



Peroxide, organisch

Branche: Chemie



Erwärmung kann Explosion verursachen. (H240)

Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen. (H241)

Erwärmung kann Brand verursachen. (H242)

Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen. (P210)

Nur in Originalverpackung aufbewahren. (P234)

Kühl halten. (P235)

Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. (P280)

Bei Brand: Explosionsgefahr. Umgebung räumen. KEINE Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive

Stoffe/Gemische/Erzeugnisse erreicht. (P370 + P372 + P380 + P373)

Vor Sonnenbestrahlung schützen. (P410)

Bei Temperaturen nicht über ... (vom Hersteller anzugeben) °C aufbewahren. (P411)

Getrennt aufbewahren. (P420)

Organische Peroxide (Kapitel 2.15) - Typ A (Org. Perox. A), H240

Organische Peroxide (Kapitel 2.15) - Typ B (Org. Perox. B), H241

Organische Peroxide (Kapitel 2.15) - Typen C & D (Org. Perox. CD), H242

Organische Peroxide (Kapitel 2.15) - Typen E & F (Org. Perox. EF), H242

Organische Peroxide (Kapitel 2.15) - Typ G (Org. Perox. G)

Je nach konkretem organischen Peroxid ist eine der oben angeführten Gefahrenkategorien zutreffend.

Zusätzlich zu dieser Einstufung in die Gefahrenklassen Organische Peroxide können weitere Einstufungen in andere Gefahrenklassen bei einem konkreten Stoff hinzukommen.

Charakterisierung

Organische Peroxide sind in handelsüblicher Form flüssige, feste oder pastöse Substanzen.

Sie sind Abkömmlinge des Wasserstoffperoxids und weisen als charakteristische Gruppe die -0-0- Bindung

Organische Peroxide sind verhältnismässig instabile, temperaturempfindliche brandfördernde Verbindungen.

Unter Einfluss von Wärme, UV-Licht oder durch Beschleuniger und andere Verunreinigungen zerfällt die -O-O- Bildung leicht unter Bildung freier Radikale. Auch mechanische Einwirkung kann bei einigen Peroxiden Zersetzung bewirken.

Die meisten Peroxide sind praktisch in Wasser unlöslich, dagegen relativ gut in organischen Lösemitteln.

Organische Peroxide finden hauptsächlich Verwendung als Initiatoren für Polymerisationsreaktionen (z.B. für die Kunststoffherstellung), die Vernetzung von Polymeren und die Härtung von ungesättigten Polyesterharzen.

Die produktspezifischen Kenndaten im Einzelnen sind den Sicherheitsdatenblättern der Hersteller zu entnehmen.

Dibenzoylperoxid ist das einzige Organische Peroxid, für das in Deutschland ein Grenzwert existiert.

Grenzwerte und weitere nationale Einstufungen

Dibenzoylperoxid

Arbeitsplatzgrenzwert (AGW): 5 mg/m³ gemessen in der einatembaren Fraktion

Spitzenbegrenzung: Überschreitungsfaktor (ÜF) 1; Kategorie für Kurzzeitwerte (I)

Der messtechnische Mittelwert über 15 Minuten darf den AGW nicht überschreiten.

WGK: Die Wassergefährdungsklassen sind innerhalb dieser Produktgruppe unterschiedlich, siehe Sicherheitsdatenblätter der Hersteller.

Messung / Ermittlung

Prüfung auf Ersatzstoffe und/oder Ersatzverfahren vornehmen und dokumentieren. Wird auf eine mögliche Substitution verzichtet, ist dies in der Gefährdungsbeurteilung zu begründen.

Einhaltung des AGW durch Messung oder andere gleichwertige Beurteilungsverfahren sicherstellen.

Wirksamkeit der Schutzmaßnahmen durch geeignete Beurteilungsmethoden nachweisen oder messen.

Falls der Stoff mit C (Ätzend) und R 34 gekennzeichnet ist, gilt:

Es handelt sich um einen hautgefährdenden Gefahrstoff gemäß TRGS 401.

Eine hohe Gefährdung durch Hautkontakt liegt vor: bei großflächigem und längerfristigem (> 15 min pro Schicht) Kontakt.

