

XIV. Polymer-Dispersionen

Stand vom 01.09.2017

Gegen die Verwendung von weichmacherfreien Beschichtungen auf der Grundlage von Polymer-Dispersionen bei Bedarfsgegenständen im Sinne von § 2 Abs. 6 Nr. 1 des Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuches (siehe Teil A dieser Empfehlung) sowie als Käseüberzüge, die nicht zum Verzehr bestimmt sind (siehe Teil B dieser Empfehlung), bestehen keine Bedenken, sofern sich die beschichteten Bedarfsgegenstände bzw. die Käseüberzüge für den vorgesehenen Zweck eignen und folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

Teil A: Beschichtungen auf der Grundlage von Polymer-Dispersionen für Bedarfsgegenstände für den Lebensmittelkontakt (z. B. Klebstoffe oder Papierbeschichtungen)

Die vorgenannten Beschränkungen dieser Empfehlung gelten nicht für Dosendichtungsmassen, die bei bestimmungsgemäßem Gebrauch nicht mit Lebensmitteln in Berührung kommen (Doppelfalzdichtungen).

Ein Teil der gemäß dieser Empfehlung herstellbaren Dispersionen kann durch Vulkanisation vernetzt werden. In diesen Fällen gilt die Empfehlung XXI¹.

Den Polymer-Dispersionen dürfen lineare Polyurethane, sofern diese der jeweils geltenden Fassung der Empfehlung XLI² entsprechen, beigemischt werden, wobei der Gehalt an Polymer-Dispersionen in der Gesamtmischung überwiegen muss.

Die Empfehlung schließt nur Beschichtungen ein, die dazu bestimmt sind, bei Temperaturen bis zu 90 °C eingesetzt zu werden.

1. Als Monomere für die Polymer-Dispersionen dürfen verwendet werden:

Es dürfen die in der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 aufgeführten Monomere unter Einhaltung der dort festgelegten spezifischen Grenzwerte verwendet werden. Darüber hinaus dürfen folgende Monomere eingesetzt werden:

- a) Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Alkoholen der Kettenlänge C₁-C₁₈, die einwertig, gesättigt und linear sind (H-(CH₂)₁₋₁₈-OH), und Etheralkoholen der Kettenlänge C₁-C₁₈, die einwertig, gesättigt und linear sind (H-(CH₂)₁₋₁₈-O-(CH₂)₁₋₁₈-OH)
- b) Vinylester von aliphatischen gesättigten Carbonsäuren der Kettenlänge C₁-C₁₈
- c) Maleinsäure- und Fumarsäureester von einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C₁-C₁₈ oder von einwertigen aliphatischen ungesättigten Alkoholen der Kettenlänge C₃-C₁₈
- d) Ester aliphatischer Carbonsäuren der Kettenlänge C₃-C₁₂ mit ungesättigten Alkoholen der Kettenlänge C₃-C₁₈
- e) Ester von ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit Polyethylenglykolen und/oder Polypropylenglykolen
- f) Vinylether von einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C₁-C₁₈
- g) Vinylsulfonsäure. Bei der Untersuchung von Bedarfsgegenständen gemäß dieser Empfehlung ist für diese Substanz folgender Migrationsrichtwert einzuhalten: 0,05 mg/kg Lebensmittel oder Lebensmittelsimulanz.

¹ Empfehlung XXI. "Bedarfsgegenstände auf Basis von Natur- und Synthetikgummi"

² Empfehlung XLI. "Lineare Polyurethane für die Papierbeschichtung"

- h) Halbester der Malein- bzw. Fumarsäure und der Itaconsäure mit einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C₁-C₁₈, höchstens 8 %. Sofern eine Vernetzung durch nachträgliche Behandlung sichergestellt ist, darf der Anteil höchstens 25 % betragen.
- i) Acrylsäure- und Methacrylsäureester von zweiwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C₂-C₁₈
- j) Divinyl- und Diallylester von gesättigten und ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren der Kettenlänge C₃-C₁₈
- k) Acrylsäurevinylester
- l) Acrylsäureallylester
- m) Crotonsäurevinylester
- n) Crotonsäureallylester
- o) Triallylcyanurat
- p) 2-Sulfoethylmethacrylat, höchstens 1,5 %.
Beschichtungen, die unter Verwendung dieses Monomers hergestellt sind, dürfen nicht für die Verpackung von flüssigen Lebensmitteln verwendet werden. Die in der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 festgelegte Begrenzung ist zu beachten.
- q) 2-Dimethylaminoethylacrylat, Restgehalt in der fertigen Beschichtung höchstens 0,01 mg/dm²
- r) N-[3-(Dimethylamino)propyl]-methacrylamid
- s) (2-(Methacryloyloxy)ethyl)trimethylammoniumchlorid

Schließen die oben aufgeführten generischen Begriffe Einzelsubstanzen ein, welche in der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 geregelt sind, so sind die dort angegebenen Begrenzungen einzuhalten.

