



POMAGAMY CI PRACOWAĆ BEZPIECZNIEJ

Poprawa bezpieczeństwa pracy poprzez zmniejszenie ilości niebezpiecznych substancji chemicznych w klejach błyskawicznych i aktywatorach LOCTITE.

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

Marzec 2022



WPROWADZENIE

W ostatnich latach firma Henkel otrzymywała od użytkowników naszych klejów błyskawicznych coraz więcej zapytań związanych z kilkoma składnikami, które w niektórych regionach świata są przedmiotem wzmożonych kontroli organów nadzoru. Szczególnie obawy budzą składniki określone mianem rakotwórczych, mutagennych oraz działające szkodliwie na rozrodczość (CMR), niemniej jednak istnieją również inne problemy (jak np. zagrożenia dla zdrowia i środowiska wskazywane przez piktogramy na etykietach opakowań). Wiele z obecnie dostępnych w handlu klejów błyskawicznych ma niewielką zawartość dwóch składników, sklasyfikowanych jako CMR: Hydrochinon (HQ) i/lub 2,2'-Metylenobis(4-metylo-6-tertbutylofenol) (MMBP). Podobnie, obecnie dopuszczone do handlu aktywatory przeznaczone do stosowania wraz z klejami błyskawicznymi zawierają składnik, uznawany za CMR: N, n-dimetylo-p-toluidyna (DMPT).

W odpowiedzi na te obawy, a także potrzeby branży przemysłowej na „bezpieczniejsze” rozwiązania montażowe, kilka receptur firmy Henkel zostało zmodyfikowanych z wykorzystaniem surowców o bardziej akceptowalnej globalnie charakterystyce. Innowacja ta łączy w sobie przede wszystkim ulepszoną formułę oraz wysoką jakość i niezawodność, z której znana jest marka LOCTITE. Cel ten osiągnięto bez uszczerbku dla kluczowych właściwości produktów, w tym czasu utwardzania, wytrzymałości, adhezji do różnych materiałów oraz okresu przydatności do użycia. Ulepszenie to objęło również kilka aktywatorów LOCTITE, bez wpływu na wydajność samych produktów.

KLEJE BŁYSKAWICZNE LOCTITE I NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE

Jak już wspomnieliśmy, gama wiodących na rynku klejów błyskawicznych LOCTITE (a także towarzyszące im aktywatory) została przez firmę Henkel wskazana jako kluczowa kategoria produktów, z którą związana jest redukcja zawartości niebezpiecznych substancji chemicznych. Kleje błyskawiczne LOCTITE to produkty wysoko zaawansowane technologicznie, przeznaczone do łączenia szerokiej gamy substratów (w tym także materiałów trudnych do sklejenia), które wymagają równomiernego rozkładu naprężeń oraz wysokiej wytrzymałości na rozciąganie i/lub ścinanie. Produkty te zapewniają szybkie łączenie różnorodnych materiałów, w tym metali, tworzyw sztucznych i elastomerów. Wybrane formuły są również bardzo dobrze przystosowane do klejenia materiałów porowatych, takich jak drewno, papier, skóra czy tkaniny. Asortyment obejmuje szeroką gamę klejów od produktów płynnych o niskiej i średniej lepkości (np. LOCTITE 401) po produkty o konsystencji żelu (np. LOCTITE 454), umożliwiające aplikowanie produktu bez ryzyka jego spływania lub skapywania z pionowych powierzchni. W ostatnich latach wprowadzone zostały również produkty dwuskładnikowe (np. LOCTITE 3090), łączące w sobie szybki czas utwardzania z możliwością wypełniania szczelin. Firma Henkel oferuje również szereg aktywatorów (np. LOCTITE SF 7452/7455), które zwiększają szybkość utwardzania klejów.

Kleje wybrane w ramach wspomnianego wcześniej programu redukcji składników niebezpiecznych obejmują produkty: LOCTITE 401, LOCTITE 406, LOCTITE 495, LOCTITE 454, LOCTITE 3090 i LOCTITE 3092 (Rysunek 1); oraz aktywatory: LOCTITE 7455 i LOCTITE 7452 (Rysunek 2). W kolejnych latach planowane są dalsze prace związane z rozszerzeniem tego podejścia względem pozostałych produktów należących do tej kategorii.