Eine mittlere Gefährdung durch Hautkontakt liegt vor: bei kurzfristigem Kontakt (< 15 min pro Schicht) oder bei kleinflächigem und längerfristigem Kontakt (z.B. Spritzer > 15 min pro Schicht).

Eine geringe Gefährdung durch Hautkontakt liegt vor: bei kurzfristigem und kleinflächigem Hautkontakt mit verschmutzter Arbeitskleidung, Arbeitsmitteln Arbeitsflächen.

Bei organischen Peroxiden, die nicht mit R 34, aber mit R 38, R 66, R 43 oder R 21 gekennzeichnet sind, ist der Grad der Hautgefährdung in Abhängigkeit von der Art des Kontakts der TRGS 401 zu entnehmen.

Bei mittlerer/hoher Gefährdung durch Hautkontakt zusätzlich:

Aufgrund der Hautgefährdung prüfen, ob ein Ersatzstoff verwendet oder eine Verfahrensänderung durchgeführt werden kann. Wenn nicht möglich, in der Gefährdungsbeurteilung begründen.

Explosionsgefahren / Gefährliche Reaktionen

Man muss unterscheiden zwischen:

- leichtentzündlichen (z.B. Di-tert.Butylperoxid) bzw. entzündlichen Organischen Peroxiden,
- Zubereitungen Örganischer Peroxide mit entzündlichen Phlegmatisierungsmitteln,
- explosionsgefährlichen Organischen Peroxiden (z.B. Dibenzoylperoxid je nach Konzentration) oder Zubereitungen mit explosionsgefährlichen Organischen Peroxiden (Einstufung gemäß SprengG).

Bei den entzündlichen Peroxiden/Zubereitungen kann es (bei Zersetzung ohne Feuererscheinung) zu Explosionsgefahr durch das entstehende Dampf/Luft-Gemisch kommen.

Sie zersetzen sich bei Kontakt mit Verunreinigungen (z.B. Schmutz, Asche, Rost, Metallabrieb) und Reduktionsmitteln (z.B. Amine, Beschleuniger) in selbstentzündliche Gase.

Bei Erhitzen unter Einschluss oder bei Verdämmung besteht Explosionsgefahr.

Einige Organische Peroxide können bei Kontakt mit Ketonen, insbesondere Aceton und verschiedenen Ethern unter Umständen extrem gefährliche Peroxide (z.B. dimere bzw. trimere Acetonperoxide) bilden.

Greift Gummi, Polystyrol und Polyvinylchlorid an.

Werkstoffe, wie z.B. Normalstahl, Messing, Kupfer, Blei wirken zersetzend.

Gesundheitsgefährdung

Die im Folgenden aufgeführten Wirkungen sind in Abhängigkeit von dem jeweiligen Peroxid unterschiedlich stark ausgeprägt oder sind bei einzelnen Peroxiden auch nicht vorhanden.

Einatmen, Verschlucken oder Aufnahme über die Haut kann zu Gesundheitsschäden führen.

Reizen Augen und Atemwege je nach Peroxid unterschiedlich stark.

Vorübergehende Beschwerden wie Kopfschmerzen, Husten, Übelkeit können auftreten.

Kann Gesundheitsstörungen wie Blutbildveränderungen Methämoglobinbildung, Nierenschaden, Lungenschaden, Krämpfe verursachen.

Sensibilisierte Personen können schon auf sehr geringe Konzentrationen an bestimmten Peroxiden, z.B. Dibenzoylperoxid reagieren und sollten deshalb keinen weiteren Kontakt mit diesen Stoffen haben.

Technische und Organisatorische Schutzmaßnahmen

Bildung von Dämpfen, Nebeln und Stäuben vermeiden. Insbesondere an Ab-/Umfüll-, Wiege- und Mischarbeitsplätzen <u>funktionstüchtige Absaugung</u> sicherstellen (siehe Mindeststandards).

Einrichtungen zum Ab- und Umfüllen gegen gefährliche chemische, thermische oder mechanische Beanspruchung sichern.

Verschlüsse vorsichtig öffnen.

