



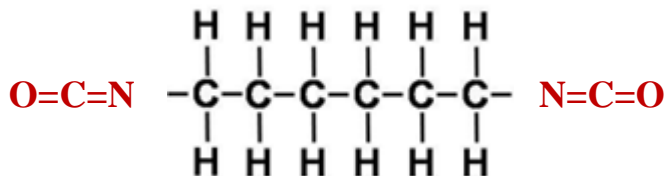
**Diisokyanáty**



**Ing. Hana Krejsová**

## Co jsou diisokyanáty?

Diisokyanáty jsou organické látky, které obsahují dvě isokyanátové skupiny, a alifatickou či aromatickou uhlovodíkovou jednotku nespecifikované délky



Hexamethylen diisokyanát



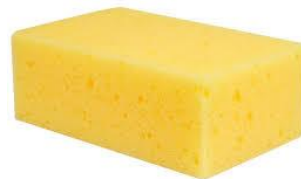
4,4'-methylendifenyl diisokyanát  
(4,4'-MDI)

## K čemu se diisokyanáty používají?

Skupina **-N=C=O** je velmi reaktivní.

To se využívá při výrobě různých typů výrobků:

- polymery (polyuretany),
- lepidla,
- nátěrové hmoty,
- tmely,
- elastomery,
- barvy



# Příklady diisokyanátů

<b>Name</b>	<b>EC / List no.</b>	<b>CAS no.</b>
<u>m-tolylidene diisocyanate</u>	247-722-4	26471-62-5
<u>2-methyl-m-phenylene diisocyanate</u>	202-039-0	91-08-7
<u>3,3'-dimethylbiphenyl-4,4'-diyl diisocyanate</u>	202-112-7	91-97-4
<u>4-methyl-m-phenylene diisocyanate</u>	209-544-5	584-84-9
<u>Hexamethylene diisocyanate</u>	212-485-8	822-06-0
<u>2,4,6-triisopropyl-m-phenylene diisocyanate</u>	218-485-4	2162-73-4
<u>4,4'-methylenediphenyl diisocyanate</u>	202-966-0	101-68-8
<u>1,3-bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzene</u>	220-474-4	2778-42-9
<u>1,5-naphthylene diisocyanate</u>	221-641-4	3173-72-6



**Legislativa omezení  
diisokyanátů**

## Regulace diisokyanátů

Nařízení komise (EU) 2020/1149, kterým se mění **příloha č. XVII** nařízení REACH (1907/2006).

Tímto nařízením se přidává položka **74 Diisokyanáty**.

Důvodem omezení a regulace diisokyanátů jsou jejich nebezpečné vlastnosti. Především **senzibilizace dýchacích cest**, která vzhledem k širokému použití těchto látek ve směsích vede ke zvýšenému výskytu astmatu jako nemoci z povolání.

Senzibilizace dýchacích cest nastává v důsledku inhalační a dermální expozice.

Každoroční počet nových nemocí z povolání je podle odhadů více než 5 000 případů, což je nepřijatelně vysoké číslo.

Proto bylo přijato opatření na úrovni EU ve formě omezení průmyslového a profesionálního použití diisokyanátů buď samostatně nebo jako složek jiných látek a směsí. Omezení se týká i uvádění těchto látek a směsí na trh.

Cílem omezení navrženého v dokumentaci podle přílohy XVII je omezit používání diisokyanátů v průmyslových a profesionálních aplikacích na případy, kdy je prováděna kombinace technických a organizačních opatření a pracovníci absolvovali minimální standardizovaný kurz odborné přípravy.

Vhodná **odborná příprava je základní podmínkou** a že každý pracovník, který manipuluje s diisokyanáty, bude mít dostatečné znalosti o rizicích spojených s těmito látkami a o rizicích souvisejících s jejich použitím, jakož i dostatečné znalosti o správných pracovních postupech a vhodných opatřeních k řízení rizik, včetně správného používání vhodných osobních ochranných prostředků.

Nařízení bylo vydáno **3. srpna 2020** a bylo platné v okamžiku zveřejnění v úředním věstníku ve všech členských státech.

## Prvé základní omezení zní:

**Nesmí se používat** jako samotné látky, jako složky jiných látek nebo ve směsích pro průmyslové a profesionální použití **po dni 24. srpna 2023**, pokud:

a) koncentrace diisokyanátů jednotlivě a dohromady **není nižší než 0,1 %** hmotnostních nebo

b) zaměstnavatel nebo osoba samostatně výdělečně činná **nezajistí, aby průmysloví nebo profesionální uživatelé před použitím látky nebo směsi úspěšně absolvovali odbornou přípravu** o bezpečném používání diisokyanátů.



## Druhé základní omezení zní:

**Nesmí se uvádět** na trh jako samotné látky, jako složky jiných látek nebo ve směsích pro průmyslové a profesionální použití **po dni 24. února 2022**, pokud:

a) koncentrace diisokyanátů jednotlivě a dohromady není nižší než 0,1 % hmotnostních nebo

b) dodavatel nezajistí, aby příjemce látky (látek) nebo směsi (směsí) dostal informace o požadavcích na odbornou přípravu.

a na obalu není uvedeno následující prohlášení způsobem, který se viditelně odlišuje od ostatních informací na štítku:

**„Ode dne 24. srpna 2023 se pro průmyslové nebo profesionální použití vyžaduje odpovídající odborná příprava.“**

## Definice:

„**průmysloví a profesionální uživatel**“ je jakýkoli pracovník či osoba samostatně výdělečně činná manipulující s diisokyanáty samostatně, jakožto složkami jiných látek nebo ve směsích pro průmyslové a profesionální použití nebo dohlížející na tyto úkoly.

**Diisokyanáty**,  $O = C = N - R - N = C = O$ , kde R je alifatická nebo aromatická uhlovodíková jednotka nespecifikované délky

## Kdo provádí odbornou přípravu:

Odbornou přípravu provádí odborník na bezpečnost a ochranu zdraví při práci s odbornou způsobilostí získanou příslušným odborným vzděláváním.

Školení musí být v souladu s ustanoveními členského státu, v němž průmysloví nebo profesionální uživatelé působí.

Poskytnutí vzdělávacích materiálů a kurzů (k odborné přípravě, se splněním prvků odborné přípravy podle požadavků omezení) **zajišťuje dodavatel.**

Materiály musí být v úředním jazyku země, kde je dodáváno na trh.

Školení zohlední specifičnost dodávaného produktu včetně složení, balení a desingu. To znamená, že školení musí být **cíleno na konkrétní diisokyanáty ve firmě.**

Zaměstnavatel (nebo OSVČ) musí být schopen doložit úspěšné absolvování odborné přípravy. (Certifikát ? Test ? Účast na školení s ústní zkouškou ?)

