die Reaktion abgeklungen ist, kann der Inhalt einer geregelten Entsorgung zugeführt werden.

10.15.4 Maßnahmen bei Auslaufen sonstiger Stoffe

Die Informationen der Betriebsanweisung und Sicherheitsdatenblätter sind zu beachten.

Kleinere Mengen von Polyolen und Hilfsstoffen können mit geeigneten Bindemitteln (z. B. Kieselgur, Sand, Glimmer) aufgenommen werden.

Größere Mengen sind, z. B. mit Sand, einzudämmen und abzupumpen. Es ist darauf zu achten, dass die genannten Stoffe nicht in die Kanalisation gelangen.

Zu Hinweisen zur ordnungsgemäßen Abfallbeseitigung siehe Abschnitte 10.12 und 10.13.

Bei der Beseitigung tertiärer Amine sind aufgrund deren hoher Flüchtigkeit besondere Maßnahmen, z. B. Körperschutz und Atemschutz, umzusetzen.

10.15.5 Berstende Schlauchleitungen

Eine Gefährdung geht von umherschlagenden und platzenden Schlauchleitungen aus, wie z. B. rohstofffördernden Schlauchleitungen beim Hochdruckverfahren (siehe auch Abschnitt 10.14). Dies kann zu einer erheblichen Gefahrstoffexposition führen.

Zur Auswahl und Verwendung von Schlauchleitungen siehe Abschnitt 10.14 und DGUV Information 213-053 (Merkblatt T 002 der BG RCI). (105)

11 Organisatorische Schutzmaßnahmen

11.1 Betriebsanweisungen und Unterweisung der Beschäftigten (28) (43)

Tätigkeiten mit Stoffen oder Gemischen, die als akut toxisch Kategorie 1, 2 oder 3, spezifisch zielorgantoxisch Kategorie 1, krebserzeugend Kategorie 1A oder 1B oder keimzellmutagen Kategorie 1A oder 1B eingestuft sind, dürfen nur von fachkundigen oder besonders unterwiesenen Personen ausgeführt werden. (28) § 8 Abs. 7

Die Beschäftigten müssen deshalb auf mögliche Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Isocyanaten und weiteren bei der PU-Herstellung verwendeten Gefahrstoffe aufmerksam gemacht und über die zu treffenden Schutzmaßnahmen eingehend unterrichtet werden. Teil der Unterweisung ist zudem eine allgemeine arbeitsmedizinisch-toxikologische Beratung. (28) § 14 Abs. 2 (12)

Grundlage für die Unterweisung ist die arbeitsbereichs- und stoffbezogene Betriebsanweisung nach Gefahrstoffverordnung. Sie muss genaue Angaben über die im Einzelfall für Mensch und Umwelt möglichen Gefahren sowie die zu deren Abwehr erforderlichen Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln enthalten. Auf die sachgerechte Entsorgung gefährlicher Abfälle, das Verhalten im Gefahrenfall und Erste-Hilfe-Maßnahmen ist ebenfalls einzugehen. Die Betriebsanweisung ist in verständlicher Form und Sprache abzufassen und an

geeigneter Stelle in der Arbeitsstätte, möglichst in Arbeitsplatznähe, bekanntzumachen. Die Betriebsanweisung muss jederzeit für die Beschäftigten einsehbar sein.

Abbildung 14: Betriebsanweisung an einem Isocyanat-Tank



Hilfestellung für die Erstellung von Betriebsanweisungen gibt die DGUV Information 213-051 „Betriebsanweisungen für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen“ (Merkblatt A 010 der BG RCI). (80)

Entwürfe für Betriebsanweisungen können, z. B. bei GisChem oder WINGIS oder den zuständigen Unfallversicherungsträgern, abgerufen werden. (158) (168) (169)

Die Unterweisungen müssen vor Beginn der Beschäftigung und danach mindestens einmal jährlich (bei Jugendlichen zweimal im Jahr) mündlich und arbeitsplatzbezogen auf Basis der Betriebsanweisungen erfolgen. Inhalt und Zeitpunkt der Unterweisung sind schriftlich festzuhalten und von den Unterwiesenen durch Unterschrift zu bestätigen. Der Nachweis der Unterweisung ist zwei Jahre aufzubewahren. (86) (9) (75) (123) (61)

Es kann erforderlich sein, die Unterweisung durch praktische Vorführung einzelner Maßnahmen vor Ort und durch Einüben seitens der Beschäftigten unter fachkundiger Anleitung zu ergänzen, z. B. durch Anlegen von Schutzanzügen, von Atemschutzgeräten, durch Übungen für den Schadensfall und Feuerlöschübungen. Weiterhin kann eine eingehende Arbeits- und Sicherheitsabsprache vor Ort erforderlich sein. Sinnvoll ist auch eine Erfolgskontrolle, z. B. durch Beantworten eines arbeitsplatzbezogenen Fragebogens. (70) (75) (123) (119)

Betriebsanweisungen und Unterweisungen sind auch bei Tätigkeiten mit kraftbetriebenen Arbeitsmitteln, z. B. Extrudern und Farbwalzwerken, erforderlich.

Die Isocyanathersteller haben Trainingsprogramme für den sicheren Umgang und Informationen zu Gefahren von Isocyanaten entwickelt. Diese Materialien können im Internet in jeder EU-Sprache abgerufen werden. Sie sind zur Durchführung von Unterweisungen geeignet und online verfügbar unter isopa.org als „Walk the Talk“ (für aromatische Isocyanate wie MDI und TDI) und alipa.org als „We care that you care“ (für aliphatische Isocyanate wie HDI und IPDI) zu finden. (177) (178)

Ein Foliensatz für Unterweisungen mit dem Schwerpunkt einer möglichen Sensibilisierung durch Isocyanate ist im Praxishilfe-Ordner „Aus Berufskrankheiten lernen“ der BG RCI enthalten. (118)

Zu zukünftig notwendigen Schulungen/Trainings siehe Abschnitt 7.1 Absatz a Nr. iii.

11.2 Flucht- und Rettungsplan

Die Unternehmerin oder der Unternehmer hat für die Arbeitsstätte einen Flucht- und Rettungsplan aufzustellen, wenn Lage, Ausdehnung und Art der Nutzung der Arbeitsstätte dies erfordern. Der Flucht- und Rettungsplan ist an geeigneter Stelle in der Arbeitsstätte bekannt zu machen. In angemessenen Zeitabständen ist nach diesem Plan zu üben, wie sich die Beschäftigten im Gefahr- oder Katastrophenfall in Sicherheit bringen oder gerettet werden können. (16) (19)

Für genehmigungspflichtige Anlagen, die der Störfall-Verordnung unterliegen, sind die nach Art und Ausmaß der möglichen Gefahren erforderlichen Vorkehrungen zu treffen, um Störfälle zu verhindern und Auswirkungen von Störfällen so gering wie möglich zu halten. In Abhängigkeit von der Anlagenart sind zusätzliche Bestimmungen, wie Erstellung eines betrieblichen Alarm- und Gefahrenabwehrplans, Erstellung und Fortschreibung einer Sicherheitsanalyse und die Benennung eines oder einer Störfallbeauftragten, zu beachten. (65)

11.3 Fremdfirmenkoordination

Vergibt die Unternehmerin oder der Unternehmer Arbeiten an andere Unternehmerinnen oder Unternehmer (Fremdunternehmen), muss die Unternehmerin oder der Unternehmer die Fremdunternehmer und Fremdunternehmerinnen über mögliche Gefahren informieren, mit ihnen die erforderlichen Schutzmaßnahmen vereinbaren und im Einzelnen schriftlich festlegen. In Abstimmung mit den Fremdunternehmern und Fremdunternehmerinnen ist schriftlich eine Koordinatorin oder ein Koordinator zu bestellen, der Weisungsbefugnis gegenüber allen beteiligten Arbeitsgruppen hat. (28) § 15 (75) (123) (148) (88)

11.4 Arbeitsmedizinische Vorsorge (10)

Arbeitsmedizinische Vorsorge ist eine individuelle Arbeitsschutzmaßnahme, um Beeinträchtigungen der Gesundheit rechtzeitig zu erkennen und ihnen vorbeugen zu können. Sie ergänzt die getroffenen technischen und organisatorischen Maßnahmen zum Gesundheitsschutz.

Die arbeitsmedizinische Vorsorge beinhaltet eine individuelle arbeitsmedizinische Aufklärung und Beratung der Beschäftigten sowie ein ärztliches Beratungsgespräch mit Anamnese, einschließlich Arbeitsanamnese. Körperliche und klinische Untersuchungen erfolgen nach ärztlichem Ermessen, sofern der oder die Beschäftigte diese nicht ablehnt.

Mit der Durchführung können Arbeitsmediziner und Arbeitsmedizinerinnen oder Ärzte und Ärztinnen mit der Zusatzbezeichnung „Betriebsmedizin“ beauftragt werden. Die betriebliche Gefährdungsbeurteilung legt Anlässe für die arbeitsmedizinische Vorsorge fest, die in den Anhängen der Verordnung zur arbeitsmedizinischen Vorsorge (ArbMedVV) aufgeführt sind. In der arbeitsmedizinischen Vorsorge können sich die Beschäftigten zu den Wechselwirkungen zwischen ihrer Arbeit und Gesundheit informieren und beraten lassen. Als Arten arbeitsmedizinischer Vorsorge werden Pflichtvorsorge, Angebotsvorsorge, Wunschvorsorge und nachgehende Vorsorge unterschieden.

Bei Tätigkeiten mit Exposition gegenüber Isocyanaten ist mindestens eine arbeitsmedizinische Angebotsvorsorge erforderlich, wenn ein Hautkontakt nicht ausgeschlossen werden kann oder auch eine Luftkonzentration von $0,05 \text{ mg/m}^3$ unterschritten oder erreicht wird. Wenn ein regelmäßiger Hautkontakt nicht ausgeschlossen werden kann oder eine Luftkonzentration von $0,05 \text{ mg/m}^3$ überschritten wird, ist arbeitsmedizinische Pflichtvorsorge zu veranlassen.

Mit den Grundsätzen für arbeitsmedizinische Untersuchungen stellt die DGUV den Betriebsärzten und Betriebsärztinnen eine Arbeitshilfe zur arbeitsmedizinischen Vorsorge zur Verfügung. Die DGUV-Grundsätze beschreiben für bestimmte Einwirkungen oder Gefährdungen den existierenden Stand der Arbeitsmedizin und

Wissenschaft als Basis für die Beratung und Untersuchung. Sie sind Empfehlungen, die nicht rechtsverbindlich sind. Die Entscheidung, wie die Vorsorge durchgeführt wird, obliegt der Ärztin oder dem Arzt. Der Grundsatz G 27 „Isocyanate“ gibt Anhaltspunkte für gezielte arbeitsmedizinische Vorsorge, um Erkrankungen, die durch Isocyanate entstehen können, zu verhindern oder frühzeitig zu erkennen. (157)

Aufgrund der Gefährdungsbeurteilung ist gegebenenfalls das Tragen von Atemschutzgeräten erforderlich. Nach der ArbMedVV Anhang Teil 4 ist bei Verwendung von Atemschutzgeräten der Gerätegruppe 1 Angebotsvorsorge anzubieten (z. B. anhand G 26 „Atemschutzgeräte“), bei den Gerätegruppen 2 und 3 ist Pflichtvorsorge zu veranlassen. Gebläseunterstützte Atemschutzhauben unter 3 kg Gewicht sind keiner Gerätegruppe zuzuordnen, für sie ist keine arbeitsmedizinische Vorsorge erforderlich. (14)

Falls aufgrund der Gefährdungsbeurteilung das Tragen von Chemikalienschutzhandschuhen über mehr als 2 Stunden am Tag notwendig ist (Feuchtarbeit), ist arbeitsmedizinische Vorsorge anzubieten (Angebotsvorsorge, z. B. anhand G 24 „Hauterkrankungen mit Ausnahme von Hautkrebs“). Bei Feuchtarbeit von regelmäßig 4 Stunden oder mehr pro Tag ist arbeitsmedizinische Pflichtvorsorge zu veranlassen.

Weitere Informationen beantwortet die Schrift aus der kurz & bündig-Reihe der BG RCI KB 011-1 „Arbeitsmedizinische Vorsorge nach ArbMedVV – Teil 1: Grundlagen und Hinweise zur Durchführung“. (93)

Bei der Auswahl der Vorsorge unterstützt die kurz & bündig-Schrift KB 011-2 „Arbeitsmedizinische Vorsorge nach ArbMedVV – Teil 2: Ermittlung der Vorsorgeanlässe“. (94)

11.5 Kennzeichnungspflichten

Werden gefährliche Stoffe und Gemische in den Verkehr gebracht, ist die Verpackung nach der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen (CLP-Verordnung) zu kennzeichnen. (2)

Sichtbar verlegte Rohrleitungen sind in ausreichender Häufigkeit und gut sichtbar in unmittelbarer Nähe der gefahrträchtigen Stellen, z. B. Schieber, Anschlussstellen, zu kennzeichnen. Behälter sind eindeutig, deutlich erkennbar und dauerhaft zu kennzeichnen, wenn durch Inhalt, Temperatur oder durch Verwechseln Gefahren entstehen können.

Die Kennzeichnung, auch von Abfällen und beim innerbetrieblichen Transport, regelt die TRGS 201 „Einstufung und Kennzeichnung bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen“ (siehe auch Abbildung 15). (29) (101)

Aufgrund der langjährigen bewährten Praxis zur Vermeidung von Verwechslungen sind Anlagenteile, Rohrleitungen, Schläuche usw. für Isocyanate rot und für Polyole blau oder in einer von Rot deutlich unterscheidbaren Farbe zu kennzeichnen (siehe z. B. Abbildungen 10, 14 und 15).

Abbildung 15: Kennzeichnung Isocyanat-Leitung mit Angabe der Durchflussrichtung



11.6 Hygiene

Technische und organisatorische Maßnahmen sollen die Aufnahme gesundheitsgefährdender Stoffe verhindern. Hygienemaßnahmen unterstützen dies.

Der Arbeitsplatz und die Arbeitsmittel sind sauber zu halten, Verunreinigungen sind unverzüglich mit geeigneten Mitteln zu beseitigen.

Ein umfassender Hautschutz erfordert vor, während und nach Beendigung von Tätigkeiten die Verwendung geeigneter Hautschutz-, Hautreinigungs- und Hautpflegemittel. Das Merkblatt A 023 „Hand- und Hautschutz“ der BG RCI enthält ausführliche Angaben zum Schutz und zur Pflege der Haut.(85)

Zum Schutz der Beschäftigten vor Hauterkrankungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen sind Schutzhandschuhe zu tragen (siehe Abschnitt 12.3.2). In Ergänzung zu den Betriebsanweisungen zeigt der Hand- und Hautschutzplan die Anwendung von Hautschutz-, Hautreinigungs- und Hautpflegemitteln vor, während und nach der Arbeit. Empfehlungen dazu gibt z. B. die DGUV Information 212-017 „Allgemeine Präventionsleitlinie Hautschutz – Auswahl, Bereitstellung und Benutzung“, das Merkblatt A 023 „Hand- und Hautschutz“ oder die kurz & bündig-Schrift KB 002 „Hand- und Hautschutz“ der BG RCI. (141) (85) (89)

Für Beschäftigte, bei denen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen eine Gefährdung durch Haut- oder Augenkontakt besteht oder Grenzwerte überschritten werden, müssen getrennte Aufbewahrungsmöglichkeiten für Arbeits- bzw. Schutzkleidung und Straßenkleidung als zusätzliche Maßnahme zur Verfügung gestellt werden. Labormäntel und -kleidung sollen im Labor gelassen werden. Nach Arbeitsende ist die Kleidung zu wechseln. (28) § 9

Arbeitskleidung, Schutzkleidung und persönliche Schutzausrüstungen, die durch Isocyanate, Amine oder andere Gefahrstoffe verunreinigt sind, müssen sofort, gegebenenfalls unter Benutzung von persönlichen Schutzausrüstungen, gewechselt und gründlich gereinigt oder erforderlichenfalls vernichtet werden. (32)

Um unbeabsichtigte Verschleppungen und damit Hautkontaminationen zu vermeiden, sollen Bereiche eingerichtet werden, in denen Schutzhandschuhe getragen werden müssen und solche, in denen sie nicht getragen werden dürfen.