Rozległe badania dotyczące klientów i rynku pomogły w zidentyfikowaniu składników, które dla użytkowników są najistotniejsze. W przypadku każdej substancji chemicznej produkowanej i sprzedawanej na całym świecie mamy do czynienia z zestawem zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia oraz piktogramów, opierających się na dostępnych danych toksykologicznych, które zapewniają użytkownikom wskazówki dotyczące ryzyka związanego z obchodzeniem się z takimi substancjami. Zasady stosowania tych zwrotów i piktogramów określających zagrożenie zostały określone w Globalnie zharmonizowanym systemie klasyfikacji i oznakowania chemikaliów (znanym jako GHS). Takie zwroty pojawią się w kartach charakterystyki produktów (SDS), a powiązane z nimi piktogramy zagrożeń umieszczane są zarówno w kartach charakterystyki, jak i na etykietach produktów. Ogólnie rzecz biorąc, głównym zidentyfikowanym zagrożeniem są toksyny rakotwórcze, mutagenne oraz wpływające szkodliwie na rozrodczość (znane jako CMR). Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia związane z takimi materiałami przedstawiono w Tabeli 1. Poza koncentrowaniem się na określonych składnikach CMR, wprowadzone ulepszenia dotyczyły również ograniczenia obecności wszelkich składników, które mogłyby wykazywać toksyczność dla organizmów wodnych lub powodować konieczność umieszczenia piktogramu „eksplodującego człowieka”.

Jak już wspomniano, dokonano także przeglądu wybranych produktów zidentyfikowanych w ramach realizowanego programu w celu określenia składników stwarzających największe zagrożenie. Substancje wyszczególnione w Tabeli 2 zostały wytypowane do zredukowania.

Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia budzącego największe obawy w kontekście wybranych składników przedstawiono w Tabeli 3. Pełną listę zwrotów związanych z danym materiałem można znaleźć w Załączniku 1.

W kolejnych rozdziałach skupimy się na szczegółowym omówieniu kwestii postępu technologicznego w odniesieniu do receptur klejów (Rozdział 3) oraz aktywatorów (Rozdział 4).



Rysunek 1
Kleje błyskawiczne wybrane w ramach programu zmniejszania zawartości składników niebezpiecznych.



Rysunek 2
Aktywatory do klejów błyskawicznych wybrane w ramach programu zmniejszania zawartości składników niebezpiecznych.

TABELA 1

Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia związane z CMR

RAKOTWÓRCZE	MUTAGENNE	REPROTOKSYCZNE (WPŁYWAJĄCE NA ROZRODCZOŚĆ)
H350 Może powodować raka.	H340 Może powodować wady genetyczne.	H360 Może działać szkodliwie na płodność lub na dziecko w łonie matki.
H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.	H341 Podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne.	H361 Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność lub na dziecko w łonie matki.
		H362 Może działać szkodliwie na dzieci karmione piersią.

TABELA 2

Składniki przeznaczone do redukcji lub eliminacji.

SKRÓT	NAZWA CHEMICZNA	NUMER CAS
HQ	Hydrochinon	123-31-9
MMBP	Bis(2'-hydroksy-3'-tert-butylo-5'-metylofenylo) metan	119-47-1
DMPT	N, N-Dimetylo-P-Toluidyna	99-97-8

TABELA 3**Składniki docelowe i aktualne zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia.**

SKRÓT	ZWROTY WSKAZUJĄCE RODZAJ ZAGROŻENIA
HQ	H341 Podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne. H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.
MMBP	H361 Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność lub na dziecko w łonie matki.
DMPT	H350 Może powodować raka.

KLEJE BŁYSKAWICZNE LOCTITE

Przykładem stabilizatorów wolnych rodników są np. hydrochinon (HQ) i 2,2'-Metylenobis (4-metylo-6-tert-butylofenol) (MMBP). Stanowią one niezbędny dodatek w przypadku każdej formuły kleju błyskawicznego, a ich głównym celem jest aktywne oczyszczanie z wolnych rodników, które mogłyby doprowadzić do polimeryzacji monomeru cyjanoakrylowego. Innymi słowy, zapewniają one płynną konsystencję kleju znajdującego się w butelce w obrębie całego okresu jego przydatności do użycia. Kleje Błyskawiczne LOCTITE zawierają jedynie bardzo niewielkie ilości wspomnianych substancji chemicznych, w związku z czym gotowe produkty nie są klasyfikowane jako CMR.