Odborná příprava se obnovuje **nejméně každých pět let.**

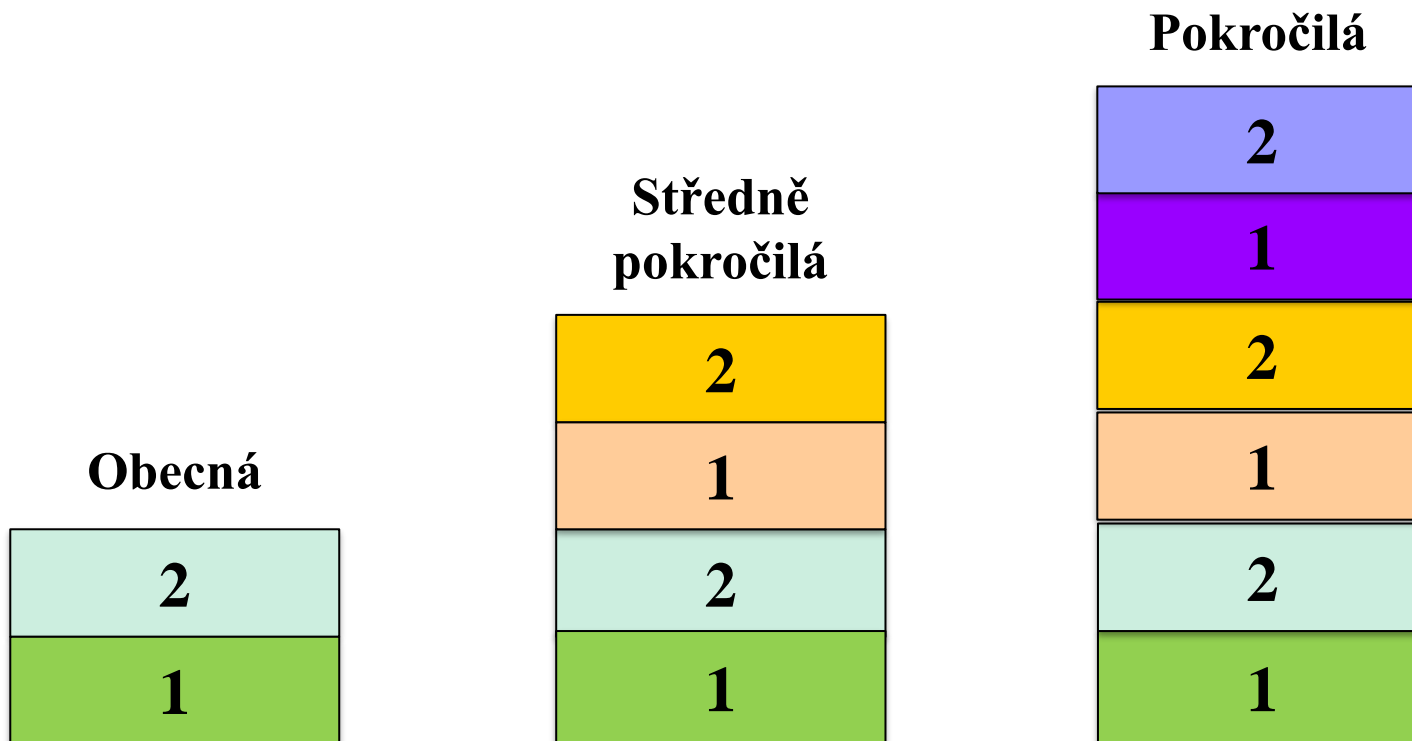
Definice:

„**dodavatelem**“ látky nebo směsi je výrobce, dovozce, následný uživatel nebo distributor uvádějící na trh látku samotnou nebo obsaženou ve směsi a/nebo směs.

## Prvky odborné přípravy mají tři úrovně

Každá úroveň má dvě části:

- 1** pro všechny v dané úrovni požadavků
- 2** specifika pro produkty v dané úrovni požadavků



## 1 Obecná úroveň – část první

- Co jsou diisokyanáty
- Vlastnosti (fyzikálně chemické, nebezpečnost pro zdraví a ŽP)
- Způsoby expozice (inhalační, dermální, kombinovaná)
- Rizika používání
- Bezpečné nakládání
- Kde získat informace

## 2 Obecná úroveň – část druhá

- Seznam produktů s diisokyanáty nebo samotných diisokyanátů
- Nebezpečné vlastnosti produktu (příklady)
- Zdroje informací
- Bezpečné používání

## **1** + **1** **Obecná úroveň + středně pokročilá úroveň – část první**

- Manipulace s otevřenými obaly
- Stříkání v kabině s odvětráváním
- Aplikace válečkem, aplikace štětcem, aplikace máčením a poléváním
- Mechanické zpracování a opracování
- Čištění a nakládání s odpadem
- Jiná použití

## **2** + **2** **Obecná úroveň + středně pokročilá úroveň – část druhá**

- Vyhodnocení dalších aspektů na základě popisu bezpečného chování
- Vyhodnocení údržby a řízení změn výroby
- Vyhodnocení stávajících bezpečnostních pokynů
- Rizika v závislosti na použité aplikaci

**1** + **1** + **1** **Obecná úroveň + středně pokročilá úroveň + pokročilá úroveň – část první**

- Neúplně ošetřené předměty (například čerstvě ošetřené či teplé)
- Aplikace ve slévárenství
- Údržba a opravy, které vyžadují přístup k vybavení
- Otevřené zpracování teplých nebo horkých předmětů
- Stříkání v otevřeném prostoru
- Jiná použití za zvýšené teploty

**2** + **2** + **2** **Obecná úroveň + středně pokročilá úroveň + pokročilá úroveň – část druhá**

- Vyhodnocení veškerých dalších osvědčení potřebných pro specifická použití
- Stříkání mimo kabinu
- Vyhodnocení stávajících otevřeného zpracování horkých nebo teplých produktů (> 45 °C)



**Vlastnosti  
diisokyanátů**



Diisokyanáty i směsi obsahující diisokyanáty mají vyhodnocenu nebezpečnost na základě klasifikace podle nařízení CLP (1272/2008).

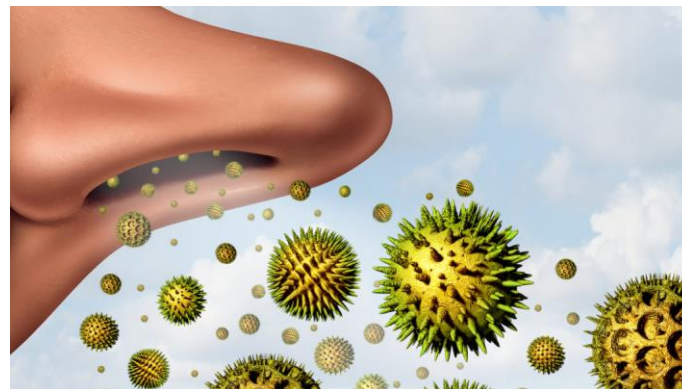
Hlavní nebezpečností diisokyanátů z pohledu nakládání je senzibilizace vdechováním.

