



Brüssel, 27. Mai 2016

Migrationsprüfungen von Klebstoffen, die für Lebensmittelkontakt-Materialien bestimmt sind

FEICA, der Verband europäischer Klebstoffhersteller, ist ein multinationaler Verband, der die europäische Klebstoffindustrie und Dichtstoffindustrie vertritt. FEICA koordiniert, repräsentiert und vertritt in Zusammenarbeit mit den nationalen Verbänden und mehreren direkten und angeschlossenen Mitgliedern europaweit die gemeinsamen Interessen der Branche. In diesem Zusammenhang möchte FEICA einen konstruktiven Dialog mit Gesetzgebern fördern, um als zuverlässiger Partner zu handeln und die Probleme zu lösen, die die europäische Kleb- und Dichtstoffindustrie betreffen.

Einführung

Dieser Leitfaden ist Teil eines von mehreren Branchenverbänden aus der Verpackungsindustrie entwickelten Pakets zum Thema Migrationsprüfung von Nichtkunststoff-Lebensmittelkontakt-Materialien. Dieses Dokument beschreibt die spezifischen Leitlinien für die Konformitätsprüfung von Klebstoffen als Komponenten von Lebensmittelkontakt-Materialien. Sollten Sie mehr über die Leitlinien anderer Sektoren erfahren wollen, informieren Sie sich auf der FEICA-Website unter:

Inhalt

Einführung.....	1
1. Umfang.....	3
2. Typische Klebstoffsysteme, die in Lebensmittelkontakt-Materialien verwendet werden	3
2.1. Reaktive Polyurethan(PU)-Klebstoffe	4
2.2. Klebstoffe auf Basis natürlicher Polymere.....	4
2.3. Dispersionen / Emulsionen: Klebstoffe auf Basis von Vinylacetat-Polymeren (PVAc) oder Ethylvinylacetat-Copolymeren (EVA)	4
2.4. Dispersionen / Emulsionen: Klebstoffe auf Basis von Acrylatpolymeren und Copolymeren, einschließlich Styrol-Acrylat-Terpolymere und Reaktivsysteme	4
2.5. Kaltsiegelklebstoffe	5
2.6. Heißsiegelklebstoffe	6
2.7. Schmelzklebstoffe	6
3. Materialspezifische Eigenschaften, die im Zuge einer Prüfung von FCM berücksichtigt werden müssen	6
3.1. Reaktive Polyurethan(PU)-Klebstoffe	6
3.2. Klebstoffe auf Basis natürlicher Polymere.....	8
3.3. Dispersionen / Emulsionen: Klebstoffe auf Basis von Vinylacetat-Polymeren (PVAc) oder Ethylvinylacetat-Copolymeren (EVA)	10
3.4. Dispersionen / Emulsionen: Klebstoffe auf Basis von Acrylatpolymeren und -Copolymeren, einschließlich Styrol-Acrylat-Terpolymeren und Reaktivsysteme.....	10
3.5. Kaltsiegelklebstoffe	10
3.6. Heißsiegelklebstoffe	11
3.7. Schmelzklebstoffe	11
4. Testverfahren und Auswertung der Testergebnisse	11
4.1. Reaktive Polyurethan(PU)-Klebstoffe	12
4.2. Klebstoffe, bei denen es sich nicht um reaktive Polyurethan(PU)-Klebstoffe handelt ..	15
5. Referenzen.....	16
6. Kontakt	16

Format für materialspezifische Leitlinien zur Konformitätsprüfung

Kapitel 2: Klebstoffe

1. Umfang

Dieser Abschnitt enthält spezifische Leitlinien für die Konformitätsprüfung von Klebstoffen als Bestandteile von Lebensmittelkontakt-Materialien (Food Contact Materials - FCM). Im Allgemeinen beträgt der Anteil an Klebstoffen im Verpackungsmaterial weniger als 5 %, und in den meisten Klebstoffanwendungen ist kein direkter Lebensmittelkontakt vorgesehen¹. Je nach Klebstoffart und Anwendung kann es an den Nähten und Kanten oder über Migration durch die Verpackung oder durch die Gasphase bei flüchtigen Verbindungen (Dampfphasentransfer) unbeabsichtigt zum Lebensmittelkontakt kommen. Daher ist die spezifische Migration von einzelnen Komponenten von größerem Interesse als die Gesamtmigration, da Letztere nur als ein Maß für die Inertheit darstellt und keine toxikologische Bedeutung hat.

Entsprechend den Anforderungen der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 muss das fertige Lebensmittelkontakt-Material unter realen Einsatzbedingungen getestet und / oder ausgewertet werden. Die Austestung des Klebstoffes alleine kann nur als Screening-Verfahren angesehen und sollte nur in Fällen eingesetzt werden, in denen die Worst-Case-Berechnung aufgrund fehlender Informationen fehlschlägt oder nicht durchgeführt werden kann. Sie finden weitere Informationen über die Auswahl geeigneter Klebstoffe für den Einsatz in Lebensmittelkontakt-Materialien ~~in der~~ im "FICA-Leitfaden für eine Lebensmittelrechtliche Statuserklärung für Klebstoffe"²

Tests, durchgeführt entsprechend den Vorgaben der Kunststoffverordnung an reinen Klebstoffen ohne Substrat oder Konstruktionsmaterial, überschätzen in der Regel die Migration von Bestandteilen ins Lebensmittel, da die realen Beitragsfaktoren zur Migration nicht ausreichend berücksichtigt werden. Beitragende Faktoren:

- Aushärtungszeiten und -bedingungen
- Wechselwirkung von Klebstoffen mit anderen FCM-Schichten
- Barriereigenschaften anderer FCM-Schichten³
- Verteilung der Bestandteile innerhalb der FCM
- Verhältnis der Klebstoffmenge zum Füllgut

2. Typische Klebstoffsysteme, die in Lebensmittelkontakt-Materialien verwendet werden

Aufgrund der breiten Palette von Anwendungen und der Komplexität der Chemie können keine einheitlichen Testbedingungen für Klebstoffe festgelegt werden (s. weitere Informationen unter "Referenzen"). Folglich können die in der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 für Kunststoffe festgelegten Bedingungen nicht für Klebstoffe angewendet werden.

