



MEHR SICHERHEIT BEI DER ARBEIT

Erhöhung der Arbeitssicherheit durch Reduzierung gefährlicher Substanzen in LOCTITE Sofortklebstoffen und Aktivatoren.

Martin Smyth
Áine Mooney
Emer Ward
Tammy Gernon
Susan Reilly

Alan Corry
Xinyu Wei
Oliver Droste
Joseph Wang
Prasad Khandagale

Nishant Tale
Francine F. Silva
Christine Marotta
Udo Hinterseer



EINLEITUNG

In den letzten Jahren sind bei Henkel vermehrt Anfragen von Anwendern unserer Sofortklebstoffe eingegangen, die sich auf verschiedene Inhaltsstoffe bezogen, die in bestimmten Regionen der Welt in den Fokus der Aufsichtsbehörden geraten sind. Dabei geht es insbesondere um Inhaltsstoffe, die als krebserregende, erbgutverändernde und fortpflanzungsgefährdende Stoffe, sogenannte CMR-Stoffe, identifiziert wurden, aber auch um andere Dinge (wie z. B. Piktogramme für Gesundheitsrisiken auf Produktetiketten). Viele der gegenwärtig im Handel erhältlichen Sofortklebstoffe enthalten zwei als CMR eingestufte Inhaltsstoffe niedriger Kategorie: Hydrochinon (HQ) und/oder 2,2'-Methylenebis (4-methyl-6-tert-butylphenol) (MMBP). Ebenso enthalten handelsübliche Aktivatoren für Sofortklebstoffe einen CMR-Stoff: N,N-Dimethyl-p-toluidin (DMPT).

In Reaktion auf diese regulatorischen Belange und die Nachfrage seitens des Industriemarktes nach „sichereren“ Montagelösungen wurden mehrere Henkel-Formulierungen mit weltweit akzeptierten Rohstoffen verbessert. Diese Innovation vereint eine verbesserte Formulierung für Gesundheit und Sicherheit mit der hohen Qualität und Zuverlässigkeit, für die die Marke LOCTITE bekannt ist. Erreicht wurde dies ohne Kompromisse bei den Kerneigenschaften, wie z. B. bei den Fixierzeiten bzw. Handfestigkeiten, den Haftfestigkeiten, der Vielseitigkeit der Materialien und der Haltbarkeit. Mehrere LOCTITE Aktivatoren wurden ebenfalls in diese Verbesserungen aufgenommen, ohne dass die Produktleistung verändert wurde.

LOCTITE-SOFORTKLEBSTOFFLÖSUNGEN UND GEFÄHRLICHE CHEMISCHE STOFFE

Wie bereits erwähnt, wurde die marktführende Produktreihe der LOCTITE-Sofortklebstoffe (und die dazugehörigen Aktivatoren) von Henkel als zentrale Produktkategorie zur Reduzierung gefährlicher chemischer Inhaltsstoffe ausgewählt. LOCTITE-Sofortklebstoffe sind Hochleistungsprodukte für die Montage einer Vielzahl von Substraten (u. a. auch schwer zu verbindender Materialien), die eine gleichmäßige Spannungsverteilung und hohe Zug- und/oder Scherfestigkeit erfordern. Diese Produkte erzielen schnelle Verklebungen verschiedener Materialien wie Metalle, Kunststoffe und Elastomere. Ausgewählte Rezepturen eignen sich auch gut zum Kleben poröser Materialien wie Holz, Papier, Leder und Textilien. Zur Produktpalette gehören eine große Anzahl von Produkten, die schnellhärtende Flüssigkleber (z. B. LOCTITE 401) und schnellhärtende Gelkleber (z. B. LOCTITE 454) kombinieren, wodurch Anwendungen über Kopf und vertikal möglich sind. In den letzten Jahren wurden außerdem neuartige zweikomponentige Optionen auf den Markt gebracht (z. B. LOCTITE 3090), die eine schnelle Verklebung und Spaltfüllung ermöglichen. Henkel bietet auch eine Reihe von Aktivatoren (z. B. LOCTITE SF 7452/7455) an, die die Aushärtungsgeschwindigkeit erhöhen.

Zu den Klebstoffprodukten, die für dieses Programm zur Reduzierung gefährlicher Inhaltsstoffe ausgewählt wurden, gehören LOCTITE 401, LOCTITE 406, LOCTITE 495, LOCTITE 454 und LOCTITE 3090 (Abbildung 1), sowie die Aktivatoren LOCTITE 7455 und LOCTITE 7452 (Abbildung 2). Für die kommenden Jahre sind weitere Maßnahmen geplant, um diesen Ansatz auf andere Produkte dieser Kategorie auszuweiten.