Beim Ab- und Umfüllen bzw. beim Mischen der Komponenten Verspritzen vermeiden.

Beim Ab- und Umfüllen bzw. beim Mischen der Komponenten Staubentwicklung vermeiden.

Reaktionsfähige Stoffe fern halten bzw. nur kontrolliert zugeben.

Für Organische Peroxide und Beschleuniger getrennte Messgefäße verwenden.

Nicht in verdämmend wirkende Gefäße umfüllen. Nach Gebrauch Gebinde unverzüglich verschließen.

Peroxid-Reste auf keinen Fall wieder in Originalgebinde bzw. Vorratsgefäße zurückgeben. Zersetzungsgefahr!

Ist für ein Organisches Peroxid eine Kontrolltemperatur angegeben, müssen die Gebinde unverzüglich an den vorgesehenen Aufbewahrungsort zurückgebracht werden. Bei nicht temperaturkontrollierten Produkten hat dies bis spätestens nach Arbeitsschluss zu erfolgen.

Ein gefährlicher Einschluss Organischer Peroxide z.B. in Leitungen zwischen Absperrorganen muss vermieden werden. Leitungen von Wärmeeinflüssen fernhalten.

Bei der Dosierung flüssiger Organischer Peroxide sollten Leitungssysteme so kurz wie möglich sein, um Mengen und Verweilzeiten zu begrenzen.

Anschließend alle Peroxid-Reste durch Spülen mit Lösemittel (Achtung - insbesondere kein Aceton!) entfernen.

Vollständige und gefahrlose Entleerung von Anlagen und Anlagenteilen sicherstellen, z.B. durch Verlegung der Rohrleitungen mit Gefälle.

Rückstände in toten Räumen müssen durch separate Ablassvorrichtungen oder durch Spülen entfernt werden.

Bei hoher Gefährdung durch Hautkontakt möglichst in geschlossenen Anlagen arbeiten. Ist dies technisch nicht möglich, Exposition nach Stand der Technik minimieren.

Z.B. nur solche Arbeitsgeräte verwenden, mit denen Hautkontakt vermieden oder verringert wird.

Bei mittlerer Gefährdung durch Hautkontakt diese beseitigen oder verringern, z.B. durch Arbeit in geschlossenen Anlagen, durch geeignete Arbeitsgeräte.

Brand- und Explosionsschutz

Die empfohlene Lagertemperatur einhalten.

Versprühen vermeiden, sonst besteht Brand- und Explosionsgefahr.

Von <u>Zündquelle</u>n fern halten, nicht rauchen, offene Flammen vermeiden, nicht auf heiße Flächen spritzen,

kriechende Dämpfe können auch in größerer Entfernung entzündet werden.

Arbeitsbereich abgrenzen! Verbotszeichen P003 "Keine offene Flamme; Feuer, offene Zündquelle und Rauchen verboten" anbringen!

Schlagfunken und Reibfunken vermeiden.

Nur <u>explosionsgeschützte Geräte entsprechend</u> der <u>Zone</u>neinteilung verwenden.

Erden aller Teile, die sich gefährlich aufladen können. Prüffristen für Erdungseinrichtungen nach den gesetzlichen bzw. betrieblichen Erfordernissen, z.B. unter Berücksichtigung der Korrosion, festlegen.

Arbeiten mit Zündgefahr (z.B. Feuerarbeiten, Heißarbeiten, Schweißen) nur mit schriftlicher Erlaubnis ausführen.

Hygienemaßnahmen

Berührung mit Augen, Haut und Kleidung vermeiden! Einatmen von Dämpfen, Aerosolen oder Stäuben vermeiden!

Vor Pausen und nach Arbeitsende Hände und andere verschmutzte Körperstellen gründlich reinigen.

Hautpflegemittel nach der Hautreinigung am Arbeitsende verwenden (rückfettende Creme).

Stoff-/Produktreste sofort von der Haut entfernen und die Haut möglichst schonend reinigen, anschließend sorgfältig abtrocknen.

Lösungen auf der Haut abwaschen, nicht eintrocknen lassen.

