

MAK-Wert allein reicht nicht

Risikopotenziale von Lösemitteln umfassend bewerten

Um in der Produktion eingesetzte Lösemittel unter dem Gesichtspunkt Arbeitsplatzsicherheit einzuordnen, muss man sein Gefährdungspotenzial kennen. Häufig werden in der Praxis allerdings nur bedingt geeignete Parameter wie der MAK-Wert zur Beurteilung herangezogen. Worauf es tatsächlich ankommt, zeigt dieser Beitrag anhand von DBE, einem nicht kennzeichnungspflichtigen alternativen Lösemittel.

Anwender von Lösemitteln sind inzwischen sehr sensibel geworden. Fragen zum Umwelt- und Gesundheitsschutz sowie zur Arbeitsplatzsicherheit drängen mehr und mehr in den Vordergrund. Gesucht werden Alternativen für diejenigen Lösemittel, die heute mit dem Makel der Umwelt- und Gesundheitsgefährdung behaftet sind. In der Regel sind dies halogenierte Lösemittel wie das als ozonschädigend erkannte 1,1,1-Trichlorethan, das seit Ende 1995 nicht mehr hergestellt werden darf (Europäische Regulierung 3093-94 vom 12. Dezember 1994). Oder es sind Lösemittel, die wie Methylenchlorid laut Einstufung der EU im Verdacht stehen, krebserzeugend zu wirken.

Dass man hierüber allerdings noch konträr diskutiert, beruhigt die Anwender keinesfalls. Die Diskussion verstärkt eher die bereits durch die aktuelle Umweltgesetzgebung gegebene Verunsicherung. Die VOC-Emissionsrichtlinie (VOC: Volatile Organic Compound = flüchtige organische Bestandteile) des Europäi-

schen Parlaments von 1999 (Council Directive 1999/13/EC) bringt noch ein zusätzliches Moment ins Spiel: Nahezu jeder ist heute bestrebt, VOC-freie Produkte zu kreieren.

Risikofaktoren eindeutig bestimmen

Als Ausweg aus dem Dilemma bietet sich an, die Risikofaktoren eindeutig zu bestimmen. Das ist allerdings leichter gesagt als getan und kann sehr schnell zum komplexen Unterfangen auswachsen. Hierzu gilt es nämlich, diverse Faktoren „unter einen Hut zu kriegen“: physikalische Eigenschaften, Umweltaspekte, Arbeitsschutz und nicht zuletzt die gewünschte Produktfunktionalität.

Folge dieser Gesamtverunsicherung ist, dass selbst risikoarme Lösemittel nicht selten Schwierigkeiten in der breiten Marktakzeptanz haben. Ein anschauliches Beispiel hierfür liefert DBE Dibasische Ester. Obwohl dieses Lösemittel viele „gute“ Eigenschaften hat (siehe Kasten), verlief die Markteinführung anfangs schleppend. Nach einer anfänglichen Irritation wurde ziemlich schnell klar, dass viele Anwender und Formulierer Schwierigkeiten hatten, Lösemittel in Bezug auf deren Risikopotenziale zu vergleichen. Sie griffen daher zu einfachen (nicht immer korrekten oder einleuchtenden) Vergleichsprinzipien:



Autor: Dr. Gerald Altnau, DuPont



1: Diese Lack-Transportbehälter werden heute nur noch mit DBE gereinigt. Bei der Lösemittelumstellung musste der Anwender nicht einmal seine Waschanlagen umrüsten

„Kosten für Schutzmaßnahmen sinken drastisch“

Interview mit Dr. Gerald Altnau, DuPont



CT: Die Diskussion um die Gefährlichkeit von Lösemitteln reißt nicht ab. Welches sind aus Ihrer Sicht die Gründe für die Unsicherheit bei den Anwendern?