Zespół badawczo-rozwojowy firmy Henkel przystąpił do realizacji szeroko zakrojonego programu mającego na celu zidentyfikowanie i zwalidowanie alternatywnych stabilizatorów wolnych rodników, nieklasyfikowanych jako CMR. W rezultacie powstał nowy pakiet stabilizatorów wolnych rodników, który pozwolił firmie Henkel na wyeliminowanie z receptur HQ w przypadku takich produktów, jak LOCTITE 401, LOCTITE 406 i LOCTITE 495 oraz HQ i MMBP z produktów LOCTITE 454, LOCTITE 3090 i LOCTITE 3092. Nowe składniki nie wymagają wyszczególniania ich w karcie charakterystyki produktu jako składników niebezpiecznych, z uwagi na niski poziom ich zawartości oraz doskonałą charakterystykę w odniesieniu do zdrowia i bezpieczeństwa.



Tabela 4 prezentuje porównanie poziomów aktualnych z nowymi poziomami składników budzących obawy, wraz z wprowadzonymi ulepszeniami, ustanawiającymi nowe wartości graniczne specyfikacji w celu zapewnienia zgodności w obrębie procesów produkcyjnych. Należy zauważyć, że chociaż składniki te nie stanowią już części receptury produktu LOCTITE, nadal mogą one występować w ilościach śladowych, z uwagi na wspólne procesy produkcyjne i/lub wybrane zanieczyszczenia surowcowe. Dlatego też firma Henkel podjęła dodatkowe środki w postaci wprowadzenia niskiego poziomu specyfikacji dla tych składników (< 50 ppm w przypadku HQ i < 100 ppm w przypadku MMBP); dodatkowo, każda wyprodukowana partia jest sprawdzana pod kątem zgodności z powyższymi zasadami.

Skutki tego typu ulepszeń w odniesieniu do kart charakterystyki produktów będą różne w zależności od produktu i regionu świata, z uwagi na zróżnicowanie przepisów poszczególnych krajów/regionów. Tabela 5 przedstawia przykład wpływu aktualnej i ulepszonej formuły produktu LOCTITE 454 w przypadku europejskiej karty charakterystyki produktu.

TABELA 4
Porównanie aktualnego i ulepszonego poziomu składników sklasyfikowanych jako CMR w produktach firmy Henkel.

PRODUKT FIRMY HENKEL	POZIOM DLA PRODUKTU AKTUALNEGO	POZIOM DLA PRODUKTU ULEPSZONEGO
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
LOCTITE 3092	> 800 ppm HQ, > 2.200 ppm MMBP	< 50 ppm HQ, < 100 ppm MMBP

TABELA 5
Porównanie aktualnego i ulepszonego poziomu składników sklasyfikowanych jako CMR w produktach firmy Henkel – LOCTITE 454

SEKCJA EUROPEJSKIEJ KARTY CHARAKTERYSTYKI PRODUKTU	AKTUALNY LOCTITE 454 	ULEPSZONY LOCTITE 454 
3	Skład/informacje o składnikach określa zarówno HQ, jak i MMBP	Cyjanoakrylan etylu jest jedyną niebezpieczną substancją chemiczną wymienioną w Rozdziale 3
8	Kontrola narażenia/środki ochrony indywidualnej dot. HQ	Wartości OEL* związane z HQ zostały tutaj usunięte
11	Przedstawiono informacje toksykologiczne dot. HQ	Usunięto informacje toksykologiczne dot. HQ
12	Przedstawiono informacje ekologiczne dot. HQ	Usunięto informacje ekologiczne dot. HQ

*OEL = dopuszczalne normy narażenia zawodowego.

Kluczowym wymogiem programu było zachowanie dotychczasowej skuteczności produktów LOCTITE. Dokonano szeroko zakrojonej oceny mającej na celu zapewnienie, iż wprowadzone ulepszenia nie wpłynęły na wydajność i skuteczność produktu. Opracowano szczegółowe zestawy danych, udostępniane na wyraźne życzenie; wprowadzone ulepszenia nie spowodowały zmiany nazwy produktów ani treści arkuszy danych technicznych (TDS). W celu zapoznania się z częścią danych walidacyjnych dla produktu LOCTITE 401 zachęcamy do zapoznania się z Tabelami 6 i 7.

