

Quelle: <https://www.arbeitssicherheit.de//document/c3431af3-b2aa-3e2f-9b84-650b1d25f3f5>

Bibliografie

Titel	Technische Regeln für Gefahrstoffe Krebs erzeugende N-Nitrosamine der Kat 1A und 1B (TRGS 552)
Amtliche Abkürzung	TRGS 552
Normtyp	Technische Regel
Normgeber	Bund
Gliederungs-Nr.	Keine FN

Anhang 4 TRGS 552 - Substitution und Schutzmaßnahmen bei der Herstellung von Gummi

1.

Einleitung

Die hier vorliegenden Informationen zu Gefahrstoffen und Ersatzstoffen stellen den augenblicklichen Stand der Technik dar und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da sie einem steten Wandel unterworfen sind. Es muss für jeden einzelnen Anwendungsfall die Eignung überprüft werden. Besonders erschwert ist eine Substitution bei der Herstellung von Erzeugnissen, die als zertifizierte Teile z. B. in sicherheitsrelevanten Baugruppen eingesetzt werden.

Es ist davon auszugehen, dass im Bereich der Grundstoffindustrie weiter neue chemische Stoffsysteme erarbeitet werden, die nicht mehr zur N-Nitrosaminbildung führen können, ausschließlich nicht krebserzeugende N-Nitrosamine bilden oder die N-Nitrosaminbildung verringern. Ebenso wird in der Gummiindustrie stark daran gearbeitet, durch alle verfügbaren Maßnahmen die N-Nitrosaminkonzentration laufend weiter zu senken.

2.

Substitution und Anforderungen an den Werkstoff Gummi

Der Werkstoff Gummi wird nach DIN 7724 als elastomerer Werkstoff eingestuft. Wesentliche Merkmale sind eine sehr hohe Dehnfähigkeit, verbunden mit sehr geringer bleibender Dehnung (Entropieelastizität), sowie die Lage des Versprödungsbereiches in der Kälte (Kälterichtwertes) unter 0 °C. Dieses Verhalten beruht auf den relativ geringen Kräfte Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen (daher die Beweglichkeit der Moleküle) und dem Vorliegen eines hauptvalenzmäßig aufgebauten weitmaschigen Netzwerks (dadurch die Stabilität des Werkstoffs).

Die Netzstellen entstehen durch eine chemische Reaktion während des Herstellungsprozesses unter Anwendung von Temperatur und Druck (Vulkanisation).

Im Gesamtsystem der Werkstoffe kommt dem elastomeren Werkstoff eine besondere Stellung zu insofern, als die harten Werkstoffe mit hohem Elastizitätsmodul wie z. B. Metalle oder verstärkte Thermoplaste als stabile Gerüstwerkstoffe eingesetzt werden. Dem Gummi als elastischem, weichem Werkstoff kommt ergänzend die Rolle zu, in Form von Dichtungen, Schläuchen, Keilriemen, Reifen usw. als flexibler Werkstoff eine Ausgleichsfunktion zu erfüllen. Aufgrund dieser besonderen Eigenschaften ist Gummi ein Werkstoff, der sich als unersetzlich im Gesamtkonzept verschiedener Konstruktionen erweist. Der in der Praxis eingesetzte Werkstoff baut sich aus einer Reihe von Bestandteilen auf: neben dem Polymer (das die Grundlage darstellt), den aktiven Füllstoffen, Weichmachern, Alterungsschutzmitteln und Pigmenten spielt das Vernetzungssystem die entscheidende Rolle, eine Kombination von Stoffen, die oben genannte Vernetzungsreaktion bewirken.

Nach der bisherigen Verfahrensweise sind in diesem System s.g. "Beschleuniger" als Stoffe enthalten, die in vielen Fällen in ihrer Struktur sekundäre Amine vorgebildet enthalten. Diese werden dann im Laufe der Reaktion freigesetzt und können in weiteren Reaktionsschritten mit nitrosierenden Agenzien N-Nitrosamine bilden. Über den Bildungsmechanismus von N-Nitrosaminen im Werkstoff und in der Luft liegen bisher trotz zahlreicher Untersuchungen nur begrenzte Erkenntnisse vor, so dass eine Vorhersage für das Auftreten von N-Nitrosaminen nur bedingt möglich ist.