Altnau: Einer der Hauptgründe ist sicherlich, dass es zur Zeit keine eindeutigen, einfachen und von offiziellen Stellen autorisierten Richtlinien für einen Vergleich von Lösemitteln gibt. Der ‚Normalverbraucher‘ fühlt sich zu Recht allein gelassen, wenn selbst Lösemittel-Spezialisten Schwierigkeiten haben, allgemeine Richtlinien wie die TRGS 420 für die objektive Lösemittelbewertung anzuwenden. Es kommt ja noch hinzu, dass ein Lösemittel heute nicht nur gesundheitlich unbedenklich und umweltfreundlich sein sollte, sondern sich auch für den eigenen Anwendungsfall eignen muss.

CT: Welche Kriterien sollten Anwender im Hinblick auf die Gefährdung beachten und wo findet man diese Informationen?

Altnau: Die Sicherheitsdatenblätter der Hersteller geben Auskunft, wie ein Lösemittel klassifiziert ist, also ob es beispielsweise leicht entflammbar, reizend oder gar toxisch ist. Der Blick in EU-Richtlinien und MAK-Werte-Listen verschafft einen ersten Überblick über Zulässigkeitsgrenzen und Auswirkungen am Arbeitsplatz. Hat man diese Parameter und die Frage nach der VOC-Einstufung geklärt, sollte man noch die Dampfdrücke und Sättigungskonzentrationen heranziehen, die in gängigen Nachschlagewerken gelistet sind, beispielsweise im Sorbe. Mit dieser Datensammlung empfehlen wir von DuPont dann abschließend die Gesamtbewertung unter Zuhilfenahme der Gefährdungszahl Gz wie in diesem Beitrag beschrieben.

CT: Wann ist ein Lösemittel „nicht kennzeichnungspflichtig“ und was spricht für den Einsatz solcher Stoffe?

Altnau: In der EU gibt es Vorschriften, nach denen ein Hersteller sein Lösemittel hinsichtlich

dessen toxischem und sonstigen Gefährdungspotenzial prüfen muss, bevor er es in den Handel bringen darf. Der Hersteller ist verpflichtet, alles in einem Sicherheitsdatenblatt zu dokumentieren und das Lösemittel mit entsprechenden Warnhinweisen gut sichtbar zu kennzeichnen. Nicht kennzeichnungspflichtig ist ein Lösemittel erst dann, wenn es in allen geforderten Prüfungen Werte ergibt, die unterhalb der zur Kennzeichnung verpflichtenden Grenzwerte liegen. Die Vorteile nicht kennzeichnungspflichtiger Lösemittel wie DBE liegen auf der Hand: Sie sind unbedenklicher im Gebrauch. Neben gesundheitlichen und ökologischen Vorteilen bieten solche Lösemittel auch wirtschaftliche Vorteile, weil die Kosten für Schutzmaßnahmen drastisch sinken.

- VOC ist schlecht – Non-VOC ist gut.
 - Ein hoher MAK-Wert gewährleistet eine höhere Arbeitsplatzsicherheit.
- Man kann davon ausgehen, dass der allgemein bekannte MAK-Wert (maximale Ar-

beitsplatzkonzentration in mg/m^3) in Deutschland heute bei der Lösemittelauswahl als Richtwert für die Gefährlichkeit eines Stoffes herangezogen wird. Nicht selten war man daher der Meinung (und ist es heu-

te vielfach auch noch), dass Methylenchlorid und Aceton sicherer seien als DBE, da ihre MAK-Werte um ein Vielfaches höher liegen als der von DBE. Dieser Sachverhalt zeigt, dass offensichtlich

SPECIAL

das technische Verständnis nicht immer ausreicht zu erkennen, dass

- MAK-Werte erstellt werden, um den Menschen am Arbeitsplatz vor negativen Folgen für seine Gesundheit zu schützen.
- MAK-Werte nicht erstellt werden, um als Vergleichsmaß für unterschiedliche chemische Stoffe zu dienen.

