

LI. Temperaturbeständige Beschichtungssysteme aus Polymeren für Brat-, Koch- und Backgeräte

Stand vom 01.08.2024

Übersicht

1. Vorbemerkung
2. Stoffe zur Herstellung von temperaturbeständigen Beschichtungen
 - 2.1 Systeme zur Herstellung von Beschichtungen auf Brat- und Kochgeräten
 - 2.1.1 Fluorpolymere
 - 2.1.2 Bindeharze
 - 2.1.3 Haftvermittler
 - 2.1.4 Additive
 - 2.2 Systeme zur Herstellung von Beschichtungen auf Backgeräten, auf Küchen-Hilfsgeräten, thermisch geregelten Elektrokleingeräten (bis 140 °C) und Abdeckungen von Brat- und Kochgeräten
 - 2.2.1 Mischpolymere des Tetrafluorethylens
 - 2.2.2 Bindeharze
 - 2.2.3 Weitere Hilfsstoffe
3. Anforderungen an die Fertigerzeugnisse
 - 3.1 Spezifische Migration
 - 3.1.1 Versuchsbedingungen
 - 3.1.2 Richtwerte der spezifischen Migration
 - 3.2 Begrenzung niedermolekularer Bestandteile in den fertigen Beschichtungen

1. Vorbemerkung

Beschichtungssysteme im Sinne dieser Empfehlung sind Dispersionen oder Lösungen organischer Kunstharze¹ in Wasser oder organischen Lösemitteln, die zur Herstellung haftabweisender, gleitfähiger Überzüge auf Küchengeräten und anderen mit Lebensmitteln in Kontakt kommenden Bedarfsgegenständen verwendet werden. Die Schichtdicken überschreiten in der Regel 60 µm nicht. Vorzugsweise handelt es sich um Kombinationen von feinteiligen Homo- oder Mischpolymeren des Tetrafluorethylens mit Lösungen oder Dispersionen filmbildender organischer Kunstharze. Auch gehören Beschichtungen aus Fluor-polymeren allein sowie Beschichtungen aus Kunstharzen ohne Mitverwendung von Fluorpolymeren in diese Empfehlung. Gegen die Verwendung von temperaturbeständigen Beschichtungssystemen aus Polymeren 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 ihre Beschichtungen folgende Voraussetzungen erfüllen:

¹ Kunstharze im Sinne dieser Empfehlung sind durch Abwandlung von Naturprodukten, Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition gewonnene Polymere, z. B. Duroplaste, Thermoplaste und Elastomere.

2. Stoffe zur Herstellung von temperaturbeständigen Beschichtungen

2.1 Systeme zur Herstellung von Beschichtungen auf Brat- und Kochgeräten (z. B. Systeme für die Beschichtung von Bratpfannen, Kochtöpfen, Fritteusen und dergl.)²

2.1.1 Fluorpolymere:

2.1.1.1 Polytetrafluorethylen,

sofern dessen Schmelzviskosität³ bei 380 °C mehr als 50 Pa · s beträgt und dessen Schmelzpunkt⁴ über 320 °C liegt.

2.1.1.2 Mischpolymere des Tetrafluorethylens mit folgenden Comonomeren:

Perfluoralkyl-vinylether mit 1 - 3 C-Atomen in der Alkylgruppe

Hexafluorpropylen, höchstens 5 %, bezogen auf das Gewicht der Tetrafluorethylen-Mischpolymeren.

Die Schmelzviskosität³ dieser Mischpolymeren muss bei 372 °C mehr als 10³ Pa · s betragen, der Schmelzpunkt⁴ darf 305 °C nicht unterschreiten.

2.1.2 Bindeharze:

2.1.2.1 Polyamid-imide:

Polyamid-imid 1 (PAI-1) =

Poly-N-(4,4'-diphenylmethan-trimellithamid-imid), hergestellt durch Umsetzung von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit Trimellithsäureanhydrid und ggf. Ethylenglykolmonomethylether⁵

Polyamid-imid 2 (PAI-2) =

Poly-N-(4,4'-diphenylmethan-trimellithamid-imid), hergestellt durch Umsetzung von 4,4'-Diaminodiphenylmethan mit Benzoylchlorid-3,4-dicarboxylsäureanhydrid

Polyamid-imid 3 (Trionharz) =

Poly-(2,4,5-triketoimidazolidino-diphenylmethano-N,N'-diphenylmethano-bis-imino-trimellithsäureamid), hergestellt durch Umsetzung des Reaktionsproduktes aus Trimellithsäureanhydrid und 4,4'-Diaminodiphenylmethan mit 4,4'-Bis-ethoxalylaminodiphenylmethan und 4,4'-Diiso-cyanatodiphenylmethan.