2. Als Fabrikationshilfsstoffe dürfen verwendet werden:

Neben den gemäß der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 bereits zugelassenen Additiven unter den dort genannten Beschränkungen dürfen nur folgende Stoffe und nur in den im folgenden angegebenen Mengen verwendet werden:

- a) Katalysatoren:
 - Wasserstoffperoxid
 - Benzoylperoxid
 - Cyclohexanonperoxid
 - Isopropylcumylhydroperoxid
 - Persulfate des Kaliums, Natriums und Ammoniums
 - Peroxide von geradzahligen gesättigten einwertigen aliphatischen Carbonsäuren der Kettenlänge C₈-C₁₂
 - tert-Butylhydroperoxid
 - Di-tert-butylperoxid
 - Di-isopropylpercarbonat
 - Azobis(isobutyronitril)
 - Acetylcyclohexansulfonylperoxid
 - tert-Butylperbenzoat
 - tert-Butylperoxy-(2-ethylhexanoat)
 - Bis-(3,5,5-trimethyl)-hexanoylperoxid
 - tert-Butylperpivalat, höchstens 0,15 %, zum Anreiben dieses Stoffes höchstens 0,05 %
 - Dibutylphthalat
 - Hydroperoxy-pinan, höchstens 0,2 %
 - Eisen-III-chlorid, höchstens 0,06 %
 - p-Menthanhydroperoxid, höchstens 0,1 %
 - tert-Butylperacetat, höchstens 0,2 %

Mischung von
 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Dinatriumsalz 35 - 60 %
 2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Dinatriumsalz 10 - 60 % und
 Natriumsulfit 0 - 40 %, höchstens 0,5 %.

Die Bedarfsgegenstände dürfen keine positive Reaktion auf Peroxide geben³.

b) Polymerisationsregler:

Normale und tertiäre Mercaptane der Kettenlänge C₁₀-C₁₄⁴

Buten-(1)-ol-(3)

Hydroxylaminsalze

Natriumdiälyldithiocarbamat

Natriumbisulfit

Ammoniumbisulfit

Natriumdithionit

Isoascorbinsäure

Harnstoff⁵

Propionaldehyd⁵

Die Dispersionsfilme dürfen von Resten bzw. Umsetzungsprodukten eines Polymerisationsreglers höchstens 0,7 % enthalten. Jedoch dürfen Buten-(1)-ol-(3) und Hydroxylaminsalze in den Dispersionsfilmen nicht nachweisbar sein.

Alkalisalze der Oxymethansulfinsäure, höchstens 0,5 %, bezogen auf den Dispersionsfilm Diisopropylxanthogendisulfid, höchstens 0,5 %, jedoch nur für Polyvinylidenchlorid-Dispersionen

Borsäure, höchstens 0,07 %⁶

2,2'-Dibenzamido-diphenyl-disulfid, höchstens 3,0 % in der Dispersion

1-Methyl-4-(1-methylethyliden)-cyclohexen. Bei der Untersuchung von Bedarfsgegenständen gemäß dieser Empfehlung ist für diese Substanz folgender Migrationsrichtwert einzuhalten: 0,05 mg/kg Lebensmittel oder Lebensmittelsimulanz.

c) Schutzkolloide und Verdickungsmittel für die Weiterverarbeitung:

Polyvinylalkohol (Viskosität der 4%igen wässrigen Lösung bei 20 °C, sofern der Polyvinylalkohol als Schutzkolloid verwendet wird, mindestens 2 cP, sofern er als Verdickungsmittel verwendet wird, mindestens 4 cP)

Polymerisate und Copolymerisate aus den unter Nr. 1 genannten Monomeren, wobei die dort angegebenen Beschränkungen einzuhalten sind

Polyacrylsäure, Isopropanol-modifiziert

d) Emulgatoren:

Natrium-hydroxy-octadecansulfonat

Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von Hydroxyfettsäuren der Kettenlänge C₁₂-C₂₀ und deren Sulfierungs- bzw. Acetylierungsprodukte

Alkylsulfate, auch als Triethanolaminsalze

Alkyl(C₁₀-C₂₀)-sulfonate

Alkyl(C₁₀-C₂₀)-arylsulfonate⁷

Dimethyldialkyl(C₈-C₁₈)-ammoniumchlorid, höchstens 0,005 %, bezogen auf den Dispersionsfilm

Acyl-, Alkyl-, Oleyl- und Alkylaryloxethylate und ihre Sulfierungsprodukte⁷

³ Untersuchungsmethode: 58. Mitteilung zur Untersuchung von Kunststoffen, Bundesgesundheitsblatt 40 (1997) 412

⁴ Diese Stoffe werden bei der Polymerisation vollständig in das Polymerisat eingebaut.