Eine einfache Substitution, bei dem einzelne nitrosaminbildende Stoffe einfach ersetzt werden, ist oft nicht erfolgreich, da dann die einsatzspezifischen Zieleigenschaften oder die geforderte Alterungsbeständigkeit nicht erreicht werden. In der Regel muss daher das bestehende Stoffsystem mehr oder weniger umgestaltet werden, wobei mehrere Stoffe ausgetauscht werden. Ziel dieser Entwicklung ist es, Komponenten ohne sekundäre Amine oder mit sekundären Aminen, deren N-Nitrosamine nicht krebserzeugend sind, einzusetzen.

Prinzipiell sind hier vier verschiedene Situationen denkbar:

1. Ersatz einer Substanz in einer Rezeptur durch eine andere im Verhältnis 1:1 unter Beibehaltung der Produkteigenschaften
2. Ersatz von Substanzen unter Veränderung der Rezeptur unter Beibehaltung der Produkteigenschaften
3. Ersatz von Substanzen unter Veränderung der Rezeptur, ohne dass die ursprünglichen Produkteigenschaften erreicht, aber die Mindestanforderungen erfüllt werden
4. Nach dem Stand der Technik können weder durch Ersatzstoffe noch durch Rezepturänderungen die Mindestanforderungen an die Produkteigenschaften erreicht werden.

3. Ersatzstoffe und Inhibitoren

Die unter dem Gesichtspunkt der möglichen Bildung von nitrosierbaren Stoffen relevanten Stoffgruppen und Einzelstoffe sind in Tabelle 1 zusammengestellt, Ersatzstoffe in Tabelle 2. Je nach den jeweils notwendigen Produkteigenschaften kann ein Ersatz mehr oder weniger erfolgreich sein. Deshalb ist in einigen Fällen eine Mehrfachklassifizierung notwendig.

3.1 Ersatzstoffe

Sulfenamide (Gruppe 1)

Hier sollten in erster Linie 2-Morpholin-benzothiazol-sulfenamid (MBS) und N,N-Diisopropyl-2-benzothiazol-sulfenamid (DIBS) durch andere Sulfenamide (vgl. Tabelle 2, Gruppe E1) in Kombination mit Verzögerern oder sonstigen Zweitbeschleunigern ersetzt werden.

Allerdings hat sich MBS noch nicht in allen Fällen austauschen lassen, insbesondere bei Anwendungen, die Hitzebeständigkeit und dynamische Beständigkeit erfordern (z. B. bestimmte Motorlagerungselemente). Bei einzelnen Anwendungen lassen sich jedoch diese Anforderungen durch die Verwendung einer Kombination von N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid (CBS) bzw. N-t-Butyl-2-benzothiazol-sulfenamid (TBBS) mit 1,6-Bis(N,N-dibenzyl-thiocarbonyl-dithio)hexan (BDBzTH) erreichen.

Im Falle von 2-Morpholin-dithiobenzothiazol (MBSS) liegen aufgrund spezialisierter Verwendung zu wenige Kenntnisse vor, um eine Einstufung vorzunehmen.

Die Stoffe N-Oxydiethylen-thiocarbonyl-N-oxydiethylen-sulfenamid (OTOS) und N-Oxydiethylen-thiocarbonyl-N-t-butyl-sulfenamid (OTTBS) sind vergleichbar mit den Sulfenamiden, was die Beanspruchung und die Einsatzfälle anbetrifft. In Spezialfällen (Hitzeeinwirkung, dynamische Beanspruchung) ist hier ein Ersatz noch nicht möglich. Hier ist anzumerken, dass inzwischen OTOS selbst vom Hersteller als krebserzeugend eingestuft wurde.