Mají ale **i jiné nebezpečné vlastnosti**, jak bude probráno dále.

## Co je senzibilizace?

Senzibilizací dýchacích cest se rozumí přecitlivělost dýchacích cest, k níž dojde po vdechování látky nebo směsi.

Je to tedy schopnost látky vyvolávat alergickou reakci.



Kromě senzibilizace vdechování působí diisokyanáty i **senzibilizaci kůže**.

V případě senzibilizujících účinků může dojít k reakci:

- okamžitě,
- po delším používání
- nebo k reakci nemusí dojít vůbec.

Není tedy jisté, že pokud na produkt nereagujete ihned při kontaktu, že se účinek neprojeví při některém z další kontaktů.

Senzibilizující vlastnosti mohou také přispět ke zhoršení alergií na jiné látky (například jarní pyly) či mohou vyvolat další alergické reakce

Senzibilizace vdechováním patří mezi „SVHC“ vlastnosti, považuje se tedy za velmi závažnou nebezpečnost.

## **Senzibilizace má dvě fáze**

První je indukce specifické imunologické paměti jednotlivce při expozici alergenu.

Druhou fází je elicitace (vlastní projev senzibilizace) tj. vyvolání alergické odpovědi alergické odpovědi zprostředkované buňkami nebo protilátkami při expozici přecitlivělého jednotlivce alergenu.

Pokud dojde k alergické odpovědi objeví se symptomy senzibilizace.

Pro posouzení chemických látek, včetně diisokyanátů, existují testy na zvířatech (ale upřednostňují se alternativní testy) a vychází se z pozorování alergizujících příznaků u lidí.

Zkušenost u člověka je důležitá pro posouzení respirační přecitlivělosti – obvykle vznik astmatu, ale v úvahu se berou i další přecitlivělé reakce (např. zánět spojivek).

## Senzibilizace z hlediska klasifikace

### *Látka*

### **Senzibilizace dýchacích orgánů**

Resp. Sens. 1 H334

H334 Při vdechování může vyvolat příznaky alergie nebo astmatu nebo dýchací potíže



nebezpečí

### **Senzibilizace kůže**

Skin. Sens. 1 H317

H317 Může vyvolat alergickou reakci



varování

## Obecné koncentrační limity složek směsí klasifikovaných jako látky senzibilizující dýchací cesty nebo kůži, které vedou ke klasifikaci směsi

Složka klasifikovaná jako:	Obecné koncentrační limity vedoucí ke klasifikaci směsi jako:		
	Látka senzibilizující dýchací cesty Kategorie 1		Látka senzibilizující kůži Kategorie 1
	tuhé/kapalné	plynné	všechna skupenství
Látka senzibilizující dýchací cesty Kategorie 1	≥ 1,0 %	≥ 0,2 %	
Látka senzibilizující dýchací cesty Podkategorie 1A	≥ 0,1 %	≥ 0,1 %	
Látka senzibilizující dýchací cesty Podkategorie 1B	≥ 1,0 %	≥ 0,2 %	
Látka senzibilizující kůži Kategorie 1			≥ 1,0 %
Látka senzibilizující kůži Podkategorie 1A			≥ 0,1 %
Látka senzibilizující kůži Podkategorie 1B			≥ 1,0 %

## Koncentrační limity pro elicitaci složek směsi (Použití věty EUH208)



Složka klasifikovaná jako:	Koncentrační limity pro <u>elicitaci</u>		
	Látka senzibilizující dýchací cesty Kategorie 1		Látka senzibilizující kůži Kategorie 1
	tuhé/kapalné	plynné	všechna skupenství
Látka senzibilizující dýchací cesty Kategorie 1	≥ 0,1 %	≥ 0,1 %	
Látka senzibilizující dýchací cesty <u>Podkategorie 1A</u>	≥ 0,01 %	≥ 0,01 %	
Látka senzibilizující dýchací cesty Podkategorie 1B	≥ 0,1 %	≥ 0,1 %	
Látka senzibilizující kůži Kategorie 1			≥ 0,1 %
Látka senzibilizující kůži Podkategorie 1A			≥ 0,01 %
Látka senzibilizující kůži Podkategorie 1B			≥ 0,1 %



# Senzibilizace dýchacích cest má za následek alergickou reakci.

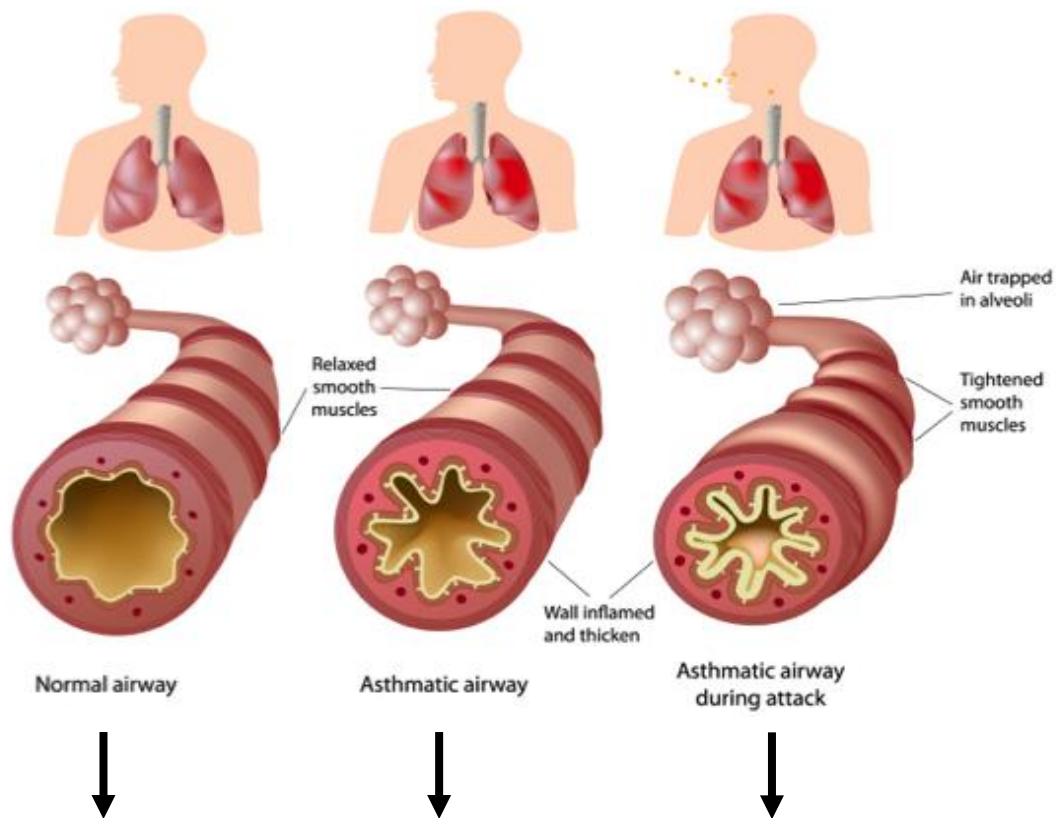
Alergická rýma

Potíže s dýcháním

Astma

## Patologie astmatu

Důvodem omezení je výskyt cca 5000 případů astmatu ročně v EU



Zdravý člověk

Astmatik

Astmatik v záchvatu

## Senzibilizace kůže

Alergická reakce na kůži se projevuje jako Kontaktní ekzém nebo dermatitida.