Abb. 1
Sofortklebstoff-Produkte, bei denen gefährliche Inhaltsstoffe reduziert wurden.



Abb. 2
Aktivatoren für Sofortklebstoff, bei denen gefährliche Inhaltsstoffe reduziert wurden.

Es wurden umfangreiche Kunden- und Marktstudien durchgeführt, um zu ermitteln, bei welchen Arten von Inhaltsstoffen Verbraucher die größten Bedenken haben. Zu jedem in der Welt hergestellten und verkauften chemischen Stoff gibt es eine Reihe von Gefahrenhinweisen und Piktogrammen, die auf den vorhandenen toxikologischen Daten beruhen, um dem Benutzer Hinweise zu den Risiken zu geben, die der Umgang mit solchen chemischen Stoffen mit sich bringt. Die Verwendung dieser Gefahrenhinweise und Piktogramme ist im Global Harmonisierten System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (GHS) geregelt. Diese Gefahrenhinweise sind im Sicherheitsdatenblatt (SDB) des Produkts enthalten, und die zugehörigen Gefahrenpiktogramme erscheinen sowohl im Sicherheitsdatenblatt als auch auf dem Etikett des Produkts. Im Allgemeinen wurden krebserzeugende, erbgutverändernde und fortpflanzungsgefährdende Stoffe (so genannte CMR-Stoffe) als die Hauptgefahren ermittelt. Die mit diesen Stoffen verbundenen Gefahrenhinweise sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zusätzlich zu den speziellen CMR-Inhaltsstoffen konzentrierte sich dieses Upgrade auch auf die Reduzierung von Inhaltsstoffen, die für Wasserorganismen toxisch sein oder das Gefahrenpiktogramm „Gesundheitsgefahr“ erforderlich machen können.

TABELLE 1
Gefahrenhinweise zu CMR-Stoffen

KREBSERREGEND	ERBGUTVERÄNDERND	FORTPFLANZUNGSGEFÄHRDEND
H350 Kann Krebs erzeugen.	H340 Kann genetische Defekte verursachen.	H360 Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen.	H341 Kann vermutlich genetische Defekte verursachen.	H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
		H362 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.

Wie bereits erwähnt, wurden die für dieses Programm ausgewählten Produkte einer Prüfung unterzogen, um die gefährlichsten Bestandteile zu ermitteln. Die in Tabelle 2 aufgeführten Stoffe sind vorrangig zu reduzieren.

TABELLE 2

Vorrangig zu reduzierende oder auszuschließende Inhaltsstoffe.

ABKÜRZUNG	CHEMISCHE BEZEICHNUNG	CAS-NUMMER
HQ	Hydrochinon	123-31-9
MMBP	2,2'-Methylenbis-(4-methyl-6-tert-butylphenol)	119-47-1
DMPT	N,N-Dimethyl-p-toluidin	99-97-8

Die problematischsten Gefahrenhinweise für die genannten Inhaltsstoffe sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die vollständige Liste der zu dem jeweiligen Stoff gehörenden Hinweise ist ebenfalls in Anhang 1 aufgeführt.

TABELLE 3
Problematische Inhaltsstoffe und deren bisherige Gefahrenhinweise.

ABKÜRZUNG	GEFAHRENHINWEISE
HQ	H341 Kann vermutlich genetische Defekte verursachen. H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen.
MMBP	H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
DMPT	H350 Kann Krebs erzeugen.

In den nächsten Abschnitten werden die technologischen Fortschritte bei den Klebstoffformulierungen (Abschnitt 3) sowie Formulierungen von Primern und Aktivatoren (Abschnitt 4) näher erläutert.

Im Allgemeinen wurden krebserzeugende, erbgutverändernde und fortpflanzungsgefährdende Stoffe (CMR-Stoffe) als die Hauptgefahren ermittelt. Die mit diesen Stoffen verbundenen Gefahrenhinweise sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zusätzlich zu den speziellen CMR-Inhaltsstoffen konzentrierte sich dieses Upgrade auch auf die Reduzierung von Inhaltsstoffen, die für Wasserorganismen toxisch sein oder das Gefahrenpiktogramm „Gesundheitsgefahr“ erforderlich machen können.

