



POMÁHÁME VÁM PRACOVAT BEZPEČNĚJI

Vyšší bezpečnost při práci díky
sníženému obsahu nebezpečných látek ve vteřinových
lepidlech a aktivátorech 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



Březen 2022

V posledních letech dostáváme od uživatelů našich vteřinových lepidel stále více dotazů na několik složek, kterým začínají regulační orgány v některých regionech světa věnovat stále více pozornosti. Zvláštní obavy vyvolávají látky označené jako karcinogenní, mutagenní a toxické pro reprodukci (CMR), ale také řada dalších značení (např. výstražné symboly nebezpečnosti pro zdraví na štítcích produktů). Mnoho ze současně komerčně dostupných vteřinových lepidel obsahuje malé množství dvou látek klasifikovaných jako CMR: Hydrochinon (HQ) nebo 2,2'-methyl-enebis (4-methyl-6-tert-butylphenol) (MMBP). Dále pak běžné aktivátory pro vteřinová lepidla obsahují látku, která je vedena jako CMR: N,N-dimethyl-p-toluidin (DMPT).

V reakci na tyto stoupající obavy a s ohledem na zájem průmyslového trhu o „bezpečnější“ montážní řešení přišla společnost Henkel s vylepšením několika svých receptur všeobecně přijatelnějšími surovinami. Tato inovace spojuje vylepšené složení s kvalitou a spolehlivostí značky LOCTITE. Tyto výsledky nejsou na úkor žádné z klíčových vlastností, jako je doba fixace, pevnost spoje, adhezní všestrannost a skladovatel-nost. Stejným vylepšením, taktéž bez negativního ovlivnění vlastností, prošlo i několik aktivátorů LOCTITE.

VTEŘINOVÁ LEPIDLA LOCTITE A NEBEZPEČNÉ LÁTKY

Společnost Henkel se rozhodla v první řadě snížit obsah nebezpečných látek ve své vlnkové produktové řadě vteřinových lepidel LOCTITE (a u souvisejících aktivátorů a primerů). Vteřinová lepidla LOCTITE jsou vysoce kvalitní produkty určené pro lepení široké škály podkladů (včetně obtížně lepitelných materiálů), kde je požadováno rovnoměrné rozložení napětí a vysoká pevnost v tahu a/nebo smyku. Tyto produkty umožňují rychlé lepení různých materiálů včetně kovů, plastů a elastomerů. Vybraná složení jsou také vhodná pro lepení poréznych materiálů, jako je dřevo, papír, kůže a tkaniny. Tato řada s upravenou recepturou zahrnuje velké množství produktů včetně lepidel s nízkou viskozitou (např. LOCTITE 401) nebo gelů (např. LOCTITE 454), které umožňují i aplikace nad hlavou a na vertikální plochy. V posledních letech byly rovněž představeny nové dvousložkové produkty (např. LOCTITE 3090), které umožňují rychlé lepení a vyplňování spár současně. Henkel nabízí rovněž řadu aktivátorů (např. LOCTITE SF 7452/7455), které zkracují dobu vytvrzení.

Do programu snižování obsahu nebezpečných látek byla zařazena lepidla LOCTITE 401, LOCTITE 406, LOCTITE 495, LOCTITE 454, LOCTITE 3090 a LOCTITE 3092 (obrázek 1) a z aktivátorů byly vybrány produkty LOCTITE SF 7455 a LOCTITE SF 7452 (obrázek 2). V budoucích letech plánujeme tento přístup rozšířit i na další produkty z této kategorie.

