

Anforderungen an die Konservierung von Klebstoffen, Dichtmitteln, Spachtelmassen

Arno Prumbach – EUKALIN Spezial-Klebstoff Fabrik GmbH

Dr. Frank Gahlmann – Stauf Klebstoffwerk GmbH

Christoph Funke – Jowat SE

Dr. Christian Kastner – Henkel AG & Co. KGaA



Anforderungen an die Konservierung von Klebstoffen, Dichtmitteln, Spachtelmassen

	Produkte Bindemittelbasis	Vinyl Acetate Ethylene- Dispersionen	Polyvinylacetat- Dispersionen	Polyacrylsäure- ester-Dispersionen	Polyvinylalkohol- Lösungen	Stärkepasten	Kasein	Dextrin	Gallerten	Naturlatex
Verpackung	Faltschachteln	+		+						
	Wellpappkisten	+	+							
	Tüten & Beutel	+	+	+		+				
	Säcke	+	+	+						
	Papiertrinkhalme	+								
	Etikettierung			+	+		+	+		
	Flexible Verpackung	+		+						+
Druckprodukte	Briefumschläge	+	+	+	+			+		+
	Mailings	+	+							
	Werbebeilagen	+	+							
	Bücher		+						+	
	Etiketten			+						



Anforderungen an die Konservierung von Klebstoffen, Dichtmitteln, Spachtelmassen

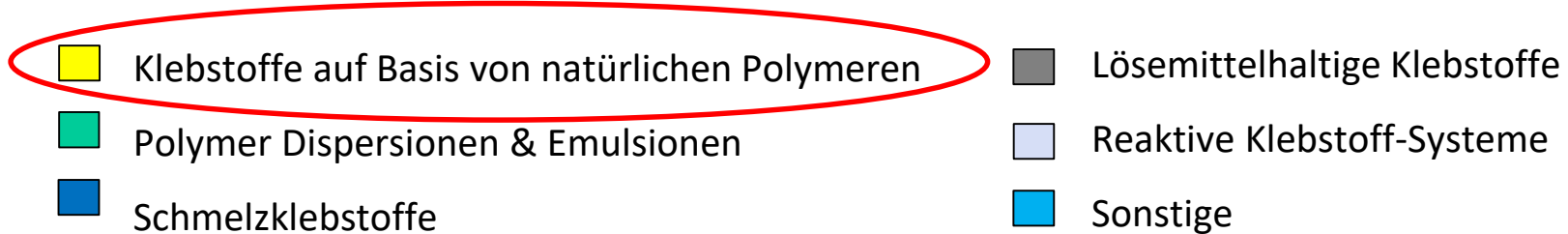
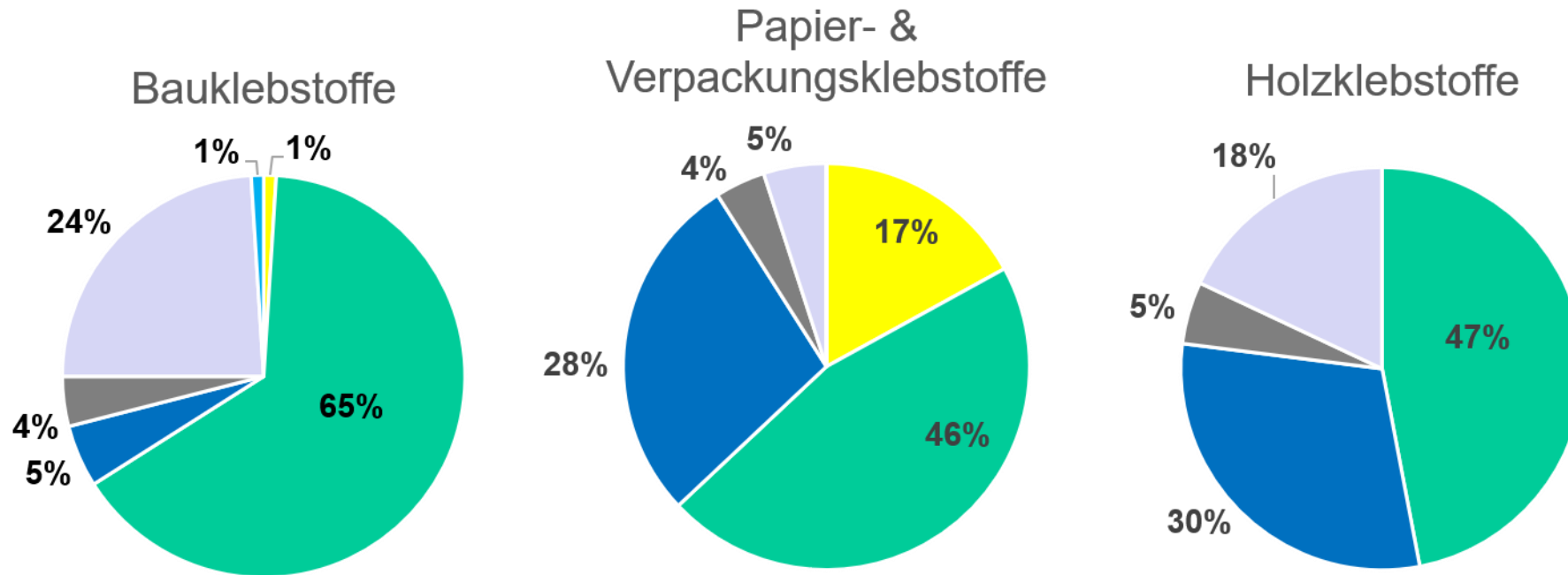
	Produkte	Bindemittelbasis			
		Vinyl Acetate Ethylene-Dispersionen	Polyvinylacetat-Dispersionen D2/D3/D4	Polyurethan-Dispersionen	Wässrige Kondensations-harze
Allgemeine	Lamellierung von Fensterkanteln		+		+
Massivholzklebungen	Herstellung von Massivholzplatten/ Leimholzplatten		+		+
	Keilzinkungen von Massivholz		+		+
	Klebung von Fensterecken		+		
	Herstellung von Sperrholzplatten		+		+
Allgemeine	Flachkaschierung von Holzwerkstoffplatten	+	+	(+)	+
Holzwerkstoffklebungen	Dübelklebungen		+		
	Ummantelung von Holzwerkstoffprofilen (z.B. Schubkastenzargen, 3D Elemente)		+	+	