In Arbeitsräumen oder an Arbeitsplätzen, in bzw. an denen mit Isocyanaten und PU-Rohstoffen gearbeitet wird, dürfen Beschäftigte Nahrungs- und Genussmittel weder aufbewahren noch zu sich nehmen. (28)

Für Unterweisungen können die Sicherheitskurzgespräche SKG 023 „Hautschutz“ und SKG 033 „Handschutz“ verwendet werden. (121) (122)

11.7 Beschäftigungsbeschränkungen

Tätigkeiten mit Isocyanaten dürfen nur von Beschäftigten durchgeführt werden, die nach Gefahrstoffverordnung und TRGS 430 „Isocyanate – Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaßnahmen“ dafür geeignet sind. (28) (37)

Jugendliche unter 18 Jahren dürfen derartige Tätigkeiten nur zu Ausbildungszwecken durchführen, wenn die Aufsicht durch einen fachkundigen Beschäftigten gewährleistet ist und der Arbeitsplatzgrenzwert eingehalten wird. Mit toxischen Isocyanaten (Kategorie 1–3) dürfen sie alleine keine Tätigkeiten durchführen. (37)

Werdende oder stillende Mütter dürfen keiner unverantwortbaren Gefährdung ausgesetzt sein. Dazu zählen folgende Stoffe: (62) (87) (97)

- eingestuft als reproduktionstoxisch nach der Kategorie 1A, 1B oder 2 oder nach der Zusatzkategorie für Wirkungen auf oder über die Laktation,
- eingestuft als keimzellmutagen nach der Kategorie 1A oder 1B,
- eingestuft als karzinogen nach der Kategorie 1A oder 1B,
- eingestuft als spezifisch zielorgantoxisch nach einmaliger Exposition nach der Kategorie 1 oder
- eingestuft als akut toxisch nach der Kategorie 1, 2 oder 3.
- Gefahrstoffe, die als Stoffe ausgewiesen sind, die auch bei Einhaltung der arbeitsplatzbezogenen Vorgaben möglicherweise zu einer Fruchtschädigung führen können.

Details regelt das Mutterschutzgesetz. Kriterien für eine unverantwortbare Gefährdung gegenüber Gefahrstoffen werden vom Ausschuss für Mutterschutz erarbeitet. (62) (173)

Schwangere und stillende Frauen dürfen Tätigkeiten mit Isocyanaten nicht durchführen, wenn die Gefahr der Entwicklung einer Allergie durch Einwirkung dieser Stoffe nicht ausgeschlossen werden kann. Beschäftigte in diesen Arbeitsbereichen sind über diese Bestimmung zu informieren. (37)

12 Persönliche Schutzmaßnahmen (9) (28) (75) (123) (79)

Wenn eine Gefährdung der Beschäftigten bei Tätigkeiten mit den in dieser Schrift genannten Stoffen, vor allem durch Isocyanate, durch technische Maßnahmen allein nicht ausgeschlossen werden kann, müssen geeignete persönliche Schutzausrüstungen zur Verfügung gestellt, in gebrauchsfertigem, hygienisch einwandfreiem Zustand gehalten und bei Bedarf benutzt werden.

Das Tragen von Atemschutz und Vollschutzanzügen darf keine ständige Maßnahme sein. (28)

Es ist festzulegen, nach welcher Einsatzzeit bzw. Tragedauer persönliche Schutzausrüstungen ersetzt werden müssen und welche Wartungen und Funktionsprüfungen durchzuführen sind. Die Beschäftigten haben die persönlichen Schutzausrüstungen vor jeder Benutzung auf Mängel zu prüfen.

12.1 Atemschutz (127)

Besteht die Gefahr des Einatmens von Isocyanaten oder weiteren bei der PU-Herstellung verwendeten Gefahrstoffen, sind geeignete Atemschutzgeräte bereitzustellen und zu benutzen. Die Bereitstellung und

Benutzung muss erfolgen, wenn Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) oder Biologische Grenzwerte (BGW) nicht eingehalten werden können. Die Gefahr des Einatmens dieser Stoffe in gefährlichen Konzentrationen besteht, z. B. bei der Beschichtung größerer Flächen, auch im Freien, häufig auch bei Arbeiten mit PU-Beschichtungsstoffen sowie bei Probenahme, Reparaturarbeiten und bei unkontrollierten Betriebszuständen. (28) (52) (53)

Atemschutzgeräte werden nach ihrer Wirkungsweise in

- Isoliergeräte (unabhängig von der Umgebungsatmosphäre wirkend) und
- Filtergeräte (abhängig von der Umgebungsatmosphäre wirkend) unterteilt.

Geeignete Filtergeräte sind:

- Gasfilter (Schadstoffe liegen nur gasförmig vor)
 - Filtertyp A, Kennfarbe braun, oder auch
 - Filtertyp B, Kennfarbe grau
- Partikelfilter (Schadstoffe liegen nur als feste oder flüssige Aerosole vor):
 - Filterklasse P2 oder P3, Kennfarbe weiß
- Kombinationsfilter (Schadstoffe liegen sowohl gasförmig als auch als feste oder flüssige Aerosole vor):
 - A P2 oder A P3, Kennfarbe braun/weiß, oder auch
 - B P2 oder B P3, Kennfarbe grau/weiß

jeweils als filtrierende Halbmaske, oder in Verbindung mit einer Halb- oder Vollmaske.

Die Einsatzgrenzen der jeweiligen Filter in Verbindung mit dem verwendeten Atemanschluss sind zu beachten.

Die Herstellerangaben in den Sicherheitsdatenblättern sind zu berücksichtigen.

Es ist zu beachten, dass die Filter durch Aerosole schnell verstopfen können.

Die verwendeten Filter müssen spätestens nach Ablauf der vorgesehenen Tragezeit ersetzt werden. Filter, die im benutzten Zustand nicht gelagert werden dürfen, sind spätestens zum Schichtende zu ersetzen.

Geeignete Isoliergeräte sind:

- Schlauchgeräte mit Helm oder Haube
- Schlauchgeräte mit Halb- oder Vollmaske
- Pressluftatmer mit Vollmaske

Die Einsatzgrenzen der Isoliergeräte in Verbindung mit dem verwendeten Atemanschluss sind zu beachten.

Wenn keine Kenntnisse über die Gefahrstoff- und Sauerstoffkonzentrationen in der Umgebungsatmosphäre vorliegen, sind grundsätzlich Isoliergeräte mit einer Vollmaske und Lungenautomat zu verwenden.

Bei Arbeiten mit PU-Beschichtungsstoffen in engen oder schlecht belüfteten Räumen, Tanks, Kesseln und anderen Behältern darf nur mit Isoliergeräten gearbeitet werden.

Da das Tragen von Atemschutzgeräten (abhängig vom Gerätetyp) in der Regel eine körperliche Belastung darstellt, gibt die DGUV Regel 112-190 „Benutzung von Atemschutzgeräten“ Tragezeitbegrenzungen vor. Als Anhaltspunkt kann davon ausgegangen werden, dass bei Vorliegen einer Tragezeitbegrenzung auch eine arbeitsmedizinische Vorsorge entsprechend der Einteilung nach Arbeitsmedizinischer Regel AMR 14.2 angeboten oder veranlasst werden muss. (127) (14)

Gebläsefiltergeräte mit einer Haube mit einem Gesamtgewicht unter 3 kg sind keiner Tragezeitbegrenzung unterworfen. Deshalb sind derartige Filtergeräte wo möglich zu bevorzugen.

Atemschutzgeräte sind außerhalb der gefährdeten Bereiche, jedoch für die Beschäftigten schnell erreichbar, aufzubewahren.

12.2 Augenschutz (129)

Bei Tätigkeiten mit Isocyanaten und isocyanathaltigen Gemischen, mit Aminen, Halogenalkanen, zinnorganischen Verbindungen und gebrauchsfertigen Polyolgemischen muss ausreichender Augenschutz getragen werden.

Das sind z. B. Gestellbrillen mit Seitenschutz (bei Überwachungstätigkeiten in Betrieb und Labor), Korbbrillen (wenn mit verspritzenden Flüssigkeiten zu rechnen ist, z. B. beim Beseitigen von Störungen mit MDI), Vollmasken (wenn augenschädigende Dämpfe oder Aerosole auftreten können, z. B. beim Beseitigen von Störungen mit TDI).

Schutzschirme sollten nur zusammen mit Gestellbrillen mit Seitenschutz oder Korbbrillen (vor allem bei Arbeiten über Kopf) getragen werden.

12.3 Körperschutz

12.3.1 Allgemeines

Zum Schutz des Gesichtes sind Schutzschirme und Vollmasken geeignet. In Abhängigkeit von dem Ausmaß der möglichen Gefährdung sind zusätzlich Schürzen, Stiefel und Vollschutzanzüge aus geeigneten Materialien zu tragen; Hinweise gibt die DGUV Regel 112-189 „Benutzung von Schutzkleidung“. Es ist darauf zu achten, dass keine Gefahrstoffe in die Stiefel gelangen können. Arbeitskleidung, einschließlich der Unterwäsche, sollte wie bei Tätigkeiten mit anderen brennbaren Stoffen nicht aus Textilien bestehen, die im Brandfall ein gefährliches Schmelzverhalten zeigen können. (129) (126)

12.3.2 Handschutz (85) (129)

Isocyanate reagieren bei Hautkontakt mit Bestandteilen der Haut und führen so zu schlecht entfernbaren Verschmutzungen. Darüber hinaus können Irritationen sowie Allergien hervorgerufen werden. Deshalb sind bei Tätigkeiten mit Isocyanaten geeignete Schutzhandschuhe zu tragen, wenn Hautkontakt nicht sicher ausgeschlossen ist.

Da Gefahrstoffe unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, ist eine allgemeine Angabe von geeigneten Handschuhmaterialien nicht möglich. Die geeigneten Handschuhmaterialien sind deshalb immer dem vom Hersteller bereitgestellten Sicherheitsdatenblatt für den jeweiligen Gefahrstoff zu entnehmen. In den Datenbanken GESTIS (ausführlich), GisChem und WINGIS werden die jeweils geeigneten Handschuhmaterialien angegeben. (165) (158) (168)

Schutzhandschuhe müssen den Spezifikationen der Verordnung (EU) 2016/425 (4) und den harmonisierten Normen genügen.

Bei der Auswahl der Schutzhandschuhe sind die mechanische und thermische Belastung, die Dauer der Einwirkung und die Möglichkeit der Benetzung zu berücksichtigen. Die Durchbruchzeit (Permeationszeit) in

Minuten kann den Informationen der Hersteller der Schutzhandschuhe entnommen werden. Empfohlen wird, die Schutzhandschuhe nur für ein Drittel der angegebenen Durchbruchzeit zu tragen. (32)

Treten bei den Tätigkeiten mit Isocyanaten nur gelegentlich Spritzer auf oder muss nur mit kurzfristigem Hautkontakt gerechnet werden, können Schutzhandschuhe verwendet werden, deren Durchbruchzeit unter einer Stunde liegt.

Kontaminierte Schutzhandschuhe sind zu entsorgen.

Für Tätigkeiten mit festen PU-Produkten reichen in der Regel beschichtete Baumwollhandschuhe.

Bei lösemittelhaltigen Systemen hängt die Handschuhauswahl wesentlich von der Art des Lösemittels ab.

Bei der Herstellung und Verarbeitung heißer PU-Produkte sind thermisch beständige Arbeitshandschuhe zu verwenden (z. B. Lederhandschuhe beim Entnehmen heißer PU-Formteile).

Weitere Hinweise zu geeigneten Schutzhandschuhen sind den Sicherheitsdatenblättern der PU-Hersteller zu entnehmen. Unter Berücksichtigung der Informationen der Schutzhandschuh-Hersteller hat die Unternehmerin oder der Unternehmer eine Betriebsanweisung (und einen Hand- und Hautschutzplan) zu erstellen.

Benetzte Schutzhandschuhe müssen so ausgezogen werden, dass Hautkontakt mit der kontaminierten Außenfläche vermieden wird. Das richtige An- und Ausziehen von Schutzhandschuhen ist im Rahmen der Unterweisung zu üben. Für Unterweisungen kann das Sicherheitskurzgespräch SKG 033 „Handschutz“ oder die kurz & bündig-Schrift KB 002 „Hand- und Hautschutz“ verwendet werden. (85) (122) (89)

Die DGUV Regel 112-192 „Benutzung von Schutzhandschuhen“ ist zu beachten. (129)

13 Brand- und Explosionsschutz

Bei der Herstellung, Verarbeitung und Lagerung von Polyurethan-Produkten sind Fragen des Brand- und Explosionsschutzes zu prüfen.

Wesentliche Vorschriften zum Brand- und Explosionsschutz sind z. B. zu finden in

- den Bauordnungen der Länder, (74)
- der Verordnung über Arbeitsstätten, (16) (18)
- der Gefahrstoffverordnung (28) sowie den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) der 700er Reihe (45) ff. (51) und der TRGS 800 Brandschutzmaßnahmen“,
- der Betriebssicherheitsverordnung (22)ff. sowie Technischen Regeln für Betriebssicherheit (TRBS),
- den Explosionsschutz-Regeln (DGUV Regel 113-001). (131)

Unterstützung geben verschiedene Schriften der Unfallversicherungsträger.(136)

13.1 Brandgefahr und Brandgase

Polyurethan-Produkte sind, wie alle organischen Produkte, brennbar. Darüber hinaus kann es bei der Fertigung von Weichschaumblöcken in seltenen Fällen zur Selbstentzündung kommen. Dies ist insbesondere der Fall bei Überdosierung mit Wasser oder bei Erhöhung der Dicke von Schaumstoffteilen. Die Entzündung kann bis zu einigen Stunden nach dem Schäumen eintreten. Deshalb sollen frisch produzierte Blöcke bis zum deutlichen Rückgang der Reaktionstemperatur unter guter Belüftung und getrennt vom Schaumstoffblocklager aufbewahrt

werden. Bei anderen Fertigungsmethoden besteht im Allgemeinen keine Selbstentzündungsgefahr. Brandgefahr besteht darüber hinaus beim Einsprühen von Formen mit Trennmitteln.

Die Schädlichkeit von Brandatmosphären wird bei allen Bränden durch eine Reihe von Faktoren bestimmt:

- heiße Brandgase,
- Sauerstoffmangel,
- sichtbehindernder Rauch,
- giftige Komponenten im Brandgas.

Bei der Verbrennung oder Verschwelung von Polyurethan-Materialien entstehen sichtbare rußartige Spaltprodukte, Wasserdampf und Kohlendioxid sowie Kohlenmonoxid und stickstoffhaltige Verbindungen, darunter Stickstoffoxide und in Spuren Cyanwasserstoff sowie unter Umständen Isocyanatdämpfe. Enthalten Polyurethane halogen- oder phosphorhaltige Flammschutzmittel, so können auch in den Brandgasen Halogen- oder Phosphorverbindungen enthalten sein. (154)

13.1.1 Maßnahmen zum Schutz vor Bränden

- In feuergefährdeten Bereichen ist die Brandlast so niedrig wie möglich zu halten, z. B. auch durch regelmäßiges Beseitigen von Staubablagerungen.
- Vermeidung von Zündquellen (z. B. offenes Feuer, Rauchverbot).
- Für den Brandfall ist ein Alarmplan aufzustellen.
- Feuerarbeiten (z. B. Schweißen, Schneiden, Löten) nur mit schriftlicher Erlaubnis ausführen.

13.1.2 Brandbekämpfung

Zum Löschen von Bränden sind Feuerlöscheinrichtungen (18) entsprechend der Art und Größe des Betriebes bereitzustellen und gebrauchsfertig zu halten. Geeignet sind im Allgemeinen:

- Wasser im Sprühstrahl,
- Pulver- und Schaumlöscher,
- für kleinere Brände CO₂-Löscher.

Die Installation stationärer Löschanlagen ist im Einzelfall zu prüfen. Beim Einsatz von CO₂-Löschanlagen sind besondere Vorkehrungen zu treffen.(138)

Von Hand zu betätigende Feuerlöscheinrichtungen müssen jederzeit schnell und leicht zu erreichen sein.

Die Stellen, an denen sich Feuerlöscheinrichtungen befinden, sind deutlich und dauerhaft zu kennzeichnen, soweit die Feuerlöscheinrichtungen nicht automatisch oder zentral von Hand betätigt werden.(16)

Selbsttätige ortsfeste Feuerlöscheinrichtungen, bei deren Einsatz Gefahren für die Beschäftigten auftreten können, müssen mit selbsttätig wirkenden Warneinrichtungen ausgerüstet sein.