Bei der Arbeit keinen Arm- oder Handschmuck tragen. Straßen- und Arbeitskleidung getrennt aufbewahren!

Bei mittlerer oder hoher Gefährdung durch Hautkontakt zusätzlich:

Verschmutzte und durchtränkte Arbeitskleidung sofort wechseln, Reinigung durch den Betrieb.

Separate Putzlappen und Reinigungstücher für die Haut und Maschinen oder Geräte verwenden.

Persönliche Schutzmaßnahmen

Augenschutz: Bei Überwachungstätigkeit: Gestellbrille mit Seitenschutz.

Bei Spritzgefahr: Korbbrille.

Handschutz: Handschuhe aus:

Fluorkautschuk (FKM; 0,7 mm), Butylkautschuk (Butyl; 0,5 mm).

Beim Tragen von Schutzhandschuhen sind Baumwollunterziehhandschuhe empfehlenswert!

Als Spritzschutz können Handschuhe aus PVC ärztliche (Mindestdicke 0,5 mm), nur bis zu einer Stunde ver- leistet ist. wendet werden. Für Perox

Die Schutzwirkung der Handschuhe gegenüber dem Stoff/Gemisch ist unter Berücksichtigung der Einsatzbedingungen beim Chemikalien-/Handschuhhersteller zu erfragen oder zu prüfen (s. <u>Checkliste-Schutzhandschuhe</u>).

Längerfristiges Tragen von Chemikalienschutzhandschuhen kann selbst eine **Hautgefährdung**

(<u>Feuchtarbeit</u>) darstellen. Vermeidung durch Einhaltung von Tragezeiten und/oder Tätigkeitswechsel.

Beim längerfristigen Tragen von Chemikalienschutzhandschuhen sind gegen Schweißbildung spezielle **Hautschutzmittel** vor der Arbeit zu empfehlen (s. z.B. Hautschutzmittel).

Diese können allerdings die Schutzleistung der Handschuhe beeinträchtigen. Der <u>Hautschutzplan</u> muss das Tragen von Schutzhandschuhen berücksichtigen.

Atemschutz: Atemschutz bei Grenzwertüberschreitung bzw. bei Reparaturarbeiten oder unkontrollierten Betriebszuständen, z.B. an

Vollmaske/Halbmaske/filtrierende Halbmaske:

ABEK-Filter

Körperschutz: Zur Auswahl von Chemikalienschutzkleidung finden Sie Informationen in einem <u>Flyer des</u> Fachbereichs PSA der DGUV.

Arbeitsmedizinische Vorsorge

Da für Peroxide zurzeit kein direkt passendes arbeitsmedizinisches Vorsorgeprogramm verfügbar ist, wird empfohlen, bei einer Untersuchung im Rahmen der arbeitsmedizinischen Vorsorge die folgenden DGUV Empfehlungen in Anlehnung heranzuziehen:

Tätigkeiten mit Stoffen, die obstruktive Atemwegserkrankungen auslösen können Gefährdung der Haut

Falls aufgrund der <u>Gefährdungsbeurteilung</u> das Tragen von Atemschutz notwendig ist, ist arbeitsmedizinische Vorsorge ggf. nach der DGUV Empfehlung Atemschutzgeräte durchzuführen.

Bei Tätigkeiten im Wechsel mit dem Tragen flüssigkeitsdichter Schutzhandschuhe kann <u>Feuchtarbeit</u> vorliegen. Bei <u>Feuchtarbeit</u> von mehr als 2 Stunden pro Tag ist arbeitsmedizinische Vorsorge anzubieten (<u>Angebotsvorsorge</u>).

Bei <u>Feuchtarbeit</u> von regelmäßig 4 Stunden oder mehr pro Tag ist arbeitsmedizinische Vorsorge regelmäßig zu veranlassen (<u>Pflichtvorsorge</u>, z. B. unter Heranziehung der DGUV Empfehlung Gefährdung der Haut).