Die folgenden Klebstoffarten mit ihren typischen Anwendungen werden unterschieden⁴.

¹ Ausnahme hierzu bilden Heiß- und Kaltsiegelklebstoffe sowie Haftklebstoffe zur direkten Etikettierung von Lebensmitteln

² <http://www.feica.eu/ehs-sustainability/food-contact>

³ Die Barriereigenschaften der verschiedenen FCM-Schichten fallen nicht in den Geltungsbereich dieser Leitlinie. Weitere Informationen über die Barriereigenschaften unterschiedlicher Materialien finden Sie in der Leitlinie für Migrationsprüfungen von Kunststoffen.

⁴ Anwendungen in Mikrowellen- und Backöfen werden in diesem Dokument nicht behandelt.

2.1. Reaktive Polyurethan(PU)-Klebstoffe

Reaktive Polyurethan-Klebstoffe bestehen aus ein oder zwei Komponenten (Lösungsmittelhaltig, lösungsmittelfrei oder wasserbasiert) und werden vorrangig zur Laminierung von Polymerfilmen verwendet. Neben reinem Polymermaterial können die Schichten des fertigen Laminats aus metallisierten Kunststofffilmen oder anderen Materialien wie Aluminium, Papier, usw. bestehen. Es müssen ordnungsgemäße Härtebedingungen gemäß den Empfehlungen des Klebstoffherstellers gewährleistet werden.

Die Anwendungsbereiche des fertigen Artikels umfassen alle Arten von Lebensmitteln, einschließlich längerer Lagerung (> 6 Monate) und Temperaturbedingungen von gekühlter Lagerung (unter 0 °C) bis hin zu Sterilisationsbedingungen (z.B. 135 °C).

2.2. Klebstoffe auf Basis natürlicher Polymere

Klebstoffe auf Basis natürlicher Polymere sind wasserlösliche Klebstoffe wie Dextrine oder Stärken. Sie werden hauptsächlich, jedoch nicht ausschließlich, zur Herstellung von Papier- und Kartonverpackungen von trockenen Lebensmitteln sowie für Sekundär- / Tertiärverpackungen verwendet. In Kombination mit natürlichem Eiweiß können Stärken und Dextrine zur Flaschenetikettierung verwendet werden. Sie werden auch als Nasskaschierklebstoffe bei Folie /Papier-Verbunden für spiralgewickelte Rohre und für Papier-/folie-Abdeckmaterialien verwendet.

2.3. Dispersionen / Emulsionen: Klebstoffe auf Basis von Vinylacetat-Polymeren (PVAc) oder Ethylvinylacetat-Copolymeren (EVA)

Vinylacetat-Polymere (PVAc) und Ethylvinylacetat-Copolymere (EVA) werden als Dispersionen, Emulsionen oder wasserlösliche Klebstoffe aufgebracht. Sie werden hauptsächlich, jedoch nicht ausschließlich, zur Herstellung von Papier- und Kartonverpackungen für trockene Lebensmittel oder für Sekundär- und Tertiärverpackungen verwendet. PVAc-Klebstoffe werden auch zur Nasskaschierung von Papier gegen Folie verwendet, ebenso wie Ethylvinylacetat(EVA)-Copolymer-Dispersionen. Wasserbasierte EVA-Copolymer-Dispersionen werden als direkte Nahrungsmittelkontaktschicht für Verschlussanwendungen auf Folie, Polyester sowie verschiedenen Polyethylen- und Polypropylensubstraten verwendet.

Diese Materialien können auch in Kombination mit Acrylatemulsionen für synthetische Kalsiegelklebstoffe zur Herstellung von Primärverpackungen für Lebensmittel verwendet werden.

Darüber hinaus können sie zur Etikettierung und für Klebebänder, sowie bei Küchenrollen und Papierhandtüchern Anwendung finden.

2.4. Dispersionen / Emulsionen: Klebstoffe auf Basis von Acrylatpolymeren und -Copolymeren, einschließlich Styrol-Acrylat-Terpolymeren und Reaktivsysteme

Acrylpolymere, -Copolymere oder -Terpolymere werden als Dispersionen, Emulsionen oder wasserlösliche Klebstoffe aufgetragen. Sie werden hauptsächlich, jedoch nicht ausschließlich, zur Herstellung von Verpackungen für trockene Lebensmittel oder für Sekundär- / Tertiärverpackungen verwendet und auf verschiedene Substrate wie Papier, Karton oder Kunststofffilmen aufgebracht.

Ethylen-Acrylsäure(EAA)- und Ethylen-Methylacrylat-Acrylsäure (EMAA)-Dispersionen werden zudem für Nasskaschierungen von Papier gegen Folie und für direkte Verschlussanwendungen auf Folie, Polyester und verschiedenen Polyethylen- und Polypropylensubstraten verwendet. Sie können als Haftklebstoffe (PSA) zur direkten Etikettierung z.B. von Früchten oder für Verschluss-/Wiederverschlussanwendungen von Snacks-, Fleisch- und Käseverpackungen verwendet werden.

In den meisten Fällen kann davon ausgegangen werden, dass der fertige Artikel bei oder unter Raumtemperatur in Kontakt mit Lebensmitteln kommen wird. In besonderen Fällen können die

Anwendungsbedingungen Kochbeutel ("Boil-in-bag") und Heißabfüllung umfassen. In diesem Fall sollten die Klebstofflieferanten kontaktiert werden.

Die Lagerzeiten sind abhängig von der Haltbarkeit des jeweiligen Lebensmittels (wenige Tage bis Monate).

2.5. Kalsiegelklebstoffe

Naturkautschuklatex und Synthetikautschuk werden als Dispersionen angewendet. Sie werden in typischerweise zum Siegeln von Nähten auf Kunststofffilm und Papier verwendet, z.B. für Schokolade, Süßigkeiten und Eis. Ein absichtlicher direkter Kontakt mit Lebensmitteln kann nicht ausgeschlossen werden. Beim Füllgut kann voraussichtlich von trockenen Nahrungsmittel oder Tiefkühlware ausgegangen werden mit Kontaktbedingungen bei Raumtemperatur oder niedriger. Die Lagerzeiten sind abhängig von der Haltbarkeit des jeweiligen Lebensmittels (wenige Tage bis Monate).