Dispersionsbasierte Bauprodukte: Bindemittel-Basis

Produktgruppe / Bindemittelbasis	Polyacrylsäureester-Dispersionen	Poly(Acrylsäureester-co-Styrol)-Dispersionen	Poly(Vinylacetat-co-Ethylen)-Dispersionen
Grundierungen	+	+	(+)
Spachtelmassen		+	+
Bodenbelagsklebstoffe	+	+	(+)
Parkettklebstoffe		(+)	+

Klebstoffverbrauch in Deutschland nach Produktkategorien



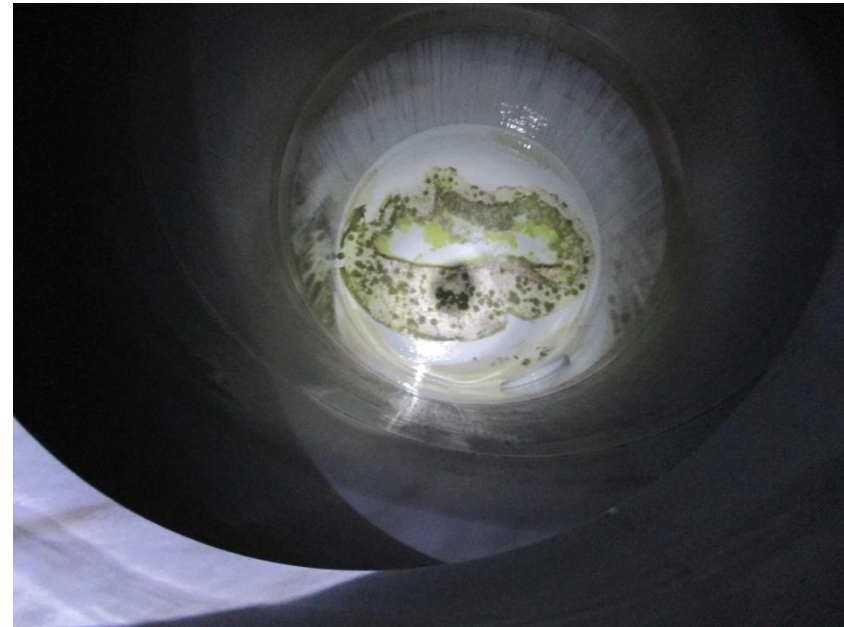
Anforderungen an die Konservierung von Klebstoffen, Dichtmitteln, Spachtelmassen

