

VI. Styrol-Misch- und Pflropfpolymerisate und Mischungen von Polystyrol mit Polymerisaten

Stand vom 01.06.2009

Gegen die Verwendung von modifizierten Polystyrolen (Misch- und Pflropfpolymerisaten und/oder Mischungen von Polymerisaten) bei der Herstellung von Bedarfsgegenständen im Sinne von § 2 Abs. 6 Nr. 1 des Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuches bestehen keine Bedenken, sofern die Bedarfsgegenstände sich für den vorgesehenen Zweck eignen und folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

1. Hinsichtlich der Verwendung der Monomeren und sonstigen Ausgangsstoffe gelten die Bestimmungen der Bedarfsgegenständeverordnung.

Die im Folgenden gegebene Bewertung bezieht sich auf Polymere aus den folgenden monomeren Ausgangsstoffen:

Styrol

α-Methylstyrol

Vinyltoluol

Divinylbenzol

Acrylnitril

Butadien

Ethylenoxyd

Di-methacrylsäureester des 1,3-Butylenglykols, höchstens 0,15 %

Acrylsäureester der einwertigen gesättigten aliphatischen Alkohole C₁-C₈, soweit sie in der Positivliste der Bedarfsgegenständeverordnung berücksichtigt sind

Methacrylsäureester der einwertigen gesättigten aliphatischen Alkohole C₁-C₈, soweit sie in der Positivliste der Bedarfsgegenständeverordnung berücksichtigt sind

Acrylsäure

Methacrylsäure

Maleinsäureanhydrid

Methacrylamid-methylolether

In der Gesamtmischung muss der Anteil an Styrol und/oder α-Methylstyrol und/oder Vinyltoluol in jedem Fall überwiegen.

2. Neben den gemäß der Bedarfsgegenständeverordnung bereits zugelassenen Additiven unter den dort genannten Beschränkungen dürfen von der Herstellung und Aufarbeitung des Polymerisates her nur die im folgenden aufgeführten Fabrikationshilfsstoffe¹ verwendet werden. Deren Reste bzw. Umwandlungsprodukte dürfen sowohl im unverarbeiteten Rohstoff als auch im Fertigerzeugnis nur in den im folgenden angegebenen Mengen enthalten sein.

¹ Zu diesen Fabrikationshilfsstoffen gehören auch gelegentlich verwendete Polymerisationsregler (z. B. Dodecylmercaptan) sowie Vernetzungsmittel. Diese Stoffe werden bei der Polymerisation vollständig in das Polymerisat eingebaut.

a) Reste der Umwandlungsprodukte folgender Katalysatoren bzw. Reaktionsregler:

- Azodiisobuttersäurenitril
- Azodiisovaleriansäurenitril
- Benzoylperoxid
- Aliphatische Diacyl(C₈-C₁₂)peroxide
- Di-tert-butylperoxid
- tert-Butyl-hydroperoxid
- Diisopropylbenzolhydroperoxid
- Kaliumpersulfat
- Natriumpyrosulfit
- tert-Butyl-perbenzoat
- Cumylhydroperoxid
- tert-Butyl-peracetat, höchstens 0,03 %
- 1,1-Bis-tert-butylperoxy-cyclohexan, höchstens 0,05 %
- tert-Butyl-peroctoat
- tert-Butyl-peroxy(2-ethyl-hexyl)carbonat
- O,O-tert-Butyl-O-isopropyl-monoperoxycarbonat, höchstens 0,05 %, es können 50 % Isododekan als Phlegmatisierungsmittel zugesetzt werden
- Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, höchstens 0,04 %
- 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan, höchstens 0,05 %
- Bis-(1,1-dimethylpropyl)peroxid, höchstens 0,05 %
- Glucose, höchstens 0,75 %
- Natriumsalz der Oxymethansulfinsäure, höchstens 0,07 %
- Siliciumtetrachlorid, höchstens 0,25 %
- Tetrahydrofuran, höchstens 0,1 %
- n-Butyllithium, der Lithiumgehalt des Fertigerzeugnisses darf 185 mg/kg nicht überschreiten
- Mischung von