Gz aussagefähiger als MAK-Wert

Ein MAK-Wert kann beispielsweise auf dem krebserregenden Potenzial eines Stoffes basieren, ein anderer dagegen durch seine Explosionsgefahr oder starke Geruchsentwicklung begründet sein. Um eine mögliche Gefährdung komplett zu erfassen, muss man daher neben dem MAK-Wert noch die mögliche Dampfdichte oder die Sättigungskonzentration hinzuziehen, die für jeden Stoff verschieden ist. Gleichzeitig ist zu berücksichtigen, wie schnell oder wie leicht der MAK-Wert überhaupt erreicht werden kann (Verdunstungsgeschwindigkeit), denn der Zahlenwert allein macht hierüber keine Aus-

Gefahrstoffverordnung (TRGS 420) bieten mit der Gefährdungszahl Gz genau die zum Ermitteln von Risikopotenzialen notwendige Kennzahl:

$Gz = \text{Sättigungskonzentration} / \text{Arbeitsplatzgrenzwert}$

Diese Gefährdungszahl liefert die notwendige Objektivität, um Lösemittel hinsichtlich ihres Risikos miteinander zu vergleichen und umfassend zu bewerten (Bild 2).

Erst eine konsequente „Aufklärung“ unter Zuhilfenahme der Gefährdungszahl Gz hat DBE den Markteintritt verschafft. Was mit Bandbeschichtungsanwendungen begonnen hat, zieht inzwischen viel weitere Kreise. Am rasantesten entwickelt sich zur Zeit der Reinigungssektor (Bild 1). In vielen Fällen führt die hohe Lösekraft von DBE zu verbesserten Produkteigenschaften, und dies in der Regel bei reduziertem Lösemittelsatz. Lässt sich ein Lösemittel nicht vollständig ersetzen, führt häufig eine Formulierung mit DBE zur Verminderung des Risikopotenzials und zur Vereinfachung der Handhabung. Auch bei Kernsandbindemittelsystemen konnte gezeigt werden, dass sich mit DBE-

dem Kunststoffverpackungsabfall zu extrahieren und in reiner Form wiederzugewinnen. Dies ist deshalb so bedeutend, weil der Polyesteranteil am Verpackungsabfall in Deutschland mittlerweile 20 % erreicht hat und bis heute kein praktikables Recycling-Verfahren für verschmutzte Polyesterpackungen verfügbar ist. Alle bekannten

2: Beurteilung von Lösemitteln: Gefährdungszahl Gz schafft Eindeutigkeit

Lösemittel	CAS-Nr.	MAK-Wert (mg/m ³)	Dampfdruck hPa/20°C	Sättigungskonzentration (g/m ³)	Gz
Trichlorethylen	79-01-6	- 4)	7.700	417	
Perchlorethylen	127-18-4	- 4)	1.900	127	
Cyclohexanon	108-94-1	- 3)	500	18	
Methylenchlorid	75-09-2	- 4)	47.500	1.535	
Methylmethacrylat	80-62-6	210	4.700	193	919
1,1,1-Trichlorethan	71-55-6	1.100	13.300	728	662
Methanol	67-56-1	270	12.800	168	622
Toluol	108-88-3	190	2.900	110	579
MEK	78-93-3	600	10.500	311	518
EGA	111-15-9	27	160	14	519
Aceton	67-64-1	1.200	24.000	555	463
Ethylacetat	141-78-6	1.500	9.700	350	233
Isophoron	78-59-1	11	33	2	182
PMA	108-65-6	270	310	29	107
DBE	siehe unten	10 ¹⁾	8	0,5 ²⁾	50
NMP	872-50-4	80	30	2	25
BGA	112-07-2	130	31	3	23