2.6. Heißsiegelklebstoff

Bei Heißsiegelklebstoffen handelt es sich um Beschichtungen auf Kunstharzbasis, die für auf Kunststofffilmen (z.B. Polyester, Polyethylen, Polypropylen) und Foliensubstraten (einschließlich Aluminium) für Schalen- und Becherverschlüsse verwendet werden. Daher kann ein absichtlicher direkter Kontakt mit Lebensmitteln nicht ausgeschlossen werden.

Chemisch kann es sich auch um Polyester (Acryl- und Vinyl) handeln, es kann auch Nitrocellulose enthalten sein. Zudem können sie Kohlenwasserstoffe oder Kolophonium bzw. modifizierte, auf Kolophonium basierende Materialien als Haftverbesserer sowie natürliche und synthetische Wachse enthalten.

2.7. Schmelzklebstoffe

Traditionelle Schmelzklebstoffe verfügen über hohe Wachsgehalte und geringe Mengen an Polyolefin-Copolymeren mit niedriger Erweichungstemperatur⁵, sowie EVAs und Haftverbesserer. Sie werden bei Papier- und Kartonverpackungen von trockenen Lebensmitteln eingesetzt (einschließlich Tüten und Beutel) und für Sekundär- / Tertiärverpackungen (indirekter Lebensmittelkontakt) verwendet.

Neuere (oder alternative) Schmelzklebstoffarten bestehen hauptsächlich aus Ethylen-Vinylacetat (EVA)- oder Polyolefin-Copolymeren (PE, PP) und haben eine höhere Erweichungstemperatur. Darüber hinaus enthalten sie noch geringe Mengen an Wachsen und Haftverbesserern. Zudem können Acrylat- oder Styrol-(Co)Polymere (zum Beispiel SBS, SIS) hinzugefügt werden. Diese Materialien können auch Haftverbesserer zusammen mit verschiedenen Arten von Wachsen enthalten. Diese Klebstofftypen können Einsatz finden in Verschlussanwendungen für den direkten Lebensmittelkontakt von trockenen oder feuchten Lebensmitteln, die Öle und Fette enthalten können.

3. Materialspezifische Eigenschaften, die im Zuge einer Prüfung von FCM berücksichtigt werden müssen

3.1. Reaktive Polyurethan(PU)-Klebstoffe

Polyurethan-Klebstoffe verbinden die verschiedenen Schichten eines mehrschichtigen Materials. Das fertige Material kann als flexible Verpackung für Lebensmittel verwendet werden und unterliegt in der Regel der Kunststoffverordnung (EG) Nr. 10/2011. Daher muss das fertige Material entsprechend der Kunststoffverordnung geprüft werden, einschließlich des Beitrags des Polyurethan-Klebstoffes zur allgemeinen und spezifischen Migration.

Eine direkte Prüfung der Klebstoffe ist aufgrund ihrer Reaktivität nicht möglich. Die Tests können nur am fertigen Verbund (vom Benutzer festgelegt) oder an für diesen Zweck hergestellten Modellsystemen durchgeführt werden. Dies setzt ein fundiertes Verständnis der erwarteten Nutzungsbedingungen (z.B.: Lebensmittelart, Temperaturen, Zeit, Verhältnis von Oberfläche zu Füllmenge) voraus. Darüber hinaus sollten die durch die Klebstoffe zusammengehaltenen Monoschichten getrennt geprüft werden, um den Beitrag der Klebstoffe deutlich von den anderen Schichten des fertigen Materials unterscheiden zu können. Zudem müssen die vom Klebstoffhersteller angegebenen empfohlenen Aushärtungsbedingungen gewährleistet werden, da diese Bedingungen Auswirkungen auf die Migrationseigenschaften haben können. Die folgenden

⁵ BfR-Empfehlung XXV Hartparaffine, mikrokristalline Wachse und deren Mischungen mit Wachsen, Harzen und Kunststoffen

werkstoffspezifischen Eigenschaften müssen bei der Prüfung von Laminaten auf den Beitrag des Klebstoffs zur Migration berücksichtigt werden:

3.1.1. Reaktion mit Lebensmittelsimulantien

Auf Grundlage der reaktiven Isocyanatchemie muss sichergestellt sein, dass die verwendeten Lebensmittelsimulantien nicht mit den Bestandteilen des Klebstoffs reagieren. So reagiert zum Beispiel das Lebensmittelsimulanz Ethanol mit Isocyanaten zu Carbamaten. Folglich kann der Restisocyanatgehalt nicht bestimmt werden. Die meisten Lebensmittelsimulantien (z.B. 10 % Ethanol, 3 % Essigsäure, 20 % Ethanol oder 95 % Ethanol) reagieren mit nicht umgesetztem Isocyanat und / oder nicht umgesetzten Isocyanat-Prepolymeren; diese Reaktion limitiert die Verwendung dieser Lebensmittelsimulantien nicht und stellt sie auch nicht in Frage, sondern erfordert vielmehr die richtige Identifizierung potentieller Nebenprodukte.

Dementsprechend wäre eine Bestimmung von primären aromatischen Aminen (PAA) aus der Hydrolyse von Isocyanaten in ethanolischen Lebensmittelsimulantien (die Bildung von Carbamate wird begünstigt) nicht erfolgreich, und es wäre nicht möglich, den Restgehalt an Isocyanatmonomer in einem der genannten wässrigen oder ethanolischen Lebensmittelsimulantien zu bestimmen.

3.1.2. Schwächung des Laminataufbaus

Die Prüfung der meisten Laminare unter Heißabfüllung-, Kochbeutel- oder Sterilisationsbedingungen wird bei den meisten Lebensmittelsimulantien (beispielsweise 3 % Essigsäure, 10 % Ethanol oder 95 % Ethanol) eine gewisse Abnahme der Bindungsstärke ergeben. Diese Abnahme der Bindungsstärke negiert jedoch nicht die Notwendigkeit für eine Prüfung und Bewertung mit diesen Lebensmittelsimulantien. Im Zweifelsfall sollte die tatsächliche Anwendung geprüft werden.