Provedli jsme rozsáhlé průzkumy trhu a názorů zákazníků, abychom určili, které látky u našich uživatelů vzbuzují největší obavy. Ke všem chemickým látkám na světě by měly být přiřazeny určité věty o nebezpečnosti a výstražné symboly, které jsou založeny na dostupných toxikologických údajích a mají informovat uživatele o možném nebezpečí v souvislosti s manipulací s těmito látkami. Pravidla pro použití těchto standardních vět o nebezpečnosti a výstražných symbolů jsou formulována v Globálně harmonizovaném systému klasifikace a označování chemikálií (známém jako systém GHS). Standardní věty jsou většinou uváděny na bezpečnostním listu (BL) produktu a příslušné výstražné symboly najdete jak na bezpečnostním listu, tak na štítku produktu. Látky obecně vzbuzující obavy nesou označení karcinogenní, mutagenní a toxické pro reprodukci (známé jako CMR). Standardní věty o nebezpečnosti související s těmito látkami jsou uvedeny v tabulce 1. Kromě konkrétních složek vedených jako CMR se tento program zaměřil také na snížení obsahu všech látek, které mohou být toxické pro vodní organismy nebo vést k označení výrobku výstražným symbolem „nebezpečnost pro zdraví“.

Jak již bylo zmíněno, produkty zařazené do programu byly přezkoumány s cílem identifikovat nejnebezpečnější složky. Látky vybrané pro zamýšlené omezení jejich používání jsou uvedeny v tabulce 2.

Standardní věty o nebezpečnosti jednotlivých látek, jež vzbuzují největší obavy, jsou uvedeny v tabulce 3. Úplný seznam standardních vět je podrobně uveden v příloze 1.

Následující oddíly se podrobněji zabývají technologickými pokroky v oblasti složení lepidel (oddíl 3) a složení aktivátorů a primerů (část 4).



Obrázek 1
Vteřinová lepidla zařazená do programu snížení obsahu nebezpečných látek.



Obrázek 2
Aktivátory vteřinových lepidel zařazené do programu snížení obsahu nebezpečných látek.

Látky obecně vzbuzující obavy nesou označení karcinogenní, mutagenní a toxické pro reprodukci (známé jako CMR). Standardní věty o nebezpečnosti související s těmito látkami jsou uvedeny v tabulce 1. Kromě konkrétních složek vedených jako CMR se tento program zaměřil také na snížení obsahu všech látek, které mohou být toxické pro vodní organismy nebo vést k označení výrobku výstražným symbolem „nebezpečnost pro zdraví“.

Jak již bylo zmíněno, produkty zařazené do programu byly přezkoumány s cílem identifikovat nejnebezpečnější složky. Látky vybrané pro zamýšlené omezení jejich používání jsou uvedeny v tabulce 2.

Standardní věty o nebezpečnosti jednotlivých látek, jež vzbuzují největší obavy, jsou uvedeny v tabulce 3. Úplný seznam standardních vět je podrobně uveden v příloze 1.

Následující oddíly se podrobněji zabývají technologickými pokroky v oblasti složení lepidel (oddíl 3) a složení aktivátorů a primerů (část 4).

TABULKA 1
Standardní věty o nebezpečnosti týkající se látek vedených jako CMR

KARCINOGENNÍ	MUTAGENNÍ	TOXICKÉ PRO REPRODUKCI
H350 Může vyvolat rakovinu.	H340 Může vyvolat genetické poškození.	H360 Může poškodit reprodukční schopnost nebo plod v těle matky.
H351 Podezření na vyvolání rakoviny.	H341 Podezření na genetické poškození.	H361 Podezření na poškození reprodukční schopnosti nebo plodu v těle matky.
		H362 Může poškodit kojence prostřednictvím mateřského mléka.

TABULKA 2
Látky vybrané pro zamýšlené omezení jejich používání nebo úplné odstranění

ZKRATKA	NÁZEV LÁTKY	ČÍSLO CAS
HQ	Hydrochinon	123-31-9
MMBP	Bis(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-methylphenyl) methan	119-47-1
DMPT	N,N-dimethyl-p-toluidin	99-97-8

TABULKA 3

Vybrané látky a současné standardní věty o nebezpečnosti.