Dithiocarbamate (Gruppe 2)/Thiurame (Gruppe 3)

Die Vertreter dieser umfangreichen Stoffgruppe enthalten vorgebildete sekundäre Amine in ihrer Struktur. Für normale Beanspruchungen bieten sich hier eine Reihe von Ersatzstoffen an, wie z. B. Zink-dibenzyl-dithiocarbamat (ZBEC), Zink-(4-methylpiperazino)-dithiocarbamat (ZMP), Diisononyl-dithiocarbamate (alle Gruppe E2), Dithiophosphate (E8), Guanidine (E6), Xanthogenate, Polyxanthogenat (beide E9) und Diamindiisocyanato-Zink (E10).

Hier ist speziell darauf hinzuweisen, dass die Dithiocarbamate immer nur als Bestandteile eines Vernetzungssystems auftreten, so dass deshalb eine Einzelbewertung nur eingeschränkt in Frage kommt.

Nickeldithiocarbamate werden noch als Ozonschutzmittel in dynamisch beanspruchten Spezialkautschuken eingesetzt. Ein Ersatz dieser krebserzeugenden Verbindungen durch andere, allgemein anwendbare Ozonschutzmittel ist nur begrenzt möglich. Als

Ozonschutzmittel können oktyliertes Diphenylamin (ODPA), N-Phenyl-N'-(1,3-dimethyl-butyl)-p-phenylendiamin (6PPD) oder auch chloresulfoniertes Polyethylen (CSM) eingesetzt werden.

Als Ersatz für gängige Thiurame wie Tetramethyl-thiuram-disulfid (TMTD) kommen das Tetrabenzyl-thiuram-disulfid (TBzTD), das Tetrakisobutyl-thiuram-disulfid (TiBTD) oder das Bis(4-methyl-piperazino)-thiuram-disulfid (MPT) in Frage (E3). Sie können aber wegen ihrer besonderen Molekülgröße nicht als einfacher Ersatz angesehen werden. Entscheidende Gesichtspunkte sind hier die Hitzebeständigkeit und der niedrige Druckverformungsrest des Werkstoffes, immer in Verbindung mit einer günstigen technologischen Verarbeitbarkeit der Rohmischung.

Schwefeldonor (Gruppe 4)

Als Ersatz für das N,N'-Dithiodimorpholin (DTDM) kommt z. B. Caprolactam-disulfid (CDS) in Frage (E4), (Hinweis: erzeugt Caprolactam in der Vulkanisation).

Dithiocarbamate (Gruppe E2)/Thiurame (Gruppe E3)

Fragen zur Kanzerogenität des N-Nitroso-4-methylpiperazins (NMPz) und des NNitroso-diisobutylamins (NDiBA) sind noch nicht abschließend geklärt. Arbeiten zur Kanzerogenität des N-Nitrosodiisononylamins (NDiNA) liegen noch nicht vor. Bei Verwendung dieser Produkte ist nach heutigem Wissensstand zu erwarten, dass für die Beschäftigten ein geringeres gesundheitliches Risiko besteht.

Thiazole (Gruppe E5)

Thiazole als eine der wichtigsten Beschleunigergruppen und die genannten Verbindungen können als Grundlage für Ersatzsysteme gelten.

Guanidine (Gruppe E6)

Diese Stoffklasse ist als Zweitbeschleunigerklasse sehr wichtig. Problematisch ist die mögliche Freisetzung von primären aromatischen Aminen.

Thioharnstoffe (Gruppe E7)

Prinzipiell sind die Thioharnstoffe kein Ersatz für die Gefahrstoffe der Tabelle 1. Sie können jedoch als Zusätze in Ersatzsystemen eine Wirkung haben. Das toxikologische Profil der Thioharnstoffe ist nicht ausreichend abgesichert. 2-Mercapto-imidazolin (ETU) selbst gilt als fruchtschädigende Substanz. Bei den übrigen ist Senfölbildung (d. h. Bildung von organischen Isothiocyanaten) möglich.