2.1.2.2 Polyphenylensulfid (PPS),

hergestellt durch Umsetzung aequimolarer Teile von p-Dichlorbenzol und Natriumsulfid⁶

2.1.2.3 Polyethersulfon (PES) =

Poly(oxy-p-phenylen-sulfonyl-p-phenylen), hergestellt durch Polykondensation aequimolarer Teile des Bis-Kaliumsalzes von 4,4'-Dihydroxy-diphenylsulfon mit 4,4'-Dichlor-diphenylsulfon.

2.1.2.4 Siliconharze, sofern diese dem Abschnitt II der jeweils geltenden Fassung der Empfehlung XV⁷ entsprechen.

2.1.2.5 Polyarylsulfon, hergestellt durch Umsetzung von 4,4'-Dihydroxy-diphenylsulfon und 1,4-Dihydroxybenzol

² Hierzu gehören Beschichtungen, die bei bestimmungsgemäßem Gebrauch der Geräte auf Temperaturen bis 230 °C erhitzt werden, kurzfristig - bis zu 15 min - auch bis 250 °C.

³ Bestimmung nach ASTM D 1238 "Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer", zu beziehen von American Technical Publishers Ltd., 68 a Wilbury Way, Hitchin, Herts. SG4 OTP/England.

⁴ Ke, B.: Newer Methods of Polymer Characterization, London: Interscience Publishers, 1964

⁵ Der Stickstoffgehalt von Polyamid-imid 1 beträgt 7,8 bis 8,2 %.

⁶ Der Schwefelgehalt von Polyphenylensulfid beträgt 28,2 bis 29,1 %.

⁷ Vgl. Empfehlung XV. "Silicone"

- 2.1.3 Haftvermittler:
Lithiumpolysilikat⁸ (Gehalt an Lithiumoxid nicht mehr als 2,1 %)
Gemisch aus Aluminiumphosphat und Phosphorsäure⁹
- 2.1.4 Additive:
Bei der Weiterverarbeitung der unter 2.1.1 und 2.1.2 genannten Polymeren dürfen die im folgenden genannten Fabrikationshilfsstoffe verwendet werden:
- 2.1.4.1 Emulgatoren:
Alkyl(C₅-C₁₅)phenoloxethylate mit 5 - 15 Ethylenoxidgruppen
Fettalkohol(C₁₀-C₂₀)oxethylate mit 5 - 15 Ethylenoxidgruppen
Natrium-alkylsulfate(C₁₀-C₂₀)
Ammonium-laurylsulfat
Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Ethylenoxidanteil mindestens 10 %
Monoethanolammonium-laurylsulfat
Triethanolamin-oleat
Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd
Natrium-, Kalium-, Ammonium- sowie Bis-(2-hydroxy-ethyl)-ammoniumsalze der Mono- und Diester der Phosphorsäure mit einwertigen, primären, geradkettigen gesättigten Fettalkoholen der Kettenlänge C₁₂-C₁₈
Sojalezithin
Ammonium 2,2,3-trifluor-3-[1,1,2,2,3,3-hexafluor-3-(trifluormethoxy)propoxy]propionat, höchstens 0,01 % in der Dispersion
Perfluor[(2-ethyloxy-ethoxy)essigsäure], Ammoniumsalz maximal 0,83 %, bezogen auf das Polymer. Die Substanz darf nur in Fluorpolymeren eingesetzt werden, die mindestens 10 min lang bei > 300 °C gesintert werden.
- 2.1.4.2 Weitere Verarbeitungshilfsstoffe:
Organopolysiloxane (Siliconöl) gemäß Abschnitt I der Empfehlung XV⁷
Acrylsäureethylester-Mischpolymerisate gemäß Empfehlung XXII¹⁰
Methylcellulose
Ethylcellulose
Hydroxyethylcellulose
Triethylamin
Triethanolphosphat
Diethylethanolamin
Cer-III-2-ethyl-hexanoat
Ammoniumpersulfat
Ethyldiamin
Dimethylbenzyl-octadecyl-ammonium-hektorit
- 2.1.4.3 Farbmittel¹¹ und Füllstoffe¹²

⁸ Für den Übergang von Lithium in Lebensmittel sowie in Lebensmittelsimulanz gelten die Bestimmungen der Verordnung (EU) Nr. 10/2011.

⁹ Unter Verwendung von Chromsäure hergestellte Haftvermittler sind nur noch vereinzelt anzutreffen, Anforderungen an diese Beschichtungen s. unter 3.3.6.