ZKRATKA	STANDARDNÍ VĚTY O NEBEZPEČNOSTI
HQ	H341 Podezření na genetické poškození. H351 Podezření na vyvolání rakoviny.
MMBP	H361 Podezření na poškození reprodukční schopnosti nebo plodu v těle matky.
DMPT	H350 Může vyvolat rakovinu.

VTEŘINOVÁ LEPIDLA LOCTITE

Hydrochinon (HQ) a 2,2'-Methylenebis (4-methyl-6-tert-butylphenol) (MMBP) jsou příklady stabilizátorů volných radikálů. Jsou nezbytnými aditivami u každého vteřinového lepidla. Jejich funkcí je především aktivní eliminace volných radikálů, které by mohly spustit polymeraci kyanokrylátového monomeru. Jinými slovy zajišťují, aby lepidlo v obalu zůstalo po dobu své trvanlivosti tekuté. Vteřinová lepidla LOCTITE obsahují tyto látky pouze ve velmi malých množstvích a hotové výrobky nejsou klasifikovány jako CMR.

Tým výzkumu a vývoje společnosti Henkel vynaložil značné úsilí při hledání alternativních stabilizátorů volných radikálů, které nejsou klasifikovány jako CMR. Výsledkem je skupina nových stabilizátorů volných radikálů, které společnosti Henkel umožnily odebrat nejen HQ ze složení LOCTITE 401, LOCTITE 406 a LOCTITE 495 ale také HQ a MMBP ze složení LOCTITE 454, LOCTITE 3090 a LOCTITE 3092. Vzhledem k jejich nízkému obsahu v daných recepturách a zdravotním a bezpečnostním vlastnostem není nutné tyto nové látky uvádět jako nebezpečné složky na BL produktu.



V tabulce 4 jsou porovnány dosavadní a nové obsahy příslušných problematických látek, přičemž nová hodnota slouží jako mez pro zajištění souladu ve výrobním procesu. Je třeba dodat, že ačkoli tyto složky již nejsou součástí složení LOCTITE, vzhledem ke sdíleným výrobním procesům a/nebo možné přítomnosti nečistot v některých surovinách se mohou v produktu vyskytovat ve stopovém množství. Společnost Henkel proto jako dodatečné opatření zavedla pro tyto látky maximální dovolenou mez (< 50 ppm pro HQ a< 100 ppm pro MMBP), která je v každé šarži po výrobě prověřována.

Dopad těchto vylepšení na BL se bude lišit v závislosti na produktu a zemi/oblasti v důsledku rozdílnosti předpisů v daných zemích. V tabulce 5 je na příkladu ukázán rozdíl v evropském BL mezi dosavadní a vylepšenou recepturou LOCTITE 454.

TABULKA 4
Obsah CMR látek před úpravou vs. obsah po úpravě receptury

HENKEL PRODUKT	OBSAH V PRODUKTU PŘED VYLEPŠENÍM	OBSAH VE VYLEPŠENÉM PRODUKTU
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

TABULKA 5
Rozdíl v evropském BL u LOCTITE 454 před úpravou vs. po úpravě receptury.

ODDÍL V EVROPSKÉM BL	LOCTITE 454 PŘED VYLEPŠENÍM 	VYLEPŠENÝ LOCTITE 454 
3	Složení/informace o látkách uvádí HQ i MMBP	Etylkyanoakrylát je jedinou nebezpečnou chemickou látkou uvedenou v oddílu 3
8	Omezování expozice / osobní ochranné prostředky kvůli HQ	Hodnoty OEL* spojené s HQ jsou odsud odebrány
11	Uvedené toxikologické informace týkající se HQ	Toxikologické informace týkající se HQ jsou odebrány
12	Uvedené ekologické informace týkající se HQ	Ekologické informace týkající se HQ jsou odebrány

*OEL = Limitní hodnota expozice na pracovišti.