2-Hydroxy-2-sulfinatoessigsäure, Dinatriumsalz	50 - 60 %
2-Hydroxy-2-sulfonatoessigsäure, Dinatriumsalz	10 - 20 % und
Natriumsulfit	30 - 40 %, höchstens 0,5 %.

insgesamt
höchstens
0,2 %

b) Reste folgender Emulgatoren oder Suspensionsmittel, insgesamt höchstens 2,5 %:

- α-Hydroxy-octadecan-sulfosaures Natrium
- Alkylsulfonate C₁₂-C₂₀
- Alkylarylsulfonate
- Alkylsulfate²
- Polyvinylalkohol (Viskosität der 4%igen wässrigen Lösung bei 20 °C mindestens 5 cP)
- Styrol-Mischpolymerisate mit Malein- bzw. Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid oder den Alkalisalzen dieser Säuren
- Polyvinylpyrrolidon und/oder Mischpolymerisate des Vinylpyrrolidons mit Estern der Acrylsäure und Methacrylsäure mit einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen C₁-C₈
- Natrium- und/oder Kaliumsalze natürlicher und dimerisierter Fettsäuren
- Natrium- und/oder Kalium-dehydroabietat, -hydroabietat und -abietat
- Polyethylenoxidaddukte von einwertigen gesättigten aliphatischen Alkoholen C₁₂-C₂₀²

² Teilweise als Additiv zugelassen gemäß Bedarfsgegenständeverordnung.

Poly-N-vinyl-N-methylacetamid, höchstens 0,4 %
 Natriumsalz des Sulfobernsteinsäureesters mit Octanol, höchstens 0,07 %
 Dodecyliertes Diphenylether-disulfonsaures Natrium, höchstens 1,5 %, jedoch nur für Mischpolymere gemäß Empfehlung II³, der Anteil an Polymeren gemäß dieser Empfehlung in den Mischpolymerisaten gemäß Empfehlung II darf 15 % nicht überschreiten
 Triethanolammoniumoleat, höchstens 0,15 %
 X,X-Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decandimethyl-bis(hexahydromonophthalat), höchstens 1,5 %
 Copolymerisat aus N-Vinyl-N-methyl-acetamid und Acrylsäure-2-ethylhexylester, höchstens 0,4 %. Der Acrylsäureesteranteil als Copolymer beträgt max. 10 %.
 Polyoxyethyltridecyletherphosphat, Restgehalt im Polymer höchstens 350 ppm.
 Die mit diesem Emulgator hergestellten Polymere dürfen nicht in Kontakt mit Lebensmitteln kommen, bei denen Fett die äußere Phase darstellt.

c) Stabilisatoren:

Distearyl-thio-dipropionat⁴, höchstens 0,3 %
 N,N',N'',N'''-Tetrakis[4,6-bis[butyl-(N-methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)amino]triazin-2-yl]-4,7-diazadecan-1,10-diamin, höchstens 0,4 %
 2(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol⁴, höchstens 0,3 %
 2,5-Bis[5'-tert-butylbenzoxazolyl(2')]thiophen⁴, höchstens 0,03 %
 2,4-Dimethoxy-6(l-pyrenyl)-s-triazin, höchstens 0,1 %

d) Antioxidantien, insgesamt höchstens 2,0 %:

2,2'-Dihydroxy-3,3'-dicyclohexyl-5,5'-dimethyl-diphenyl-methan, höchstens 0,4 %
 2,2'-Dihydroxy-3,3'-ditert-butyl-5,5'-dimethyl-diphenyl-methan, höchstens 0,4 %
 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol
 Trisnonylphenylphosphit^{4,5}, und zwar Tris(mono-nonyl-phenyl)-phosphit⁴, auch im Gemisch mit Tris(di-nonylphenyl)-phosphit⁴
 Dilauryl-thio-dipropionat⁴
 4,4'-Thio-bis(3-methyl-6-tert-butylphenol-1)⁴
 n-Octadecyl-β(4'-hydroxy-3,5'-ditert-butylphenyl)-propionat⁴
 Bis-[3,3-bis(4'-hydroxy-3'-tert-butyl-phenyl)butansäure]-glykolester, höchstens 0,2 %
 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan⁴, höchstens 0,2 %
 Bis[(3-tert-butyl-5-ethyl-2-hydroxy)phenyl]methan, höchstens 0,6 %
 Thiodipropionsäure-di(2-ethyl-hexylester), höchstens 1,5 %
 Bis[2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert-butyl-phenol)]-terephthalat, höchstens 0,075 %
 2,4-Bis-n-octylthio-6(4'-hydroxy-3',5'-ditert-butyl-anilino)-1,3,5-triazin⁴, höchstens 0,1 %,
 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-s-triazin-2,4,6(1H, 3H, 5H)-trion⁴, höchstens 0,1 %
 X,X'-Biphenylen-bis-[O,O-bis(2,4-di-tert-butyl-phenyl)-phosphonit], höchstens 0,5 %⁶
 Triethylglykol-bis-3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionat, höchstens 0,25 %
 2-Tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenyl-acrylat⁴, höchstens 0,5 %
 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-ditert-butylphenol)⁴, höchstens 0,2 %
 N.N'-Bis-[3(3',5'-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)propionyl]-hydrazid⁴, höchstens 0,1 %

³ Empfehlung II "Weichmacherfreies Polyvinylchlorid, ..."

⁴ Für den Übergang dieses Stoffes in Lebensmittel sowie in wässrige Prüflebensmittel gelten die Bestimmungen der Bedarfsgegenständeverordnung.

⁵ Tris(nonylphenyl)phosphit muss den hierfür in der 76. Mitteilung, Bundesgesundheitsbl. **15** (1972) 139 festgelegten Reinheitsanforderungen entsprechen.

⁶ Dieser Stoff muss den hierfür in der 54. und 55. Mitteilung über die Untersuchung von Kunststoffen bekanntgegebenen Anforderungen zur Reinheit und Zusammensetzung entsprechen (Bundesgesundheitsbl. **37** (1994) 367 und **38** (1995) 204).

- 2-tert-Butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenyl-acrylat, höchstens 0,5 %
 2,4-Bis-dodecylthiomethyl-6-methylphenol, höchstens 0,2 %.
- e) Antistatika:
 Alkylsulfonate C₁₂-C₂₀, höchstens 2,5 %
 N,N-Bis(2-hydroxyethyl)alkyl(C₁₂-C₁₈)amine⁴, höchstens 1,0 %
 Fettsäurediethanolamide aus natürlichen gesättigten Fettsäuren mit einem Gehalt von mindestens 81 Gew.% Laurinsäurediethanolamid⁷, höchstens 0,2 %
 Gemisch aus Alkylsulfaten², Isooctylphenyl-oxethylalkohol, Natriumpyrophosphat und Kaliumacetat, höchstens 0,005 %
 Gemisch aus
 60,0 % Glykolsulfat des C₁₁-C₁₄-Alkyl-bis-(hydroxyethyl)-sulfoniums
 17,9 % Sulfat des C₁₁-C₁₄-Alkyl-bis-(hydroxyethyl)-sulfoniums
 2,6 % Bisulfat des C₁₁-C₁₄-Alkyl-bis-(hydroxyethyl)-sulfoniums und
 19,5 % C₁₁-C₁₄-Alkyl-hydroxyethylsulfid,
 insgesamt höchstens 0,004 %
 N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-N-n-octyl-N-methyl-ammonium-p-toluensulfonat, höchstens 0,3 %
- f) Gleitmittel und/oder Formtrennmittel, insgesamt höchstens 8,0 %:
 Butylstearat
 Hexylstearat
 Octylstearat
 Di-(2-ethyl-hexyl)phthalat
 Didecylphthalat
 Di-(2-ethylhexyl)adipat, höchstens 1,0 % } insgesamt höchstens 3,0 %
 Mischung aus gleichen Teilen Saccharoseacetat-isobutyrat und Dibutylphthalat, insgesamt höchstens 0,2 %
 Paraffine⁸
 Ester von aliphatischen gesättigten Säuren (C₁₂-C₂₄) mit einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen (C₁₂-C₂₁), auch in Form von gehärtetem Spermöl, höchstens 4,0 %
 Organopolysiloxane mit Methyl- und/oder Phenylgruppen (Siliconöl) (Viskosität bei 20 °C mindestens 100 Centistokes = 97,3 cP)
 Bisstearoyl- und/oder Bispalmitoyl-ethylendiamin, insgesamt höchstens 3,0 %
 Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid, höchstens 1,0 %
 Mischung aus aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, hergestellt durch weitgehende Hydrierung (2-Stufen-Hydrierung) destillierter Mineralölfraction, höchstens 5,5 %, sofern das Molgewicht dieser Mischung 440 - 550 beträgt und deren Viskosität bei 37,8 °C 90 cSt nicht unter- und 115 cSt nicht überschreitet (bei 98,8 °C muss diese 10,8 cSt betragen)⁹