⁵ Für die Verwendung gelten die in der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 festgelegten spezifischen Grenzwerte.

⁶ Zur Verringerung des Restmonomergehalts. Nur in Dispersionen auf Basis von N-Hydroxymethylacrylamid, die bei der Herstellung von Vliesen für Wischtücher eingesetzt werden, die auch mit Lebensmitteln in Berührung kommen können.

⁷ Teilweise als Additiv zugelassen gemäß Verordnung (EU) Nr. 10/2011.

- Sulfobernsteinsäure-4-Ester mit Polyethylenglykolnonylphenyl-ether (Di-Natriumsalz)
Ligninsulfonsäure sowie deren Calcium-, Magnesium-, Natrium- und Ammoniumsalze,
insgesamt, höchstens 0,04 mg/dm²
- Dodecyliertes Diphenylether-disulfonsaures Natrium
- Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Mindestgehalt von 10 %
Ethylenoxid
- Lecithin, höchstens 1 %
- Dinatrium-4-[1-methyl-2-[(1-oxo-9-octadecenyl)amino]ethyl]-2-sulfosuccinat, höchstens
0,8 mg/dm².
- Sulfobernsteinsäure-4-Ester mit Polyethylenglykolethern von einwertigen aliphatischen Al-
koholen der Kettenlänge C₁₀-C₁₂ (Di-Natriumsalz), der Übergang auf Lebensmittel bzw.
Lebensmittelsimulanzien darf 2 mg/kg nicht überschreiten.
- Sulfobernsteinsäure-bis-cyclohexylester (Natriumsalz), der Übergang auf Lebensmittel bzw.
Lebensmittelsimulanzien darf 5 mg/kg nicht überschreiten.
- Alkalisalze der Sulfobernsteinsäureester mit aliphatischen gesättigten einwertigen Alkoho-
len der Kettenlänge C₄-C₂₀, der Übergang auf Lebensmittel bzw. Lebensmittelsimulanzien
darf 5 mg/kg nicht überschreiten.
- Aus den fertig beschichteten Bedarfsgegenständen dürfen an Emulgatoren unter Ge-
brauchsbedingungen nicht mehr als 5 mg/dm² migrieren.
- e) Stabilisatoren (Neutralisierungsmittel und Komplexbildner):
- Alkalisalze der N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin-triessigsäure, insgesamt höchstens 0,4 %
im Dispersionsfilm
- Homopolymerisat aus 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und ihrer Natrium-,
Kalium- und Ammoniumsalze, höchstens 2 % im Dispersionsfilm
- f) Stoffe zum Schutz der Dispersion gegen Fäulnis:
- Durch den Zusatz dieser Stoffe darf von den fertigen Dispersionsfilmen keine
konservierende Wirkung auf Lebensmittel ausgehen.
- o-Phenylphenol und dessen Natrium- und Kaliumsalz, höchstens 0,3 %
- 3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion, höchstens 0,05 %.
- 1-(3-Chlorallyl)3,5,7-triazo-1-azonia-adamantanchlorid⁸; in den Dispersionsfilmen darf
nicht mehr als 0,05 mg/dm² von diesem Stoff anwesend sein
- 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol, höchstens 0,032 mg/dm² Dispersionsfilm
- p-Chlor-m-kresol, höchstens 0,2 %
- Titandioxid/Silberchlorid mit einem Anteil von 80 % Titandioxid und 20 % Silberchlorid,
höchstens 0,005 %
- Addukt aus 70 % Benzylalkohol und 30 % Formaldehyd, höchstens 0,4 mg/dm²
- 3-Jod-2-propinyl-butyl-carbammat, höchstens 0,02 %
- 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, höchstens 0,058 %
- 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, höchstens 0,02 mg/dm²
- Dodecylguanidin Hydrochlorid, höchstens 0,03 %.
- 1,2-Benzisothiazolin-3-on⁹. Im Dispersionsfilm dürfen höchstens 80 µg/dm² dieser Substanz
enthalten sein. Als Stellmittel ("Anreibemittel") dürfen 1,2-Propandiol und Dipropylengly-

⁸ Für den Übergang dieses Stoffes in Lebensmittel sowie in wässrige Prüflebensmittel gelten die Bestimmungen der Verordnung (EU) Nr. 10/2011.