Eine ausreichende Zahl von Beschäftigten ist mit der Handhabung der Feuerlöscheinrichtungen vertraut zu machen. (75) (123) (137)

Im Brandfall ist der Brandherd stets in Windrichtung zu bekämpfen, benachbarte Behälter bzw. Gebinde sind sofort mit Sprühwasser zu kühlen, wenn möglich aus der Gefahrenzone zu bringen.

Bei der Bekämpfung von Bränden sind in der Regel geeignete persönliche Schutzausrüstungen zu benutzen, z. B. von der Umgebungsatmosphäre unabhängig wirkende Atemschutzgeräte. Dies trifft insbesondere wegen der generell gegebenen Vergiftungsgefahr bei der Brandbekämpfung in geschlossenen Räumen zu.

13.2 Explosionsgefährdung(28) (45)–(50) (131)

Bei der Beurteilung der Explosionsgefährdung und der zu ergreifenden Maßnahmen wird vom bestimmungsgemäßen Betrieb der Anlage ausgegangen. Der Bruch einer Leitung z. B. fällt somit nicht unter dieses Kriterium.

Dämpfe von Isocyanaten sind zwar brennbar, bei Raumtemperatur können sich aber keine explosionsfähigen Gemische bilden, weil die Flammpunkte über 100 °C liegen. Dies gilt nicht für Aerosole.

Explosionsgefahr kann bestehen bei der Herstellung, Verwendung und Lagerung von Roh- und Hilfsstoffen sowie Polyurethan-Produkten, insbesondere durch

- die Verwendung leichtflüchtiger brennbarer Treib-, Spül- und Lösemittel oder Amine (96) (98),
- die Verwendung lösemittelhaltiger PU-Klebstoff- und PU-Lackkomponenten,
- die Verwendung von Trennmitteln (Lösungen oder Dispersionen von Wachsen in Wasser oder niedrig siedenden organischen Lösemitteln),
- die Entstehung von Sprühnebeln (Aerosolen), unabhängig vom Flammpunkt und
- PU-Feinstaubablagerungen bei der Nachbearbeitung, insbesondere von Hartschäumen.

Es ist zu ermitteln, ob explosionsfähige Gemische in gefahrdrohender Menge entstehen können. Liegen hierbei atmosphärische Bedingungen (Umgebungstemperatur von –20 °C bis +60 °C und Druck von 0,8 bar bis 1,1 bar) vor, spricht man von gefährlichen explosionsfähigen Atmosphären. (46)

Es hat sich bewährt, Bereiche, in denen solche gefährlichen explosionsfähigen Atmosphären auftreten können, in Zonen einzuteilen.(47)

Die Beurteilung der Explosionsgefahr sowie die abgeleiteten Maßnahmen und die notwendigen Prüfungen sind im Explosionsschutzdokument nach Gefahrstoffverordnung zu dokumentieren. Hinweise zur Ermittlung der Explosionsgefahr finden sich z. B. in den Explosionsschutz-Regeln (DGUV Regel 113-001). (28) (143) (131)

13.2.1 Explosionsschutzmaßnahmen

Die Maßnahmen des Explosionsschutzes lassen sich in drei Gruppen aufteilen:

- die Bildung von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre verhindern (z. B. Arbeiten deutlich unterhalb des Flammpunkts durchführen oder durch Inertisieren) oder (47)
- die Entzündung einer gefährlichen explosionsfähigen Atmosphäre sicher verhindern (Ausschluss sämtlicher Zündquellen, z. B. Vermeiden heißer Oberflächen, Funken und Flammen, Erdung) sowie (48) (50) (112)
- die Auswirkungen einer Explosion durch konstruktive Maßnahmen auf ein ungefährliches Maß verringern (49).

Weitere Erläuterungen und Schutzmaßnahmen können der DGUV Regel 113-001 „Explosionsschutz-Regeln“ entnommen werden. (131)

13.2.2 Explosionsgefahr bei der Verwendung von Pentan und Lösemitteln

Bei Polyurethan-Systemen, in denen n-, iso- oder cyclo-Pentan als Treibmittel eingesetzt werden, werden die Treibmittel in der Regel separat als dritte Komponente geliefert. Nur in wenigen Anwendungen werden die jeweiligen Pentane den Polyolen vorher bis zu 10 % zugemischt. Pentan und Pentan-Polyolgemische haben häufig Flammpunkte unter 23 °C und sind somit als extrem entzündbar oder leicht entzündbar einzustufen. (2)

Bei der Verwendung von Pentan ist zu bedenken, dass Pentan-Dämpfe schwerer als Luft sind, sodass sie am Boden entlangkriechen und sich in Vertiefungen sammeln können. An kritischen Stellen sollten deshalb stationäre Gaswarnsysteme (bestehend aus einem Messwertgeber (Transmitter) und einer Auswerteeinheit (Gasmesscomputer)) angebracht sein, die bei Erreichen einer Pentankonzentration von 10 %, der unteren Explosionsgrenze (UEG), Alarm geben und bei höheren Konzentrationen (maximal 40 % der UEG) die Pentandosierung automatisch abschalten. Vorratsbehälter für Pentan oder pentanhaltige Gemische können, z. B. auch mit Stickstoff, inertisiert werden. (108) (109)

Abbildung 16: Pentan-Dosierstation



Untersuchungen an Hartschaumanlagen haben gezeigt, dass in der Regel nicht mehr als 5 % des eingesetzten Pentans bei der Produktion freigesetzt werden.

Bei halbhartem PU-Integralschäumen diffundiert das Pentan beim Lagern langsam aus den Schäumen heraus. Dabei ist die Emissionsrate in den ersten 48 Stunden am größten. Eine Lagerung oder Verpackung dieser Teile in verschlossenen, nicht belüfteten Behältnissen oder in engen Räumen muss vermieden werden. In Lagern ist auf eine gute Be- und Entlüftung zu achten, gegebenenfalls ist das Lager an eine zentrale Absaugung anzuschließen.

Die hinsichtlich des Pentans gemachten Aussagen treffen im gleichen Maße auch auf die Verwendung leichtflüchtiger niedrig siedender Lösemittel in Spül- und Trennmitteln sowie in Klebstoffen und Lacken zu.

Generell ist davon auszugehen, dass bei Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte sowie der dazugehörigen Kurzzeitwerte für die beschriebenen Komponenten zu keinem Zeitpunkt die untere Explosionsgrenze eines Gas-Luftgemisches erreicht werden kann. Unbeschadet hiervon müssen Akkumulationen von Lösemitteldämpfen, z. B. in Bodenbereichen mit Vertiefungen, toten Ecken o. Ä., ausgeschlossen werden, da diese bei der Grenzwertüberprüfung meist nicht berücksichtigt werden.

Explosionsgefahren bestehen bei der Verwendung in engen und schlecht gelüfteten Räumen und bei der Verwendung mehrerer PU-Schaumdosen. In gut gelüfteten Räumen entsteht keine gefährliche explosionsfähige Atmosphäre.

13.2.3 Staubexplosionsgefahr

Bei Tätigkeiten mit Pulverlacken und bei der Nachbearbeitung von Polyurethan- Kunststoffen, insbesondere beim Sägen oder Schleifen von Hartschaum, entsteht Staub. Da nicht für alle Kunststoffstäube sicherheitstechnische Kennzahlen vorliegen, ist stets eine individuelle Untersuchung und Bewertung einer Kunststoffstaubprobe, z. B. beim Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), vornehmen zu lassen. Die Datenbank „GESTIS-Staub-Ex“ des IFA bietet eine umfassende Sammlung sicherheitstechnischer Kenngrößen diverser Staubproben, die dort in der Vergangenheit untersucht wurden. Diese Datenbank kann zur ersten Einschätzung der Staubprobe zugrunde gelegt werden. (62) (165)

Grundsätzlich geht man davon aus, dass bei Korngrößen $< 0,5$ mm immer Staubexplosionsgefahr besteht. (46) (159)

Hat der Staub aus der Nachbearbeitung von Polyurethan-Kunststoffen eine Mindestzündenergie < 10 mJ reicht die Erdung aller Anlagenteile zur sicheren Vermeidung von Entzündungen durch elektrostatische Entladungen nicht aus. (159) (50) (112)

Die Einhaltung des allgemeinen Staubgrenzwertes der alveolengängigen Staubfraktion von $1,25 \text{ mg/m}^3$ gibt erste Hinweise hinsichtlich der Vermeidung einer Gefährdung durch Staubexplosionen, jedoch ist für die Beurteilung von staubexplosionsfähigen Gemischen die Angabe einer mittleren Konzentration innerhalb einer Anlage nicht aussagekräftig, da von einer inhomogenen Staubverteilung innerhalb der Anlage ausgegangen werden muss. Entsprechend kann, z. B. auch bei Einhaltung des allgemeinen Staubgrenzwertes, lokal die Bildung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre möglich sein. Außerhalb von Anlagen besteht die Gefahr einer lokalen Bildung einer gefährlichen explosionsfähigen Atmosphäre vor allem aufgrund der möglichen Aufwirbelung abgelagerter Stäube. Daher müssen Ablagerungen vermieden werden. Hierfür sind die Arbeitsräume sauber zu halten und Staubablagerungen auf Böden, Apparateilen usw. zu vermeiden und regelmäßig zu entfernen. Bereits Ablagerungen auf dem Boden mit einer Schichtdicke von $0,5\text{--}1$ mm reichen aus, um einen Raum vollständig mit gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre zu füllen. (46)

Abblasen mit Druckluft ist verboten.

Als Zündquellen kommen bei Staubexplosionen vor allem elektrostatische Entladungen, mechanisch erzeugte Funken, Glimmnester und heiße Oberflächen in Betracht. (50) (112)

14 Ausgewählte Beispiele für die Dokumentation der Gefährdungsbeurteilung

Ein wesentlicher Aspekt der Gefährdungsbeurteilung ist die Informationsermittlung bezüglich der Eigenschaften der verwendeten Stoffe. Hierzu sind unter anderem die Sicherheitsdatenblätter der verwendeten Stoffe heranzuziehen.

Tätigkeiten dürfen nur dann ausgeübt werden, wenn sie im erweiterten Sicherheitsdatenblatt als „safe use“ ausgewiesen sind.

Im Rahmen der Stoffsicherheitsbewertung hat die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) Verfahrenskategorien (PROC: Process categories) beschrieben und Empfehlungen zu Maßnahmen bei Tätigkeiten mit Isocyanaten gegeben. (171) (175)

Bezüglich der Thematik „Gefahrstoffe“ sind folgende wesentlichen Gefährdungen relevant:

- Unkenntnis über die Eigenschaften von Gefahrstoffen
- Freisetzung von Gefahrstoffen in die Atmosphäre und Einatmen dieser Stoffe

- Hautkontakt zu Gefahrstoffen
- Unkontrollierte Reaktionen von Gefahrstoffen miteinander
- Bildung von explosionsfähiger Atmosphäre

Für die einzelnen Tätigkeiten und Arbeitsprozesse sind die in den Abschnitten 14.1–14.9 aufgeführten Maßnahmen geeignet, die Gefährdung zu beseitigen oder zu minimieren. Weitere Hinweise können den Sicherheitsdatenblättern entnommen werden.

Im Rahmen der durchzuführenden Gefährdungsbeurteilung sind die Schutzmaßnahmen zu beschreiben.

Beispiele dokumentierter Gefährdungsbeurteilungen aus der Praxis zeigen die Anhänge 2–6.

14.1 Lagern und Bereitstellen von Rohstoffen, Umfüllen

Transfer von Stoffen oder Gemischen in Behälter mit Tätigkeiten, wie Füllen, Abladen, Probenahme (PROC 8a, 8b, 9).

Maßnahmen:

- Verwendung geschlossener Behälter
- Umfüllen nach dem Gaspindelverfahren
- Ausschließen von Verwechslungen (Flansche und Schläuche eindeutig zuordnen und kennzeichnen)
- Verwenden von Überfüllsicherungen
- Gefahrstoffaustritt vermeiden
- Verwenden von Absaugeinrichtungen
- Vorhalten von Auffangeinrichtungen
- Ausgelaufene und verschüttete Stoffe unverzüglich aufnehmen und vernichten
- Bildung von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre verhindern oder Zündquellen ausschließen
- Verwendung geeigneter persönlicher Schutzausrüstungen

14.2 Mischen und Formulieren

Automatisiertes und manuelles Mischen oder Vermengen in Chargen zur Formulierung von Gemischen und Erzeugnissen in einem oder mehreren Schritten (PROC 4, 5).

Maßnahmen:

- Nach Erfordernis geschlossene Systeme verwenden
- Verspritzen von Stoffen vermeiden
- Absaugeinrichtungen verwenden
- Geeignete Mischköpfe verwenden
- Verwendung geeigneter persönlicher Schutzausrüstungen

14.3 Geschlossene Herstellungsprozesse

Herstellen in geschlossenen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren ohne oder nur mit geringer Expositionsmöglichkeit (PROC 1, 2, 3).

Maßnahmen:

- Beim Öffnen des Prozesses Absaugeinrichtungen und geeignete persönliche Schutzausrüstungen verwenden
- Störungsbeseitigung unter Nutzung geeigneter persönlicher Schutzausrüstungen
- Unter Druck stehende Anlagen vor dem Öffnen sicher entlasten

14.4 Offene Herstellungsprozesse

Tätigkeiten, wie Sprühen, Auftragen durch Rollen oder Streichen sowie Tauchen und Gießen (PROC 7, 10, 11, 13).

Maßnahmen:

- Nach Erfordernis Absaugeinrichtungen verwenden
- Räumliche Trennung von anderen Produktionsbereichen
- Verwenden energiearmer Beschichtungs-, Vernebelungs- und Tauchtechnologien
- Ausschließen von Zündquellen
- Verwenden geeigneter persönlicher Schutzausrüstungen

14.5 Nachbearbeitung

Tätigkeiten, wie manuelles Schneiden, Montieren (PROC 21).

Maßnahmen:

- Verwenden geeigneter Absaugeinrichtungen, gegebenenfalls explosionsgeschützt
- Verwenden geeigneter Messer
- Verwenden geeigneter persönlicher Schutzausrüstungen
- Berücksichtigung ergonomischer Fragestellungen

14.6 Abfallentsorgung

Transfer von Stoffen in Behälter (PROC 8a, 8b).

Maßnahmen:

- Vernichten nicht ausreagierter Isocyanate
- Verwenden geeigneter Absaugeinrichtungen
- Sammlung von Abfällen in geeigneten Behältnissen

- Behälter abdecken
- Verwenden geeigneter persönlicher Schutzausrüstungen

14.7 Reinigung

Reinigen von Arbeitsgeräten (PROC 0a, 0b, 0c).

Maßnahmen:

- Absaugen entstehender Dämpfe
- Verwenden geeigneter persönlicher Schutzausrüstungen

14.8 Qualitätssicherung/Laborarbeiten

Verwendung von Stoffen und Gemischen im Labor, Durchführung von Qualitätsprüfungen (PROC 15).

Maßnahmen:

- Durchführen der Arbeiten unter einem Abzug bei möglichst geschlossenem Frontschieber
- Minimieren der Gefahrstoffmenge (möglichst < 1 kg bzw. 1 Liter)
- Tragen der vorgeschriebenen persönlichen Schutzausrüstungen

14.9 Wartungs- und Reparaturarbeiten

Maßnahmen:

- Soweit möglich, Absaugeinrichtungen verwenden
- Falls erforderlich Druckentlastung durchführen
- Behälter, Leitungen, Pumpen usw. vor dem Ausbau spülen und dekontaminieren
- Absperren und Kennzeichnen des Wartungs- und Reparaturbereichs bei möglicher Freisetzung von Isocyanaten
- Vor Wiederinbetriebnahme der Anlagen ordnungsgemäße Funktionstüchtigkeit prüfen
- Reaktion von Isocyanaten mit anderen Prozessmedien verhindern

15 Erste Hilfe

15.1 Allgemeines

Alle Personen, die mit Gefahrstoffen tätig sind, müssen über Erste-Hilfe- Maßnahmen unterrichtet sein und über das Verhalten bei Arbeitsunfällen unterwiesen werden.