3.1.3. Beschleunigte Tests bei erhöhter Temperatur

Gemäß der Kunststoffverordnung gelten 60 °C über 10 Tage als ein beschleunigter Test für eine längere Lagerung (> 6 Monate). Es ist jedoch bekannt, dass in manchen Fällen bei 60 °C eine Änderung der physikalischen Eigenschaften eintritt. Die beobachtete Migration bei 60 °C wird von der tatsächlichen Migration bei Raumtemperatur oder sogar bei 40° C abweichen. In diesen Fällen können die erhaltenen Migrationsergebnisse ungültig und im schlimmsten Fall zu hoch sein.

3.1.4. Falsch-positive Ergebnisse aufgrund extrahierter Inhaltsstoffe

Während der Analyse können einige Substanzen aus extrahierten Komponenten neu erzeugt werden (analytische Artefakte). Daher ist es wichtig, im Zuge der Auswahl des Analyseverfahrens die Klebstoffart in Betracht zu ziehen und positive Ergebnisse zu verifizieren.

3.2. Klebstoffe auf Basis natürlicher Polymere

Bei pflanzlichen Klebstoffen und Papier- und Kartonanwendungen ist kein direkter Kontakt vorgesehen, kann jedoch an Nähten oder Kanten nicht ausgeschlossen werden. Die Migration über die Gasphase sollte in Erwägung gezogen werden, falls das Substrat keine Barriereigenschaften (Dampfphasentransfer) bietet.

Im Gegensatz dazu wird nicht erwartet, dass Flaschenetikettierungen mit Substraten wie Glas zur Migration beitragen, da Glas eine absolute Barriere darstellt.

Die wesentlichste Einschränkung der Testleitlinien auf Basis der Verordnung (EG) Nr10/2011 für Kunststoffe (EG) besteht in der vorherrschenden Verwendung von flüssigen Simulantien wie 3 % Essigsäure oder ethanolische Lösungen. Flüssige Simulantien können Klebstoffe, aufgebaut auf natürlichen Polymeren, wieder auflösen und somit zur vollständigen Extraktion statt Migration führen.

Aus diesem Grund können Klebstoffe auf Basis natürlicher Polymere, insbesondere bei Papier- und Kartonanwendungen, nicht flüssigen Simulantien auf Migration getestet werden.

3.3. Dispersionen / Emulsionen: Klebstoffe auf Basis von Vinylacetat-Polymeren (PVAc) oder Ethylvinylacetat-Copolymeren (EVA)

Klebstoffe auf Basis von Vinylacetat-Polymeren (PVAc) und Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren werden für Papier- und Kartonanwendungen verwendet, bei denen kein direkter Kontakt vorgesehen ist, an Nähten oder Kanten jedoch nicht ausgeschlossen werden kann. Die Migration über die Gasphase (Dampfphasentransfer) sollte in Betracht gezogen werden, wenn nur schwache oder keine Barriereigenschaften vorliegen.

Die wesentlichste Einschränkung der Testleitlinien auf Basis der Verordnung (EG) Nr. 10/2011 für Kunststoffe besteht in der vorherrschenden Verwendung von flüssigen Simulantien wie 3 % Essigsäure oder ethanolische Lösungen. Flüssige Simulantien können den Klebstoff wieder auflösen, was zu einer vollständigen Extraktion statt Migration führen kann. Aus diesem Grund können die Klebstoffe nicht auf Migration mit flüssigen Simulantien getestet werden, vor allem bei Papier- und Kartonanwendungen.

3.4. Dispersionen / Emulsionen: Klebstoffe auf Basis von Acrylatpolymeren und Copolymeren, einschließlich Styrol-Acrylat-Terpolymere und Reaktivsysteme

Klebstoffe auf Basis von Acrylatpolymeren und -Copolymeren, einschließlich Styrol-Acrylat-Terpolymere und Reaktivsysteme, werden für Papier- und Kartonanwendungen verwendet, bei denen ein direkter Kontakt nicht vorgesehen ist, jedoch an den Nähten oder Kanten nicht ausgeschlossen werden kann (Informationen über Direktetikettierung finden Sie weiter unten). Die Migration über die Gasphase (Dampfphasentransfer) sollte in Betracht gezogen werden, wenn nur schwache oder keine Barriereigenschaften vorliegen.

Die wesentlichste Einschränkung der Testleitlinien auf Basis der Verordnung (EG) Nr. 10/2011 für Kunststoffe besteht in der vorherrschenden Verwendung von flüssigen Simulantien wie 3 % Essigsäure oder ethanolische Lösungen. Flüssige Simulantien können den Klebstoff wieder auflösen, was zu einer vollständigen Extraktion statt Migration führen kann. Aus diesem Grund können die Klebstoffe nicht auf Migration mit flüssigen Simulantien getestet werden, vor allem bei Papier- und Kartonanwendungen.

Besondere Aufmerksamkeit muss der Direktetikettierung von Lebensmitteln bei Verwendung von Haftklebstoffen (PSA) gewidmet werden. Die Verordnung (EG) Nr. 10/2011 für Kunststoffe (EG) verweist auf flüssige Simulantien sobald freie Fette auf der Oberfläche der trockenen Lebensmittel vorhanden sein können. In diesen Fällen muss sichergestellt werden, dass der Migrationstest in einer Weise durchgeführt wird, die der tatsächlichen Anwendung am nächsten kommt. Migrationsergebnisse sind dann nicht gültig, wenn sich der Klebstoff in den flüssigen Lebensmittelsimulantien löst oder vom Substrat entfernt wird.

3.5. Kaltsiegelklebstoffe

Naturkautschuk und synthetischer Latex werden für Papier- und Folienanwendungen in der Verpackung von trockenen Lebensmitteln verwendet. Direkter Lebensmittelkontakt ist nicht vorgesehen, kann jedoch an den Nähten und Kanten nicht ausgeschlossen werden.