Beschäftigungsbeschränkungen

Jugendliche ab 15 Jahren dürfen hiermit nur beschäftigt werden:

wenn dieses zum Erreichen des Ausbildungszieles erforderlich, der Arbeitsplatzgrenzwert unterschritten und die Aufsicht durch einen Fachkundigen sowie betriebsärztliche oder sicherheitstechnische Betreuung gewährleicht ist

Für Peroxide mit den R-Sätzen R 20, R 21 oder R22 gilt: Für Peroxide mit dem R-Satz R 43 gilt:

Werdende oder stillende Mütter dürfen hiermit nur beschäftigt werden, wenn keine wesentliche Hautexposition besteht.

Schadensfall

Nach Verschütten mit saugfähigem Material (z.B. Vermiculit, Perlit oder auch sauberer Sand) aufnehmen und wie unter Entsorgung beschrieben verfahren.

Bei Pulverprodukten: mit Wasser aufschlämmen oder befeuchten bevor Aufnahme mit saugfähigem Material.

Organische Peroxide auf keinen Fall mit organischen Bindemitteln (z.B. Putzlappen, Zellstoff, Sägespäne) zusammenbringen.

Produkt ist brennbar, geeignete Löschmittel: für kleine Brände Schaum, Löschpulver.

Nach dem Erlöschen der Flammen Brandherd unter die Zersetzungs- bzw. Entzündungstemperatur der noch vorhandenen Peroxide mit Wasser abkühlen.

Zum Löschen größerer Peroxidbrände Wasser als Löschmittel verwenden.

Bei Brand in der Umgebung Behälter mit Sprühwasser kühlen

Berst- und Explosionsgefahr durch Druckanstieg in Behältern bei Erwärmung.

Bei Brand können gefährliche Gase/Dämpfe entstehen. Brandbekämpfung nur mit umgebungsluftunabhängigem Atemschutzgerät und aus sicherer Entfernung (Gefahr der Verpuffung).

Erste Hilfe

Nach Augenkontakt: Augen unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig (mind. 10 Minuten) bei geöffneten <u>Augenlidern mit Wasser spülen</u>.

Steriler Schutzverband.

Augenärztliche Behandlung.

Nach Hautkontakt: Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen; auf Selbstschutz achten.

Haut mit viel Wasser spülen.

Nach Einatmen: Verletzten unter Selbstschutz aus dem Gefahrenbereich bringen.

Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen.

Unmittelbar nach dem Unfall, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, ein inhalatives Steroid (<u>Dosieraerosol</u>) einatmen lassen.

Dosierung, Art der Anwendung und weitere Behandlung nach betriebsärztlicher Anordnung.

Bei Atemstillstand künstliche Beatmung nach Möglichkeit mit Beatmungsgerät, auf jeden Fall Stoffkontakt bzw. Einatmen des Stoffes/Produktes vermeiden (Selbstschutz).

Nach Verschlucken: Sofortiges kräftiges Ausspülen des Mundes.

Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt).

Hinweise für den Arzt: Lungenödem nach symptomfreiem Intervall möglich.

Überwachung für 24 h!

Entsorgung

Peroxid-Reste auf keinen Fall wieder in Originalgebinde bzw. Vorratsgefäße zurückgeben. Zersetzungsgefahr!

Peroxid-Reste zunächst auf einen Peroxidgehalt unter 10% mit organischen Lösemitteln, die mit Peroxiden mischbar und verträglich sind, verdünnen. Achtung - keine Ether und kein Aceton verwenden!

Zuvor verdünnte Abfälle in besonderen, gekennzeichneten, beständigen, nicht verdämmend wirkenden, verschließbaren Gefäßen (z.B. Metallbehälter mit Pendelklappe) sammeln und unverzüglich geordnet entsorgen.

Empfohlene Lagertemperaturen auch auf dem Entsorgungsweg einhalten.

Keine anderen Stoffe einbringen! Niemals beschleunigerhaltige Abfälle zugeben!

Peroxid-Abfälle sind gefährliche Abfälle (<u>Sonderabfälle</u>): Abfallschlüssel nach AVV: 160903.

<u>Verpackungen</u> mit Restinhalten des Stoffes/Produktes sind gefährliche Abfälle (<u>Sonderabfälle</u>), Abfallschlüssel 150110.

