

XV. Silicone

Stand vom 01.02.2023

Gegen die Verwendung von Siliconen (Organopolysiloxanen) 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 die vorgesehene Verwendung eignen und die im folgenden geschilderten Voraussetzungen erfüllen. Das gleiche gilt für Bedarfsgegenstände im Sinne von § 2 Abs. 6 Nr. 3 des vorgenannten Gesetzes, die im Abschnitt III (Siliconelastomere) Nr. 4 dieser Empfehlung berücksichtigt sind:

I. Siliconöle¹

1. Als Ausgangsstoffe dürfen verwendet werden:
 - a) Lineare oder verzweigte und/oder cyclische² Organopolysiloxane mit Methylgruppen allein oder n-Alkyl(C₂-C₃₂)-, Phenyl² - und/oder Hydroxylgruppen am Siliciumatom und deren Kondensationsprodukte mit Polyethylen- und/oder Polypropylenglykol und/oder Polyalkylen(C₂-C₄)glycolmonoalkyl(C₁-C₄)ether
 - b) Lineare oder verzweigte Organopolysiloxane wie vorstehend unter a) mit zusätzlich bis zu höchstens 5 % Wasserstoff und/oder Alkoxy(C₂-C₄)- und/oder Carboalkoxy-alkyl(-(CH₂)₂₋₁₇-C(O)-O-(CH₂)₀₋₁₇CH₃)- und/oder Hydroxyalkyl(C₁-C₃)-Gruppen am Siliciumatom

2. Im Fertigerzeugnis dürfen von der Herstellung der Rohstoffe her nur folgende Fabrikationshilfsstoffe und diese nur in den im folgenden angegebenen Mengen enthalten sein:
 - a) Kondensationsmittel:

Reste von Kondensationsbeschleunigern und deren Umsetzungsprodukten:

<ul style="list-style-type: none"> Natriumhydroxid Kaliumhydroxid Salzsäure Schwefelsäure Phosphorsäure Essigsäure 	}	<p>insgesamt höchstens 0,01 %</p>
--	---	---------------------------------------

Umsetzungsprodukte von Phosphornitрилchlorid, höchstens 0,001 %
 - b) Verdickungsmittel:
 - Calciumsalze von geradkettigen aliphatischen gesättigten einwertigen Carbonsäuren C₁₀-C₂₀
 - 12-Hydroxystearinsaures Calcium
 - Carboxymethylcellulose
 - Aufgeschlossene Stärke³

¹ Siliconfette bzw. -pasten sind mit verdickend wirkenden Füllstoffen (s. unter I. Nr. 2 Buchst. b) versetzte Siliconöle, für die die gleichen Voraussetzungen gelten.

² Es dürfen keine cyclischen Polysiloxane enthalten sein, die neben einer Phenylgruppe ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe am gleichen Siliciumatom tragen.

³ Da die Viskosität der natürlichen Stärke zu hoch ist, wird sie nach dem Dextrinverfahren (Lösen der Stärke mit Säuren bei mittleren oder ohne Säure bei hohen Temperaturen) durch Oxidation (mit Hypochlorit im alkal. Medium) oder mit Hilfe von Enzymen abgebaut.

- c) Emulgatoren, sofern die Öle als wässrige Emulsionen⁴ angewendet werden, insgesamt höchstens 10,0 %, bezogen auf den Siliconanteil:
 Alkyl(C₈-C₁₈) dimethylbenzyl-ammoniumchlorid,
 höchstens 1,5 %, jedoch nur zur Beschichtung von Papieren
 Natriumlaurylsulfat, höchstens 0,5 %
 Polyethylenglykolether von einwertigen aliphatischen Alkoholen C₁₂-C₂₀ und von C₂-C₉ Alkyl-Phenolen
 Polyethylenglykolester natürlicher Fettsäuren C₈-C₂₂ und vegetabilischer Öle
 Teilacetylierter Polyvinylalkohol mit weniger als 20 % Acetylgruppen und einem K-Wert von über 40
3. Konservierungsmittel:
 Siliconöl-Emulsionen dürfen als Konservierungsmittel zugesetzt werden:
 Sorbinsäure, höchstens 0,1 %
4. Die nach DIN 51 562 gemessene kinematische Viskosität der Siliconöle muss bei 20 °C mindestens 100 mm² s⁻¹ betragen.