Die wesentlichste Einschränkung der Testleitlinien auf Basis der Verordnung (EG) Nr. 10/2011 für Kunststoffe besteht in der vorherrschenden Verwendung von flüssigen Simulantien wie 3 % Essigsäure oder ethanolische Lösungen. Flüssige Simulantien können das Latex auflösen, was zu einer vollständigen Extraktion statt Migration führen kann. Aus diesem Grund kann die Dispersion nicht auf Migration mit flüssigen Simulantien getestet werden, vor allem bei Papier- und Kartonanwendungen.

3.6. Heißsiegelklebstoffe

Typische Verschlussanwendungen für Becher und Schalen beinhalten den direkten Kontakt mit Lebensmitteln. Die Migration mit flüssigen Lebensmittelsimulantien entsprechend Verordnung (EG) Nr. 10/2011 für Kunststoffe kann zur Wiederauflösung des Heißsiegelklebstoffs führen, insbesondere bei der Verwendung von lipophilen Simulantien mit hohem Ethanolgehalt. Im Falle 3%iger Essigsäure als Simulanz für saure Lebensmittel können Aluminiumschichten angegriffen werden. Diese Korrosion hat die Freisetzung von Aluminium in das Lebensmittelsimulanz zur Folge.

In diesen Fällen müssen die Migrationsergebnisse als ungültig angesehen werden, da das eigentliche Lebensmittel die Heißsiegelungen nicht auflösen und die Aluminiumschicht nicht korrodieren würde.

3.7. Schmelzklebstoffe

Für Schmelzklebstoffe und Papier- / Kartonanwendungen ist kein direkter Kontakt vorgesehen, dieser kann jedoch an Nähten oder Kanten, einschließlich Sichtstreifen in Papiertüten, nicht ausgeschlossen werden. Die Migration über die Gasphase (Dampfphasentransfer) sollte in Betracht gezogen werden, sofern das Substrat keine Barriereigenschaften bietet. Je nach Art des Schmelzklebstoffs kann er als extrudierbare Heißsiegelbeschichtung verwendet werden, um eine wasser- oder lösungsmittelbasierte Beschichtung oder eine Siegelfolie zu ersetzen.

Die wesentlichste Einschränkung der Testleitlinien auf Basis der Verordnung (EG) Nr. 10/2011 für Kunststoffe besteht in der vorherrschenden Verwendung von flüssigen Simulantien wie ethanolischen Lösungen. Flüssige Simulantien mit Ethanol als organischem Lösungsmittel können große Teile von Klebern (z.B. Haftverbesserer) wieder auflösen, was für das verpackte Lebensmittel nicht der Fall ist, und zur Extraktion anstelle von Migration führen würde. Dazu kommt, dass es bei Temperaturen über 40 °C zum Erweichen der Schmelzklebstoffe aufgrund der niedermolekularen Fraktion (z.B. Wachse) kommen kann⁶.

Im Allgemeinen sind in Verordnung (EG) Nr. 10/2011 für Kunststoffe erfasste Lebensmittelsimulantien und Bedingungen für diese Kategorie von Materialien nicht geeignet. Die detaillierten Testbedingungen sollten jeweils im Einzelfall und basierend auf den jeweiligen Klebstoff- und Anwendungsarten festgelegt werden.

4. Testverfahren und Auswertung der Testergebnisse

Es stehen zahlreiche Testverfahren zur Bestimmung von definierten Verbindungen in unterschiedlichen Matrices zur Verfügung. Diese wurden teilweise standardisiert und auf europäischer Ebene als Testverfahren veröffentlicht, z.B. DIN EN 13130 Prüfverfahren.

Aufgrund der breiten Palette von Anwendungen für Lebensmittelkontakt-Materialien⁷ wirkt sich die Vorbereitung und Analyse von Testlösungen stark auf die abschließende Bewertung aus.

Die Herstellung der Testlösungen umfasst die folgenden Schritte:

- Abschätzung eines tatsächlichen Lebensmittelkontakt-Szenarios und Aufsetzen eines Plans zur Migrationsprüfung.
- Migration des Materials unter vorgegebenen Bedingungen (Wahl des Lebensmittelsimulanten, der Temperatur und der Zeit).

⁶ BfR-Empfehlung XXV Hartparaffine, mikrokristalline Wachse und deren deren Mischungen mit Wachsen, Harzen und Kunststoffen

- Aufbereitung der Migrations- / Extraktionslösung in eine "einsatzbereite" Testlösung⁷ oder Testsubstanz (Extraktionen, etc.).

In jedem dieser Schritte müssen Entscheidungen getroffen werden, die das Analyseergebnis des angewandten Testverfahrens beeinflussen. Daher könnten getrennte Analysen identischer Lebensmittelkontakt-Materialien unter Verwendung des gleichen Testverfahrens zu unterschiedlichen Testergebnissen führen.

Das folgende Unterkapitel enthält Empfehlungen zur Prüfung von Klebstoffen, wobei im Gegensatz zu reinen Kunststoffen deren materialspezifische Eigenschaften in Betracht gezogen werden. Dazu gehört die Berücksichtigung aller Phasen der Migrationsstudie, vom Testaufbau bis zur endgültigen Auswertung der Testergebnisse.

Vermerk 1:

Entsprechend der Kunststoffverordnung können zusätzlich zu Migrationsuntersuchungen auch Restgehaltsmessungen (QM) erforderlich werden. Im Zuge dieser Messungen werden starke Lösungsmittel wie Dichlormethan verwendet, um eine vollständige Extraktion zu erreichen. Unter diesen erschwerten Bedingungen werden Monomere, Polymere und andere Inhaltsstoffe wieder in Lösung gebracht. Je nach Analysetechnik sind Oligomere und Polymere anfällig für Spaltung und liefern falsch-positive Ergebnisse. So führt beispielsweise die Injektion einer Extraktionslösung in den heißen Injektorblock eines Gaschromatographen (GC) zu einer thermischen Belastung, die die Freisetzung monomerer Isocyanate aus Polyurethanen (siehe Kapitel 3.1.4) zur Folge hat.