Die von den Unfallversicherungsträgern anerkannten Anleitungen zur Ersten Hilfe sind entsprechend dem jeweiligen Gefährdungsgrad an geeigneten Stellen auszuhängen. (133)

Über jede Erste-Hilfe-Leistung sind Aufzeichnungen zu führen, z. B. in einem Verbandbuch, und fünf Jahre lang aufzubewahren. (75) (123)

Bei Verdacht auf eine Gesundheitsschädigung durch Isocyanate muss die bzw. der Betroffene den Gefahrenbereich verlassen oder aus dem Gefahrenbereich gebracht werden. Die Helfer und Helferinnen haben sich dabei vor Kontakt mit Isocyanaten zu schützen (Atemschutz, Schutzhandschuhe usw.).

Ärztliche Hilfe ist unverzüglich zu veranlassen. Der Ärztin oder dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben, z. B. mit einem vorbereiteten Unfall-Leitblatt. (159)

Um wirksame Hilfe leisten zu können, kann eine Absprache zwischen Betrieb, Betriebsärztin/Betriebsarzt, Krankenhaus oder Rettungsdienst erforderlich sein.

Erste-Hilfe-Maßnahmen, die Gegenstand der Erste Hilfe-Ausbildung sind, wie „Stabile Seitenlage“, „Herz-Lungen-Wiederbelebung“, „Schockbekämpfung“, werden in dieser Schrift nicht angesprochen. (133)–(135)

Bei besonderen betrieblichen Gefährdungen, z. B. infolge Einwirkens von Isocyanaten, können Maßnahmen und Mittel der erweiterten Ersten Hilfe notwendig sein.

Diese Maßnahmen verlangen von den Ersthelferinnen und Ersthelfern bestimmte Kenntnisse und Fähigkeiten, die in der Grundausbildung nicht vermittelt werden.

Die Weiterbildung geeigneter Ersthelfer und Ersthelferinnen erfolgt insbesondere durch die Betriebsärztin oder den Betriebsarzt entsprechend der im Einzelnen vorhandenen Stoffe.

15.2 Generell

- Für Körperruhe sorgen
- Vor Wärmeverlust schützen
- Beruhigend auf verletzte Person einwirken
- Ärztliche Behandlung

15.3 Augen

- Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig (ca. 10 Minuten) bei geöffneten Augenlidern mit möglichst lauwarmem Wasser spülen
- Steriler Schutzverband (beide Augen)

15.4 Atmungsorgane

- Verletzte unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen
- Bei Atemstillstand künstliche Beatmung nach Möglichkeit mit einer Atemhilfe (z. B. Beatmungsbeutel), auf jeden Fall Einatmen von Gefahrstoffen vermeiden

- Unmittelbar nach dem Unfall, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, ein inhalatives Steroid (Dosieraerosol) einatmen lassen: Dosierung, Art der Anwendung und weitere Behandlung nach betriebsärztlicher Anordnung
- Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen

15.5 Haut

- Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen, auf Selbstschutz achten
- Haut bevorzugt mit Reiniger auf Basis von Polyethylenglycol waschen oder mit viel warmem Wasser und Seife reinigen. Bei großflächiger Kontamination Notdusche verwenden
- Wunden keimfrei bedecken

15.6 Verschlucken

- Sofortiges kräftiges Ausspülen des Mundes
- Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen

15.7 Hinweise für die Ärztin oder den Arzt

Bei Exposition gegen Isocyanate ist zu beachten, dass sich die Symptome unter Umständen im Verlauf einiger Stunden verstärken können.

Reizerscheinungen an Augen und Atemwegen sowie asthmatische Zustände werden symptomatisch therapiert.

Bei Hinweisen auf die Entstehung eines Lungenödems können klinische Überwachung, Röntgenthoraxkontrollen, Vitalographie, Beatmung und die Gabe von Sauerstoff und Glukokortikoiden, Bronchodilatoren, Antitussiva, Sedativa, Herzglykosiden und Antibiotika (Pneumonieprophylaxe) sinnvoll sein.

Anhang 1: Kenndaten

Die Kenndaten auf den folgenden Seiten sind tabellarisch gegliedert in:

- Isocyanaten
- Katalysatoren
- Treibmittel
- sonstige Roh- und Hilfsstoffe

Physikalisch-chemische Kenndaten:

In die Tabellen wurden die physikalisch-chemischen Kenndaten häufig verwendeter Isocyanate und Hilfsstoffe aus gebräuchlichen Datenbanken und Nachschlagewerken übernommen.

Kenndaten aus Regelwerken:

In den Tabellen wurden die Daten aus dem Vorschriften- und Regelwerk verwendet, z. B. TRGS 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“ und TRGS 430 „Isocyanate – Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaßnahmen“. (52) (53) (56) (37)

Tabelle 2a: Physikalische und chemische Kenndaten von Isocyanaten

	2,4-MDI	2,2'-MDI	4,4'-MDI	MDI-Isomergemisch	2,4-TDI
Summenformel	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂
CAS-Nr.	5873-54-1	2536-05-2	101-68-8	26447-40-5	584-84-9
Molekularmasse [g/mol]	250,26	250,26	250,26	250,26	174,16
Siedepunkt [°C]	154 (bei 1,3 mbar)	145 (bei 1,3 mbar)	196 (bei 7 mbar)		251
Schmelzpunkt [°C]	37	40	40		21
Dampfdruck bei 20 °C [hPa]	0,000014		0,000062		0,0134
Dichte [g/cm ³] bei 20 °C	1,18 (bei 40 °C)	1,18 (bei 40 °C)	1,18 (bei 40 °C)		1,22
Dampfdichte bezogen auf Luft	8,64	8,64	8,5		6,02
Flammpunkt [°C] (geschlossener Tiegel)	195	> 160	196		127
Zündtemperatur [°C]	> 550			520	620
Explosionsgrenzen					
- untere Explosionsgrenze (uEG) [Vol-%]			0,4		0,9
- uEG [g/cm ³]					64

	2,6-TDI	TDI	NDI	HDI	2,2,4-TMDI
Summenformel	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	C ₁₂ H ₆ N ₂ O ₂	C ₈ H ₆ N ₂ O ₂	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂
CAS-Nr.	91-08-7	26471-62-5	3173-72-6	822-06-0	16938-22-0
Molekularmasse [g/mol]	174,16	174,16	210,19	168,20	210,28
Siedepunkt [°C]	129-133 (bei 1,3 mbar)	247	244 (bei 133 mbar)	Zersetzung ab 255 °C	149
Schmelzpunkt [°C]	18,3	12-14	126,9	-67	-80
Dampfdruck bei 20 °C [hPa]	0,02	< 0,03	0,000025	0,007	< 0,01
Dichte [g/cm ³] bei 20 °C	1,23	1,218	1,45	1,05	1,011
Dampfdichte bezogen auf Luft	6,02	6,02	7,26	5,81	7,26
Flammpunkt [°C] (geschlossener Tiegel)	127	132	192	130	148
Zündtemperatur [°C]		620	660	400	440
Explosionsgrenzen					
- uEG [Vol-%]	0,9	0,9 (bei 118 °C)		0,9	1,1
- uEG [g/cm ³]		65		64	

			9,5		
		9,5 (bei 150 °C)			
					676
			9,5		
-oEG [Vol-%]					
-oEG [g/cm ³]					
					688

	2,4,4-TMDI	m-TMXDI	IPDI	H12MDI	NBDI ²
Summenformel	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₂	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₂
CAS-Nr.	15646-96-5	2778-42-9	4098-71-9	5124-30-1	74091-64-8
Molekularmasse [g/mol]	210,28	244,3	222,29	262,35	178,19
Siedepunkt [°C]	149	249 (106 bei 1,2 hPa)	303,7	> 300	208-220
Schmelzpunkt [°C]	- 80	- 10	- 60	19,5-21,5	- 73,5
Dampfdruck bei 20 °C [hPa]	< 0,01	0,004 (bei 25 °C)	0,0004	0,000021	0,037 (25 °C) 0,0006 (10 °C)
Dichte [g/cm ³] bei 20 °C	1,01	1,07 (bei 25 °C)	1,06	1,2244	
Dampfdichte bezogen auf Luft	7,26	8,45	7,67	9,06	
Flammpunkt [°C] (geschlossener Tiegel)	< 148	153	155	ca. 200	
Zündtemperatur [°C]	440	> 450	430	225	
Explosionsgrenzen					
- uEG [Vol-%]			0,7		
- uEG [g/cm ³]			92		

4,5	416
-oEG [Vol-%]	-oEG [g/cm ³]

² 2,2,5-Bis-isocyanatomethylbicyclo(2.2.1)heptan

Anmerkung zu Tabelle 2a:

Isocyanate weisen einen temperaturabhängigen Dampfdruck auf. In Abhängigkeit von der Temperatur steigt die Gleichgewichtskonzentration. Dies wird am Beispiel des 4,4'-MDI dargestellt:

Temperatur °C	Dampfdruck (hPa)	Dampfkonzentration (µg/m ³) (im geschlossenen System)
0	0,000028	3,1
20	0,000062	64

50	0,0025	2400
100	0,024	200000

Tabelle 2b: Kenndaten Isocyanate aus Regelwerken

	2,4-MDI	2,2'-MDI	4,4'-MDI	MDI-Isomeren- gemisch	2,4-TDI
Index-Nummer	615-005-00-9	615-005-00-9	615-005-00-9	615-005-00-9	615-006-00-4
EG-Nummer	227-534-9	219-799-4	202-966-0	247-714-0	209-544-5
AGW-Wert [mg/m ³]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,035
Überschreitungs- faktor; Spitzenbegren- zung (Kategorie)	1; =2= (I)	1; =2= (I)	1; =2= (I)	1; =2= (I)	1; =4= (I)
Karzinogenität (Kategorie)	2	2	2	2	2
STOT wiederholte Ex- position (Kat.)	2	2	2	2	
STOT einmalige Expo- sition (Kat.)	3	3	3	3	3
akute Toxizität (Kategorie)	4	4	4	4	2
Sensibilisierung Atem- wege (Kat.)	1	1	1	1	1
Sensibilisierung Haut (Kat.)	1	1	1	1	1
Hautreizung (Kat.)	2	2	2	2	2
Schwere Augenreizung (Kat.)	2	2	2	2	2

GHS-Piktogramme					
		Gefahr	H351, H330, H319, H335, H315, H334, H317, H412		
		Gefahr	H351, H332, H373, H319, H335, H315, H334, H317		
		Gefahr	H351, H332, H373, H319, H335, H315, H334, H317		
		Gefahr	H351, H332, H373, H319, H335, H315, H334, H317		
		Gefahr	H351, H332, H373, H319, H335, H315, H334, H317		

	2,6-TDI	TDI	NDI	HDI	2,2,4-TMDI
Index-Nummer	615-006-00-4	615-006-00-4	615-007-00-X	615-011-00-1	615-010-00-6
EG-Nummer	202-039-0	247-722-4	221-641-4	212-485-8	241-001-8
AGW-Wert [mg/m ³]	0,035	0,035	0,05	0,035	
BGW (Urin)				15 µg/g Kreatin	
Überschreitungs- faktor; Spitzenbegren- zung (Kategorie)	1; =4= (I)	1; =4= (I)	1; =2= (I)	1; =2= (I)	
Karzinogenität (Kat.)	2	2			
STOT wiederholte Ex- position (Kat.)					
STOT einmalige Expo- sition (Kat.)	3	3	3	3	3
akute Toxizität (Kat.)	2	2	4	2	3
Sensibilisierung Atem- wege (Kat.)	1	1	1	1	1
Sensibilisierung Haut (Kat.)	1	1	1	1	
Hautreizung (Kat.)	2	2	2	2	2
Schwere Augenreizung (Kat.)	2	2	2	2	2

GHS-Piktogramme		Gefahr	H331, H319, H335, H315, H334
Signalwort	Gefahr	Gefahr	H331, H319, H335, H315, H334, H317
GHS-Piktogramme		Gefahr	H332, H319, H335, H315, H334, H412
Signalwort	Gefahr	Gefahr	H351, H330, H319, H335, H315, H334, H317, H412
GHS-Piktogramme		Gefahr	H351, H330, H319, H335, H315, H334, H317, H412
Signalwort	Gefahr	Gefahr	H331, H319, H335, H315, H334, H317

	2,4,4-TMDI	m-TMXDI	IPDI	H12MDI	NBDI
Index-Nummer	615-010-00-6		615-008-00-5	615-009-00-0	615-029-00-X
EG-Nummer	239-714-4	220-474-4	223-861-6	225-863-2	411-280-2
AGW-Wert [mg/m ³]			0,046	3	0,045
Überschreitungs- faktor; Spitzenbegren- zung (Kategorie)			1; =2= (I)		
Karzinogenität (Kat.)					
STOT wiederholte Ex- position Kat.)		1			
STOT einmalige Expo- sition Kat.)	3		3	3	
akute Toxizität Kat.)	3	1	1	2	2
Sensibilisierung Atem- wege Kat.)	1		1	1	1
Sensibilisierung Haut Kat.)		1	1	1	1
Ätzwirkung auf die Haut/Hautreizung (Kat.)	2	2	2	2	1B
Schwere Augenschä- digung/ Augenreizung (Kat.)	2	2	2	2	1B

	Gefahr	H330, H302, H314, H334, H317, H412
	Gefahr	H331, H319, H335, H315, H334, H317
	Gefahr	H331, H319, H335, H315, H334, H317, H411
	Gefahr	H315, H317, H319, H330, H372, H400, H410
	Gefahr	H331, H319, H335, H315, H334
GHS-Piktogramme	Signalwort	H-Sätze

Anmerkung zu Tabelle 2b:

H-Sätze:

- H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken
- H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
- H315 Verursacht Hautreizungen
- H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen
- H319 Verursacht schwere Augenreizung
- H330 Lebensgefahr bei Einatmen
- H331 Giftig bei Einatmen
- H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen
- H334 Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen

- H335 Kann die Atemwege reizen
- H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen
- H372 Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition
- H373 Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition
- H410 Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
- H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
- H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung

Tabelle 3a: Physikalische und chemische Kenndaten von Katalysatoren

	2-(Dimethyl- amino)ethanol	4-Methylmorpho- lin	1,4-Diazabicyclo (2.2.2)octan	Cyclohexyl-di- methylamin	Benzyl-dimethyl- amin	Dibutylzinn-di-lau- rat	Zinn-dioctoat
Summenformel	C ₄ H ₁₁ NO	C ₅ H ₁₁ NO	C ₆ H ₁₂ N ₂	C ₈ H ₁₇ N	C ₉ H ₁₃ N	C ₃₂ H ₆₄ O ₄ Sn	C ₁₆ H ₃₀ O ₄ Sn
CAS-Nr.	108-01-0	109-02-4	280-57-9	98-94-2	103-83-3	77-58-7	301-10-0
Molekularmasse [g/ mol]	89,14	101,15	112,18	127,23	135,21	631,55	405,11
Siedepunkt [°C]	135	116	174	161	181	> 250	> 400
Schmelzpunkt [°C]	- 59	- 66	159,8	< - 60	- 75	< - 10	9
Dampfdruck bei 20 °C [hPa]	39,9 (bei 50 °C)	30	3	3,6	2,4	< 0,1	< 0,1
Dichte [g/cm ³] bei 20 ° C	0,89	0,91	1,14 (bei 25 °C)	0,85	0,9	1,05	1,25
Dampfdichte bezogen auf Luft	3,03	3,49		4,39	4,66	21,8	13,99
Flammpunkt [°C] (geschlossener Tiegel)	40	13	62,2	40	55	149	> 200
Zündtemperatur [°C]	220	165	350	215	410	> 200	> 200
Explosionsgrenzen							
- uEG [Vol-%]	1,6	2,2		0,8			
- uEG [g/cm ³]				61			

	2-(Dimethylamino)ethanol	4-Methylmorpholin	1,4-Diazabicyclo (2.2.2)octan	Cyclohexyl(methylamin	Benzyl dimethylamin	Dibutylzinnlaurat	Zinndioctoat
Index-Nummer	603-047-00-0	203-640-0	205-999-9	202-715-5	612-074-00-7	201-039-8	206-108-6
EG-Nummer	203-542-8	203-640-0	205-999-9	202-715-5	203-149-1	201-039-8	206-108-6
Reproduktionstoxizität (Kat.)							2
STOT wiederholte Exposition (Kat.)						2	
akute Toxizität (Kat.)	3	4	4	3	4	3	
Sensibilisierung Haut (Kat.)							1
Ätzwirkung auf die Haut/Hautreizung (Kat.)	1B	1B	2	1B	1B	2	
Schwere Augenschädigung/ Augenreizung (Kat.)			1			2	1
GHS-Piktogramme							
Signalwort	Gefahr	Gefahr	Gefahr	Gefahr	Gefahr	Gefahr	Gefahr
H-Sätze	H226, H302, H312, H314,	H225, H302, H302	H228, H302, H302	H226, H302, H331	H226, H302	H301, H373	H317, H318