Klíčovým požadavkem programu bylo zachovat dosavadní kvalitu a funkci produktů LOCTITE. Byl proveden rozsáhlý validační proces, s cílem zajistit, že kvalita ani funkce produktů nebude změnou receptury ohrožena. Byly vypracovány podrobné datové soubory, které jsou k dispozici na vyžádání. Názvy produktů a technické listy (TL) se kvůli vylepšení měnit nebudou. Ukázka těchto validačních dat je uvedena pro produkt LOCTITE 401 v tabulkách 6 a 7.

TABULKA 6

Doba fixace LOCTITE 401 na různých materiálech – před vylepšením vs. po vylepšení.

DOBA FIXACE (V SEKUNDÁCH)	LOCTITE 401 PŘED VYLEPŠENÍM	LOCTITE 401 PO VYLEPŠENÍ
Ocel	< 5	< 5
Hliník	< 5	< 5
ABS	< 5	< 5
PVC	< 5	< 5
PC	5 až 10	5 až 10
Papír	< 5	< 5

TABULKA 7

LOCTITE 401 Pevnost ve smyku u přeplátovaných spojů z různých materiálů – před vylepšením vs. po vylepšení.

PEVNOST VE SMYKU (N/MM ²)	LOCTITE 401 PŘED VYLEPŠENÍM	LOCTITE 401 PO VYLEPŠENÍ
ABS	7 (SP)	7 (SP)
PVC	7 (SP)	6,7 (SP)
PC	10,5 (SP)	10,1 (SP)
Otryskaná měkká ocel	20	20,2
Hliník	12,4	12,5

SP = Selhání podkladu.

AKTIVÁTORY LOCTITE

V některých situacích se pro dosažení požadovaných vlastností používají vteřinová lepidla spolu s aktivátory, což jsou typicky produkty na bázi rozpouštědla s obsahem jedné nebo více aktivních složek. Vteřinová lepidla jsou obecně známá schopností extrémně rychlé fixace, ovšem jejich doba vytvrzování nemusí být pro některé aplikace dostačující, zejména pokud jsou použita na kyselém podkladu nebo v prostředí s nízkou vlhkostí. Rychlejšího vytvrzení lze dosáhnout právě díky aktivátoru (jako je LOCTITE SF 7452 a SF 7455), který se na povrchy nanese štětcem nebo rozstříkáním. Aktivátory lze také dodatečně nanést přímo na lepený spoj až po sestavení dílů. Tato metoda dodatečné aktivace se poměrně často využívá ve specifických aplikacích, jako je upevňování vodičů nebo cívek na deskách plošných spojů.

DMPT se dlouhou dobu využívá jako velmi účinný urychlovač vytvrzování vteřinových lepidel - jak před aplikací tak i po aplikaci lepidla. Nicméně s ohledem na klasifikaci této látky jako H350 („může vyvolat rakovinu“ podle GHS) již není žádoucí ji do produktů LOCTITE SF 7452 a SF 7455 přidávat. V rámci rozsáhlého průzkumu byly určeny vhodné náhradní látky, které by nevyžadovaly označení etikety výrobku standardní větou o nebezpečnosti H350.

Tyto změny ve složení mají velmi pozitivní dopad na bezpečnostní list aktivátorů pro vteřinová lepidla LOCTITE. Změny výstražných symbolů, které se uvádějí na štítcích, najdete v tabulce 8.

TABULKA 8

Evropské značení výstražných symbolů - piktogramy pro Aktivátory LOCTITE

HENKEL PRODUKT	VÝSTRAŽNÉ SYMBOLY NA PRODUKTU PŘED VYLEPŠENÍM	VÝSTRAŽNÉ SYMBOLY NA PRODUKTU PO VYLEPŠENÍ
LOCTITE SF 7452		
LOCTITE SF 7455*		

*Platí pro LOCTITE SF 7455 ve formě aerosolu.

V případě vylepšených aktivátorů bylo požadavkem zachovat dosavadní vlastnosti i při použití ve spojení s vteřinovými lepidly LOCTITE. Další data jsou k dispozici na vyžádání - v již dříve uvedených datových souborech.