LOCTITE-SOFORTKLEBSTOFFE

Hydrochinon (HQ) und 2,2'-Methylenbis-(4-methyl-6-tert-butylphenol) (MMBP) sind Beispiele von Stabilisatoren für freie Radikale. Sie sind wesentliche Zusatzstoffe für jede Sofortklebstoffformulierung, wobei ihr Hauptzweck darin besteht, freie Radikale abzufangen, die die Polymerisation des Cyanacrylatmonomers auslösen könnten. Mit anderen Worten sorgen sie dafür, dass der Klebstoff in der Flasche für die Dauer seiner Haltbarkeit flüssig bleibt. LOCTITE-Sofortklebstoffe enthalten diese Chemikalien in nur sehr geringen Mengen, und die Fertigprodukte sind nicht als CMR-Stoffe eingestuft.

Das F&E-Team von Henkel hat ein umfangreiches Programm zur Identifizierung und Validierung alternativer Stabilisatoren für freie Radikale durchgeführt, die nicht als CMR eingestuft sind. Das Ergebnis ist ein neuartiges Stabilisatorpaket für freie Radikale, mit dem es Henkel möglich war, in den Formulierungen von LOCTITE 401, LOCTITE 406 und LOCTITE 495 auf HQ zu verzichten - sowie bei LOCTITE 454 und LOCTITE 3090 auf HQ und MMBP zu verzichten. Die neuen Inhaltsstoffe müssen aufgrund ihrer geringen Mengen und ihrer ausgezeichneten Gesundheits- und Sicherheitseigenschaften nicht als gefahrbestimmende Komponenten auf dem Produkt-SDB hervorgehoben werden.



Tabelle 4 zeigt die bisherigen Werte im Vergleich zu den neuen Werten für die bedenklichen Inhaltsstoffe, wobei die verbesserten Werte als neue Spezifikationsgrenze dienen, um die Einhaltung der Vorschriften während des Herstellungsprozesses zu gewährleisten. Zu beachten ist, dass diese Inhaltsstoffe zwar nicht mehr Bestandteil der LOCTITE-Produktrezeptur sind, aber aufgrund gemeinsamer Herstellungsprozesse und/oder bestimmter Rohstoffverunreinigungen Spuren davon vorhanden sein können. Daher hat Henkel als zusätzlichen Schritt einen niedrigen Spezifikationswert für diese Stoffe eingeführt (< 50 ppm für HQ und < 100 ppm für MMBP), und jede Charge wird nun nach der Herstellung auf diesen Wert geprüft.

TABELLE 4
Bisherige gegenüber den verbesserten Werten für CMR-Inhaltsstoffe pro Henkel-Produkt.

HENKEL-PRODUKT	WERT BISHERIGES PRODUKT	WERT VERBESSERTES PRODUKT
LOCTITE 401	> 800 ppm HQ	< 50 ppm HQ
LOCTITE 406	> 800 ppm HQ	< 50 ppm HQ
LOCTITE 495	> 800 ppm HQ	< 50 ppm HQ
LOCTITE 454	> 800 ppm HQ, > 2.200 ppm MMBP	< 50 ppm HQ, < 100 ppm MMBP
LOCTITE 3090	> 800 ppm HQ, > 2.200 ppm MMBP	< 50 ppm HQ, < 100 ppm MMBP

Diese Verbesserungen haben unterschiedliche Auswirkungen auf das SDB je nach Produkt und Region, da jedes Land/jede Region andere Vorschriften hat. Tabelle 5 enthält ein Beispiel für die Auswirkungen der bisherigen Rezeptur gegenüber der verbesserten Rezeptur auf das europäische SDB für LOCTITE 454.

TABELLE 5
LOCTITE 454 Auswirkungen auf das europäische Sicherheitsdatenblatt – bisheriges Produkt gegenüber verbessertem Produkt.

EUROPÄISCHER SDB-ABSCHNITT	LOCTITE 454 BISHER 	LOCTITE 454 VERBESSERT 
3	In Zusammensetzung/Angaben zu Bestandteilen wird sowohl HQ als auch MMBP angegeben	Ethylcyanoacrylat ist die einzige gefährliche Substanz, die in Abschnitt 3 genannt ist
8	Begrenzung und Überwachung der Exposition/persönliche Schutzausrüstung aufgrund von HQ	OELs* in Verbindung mit HQ sind hier entfernt
11	Toxikologische Angaben zu HQ	Toxikologische Angaben zu HQ sind entfernt
12	Umweltbezogene Angaben zu HQ	Umweltbezogene Angaben zu HQ sind entfernt

*OEL=Occupational Exposure Limits (Arbeitsplatzgrenzwerte).

Eine Hauptanforderung des Programms war die Beibehaltung der bestehenden Leistung der LOCTITE-Produkte. Es wurde eine umfassende Validierung durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Produktleistung durch diese Verbesserungen nicht beeinträchtigt wird. Detaillierte Datenpakete wurden entwickelt und sind auf Anfrage erhältlich; die Produktnamen und die technischen Datenblätter (TDB) werden sich durch die vorgenommene Verbesserung nicht ändern. Ein Muster dieser Validierungsdaten für LOCTITE 401 ist in den Tabellen 6 und 7 zu finden.