Wässrige Klebstoffe als Ersatz für Klebstoffe auf Basis organischer Lösungsmittel Arbeitsschutz/Umweltschutz

Wässrige Klebstoffe benötigen Biozide zur Topfkonservierung gegen Schimmel, Hefen & Bakterien



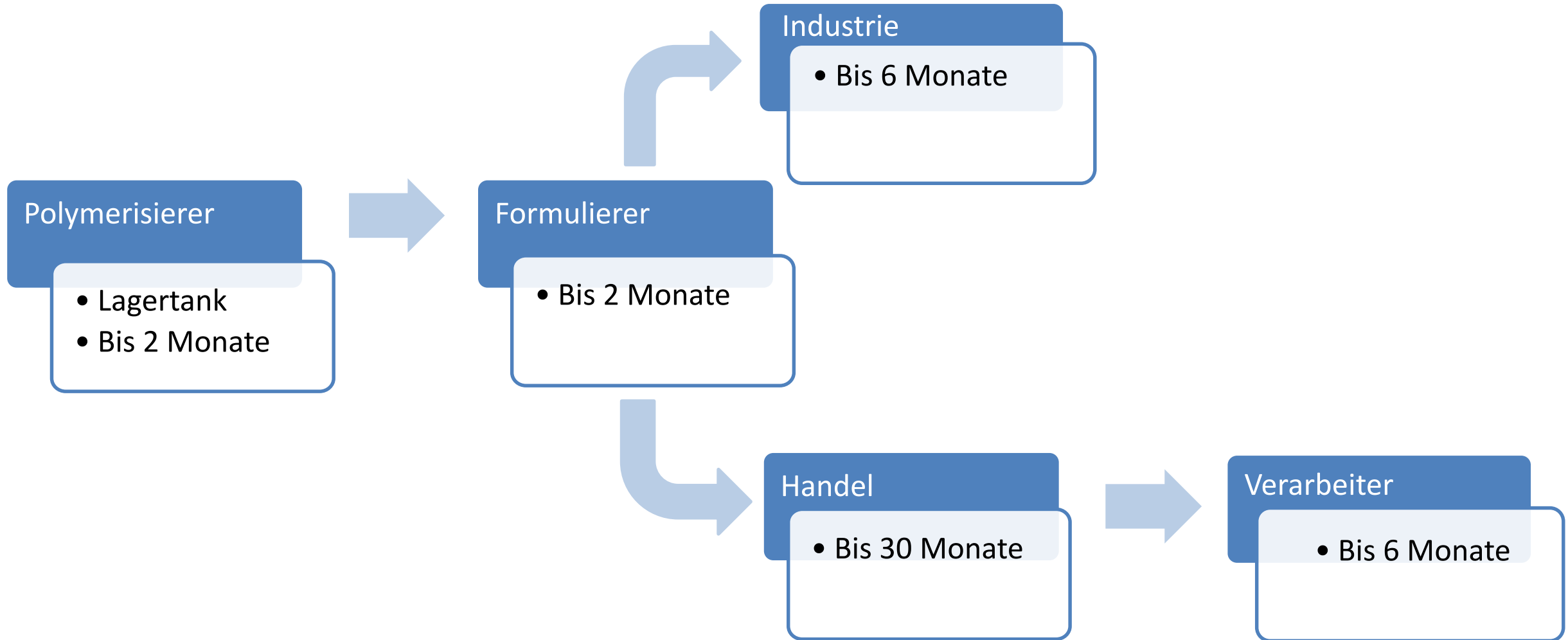
[Bildquelle: Jowat]