TABELA 6
Czas ustalania produktu LOCTITE 401 na różnych materiałach – porównanie wariantu aktualnego i ulepszonego.

CZAS USTALANIA (W SEKUNDACH)	AKTUALNY LOCTITE 401	ULEPSZONY LOCTITE 401
Stal	< 5	< 5
Aluminium	< 5	< 5
ABS	< 5	< 5
PCW	< 5	< 5
PC	5 do 10	5 do 10
Papier	< 5	< 5

TABELA 7
Wytrzymałość na ścinanie produktu LOCTITE 401 na różnych materiałach – porównanie wariantu aktualnego i ulepszonego.

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCINANIE (N/MM ²)	AKTUALNY LOCTITE 401	ULEPSZONY LOCTITE 401
ABS	7 (SF)	7 (SF)
PCW	7 (SF)	6,7 (SF)
PC	10,5 (SF)	10,1 (SF)
Stal po obróbce strumieniowo-ściernej (GBMS)	20	20,2
Aluminium	12,4	12,5

SF = Uszkodzenie substratu (odnotowane w przypadku wszystkich testowanych tworzyw sztucznych).

AKTYWATORY LOCTITE

Aktywatory do klejów błyskawicznych, które są zazwyczaj produktami na bazie rozpuszczalników i zawierają jeden lub więcej składników aktywnych, są stosowane w określonych sytuacjach, aby osiągnąć pożądane działanie. Na przykład, podczas gdy kleje błyskawiczne są znane ze swoich niezwykle szybkiego ustalania, to szybkość ta nadal może nie być w pełni zadowalająca, szczególnie jeśli mamy do czynienia z substratem o odczynie kwaśnym lub ze zbyt niską wilgotnością otoczenia. Aktywatory (takie jak LOCTITE SF 7452 i SF 7455) można aplikować przy użyciu pędzla lub poprzez natryskiwanie ich na powierzchnie elementów, które mają zostać sklejone, celem zwiększenia szybkości utwardzania. Ponadto, istnieje również możliwość nakładania aktywatorów na wypływki kleju, po tym jak detale zostaną już złączone. Ta metoda jest dość często stosowana w przypadku niektórych zastosowań, takich jak mocowanie przewodów lub cewek do płytek drukowanych.

Niezwykle skutecznym aktywatorem utwardzania klejów błyskawicznych, zarówno przed, jak i po ich nałożeniu, jest stosowany już od dawna DMPT. Jednakże, z uwagi na fakt, iż został on przypisany do kategorii H350 (może powodować raka, zgodnie z GHS), obecność tego składnika w produktach takich, jak LOCTITE SF 7452 i SF 7455 stała się niepożądana. W związku z powyższym wdrożono zakrojony na szeroką skalę program badawczy, który umożliwił określenie odpowiednich materiałów zastępczych, niewymagających umieszczenia na etykiecie produktu informacji o zagrożeniu H350.

Wprowadzone w recepturze zmiany okazały się mieć niezwykle pozytywny wpływ na kwestię oznaczeń umieszczanych na etykietach aktywatorów klejów błyskawicznych LOCTITE. Zmiany w zakresie piktogramów wskazujących zagrożenia, umieszczanych na etykietach produktów, zostały przedstawione w Tabeli 8.

TABELA 8. Europejskie oznaczenia i piktogramy dla podkładów i aktywatorów.

PRODUKT FIRMY HENKEL	AKTUALNE PIKTOGRAMY PRODUKTU	ZMIENIONE PIKTOGRAMY PRODUKTÓW
LOCTITE SF 7452		
LOCTITE SF 7455*		

*Dotyczy LOCTITE SF 7455 w aerozolu.

W przypadku ulepszonych aktywatorów konieczne było zagwarantowanie zachowania ich efektywności w połączeniu z klejami błyskawicznymi LOCTITE. Dodatkowe dane udostępniane są na życzenie, za pośrednictwem wspomnianych wcześniej Zestawów danych.

Zgodnie z wdrożonymi modyfikacjami w zakresie receptur, wprowadzono również drobne zmiany w arkuszach danych technicznych (TDS) produktów, które zostały wyszczególnione w Tabelach 9 i 10.

TABELA 9

Wybrane właściwości TDS dla aktywatora LOCTITE SF 7452 – wariant aktualny i ulepszony.