⁹ Die Begrenzungen beziehen sich auf die Verwendung in Dispersionen. Einträge aus anderen Verwendungen (z.B. als Schleimverhinderungs- und Konservierungsmittel bei der Papierherstellung oder in Druckfarben) müssen den in diesen Bereichen festgelegten Beschränkungen entsprechen. In den Extrakten der Fertigerzeugnisse dürfen jedoch insgesamt nicht mehr als die nachfolgend aufgeführten Mengen nachweisbar sein:

- Mischung aus 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on, ca. 3 Teile, und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on, ca. 1 Teil: 25 µg/dm²
- 1,2-Benzisothiazolin-3-on: 80 µg/dm²
- 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on: 80 µg/dm²
- 2,2'-Dithiobis[N-methylbenzamid] und seine Hydrolyseprodukte 2-Methyl-1,2-benzothiazol-3(2H)-on und 2-Mercapto-N-methylbenzamid insgesamt nicht mehr als 30 µg/dm², bestimmt in einem Dimethylsulfoxid-Extrakt.

kol, insgesamt höchstens 0,6 mg/dm², sowie Xanthan, höchstens 0,005 mg/dm², verwendet werden.

Mischung aus 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on, ca. 3 Teile, und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on, ca. 1 Teil⁹. Im Dispersionsfilm dürfen in der Summe höchstens 4 µg/dm² an den genannten Isothiazolinonen enthalten sein.

2-Methyl-4-isothiazolin-3-on⁹. Im Dispersionsfilm dürfen höchstens 40 µg/dm² dieser Substanz enthalten sein.

1,6-Dihydroxy-2,5-dioxahexan, höchstens 29 µg/dm².

Die Dispersionsfilme dürfen - abgesehen von den vorgenannten Einschränkungen - insgesamt höchstens 0,5 % von diesen Stoffen enthalten.

Tetrahydro-1,3,4,6-tetrakis-(hydroxymethyl)-imidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1H,3H)dion als Formaldehyd-Spendersystem mit einem mittleren Verhältnis von Formaldehyd zu Acetylendiharnstoff von 3,1:1 bis 3,5:1, höchstens 0,5 mg/dm² Dispersionsfilm, entsprechend einem Gesamtformaldehyd-Gehalt von 0,22 mg/dm².¹⁰

Zinkpyrithion, höchstens 8 µg/dm²

N-(3-Aminopropyl)-N-dodecylpropan-1,3-diamin. Im Dispersionsfilm dürfen höchstens 36 µg/dm² dieser Substanz enthalten sein.

2,2'-Dithiobis[N-methylbenzamid]⁹, höchstens 30 µg/dm²

g) Gleitmittel:

Paraffin DAB

Polyethylen, sofern es der Empfehlung III¹¹ entspricht

Butylstearat

Der Gehalt vorgenannter Gleitmittel in den Dispersionsfilmen darf insgesamt 1,0 % nicht überschreiten.

h) Entschäumer:

Tri-isobutylphosphat

Organopolysiloxane mit Methyl- und/oder Phenylgruppen (Siliconöl), sofern ihre Viskosität bei 20°C mindestens 100 Centistokes beträgt

Kondensationsprodukt aus linearem oder verzweigtem Organopolysiloxan mit Polyalkylenglykolmonoalkylethern gemäß Abschnitt I, Nr. 1 der jeweils geltenden Fassung der Empfehlung XV, höchstens 0,04 %

Als Stabilisator für die vorgenannten Entschäumer darf Bis-stearoyl-ethylendiamin bis zu höchstens 0,015 mg/dm² Dispersionsfilm verwendet werden.

Die Dispersionsfilme dürfen von den genannten Entschäumern insgesamt nicht mehr als 0,1 % enthalten.

i) Antioxidantien:

Bis-[(3-cyclohexyl-5-methyl-2-hydroxy)phenyl]-methan

Bis-[3-(1-methylcyclohexyl)-5-methyl-2-hydroxy-phenyl]-methan

2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert-butylphenol)

2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol

2,2'-Methylen-bis-(4-ethyl-6-tert-butylphenol)

Phenol und/oder Kresole, umgesetzt mit Styrol bzw. Methylstyrol und/oder Olefinen der Kettenlänge C₃-C₁₂

Styrolisiertes Diphenylamin

Tris(nonylphenyl)phosphit⁸ und zwar Tris-(mono-nonylphenyl)-phosphit⁸, auch im Gemisch mit Tris-(di-nonylphenyl)-phosphit^{8,12}

¹⁰ Kurzbezeichnung: Tetramethylolacetylendiharnstoff (Tetramethylolglycoluril), im chemischen Gleichgewicht mit Trimethylolacetylendiharnstoff, Dimethylolacetylendiharnstoff, Monomethylolacetylendiharnstoff, Acetylendiharnstoff und Formaldehyd.