[Bildquelle: Jowat]

Anforderungen an die Konservierung von Klebstoffen, Dichtmitteln, Spachtelmassen

Unter Berücksichtigung von Lagerzeiten beim Produzenten und Handel ergeben sich folgende Mindesthaltbarkeiten



Biozide stellen meist die gefährlichsten Substanzen in der Produktion der wässrigen Klebstoffe dar

- Hohe Anforderungen an den Arbeitsschutz bedingen automatische Dosieranlagen oder andere adäquate Schutzmaßnahmen
- Teure Lagerbedingungen im Hinblick auf den Umweltschutz
- Oft die teuerste Einzelkomponente

Beschränkungen der Konservierung

Verzicht auf organische Lösungsmittel und VOC arme Produkteentwicklung erhöht den Bedarf an Konservierungsmittel

CIT/MIT (3:1)	⇒ CLP: 15 ppm an der Wirksamkeitsgrenze
MIT	⇒ CLP: 15 ppm seit 05/20 unterhalb der Wirksamkeitsgrenze
BIT	⇒ CLP: 500 ppm
OIT	⇒ geringe Wirksamkeit
Formaldehyd	⇒ Verordnung (EU) Nr. 528/2012 (Biozid-Verordnung) Kein PT6
Formaldehydabspalter	⇒ PT6 (in Revision) Unerwünscht seitens vieler Kunden
Zn-Pyrithion	⇒ ab 03/2022 Reprotox Cat.1B H360D + Fe-Pyrithion - schwarz
Bronopol	⇒ Verfärbungen, Alleine nicht ausreichende Konservierung
Ag+	⇒ nur selten Wirksam

Allgemeine Anforderungen

- Keine Farbveränderung
- Geruch nicht wahrnehmbar
- pH Wert: 3-11 stabil und wirksam
- Hohe Temperaturen: 80°C während der Polymerisation
- Oxidationsstabil? (Siehe Farben)
- Breite Wirksamkeit gegen Bakterien und Schimmel/Hefen
- Gute Wasserlöslichkeit
- Langzeitstabilität
- Weltweite Stoffregister TSCA u.a.
- REACH EU, Türkei, UK, Korea, Biozid-Verordnung

Spezielle Anforderungen

Lebensmittelverpackung

- EU:-Lebensmittelrechtliche Bewertung notwendig
- Keine Ausbildung von Hemmhofzonen
- Keine Organoleptische Beeinflussung
- Regulierungen: BfR XIV, FDA 175.105, China GB ... (Positivlistungen, dauern viele Jahre)

Grafische Produkte

- Persistenz in der Umwelt, EU-Ecolabel, Swan, RAL, Blauer Engel, UZ Österreich
- IOS-MAT-0010 v15

Verpackung allgemein

- Biologische Abbaubarkeit, Recyclingwirtschaft

Spezielle Anforderungen

Holz-, Möbel- und Bauklebstoffe

- Keine Emission in die Raumluft
- Ökolabel: Eimicode, EU-Ecolabel, Blauer Engel, Nordic Swan ...
- Spezielle Listung wie z.B. IKEA IOS-MAT-0069 Adhesives – chemical requirements mit Summenparametern

Schutz des Verwenders

Hinweise auf allen Gebinden zu verwendeten Bioziden mit möglichen allergenen Wirkungen nach CLP und BiozidVO

Sicherheitsdatenblätter, Betriebsanweisungen

Handschuhe tragen – Kontakt zu Klebstoff ist nicht vorgesehen

Schulungen Arbeitssicherheit

22. April 2014



Konservierungsmittel in Klebstoffen

Argumentationshilfe

zum

EUH208: „Enthält (...). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.“

ABSCHNITT 2: Mögliche Gefahren

2.1 Einstufung des Stoffs oder Gemischs

Einstufung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]

Keine

2.2 Kennzeichnungselemente

Kennzeichnung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]

Besondere Vorschriften für ergänzende Kennzeichnungselemente für bestimmte Gemische

EUH208

Enthält GEMISCH AUS: 5-CHLOR-2-METHYL-2H-ISOTHIAZOL-3-ON UND 2-METHYL-2H-ISOTHIAZOL-3-ON (3:1). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.

