



Bruxelles, 27 mai 2016

Tests de migration sur les adhésifs destinés à des matériaux de contact alimentaire

La FEICA (Fédération Européenne des Industries de Colles et Adhésifs) est une association multinationale représentant le secteur européen des colles et des adhésifs. Avec le soutien de ses associations nationales et de plusieurs membres directs et affiliés, la FEICA coordonne, représente et défend les intérêts communs de notre industrie dans toute l'Europe. À ce titre, la FEICA vise à établir un dialogue constructif avec les législateurs afin d'agir comme partenaire fiable en vue de résoudre les problèmes qui affectent l'industrie européenne des adhésifs et des colles.

Ce guide fait partie d'un ensemble d'informations sur les tests de migration sur les matériaux non plastiques au contact alimentaire élaborés par plusieurs associations de la chaîne d'approvisionnement de l'emballage. Ce document présente des directives précises pour les essais de conformité des adhésifs utilisés dans les matériaux au contact alimentaire. Pour de plus amples informations sur les guides concernant d'autres secteurs, veuillez consulter le site de la FEICA : <http://www.feica.eu/our-priorities/key-projects/food-contact.aspx>

Sommaire

1.	Champ d'application	3
2.	Systèmes d'adhésifs typiques utilisés dans les applications au contact alimentaire	3
2.1	Adhésifs polyuréthanes réactifs (PU)	4
2.2	Adhésifs à base de polymères naturels.....	4
2.3	Dispensions / émulsions : adhésifs à base de polymères d'acétate de vinyle (PVAc) ou de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)	4
2.4	Dispensions / émulsions : adhésifs à base de polymères et de copolymères acryliques, y compris les terpolymères de styrène et d'acrylate et les systèmes réactifs	4
2.5	Soudures à froid.....	5
2.6	Thermosoudures	5
2.7	Adhésifs thermofusibles.....	5
3.	Propriétés spécifiques des matériaux à prendre en compte lors des essais sur cette classe de matériaux au contact alimentaire	5
3.1	Adhésifs polyuréthanes réactifs (PU)	6
3.2	Adhésifs à base de polymères naturels.....	7
3.3	Dispensions / émulsions : adhésifs à base de polymères d'acétate de vinyle (PVAc) ou de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)	7
3.4	Dispensions / émulsions : adhésifs à base de polymères et de copolymères acryliques, y compris les terpolymères de styrène et d'acrylate et les systèmes réactifs	8
3.5	Soudures à froid.....	8
3.6	Thermosoudures	8
3.7	Adhésifs thermofusibles.....	9
4.	Méthodologie des tests et évaluation des résultats	9
4.1	Adhésifs polyuréthanes réactifs (PU)	10
4.2	Adhésifs autres que les adhésifs de polyuréthane réactif (PU)	12
5	Références	14
6	Contact	14

Format des directives spécifiques aux matériaux pour les essais de conformité

Chapitre 2 : Adhésifs

1. Champ d'application

Ce chapitre présente des directives précises pour les essais de conformité des adhésifs utilisés dans les matériaux au contact alimentaire. Un emballage contient généralement moins de 5% d'adhésif. De plus, dans la plupart des applications, il n'est pas prévu que l'adhésif soit directement en contact avec des denrées alimentaires¹. Selon l'adhésif et l'application, le contact peut se produire accidentellement au niveau des jointures et des bords, ou par la migration au travers de l'emballage ou de la phase gazeuse par la présence de composés volatils (transfert en phase vapeur). Ainsi, la migration spécifique de composés individuels est de plus grand intérêt que la migration globale. En effet, cette dernière n'est qu'une indication de l'inertie et n'a aucune signification toxicologique.

Conformément aux exigences du règlement (UE) n° 1935/2004, le matériau fini destiné au contact alimentaire doit être testé et/ou évalué dans des conditions réelles d'utilisation. Tester l'adhésif seul ne peut être considéré que comme un outil de détection et ne devrait être utilisé que dans des cas où le calcul du pire cas possible échoue ou s'il ne peut être effectué par manque d'informations. Pour de plus amples détails sur la façon de choisir un adhésif approprié pour une application dans des matériaux au contact alimentaire, veuillez consulter les conseils de la FEICA pour une déclaration de composition des adhésifs pour contact alimentaire.²

Appliquer les tests de la réglementation concernant les matières plastiques aux adhésifs purs sans support ou sur le matériau de fabrication, conduira généralement à surestimer la migration des constituants vers la denrée alimentaire. Les facteurs influant sur la migration réelle ne sont pas suffisamment pris en compte. Les facteurs contributifs peuvent être :

- Les durées et les conditions de durcissement
- L'interaction de l'adhésif avec d'autres couches du matériau au contact alimentaire
- Les propriétés barrière des autres couches du matériau au contact alimentaire³
- La répartition des constituants dans le matériau au contact alimentaire
- Le rapport entre la quantité d'adhésif et le produit emballé

2. Systèmes d'adhésifs typiques utilisés dans les applications au contact alimentaire En raison de la large diversité d'applications et de la complexité chimique, aucune condition uniforme d'essai n'a été définie pour les adhésifs (voir « Références » pour de plus amples détails). Par conséquent, dans de nombreux cas, les conditions définies dans la réglementation 10/2011 pour les matières plastiques ne peuvent pas s'appliquer aux adhésifs.