- H301 Giftig bei Verschlucken
- H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken
- H311 Giftig bei Hautkontakt
- H312 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt
- H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
- H315 Verursacht Hautreizungen
- H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
- H318 Verursacht schwere Augenschäden
- H319 Verursacht schwere Augenreizung
- H331 Giftig bei Einatmen
- H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen
- H335: Kann die Atemwege reizen
- H361d Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen
- H410 Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
- H411: Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
- H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung

Tabelle 4a: Physikalische und chemische Kenndaten von Treibmitteln

	n-Pentan	Cyclopentan	1,1-Dichlor-1-fluor-ethan (R141b)	Chlordifluormethan (R22)	1,1,1,2-Tetrafluor-ethan (R134a)	Kohlendioxid	Dimethylether
Summenformel	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₀	C ₂ H ₃ C ₂ F	CHClF ₂	C ₂ H ₂ F ₄	CO ₂	C ₂ H ₆ O
CAS-Nr.	109-66-0	287-92-3	1717-00-6	75-45-6	811-97-2	124-38-9	115-10-6
Molekularmasse [g/mol]	72,15	70,13	116,95	86,47	102,04	44,01	46,07
Siedepunkt [°C]	36	49	32	-40,85	-26,1	-78,5 (Sublimation)	-24,82
Schmelzpunkt [°C]	-129,7	-94	103,5	-157,3	-101		-141,5
Dampfdruck bei 20 °C [hPa]	562	346	648	9081	2 bar (bei -10 °C)	57,258 bar	5,102 bar
Dichte [g/cm ³] bei 20 °C	0,62638	0,74	1,25 (bei 10 °C)	3,9357 kg/m ³ (0 °C, 1013 mbar)	1,21 (bei 25 °C)	1,9767 kg/m ³ (0 °C, 1013 mbar)	2,1146 kg/m ³ (0 °C, 1013 mbar)
Dampfdichte bezogen auf Luft	2,49	2,42	4,04	3,0	3,52	1,5289	1,63
Flammpunkt [°C] (geschl. Tiegel)	-49	-51					-42,2
Zündtemperatur [°C]	260	320	532	635	> 750		240
Explosionsgrenzen							
- uEG [Vol-%]	1,4	1,5	5,6				2,8
- uEG [g/cm ³]	41						51

- oEG [Vol-%]	7,8	8,7	17,7				24,4
- oEG [g/cm ³]	235						610

Tabelle 4b: Kenndaten Treibmittel aus Regelwerken

	n-Pentan	Cyclopentan	1,1-Dichlor-1-fluor-ethan (R141b)	Chlordifluor-methan (R22)	1,1,1,2-Tetrafluor-ethan (R134a)	Kohlendioxid	Dimethylether
Index-Nummer	601-006-00-1	601-030-00-2	602-084-00-X				603-019-00-8
EG-Nummer	203-692-4	206-016-6	404-080-1	200-871-0	212-377-0	204-696-9	204-065-8
AGW [mg/m ³]	3000			3600	4200	9100	1900
Überschreitungs-faktor, Spitzenbegren-zung (Kategorie)	2 (II)				8 (II)	2 (II)	8 (II)
STOT einmalige Exposition (Kat.)	3						
Aspirationsgefahr (Kat.)	1						
GHS-Piktogramme							
Signalwort	Gefahr	Gefahr	Achtung	Achtung	Achtung	Achtung	Gefahr
H-Sätze	H225 H336 H304 H411 EUH066	H225 H412	H412 H420	H280 H420	H280	H280	H220 H280

Anmerkung zu Tabelle 4b:

H-Sätze:

- H220 Extrem entzündbares Gas
- H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar
- H280 Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren
- H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemweg tödlich sein

- H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen
- H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
- H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
- H420 Schädigt die öffentliche Gesundheit und die Umwelt durch Ozonabbau in der äußeren Atmosphäre
- EUH066 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen

Tabelle 5a: Physikalische und chemische Kenndaten von sonstigen Roh- und Hilfsstoffen

	1,2-Ethandiol	1,4-Butandiol	Glycerin	Diethylmethylbenzoldiamin	Diethylenglykol	2,2'-Dichlor-4,4'-methylendianilin
Summenformel	C ₂ H ₆ O ₂	C ₄ H ₁₀ O ₂	C ₃ H ₈ O ₃	C ₁₁ H ₁₈ N ₂	C ₄ H ₁₀ O ₃	C ₁₃ H ₁₂ Cl ₂ N ₂
CAS-Nr.	107-21-1	110-63-4	56-81-5	68479-98-1	111-46-6	101-14-4
Molekularmasse [g/mol]	62,07	90,12	92,09	178,28	106,12	267,16
Siedepunkt [°C]	197	230	Zersetzung ab 290 °C	> 300	244	
Schmelzpunkt [°C]	-16	20	18	-26,1	-6	110
Dampfdruck bei 20 °C [hPa]	0,053	< 0,1	0,00121 (bei 40 °C)	< 1	0,03	< 0,000013 (bei 25 °C)
Dichte [g/cm ³] bei 20 °C	1,11	1,02	1,26	1,02	1,12	1,44
Dampfdichte bezogen auf Luft	2,14	3,1	3,17	1,01	3,66	
Flammpunkt [°C] (geschl. Tiegel)	111	130	191	> 130	140	113
Zündtemperatur [°C]	410	370	400	430	355	
Explosionsgrenzen						
- uEG [Vol-%]	3,2	1,8	2,6		1,7	
- uEG [g/cm ³]	80	67	99		75	

	1,2-Ethandiol	1,4-Butandiol	Glycerin	Diethylmethylbenzoldiamin	Diethylenglykol	2,2'-Dichlor-4,4'-methylendianilin
Index-Nummer	603-027-00-1			612-130-00-0	603-140-00-6	612-078-00-9
EG-Nummer	203-473-3	203-786-5	200-289-5	270-877-4	203-872-2	202-918-9
AGW [mg/m ³]	26	200	200 E ⁴		44	5
Überschreitungs-faktor; Spitzenbegren-zung (Kategorie)	2 (I)	4 (II)	2 (I)		4 (II)	
Karzinogenität (Kat.)						1B
STOT wiederholte Exposition (Kat.)				2		
Akute Toxizität (Kat.)	4	4		4	4	4
Schwere Augenreizung (Kat.)				2		
GHS-Piktogramme						
Signalwort	Achtung	Achtung		Achtung	Achtung	Gefahr
H-Sätze	H302	H302		H312, H302, H373, H319, H410	H302	H350, H302, H341, H410

⁴ E = einatembare Fraktion

⁵ In der Richtlinie (EU) 2019/983 wurde für 2,2'-Dichlor-4,4'-methylendianilin ein verbindlicher europäischer Arbeitsplatzgrenzwert (BOELV) von 0,01 mg/m³ veröffentlicht. Die Aufnahme in die TRGS 900 ist noch nicht erfolgt.

Anmerkung zu Tabelle 5b:

H-Sätze:

- H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken
- H312 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt
- H319 Verursacht schwere Augenreizung
- H341: Kann vermutlich genetische Defekte verursachen
- H350 Kann Krebs erzeugen

- H373 Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition
- H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung

Anhang 2: Beispiel Herstellung PU Dämmstoffplatten

Dieser Anhang zeigt eine Gefährdungsbeurteilung eines konkreten realen Arbeitsplatzes – keine Mustergefährdungsbeurteilung

Allgemeines:

- Gefahrstoff: Polymeres MDI (enthält < 50 % monomeres MDI)
- Sicherheitsdatenblatt: aktueller Stand (sollte nicht älter als 2 Jahre sein)
- Einstufung: Signalwort „Gefahr“
- H-Sätze: H315, H317, H319, H332, H334, H335, H351, H373
- P-Sätze: P280, P285, P303+P352, P305+P351+P338, P403+P233, P501
- Arbeitsplatzgrenzwert: 0,05 mg/m³ (TRGS 900)
- Wassergefährdungsklasse: WGK 1 (schwach wassergefährdend)
- Verwendung: Komponente bei der Herstellung von PU-Dämmstoffplatten
- Arbeitsbereich: Entladung von Tankfahrzeugen, Probeentnahme von flüssigen Rohstoffen, Ein- und Auslagerung von Rohstoffen, Mischen, Schäumen, Aushärtung, chemische und physikalische Untersuchung von Rohstoffen und Fertigwaren, Arbeitsmittel, Produktentwicklung, Instandhaltung
- Verbrauch: 4600 kg/h
- Lagermenge: 140 t

Gefährdungsbeurteilung nach Gefahrstoffverordnung:

- Ersatzstoffprüfung/Substitution: Wurde durchgeführt. Alternativstoffe sind zurzeit nicht verfügbar. Eine Substitution ist nicht möglich.
- Ersatzverfahren: Nicht vorhanden
- Zusätzlicher Informationsbedarf: Nein
- Eintrag in das Gefahrstoffverzeichnis: Erfolgt (Datum)
- Betriebsanweisung gemäß GefStoffV: Erstellt (aktuell, Datum)
- Technische Maßnahmen:
 - Kennzeichnung der Anlagen und Behälter ist erfolgt
 - Schäumenanlagen entsprechen dem Stand der Technik (weitgehend geschlossenes System)
 - Technische Lüftung vorhanden
 - Absaugung am Auftragstisch vorhanden
- Organisatorische Maßnahmen:
 - regelmäßige Unterweisungen der Beschäftigten
 - Dokumentation der Unterweisungen
 - Aushang der Betriebsanweisung
 - Anweisung zum Geschlossenhalten von Gebinden

- Bereitstellen von Augendusche und Notdusche
- Bereitstellen von geschlossenen Schutzbrillen und Schutzhandschuhen (NBR, Typ ...)
- Ess- und Trinkverbot am Arbeitsplatz
- Durchführung regelmäßiger Prüfungen der Anlagen
- Erstellen eines Wartungsplans
- Einhaltung des Arbeitsplatzgrenzwerts von $0,05 \text{ mg/m}^3$ wurde messtechnisch überprüft (zuletzt: Datum)
- Hautschutz- und Pflegemaßnahmen gemäß Hand- und Hautschutzplan
- Veranlassung/Organisation arbeitsmedizinischer Vorsorge
- Persönliche Schutzausrüstungen
 - geschlossene Schutzbrille tragen
 - NBR-Schutzhandschuhe (Typ ...) tragen; täglicher Wechsel der Handschuhe
- Explosionsschutz: Nicht relevant (keine Bildung von explosionsfähiger Atmosphäre, da keine Erwärmung über dem Flammpunkt)
- Abfallentsorgung: Gemäß Anweisung „Abfallentsorgung Isocyanat“

Anhang 3: Vergießen von Kondensatoren (169)

Dieser Anhang zeigt eine Gefährdungsbeurteilung eines konkreten realen Arbeitsplatzes – keine Mustergefährdungsbeurteilung

Gefährdungsbeurteilung	Vergießen von Kondensatoren	
Dokumentation nach GefStoffV		
Ersteller/in:		
Verantwortliche/r:		Datum:.....
Arbeitsbereich: Herstellung elektronischer Bauteile		
Tätigkeit: Vergießen von Kondensatoren		
Beschreibung der Tätigkeiten		
Vergießen von Hand in Gehäuseteile mit PUR-Gießharz. Das PUR-Gießharz sowie der Härter werden aus Druckbehältern dem Vergießkopf zugeleitet und hier gemischt. Das Vergießen der Kondensatoren erfolgt über die automatische Dosierung. Die Dosieranlage wird abgesaugt, ebenso die Behälter für Reste und verunreinigte Reinigungstücher. Die vergossenen Kondensatoren verbleiben im Arbeitsbereich. Am Ende der Schicht sowie vor Pausen erfolgt eine Reinigung des Dosierkopfes. Gelegentliche Spritzer werden mit Einweg-Papiertüchern aufgenommen.		
Verwendete/freigesetzte Gefahrstoffe		
Bezeichnung	Kennzeichnung/H-Sätze	Menge

PUR-Vergussmasse	siehe EG-Sicherheitsdatenblatt	5 kg/Schicht Mischungsverhältnis 50:50 100 ml/Schicht
PUR-Härter 300 enthält: <ul style="list-style-type: none"> • Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) • Ethanol 	<ul style="list-style-type: none"> • Karzinogenität, Kat. 2; H351 Akute Toxizität, Kat. 4 (inhalativ); H332 • Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition), Kat. 2; H373 • Augenreizung, Kat. 2; H 319 • Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kat. 3; H335 • Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2; H315 • Sensibilisierung der Atemwege, Kat. 1; H334 • Entzündbare Flüssigkeit, Kat. 2; H225 	
Beurteilung		
<p>Gefahren durch Inhalation: Einatmen und Hautkontakt zu Isocyanaten kann nicht ausgeschlossen werden. Die Expositionsdauer beträgt 8 Stunden. Messungen der Isocyanatkonzentration ergab eine Konzentration < 0,005 mg/m³ (kleiner Bestimmungsgrenze). Die geringe Menge Ethanol führt zu keiner zusätzlichen Gefährdung.</p> <p>Gefahren durch Hautkontakt: Es besteht eine mittlere Hautgefährdung durch Hautkontakt gemäß TRGS 401.</p> <p>Physikalisch-chemische und sonstige Gefahren: nicht gegeben.</p>		
Schutzmaßnahmen/Wirksamkeit		Zuständigkeit (Termin)
Ersatzstoffe stehen für den Verguss der Kondensatoren nicht zur Verfügung.		Unternehmer/in
Die Dosieranlage entspricht dem Stand der Technik, CE-Kennzeichnung und Konformitätserklärung liegen vor.		Unternehmer/in
Die Verarbeitung der Vergussmasse erfolgt nach Herstellerangaben (siehe Arbeitsanweisung).		Unternehmer/in, alle Beschäftigte
Nutzung der vorhandenen Absaugung.		alle Beschäftigte
Jährliche Prüfung der Absauganlage mit Dokumentation des Wirksamkeitsnachweises.		Unternehmer/in, jährlich

Einhaltung des Ess-, Trink- und Rauchverbotes.	Unternehmer/in, alle Beschäftigte
Betriebsanweisung hängt aus, Unterweisung und arbeitsmedizinisch- toxikologische Beratung erfolgt.	Unternehmer/in, Betriebsärztin/-arzt
Hautschutz wird nach Hand- und Hautschutzplan umgesetzt. Für Reinigungsarbeiten stehen Schutzhandschuhe aus Nitrilkautschuk, Schichtdicke 0,5 mm, zur Verfügung.	Unternehmer/in, alle Beschäftigte
Angebot der arbeitsmedizinischen Vorsorge.	Unternehmer/in, Betriebsarzt/-ärztin
Abfallgebinde sind abgesaugt und gekennzeichnet.	Unternehmer/in

Anhang 4: Einsetzen von Sicherungskästen

Dieser Anhang zeigt eine Gefährdungsbeurteilung eines konkreten realen Arbeitsplatzes – keine Mustergefährdungsbeurteilung

Gefährdungsbeurteilung	Einsetzen von Sicherungskästen
------------------------	--------------------------------

Dokumentation nach GefStoffV
Ersteller/in: Verantwortliche/r: Datum:..... Arbeitsbereich: Elektroinstallation, Baustelle Tätigkeit: Einsetzen von Sicherungskästen
Beschreibung der Tätigkeiten
Der Sicherungskasten wird in die vorgesehenen Wandöffnungen eingesetzt und mit dem PU-Montageschaum in seiner korrekten Lage und Ausrichtung fixiert. Die Montageschäume werden aus Druckgaspackungen mit einem aufgesetzten Röhrchen oder einer Pistole in die Öffnungen gespritzt. Die Dauer pro Arbeitsgang beträgt ca. 5 Minuten. Die Tätigkeit kann sich mehrmals pro Schicht wiederholen.
Verwendete/freigesetzte Gefahrstoffe