II. Siliconharze

1. Als Ausgangsstoffe dürfen verwendet werden:
 Lineare und verzweigte Organopolysiloxane mit Methylgruppen allein und/oder n-Alkyl (C₂-C₃₂)-, und/oder Phenyl²-, und/oder Vinyl- und/oder Hydroxyl- und/oder Alkoxy(C₁-C₄)-, und/oder Hydrogen- und/oder Carboalkoxyalkyl(-(CH₂)₂₋₁₇-C(O)-O-(CH₂)₀₋₁₇CH₃)-, und/oder Hydroxyalkyl(C₁-C₃)-gruppen am Siliciumatom als auch in Kombination mit Polykondensationsprodukten (Estern) aus:
 Isophthalsäure
 Terephthalsäure
 Ethandiol
 Trimethylolpropan
 Glycerin
 Pentaerythrit
2. Im Fertigerzeugnis dürfen von der Herstellung der Rohstoffe und von deren Weiterverarbeitung her nur folgende Fabrikationshilfsstoffe und diese nur in den im folgenden angegebenen Mengen enthalten sein:
 a) Kondensationsmittel:
 Reste von Salzsäure und deren Umsetzungsprodukten mit Füllstoffen und Härtern, insgesamt höchstens 0,1 %

⁴ Silicon-Emulsionen dienen zur Erzeugung von Beschichtungen und Überzügen. In diesen sind infolge der Hitzebehandlung (z. B. bei der Hydrophobierung von Glas bei 280 °C) bzw. infolge der hohen Anwendungsverdünnung der emulgatorhaltigen wässrigen Phase (z. B. als Gleitmittel für Korke, Kunstdärme oder als Trennmittel für Gummistopfen und -dichtungen) in der Regel nur Bruchteile der in den Emulsionen vorliegenden Emulgatormengen enthalten.

- b) Härter:
- α) Zink-di-2-ethylhexoat } insgesamt
Di-n-octylzinndimaleinat } höchstens 1,5 %
- β) Umsetzungsprodukte⁵ der unter α) genannten und folgender Härter:
Mono- und/oder Poly-Titansäurebutylester (Butyltitanat, Butylpolytitanat), gegebenenfalls zusammen mit dem Monoethylether des Ethandiols (Ethylenglycol) im Verhältnis 1:1⁶
Aluminiumacetylacetonat
Zirkoniumacetylacetonat
- c) Emulgatoren:
Sofern die Harze als wässrige Emulsionen⁴ angewandt werden, dürfen die unter I. Nr. 2 Buchst. c) genannten Stoffe verwendet werden, jedoch höchstens 7,0 %, bezogen auf den Siliconanteil.
3. Soweit die Siliconharze für die Papierbeschichtung bestimmt sind, dürfen ihnen folgende Stoffe zugesetzt werden:
Carboxymethylcellulose
Aufgeschlossene Stärke³
Alginat
Kasein
Hartparaffin- und Wachsdispersionen⁷
Dispersionen auf Basis von Mischpolymerisaten aus Acrylsäure- und Methacrylsäureestern, Butadien und Styrol, soweit sie der Empfehlung XIV entsprechen⁸
Polyvinylalkohol (Viskosität der 4%igen wässrigen Lösung bei 20 °C mindestens 5 cP)
Hydroxyethylcellulose, höchstens 2 % im Harz

III. Siliconelastomere (Silicongummi)

1. Als Ausgangsstoffe dürfen verwendet werden:
Polymere entsprechend Abschnitt I. Nr.1 dieser Empfehlung
Organopolysiloxane mit Vinylgruppen am Siliziumatom
Additionsprodukte aus Trivinylcyclohexan und α,ω -
Dihydrogenpolyhydrogenmethyldimethylsiloxanen, höchstens 10 %
1-Dodecen, höchstens 20 %
Polymer aus 3-Aminopropyl-terminierten Polydimethylsiloxanen und 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan⁹.
Polymer aus 3-Aminopropyl-terminierten Polydimethylsiloxanen und Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan¹⁰.