TABELLE 6

LOCTITE 401 Handfestigkeit auf verschiedenen Werkstoffen – bisheriges Produkt gegenüber verbessertem Produkt.

HANDFESTIGKEIT (IN SEKUNDEN)	LOCTITE 401 BISHER	LOCTITE 401 VERBESSERT
Stahl	< 5	< 5
Aluminium	< 5	< 5
ABS	< 5	< 5
PVC	< 5	< 5
PC	5 - 10	5 - 10
Papier	< 5	< 5

TABELLE 7

LOCTITE 401 Zugscherfestigkeit auf verschiedenen Werkstoffen – bisheriges Produkt gegenüber verbessertem Produkt.

ZUGSCHERFESTIGKEIT (N/MM ²)	LOCTITE 401 BISHER	LOCTITE 401 VERBESSERT
ABS	7 (SF)	7 (SF)
PVC	7 (SF)	6,7 (SF)
PC	10,5 (SF)	10,1 (SF)
sandgestrahlter Baustahl	20	20,2
Aluminium	12,4	12,5

SF = Substratversagen (festgestellt bei allen getesteten Kunststoffen).

LOCTITE AKTIVATOREN

In bestimmten Situationen werden Aktivatoren für Sofortklebstoffe, bei denen es sich in der Regel um lösungsmittelbasierte Produkte handelt, die einen oder mehrere Wirkstoffe enthalten, eingesetzt, um die gewünschte Leistung zu erzielen. Sofortklebstoffe sind zwar für ihre extrem schnelle Fixierung bekannt, jedoch kann ihre Aushärtungsgeschwindigkeit weniger befriedigend sein, wenn der Untergrund säurehaltig oder die Luftfeuchtigkeit in der Umgebung niedrig ist. Aktivatoren (wie LOCTITE SF 7452 und SF 7455) können auf die Oberfläche der zu verklebenden Teile mit Pinsel aufgetragen oder aufgesprüht werden, um die Aushärtungsgeschwindigkeit zu erhöhen. Aktivatoren können auch nach dem Verkleben der Teile auf den freiliegenden Klebstoff aufgetragen werden. Diese „Nachaktivierungs“-Methode wird häufig bei speziellen Anwendungen wie der Befestigung von Drähten oder Spulen auf Leiterplatten angewendet.

Seit langem wird DMPT als sehr effektiver Aushärtungsaktivator bei Sofortklebstoffen sowohl vor als auch nach dem Auftragen verwendet. Die Einstufung dieses Stoffs als H350 (kann nach GHS Krebs erzeugen) bedeutete jedoch, dass dieser Inhaltsstoff für die Verwendung in LOCTITE SF 7452 und SF 7455 nicht mehr erwünscht war. Es wurde ein umfangreiches Screening-Programm eingeleitet, und es wurden geeignete Ersatzstoffe ermittelt, bei denen der Gefahrenhinweis H350 auf dem Produktetikett nicht mehr erforderlich ist.

Diese Veränderungen in der Formulierung haben sich sehr positiv auf die Kennzeichnung der LOCTITE Aktivatoren für Sofortklebstoffe ausgewirkt. Die Änderungen bei den Gefahrenpiktogrammen auf dem Etikett sind in Tabelle 8 aufgeführt.

TABELLE 8
Europäische Piktogramme zur Kennzeichnung von LOCTITE Aktivatoren.

HENKEL-PRODUKT	BISHERIGE PRODUKTPIKTOGRAMME	NEUE PRODUKTPIKTOGRAMME NACH VERBESSERUNG
LOCTITE SF 7452		
LOCTITE SF 7455*		

*Gilt für die Sprayversion(en) von LOCTITE SF 7455.

Bei den verbesserten Aktivatoren musste sichergestellt werden, dass die Leistungsfähigkeit auch bei der Verwendung in Verbindung mit LOCTITE-Sofortklebstoffen erhalten bleibt. Weitere Daten sind auf Anfrage über die bereits erwähnten Datenpakete erhältlich.

Basierend auf diesen Rezepturverbesserungen werden ein paar kleinere Änderungen in den technischen Datenblättern (TDB) der Produkte erscheinen, die in den Tabellen 9 und 10 ausgewiesen sind.

TABELLE 9

LOCTITE Aktivator SF 7452 ausgewählte Eigenschaften aus dem technischen Datenblatt – bisheriges Produkt gegenüber verbessertem Produkt.