Bezeichnung	Kennzeichnung/H-Sätze	Menge
PPU-Montageschaum, isocyanathaltig Enthält: 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI)	<ul style="list-style-type: none"> • Akute Toxizität, Kategorie 4, Einatmen; H332 • Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition), Kategorie 2; H373 • Augenreizung, Kategorie 2; H319 • Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kategorie 3; H335 • Reizwirkung auf die Haut, Kategorie 2; H315 • Karzinogenität, Kategorie 2; H351 • Sensibilisierung der Atemwege, Kategorie 1; H334 • Sensibilisierung der Haut, Kategorie 1; H317 	1 Dose (300–750 ml)
Brennbares Treibgas: Propan, Butan, Dimethylether	<ul style="list-style-type: none"> • Entzündbares Gas, Kategorie 1; H222 	
Beurteilung		
<p>Gefahren durch Inhalation: Vereinzelt Messungen der BG BAU auf 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat [GISCODE PU80] zeigen, dass der Grenzwert eingehalten ist. Dennoch kann es in Einzelfällen zu Reizungen der Atemwege kommen, z. B. Husten, Atemnot. Darüber hinaus kann es zu allergischen Reaktionen an den Atemwegen kommen. Isocyanat-sensibilisierte Personen können schon auf sehr geringe Konzentrationen reagieren und sollen keine Tätigkeiten mit diesem Produkt durchführen.</p> <p>Gefahren durch Hautkontakt: Hautkontakt kann zu Gesundheitsschäden führen. Durch direkten Hautkontakt mit frischem Bauschaum kann es zu Reizungen der Augen und Haut kommen, z. B. Tränen und Brennen der Augen. Darüber hinaus kann es zu allergischen Reaktionen an der Haut kommen. Isocyanat-sensibilisierte Personen können schon auf sehr geringe Konzentrationen reagieren. In der Praxis besteht in der Regel kein Kontakt mit dem Bauschaum, sodass bei bestimmungsgemäßem Gebrauch eine geringe Gefährdung gemäß TRGS 401 vorliegt.</p> <p>Physikalisch-chemische und sonstige Gefahren: Durch die Verwendung brennbarer Treibgase ist das Produkt hochentzündlich. Beim Versprühen besteht erhöhte Entzündungsgefahr! Darüber hinaus bilden die Treibmitteldämpfe mit Luft explosionsfähige Gemische. Sie sind schwerer als Luft und können sich in Hohlräumen und am Boden anreichern sowie in angrenzenden und tieferliegenden Bereichen ausbreiten. Explosionsgefahren bestehen bei der Verwendung in engen und schlecht gelüfteten Räumen und bei der Verwendung mehrerer Spraydosen. In gut gelüfteten Räumen entsteht keine gefährliche explosionsfähige Atmosphäre.</p>		
Schutzmaßnahmen/Wirksamkeit		Zuständigkeit (Termin)
Alle vergleichbaren Produkte enthalten Isocyanate (MDI). Aufgrund der höheren Brandgefahr bei PU-Montageschäumen mit hochentzündlichen Treibmitteln (GISCODE PU80) sind, wenn technisch möglich, Montageschäume mit nicht brennbaren Treibmitteln (GISCODE PU70) zu verwenden.		Unternehmer/in
Bestimmungsgemäße Verwendung des PU-Schaums nach Herstellerangaben ist sichergestellt.		Unternehmer/in, alle Beschäftigte

Einhaltung des Ess-, Trink- und Rauchverbotes.	Unternehmer/in, Betriebsarzt/-ärztin
Arbeitsmedizinisch-toxikologische Beratung erfolgt.	alle Beschäftigte
Eine Betriebsanweisung ist erstellt. Die Beschäftigten werden unterwiesen. Auf die haut- und atemwegssensibilisierende Eigenschaft wird besonders hingewiesen.	Unternehmer/in, Sicherheitsfachkraft, Betriebsärztin/-arzt

Anhang 5: Verwendung von 1-Komponentenklebstoff auf MDI-Basis

Dieser Anhang zeigt eine Gefährdungsbeurteilung eines konkreten realen Arbeitsplatzes – keine Mustergefährdungsbeurteilung

Gefährdungsbeurteilung

Ersteller/in:		
Stand:	Datum:	Version:

Arbeitsbereich	Rohstoffannahme, Klebeanlage, Labor, Werkstatt		
Arbeitsplatz/Tätigkeitsbeschreibung	Probeentnahme von flüssigen Rohstoffen, Ein- und Auslagerung von Rohstoffen, Aushärtung, chemische und physikalische Untersuchung von Rohstoffen und Fertigwaren, Arbeitsmittel, Produktentwicklung, Instandhaltung		
<input checked="" type="checkbox"/> Verarbeitung	<input checked="" type="checkbox"/> Entsorgung	<input checked="" type="checkbox"/> Kontrolltätigkeiten	
<input checked="" type="checkbox"/> Instandsetzung	<input checked="" type="checkbox"/> Transport	<input checked="" type="checkbox"/> Untersuchungen	
<input checked="" type="checkbox"/> Wartung	<input checked="" type="checkbox"/> Lagern	<input type="checkbox"/> Sonstige	
Anzahl der Beschäftigten: 6		<input type="checkbox"/> werdende Mütter	
<input type="checkbox"/> Auszubildende	<input type="checkbox"/> Menschen mit Beeinträchtigungen	<input checked="" type="checkbox"/> Leiharbeiter/innen	

Stoffbezeichnung

Produkt-/ Artikelbezeichnung	Isocyanat (Handelsname)
Hersteller	...

Sicherheitsdatenblatt

vorhanden	<input checked="" type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	Stand/ Druckdatum	30.05.2017
Aktualität geprüft	<input checked="" type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	Datum: 25.02.2020	aktuell

Betriebsanweisung

Liegt eine Betriebsanweisung nach § 14 GefStoffV vor	<input checked="" type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	Nr. G418/016	Stand: 25.7.2019
--	--	-------------------------------	--------------	------------------

Kennzeichnung nach Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP-Verordnung)
 Signalwort: **Gefahr**



Kennzeichnung nach CLP-Verordnung	
H-Sätze	H315 – Verursacht Hautreizungen. H317 – Kann allergische Hautreaktionen verursachen. H319 – Verursacht schwere Augenreizung. H332 – Gesundheitsschädlich bei Einatmen. H334 – Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen. H335 – Kann die Atemwege reizen. H351 – Kann vermutlich Krebs erzeugen. H373 – Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.
P-Sätze	P260 – Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen. P280 – Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. P308 + Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ P313 ärztliche Hilfe hinzuziehen.

Stoffzusammensetzung

Stoff	CAS-Nr.	Anteile	AGW
4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat	101-68-8	< 25 %	0,05 mg/m ³
o-(p-Isocyanatobenzyl)phenylisocyanat	5873-54-1	< 1 %	0,05 mg/m ³

			Begründung
Substitutionsprüfung	<input checked="" type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	bisher keine ungefährlichere Alternative verfügbar

Exposition

Angaben zu Art, Ausmaß, Dauer	
Art der Exposition:	Dermal
Gehandhabte Mengen:	8,75 kg/h
Dauer der Tätigkeit:	8 h
Hautkontakt:	Ja, bei unzureichender Schutzausrüstung
Wirkmenge:	Klein
Wirkdauer:	Kurz

Expositionsermittlung

(Berichte, Analyse nach TGRS 402, Messberichte/-protokolle)

Messprotokoll	<input checked="" type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	Nr.:	Datum:
Sonstige Berechnungen:	<input type="checkbox"/> ja	<input checked="" type="checkbox"/> nein	Datum:	

Expositionsbegrenzung

Grenzwerte eingehalten	<input checked="" type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	<input type="checkbox"/> keine Aussage möglich
Begründung	Messprotokolle		

Gefährdungen und Bewertung

			Bewertung (nach Nohl)	Begründung (mit TOP-Maßnahme)
Dermale Gefährdung	<input checked="" type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	Risiko mittel	› Aktualisierung des Handschuhplans (Stand 2018) – Aufnahme des Produktes in die Spalte „Bemerkungen“ bei Typ „schwarz oder rot“ (Naturkautschuk/Nitril) › Hautschutzplan › Unterweisung
Inhalative Gefährdung	<input checked="" type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	Risiko gering	Schutzmaßnahmen ausreichend dimensioniert
physikalisch-chemische Gefährdungen	<input type="checkbox"/> ja	<input checked="" type="checkbox"/> nein		
Wechselwirkungen	<input type="checkbox"/> ja	<input checked="" type="checkbox"/> nein		
Gefährdung durch Verschlucken	<input type="checkbox"/> ja	<input checked="" type="checkbox"/> nein		

Technische Schutzmaßnahmen

			Handlungsbedarf
Geschlossenes System	<input checked="" type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	Klebeanlage, Labor
Natürliche/Technische Raumlüftung	<input checked="" type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	Rohstoffannahme
Objektabsaugung	<input checked="" type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	Werkstatt
Separate Lagerung	<input type="checkbox"/> ja	<input checked="" type="checkbox"/> nein	Es wurde geprüft, dass die Zusammenlagerungshinweise gemäß TRGS 510 für Stoffe der Lagerklasse 10 umgesetzt sind.
Brandmeldeanlage	<input checked="" type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	

Organisatorische Schutzmaßnahmen

- Begrenzte Mengen am Arbeitsplatz
- Unterweisung
- Verunreinigte Kleidung wechseln und reinigen
- Nach Arbeitsende Kleidung wechseln
- Arbeitskleidung getrennt von privater Kleidung aufbewahren
- Hand- und Hautschutzplan
- Nahrungs- und Genussmittel getrennt von Arbeitsstoffen aufbewahren

- Flucht- und Rettungsplan
- Kennzeichnung
- Brandschutzhelfer/innen
- Rauchverbot und Verbot des Umgangs mit offenem Feuer
- Geeignete Löschmittel bereithalten

Personenbezogene Schutzmaßnahmen

(Art, ggf. Tragedauer, -beschränkungen)

<input type="checkbox"/>	Handschutz:	Siehe Hand- und Hautschutzplan; Schutzhandschuhe Typ „schwarz oder rot“ (Naturkautschuk/Nitril)
<input checked="" type="checkbox"/>	Hautschutz:	Siehe Hand- und Hautschutzplan
<input checked="" type="checkbox"/>	Augenschutz:	Schutzbrille mit Seitenschutz
<input checked="" type="checkbox"/>	Atemschutz:	Atemschutzgerät mit Filter A/B/P2 (bei unzureichender Belüftung)
<input type="checkbox"/>	Körperschutz:	

Arbeitsmedizinische Vorsorge nach ArbMedVV

<input type="checkbox"/>	Pflichtvorsorge:	–
<input checked="" type="checkbox"/>	Angebotsvorsorge:	Nach ArbMedVV, da Grenzwert eingehalten und Hautkontakt nicht ausgeschlossen
<input type="checkbox"/>	Wunschvorsorge:	–

Anhang 6: Abfüllen an Anlagen

Dieser Anhang zeigt eine Gefährdungsbeurteilung eines konkreten realen Arbeitsplatzes – keine Mustergefährdungsbeurteilung

ATA Arbeitsplatz-Tätigkeits-Analyse/Gefährdungsbeurteilung			
Abteilung/Betrieb:	Werk	ATA-Nr.:	
Arbeitsbereich:		Erstellt von:	
Tätigkeit:	Abfüllen an Anlagen	Revision:	1
Erstellungsdatum:		Farben der Risiko- bewertung	gering
Datum der letzten Änderung:			mittel
			hoch

Arbeitsablauf, Arbeitsgang Richtige Arbeitsweise	Unfallgefahr, Umwelt- gefährdung, Risiken Was kann passieren?		Risiko vor Maß- nahmen	Sicherheits- und Umweltschutz- hinweise Wie kann man das verhindern?	Risiko nach Maß- nahmen
	Gefahren- symbole			Gebots- zeichen	
Für alle Arbeitsschritte gilt:				 Generelles Schutzbrillen- und Helmtragegebot in ausgewiesenen Bereichen   Sicherheitsschuhe  langärmelige Arbeitskleidung  Handschuhe gemäß Hand- schuhplan tragen	

Arbeitsablauf, Arbeitsgang Richtige Arbeitsweise	Unfallgefahr, Umweltgefahr, Risiken Was kann passieren?	Risiko vor Maßnahmen	Sicherheits- und Umweltschutzhinweise Wie kann man das verhindern?	Risiko nach Maßnahmen
Abfüllen in Hobbocks				
<p>Das Anfahren der Abfüllanlage wird von einer Person ausgeführt. Die Person ist unmittelbar an der Abfüllung und schaltet die einzelnen Baugruppen zu (Deltapack, Schweißbalken, Waage, REA usw.).</p>	<p> Verbrennung und Spritzgefahr durch heißes Produkt (Druckaufbau)</p> <p> Quetsch-/Schergefahr an der Anlage</p> <p> Einatmen von isocyanathaltigen Dämpfen (Restmonomergehalt NCO 1–2%)</p>	<p>3 C mittel</p>	<p> Schutz vor heißem Produkt: Spritzschutz und Tropfenfängerdeckel am Auslass</p> <p>Abblendungen/Sicherheitseinrichtungen/Übergänge benutzen</p> <p>Nicht in die laufende Anlage greifen</p> <p>Vorhandene Absaugung Funktion prüfen und benutzen</p>	<p>2 B gering</p>
Start Abfüllung				
<p>Funktion Abfüllkopf testen (Auf-/Zufahren). Filtertopf schließen. Absperrklappe vor dem Filtertopf und Abfüllkopf öffnen. Entsorgungshobbock unter dem Abfüllkopf stellen. Ablassdruck einstellen und Bodenventil öffnen. Achtung: Am 42C002 muss zusätzlich Kugelhahn 42H046 geöffnet werden.</p>	<p> Verbrennung und Spritzgefahr durch heißes Produkt (Druckaufbau)</p> <p> Einatmen von isocyanathaltigen Dämpfen (Restmonomergehalt NCO 1–2%)</p>	<p>3 C mittel</p>	<p> Lederhandschuhe mit Bündchen tragen</p> <p>Schutz vor heißem Produkt: Spritzschutz Während des Abfüllvorganges (Vorlauf, Abfüllung) ausschließlich vor dem Spritzschutz aufhalten</p> <p>Nicht in die laufende Anlage greifen.</p> <p>Vorhandene Absaugung Funktion prüfen und benutzen</p> <p>Entsorgungshobbock so weit wie möglich unterhalb des Abfüllkopfes positionieren</p> <p>Entsorgungshobbock vorm Transport verschließen und Deckel zum Druckausgleich mit Loch versehen</p> <p>Filtertopfschrauben über Kreuz fest verschließen</p>	<p>1 C gering</p>

Arbeitsablauf, Arbeitsgang Richtige Arbeitsweise	Unfallgefahr, Umweltgefahr, Risiken Was kann passieren?		Risiko vor Maßnahmen		Sicherheits- und Umweltschutzhinweise Wie kann man das verhindern?	Risiko nach Maßnahmen			
Die Versplintung, Palettierung sowie der korrekte Abtransport wird von einer Person kontrolliert.		Quetschgefahr an Anlage	3	C	mittel	 Abblendungen/Sicherheitseinrichtungen/Übergänge benutzen Nicht in die laufende Anlage greifen!	2	A	gering
Probenahme für Rückstellmuster (Anfang, Mitte, Ende)		Verbrennungsgefahr durch heißes Produkt	3	C	mittel	 Lederhandschuhe mit Bündchen tragen Nicht unter den Abfüllkopf greifen! Konzentriertes Arbeiten Probenahme in kleinem Weißbleicheimer Ein Eimer pro Ansatz → Produkt härtet zwischen den Probenahmen aus	1	C	gering
Abfüllen in Fässern									
Anfahren der Anlage und Abfüllvorgang sowie Probenahme analog Hobbockabfüllung									
Nach Befüllung der Fässer werden diese von einer Person zur Schweißanlage gerollt (Fassroller), zugeschweißt, gedeckelt, versplintet und zur Konfektionierung bereitgestellt.	 	Stoß-/Quetschgefahr am Fassroller Quetsch- und Verbrennungsgefahr an der Schweißanlage Quetschgefahr am Abstreifer Klemmgefahr beim Deckeln Verbrennungsgefahr durch umfallendes Fass oder Anstoßen an Absperrungen (Überschwappen)	3	C	mittel	 Konzentriertes Arbeiten Sicherheitseinrichtung an der Schweißanlage kontrollieren Fässer immer durch eine Person führen und niemals durch Anschubsen transportieren Vor Transport der Fässer Inliner umklappen Fassroller auf Funktionalität überprüfen	2	A	gering

Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Krebserkrankung zurzeit in Höhe von 4:10.000 angibt. Es ist geplant, das Risiko auf 4:100.000 zu senken. Siehe auch „Exposition-Risiko-Beziehungen“.

Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) (28) § 3 Abs. 6

Der Arbeitsplatzgrenzwert ist der Grenzwert für die zeitlich gewichtete durchschnittliche Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz in Bezug auf einen gegebenen Referenzzeitraum (in der Regel 8 Stunden an 5 Tagen die Woche auf die Lebensarbeitszeit gerechnet). Er gibt an, bei welcher Konzentration eines Stoffes akute oder chronische schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit im Allgemeinen nicht zu erwarten sind. (52)

Biologischer Grenzwert (BGW) (28) § 3 Abs. 6

Der Biologische Grenzwert ist der Grenzwert für die toxikologisch-arbeitsmedizinisch abgeleitete Konzentration eines Stoffes, seines Metaboliten (Umwandlungsprodukts) oder eines Beanspruchungsindikators im entsprechenden biologischen Material, bei dem im Allgemeinen die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigt wird. (53)

DNEL (1)

Der DNEL (Derived No-Effect Level – abgeleitete Expositionshöhe, unterhalb derer der Stoff zu keiner Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit führt) ist ein Expositionsgrenzwert, der mit der REACH-Verordnung (Verordnung (EG) Nr. 1907/2006) eingeführt wurde. Dieser Wert wird vom Hersteller oder Inverkehrbringer im Rahmen der REACH-Registrierung abgeleitet.

Expositionsbeurteilungswert (EBW) (37)

Der Expositionsbeurteilungswert ist ein Beurteilungsmaßstab nach TRGS 402 und dient zur Bewertung der Gefährdung durch polymere Isocyanate und ist insbesondere bei Spritzapplikationen (Lacken, Klebstoffen) von Bedeutung. Er ist unter Berücksichtigung des geringeren toxischen Potenzials polymerer Isocyanate im Vergleich zu monomeren Diisocyanaten nach Anlage 2 Nr. 2.3 der TRGS 430 zu ermitteln. Der EBW ist stets produktbezogen und wird in der Regel vom Hersteller im Sicherheitsdatenblatt angegeben. Ist ein EBW vom Hersteller nicht angegeben, so gilt der AGW als EBW.

Expositionsleitwert (ELW) (37)

Der Expositionsleitwert (ELW) ist ein Beurteilungsmaßstab nach TRGS 402 für die Summe aller reaktionsfähigen NCO-Gruppen (siehe auch TRIG) von Monomeren und Polymeren in der Atemluft (einschließlich unbekannter isocyanathaltiger Gemische, Polyisocyanate und Isocyanate ohne eigenen Arbeitsplatzgrenzwert). Da die toxische Wirkung der Isocyanate weitgehend von den NCO-Gruppen bestimmt wird, kann eine Überschreitung des ELW erste Hinweise auf eine gesundheitsschädliche Exposition durch ein komplexes Isocyanatgemisch am Arbeitsplatz geben. Mit Hilfe des Expositionsleitwertes können Arbeitsplätze mit erheblich reduziertem analytischem Aufwand überprüft werden. Eine Einhaltung des ELW bedeutet immer, dass auch die Arbeitsplatzgrenzwerte eingehalten sind.

Exposition-Risiko-Beziehungen (ERB) (56)

Die ERB eines krebserzeugenden Stoffes beschreibt den Zusammenhang zwischen der Stoffkonzentration (inhalative Aufnahme) und der statistischen Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Krebserkrankung. Die aus experimentellen oder epidemiologischen Studien abgeleitete ERB bildet die Grundlage für die Extrapolation in den Bereich geringerer Risiken, der in der Praxis im Allgemeinen weder tierexperimentell überprüft noch epidemiologisch beobachtet werden kann. Bezugszeitraum für das Risiko ist die gesamte Lebenszeit (Lebenszeitrisiko). Das Risiko ist die statistische Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer berufsbedingten Krebserkrankung während des gesamten Lebens. Die Methode zur Ableitung von Exposition- Risiko-Beziehungen und ihrer Extrapolation ist in Anlage 3 der TRGS 910 beschrieben.

HVLP (37)

Abkürzung für das Niederdruck-Lackierverfahren „High Volume low pressure“. Im Vergleich zu Hochdruckverfahren ergeben sich auf Grund des niedrigen Drucks geringere Geschwindigkeiten der Lackteilchen. Dies führt sowohl zu einer Reduzierung des Oversprays als auch zu geringeren Materialverlusten beim Lackiervorgang.

NCO-Gruppen

Isocyanatgruppen

Rohdichte

Die Rohdichte, auch scheinbare Dichte oder geometrische Dichte oder Raumgewicht genannt, ist die Dichte eines porösen Festkörpers, basierend auf dem Volumen einschließlich der Porenräume. $\rho_{roh} = \frac{Masse_{gesamt}}{Volumen_{gesamt}}$

Toleranzkonzentration (56)

Die Toleranzkonzentration ist eine stoffspezifische Größe. Es ist die Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz, die über seine ERB dem Toleranzrisiko entspricht und bei Überschreitung mit einem hohen, nicht hinnehmbaren Risiko assoziiert wird. Das Toleranzrisiko ist eine stoffübergreifende Größe, die die statistische Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Krebserkrankung in Höhe von 4 : 1 000 angibt. Siehe auch „Exposition-Risiko-Beziehungen“.

TRIG (37)

Die Bestimmung der TRIG (Totalkonzentration reaktiver Isocyanatgruppen = Gesamt-NCO) dient der Abschätzung einer potenziellen Exposition durch Isocyanate an Arbeitsplätzen. Isocyanat-Monomere mit zwei oder mehreren NCO-Gruppen, Prepolymere und komplexe Gemische wechselnder Zusammensetzung, die während des Polymerisierungsprozesses entstehen können, finden bei der Bestimmung gleichermaßen Berücksichtigung, sodass auch Isocyanate ohne AGW erfasst werden. Der analytische Aufwand ist erheblich reduziert. Als Expositionsleitwert (ELW) wurde eine TRIG von 0,018 mg NCO/m³ festgelegt. Dieser Wert ist aus den Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW) für monomere Diisocyanate nach der TRGS 402 als Summenmesswert so abgeleitet, dass bei Einhaltung des ELW die Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) eingehalten sind.

Literaturverzeichnis

Verbindliche Rechtsnormen sind Gesetze, Verordnungen und der Normtext von Unfallverhütungsvorschriften. Abweichungen sind nur mit einer Genehmigung der zuständigen Behörde bzw. des zuständigen Unfallversicherungsträgers (z. B. Berufsgenossenschaft) erlaubt. Voraussetzung für die Erteilung einer Ausnahmegenehmigung ist, dass die Ersatzmaßnahme ein mindestens ebenso hohes Sicherheitsniveau gewährleistet.

Von Technischen Regeln zu Verordnungen, Durchführungsanweisungen von Unfallverhütungsvorschriften (DGUV Vorschriften) und DGUV Regeln kann abgewichen werden, wenn in der Gefährdungsbeurteilung dokumentiert ist, dass die gleiche Sicherheit auf andere Weise erreicht wird.

Keine verbindlichen Rechtsnormen sind DGUV Informationen, Merkblätter, DIN-/VDE-Normen. Sie gelten als wichtige Bewertungsmaßstäbe und Regeln der Technik, von denen abgewichen werden kann, wenn die gleiche Sicherheit auf andere Weise erreicht wird.

Fundstellen im Internet Die Schriften der BG RCI sowie ein umfangreicher Teil des staatlichen Vorschriften- und Regelwerkes und dem der gesetzlichen Unfallversicherungsträger (rund 1700 Titel) sind im Kompendium Arbeitsschutz der BG RCI verfügbar. Die Nutzung des Kompendiums im Internet ist kostenpflichtig. Ein kostenfreier, zeitlich begrenzter Probezugang wird angeboten. Weitere Informationen unter www.kompendium-as.de.

Zahlreiche aktuelle Informationen bietet die Homepage der BG RCI unter www.bgrci.de/praevention und fachwissen.bgrci.de.

Detailinformationen zu Schriften und Medien der BG RCI sowie Bestellung siehe medienshop.bgrci.de

Ausgewählte Merkblätter, Anhänge und Vordrucke aus Merkblättern und DGUV Regeln sowie ergänzende Arbeitshilfen stehen im Downloadcenter Prävention unter downloadcenter.bgrci.de zur Verfügung.

Unfallverhütungsvorschriften, DGUV Regeln, DGUV Grundsätze und viele DGUV Informationen sind auf der Homepage der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) unter publikationen.dguv.de zu finden.

1. Veröffentlichungen der Europäischen Union im Amtsblatt der Europäischen Union

Bezugsquelle: Bundesanzeiger-Verlag, Postfach 10 05 34, 50445 Köln, www.bundesanzeiger.de
Freier Download unter eur-lex.europa.eu/de/index.htm

- (1) Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission, zuletzt geändert durch Verordnung (EU) 2018/675
- (2) Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006, zuletzt geändert durch Verordnung (EU) 2018/1480
- (3) Richtlinie 2006/42/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 17. Mai 2006 über Maschinen und zur Änderung der Richtlinie 95/16/EG, zuletzt geändert durch Verordnung (EU) Nr. 167/2013
- (4) Verordnung (EU) 2016/425 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 9. März 2016 über persönliche Schutzausrüstungen und zur Aufhebung der Richtlinie 89/686/EWG des Rates
- (5) Richtlinie 2004/37/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004 über den Schutz der Arbeitnehmer gegen Gefährdung durch Karzinogene oder Mutagene bei der Arbeit (Sechste Einzelrichtlinie im Sinne von Artikel 16 Absatz 1 der Richtlinie 89/391/EWG des Rates), zuletzt geändert durch Verordnung (EU) 2019/1243
- (6) Richtlinie (EU) 2019/983 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 5. Juni 2019 zur Änderung der Richtlinie 2004/37/EG über den Schutz der Arbeitnehmer gegen Gefährdung durch Karzinogene oder Mutagene bei der Arbeit
- (7) Richtlinie 2014/68/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Mai 2014 zur Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über die Bereitstellung von Druckgeräten auf dem Markt
- (8) Richtlinie 2014/34/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 26. Februar 2014 zur Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Geräte und Schutzsysteme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen

2. Gesetze, Verordnungen, Technische Regeln

Bezugsquelle: Buchhandel
Freier Download unter www.gesetze-im-internet.de (Gesetze und Verordnungen) bzw. www.baua.de (Technische Regeln)

- (9) Gesetz über die Durchführung von Maßnahmen des Arbeitsschutzes zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten bei der Arbeit (Arbeitsschutzgesetz – ArbSchG)

- (10) Verordnung zur arbeitsmedizinischen Vorsorge (ArbMedVV) mit zugehörigen Arbeitsmedizinischen Regeln (AMR) und Arbeitsmedizinischen Empfehlungen (AME), insbesondere:
- (11) AMR 2.1: Fristen für die Veranlassung/das Angebot arbeitsmedizinischer Vorsorge
- (12) AMR 3.2: Arbeitsmedizinische Prävention
- (13) AMR Nr. 11.1: Abweichungen nach Anhang Teil 1 Absatz 4 ArbMedVV bei Tätigkeiten mit krebserzeugenden oder keimzellmutagenen Gefahrstoffen der Kategorie 1A oder 1B
- (14) AMR 14.2: Einteilung von Atemschutzgeräten in Gruppen
- (15) AME: Wunschvorsorge
- (16) Verordnung über Arbeitsstätten (Arbeitsstättenverordnung – ArbStättV) mit Technischen Regeln für Arbeitsstätten (ASR), insbesondere:
- (17) ASR A1.3: Sicherheits- und Gesundheitsschutzkennzeichnung
- (18) ASR A2.2: Maßnahmen gegen Brände
- (19) ASR A2.3: Fluchtwege und Notausgänge, Flucht- und Rettungsplan
- (20) ASR A3.5: Raumtemperatur
- (21) ASR A3.6: Lüftung
- (22) Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Verwendung von Arbeitsmitteln (Betriebssicherheitsverordnung – BetrSichV) mit Technischen Regeln für Betriebssicherheit (TRBS), insbesondere
- (23) TRBS 1112: Instandhaltung
- (24) TRBS 1112 Teil 1: Explosionsgefährdungen bei und durch Instandhaltungsarbeiten – Beurteilungen und Schutzmaßnahmen
- (25) TRBS 1201: Prüfungen von Arbeitsmitteln und überwachungsbedürftigen Anlagen
- (26) TRBS 1201 Teil 1: Prüfung von Anlagen in explosionsgefährdeten Bereichen und Überprüfung von Arbeitsplätzen in explosionsgefährdeten Bereichen
- (27) TRBS 1201 Teil 3: Instandsetzung an Geräten, Schutzsystemen, Sicherheits-, Kontroll- und Regelvorrichtungen im Sinne der Richtlinie 2014/34/EU
- (28) Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) mit Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), insbesondere:
- (29) TRGS 201: Einstufung und Kennzeichnung bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen

- (30) TRGS 220: Nationale Aspekte beim Erstellen von Sicherheitsdatenblättern
- (31) TRGS 400: Gefährdungsbeurteilung für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen
- (32) TRGS 401: Gefährdung durch Hautkontakt – Ermittlung, Beurteilung, Maßnahmen
- (33) TRGS 402: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition
- (34) BekGS 409: Nutzung der REACH-Informationen für den Arbeitsschutz
- (35) TRGS 410: Expositionsverzeichnis bei Gefährdung gegenüber krebserzeugenden oder keimzellmutagenen Gefahrstoffen der Kategorien 1A oder 1B
- (36) TRGS 420: Verfahrens- und stoffspezifische Kriterien (VSK) für die Ermittlung und Beurteilung der inhalativen Exposition
- (37) TRGS 430: Isocyanate – Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaßnahmen
- (38) TRGS 500: Schutzmaßnahmen
- (39) TRGS 507: Oberflächenbehandlung in Räumen und Behältern
- (40) TRGS 509: Lagern von flüssigen und festen Gefahrstoffen in ortsfesten Behältern sowie Füll- und Entleerstellen für ortsbewegliche Behälter
- (41) TRGS 510: Lagerung von Gefahrstoffen in ortsbeweglichen Behältern
- (42) TRGS 526: Laboratorien
- (43) TRGS 555: Betriebsanweisung und Information der Beschäftigten
- (44) TRGS 600: Substitution
- (45) TRGS 720: Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre – Allgemeines
- (46) TRGS 721: Gefährliche explosionsfähige Atmosphäre – Beurteilung der Explosionsgefährdung
- (47) TRGS 722: Vermeidung oder Einschränkung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre
- (48) TRGS 723: Gefährliche explosionsfähige Gemische – Vermeidung der Entzündung gefährlicher explosionsfähiger Gemische
- (49) TRGS 724: Gefährliche explosionsfähige Gemische – Maßnahmen des konstruktiven Explosionsschutzes
- (50) TRGS 727: Vermeidung von Zündgefahren infolge elektrostatischer Aufladungen
- (51) TRGS 800: Brandschutzmaßnahmen

- (52) TRGS 900: Arbeitsplatzgrenzwerte
- (53) TRGS 903: Biologische Grenzwerte (BGW)
- (54) TRGS 905: Verzeichnis krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe
- (55) TRGS 907: Verzeichnis sensibilisierender Stoffe und von Tätigkeiten mit sensibilisierenden Stoffen
- (56) TRGS 910: Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen
- (57) Berufskrankheiten-Verordnung (BKV)
- (58) Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz – ChemG)
- (59) Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens und über die Abgabe bestimmter Stoffe, Gemische und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung – ChemVerbotsV)
- (60) Betriebsverfassungsgesetz (BetrVG)
- (61) Gesetz zum Schutz der arbeitenden Jugend (Jugendarbeitsschutzgesetz – JArbSchG)
- (62) Gesetz zum Schutz von Müttern bei der Arbeit, in der Ausbildung und im Studium (Mutterschutzgesetz – MuSchG)
- (63) Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße, mit Eisenbahnen und auf Binnengewässern (Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt – GGVSEB)
- (64) Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz – BImSchG) mit hierzu erlassenen Verordnungen, insbesondere
- (65) Zwölfte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Störfall-Verordnung – 12. BImSchV)
- (66) Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft)
- (67) Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnis-Verordnung – AVV)
- (68) Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz – KrWG)
- (69) Elfte Verordnung zum Produktsicherheitsgesetz (Explosionsschutzprodukteverordnung – 11. ProdSV)
- (70) Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Benutzung persönlicher Schutzausrüstungen bei der Arbeit (PSA-Benutzungsverordnung – PSA-BV)

- (71) Gesetz über die Haftung für fehlerhafte Produkte (Produkthaftungsgesetz – ProdHaftG)
- (72) Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz – WHG) Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen (AwSV)
- (73) Richtlinie zur Bemessung von Löschwasser-Rückhalteanlagen beim Lagern wassergefährdender Stoffe (Löschwasser-Rückhalte-Richtlinie – LÖRüRL)
- (74) Muster-Richtlinie über den baulichen Brandschutz im Industriebau (Muster- Industriebau-Richtlinie – MIndBauRL)

3. Unfallverhütungsvorschriften (DGUV Vorschriften), DGUV Regeln, DGUV Grundsätze, DGUV Informationen, Merkblätter und sonstige Schriften der Unfallversicherungsträger

Bezugsquelle: Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg, medienshop.bgrci.de
oder Jedermann-Verlag GmbH, Postfach 10 31 40, 69021 Heidelberg, www.jedermann.de,
verkauf@jedermann.de
Mitgliedsbetriebe der BG RCI können die folgenden Schriften (bis zur nächsten Bezugsquellenangabe) in einer der Betriebsgröße angemessenen Anzahl kostenlos beziehen.