Thiophosphate (Gruppe E8)

Vertreter dieser Stoffklasse können einzelne Dithiocarbamate ersetzen. Mehrere Dithiocarbamate können nicht allein durch Thiophosphate ersetzt werden. Als Sekundärbeschleuniger in Verbindung mit Thiazolen oder Sulfenamiden können jedoch Thiophosphate manche Dithiocarbamate oder Thiurame ersetzen. Langkettige Dithiophosphate sollten bevorzugt werden, weil damit mögliche flüchtige Zersetzungsprodukte vermieden werden können.

Xanthogenate (Gruppe E9)

Beim Aufbau von Ersatzsystemen spielt das Polyxanthogenat (AS 100) eine Rolle, bedarf aber der Zusatz-Aktivierung.

Weitere Produkte (Gruppe E10)

Wie die Thiophosphate kann auch Diamindiisocyanato-zink als Ersatz für individuelle Dithiocarbamate benutzt werden.

3-Methyl-thiazolidin-2-thion ist ein spezieller Ersatz für Ethylenthioharnstoff (ETU) in Polychloropren.

1,6-Bis(N,N-dibenzyl-thiocarbamoyl-dithio)hexan (BDBzTH) ist ein bifunktionaler Vernetzer zur Vermeidung der Reversion. Seine Wirkung beruht auf dem Einbau thermodynamisch stabiler, flexibler Hybridnetzstellen. Zusätzlich kann BDBzTH auch als scorchsicherer Zweitbeschleuniger eingesetzt werden.

Hexamethylentetramin (HMT) wird üblicherweise als Formaldehyd-Spender für Haftsysteme eingesetzt, hat aber auch Wirkung als Zweitbeschleuniger. Die Vernetzung mit Phenolharzen erfolgt nach einem anderen Mechanismus. Der Mischungsaufbau ist diesem System anzupassen. Die Vulkanisation erfolgt üblicherweise bei höheren Temperaturen als die Schwefelvernetzung und führt zu Produkten mit guten thermischen, aber begrenzten dynamischen Eigenschaften.

Peroxide (Gruppe E11)

Da Peroxide einen völlig anderen Vernetzungsmechanismus haben, ist auch der Mischungsaufbau mit dem der Schwefelvernetzung nur bedingt vergleichbar. Deshalb ist bei ihrem Einsatz immer eine Neuentwicklung notwendig. Die Vulkanisation sollte unter Sauerstoffausschluss erfolgen. Die erreichbaren Vulkanisationseigenschaften sind in Bezug auf Festigkeit, Bruchdehnung, Einreißfestigkeit und dynamischen Eigenschaften denen der Schwefelvernetzung unterlegen, in Bezug auf thermische Beständigkeit jedoch überlegen.

3.2 Inhibitoren

3.2.1 NOx-Fänger

Die hauptsächlich bekannt gewordenen Verbindungen der sog. "NOx-Inhibitoren" sind Ascorbinsäure (Vitamin C), α -Tocopherol (Vitamin E), Harnstoff und Chromanole.

Versuche mit Ascorbinsäure sind wegen der Temperatur- und Oxidations-empfindlichkeit des Stoffes frühzeitig eingestellt worden. Stabilisierte Derivate der Ascorbinsäure, z. B. Ascorbylpalmitat, erweisen sich als wenig wirkungsvoll.

Die Wirkung von α -Tocopherol ist nach bisheriger Kenntnis auf Mischungen, die Ruß enthalten, begrenzt. Allerdings müssen Mischungstechnisch aufwändigere Maßnahmen beachtet werden. Oxidationsmittel oder z. B. größere Anteile ZnO in der Mischung behindern die Wirkung von α -Tocopherol.

Harnstoff könnte wie primäre Amine in Konkurrenz zu den sekundären Aminen bei der Nitrosierung treten. Es liegen noch nicht genügend Erfahrungen für eine Beurteilung vor. NOx-Fänger wirken nur im Gummi selbst; austretende sekundäre Amine können in der Gasphase mit nitrosierenden Agenzien schnell zu N-Nitrosaminen reagieren.