Vermerk 2:

Sobald ein Klebstoff zur Migrationsanalyse auf ein Substrat (z.B. auf Papier oder Polymerfilm) aufgetragen wird, muss das Substrat selbst eingehend untersucht werden. Eine Migration vom Substrat muss separat ausgewertet werden, um den Beitrag zur Migration (Erzeugung eines "Blindwertes" ohne Klebstoff) unterscheiden zu können.

Vermerk 3:

Wie bereits in Kapitel 2 "[Typische Klebstoffsysteme, die in Lebensmittelkontakt-Materialien verwendet werden](#)" und Kapitel 3 "[Materialspezifische Eigenschaften, die berücksichtigt werden müssen](#)" beschrieben, muss im Zuge von Migrationsprüfungen die Komplexität der Klebstoffrezepturen in Betracht gezogen werden (z.B. Anwendbarkeit von Analyseverfahren, Auflösung von Rohstoffen und Formulierungen in Lebensmittelsimulantien, Erweichen / Schmelzen von Inhaltsstoffen bei erhöhten Temperaturen). Siehe Kapitel 5 "[Referenzen](#)" für weitere Informationen zu spezifischen Klebstoffeigenschaften.

4.1. Reaktive Polyurethan(PU)-Klebstoffe

4.1.1. Reaktion mit Lebensmittelsimulantien

Eine Bestimmung des Restgehalts an Isocyanaten sollte unter Verwendung inerte Lösungsmittel, wie Dichlormethan, durchgeführt werden, um einem Abbau bzw. einer Bildung von Nebenprodukten vorzubeugen. Es ist zu bedenken, dass auch inerte Lösungsmittel Verunreinigungen oder Restfeuchte enthalten können. Daher sollten möglichst hochreine Lösungsmittel verwendet werden. Selbst im Falle eines spezifizierten Restwassergehaltes wird die tatsächliche Menge von Charge zu Charge variieren und sich nach dem Anbruch des Gebindes erhöhen. Folglich können Lösungsmittel mit gleicher Spezifikation zu unterschiedlichen Isocyanat-Werten führen.

Zudem kann es bei der Durchführung einer vollständigen Extraktion mit dem Laminat (z.B. durch Schneiden des Materials zum vollständigen Eintauchen) zur Auflösung von Teilen des Polyurethan-Polymers kommen, was sich auf den weiteren Verlauf der Untersuchungen auswirken kann (siehe Kapitel 3.1.4).

⁷ Zur Injektion in das Analysensystem (GCMS, LCMS, etc.)

Wenn ein inertes Lösungsmittel nicht verwendet werden kann, z.B. wenn spezielle Prüfsimulantien wie Ethanol obligatorisch sind oder signifikante Restverunreinigungen nicht vermieden werden können, muss mit einer Reaktion zwischen dem Lösungsmittel und dem Klebstoffsystem gerechnet werden. In diesem Fall muss das angewandte Analyseverfahren in der Lage sein, die Menge an unvermeidlichen Nebenprodukten zu erkennen und erfassen. So werden zum Beispiel Restgehalte an Isocyanaten in ethanolischen Lösungen über ihre Carbamate, d.h. ihr Ethyl-Addukt, bestimmt.

Es ist zu beachten, dass in der Regel Referenzsubstanzen (= "Standards") für die eindeutige Identifizierung und Quantifizierung erforderlich sind. Im Falle der Bestimmung von reaktiven Klebstoffbestandteilen über ihre Nebenprodukte kann die Verfügbarkeit geeigneter Standards zur Sicherstellung einer zuverlässigen Bestimmung eingeschränkt sein. In diesem Fall kann eine semi-quantitative Bestimmung unter Verwendung interner Standards geeignet sein.

Die Bestimmung primärer aromatischer Amine (PAA) sollte möglichst aus Essigsäure-Lösungen durchgeführt werden, z.B. 3 % Essigsäure als Lebensmittelsimulanz. Im Falle von Laminaten, die unter gewöhnlichen Umgebungsbedingungen verwendet werden (Raumtemperatur), herrscht allgemeiner Konsens darüber, dass 70 °C für 2 Stunden eine Hydrolyse der verfügbaren aromatischen Isocyanate gewährleistet. Wenn Lamine jedoch bei der Verwendung erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind, z.B. Kochbeutel, besteht die Möglichkeit eines thermischen Abbaus des Klebstoffes, wodurch Isocyanate und somit PAA freigesetzt werden können. Für solche Anwendungen sollten die tatsächlichen Einsatzbedingungen die Grundlage für die Testbedingungen bilden.

Eine Messung der PAA stellt nicht sicher, dass die Grenzwerte für NCOs (d.h.: QM (T) 1 mg / kg im Endprodukt angegeben als Isocyanat-Einheit) eingehalten werden. Jedoch besteht die Möglichkeit, eine Korrelation zwischen PAA und NCO-Gehalt nachzuweisen. In solchen Fällen können PAA-Tests als ein praktisches Verfahren zum Nachweis einer ausreichenden Härtung des Klebstoffs verwendet werden.

Es sei darauf hingewiesen, dass aliphatische Diisocyanate keine PAAs erzeugen; daher erlaubt die PAA-Bestimmung nur Rückschlüsse auf aromatische Isocyanate.

4.1.2. Schwächung des Laminataufbaus

Es sollte sichergestellt werden, dass Herstellung und Aushärten des Laminats gemäß den Empfehlungen des Klebstoffherstellers erfolgen. Die zu migrierende und analysierende Probe sollte repräsentativ für das Laminat sein.

Sollte das Laminat unter aggressiven Testbedingungen versagen, müssen die Ergebnisse festgehalten und berichtet werden. Sollte es zum Abbau des Polymernetzwerks kommen, müssen die Nebenprodukte analysiert und berichtet werden. Es ist anzumerken, dass diese Ergebnisse bedeuten können, aber nicht müssen, dass dieses Klebstoffsystem für die gewünschte Anwendung nicht geeignet ist, aber es kann auch ein Hinweis dafür sein kann, dass die Testbedingungen angepasst werden müssen.

Im Zweifelsfall sollte die tatsächliche Anwendung geprüft werden.