- (75) DGUV Vorschrift 1: Grundsätze der Prävention (Fassung der BG RCI)
- (76) DGUV Information 213-850: Sicheres Arbeiten in Laboratorien – Grundlagen und Handlungshilfen; www.laborrichtlinien.de
- (77) DGUV Information 213-094: Sicheres Arbeiten beim Herstellen von Beschichtungsstoffen⁶
- (78) DGUV Information 213-050: Gefahrgutbeauftragte (Merkblatt A 002)
- (79) Merkblatt A 008: Persönliche Schutzausrüstungen
- (80) DGUV Information 213-051: Betriebsanweisungen für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen (Merkblatt A 010)
- (81) DGUV Information 213-052: Beförderung gefährlicher Güter (Merkblatt A 013)
- (82) DGUV Information 213-012: Gefahrgutbeförderung in Pkw und in Kleintransportern (Merkblatt A 014)
- (83) Merkblatt A 016: Gefährdungsbeurteilung – Sieben Schritte zum Ziel
- (84) Merkblatt A 017: Gefährdungsbeurteilung – Gefährdungskatalog
- (85) Merkblatt A 023: Hand- und Hautschutz
- (86) Merkblatt A 026: Unterweisung – Gefährdungsorientierte Handlungshilfe

⁶ Wird voraussichtlich Ende 2020 durch die DGUV Regel 113-605 „Branche Herstellen von Beschichtungsstoffen“ abgelöst.

- (87) Merkblatt A 027: Mutterschutz im Betrieb
- (88) Merkblatt A 029: Fremdfirmenmanagement – Ein Leitfaden für die Praxis
- (89) kurz & bündig KB 002: Hand- und Hautschutz
- (90) kurz & bündig KB 006: Gefahrstoffkennzeichnung nach GHS – Grundzüge
- (91) kurz & bündig KB 007: Lösemittel – Einsatz, Gefährdungen, Schutzmaßnahmen – Kleinmengen
- (92) kurz & bündig KB 008: Gefahrgut im Pkw und Kleintransporter – Kleinmengen
- (93) kurz & bündig KB 011-1: Arbeitsmedizinische Vorsorge nach ArbMedVV – Teil 1: Grundlagen und Hinweise zur Durchführung
- (94) kurz & bündig KB 011-2: Arbeitsmedizinische Vorsorge nach ArbMedVV – Teil 2: Ermittlung der Vorsorgeanlässe
- (95) DGUV Information 213-070: Säuren & Laugen (Merkblatt M 004)
- (96) DGUV Information 213-072: Lösemittel (Merkblatt M 017)
- (97) Merkblatt M 039: Fruchtschädigende Stoffe – Informationen für Mitarbeiterinnen und betriebliche Führungskräfte
- (98) Merkblatt M 040: Chlorkohlenwasserstoffe
- (99) DGUV Information 213-079: Tätigkeiten mit Gefahrstoffen – Informationen für Beschäftigte (Merkblatt M 050)
- (100) DGUV Information 213-080: Arbeitsschutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen (Merkblatt M 053)
- (101) DGUV Information 213-082: Gefahrstoffe mit GHS-Kennzeichnung – Was ist zu tun? (Merkblatt M 060)
- (102) DGUV Information 213-084: Lagerung von Gefahrstoffen (Merkblatt M 062)
- (103) DGUV Information 213-085: Lagerung von Gefahrstoffen – Antworten auf häufig gestellte Fragen (Merkblatt M 063)
- (104) DGUV Information 213-065: Sicherheitstechnische Kenngrößen – Ermitteln und bewerten (Merkblatt R 003)
- (105) DGUV Information 213-053: Schlauchleitungen – Sicherer Einsatz mit Gefährdungskatalog (Merkblatt T 002)
- (106) Merkblatt T 005: Fassmerkblatt – Umgang mit entleerten gebrauchten Gebinden
- (107) Merkblatt T 015: Befüllen und Entleeren von Transporttanks für Flüssigkeiten – Eisenbahnkesselwagen, Tankfahrzeuge, Tankcontainer und Aufsetztanks

- (108) DGUV Information 213-056: Gaswarneinrichtungen und -geräte für toxische Gase/Dämpfe und Sauerstoff – Einsatz und Betrieb (Merkblatt T 021)
- (109) DGUV Information 213-057: Gaswarneinrichtungen und -geräte für den Explosionsschutz – Einsatz und Betrieb (Merkblatt T 023)
- (110) Merkblatt T 025: Umfüllen von Flüssigkeiten
- (111) Merkblatt T 026: Probenahme – Flüssigkeiten
- (112) DGUV Information 213-060: Vermeidung von Zündgefahren infolge elektrostatischer Aufladungen (Merkblatt T 033)
- (113) DGUV Information 213-855: Gefährdungsbeurteilung im Labor (Merkblatt T 034)
- (114) Merkblatt T 049: Explosionsschutz – Antworten auf häufig gestellte Fragen
- (115) Praxishilfe-Ordner: Arbeitsschutz mit System
- (116) Praxishilfe-Ordner: Gerüstet für den Notfall
- (117) Praxishilfe-Ordner: Aus Arbeitsunfällen lernen
- (118) Praxishilfe-Ordner: Aus Berufskrankheiten lernen
- (119) Sicherheitskurzgespräche, insbesondere:
- (120) SKG 003: Lagerung von Gefahrstoffen
- (121) SKG 023: Hautschutz
- (122) SKG 033: Handschutz
- Bezugsquelle: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V., Glinkastraße 40, 10117 Berlin Freier Download unter publikationen.dguv.de
- (123) DGUV Vorschrift 1: Grundsätze der Prävention
- (124) DGUV Regel 109-002: Arbeitsplatzlüftung – Lufttechnische Maßnahmen
- (125) DGUV Regel 109-013: Schutzmaßnahmenkonzept für Spritzlackierarbeiten – Lackaerosole
- (126) DGUV Regel 112-189: Benutzung von Schutzkleidung
- (127) DGUV Regel 112-190: Benutzung von Atemschutzgeräten
- (128) DGUV Regel 112-191: Benutzung von Fuß- und Knieschutz

- (129) DGUV Regel 112-192: Benutzung von Augen- und Gesichtsschutz
- (130) DGUV Regel 112-195: Benutzung von Schutzhandschuhen
- (131) DGUV Regel 113-001: Explosionsschutz-Regeln (EX-RL)
- (132) DGUV Regel 113-004: Arbeiten in Behältern, Silos und engen Räumen
- (133) DGUV Information 204-003: Erste Hilfe (Plakat)
- (134) DGUV Information 204-006: Anleitung zur Ersten Hilfe
DGUV Information 204-007: Handbuch zur Ersten Hilfe
- (135) DGUV Information 204-022: Erste Hilfe im Betrieb
- (136) DGUV Information 205-001: Arbeitssicherheit durch vorbeugenden Brandschutz
- (137) DGUV Information 205-003: Aufgaben, Qualifikation, Ausbildung und Bestellung von
Brandschutzbeauftragten
DGUV Information 205-023: Brandschutz Helfer – Ausbildung und Befähigung
- (138) DGUV Information 205-034: Einsatz von Kohlendioxid (CO₂)-Feuerlöschern in Räumen
- (139) DGUV Information 209-046: Lackierräume und -einrichtungen für flüssige Beschichtungsstoffe – Bauliche
Einrichtungen, Brand- und Explosionsschutz, Betrieb
- (140) DGUV Information 209-084: Industriestaubsauger und Entstauber
- (141) DGUV Information 212-017: Allgemeine Präventionsleitlinie Hautschutz – Auswahl, Bereitstellung und
Benutzung
- (142) DGUV Information 213-046: Verarbeiten von Schaumstoffklebern
- (143) DGUV Information 213-106: Explosionsschutzdokument
- (144) DGUV Information 213-500 ff.: Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Analyseverfahren für
krebserzeugende, erbgutverändernde oder fortpflanzungsgefährdende Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen
- (145) DGUV Information 213-701 ff: Empfehlungen Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (EGU),
z. B.
- (146) DGUV Information 213-715: Empfehlungen Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (EGU)
nach der Gefahrstoffverordnung – Verwendung von reaktiven PUR-Schmelzklebstoffen bei der
Verarbeitung von Holz, Papier und Leder
- (147) DGUV Information 213-731: Empfehlungen Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (EGU)
nach der Gefahrstoffverordnung – Vergießen elektronischer Bauteile mit Vergussmassen, die
Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) enthalten

- (148) DGUV Information 215-830: Einsatz von Fremdfirmen im Rahmen von Werkverträgen
- (149) DGUV Grundsatz 313-003: Grundanforderungen an spezifische Fortbildungsmaßnahmen als Bestandteil der Fachkunde zur Durchführung der Gefährdungsbeurteilung bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen

5. DIN-Normen/VDI-, VDE-Bestimmungen

Bezugsquelle: Beuth-Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, www.beuth.de

- (150) DIN EN 1092-1:2018-12: Flansche und ihre Verbindungen – Runde Flansche für Rohre, Armaturen, Formstücke und Zubehörteile, nach PN bezeichnet – Teil 1: Stahlflansche
- (151) DIN EN 14420-6:2013-09: Schlaucharmaturen mit Klemmfassungen – Teil 6: TW Tankwagen-Kupplungen
- (152) DIN EN 16985:2019-04: Lackierkabinen für organische Beschichtungsstoffe – Sicherheitsanforderungen

6. Andere Schriften

Bezugsquelle: Buchhandel

- (153) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry
- (154) Kunststoff-Handbuch, Band VII (Polyurethane)
- (155) IFA-Arbeitsmappe: Messung von Gefahrstoffen, Erich Schmidt Verlag, ISBN 978-3-503-13089-4, www.ifa-arbeitsmappedigital.de
- (156) A. Hartwig (Hrsg): Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe – Luftanalysen. Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 978-3-527-34573-1 (19. Ergänzungslieferung)
- (157) DGUV Grundsätze für arbeitsmedizinische Untersuchungen, 2014, 6. Auflage, Gentner Verlag, Stuttgart, ISBN 978-3-87247-756-9

7. Online-Datenbanken und Informationen im Internet

- (158) Gefahrstoffinformationssystem Chemikalien GisChem der BG RCI und der BGHM unter www.gischem.de, mit verschiedenen Modulen, z. B. „GisChem-Interaktiv“ zur Erstellung eigener Betriebsanweisungen, „Gefahrstoffverzeichnis“ oder „Gemischrechner“ zur Einstufung von Gemischen nach der CLP-Verordnung
- (159) Online-Portale der BG RCI:
- Fachwissenportal der BG RCI, Fachwissen zu Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit, fachwissen.bgrci.de
 - Explosionsschutzportal der BG RCI, www.exinfo.de

- Informationssystem der BG RCI zum Sicherem Befahren von Behältern: sicheres-befahren.de
 - Laborportal der BG RCI: sicheres-arbeiten-im-labor.de
- (160) Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), www.dguv.de
- (161) Fachbereich Rohstoffe und chemische Industrie der DGUV, www.dguv.de/fb-rci
- (162) Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), www.dguv.de/ifa
- (163) Akkreditierte Messstellen gemäß Gefahrstoffverordnung unter www.dguv.de Webcode d4706
- (164) BIA-Report 3/2001: Berechnungsverfahren und Modellbildung in der Arbeitsbereichsanalyse
- (165) GESTIS – Gefahrstoffinformationssystem der DGUV, www.dguv.de/ifa/GESTIS
- (166) Zentrale Expositionsdatenbank (ZED); zed.dguv.de
- (167) ISi – Informationssystem für Sicherheitsdatenblätter des Instituts für Arbeitsschutz (IFA) der DGUV und dem Verband der chemischen Industrie (VCI); www.dguv.de/ifa/isi
- (168) WINGIS online – Gefahrstoffinformationssystem der Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft (BG Bau), www.gisbau.de bzw. www.wingis-online.de
- (169) Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse (BG ETEM), www.bgetem.de
- (170) VBG-Fachwissen: Gib dem Staub keine Chance! – Zehn goldene Regeln zur Staubbekämpfung, vbg.de
- (171) Europäische Chemikalienagentur (ECHA), echa.europa.eu
- (172) Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), www.baua.de
- (173) Ausschuss für Mutterschutz beim Bundesamt für Familie und zivilgesellschaftliche Aufgaben, www.bafza.de
- (174) Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH (DAkkS), www.dakks.de
- (175) Verband der chemischen Industrie (VCI), www.vci.de
- (176) Bundesverband der Messstellen für Umwelt- und Arbeitsschutz e.V., www.bua-verband.de/gefahstoffmessstellen.html
- (177) European Diisocyanate and Polyol Producers Association (ISOPA): www.isopa.org
- Musterunterweisungen unter www.isopa.org/walkthetalk/package1.htm
 - Broschüre: Guidelines for Safe Loading/Unloading Transportation, Storage of TDI and MDI in Bulk
- (178) European Aliphatic Isocyanates Producers Association (ALIPA), alipa.org Musterunterweisungen unter www.alipa.org/index.php?page=alipa-safeguard---we-care-that-you-care

(179) European Association of Flexible Polyurethane Foam Blocks Manufacturers (EUROPUR):
www.europur.com; CertiPUR-Label

Bildnachweis

Die in dieser Schrift verwendeten Bilder dienen nur der Veranschaulichung. Eine Produktempfehlung seitens der BG RCI wird damit ausdrücklich nicht beabsichtigt.

Die Abbildungen wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt von

Titelbild:

BASF Polyurethanes GmbH
Elastogranstraße 60
49448 Lemförde

Bilder für Abbildung 2:

Fachverband Schaumkunststoffe und Polyurethane e. V.
Stammheimer Str. 35
70435 Stuttgart

Abbildung 5:

Hennecke GmbH
Birlinghovener Straße 30
53757 Sankt Augustin

Abbildungen 7 a+b:

VBG
Präventionsfeld Glas-Keramik
Riemenschneiderstraße 2
97072 Würzburg

Abbildung 7c:

ETS Efficient Technical
Solutions GmbH
Friedrich-List-Straße 1
35398 Gießen

Abbildung 8:

Arbeitsgemeinschaft verstärkte Kunststoffe e. V. (AVK)
Am Hauptbahnhof 10
60329 Frankfurt

Abbildungen 6, 9, 10, 14, 15 und 16:

Paul Bauder GmbH & Co. KG
Brehnaer Straße 10
06188 Landsberg b. Halle

Abbildung 11:

DCA Deckert-Anlagenbau GmbH
Theodor-Marwitz-Straße 7
21337 Lüneburg

Abbildung 12:

BG BAU
Königsberger Straße 29
60487 Frankfurt am Main

Abbildung 13:

Bayer AG
51368 Leverkusen

Ausgabe 5/2020 (Überarbeitung der Ausgabe 9/2013)

Diese Schrift können Sie über den Medienshop unter medienshop.bgrci.de beziehen.

Haben Sie zu dieser Schrift Fragen, Anregungen, Kritik?

Dann nehmen Sie bitte mit uns Kontakt auf.

- Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie,
Prävention, KC Präventionsprodukte und -marketing, Referat Medien
Postfach 10 14 80, 69004 Heidelberg
- E-Mail: praeventionsprodukte@bgrci.de
- Kontaktformular: www.bgrci.de/kontakt-schriften