EUH210

Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.

2.3 Sonstige Gefahren

Keine



Kontaktmöglichkeiten des Verwenders

Industrie: Anlieferung geschlossener Gebinde, Anschluss an Fördersysteme, maschinelle Verarbeitung

Kontaktmöglichkeit Haut: Reinigung von Maschinenteilen und Gebindewechsel

Gewerblich: Haut händische Verarbeitung, Reinigung

Privat: Haut händische Verarbeitung, Reinigung

(Kinderspielzeug – DIN EN 71 – CIT/MIT(3:1) max. 1 ppm 2009/48/EG)

Anforderungen an die Konservierung von Klebstoffen, Dichtmitteln, Spachtelmassen

Die wichtigsten Wirkstoffe in wässrigen Grundierungen und Klebstoffen in Bauanwendungen

Strukturformel	Name	CAS	Produktart gemäß Anh. V Biozid-VO	Relevante Kennzeichnungsgrenze
	5-Chlor-2-methyl-2H-isothiazol-3-on (CIT)	26172-55-4	PT06	Skin Sens. 1 (H317): ≥ 15 ppm
	2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (MIT)	2682-20-4	PT06, PT11-13	Skin Sens. 1 (H317): ≥ 15 ppm
	1,2-Benzisothiazol[2H]-on (BIT)	2634-33-5	PT02, PT06, PT09-PT13	Skin Sens. 1 (H317): ≥ 500 ppm
	2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol)	52-51-7	PT02, PT06, PT09-12, PT22	
HO-CH ₂ -O-C ₂ H ₄ -O-CH ₂ -OH	(Ethylendioxy)-dimethanol	3586-55-8	PT02, PT06, PT11-13	
	Zn-Pyrithion (Zn-PT)	13463-41-7	PT02, PT06, PT07, PT09, PT10, PT21	Repro-Tox 1 B (H360 D)
	Na-Pyrithion (Na-PT)	3811-73-2 15922-78-8	PT02, PT03, PT06, PT07, PT09, PT10, PT13	

Anforderungen an die Konservierung von Klebstoffen, Dichtmitteln, Spachtelmassen

Wirkstoff-Prüfung

Basis-Formulierung Dispersions-Bodenbelagsklebstoff		
Komponente	Primäre Funktion	Gehalt
		[%]
Acrylat-Dispersion: Ohne Konservierungsmittel!	Basis-Bindemittel	40
Wasser	Viskositätseinstellung	6,7
Entschäumer (Polysiloxan-basiert)	Reduktion des Schaumverhaltens	0,3
Anionisches Tensid	Reduktion der Oberflächenspannung Verbesserung der Komponenten-Verträglichkeit	1
Fettalkoholethoxylat (Nichtionisches Tensid)	Reduktion der Oberflächenspannung Optimierung der Substratbenetzung	0,4
Polyacrylat-Dispersion	Viskositätseinstellung	1
Natriumhydroxid	pH-Wert-Einstellung	0,1
Polyacrylat	Dispergiermittel	0,5
Calciumcarbonat-Mehl (d50 = 10 / 15 µm)	Mineralischer Füllstoff	35
Kolophonium	Erhöhung der Klebrigkeit	15
Kolophoniumester	Erhöhung der Klebrigkeit	
Konservierungsmittel	Schutz vor Befall durch Bakterien, Hefen, Pilzen	0
Summe		100