3.2.2 Amin-Fänger

Amin-Fänger ("Amin-Inhibitoren") haben den Vorteil, die bei der Vulkanisation freigesetzten Amine zu binden, damit die Bildung der entsprechenden N-Nitrosamine zu verhindern bzw. zu reduzieren und somit auch N-Nitrosamin-Emissionen aus dem Vulkanisat in starkem Maße zu vermindern. Ihr Einsatz hat sich im Bereich der Vulkanisationspressen in vielen Fällen als wirksam erwiesen und darüber hinaus, im Gegensatz zu den NOx-Fängern, auch in nachgeschalteten Produktions- und Lagerbereichen sowie beim Kunden.

Die Bindung der freigesetzten Amine wird durch den Einsatz blockierter Isocyanate unter Bildung der entsprechenden Harnstoffderivate erreicht. Eine Reihe kommerzieller Produkte steht hierfür zur Verfügung. Diese nicht toxischen Verbindungen sind beim Mischprozess weitestgehend stabil und spalten bei der Vulkanisation die für die Aminbindung notwendigen, sehr reaktiven Isocyanate ab. Nicht umgesetzte (toxische) Isocyanate werden beim Abkühlen der Vulkanisate wieder in die blockierte Form überführt, so dass keine Gefährdung der Beschäftigten besteht.

Insbesondere bei ruß gefüllten Mischungen kann mit dieser Vorgehensweise eine fast vollständige Reduzierung der Amin- bzw. N-Nitrosamin-Emissionen erreicht werden. Langjährig bewährte Vulkanisationssysteme können auch weiterhin beibehalten werden. Der Einsatz blockierter Isocyanate ist immer dann sinnvoll, wenn noch keine vom Kunden akzeptierte technische Lösung auf Basis nitrosaminfreier Vernetzersysteme existiert.

4. Mögliche Grenzen des Ersatzstoff-Einsatzes

Mit den beschriebenen und weiteren Ersatzstoffen und Ersatzverfahren zur Reduzierung der Bildung von krebserzeugenden N-Nitrosaminen ist eine für den Arbeitsschutz positive Entwicklung in Gang gekommen, die aber gleichzeitig auch mit bestimmten Problemen behaftet ist.

Es erweist sich als besonders schwierig, die Fälle zu charakterisieren, bei denen zurzeit ein vollständiger Ersatz noch nicht möglich ist. Es sind an charakteristischen Mischungen Gegenüberstellungen vorgenommen worden, die anhand des physikalischen Niveaus zeigen, dass durch Umstellung das gewünschte Niveau noch nicht erreicht werden konnte. Physikalische Daten geben das Verhalten nicht ausreichend wieder. Entscheidend sind die Ergebnisse auf dem Prüfstand und das Praxisverhalten.

Kundenanforderungen an den Artikel können oft nicht vollständig erfüllt werden oder die Funktion des Artikels ist beeinträchtigt. Dies betrifft im Wesentlichen Alterungsbeständigkeit, Druckverformungsrest und dynamische Tüchtigkeit sowie weitere Spezialanforderungen.

Weitere Hinderungsgründe für Rezepturumstellungen können Anforderungen bezüglich Lebensmittel- und Trinkwasseranwendungen sein. Mischungen sind hier bisher nur für sehr spezifische Fälle optimiert. Ersatzstoffe sind häufig noch gar nicht für Lebensmittelbedarfsgegenstände zugelassen.

Tabelle 1: Gefahrstoffe mit technischer Bedeutung, die krebserzeugende N-Nitrosamine der Kat. 1 und 2 bilden können