Aufsaug- und Filtermaterialien, Wischtücher und Schutzkleidung mit gefährlichen Verunreinigungen sind gefährliche Abfälle (Sonderabfälle), Abfallschlüssel 150202.

Für gefährliche Abfälle ist ein <u>Nachweisverfahren</u> (Entsorgungsnachweis und Begleitscheine) durchzuführen. Die <u>Sammelentsorgung</u> ist davon zum Teil ausgenommen.

Vollständig restentleerte bzw. gereinigte Metallgebinde oder Kunststoffbehältnisse können zur Verwertung abgegeben werden.

Lagerung

Behälter dicht geschlossen an einem kühlen, gut gelüfteten Ort lagern.

Behälter nicht dem direkten Sonnenlicht aussetzen!

Die vom Hersteller empfohlene Lagerzeit beachten. Behälter bei Erhalt datieren.

Die vom Hersteller empfohlenen minimalen bzw. maximalen Lagertemperaturen dürfen nicht unter- bzw. überschritten werden.

Achtung! Einige Organische Peroxide können gefrieren und unter Umständen kann gefährliche Phasentrennung eintreten.

Liegt die maximal zulässige Lagertemperatur von Peroxiden unter der Raumtemperatur, so sind diese Peroxide unter Kühlung zu lagern.

Bei der baulichen Ausführung und bei der Ausrüstung von Lageräumen sowie hinsichtlich der zulässigen Höchstmengen in Abhängigkeit von der <u>Gefahrgruppe</u> sind die folgenden Vorschriften und Verordnungen zu berücksichtigen: <u>DGUV Vorschrift 13</u> "Organische Peroxide" (früher BGV B4), zweite Verordnung zum Sprengstoffgesetz und Sprengstofflager-Richtlinie 300, AwSV.

Lagerräume für Organischer Peroxide der <u>Gefahrgruppe</u> OP I bis OP III müssen mit Druckentlastungsflächen (gemäß <u>DGUV Vorschrift 13</u> § 7 - früher BGV B4) versehen sein.

Die Lagerung von flüssigen Organischen Peroxiden erfordert einen Auffangraum.

Gebäude, in denen mit organischen Peroxiden der Gefahrgruppe OP I bis OP III umgegangen wird, müssen

Sicherheitsabstände zu anderen Gebäuden oder Anlagen (gemäß DGUV Vorschrift 13 § 5 - früher BGV B4) aufweisen.

Nur im Originalgebinde oder in vom Hersteller empfohlenen Gebinden lagern.

Zusammenlagerungsbeschränkungen (nach Lagerklassen der TRGS 510; die Zahlen in Klammern geben die jeweiligen Lagerklassen an):

Dieser Stoff/dieses Produkt gehört zur Lagerklasse 5.2. Die Zusammenlagerung mit anderen Stoffen oder Erzeug- Bei weitergehenden Fragen berät Sie Ihre zuständige nissen ist untersagt.

Das gilt nicht für die Zusammenlagerung mit nichtbrennbaren Stoffen (12 und 13).

Unter bestimmten Umständen ist die Zusammenlagerung mit brennbaren Stoffen (10 und 11) sowie mit sonstigen explosiven Stoffen (4.1A) und entzündbaren festen Stoffen (4.1B) erlaubt.

Generell ist eine Zusammenlagerung verboten, wenn dies zu einer wesentlichen Gefährdungserhöhung führen würde, auch wenn die Stoffe in derselben Lagerklasse sind.

Dies ist gegeben, wenn sie z.B. unterschiedliche Löschmittel benötigen, unterschiedliche Temperaturbedingungen erfordern, sie miteinander unter Bildung entzündbarer oder giftiger Gase oder unter Entstehung eines Brandes reagieren.

Aufsichtsperson (AP, früher TAB) Ihrer Berufsgenossenschaft.

Darüber hinaus finden Sie Informationen im Merkblatt der BG RCI "Organische Peroxide" M001.

Abhängigkeit von der WGK sind spezifische Anforderungen des Wasserrechts an HBV- und LAU-Anlagen zu berücksichtigen.

> Copyright by BG RCI & BGHM, 01.02.2024