Kožní projevy mohou být na místech, kde došlo ke kontaktu s látkou.

Rovněž mohou být na místech, kde k přímému kontaktu nedošlo, ale mohou se tam projevit jako reakce na kombinaci s jinými vlivy.



I nepřímý kontakt s diisokyanáty může zhoršit stávající alergické reakce na kůži.



## **Další nebezpečné vlastnosti diisokyanátů (ne všech)**

další závažné nebezpečí je **podezření na karcinogenní účinky**

Carc. 2 H351 H351 Podezření na vyvolání rakoviny

(U této vlastnosti není karcinogenita prokázána v testu u zvířete, ani nejsou prokazatelné důkazy u člověka, ale existuje důvodné podezření vůči této vlastnosti)

**Dráždivost pro kůži Skin Irrit 2 H315** H315 Dráždí kůži

**Dráždivost pro oči Eye Irrit 2 H319** H319 Způsobuje vážné podráždění očí

**Akutní toxicita** různých kategorií. Diisokyanáty mohou být akutně toxické kategorie 2 při vdechování. To je věta H330 Vdechováním může způsobit smrt.

Velká nebezpečnost diisokyanátu, vůči které je potřeba nastavit pravidla pro nakládání – ochranu dýchacích orgánů.

## Další nebezpečné vlastnosti diisokyanátů (ne všech)

**Toxicita pro vodní prostředí** různých kategorií. Vůči této nebezpečnosti je potřeba nastavit ochranná opatření pro životní prostředí.

Omezení podle nařízení 2020/1149 klade důraz na nebezpečnost diisokyanátů senzibilizací.

Diisokyanáty ale mají i další nebezpečné vlastnosti a školení k nakládání musí tyto vlastnosti vzít též v úvahu.

Poznámka:


Jakmile je v diisokyanátu nebezpečnost **Acute Tox. 2** musí být rovněž školení autorizovanou osobou podle zákona o ochraně veřejného zdraví, k nakládání s touto nebezpečností.

# toluen-diisocyanát

## Summary of Classification and Labelling

### Harmonised classification - Annex VI of Regulation (EC) No 1272/2008 (CLP Regulation)

#### General Information

Index Number	EC / List no. 	CAS Number	International Chemical Identification
615-006-00-4	247-722-4	26471-62-5	<i>m</i> -tolylidene diisocyanate toluene-diisocyanate

ATP Inserted / Updated: CLP00 

CLP Classification (Table 3)

Classification		Labelling			Specific Concentration limits, M-Factors, Acute Toxicity Estimates (ATE)	Notes
Hazard Class and Category Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Supplementary Hazard Statement Code(s)	Pictograms, Signal Word Code(s)		
Skin Irrit. 2	H315	H315		GHS08 GHS06 Dgr	Resp. Sens. 1; H334: C ≥ 0,1 %	Note C
Eye Irrit. 2	H319	H319				
Skin Sens. 1	H317	H317				
Acute Tox. 2 *	H330	H330				
STOT SE 3	H335	H335				
Resp. Sens. 1	H334	H334				
Carc. 2	H351	H351				
Aquatic Chronic 3	H412	H412				


Signal Words	Pictograms
Danger	 <p>Health hazard</p>  <p>Skull and crossbones</p>


# toluen-2,6-di-isokyanát

## Summary of Classification and Labelling

### Harmonised classification - Annex VI of Regulation (EC) No 1272/2008 (CLP Regulation)


#### General Information

Index Number	EC / List no. 	CAS Number	International Chemical Identification
615-006-00-4	202-039-0	91-08-7	2-methyl- <i>m</i> -phenylene diisocyanate toluene-2,6-di-isocyanate

ATP Inserted / Updated: CLP00 

CLP Classification (Table 3)

Classification		Labelling			Specific Concentration limits, M-Factors, Acute Toxicity Estimates (ATE)	Notes
Hazard Class and Category Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Supplementary Hazard Statement Code(s)	Pictograms, Signal Word Code(s)		
Skin Irrit. 2	H315	H315		GHS08 GHS06 Dgr	Resp. Sens. 1; H334: C ≥ 0,1 %	Note C
Eye Irrit. 2	H319	H319				
Skin Sens. 1	H317	H317				
Acute Tox. 2 *	H330	H330				
STOT SE 3	H335	H335				
Resp. Sens. 1	H334	H334				
Carc. 2	H351	H351				
Aquatic Chronic 3	H412	H412				


Signal Words	Pictograms
Danger	 <p>Health hazard</p>  <p>Skull and crossbones</p>

# hexamethylen-1,6-diisokyanát

## Summary of Classification and Labelling

### Harmonised classification - Annex VI of Regulation (EC) No 1272/2008 (CLP Regulation)

#### General Information

Index Number	EC / List no. 	CAS Number	International Chemical Identification
615-011-00-1	212-485-8	822-06-0	hexamethylene-di-isocyanate

ATP Inserted / Updated: CLP00 

CLP Classification (Table 3)

Classification		Labelling			Specific Concentration limits, M-Factors, Acute Toxicity Estimates (ATE)	Notes
Hazard Class and Category Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Supplementary Hazard Statement Code(s)	Pictograms, Signal Word Code(s)		
Skin Irrit. 2	H315	H315		GHS08 GHS06 Dgr	Resp. Sens. 1; H334: C ≥ 0,5 % Skin Sens. 1; H317: C ≥ 0,5 %	Note 2
Eye Irrit. 2	H319	H319				
Skin Sens. 1	H317	H317				
Acute Tox. 3 *	H331	H331				
STOT SE 3	H335	H335				
Resp. Sens. 1	H334	H334				

Signal Words	Pictograms
Danger	 Health hazard  Skull and crossbones

## Indikují fyzikálně chemické vlastnosti nebezpečnost produktu?

**Zápach** může být varováním před přítomností látky.

Co je v tomto případě **práh zápachu** – nejnižší koncentrace, kdy látku zaregistruje lidský čich.

Platí, že čím nižší práh zápachu tím dříve látku ucítíme.

Nízký práh zápachu – člověk látku ucítí i ve velmi nízké koncentraci

Vysoký práh zápachu – člověk látku ucítí až při vysoké koncentraci.