¹⁰ Empfehlung XXII. „Acryl- und Methacrylsäureesterpolymerisate und deren Mischpolymerisate sowie Mischungen mit Polymerisaten“

¹¹ Empfehlung IX. "Farbmittel zum Einfärben von Kunststoffen und anderen Polymeren für Bedarfsgegenstände"

¹² Empfehlung LII. "Füllstoffe"

2.2 Systeme zur Herstellung von Beschichtungen auf Backgeräten, auf Küchen-Hilfsgeräten, thermisch geregelten Elektrokleingeräten (bis 140 °C) und Abdeckungen von Brat- und Kochgeräten¹³

Zusätzlich zu den unter 2.1 genannten Stoffen dürfen folgende Stoffe verwendet werden:

2.2.1 Mischpolymerisate des Tetrafluorethylens:

Copolymere des Tetrafluorethylens mit Hexafluorpropylen, sofern deren Schmelzviskosität³ bei 380 °C $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ und deren Schmelzpunkt⁴ 225 °C nicht unterschreiten

2.2.2 Bindeharze:

2.2.2.1 Polysulfon =

Poly-(oxy-p-phenylensulfonyl-p-phenylenoxy-p-phenylen-isopropyliden-p-phenylen), hergestellt durch Umsetzung des Di-Natriumsalzes von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) und 4,4'-Dichlordiphenylsulfon.

2.2.2.2 Epoxidharze,

hergestellt durch Umsetzung von Glycidether aus 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) und Epichlorhydrin mit folgenden Vernetzern:

Melamin-Formaldehydharze, Phenol-Formaldehydharze, Harnstoff-Formaldehydharze und Benzoguanamin-Formaldehydharze.

2.2.2.3 Polyarylsulfon,

hergestellt durch Umsetzung von 4,4'-Dihydroxy-diphenylsulfon und 1,4-Dihydroxybenzol

2.2.3 Weitere Hilfsstoffe:

Bei der Weiterverarbeitung der vorstehend unter 2.2.1 und 2.2.2 genannten Misch-polymeren bzw. Bindeharze dürfen außer den unter 2.1.3 aufgeführten Haftvermittlern folgende weitere Stoffe verwendet werden:

Kaliumcitrat

Mischpolymerisat aus Methylmethacrylat und 3-(2-Methacryloxyethyl)-2,2-spirocyclohexyloxazolidin.

3. Anforderungen an die Fertigerzeugnisse

3.1 Spezifische Migration¹⁴ und Bestimmung der Gesamtmigration

3.1.1 Versuchsbedingungen für

beschichtete Brat- und Kochgeräte gemäß 2.1

beschichtete Backgeräte gemäß 2.2

Die spezifischen Migrationsprüfungen werden dreimal an ein und derselben Probe unter Verwendung einer jeweils anderen Portion des Lebensmittelsimulanz durchgeführt. Die Einhaltung

¹³ Hierzu gehören Beschichtungen, die bei bestimmungsgemäßem Gebrauch der Geräte auf Temperaturen bis 140 °C erhitzt werden, kurzfristig - bis zu 15 min - auch bis 180 °C.

¹⁴ Methoden zur Bestimmung der spezifischen Migration der folgend unter 3.1.2 und 3.2 genannten Stoffe sowie für die Bestimmung der niedermolekularen Bestandteile gemäß 3.2 siehe Teil B.II.LI. „Untersuchung von temperaturbeständigen Beschichtungssystemen aus Polymeren für Brat-, Koch- und Backgeräte“. In: Kunststoffe im Lebensmittelverkehr. Carl-Heymanns-Verlag. Losebl.-Ausg.

der Anforderungen wird anhand des bei der dritten Prüfung festgestellten Migrationswertes geprüft.

Bei Stoffen, für die der spezifische Migrationsrichtwert als nicht nachweisbar festgelegt ist, muss das Material oder der Gegenstand bereits in der ersten Prüfung den spezifischen Migrationsrichtwert einhalten.

Die verwendeten Lebensmittelsimulanzien sollen nach aktuellen wissenschaftlichen Erkenntnissen ausgewählt werden und dabei den Worst-case der tatsächlichen Anwendung abbilden, wobei auch den physikochemischen Eigenschaften des jeweiligen Analyten Rechnung getragen werden muss.

Die Prüfbedingungen sind dem Technical Report des Joint Research Centre der EU-Kommission zu Testbedingungen für Küchenartikel¹⁵ zu entnehmen. Zur Anwendung kommen die Bedingungen für die Lebensmittelzubereitungsutensilien (food preparation utensils) der Klassen FPU/H2, FPU/H3 und FPU/H4 für Gegenstände aus Kunststoff. Eine Ausnahme bildet die Prüfung von Gegenständen der Kategorie FPU/H4. Statt der angegebenen Prüfzeit von 8 Stunden wird die Kontaktzeit auf 4 Stunden reduziert, weil eine 8-stündige Migration mit 3 %iger Essigsäure zu anwendungsuntypischer Korrosion der Gegenstände führt.