WŁAŚCIWOŚCI TDS	AKTUALNY LOCTITE SF 7452	ULEPSZONY LOCTITE SF 7452
Rozpuszczalnik	Aceton	
Wygląd	Ciecz przezroczysta, bezbarwna lekko wpadająca w bursztyn	
Składnik aktywny	Amina	Dwusiarczek organiczny
Czas ustalania Stal po obróbce strumieniowo-ściernej (GBMS), LOCTITE 416 (sek.)	≤ 10	
Czas odparowania (sek.)	≤ 30	
Żywotność na elemencie (min)	< 1	5

TABELA 10

Wybrane właściwości TDS dla aktywatora LOCTITE SF 7455 – wariant aktualny i ulepszony.

WŁAŚCIWOŚCI TDS	AKTUALNY LOCTITE SF 7455	ULEPSZONY LOCTITE SF 7455
Rozpuszczalnik	Heptan	
Wygląd	Ciecz przezroczysta, bezbarwna lekko wpadająca w bursztyn	
Składnik aktywny	Amina	Sulfenamid
Czas ustalania Stal po obróbce strumieniowo-ściernej (GBMS), LOCTITE 416 (sek.)	≤ 10	
Czas odparowania (sek.)	≤ 30	
Żywotność na elemencie (min)	< 1	5

WNIOSKI

Zgodnie ze zobowiązaniem firmy Henkel dotyczącym nieustannego doskonalenia, opracowaliśmy nową gamę ulepszonych klejów błyskawicznych LOCTITE, która pozwoliła na zmniejszenie zawartości niebezpiecznych substancji chemicznych. Poprzez identyfikację i wyeliminowanie substancji chemicznych oznaczonych w GHS (Globalnie zharmonizowany system klasyfikacji i oznakowania chemikaliów) jako CMR, ulepszone kleje błyskawiczne poprawiły bezpieczeństwo pracy, zapewniając użytkownikom wyższy poziom ochrony zdrowia i życia. Ulepszenia te zostały dokonane bez istotnego wpływu na wydajność produktu lub okres przydatności do użycia. Innowacje wprowadzone w przypadku klejów błyskawicznych i aktywatorów pozwoliły na uzyskanie ulepszonych formuł, charakteryzujących się wysokim poziomem jakości i niezawodności, z których znana jest marka LOCTITE.

ZAŁĄCZNIK 1

Szczegółowa klasyfikacja zagrożeń oraz deklaracje dotyczące wszystkich substancji chemicznych usuniętych z receptur.

HYDROCHINON [CAS 123-31-9]

KLASYFIKACJA ZAGROŻEŃ	ZWROT WSKAZUJĄCY RODZAJ ZAGROŻENIA
Toksyczność ostra Kategoria 4; połknięcie	H302 Działa szkodliwie po połknięciu.
Działa uczulająco na skórę. Kategoria 1	H317 Może powodować reakcję alergiczną skóry.
Uszkodzenie oczu Kategoria 1	H318 Powoduje poważne uszkodzenie oczu.
Działanie mutagenne, kategoria 2	H341 Podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne.
Działanie rakotwórcze, kategoria 2	H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.
Silne zagrożenie dla organizmów wodnych, kategoria 1	H400 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.
Zagrożenie długotrwałe, kategoria 1	H410 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.


MMBP [CAS 119-47-1]

KLASYFIKACJA ZAGROŻEŃ	ZWROT WSKAZUJĄCY RODZAJ ZAGROŻENIA
Działa toksycznie na rozrodczość, kategoria 2	H361 Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność lub na dziecko w łonie matki.


DMPT [CAS 99-97-8]

KLASYFIKACJA ZAGROŻEŃ	ZWROT WSKAZUJĄCY RODZAJ ZAGROŻENIA
Toksyczność ostra Kategoria 3; połknięcie	H301 Działa toksycznie po połknięciu.
Toksyczność ostra Kategoria 3; kontakt ze skórą	H311 Działa toksycznie w kontakcie ze skórą.
Toksyczność ostra Kategoria 3; kontakt drogą wziewną	H331 Działa toksycznie w następstwie wdychania.
Działanie toksyczne na narządy docelowe, kategoria 2	H373 Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzalne wdychanie.
Działanie rakotwórcze, kategoria 2	H350 Może powodować raka.
Zagrożenie długotrwałe, kategoria 3	H412 Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

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