To že látku cítíme ještě neznamena, že je látka nebezpečná a naopak.

Vzhledem k různé citlivosti lidského čichu u různých jedinců, není indikace nebezpečnosti zápachem spolehlivá.

Nicméně ucítíme-li nezvyklý zápach máme tendence být opatrnější.

## Indikují fyzikálně chemické vlastnosti nebezpečnost produktu?

### Mají diisokyanáty zápach ?

Obecně je práh zápachu u diisokyanátu vysoký.

To znamená, že v momentě, kdy diisokyanáty cítíme, je jejich koncentrace v dýchací zóně pracovníka pravděpodobně vysoká.

V tom případě již mohlo dojít k překročení expozičních limitů.

Naopak, to že diisokyanát necítíme neznamena, že již není nebezpečná koncentrace v dýchací zóně a expoziční limity nebyly překročeny.

V případě chemických provozů nebo v případě směsí může být cítit i jiná chemie.

**Závěr:** zápach není u diisokyanátů indikací nebezpečnosti.

## Indikují fyzikálně chemické vlastnosti nebezpečnost produktu?

### **Těkavost** (odpařování)

Aby látka byla vdechováním nebezpečná musí se dostávat do ovzduší.

Čím více jí v ovzduší je, tím více nás vdechováním ohrožuje.

V ovzduší mohou být látky ve formě jako:

Pára – plynná forma látky nebo směsi uvolněná z jejich kapalného nebo pevného stavu.

Mlha – kapky látky nebo směsi suspendované v plynu (nejčastěji vzduch)

Prach – tuhé částice látky nebo směsi suspendované v plynu (nejčastěji vzduch)

Aerosol - kapky látky nebo směsi ve vzduchu

Těkavost produktu výrazně ovlivňuje možnost senzibilizace vdechováním.



## **Závěrem k fyzikálně chemickým vlastnostem**

**Údaje k fyzikálně chemickým vlastnostem diisokyanátů lze nalézt:**

V bezpečnostním listu látky – oddíl 9.

V expozičním scénáři (je-li k listu připojen) zejména pokud scénář u diisokyanátu řeší konečné použití které potřebujeme.

V bezpečnostním listu směsi s diisokyanátem – oddíl 9 – vlastnosti celé směsi.

V literárních zdrojích.

Na stránkách ECHA – karta výrobku a ve volně přístupných registračních dokumentacích.

Abychom mohli dobře nastavit správné nakládání s diisokyanáty musíme si zjistit jejich fyzikálně chemické vlastnosti – zejména těkavost.

## Základní pojmy související s hodnocením chemické bezpečnosti

**Nebezpečí** – vlastní nepříznivé účinky látky nebo směsi

**Riziko** – pravděpodobnost, že nepříznivé účinky se projeví za definovaných podmínek expozice

**Expozice** – vystavení riziku působení chemické látky

### Hodnocení expozice

#### *stanovení cest*

- orální (na pracovišti se nepředpokládá, zaměstnanci jsou poučeni a nepožívají)
- dermální
- inhalační
- kombinovaná (inhalační a dermální)

#### *dávek , koncentrací* (inhalační cesta)

- množství látky která způsobí újmu na zdraví

#### *přeměn*

- zjištění metabolitů, na které se může látka např. v organismu přeměnit

**Hodnocení rizika** – odhad (zjištění) výskytu a intenzity nepříznivých účinků látky, kvantifikace této pravděpodobnosti (číslem, slovně)

### **Hodnocení vztahu dávka x odezva**

např. dávka LD50 je taková dávka látky, která usmrtí (odezva) během testu 50% pokusných organismů

**Bezpečnostní list** – dokument obsahující informace o látce nebo směsi a základní informace k hodnocení a řízení rizika

**Rozšířený bezpečnostní list** – v listu jsou doplněny údaje týkající se hodnocení rizik (např. DNEL, PNEC ), jsou popsána technická opatření, ochranné pomůcky

**Expoziční scénář** – definuje bezpečné podmínky použití a opatření k řízení rizik

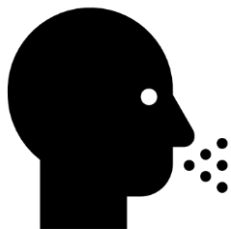
**Opatření k řízení rizika** – konkrétní opatření ve firmě, které byly přijaty, aby se např. snížilo riziko při nakládání s nebezpečnými látkami a směsmi

## Co je expozice diisokyanáty?

Expozice - vystavení působení nebezpečné chemické látky na organismus

## Jak může k expozici dojít ?

Inhalací (vdechováním)



Produkt se do organismu dostává prostřednictvím  
dýchacího traktu.  
Cesta vstupu je ústy nebo nosem

Dermálně (kontaktem s kůží)



Produkt se do organismu dostává prostřednictvím  
kontaktu s pokožkou.  
Cesta vstupu je přes neporušenou kůži.

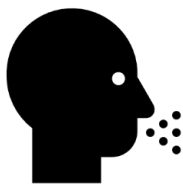
## Orálně (požitím)



Produkt se do organismu dostává prostřednictvím úst  
- požitím.

Tato cesta vstupu by u pracovníků měla být  
nepravděpodobná – pracovníci jsou poučeni a  
nepožívají

## Kombinovaná expozice inhalací a dermálně



Produkt se do organismu dostává prostřednictvím  
kontaktu s pokožkou i vdechováním.  
Obě cesty se mohou ovlivňovat nebo doplňovat.

## Limitní hodnoty expozice na pracovišti pro diisokyanáty?

Expoziční limity v pracovním ovzduší

NV č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci

### Hygienické limity pro chemické látky

- Přípustný expoziční limit (PEL)
- Nejvyšší přípustné koncentrace v pracovním ovzduší (NPK - P)

**Přípustný expoziční limit (PEL)** je tedy koncentrace látky v pracovním ovzduší, která je považována za bezpečnou po celou pracovní dobu.

**Nejvyšší přípustná koncentrace (NPK-P)** je taková koncentrace chemické látky, které nesmí být zaměstnanec v žádném úseku směny vystaven.

## Limitní hodnoty expozice na pracovišti pro diisokyanáty?

Nařízení vlády č. 361/2007 Sb. stanovuje bezpečné limity pro koncentraci nebezpečných látek v pracovním prostředí.