I	Stoffname	Internat.	CAS	EINECS	gebildete N-Nitros-	Ers	
II	III	IV					
1:1	neue Syst.	neue Syst.					
ohne	ohne	mit	Kein				
		Abkürzung	Nr.	Nr.	amine	Einbußen	E
1.	- Sulfenamide -						
1.1	N,N-Diisopropyl-2-benzothiazol-sulfenamid	DIBS	95-29-4	202-407-0	NDiPA		
1.2	2-Morpholin-benzothiazol-sulfenamid	MBS	102-77-2	203-052-4	NMOR		
1.3	2-Morpholin-dithiobenzothiazol	MBSS	95-32-9	202-410-7	NMOR		
1.4	N-Oxydiethylen-thiocarbamoyl-N-oxydiethylensulfenamid	OTOS	13752-51-7	237-335-9	NMOR		
1.5	N-Oxydiethylen-thiocarbamoyl-N-t-butylsulfenamid	OTTBS	68310-86-1	269-740-1	NMOR		
2.	- Dithiocarbamate -						
2.1	Kupfer-dimethyl-dithiocarbamat	CDMC	137-29-1	205-287-8	NDMA		
2.2	Nickel-dimethyl-dithiocarbamat	NDMC	15521-65-0	239-560-8	NDMA		
2.3	Nickel-di-n-butyl-dithiocarbamat	NDBC	13927-77-0	237-696-2	NDBA		
2.4	Tellur-diethyl-dithiocarbamat	TDEC	20941-65-5	244-121-9	NDEA		
2.5	Zink-pentamethylen-dithiocarbamat	Z5MC	13878-54-1	237-643-3	NPIP		
2.6	Zink-dibutyl-dithiocarbamat	ZDBC	136-23-2	205-232-8	NDBA	x	
2.7	Zink-diethyl-dithiocarbamat	ZDEC	14324-55-1	238-270-9	NDEA	x	
2.8	Zink-ethylphenyl-dithiocarbamat	ZEPC	14634-93-6	237-677-1	NEPhA		
2.9	Zink-dimethyl-dithiocarbamat	ZDMC	137-30-4	205-288-3	NDMA	x	

x = Mehrfachnennungen erfolgen, wenn Anforderungen verschiedener Anwendungsgebiete unterschiedlich beurteilt werden. *) = keine Kenntnisse vorhanden

NDBA = N-Nitrosodibutylamin NDEA = N-Nitrosodiethylamin NDMA = N-Nitrosodimethylamin NEPhA = N-Nitrosoethylphenylamin

NDiPA = N-Nitrosodiisopropylamin NMOR = N-Nitrosomorpholin NPIP = N-Nitrosopiperidin

Tabelle 1: Gefahrstoffe mit technischer Bedeutung, die krebserzeugende N-Nitrosamine der Kat. 1 und 2 bilden können

(Fortsetzung)

	Stoffname	Internat.	CAS	EINECS	gebildete N-Nitros-	Ersatz-Empfehlungen		
I	II	III	IV					
1:1	neue Syst.	neue Syst.						
ohne	ohne	mit	Kein					
		Abkürzung	Nr.	Nr.	amine	Einbußen	Einbußen	Einbußen
3.	- Thiurame -							
3.1	Dipentamethylthiuram-hexasulfid	DPTT (DPTH)	120-54-7	204-406-0	NPIP			x
3.2	Dimethyldiphenyl-thiuram-disulfid	MPhTD	53880-86-7	258-835-3	NMPhA		TBzTD x	
3.3	Tetraethyl-thiuram-disulfid	TETD	97-77-8	202-607-8	NDEA	x	TBzTD	
3.4	Tetramethyl-thiuram-disulfid	TMTD	137-26-8	205-286-2	NDMA		TBzTD x	
3.5	Tetramethyl-thiuram-monosulfid	TMTM	97-74-5	202-605-7	NDMA		TBzTD	
4.	- Schwefeldonor -							
4.1	N,N'-Dithiodimorpholin	DTDM	103-34-4	203-103-0	NMOR			x

x = Mehrfachnennungen erfolgen, wenn Anforderungen verschiedener Anwendungsgebiete unterschiedlich beurteilt werden.