EGA: Ethylenglycolmonoethylacetat / 2-ethoxyethylacetat; BGA: Ethylenglycolmonobutyletheracetat / 2-butoxyethylacetat; PMA: Propylenglycolmonomethylacetat / 1-methoxypropylacetat-2; NMP: N-methyl-2-pyrrolidon; MEK: Methyläthylketon; Ethac: Ethylacetat; DBE: besteht aus Dimethylsuccinat CAS-nr. 106-65-0; Dimethylglutarat CAS-nr. 1119-40-0; Dimethyladipat CAS-nr. 627-93-0; 1) DuPont Empfehlung; 2) berechnet; 3) Verdacht auf mögliches krebserregendes Potential; 4) kein MAK-Wert mehr zugeteilt, da krebserregende Eigenschaften

sage. Hohe MAK-Werte können Sicherheit vorspiegeln, obwohl man mit einem Lösemittel hantiert, das einen niedrigen Siedepunkt und eine hohe Verdunstungsgeschwindigkeit hat.

Auch wenn es auf den ersten Blick unlogisch erscheint: Ein Lösemittel mit einem niedrigen MAK-Wert kann deshalb viel sicherer sein, weil es viel langsamer verdunstet und unter Normalbedingungen den Grenzwert wahrscheinlich gar nicht erreicht. Ein Beispiel hierfür ist DBE. Diese Aussage lässt sich objektivieren, denn Vergleichsmethoden für Risikopotenziale sind seit langem bekannt. Die Technischen Richtlinien der Deutschen

Formulierungen große Volumina an aromatischen Lösemitteln wie Toluol und Benzol einsetzen lassen.

Ein großes Einsatzpotenzial für DBE bietet sich noch bei der Wiederaufarbeitung von Kunststoffabfällen. So kann man Styroporabfälle durch Lösen in DBE auf ein Zehntel des Ausgangsvolumens schrumpfen und dadurch Transportkosten sparen. Darüber hinaus lässt sich das im DBE gelöste Polystyrol in sehr reiner Form wieder zurückgewinnen und in den Kreislauf zurückführen.

DuPont und das Fraunhofer-Institut Freising haben inzwischen gemeinsam ein neues Verfahren entwickelt, um selektiv Polyester aus

KOMPAKT

Dibasische Ester DBE

Der hohe Flammpunkt von 103 °C und die in umfangreichen Untersuchungen nachgewiesene toxische Unbedenklichkeit sorgen für ein hohes Maß an Sicherheit des Lösemittels DBE. Das Lösemittel benötigt keine Kennzeichnung als Gefahrstoff. Sein Dampfdruck unter 10 Pa positioniert es als „Non-VOC“ gemäß Europäischer VOC Richtlinie. Chemisch besteht DBE aus den Dimethylestern der auch in der Natur vorkommenden Adipin-, Glutar- und Bernsteinsäure. Das begründet seine gute biologische und ökologische Verträglichkeit. Gewonnen wird es aus einem Säuregemisch, das bei der Herstellung von Adipinsäure, einem Ausgangsstoff für Polyamid anfällt. DuPont gewinnt daraus in erster Veredlungsstufe das Gemisch aus Adipin-, Glutar- und Bernsteinsäuremethylestern, das als DBE angeboten wird. Anwendern, die nach Alternativen zu ihren bisher verwendeten Lösemittel-Formulierungen suchen, bietet der Hersteller die Nutzung eines Computer-Formulierungs-Programms, mit dem die „Hansen-Löslichkeitsparameter“ sowie der Löslichkeitsbereich von Polymeren und Lösemitteln aus experimentellen Ergebnissen berechnet werden können.

Verfahren, beispielsweise Methanolyse oder Glycolyse, erfordern immer eine sehr reine Form dieses Kunststoffes. Mit dem neuen Verfahren wurden nun deutliche Fortschritte erzielt. Im Labormaßstab ist es mittlerweile möglich, Polyester aus Abfallflaschen oder gedruckten flexiblen Schaltungen in lebensmittelgeeigneter Qualität zurückzugewinnen. Inzwischen ist es keine Utopie mehr, dass DBE in Zukunft eine wichtige Rolle bei der Trennung und Wiedergewinnung von Verpackungskunststoffen spielt.