Hodnoty týkající se diisokyanátů vidíte v tabulce:

Chemická látka	Číslo CAS	PEL* (mg/m <sup>3</sup> )	NPK-P** (mg/m <sup>3</sup> )	Poznámky
difenylmethan-4,4'-diisokyanát	101-68-8	0,05	0,1	I - dráždí sliznice (oči, dýchací cesty) resp. kůži. S - látka má senzibilizující účinek (s větou H317, H334)
toluolen-2,4-diisokyanát	584-84-9	0,05	0,1	
toluolen-2,6-diisokyanát	91-08-7	0,05	0,1	
hexamethylen-1,6-diisokyanát	822-06-0	0,035	0,07	

Pro bezpečné pracovní prostředí pro zaměstnance by tedy hodnota koncentrace látky v pracovním prostředí neměla překročit PEL. Pokud ho překročí, musí zaměstnavatel navrhnout opatření pro ochranu zaměstnanců. Například zvýšit efektivitu odvětrání nebo zvolit vhodné pracovní pomůcky.



## Jaká rizika jsou při používání diisokyanátů?

**Riziko** – pravděpodobnost, že nepříznivé účinky se projeví za definovaných podmínek expozice

Účinky chemických látek mohou být prahové a bezprahové.

**Prahové** se dají změřit, např. akutní toxicita má stanovenou dávku (např. LD50) kdy se její nepříznivý účinek projeví (moderní toxikologie již má rozmezí dávek)

Je definována čísly.

O **bezprahových** tyto informace nemáme. Účinky se zde popisují kvalitativně, to znamená slovně. Například senzibilizace nebo dráždivost, žíravost..

Bezprahové jsou většinou rovněž látky CMR, zde nevíme jaká dávka, nebo kolik opakování, popřípadě jaká délka expozice účinek vyvolá

## Účinky nebezpečných vlastností u diisokyanátů:

Senzibilizace vdechováním	bezprahová
Senzibilizace kůže	bezprahová
Akutní toxicita	prahová
Dráždivost kůže	bezprahová
Dráždivost očí	bezprahová
Podezření na karcinogenní účinky	bezprahová

Existuje tedy pro diisokyanáty bezpečná koncentrace ?

## Existuje tedy pro diisokyanáty bezpečná koncentrace ?

Pro čistou látku (samostatný diisokyanát) je bezpečnost dána omezením 2020/1149 – samostatný diisokyanát se nesmí používat bez příslušného školení.

Pro směs je dána „bezpečná“ koncentrace omezením 2020/1149 na **0,1% hm**.

Klasifikační limit pro senzibilizaci je u **senzibilizace 1A rovněž 0,1% hm**, u klasifikace **senzibilizace 1 je 1% hm** (zde ale platí pro bezpečné nakládání **limit z omezení**)

Pro některé konkrétní diisokyanáty jsou stanoveny specifické limity v harmonizované klasifikaci např. pro hexamethylen-1,6-diisokyanát je to **0,5% hm** (to je ovšem limit pro klasifikaci směsi) (i **zde platí pro bezpečné nakládání limit z omezení**)

JE POTŘEBA ROZLIŠOVAT K ČEMU JSOU JEDNOTLIVÉ  
KONCENTRAČNÍ LIMITY URČENY



**Nakládání s  
diisokyanáty**

## **Jak eliminovat nebo omezit rizika diisokyanátů?**

Přesně jak říká omezení – **bezpečným nakládáním,**

Obecným seznámením pracovníků s povahou diisokyanátů, s jejich účinky a riziky při používání.

Školením na konkrétní bezpečné používání konkrétních diisokyanátů a proškolením bezpečných konkrétních postupů vlastní práce s diisokyanáty.

A protože jsou některé diisokyanáty i vysoce toxické nesmíme zapomenout i na povinné školení nakládání s touto nebezpečností.

Ochranné postupy pro nebezpečnost vysoké toxicity musí být propojeny s postupy pro bezpečné používání diisokyanátů kvůli omezení.

## Jak bezpečně nakládat s diisokyanáty

1. **Expoziční limity** měření, porovnání s kritérii, opatření
2. **Pokyny pro bezpečné nakládání** (oficiální podle zákona o ochraně veřejného zdraví nemusí být) – v tomto případě použijeme pro bezpečné nakládání dostupné informace.
3. **Instrukce BOZP**, návody, školení, bezpečnostní list a štítek
4. **Pokyny z bezpečnostního listu**
5. **Osobní hygiena**
6. **Osobní ochranné prostředky**

## Volně dostupné informace z webu:

[https://www.safeusediisocyanates.eu/images/Posters/Poster\\_CZ.pdf](https://www.safeusediisocyanates.eu/images/Posters/Poster_CZ.pdf)

<https://www.safeusediisocyanates.eu/posters>



Home REACH News FAQ

Czech (Čeština)

### Školení o bezpečném používání a manipulaci s diisokyanáty



Školení v češtině se uskuteční v červnu 2023.

# Osobní ochranné prostředky

## Při riziku kontaktu s diizokyanáty s pokožkou a očima je vždy používejte:

- Ochranné brýle nebo brýle
- Neoprenové nebo nitrilové rukavice odolné vůči diizokyanátům.
- Laboratorní plášť nebo pracovní oblek, dlouhé kalhoty,
- uzavřená obuv

## Používejte při potenciálně vysoké expozici:

- Ochranný oblek s dlouhými rukávy nebo celotělový oblek odolný vůči diisokyanátům.
- Pracovní obuv odolná vůči diisokyanátům
- Ochrana hlavy, například přilba.
- Myslete také na ochranu dýchacích cest





## Používejte rukavice bezpečně:

- Jsou vaše rukavice neporušené?
- Vždy používejte správnou velikost
- Pokud jsou rukavice kontaminované, okamžitě je vyměňte.
- Opatrně si sundejte rukavice, aby nedošlo ke kontaminaci vaší pokožky.
- **Nepoužívejte** latexové rukavice
  - Jsou propustné pro řadu chemických látek.
  - Existuje riziko vzniku alergie na latex.

## Bezpečně si sundejte rukavice:



Uchopte vnější stranu rukavice v úrovni zápěstí.



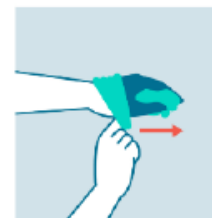
Otočte rukavici směrem od těla a otočte ji naruby.



Druhou rukou držte otočenou rukavici.



Zasuňte prst pod dík druhé rukavice.



Otočte rukavici směrem od těla a otočte ji naruby. První rukavice zůstává uvnitř druhé rukavice.



Rukavice bezpečně zlikvidujte.



Umyjte si ruce.