NDEA = N-Nitrosodiethylamin

NDMA = N-Nitrosodimethylamin

NMOR = N-Nitrosomorpholin

NMPhA = N-Nitrosomethylphenylamin

NPIP = N-Nitrosopiperidin

Tabelle 2: Ersatzstoffe für die in Tabelle 1 genannten Gefahrstoffe

	Stoffname	Internat. Abkürzung	CAS Nr.	EINECS Nr.	mögliche N-Nitrosamine	Bemerkungen zum Produkt
E1.	- Sulfenamide -					
E1.1	N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid	CBS	95-33-0	202-411-2	-	-
E1.2	N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid	DCBS	4979-32-2	225-625-8	NDCHA	N-Nitrosamin nicht krebserzeugend*

	Stoffname	Internat. Abkürzung	CAS Nr.	EINECS Nr.	mögliche N-Nitrosamine	Bemerkungen zum Produkt
E1.3	N-t-Butyl-2-benzothiazol-sulfenamid	TBBS	95-31-8	202-409-2	-	
E1.4	N-t-Butyl-bis(2-benzothiazol-sulfenamid)	TBSI	3741-80-8		-	
E2.	- Dithiocarbamate -					
E2.1	Zink-dibenzyl-dithiocarbamat	ZBEC	14726-36-4	238-778-0	NDBzA	N-Nitrosamin nicht krebserzeugend*
E2.2	Zink-(4-methylpiperazino)-dithiocarbamat	ZMP	55518-81-5		NMPz	Kanzerogenitätsbewer steht aus
E2.3	Zink-diisononyl-dithiocarbamat		84604-96-6	283-381-8	NDiNA	Arbestab Z; Kanzerogenitätsbewer steht aus
E3.	- Thiurame -					
E3.1	Bis(4-methylpiperazino)-thiuram-disulfid	MPT	20231-01-0		NMPz	Kanzerogenitätsbewer steht aus
E3.2	Tetrabenzyl-thiuram-disulfid	TBzTD	10591-85-2	404-310-0	NDBzA	N-Nitrosamin nicht krebserzeugend*
E3.3	Tetraisobutyl-thiuram-disulfid	TiBTD	3064-73-1	221-312-5	NDiBA	Kanzerogenitätsbewer steht aus
E4.	- Schwefeldonor -					
E4.1	Caprolactam-disulfid	CDS	23847-08-7	245-910-0	-	

* siehe TRGS 552 Nummer 1 Abs. 2

NDBzA = N-Nitrosodibenzylamin

NMPz = N-Nitroso-4-methylpiperazin

NDCHA = N-Nitrosodicyclohexylamin

NDiNA = N-Nitrosodiisononylamin

NDiBA = N-Nitrosodiisobutylamin

Die in der Spalte "Bemerkungen zum Produkt" erwähnten Kanzerogenitätsbewertungen beziehen sich auf das jeweils gebildete N-Nitrosamin

Tabelle 2: Ersatzstoffe für die in Tabelle 1 genannten Gefahrstoffe (Fortsetzung)

	Stoffname	Internat. Abkürzung	CAS Nr.	EINECS Nr.	mögliche N-Nitrosamine	Bemerkungen zum Produkt
E5.	- Thiazole -					

	Stoffname	Internat. Abkürzung	CAS Nr.	EINECS Nr.	mögliche N-Nitrosamine	Bemerkungen zum Produkt
E5.1	2-Mercapto-benzothiazol	MBT	149-30-4	205-736-8	-	
E5.2	Dibenzothiazol-disulfid	MBTS	120-78-5	204-424-9	-	
E5.3	Zink-2-mercapto-benzothiazol	ZMBT	155-04-4	205-840-3	-	
E5.4	2(2',4'-Dinitrophenylthio)benzothiazol		4230-91-5	224-183-3	-	setzt NOx-Verbindungen frei, die Amine nitrosieren können
E6.	- Guanidine -					
E6.1	N,N'-Diphenylguanidin	DPG	102-06-7	203-002-1	-	kann Anilin freisetzen
E7.	- Thioharnstoffe -					
E7.1	Di-n-butyl-thioharnstoff	DBTU	109-46-6	203-674-6	-	evtl. Senfölbildung bei der Vulkanisation möglich
E7.2	Diethyl-thioharnstoff	DETU	105-55-5	203-307-5	-	evtl. Senfölbildung bei der Vulkanisation möglich
E7.3	Diphenyl-thioharnstoff	DPTU	102-08-09	203-004-2	-	evtl. Senfölbildung bei der Vulkanisation möglich
E8.	- Thiophosphate -					
E8.1	Zink-O,O-di-n-butyl-dithiophosphat	ZBPD	6990-43-8	230-257-6	-	kurzkettiges Dithiophosphat
E8.2	Zink-O-butyl-O-hexyl-dithiophosphat		68413-49-0	270-221-7	-	langkettiges Dithiophosphat, bevorzugt
E8.3	Zink-O,O-diisooctyl-dithiophosphat	ZOPD				langkettiges Dithiophosphat, bevorzugt
E8.4	Dodecylammonium-diisooctyl-dithiophosphat	AOPD				langkettiges Dithiophosphat, bevorzugt
E9.	- Xanthogenate -					
E9.1	Zink-O,O'-diisopropyl-bisxanthogenat		1000-90-4	213-680-0	-	Robac ZIX