EIGENSCHAFTEN IM TDB	LOCTITE SF 7452 BISHER	LOCTITE SF 7452 VERBESSERT
Lösungsmittel	Aceton	
Aussehen	Transparente, farblose bis leicht bernsteinfarbene Flüssigkeit	
Wirkstoff	Amin	Organisches Disulfid
Handfestigkeit sandgestrahlter Stahl mit LOCTITE 416 (s)	≤ 10	
Ablüftzeit (s)	≤ 30	
Offene Zeit (min)	< 1	5

TABELLE 10

LOCTITE Aktivator SF 7455 ausgewählte Eigenschaften aus dem technischen Datenblatt – bisheriges Produkt gegenüber verbessertem Produkt.

EIGENSCHAFTEN IM TDB	LOCTITE SF 7455 BISHER	LOCTITE SF 7455 VERBESSERT
Lösungsmittel	Heptan	
Aussehen	Transparente, farblose bis leicht bernsteinfarbene Flüssigkeit	
Wirkstoff	Amin	Sulfenamid
Handfestigkeit sandgestrahlter Stahl mit LOCTITE 416 (s)	≤ 10	
Ablüftzeit (s)	≤ 30	
Offene Zeit (min)	< 1	5

FAZIT

Im Rahmen des kontinuierlichen Verbesserungsprozesses von Henkel wurde eine neue Produktlinie verbesserter LOCTITE-Sofortklebstofflösungen mit dem Ziel entwickelt, gefährliche chemische Stoffe zu reduzieren. Durch die Identifizierung und Entfernung von chemischen Stoffen, die gemäß GHS als CMR-Stoffe eingestuft sind, erhöhen diese verbesserten Sofortklebstofflösungen die Sicherheit am Arbeitsplatz und ermöglichen somit den Benutzern ein sichereres Arbeiten. Die Verbesserungen wurden ohne wesentliche Auswirkungen auf die Produktleistung oder Haltbarkeit erreicht. Diese Innovationen bei Sofortklebstoffen und Aktivatoren vereinen verbesserte Formulierungen für die Gesundheit und Sicherheit mit der hohen Qualität und Zuverlässigkeit, für die die Marke LOCTITE bekannt ist.

ANHANG 1

Detaillierte Gefahreneinstufung und -hinweise für alle aus den Formulierungen entfernten chemischen Stoffe.

HYDROCHINON [CAS 123-31-9]

GEFAHRENEINSTUFUNG	GEFAHRENHINWEIS
Akute Toxizität Kategorie 4; oral	H302 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
Sensibilisierung der Haut. Kategorie 1	H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
Augenschädigung. Kategorie 1	H318 Verursacht schwere Augenschäden.
Erbgutverändernd Kategorie 2	H341 Kann vermutlich genetische Defekte verursachen.
Krebserzeugend Kategorie 2	H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen.
Akut gewässergefährdend Kategorie 1	H400 Sehr giftig für Wasserorganismen.
Chronisch gewässergefährdend Kategorie 1	H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.

MMBP [CAS 119-47-1]


GEFAHRENEINSTUFUNG	GEFAHRENHINWEIS
Fortpflanzungsgefährdend, Kategorie 2	H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.

DMPT [CAS 99-97-8]


GEFAHRENEINSTUFUNG	GEFAHRENHINWEIS
Akute Toxizität Kategorie 3; oral	H301 Giftig beim Verschlucken.
Akute Toxizität Kategorie 3; dermal	H311 Giftig bei Hautkontakt.
Akute Toxizität Kategorie 3; inhalativ	H331 Giftig beim Einatmen.
STOT Atemwege Kategorie 2	H373 Kann die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition schädigen.
Krebserzeugend Kategorie 2	H350 Kann Krebs erzeugen.
Chronisch gewässergefährdend Kategorie 3	H412 Schädlich für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.

VERFASSER

Martin Smyth

 martin.smyth@henkel.com

Áine Mooney

 aine.mooney@henkel.com

Emer Ward

 emer.ward@henkel.com

Tammy Gernon

 tammy.gernon@henkel.com

Susan Reilly

susan.reilly@henkel.com

Alan Corry

 alan.corry@henkel.com

Xinyu Wei

 xinyu.wei@henkel.com

Oliver Droste

 oliver.droste@henkel.com

Joseph Wang

joseph.wang@henkel.com

Prasad Khandagale

 prasad.khandagale@henkel.com

Nishant Tale

 nishant.tale@henkel.com

Francine F. Silva

francine.f.silva@henkel.com

Christine Marotta

 christine.marotta@henkel.com

Udo Hinterseer

udo.hinterseer@henkel.com