# Bezpečné zacházení s diisokyanáty:

## Vždy věnujte pozornost práci s diisokyanáty:



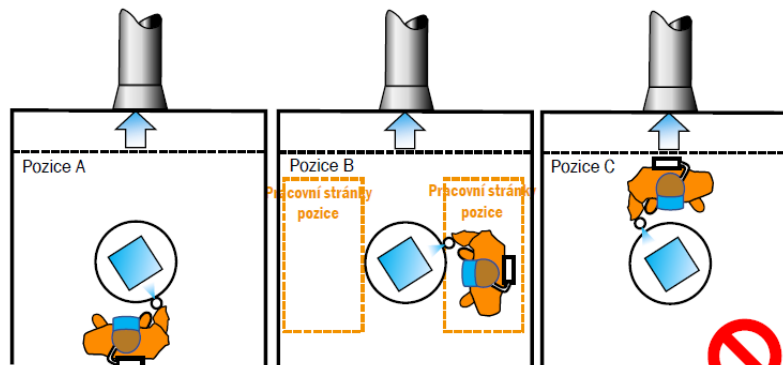
- Vyhněte se vdechování výparů
- Vyhněte se kontaktu s kůží
- Vyhněte se kontaktu s očima



- Na pracovišti nepijte, nejezte a nekuřte.
- Udržujte své pracoviště čisté a uklizené
- Zajistěte, aby bylo pracoviště dobře větrané.



- Vždy používejte požadované osobní ochranné prostředky a dbejte na jejich dobrý stav.
- Školení příslušných nouzových postupů



### Nedoporučuje se

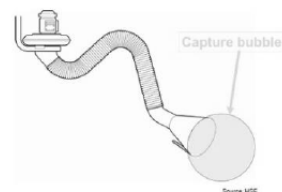
Před zaměstnancem se může vytvořit kontaminovaný mrak.

### Doporučené stránky

### Špatná praxe

Kontaminovaný mrak se pohybuje směrem k zaměstnanci. Poskytnout gramofon?

- Zkontrolujte, zda je zapnutý ventilační systém.
- Kapotu odsavače umístěte co nejbližší ke zdroji.
- Pravidelně kontrolujte směr proudění v digestoři.



### Nebezpečné



### Zabezpečení



Pokud pracujete s diizokyanáty, doporučuje se provádět pravidelné testy plicních funkcí.

# Hygiena na pracovišti



- Změňte svůj Pravidelné pracovní oblečení
- Nepoužívejte znovu kontaminované **Nepoužívejte** znovu kontaminovaný oděv nebo rukavice.
- Po práci s diizokyanáty se převlékněte.
- Při práci s diizokyanáty vždy dodržujte předpisy:
  - Vyhněte se vdechování výparů
  - Vyhněte se kontaktu s kůží
  - Vyhněte se kontaktu s očima





## Po skončení práce si umyjte ruce a před jídlem, pitím nebo kouřením:

- Používejte jednorázové ručníky
- K čištění pokožky nikdy nepoužívejte rozpouštědla
- Použijte krém na ruce, abyste ochránili pokožku před vysoušením.

## Chraňte pokožku před vysoušením:

- Před a po práci použijte hydratační krém bez silikonů.
- Krémy nenahradí ochranné rukavice

# Řešení úniku diisokyanátů



- Vyhlase poplach, identifikujte riziko a evakuujte se.
- Používejte kompletní ochranu kůže (oblek proti stříkající vodě, rukavice, ochranné brýle, bezpečnostní obuv) a vhodné dýchací přístroje.
- Omezení úniku, aby se zabránilo jeho rozšíření
- Zamezení únikům do kanalizace
- Zakryjte pevným dekontaminačním prostředkem, abyste zabránili úniku diisokyanátových par.
- Nechte materiál reagovat alespoň 30 minut.
- Nasypte materiál do nádob (naplněných max. ze 70 %); nádoby neuzavírejte, aby nedošlo k nárůstu tlaku (riziko vzniku plynu CO<sub>2</sub>).
- Likvidace jako nebezpečný odpad podle regionálních předpisů
- Místo úniku důkladně vyčistěte tekutým dekontaminačním prostředkem.

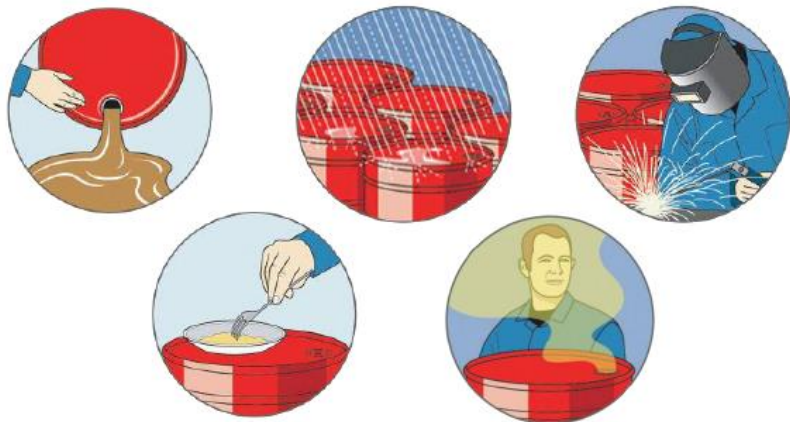


**Netěsnost by měl vždy opravovat  
vyškolený personál.**

# Bezpečné zacházení s diisokyanáty :



## Nebezpečné chování:



## Bezpečné chování:



Vyprazdňování sudu pomocí čerpadla



Odstranění úniku



Použití odsávání

*A vždy noste potřebný ochranný oděv!*

# Kontrolní seznam údržby



- ❑ Posouzení rizik by mělo určit, k jakým poruchám/výpadkům může dojít.
- ❑ Měla by být jasně definována:
  - ❑ Kdy zastavit stroj/proces
  - ❑ Do jaké míry může zaměstnanec obsluhující zařízení/stroj provádět nápravná opatření.
  - ❑ Kdy je třeba přivolat pracovníky údržby (např.: může zaměstnanec resetovat stroj nebo vyměnit filtr?).
  - ❑ Pracovníci údržby musí být obzvláště kvalifikovaní a vyškolení pro řešení nepředvídatelných a nejasných situací.
- ❑ Pro všechny předvídatelné výpadky by měla být vyhodnocena a definována rizika a bezpečnostní opatření.
- ❑ Během noční směny může být nutné zajistit pohotovost pro pracovníky údržby.



## Bezpečnostní list

Dokument, který obsahuje informace o látce (směsi) z pohledu vlastností, informace o správném nakládání, o likvidaci odpadu o přepravě atd.

Pokud se jedná o BL na čistou registrovanou látku je přílohou i expoziční scénář pro daná konkrétní použití.

Scénář je dokument, který hodnotí látku od jejího vzniku až po její zánik a pro dané použití by v něm mělo být spousta užitečných informací.

Základní informací v BL je informace o nebezpečnosti v podobě klasifikace, je uvedena v oddíle 2.1.

V oddíle 2.2 je uvedeno označení, které by mělo být ve shodě s tím, co nadete na štítku nebo obalu.