	Stoffname	Internat. Abkürzung	CAS Nr.	EINECS Nr.	mögliche N-Nitrosamine	Bemerkungen zum Produkt
E9.2	Polyxanthogenat		69303-50-0		-	Robac AS 100

Tabelle 2: Ersatzstoffe für die in Tabelle 1 genannten Gefahrstoffe (Fortsetzung)

	Stoffname	Internat. Abkürzung	CAS Nr.	EINECS Nr.	mögliche N-Nitrosamine	Bemerkungen zum Produkt
E10.	- Weitere Produkte -					
E10.1	Diammindiisocyanato-zink		122012-52-6	401-610-3	-	Geniplex A; k Dithiocarbam
E10.2	3-Methyl-thiazolidin-thion-2		1908-87-8	217-614-1	-	Vulkacit CRV Ersatz für ETI
E10.3	Hexamethylentetramin	HMT	100-97-0	202-905-8	-	bildet Formalk
E10.4	Octylphenolresol		26678-93-3		-	angepasster Mischungsauf erforderlich
E10.5	Hexamethylen-1,6-bis(thiosulfat)-dinatrium, Dihydrat	HTS	5719-73-3	401-320-7	-	Hybrid-Verne Schwefelvern
E10.6	1,3-Bis(citraconimidomethyl)-benzol	BCI-MX	11946-56-5		-	Reversions-S der kompensi vernetzt, für c Gesamtverne eingelant we
E10.7	1,6-Bis(N,N-dibenzyl-thiocarbamoyl-dithio)-hexan	BDBzTH	151900-44-6			reversionssta Vernetzer, Wi die Bildung th flexibler Carbasulfann
E11.	- Peroxide -					
E11.1	Dicumylperoxid	DCP	80-43-3	201-279-3		Anwendung b durch spezifis erreichbare G Eigenschaft spezielle Verarbeitungs
E11.2	t-Butylcumylperoxid	TBCP	3457-61-2	222-389-8	-	
E11.3	Di-t-butylperoxid	DTBP	110-05-4	203-733-6	-	
E11.4	Bis(t-butylperoxyisopropyl)-benzol		25155-25-3	246-678-3	-	

	Stoffname	Internat. Abkürzung	CAS Nr.	EINECS Nr.	mögliche N-Nitrosamine	Bemerkunge Produkt
E11.5	2,5-(t-Butylperoxy)-2,5-dimethylhexan		78-63-7	201-128-1	-	
E11.6	1,1-Di(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan		6731-36-8	229-782-3	-	
E11.7	Dibenzoylperoxid	DBP	94-36-0	202-327-6	-	
E11.8	Bis(2,4-dichlorobenzoyl)peroxid		133-14-2	205-094-9	-	
E11.9	4,4-Bis-(t-butylperoxy)-butylvalerat		995-33-5	213-626-6	-	
E11.10	2,5-(t-Butylperoxy)-2,5-dimethylhexin-3		1068-27-5	213-944-5	-	
E11.11	t-Butylperoxybenzoat	TBPB	614-45-9		-	