Erkenntnisse aus der Versuchsreihe

- Zur Vermeidung des Einsatzes von CIT und MIT sind Natrium- und Zinkpyrithion (in Abmischung mit BIT) nicht geeignet.
- Verwendung von Zinkpyrithion wohl künftig nicht mehr möglich: ab 03/2022 Reprotax Cat.1B H360D
- Formaldehyd-Abspalter sollten wegen Innenraumluftqualität, CMR-Eigenschaften und sensibilisierender Wirkung nicht mehr eingesetzt werden.
- Hohe pH-Werte (>11) können in Dispersionsbodenbelagsklebstoffen nicht eingestellt werden.
- Keine Vermehrung von Schimmelpilzen in Dispersionsbodenbelagsklebstoffen.
- Gegen Bakterien und Hefen wirksam sind hohe Konzentrationen MIT (>> 15 ppm ⇒ H317) (in Abmischung mit BIT).
- Gegen Bakterien und Hefen wirksam sind 15 ppm CIT:MIT=3:1 in Kombination mit höheren Konzentrationen BIT.
- Die Konzentrationen von Isothiazolinonen nehmen in kontaminierten Dispersions-Bodenbelagsklebstoffen zeitlich signifikant ab, insbesondere CIT.
 - ⇒ **Eine Konservierung von Dispersions-Klebstoffen und Grundierungen im Bau-Bereich ohne Isothiazolinone ist schwierig. Speziell auf CIT / MIT kann wahrscheinlich nicht verzichtet werden.**
 - ⇒ **Die Ergebnisse sind übertragbar auf die Bereiche Papier & Verpackung und Holz & Möbel**



Weitere Einschränkungen
bedeutet Kühlkette?



[Bildquelle: A. Prumbach]

Wird kein Ersatz gefunden mit allen notwendigen Zulassungen und technischen Anforderungen

Import von treated articles (z.B. Verpackungen + Druckprodukte)

⇒ Verordnung (EU) Nr. 528/2012 (Biozid-Verordnung) regelt –
aber es gibt keine Kontrollen

Ausweichen auf alternative Technologien – Reaktive Klebstoffe / Lösungsmittel basierende Klebstoffe

Import fertiger Artikel aus Nicht EU Staaten

Privat/Gewerblich

Gefahr für den Verarbeiter steigt durch vermehrte Bildung von Schimmel und Hefen

Haltbarkeit sinkt - Abfallmenge steigt

Anforderungen an die Konservierung von Klebstoffen, Dichtmitteln, Spachtelmassen



[Bildquelle: A. Prumbach]



EUH208 Enthält GEMISCH AUS: 5-CHLOR-2-METHYL-2H-ISOTHIAZOL-3-ON UND 2-METHYL-2H-ISOTHIAZOL-3-ON (3:1). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.

Sicherheitsdatenblatt

Betriebsanweisung

Etikett

Schulung

Kosmetik

VERORDNUNG (EG) Nr. 1223/2009 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel

Zuletzt geändert durch 2019/1966 der Kommission vom 27. November 2019

39	Gemisch von 5-Chlor-2-methyl-3(2H)-isothiazolon und 2-Methyl-3(2H)-isothiazolon mit Magnesiumchlorid und Magnesiumnitrat	Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone	26172-55-4, 2682-20-4, 55965-84-9	247-500-7, 220-239-6		0,0015 % (eines Gemisches von 5-Chlor-2-methyl-3(2H)-isothiazolon und 2-Methyl-3(2H)-isothiazolon im Verhältnis 3:1)
----	--	--	-----------------------------------	----------------------	--	--

39	Gemisch von 5-Chlor-2-methyl-3(2H)-isothiazolon und 2-Methyl-3(2H)-isothiazolon	Methylchloroisothiazolinone (and) Methylisothiazolinone ⁽¹⁷⁾	26172-55-4, 2682-20-4, 55965-84-9	247-500-7, 220-239-6	Auszuspülende/abzuspülende Mittel	0,0015 % (eines Gemisches von 5-Chlor-2-methyl-3(2H)-isothiazolon und 2-Methyl-3(2H)-isothiazolon im Verhältnis 3:1)
----	---	---	-----------------------------------	----------------------	-----------------------------------	--



Kosmetik

VERORDNUNG (EG) Nr. 1223/2009 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel

Zuletzt geändert durch 2019/1966 der Kommission vom 27. November 2019

57	2-Methyl-2H-isothiazol-3-on	Methylisothiazolinone	2682-20-4	220-239-6		0,01 %
----	-----------------------------	-----------------------	-----------	-----------	--	--------

57	2-Methyl-2H-isothiazol-3-on	Methylisothiazolinone ⁽¹⁸⁾	2682-20-4	220-239-6	Auszuspülende/abzuspülende Mittel	0,0015 %
----	-----------------------------	---------------------------------------	-----------	-----------	-----------------------------------	----------



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