Na základě těchto vylepšení ve složení bude provedeno několik drobných úprav technických listů (TL) produktů, které jsou zvýrazněny v tabulkách 9 a 10.

TABULKA 9

LOCTITE aktivátor SF 7452 vybrané vlastnosti v TL – před vylepšením vs. po vylepšení.

VLASTNOSTI V TL	LOCTITE SF 7452 PŘED VYLEPŠENÍM	VYLEPŠENÝ LOCTITE SF 7452
Rozpouštědlo	Aceton	
Vzhled	Průhledná bezbarvá až slabě jantarová kapalina	
Aktivní složka	Amin	Organický disulfid
Doba fixace Otryskaná ocel LOCTITE 416 (s)	≤ 10	
Čas pro odpaření (s)	≤ 30	
Životnost na součásti (min)	< 1	5

TABULKA 10

LOCTITE aktivátor SF 7455 vybrané vlastnosti v TL – před vylepšením vs. po vylepšení.

VLASTNOSTI V TL	LOCTITE SF 7455 PŘED VYLEPŠENÍM	VYLEPŠENÝ LOCTITE SF 7455
Rozpouštědlo	Heptan	
Vzhled	Průhledná bezbarvá až slabě jantarová kapalina	
Aktivní složka	Amin	Sulfenamid
Doba fixace Otryskaná ocel LOCTITE 416 (s)	≤ 10	
Čas pro odpaření (s)	≤ 30	
Životnost na součásti (min)	< 1	5

ZÁVĚR

Společnost Henkel vyvinula novou řadu vylepšených řešení vteřinových lepidel LOCTITE s cílem snížit obsah nebezpečných látek a ochránit zdraví uživatelů. V rámci zlepšení byly určeny a vyřazeny CMR látky (dle GHS), a vznikla tak nová složení těchto vteřinových lepidel, která uživatelům zajišťují bezpečnější pracovní podmínky. Vylepšené složení nijak negativně neovlivňuje vlastnosti lepidel a neovlivňuje ani datum spotřeby. Tyto inovace vteřinových lepidel a aktivátorů spojují vyšší udržitelnost s kvalitou a spolehlivostí produktů značky LOCTITE.

PŘÍLOHA 1

Podrobná klasifikace nebezpečnosti a standardní věty o nebezpečnosti všech látek, které byly ze složení odstraněny.

HYDROCHINON (CAS 123-31-9)

KLASIFIKACE NEBEZPEČNOSTI	KLASIFIKACE LÁTKY NEBO SMĚSI
Acute tox. 4; Oral	H302 Toxický při požití.
Skin Sensitizer. Kategorie 1	H317 Může vyvolat alergickou kožní reakci.
Eye Dam. Kategorie 1	H318 Způsobuje vážné poškození očí.
Mutagenic 2	H341 Podezření na genetické poškození.
Carcinogenic 2	H351 Podezření na vyvolání rakoviny.
Aquatic Acute 1	H400 Vysoce toxický pro vodní organismy.
Aquatic Chronic 1	H410 Vysoce toxický pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky.


DBMC (CAS 119-47-1)

KLASIFIKACE NEBEZPEČNOSTI	STANDARDNÍ VĚTY O NEBEZPEČNOSTI
Toxický pro reprodukci, 2	H361 Podezření na poškození reprodukční schopnosti nebo plodu v těle matky.


DMPT (CAS 99-97-8)

KLASIFIKACE NEBEZPEČNOSTI	STANDARDNÍ VĚTY O NEBEZPEČNOSTI
Acute Tox. 3; Oral	H301 Toxický při požití.
Acute Tox. 3; Dermal	H311 Toxický při styku s kůží.
Acute Tox. 3; Inhalation	H331 Toxický při vdechování.
STOT Respiratory 2	H373 Může způsobit poškození při prodlouženém nebo opakovaném vdechování.
Carcinogenic 2	H350 Může vyvolat rakovinu.
Aquatic Chronic 3	H412 Škodlivý pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky.

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