# BL - 4-methyl-m-fenylen-diisokyanát (TDI)

## ODDÍL 2: Identifikace nebezpečnosti

### 2.1 Klasifikace látky nebo směsi

#### Klasifikace podle Nařízení (ES) č.1272/2008

Akutní toxicita, Vdechnutí (Kategorie 1), H330

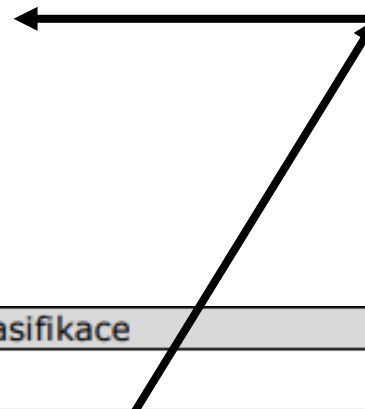
Dráždivost pro kůži (Kategorie 2), H315

Podráždění očí (Kategorie 2), H319

Dechová senzibilizace (Kategorie 1), H334

Senzibilizace kůže (Subkategorie 1A), H317

Karcinogenita (Kategorie 2), H351



Složku	Klasifikace	Koncentrace
<b>m-tolylden-diisokyanát</b>		
Č. CAS	26471-62-5	Acute Tox. 1; Skin Irrit. 2; Eye Irrit. 2; Resp. Sens. 1; Skin Sens. 1; Carc. 2; STOT SE 3; Aquatic Chronic 3; H330, H315, H319, H334, H317, H351, H335, H412 Koncentrační limity: >= 0,1 %: Resp. Sens. 1, H334;
Č.ES	247-722-4	
Č. indexu	615-006-00-4	
		<= 100 %

# BL - 4-methyl-m-fenylen-diisokyanát (TDI)

## 2.2 Prvky označení

### Značení podle Nařízení (ES) č.1272/2008

Piktogram



Etiketa

Signálním slovem

Nebezpečí

Rizikové věty

H315

Dráždí kůži.

H317

Může vyvolat alergickou kožní reakci.

H319

Způsobuje vážné podráždění očí.

H330

Při vdechování může způsobit smrt.

H334

Při vdechování může vyvolat příznaky alergie nebo astmatu nebo dýchací potíže.

H335

Může způsobit podráždění dýchacích cest.

H351

Podezření na vyvolání rakoviny.

H412

Škodlivý pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky.

Bezpečnostní oznámení

P201

Před použitím si obzarejte speciální instrukce.

P273

Zabraňte uvolnění do životního prostředí.

P280

Používejte ochranné rukavice/ ochranný oděv/ ochranné brýle/ obličejový štít.

P302 + P352

PŘI STYKU S KŮŽÍ: Omyjte velkým množstvím vody.

P304 + P340 + P310

PŘI VDECHNUTÍ: Přeneste osobu na čerstvý vzduch a ponechte ji v poloze usnadňující dýchání. Okamžitě volejte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÍ STŘEDISKO/ lékaře.

P305 + P351 + P338

PŘI ZASAŽENÍ OČÍ: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování.

Doplňkové údaje o nebezpečí

žádný

„Ode dne 24. srpna 2023 se pro průmyslové nebo profesionální použití vyžaduje odpovídající odborná příprava.“

## Důležité informace pro nakládání jsou v BL v oddíle 8.2

### Příklad pro 4-methyl-m-fenylen-diisokyanát (TDI)

#### Osobní ochranné prostředky

**Ochrana očí a obličeje** Použijte zařízení na ochranu očí testované a schválené příslušnými normami jako ČSN EN 166. Ochranné brýle.

#### **Ochrana kůže**

Rukavice pro stříkání

Materiál: Nitrilový kaučuk minimální tloušťka vrstvy: 0,4 mm Doba průniku: 240 min

**Ochrana těla** ochranný oděv

#### **Ochrana dýchacích cest**

je nezbytná, když dojde k vytváření výparů/aerosolu. Naše doporučení ohledně filtru respirační ochrany jsou založena na normách ČSN EN 143, ČSN EN 14387 a dalších normách, které se vztahují k systému respirační ochrany. Doporučený typ filtru: Filtr typu ABEK Musí být zajištěno, aby údržba, čištění a testování prostředků k ochraně dýchacích cest byly prováděno podle pokynů výrobce. Tato opatření musí být náležitě dokumentována.

## Osobní hygiena

Dodržování pokynů z bezpečnostního listu

Udržování pořádku na pracovišti

Mytí rukou a dalších kontaminovaných částí těla

- Při odchodu z pracoviště
- Před jídlem a pitím
- Před kouřením



Nejíst, nepít, nekouřit při práci



OOPP nesmí  
být opakovaně  
používány,  
pokud nejsou  
vyčištěny nebo  
vyprány

Kontaminovaný oděv před dalším použitím vyprat nebo vyčistit

Úrazy včetně těch drobných oznamovat

(OOPP – osobní ochranné pracovní prostředky)

## Osobní ochranné pracovní prostředky (OOPP)?

### Tělo

Ochranný oblek s dlouhými rukávy

Dlouhé rukávy a zakrytí těla jsou u diisokyanátů nutné  
– má senzibilizující vlastnosti pro kůži a může dráždit kůži



### Ruce

Rukavice musí být vybrán správný typ proti působení konkrétního produktu kterým je nakládáno. Je potřeba brát do úvahy i další složky obsažené v produktu jako třeba rozpouštědla.

Samozřejmostí by mělo být správné nasazování a snímání rukavic.



### Obličej a oči

–Ochranné brýle

–Štít



## Osobní ochranné pracovní prostředky (OOPP)?

### Dýchací ústrojí

- Dýchací přístroje
- Masky
- Respirátory



V případě prašného prostředí, nedostatečném větrání, překročení limitů pro pracovní prostředí je nutné použít ochranu dýchacího ústrojí, jako jsou dýchací přístroje, masky s vhodným filtrem a nebo respirátory

Výběr ochrany dýchacích orgánů závisí na nebezpečnosti, zda je kromě senzibilizace přítomná i toxicita, typu a délce činnosti.

Všechny OOPP je nutné udržovat v dobrém stavu, pravidelně kontrolovat a včas vyměnit, ať z důvodů poškození a nebo končící doby použitelnosti.

## Kde najdu informace o OOP

Interní pokyny zaměstnavatele:

Kdy a kde používat.

Jak často, popřípadě kdy, měnit.

Jak používat – školení, návody k OOPP, životnost.



Informace jsou i v BL (musí posoudit OZO, zda jsou doporučené OOPP opravdu vhodné)

Legislativní předpisy a normy, informace od prodejců OOPP.



## Pokročilá příprava

Po obecné části následuje školení na konkrétní produkty používané ve firmě:

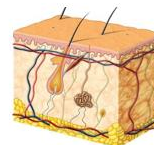
Seznámení s nebezpečností – vlastnosti produktů (viz info z BL)

Bezpečnost používání – závisí na konkrétní manipulaci

Ochranné pomůcky a opatření

Kde najít potřebné informace

**Diisokyanáty představují potencionální riziko senzibilizace dýchacího traktu a kůže**





**Dotazy ?**