¹¹ Empfehlung III. "Polyethylen"

¹² Reinheitsanforderungen an Tris(nonylphenyl)phosphit siehe 76. Mitteilung: Bundesgesundheitsblatt 15 (1972) 139.

Triethylenglycol-bis[3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)propionat], höchstens 0,25 %

Von den genannten Antioxidantien dürfen in den Dispersionsfilmen insgesamt nicht mehr als 1,0 % enthalten sein.

j) Antistatika:

N,N-Bis(2-hydroxyethyl)alkyl-(C₁₂-C₁₈)amine⁸, höchstens 2,0 mg pro dm² Fläche fertig beschichteter Bedarfsgegenstände aus Vinylidenchlorid-Copolymerisat-Dispersionen. Mit diesem Antistatikum behandelte Bedarfsgegenstände dürfen nicht mit flüssigen Lebensmitteln in Berührung kommen.

Teil B: Beschichtungen auf der Grundlage von Polymer-Dispersionen als Käseüberzüge, die nicht zum Verzehr bestimmt sind

Bei Einhaltung der nachstehenden Empfehlungen kann davon ausgegangen werden, dass der beim Herstellen, Behandeln und Inverkehrbringen von Käseüberzügen aus Polymer-Dispersionen bestehenden Sorgfaltspflicht entsprochen wird:

Es wird hiermit empfohlen, bei der Herstellung der Polymer-Dispersionen nur folgende Stoffe zu verwenden:

1. Monomere

Ethylen

Vinylester gesättigter Fettsäuren der Kettenlänge C₂-C₁₈

Maleinsäure- und Fumarsäureester von einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C₄-C₈

Acrylsäureester einwertiger aliphatischer gesättigter Alkohole der Kettenlänge C₄-C₈

Mischung von α -Olefinen C₁₄-C₁₆

2. Katalysatoren

Wasserstoffperoxid

Kalium-, Natrium- und Ammoniumpersulfat

Peroxide von geradzahigen gesättigten einwertigen aliphatischen Carbonsäuren der Kettenlänge C₈-C₁₂

tert-Butylhydroperoxid

Di-tertbutylperoxid

Di-isopropylpercarbonat

tert-Butylperoxy-(2-ethylhexanoat)

Eisen-III-chlorid, höchstens 0,06 %

Die fertigen Käsedeckmassen dürfen keine positive Reaktion auf Peroxide geben³.

3. Emulgatoren

Natriumlaurylsulfat

Natriumlaurylethersulfat, ethoxyliert (3 Ethylenoxidgruppen)

Polyethylenglykolether des Oleylalkohols (4 - 20 Ethylenoxidgruppen)

4. Entschäumer

Dimethylpolysiloxane (Mw > 6.800 D)

5. pH-Regler und Polymerisationshilfsstoffe

Alkalisalze der Oxymethansulfinsäure, höchstens 0,25 %
Natrium- und Ammoniumbisulfit
Natriumdithionit
Isoascorbinsäure
Harnstoff, höchstens 0,75 %
Ameisensäure
Essigsäure
Citronensäure
Weinsäure
Salzsäure
Ascorbinsäure
Ammoniak
Natriumhydroxid
Kaliumhydroxid
Natrium- und Kaliumcarbonat und -hydrogencarbonat

6. Schutzkolloide und Verdickungsmittel

Lactose
Siliciumdioxid
Hydroxyethylcellulose
Methylcellulose
Hydroxyethylmethylcellulose
Carboxymethylcellulose
Polyvinylalkohol (Viskosität der 4%igen wässrigen Lösung bei 20 °C, sofern der Polyvinyl-
alkohol als Schutzkolloid verwendet wird, mindestens 2 cP, sofern er als Verdickungs-
mittel verwendet wird, mindestens 4 cP)
Polyvinylpyrrolidon
Xanthan

7. Farbstoffe, einzeln oder im Gemisch, die in der Verordnung zur Neuordnung lebensmittelrechtlicher Vorschriften über Zusatzstoffe zugelassen sind, sowie färbende Lebensmittel

8. Konservierungsmittel, die in der Verordnung zur Neuordnung lebensmittelrechtlicher Vorschriften über Zusatzstoffe für Käse zugelassen sind.