4.1.3. Beschleunigte Tests bei erhöhter Temperatur

In der Verordnung (EG) Nr. 10/2011 für Kunststoffe definierte Migrationsbedingungen können erhöhte Temperaturen (z.B. 60 °C) beinhalten, die die tatsächlichen Einsatzbedingungen nicht widerspiegeln. Sobald diese standardisierten Testbedingungen zu einer Veränderung der physikalischen Eigenschaften des Laminats im Vergleich zu den Eigenschaften des tatsächlichen Lebensmittelkontakt-Szenario führen, wie es bei dem realen Lebensmittelkontakt nicht vorkommen würde, sollte dies festgehalten und berichtet werden. Falls es Zweifel an der Aussagekraft des Migrationstest gibt, sollte der Test unter Verwendung der tatsächlichen Kontakttemperatur, Zeit und / oder des Lebensmittels wiederholt werden.

4.1.4. Falschpositive Ergebnisse extrahierter Inhaltsstoffe

Besondere Aufmerksamkeit muss Migrationslösungen gewidmet werden, die extrahierte Polymere und Oligomere enthalten. Als Lebensmittelsimulantien verwendete organische Lösungsmittel können polymere Teile des Lebensmittelkontakt-Materials extrahieren. Im Zuge der Analyse unter Verwendung eines Gaschromatographen (GC) wird ein eingespritztes Aliquot der Testlösung auf mehr als 200 °C erhitzt, was zu einer Zersetzung des Polymers und dem Nachweis von Monomeren führt. Diese Ergebnisse müssen als analytisches Artefakt ausgewertet werden, da die Monomere nicht in der Migrationslösung vorhanden sind, sondern künstlich im analytischen Testsystem erzeugt werden. Folglich sind die Testergebnisse ungültig.

Die folgenden Polymere können zur thermischen Zersetzung neigen (Beispiele):

- Polyurethane: Nachweis von Isocyanat-Restgehalten
- Polyester: Nachweis von Glykol-Restgehalten
- Polyacrylate: Nachweis von Acrylat-Restgehalten
- etc.

Das Verständnis der thermischen Zersetzung spielt eine zentrale Rolle bei der Auswertung der Migrationstestergebnisse, da GC(MS)-Screenings eine bewährte Methode darstellen, um einen schnellen Überblick über die Migrationseigenschaften von Lebensmittelkontaktmaterialien zu erhalten. Dabei muss sich der Analytiker möglicher falsch-positiver Ergebnisse bezüglich des Restmonomergehalts bewusst sein. Es sind geeignete Gegenmaßnahmen zu ergreifen und zu dokumentieren.

Vermerk 1: Kritische Temperaturen für die thermische Zersetzung

Aufgrund der großen Vielzahl an polymeren Bestandteilen in Lebensmittelkontakt-Materialien und Klebstoffsystemen ist es nicht möglich, eine kritische Temperatur zu definieren, bei deren Überschreitung die thermische Zersetzung einsetzt. Jedoch sollte eine Wärmebelastung um und über 100 °C im analytischen Testsystem (beispielsweise im heißen Injektorblock von GC-Systemen) sorgfältig betrachtet werden.

Vermerk 2: Analytische Alternativen bei thermischer Zersetzung

Die Gaschromatographie hat thermische Auswirkungen auf die eingespritzte Testlösung. Es gibt jedoch auch Einspritzverfahren, die eine Einspritzung bei geringerer Temperatur ermöglichen (z.B. Direkteinspritzung in die Säule, „on column“). Die Flüssigchromatographie (z.B. HPLC = High Pressure Liquid Chromatography) hat im Allgemeinen keine thermischen Auswirkungen und sollte bei der Evaluierung von Restmonomeren als erste Wahl angesehen werden.

Vermerk 3: Verifizierung der Restmonomer-Ergebnisse

Wenn bewährte GCMS-Screenings für einen schnellen Überblick verwendet werden, kann jeder Befund von Restmonomeren durch Veränderung der Temperaturen innerhalb des analytischen Testsystems verifiziert werden. Z.B. sollte sich die Temperatur des Injektorblocks nicht auf die tatsächliche Menge an Restmonomeren auswirken. Jede Korrelation zwischen Temperatur und Monomergehalt kann ein Indiz für eine thermische Zersetzung während der Analyse sein.

4.2. Klebstoffe, bei denen es sich nicht um reaktive Polyurethan(PU)-Klebstoffe handelt

Dieser Abschnitt enthält Empfehlungen darüber, wie Klebstoffe geprüft werden sollten, bei denen es sich nicht um reaktive PU-Klebstoffe handelt, und umfasst die folgenden Klebstoffarten:

- Klebstoffe auf Basis natürlicher Polymere
- Dispersionen / Emulsionen: Klebstoffe auf Basis von Vinylacetat-Polymeren (PVAc) oder Ethylvinylacetat-Copolymeren (EVA)
- Dispersionen / Emulsionen: Klebstoffe auf Basis von Acrylatpolymeren und Copolymeren, einschließlich Styrol-Acrylat-Terpolymere und Reaktivsysteme
- Kaltsiegelklebstoffe
- Heißsiegelklebstoffe
- Schmelzklebstoffe

4.2.1 Allgemeine Empfehlungen

Im Falle von typischen Anwendungen bei Papier- und Kartonverpackungen werden Bestandteile des Klebstoffes über die Gasphase ins Lebensmittel übergehen (Dampfphasentransfer). Dieser Migrationspfad sollte unter Verwendung von Tenax® als Lebensmittelsimulanz simuliert werden. Migrationsdauer und -temperatur sollten entsprechend der zu erwartenden Einsatzbedingungen und unter Berücksichtigung der materialspezifischen Eigenschaften (z.B. Änderung der physikalischen Eigenschaften aufgrund der Erweichung von Wachsen) gewählt werden.

Die Migration sollte am fertigen Produkt und unter Berücksichtigung des Einflusses anderer Bestandteile / Schichten des Lebensmittelkontaktmaterials durchgeführt werden. Sollte das fertige Produkt nicht verfügbar sein, kann der Klebstoff auf einem geeigneten Substrat aufgebracht werden, das der tatsächlichen Anwendung am nächsten kommt. Beispielsweise kann der Klebstoff als Film auf Papier aufgetragen werden und dieses beschichtete Papier kann nach dem Trocknen für Migrationstests verwendet werden. Eine Headspace-Analyse des Klebstoffes kann als ein erstes Screening-Tool zur Bestimmung von flüchtigen Komponenten und deren Risikobewertung dienen.