⁵ Die Umsetzungsprodukte werden entweder in die Harze eingebaut oder liegen als oxidische Verbindungen vor. Daher konnte von einer Mengenbegrenzung abgesehen werden.

⁶ Anzuwenden bei Temperaturen von mindestens 180 °C.

⁷ Die Wachse und Paraffine müssen der Empfehlung XXV. "Hartparaffine, mikrokristalline Wachse und deren Mischungen mit Wachsen, Harzen und Kunststoffen", Teil I, entsprechen.

⁸ Empfehlung XIV. "Kunststoffdispersionen"

⁹ Die in der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 aufgeführten spezifischen Begrenzungen für 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan sind einzuhalten.

¹⁰ Die in der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 aufgeführten spezifischen Begrenzungen für Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan und Bis(4-aminocyclohexyl)methan sind einzuhalten.

2. Im Fertigerzeugnis dürfen von der Herstellung der Rohstoffe und von deren Weiterverarbeitung her nur folgende Fabrikationshilfsstoffe und diese nur in den im folgenden angegebenen Mengen enthalten sein:

- a) Reste von Kondensationsbeschleunigern und deren Neutralisierungsmitteln:
- Natriumhydroxid
 - Kaliumhydroxid
 - Salzsäure
 - Schwefelsäure
 - Phosphorsäure
 - Essigsäure
- } insgesamt
höchstens 0,01 %
- Umsetzungsprodukte von Phosphornitрилchlorid, höchstens 0,001 %
Natriumhydrogencarbonat, höchstens 0,5 %
- b) Umsetzungsprodukte folgender Vernetzer:
- Benzoylperoxid
 - Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid¹¹
 - Dicumylperoxid
 - tert-Butyl-cumylperoxid
 - 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan
 - Methyl-tris-cyclohexyl-aminosilan¹²
 - Methyl-tris-sek-butylaminosilan¹²
 - Methyl-tris-acetoxysilan
 - Ethyl-tris-acetoxysilan
 - Methyl-tris-butanonoximosilan¹²
 - Di-(4-methyl-benzoyl)peroxid
- } insgesamt
höchstens 0,2 %
- Ester der Alkyl-C₁-C₈-Kieselsäure oder Orthokieselsäure mit aliphatischen einwertigen Alkoholen C₂-C₄ und dem Monomethylether des Ethandiols (Methylglycol) und deren Kondensationsprodukte¹³, insgesamt höchstens 3 %.
- c) Härter bzw. Katalysatoren und deren Umsetzungsprodukte:
- Di-n-octyl-Zinn-dimaleinat
 - Di-n-octyl-Zinn-dilaurat
 - Titansäure-Ester mit Isobutylalkohol, n-Butanol und dem Enolat des Acetessigsäureethylesters
 - Amide aliphatischer Carbonsäuren C₈-C₂₂
- } insgesamt
höchstens 1,5 %, bezogen auf das Fertigerzeugnis
- Komplexverbindungen des Platins, höchstens 50 mg Platin pro kg des Fertigerzeugnisses¹⁴. Als Inhibitoren für diese Komplexverbindungen dürfen verwendet werden:
1-Ethynyl-cyclohexanol und 2-Methylbutin-3-ol-2, insgesamt höchstens 0,1 %.

¹¹ Die Migration der als Zersetzungsprodukt entstehenden 2,4-Dichlorbenzoesäure darf 5 mg/kg Lebensmittel bzw. Lebensmittelsimulanz nicht überschreiten.

¹² Die bei der Reaktion entstehenden Stoffe Cyclohexylamin bzw. sek. Butylamin bzw. Butanonoxim und dessen Umwandlungsprodukte dürfen in den Fertigerzeugnissen nicht nachweisbar sein. Analysenmethode s. 43. Mitteilung über die Untersuchung von Kunststoffen, Bundesgesundheitsblatt 22 (1979) 339

¹³ Die Umsetzungsprodukte werden in die Elastomeren eingebaut oder zu Kieselsäure hydrolysiert.