Die Prüfung mit modifizierten Polyphenylenoxiden (MPPO) als Simulanz erfolgt für 2 h bei 175 °C in Anlehnung an die DIN EN 14338.

Die Prüfung der Elementlöslichkeit erfolgt gemäß der aktuellen Version der Technischen Richtlinie des EDQM für Metalle und Legierungen.¹⁶

Weichen die Gebrauchsbedingungen wesentlich von den vorgenannten Versuchsbedingungen ab, so sind diese den jeweiligen Bedingungen des praktischen Gebrauchs anzupassen.¹⁷

Die Bestimmung der Gesamtmigration erfolgt im dritten Migrat und in/unter den folgenden Simulanzien und Prüfbedingungen:

95 % Ethanol	6 h bei 60 °C
Isooctan	4 h bei 60 °C

Die Gesamtmigration darf dabei den Richtwert von 10 mg/dm² nicht überschreiten.

3.1.2 Richtwerte der spezifischen Migration

Bei der Prüfung der spezifischen Migration dürfen folgende Richtwerte nicht überschritten werden:

Gesamtfluor:	0,05 mg/dm ²
Phenolische Stoffe:	0,05 mg/dm ²
Organisch gebundener Stickstoff:	0,02 mg/dm ²
Primäre aromatische Amine:	nicht nachweisbar ^{18,19}

¹⁵ <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC134290>

¹⁶ <https://www.edqm.eu/en/metals-and-alloys-used-in-food-contact-materials-and-articles>

¹⁷ Abweichende Gebrauchsbedingungen können z. B. bei gewerblichen Fritteusen oder Lebensmittelverarbeitungsmaschinen vorliegen.

¹⁸ Für die Freisetzung von primären aromatischen Aminen gilt eine summarische Nachweisgrenze von 0,01 mg/kg. Für primäre aromatische Amine, die als Kanzerogene der Kategorien 1A und 1B nach der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 eingestuft sind, gilt zusätzlich die Anforderung, dass ihre Freisetzung als Einzelsubstanz mit einer Nachweisgrenze von

Formaldehyd:	entsprechend dem Grenzwert der Verordnung (EU) Nr. 10/2011
Emulgatoren:	insgesamt 0,05 mg/dm ²
1,4-Dihydroxybenzol:	entsprechend dem Grenzwert der Verordnung (EU) Nr. 10/2011
Natriumsalz der Perfluoralkenyl-oxybenzol-sulfonsäure:	höchstens 0,005 mg/dm ²
Ammonium 2,2,3-trifluor-3-[1,1,2,2,3,3-hexafluor-3-(trifluormethoxy)propoxy]propionat:	0,0002 mg/dm ²

Beschichtungen aus Polyamid-imiden mit und ohne Verwendung von Polytetrafluorethylen:
 Trimellithsäureanhydrid: entsprechend dem Grenzwert der Verordnung (EU) Nr. 10/2011

Beschichtungen aus Polyphenylensulfid:
 p-Dichlorbenzol: entsprechend dem Grenzwert der Verordnung (EU) Nr. 10/2011

Beschichtungen aus Polyethersulfon:
 4,4'-Dihydroxy-diphenyl-sulfon:
 Diphenylsulfon:
 4,4'-Dichlor-diphenylsulfon: } entsprechend dem Grenzwert der Verordnung (EU) Nr. 10/2011

Beschichtungen aus Polysulfon:
 4,4'-Dichlor-diphenylsulfon: entsprechend dem Grenzwert der Verordnung (EU) Nr. 10/2011

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A): 0,05 mg/6 dm²

3.2 Begrenzung niedermolekularer Bestandteile in den fertigen Beschichtungen¹⁴

3.2.1 Beschichtungen aus Polyethersulfon:
 4-Chlor-4'-hydroxy-diphenyl-sulfon: Gehalt in der fertigen Beschichtung: 0,05 mg/dm²

3.2.2 Beschichtungen aus Polysulfon:
 Monochlorbenzol: Gehalt in der fertigen Beschichtung: 0,08 mg/dm²

3.2.3 Beschichtungen, die unter Verwendung von Haftvermittlern hergestellt wurden, dürfen keine positive Reaktion auf 6-wertiges Chrom anzeigen.
 Im Extrakt darf nicht mehr als 0,02 mg/dm² 3-wertiges Chrom nachweisbar sein.

0,002 mg/kg Lebensmittel bzw. Lebensmittelsimulanz nicht nachweisbar sein darf. Für primäre aromatische Amine, die in Anhang I, Tabelle 1 der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 gelistet sind, gilt der dort genannte Grenzwert.

¹⁹ Über diesen Richtwert wird die Migration primärer aromatischer Amine aus den eingesetzten Monomeren und die Migration primärer aromatischer Amine, die durch Hydrolyse von Isocyanaten aus Polyamid-imiden entstehen, erfasst.