⁷ Die verwendeten Fettsäurediethanolamide dürfen folgende Mengen an Begleitstoffen enthalten:
 1. Diethanolamide von gesättigten Fettsäuren der Kettenlängen C₈, C₁₀ und C₁₄, insgesamt höchstens 7,0 %.
 2. Freies Diethanolamin, höchstens 3,0 %.
 3. Mono- und Difettsäureester von Di(β-hydroxyethyl)acylamiden, insgesamt höchstens 5,0 %.
 4. Mono- und Diaminoester der Laurinsäure neben solchen der gesättigten Fettsäuren C₈, C₁₀ und C₁₄, insgesamt höchstens 2,0 %.

⁸ Hartparaffine müssen den Anforderungen der Empfehlung XXV entsprechen.
 Flüssige Paraffine müssen den in der 155. Mitteilung (Bundesgesundheitsbl. 25 (1982) 192) festgelegten "Reinheitsanforderungen an flüssige Paraffine" entsprechen. Es darf auch flüssiges, mittels Hydrierung raffiniertes Paraffin verwendet werden, sofern es den vorstehend genannten Reinheitsanforderungen an flüssige Paraffine entspricht.

Polyethylenwachsoxidate als Gleitmittel, hergestellt durch Oxidation und anschließende Neutralisation¹⁰ von niedermolekularen Polyolefinen gemäß Abschnitt E Nr. 3 der Empfehlung XXV oder hergestellt durch teilweise Oxidation von linearem Niederdruckpolyethylen, höchstens 3 %, sofern diese Polyethylenwachsoxidate folgenden Bedingungen entsprechen:

Mittlere Molmasse (M_n = Zahlenmittel)	> 1200
Sauerstoffgehalt	< 9,5 %
Säurezahl	< 70
Dichte(20 °C)	0,92 - 1,05
Viskosität	> 80 mPa.s bei 120 °C
Tropfpunkt	> 95 °C

Aluminiumoxid, Hydrate ¹¹	} insgesamt höchstens 2,0 %
Polyethylen gemäß Empfehlung III ¹²	
Mikrokristalline Wachse gemäß Empfehlung XXV ¹³ , Abschnitt B	
Pentaerythritester gesättigter geradzahliger aliphatischer Monocarbonsäuren der Kettenlänge C ₁₄ -C ₂₂ , höchstens 2,0 %	