Normalerweise wird Tenax® nicht direkt auf die Klebeschicht aufgebracht, sondern für den Dampfphasentransfer in einem gewissen Abstand gelagert. Kann jedoch ein direkter Klebstoffkontakt mit dem Lebensmittel in der tatsächlichen Anwendung nicht ausgeschlossen werden, so kann die Migration auch in direktem Kontakt durchgeführt werden, um Worst-Case-Werte zu erhalten.

Bei direktem Kontakt mit flüssigen Lebensmittelsimulanzien wird der getrocknete Klebstoff in vielen Fällen wieder aufgelöst. Die Ergebnisse solcher Tests können nicht als Migrationsergebnisse ausgewertet werden, da sich die physikalischen Eigenschaften der Prüfgegenstände deutlich ändern. Sobald ein Wiederauflösen des Klebefilms in flüssigen Simulanzien beobachtet wird, sollte dies vermerkt und berichtet werden. Diese Ergebnisse können für Worst-Case-Betrachtungen verwendet werden, überschätzen jedoch deutlich die Migration auf trockene Lebensmittel.

Zusätzlich sollten falsch-positive Ergebnisse aus extrahierten Bestandteilen in Betracht gezogen werden, wie für reaktive PU-Klebstoffe beschrieben (siehe Kapitel 3.1.4.: Polymere der Klebstoffrezeptur können während der Analyse gespalten werden, was zu falsch-positiven Restmonomergehalten führt).

4.2.2 Spezielle Empfehlungen für Haftklebstoffe (PSA)

Haftklebstoffe (PSA) können sowohl Dispersionen und Emulsionen auf Basis von Acrylatpolymeren (siehe Kapitel 3.4.) als auch Schmelzklebstoffe (siehe Kapitel 3.7.) umfassen. Diese behalten nach dem Auftragen ihre klebrigen Eigenschaften bei, so dass das trockene Lebensmittelsimulanz Tenax® auf dem Klebstoff haften bleibt und nach der Migration nicht entfernt werden kann. Wenn jedoch eine Simulation eines direkten Lebensmittelkontakts erforderlich ist, z.B. direkte Etikettierung von Lebensmitteln, sollte das Auftragen des PSA auf ein Substrat mit geringen oder keinen Barriereigenschaften in Erwägung gezogen werden, z.B. Papier oder dünner PE-Film (Polyethylen-Film). Die Migration kann dann von der Papier- oder PE-Seite durchgeführt werden, was das Festkleben von Tenax® am Klebstoff verhindert.

Bei diesem Migrations-Plan sollte das Substrat nur dazu helfen, das Lebensmittelsimulanz vom PSA zu trennen. Dies sollte sich nicht auf die Migration auswirken. Im Zweifelsfall sollte die tatsächliche Anwendung geprüft werden.

4.2.3 Spezielle Empfehlungen für Kaltsiegel- und Heißsiegelklebstoff anwendungen

Kaltsiegel- und Heißsiegelklebstoffe können auf Aluminium als Substrat (z.B. Verschlussanwendungen) aufgebracht werden. Es ist zu beachten, dass saure Lebensmittelsimulantien, wie 3% Essigsäure, in diesen Fällen nicht verwendet werden können. Es ist jedoch möglich, für Testzwecke alternative Substrate auszuwählen. Neben einer möglichen Wiederauflösung des Kaltsiegel oder Heißsiegelklebstoffs (wie in vorhergehenden Abschnitten beschrieben) können saure Flüssigkeiten dazu führen, dass das Aluminiumsubstrat korrodiert, was zur vollständigen Zerstörung des Lebensmittelkontaktmaterials führt. Die Ergebnisse solcher Migrationstests sind nicht verwendbar.

Im Zweifelsfall, und wenn das Lebensmittelkontakt-Szenario Kontakt saure Lebensmittel enthält, muss die tatsächliche Anwendung getestet werden.

5. Referenzen

- MIGRESIVES, Research Programme on Migration from Adhesives in Food Packaging, Materials in Support of European Legislation and Standardisation, Collective Research Programme, COLL-CT-2006-030309, Final Activity Report 2011
- Adhesives in Food Contact Materials and Articles, Proceedings from a Nordic Seminar (June 2001), Svensson et al., TemaNord 20021551© Nordic Council of Ministers, Copenhagen 2002, ISBN 92-893-0808-7

6. Kontakt

Dieses Dokument wurde von FEICAs technischer Arbeitsgruppe für Papier- und Verpackungsmaterialien aufgesetzt.

FEICA Regulatorische Angelegenheiten: Jana Cohrs (j.cohrs@feica.eu)

FEICA – Verband der europäischen Klebstoffindustrie
Avenue Edmond van Nieuwenhuysse, 4
B-1160 Brüssel, Belgien
Tel: +32 (0)2 676 73 20 | Fax: +32 (0)2 676 73 99
info@feica.eu | www.feica.eu

Angaben zur Veröffentlichung: DE_GUP-EX-F03-010

Copyright ©FEICA, 2016 - Nachdruck und Wiedergabe nur mit vollständiger Quellenangabe in der folgenden Form gestattet:
`Quelle: FEICA Leitlinien DE_GUP-EX-F03-010 (www.feica.eu).

Dieses Dokument wurde unter Verwendung der besten derzeit verfügbaren Informationen erstellt und kann auf eigene Gefahr hin verwendet werden. Die Informationen wurden nach bestem Wissen und Gewissen recherchiert. Es wird jedoch keine Haftung oder Garantie bezüglich der Genauigkeit oder Vollständigkeit übernommen und es wird keine Gewähr für Schäden jeglicher Art übernommen, die mit der Verwendung oder der Bezugnahme auf dieses Dokument in Zusammenhang stehen. Dieses Dokument spiegelt nicht unbedingt die Ansichten aller Unternehmen, die FEICA-Mitglieder sind, wieder.