¹⁴ Vorzugsweise werden hierfür Hexachloroplatinsäure sowie deren Umsetzungsprodukte mit vinylhaltigen Siloxanen eingesetzt.

- d) Emulgatoren:
 Außer den in I. Nr. 2 Buchst. c aufgeführten Emulgatoren⁴ dürfen für Siliconelastomere nur zur Beschichtung von Papieren verwendet werden:
- | | | |
|---|---|---|
| Natrium-alkyl(C ₈ -C ₂₂)-sulfate | } | insgesamt höchstens 4 %
bezogen auf den
Siliconanteil |
| Natrium-alkyl(C ₈ -C ₂₂)-sulfonate | | |
| Natrium-alkylarylsulfonate | | |
- Die Gesamtmenge der verwendeten Emulgatoren darf 10 % nicht überschreiten.
- e) Regenerate aus Silicongummi, soweit sie dieser Empfehlung entsprechen.
3. Sofern die Siliconelastomere für die Beschichtung von Papier und Kunststofffolien bestimmt sind, dürfen verwendet werden:
- die im Abschnitt II unter Nr. 3 genannten Stoffe
 - als Härter bzw. Katalysatoren - abweichend von Nr. 2 Buchst. c dieses Abschnittes - Komplexverbindungen des Platins, höchstens 120 mg Platin pro kg der fertigen Beschichtung
 - 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, höchstens 2,7 µg pro dm² der fertigen Beschichtung, als Konservierungsmittel.
 - 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol, höchstens 1,25 µg pro dm² der fertigen Beschichtung, als Konservierungsmittel
4. Sofern Siliconelastomere gemäß dieser Empfehlung zur Herstellung von Flaschensaugern, Beruhigungssaugern, Warzenhütchen, Beißringen oder Gebisschutz verwendet werden, dürfen im Fertigerzeugnis von der Herstellung der Rohstoffe und von deren Weiterverarbeitung her nur folgende Fabrikationshilfsstoffe und diese nur in den im folgenden angegebenen Mengen enthalten sein:
- Umsetzungsprodukte folgender Vernetzer:

Dicumylperoxid	}	insgesamt höchstens 0,2 %
Benzoylperoxid		
tert-Butyl-cumylperoxid		
 - Härter bzw. Katalysatoren und deren Umsetzungsprodukte:
 Komplexverbindungen des Platins, höchstens 50 mg Platin pro kg des Fertigerzeugnisses¹⁴
 - Als Inhibitoren dürfen verwendet werden:
 1-Ethynyl-cyclohexanol und 2-Methylbutin-3-ol-2, insgesamt höchstens 0,1 %
 - Füllstoffe:
 Kieselsäure¹⁵
- Beruhigungs- und Flaschensauger aus Siliconelastomeren müssen den Vorschriften der Bedarfsgegenständeverordnung entsprechen.
5. Die Siliconelastomeren dürfen nicht mehr als 0,5 % flüchtige organische und nicht mehr als 0,5 % extrahierbare Bestandteile abgeben.¹⁶
6. Die Fertigerzeugnisse dürfen keine positive Reaktion auf Peroxide geben.¹⁷
7. Die Siliconelastomeren dürfen nicht mehr als 3 % Titandioxid bzw. Titandioxid mit einem Eisen(III)oxidanteil von 1-3 % als Hitzestabilisierungsmittel enthalten. Das Material ist wie folgt charakterisiert:

¹⁵ Empfehlung LII. "Füllstoffe"

¹⁶ <https://www.bfr.bund.de/cm/343/bestimmung-von-fluechtigen-verbindungen-in-bedarfsgegenstaenden-aus-silikon.43597558.pdf>

¹⁷ 58. Mitteilung zur Untersuchung von Kunststoffen, Bundesgesundheitsblatt 40 (1997) 412

Die Größe der Primärpartikel liegt bei 5-100 nm, mindestens 90 % der Primärpartikel haben Durchmesser unter 50 nm.