3. Zur Herstellung von geschäumten Polymerisaten dürfen als Treibmittel, neben den bereits gemäß Bedarfsgegenständeverordnung zugelassenen, verwendet werden: Aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge bis C₈. 1000 ml des geschäumten Materials dürfen höchstens 2,0 g von Resten dieses Treibmittels enthalten.
4. Für die Herstellung von schwer entflammaren Schäumen darf als Flammschutzmittel Hexabromcyclododekan¹⁴ verwendet werden. 1000 ml des geschäumten Materials dürfen höchstens 1,0 g dieses Flammschutzmittels enthalten.
5. Bedarfsgegenstände aus nicht geschäumtem Material dürfen bei 24stündigem Erhitzen auf 90 °C höchstens 15 mg/dm² flüchtige organische Bestandteile abgeben¹⁵. Bedarfsgegenstände aus geschäumtem Material dürfen zusätzlich noch die unter Nr. 3 genannten Mengen an flüchtigen Treibmitteln enthalten.
6. Die Fertigerzeugnisse dürfen keine positive Reaktion auf Peroxide geben¹⁶.
7. Für die Beimischung von Polymerisaten bzw. Polykondensaten zu Polymerisaten gemäß Nr. 1 gelten die Bestimmungen der Bedarfsgegenständeverordnung. Die Polymerisate bzw. Polykondensate müssen den Empfehlungen, soweit veröffentlicht, entsprechen. Von nicht bzw. hinsichtlich der Ausgangsstoffe nur unvollständig gemäß Bedarfsgegenständeverordnung geregelten Polymerisaten bzw. Polykondensaten dürfen folgende zuge-setzt werden:
Synthesekautschuk, sofern er der jeweils geltenden Fassung der Empfehlung XXI¹⁷ entspricht.

⁹ Als Antioxidantien darf dieser Mischung 25 mg/kg (= 25 ppm) 2,6-Ditert-butyl-4-methylphenol (BHT) zugefügt werden, sofern dieser Stoff den allgemeinen Reinheitsanforderungen der Zusatzstoffverkehrs-Verordnung entspricht. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe dürfen nicht mehr als 0.01 mg/kg (= 10⁻⁸ g/g bzw. 0.01 ppm) nachweisbar sein.

¹⁰ Bei der teilweisen Neutralisation der Carboxylgruppen entstehen Calcium- und Natriumsalze.

¹¹ Aluminiumoxid ist gemäß Bedarfsgegenständeverordnung als Additiv zugelassen.

¹² Empfehlung III. "Polyethylen"

¹³ Empfehlung XXV. "Hartparaffine, mikrokristalline Wachse ..."

¹⁴ Bei 14tägigem Kontakt des mit diesem Flammschutzmittel behandelten Kunststoffes mit Kokosfett (Oleum Cocos DAB) bei Raumtemperatur darf im Kokosfett kein Brom nachweisbar sein (Nachweisgrenze 1 ppm).

¹⁵ Bestimmungsmethode s. 19. Mitteilung über die Untersuchung von Kunststoffen; Bundesgesundheitsbl. **14** (1971) 265.

¹⁶ s. 58. Mitteilung zur Untersuchung von Kunststoffen, Bundesgesundheitsbl. **40** (1997) 412

Mischpolymerisate aus Butadien bzw. Isopren in Form von Sequenzpolymeren, sofern sie den Angaben unter Nr. 2.1.3.1.1.5 der jeweils geltenden Fassung der Empfehlung XXI¹⁷ entsprechen. Diese Mischungen dürfen jedoch nicht mehr als 15 % der vorgenannten Sequenzpolymeren enthalten, wenn sie mit Lebensmitteln in Berührung kommen, bei denen Fett die äußere Phase darstellt.

Siliconelastomere, sofern sie der jeweils geltenden Fassung der Empfehlung XV¹⁸, Abschnitt III entsprechen.

In der Gesamtmischung muss der Anteil an Polymerisaten des Styrols und/oder α -Methylstyrols und/oder Vinyltoluols in jedem Fall überwiegen.

8. Bei der Untersuchung von Bedarfsgegenständen gemäß dieser Empfehlung ist für den nachstehend genannten Stoff folgender Migrationsrichtwert¹⁹ einzuhalten:
4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert-butylphenol-I) gemäß Nr. 2 Buchst. d:
50 μ g/dm² in Prüffett
Die Prüfung erfolgt nach 10tägigem Kontakt des Bedarfsgegenstandes mit Prüffett bei 40° C.

¹⁷ Empfehlung XXI. "Bedarfsgegenstände auf Basis von Natur- und Synthesekautschuk"

¹⁸ Empfehlung XV. "Silicone"

¹⁹ vgl. "Zur Bedeutung von Migrationsrichtwerten in den Empfehlungen des Bundesgesundheitsamtes für Kunststoffe und andere Polymere" in der 148. Mitteilung, Bundesgesundheitsbl. **24** (1981) 218