¹ A l'exception du thermoscellage, des soudures par pression à froid ou des emballages sensibles à la pression pour l'étiquetage alimentaire direct

² <http://www.feica.eu/ehs-sustainability/food-contact>

³ Les propriétés barrière des différentes couches du matériau de contact alimentaire ne sont pas traitées dans ce guide. De plus amples informations sur les propriétés barrière de différents matériaux sont données dans la directive sur les tests de migration pour les plastiques.

Les types d'adhésifs suivants et leurs applications typiques sont définis⁴.

2.1 Adhésifs polyuréthanes réactifs (PU)

Les adhésifs polyuréthane réactifs sont composés d'un ou deux composants (à base de solvant, sans solvant ou à base d'eau) et sont principalement utilisés pour le laminage de films polymères. En plus des polymères purs, les couches de complexe laminé fini peuvent être composées de films métallisés ou d'autres matériaux tels que l'aluminium, le papier, etc. Il est nécessaire d'utiliser des conditions de durcissement appropriées conformes aux recommandations du fabricant d'adhésif.

Les domaines d'application de l'article fini englobent tous les types de produits alimentaires, y compris le stockage prolongé (> 6 mois) et des conditions de stockage à basse température (en dessous de 0°C) ou encore en autoclave (135°C par exemple).

2.2 Adhésifs à base de polymères naturels

Les adhésifs à base de polymères naturels sont solubles, tels que les dextrines ou les amidons, et sont notamment utilisés pour les emballages papier et carton des produits alimentaires secs et pour le conditionnement secondaire/tertiaire. Associés à des protéines naturelles, les amidons et les dextrines peuvent être utilisés pour l'étiquetage de bouteilles. Ils sont également utilisés comme adhésifs de laminage humide pour la fabrication de feuilles d'aluminium, de papier pour tubes enroulés en spirale et pour les opercules en papier/aluminium.

2.3 Dispersions / émulsions : adhésifs à base de polymères d'acétate de vinyle (PVAc) ou de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)

Les polymères d'acétate de vinyle (PVAc) et les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) sont utilisés sous forme de dispersions, d'émulsions ou d'adhésifs solubles dans l'eau. Ils sont notamment utilisés pour l'emballage papier et carton de produits alimentaires secs ou pour le conditionnement secondaire/tertiaire. Les adhésifs de PVAc sont également employés pour le laminage humide du papier à une feuille d'aluminium. Il en est de même pour les dispersions de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA). Les dispersions de copolymère EVA à base d'eau sont utilisées comme couche au contact alimentaire direct pour des applications d'operculage avec des feuilles d'aluminium, du polyester et différents supports de polyéthylène et de polypropylène.

Ces matériaux peuvent également être utilisés en association avec des émulsions acryliques pour la fabrication de joints synthétiques à froid pour les emballages primaires de denrées alimentaires.

De plus, ils peuvent être utilisés pour l'étiquetage et les rubans ainsi que dans des applications mouchoirs ou serviettes.

2.4 Dispersions / émulsions : adhésifs à base de polymères et de copolymères acryliques, y compris les terpolymères de styrène et d'acrylate et les systèmes réactifs

Les polymères, copolymères ou terpolymères acryliques sont appliqués sous forme de dispersions, d'émulsions ou d'adhésifs solubles dans l'eau. Ils sont notamment utilisés pour l'emballage d'aliments secs ou pour le conditionnement secondaire/tertiaire, en application sur différents supports tels que le papier, le carton et les films polymères.

Les dispersions d'éthylène/acide acrylique (EAA) et d'éthylène/acide méthacrylique (EMAA) sont également utilisées pour le laminage humide du papier à une feuille d'aluminium et pour l'operculage direct sur un support de feuille d'aluminium, de polyester et de divers polyéthylène et

⁴ Les applications adaptées à une utilisation au micro-ondes et au four ne sont pas prises en compte dans le présent document.

polypropylène. En tant qu'adhésifs sensibles à la pression, ils peuvent être utilisés pour l'étiquetage direct des fruits ou encore pour fermer/refermer des emballages alimentaires (en-cas, viande, fromage).

Dans la majorité des cas, l'article fini peut être en contact avec les denrées alimentaires à ou en dessous de la température ambiante. Toutefois, dans certains cas particuliers, les conditions d'utilisation peuvent inclure des sachets cuisson ou un remplissage à chaud. Il sera alors nécessaire de contacter le fournisseur d'adhésifs.

Les durées de stockage dépendent de la durée de conservation des produits alimentaires concernés (quelques jours à plusieurs mois).

2.5 Soudures à froid

Les caoutchoucs naturel et synthétique sont utilisés sous forme de dispersions. Ils sont généralement utilisés pour étanchéifier une jointure sur un film et du papier, par exemple pour du chocolat, des confiseries ou des crèmes glacées. Un contact direct prévu avec les denrées alimentaires ne peut être exclu. L'aliment à emballer doit être sec ou congelé, avec un contact à ou en dessous de la température ambiante. Les durées de stockage dépendent de la durée de conservation des produits alimentaires concernés (quelques jours à plusieurs mois).

2.6 Thermosoudures

Les thermosoudures sont des revêtements synthétiques à base de résine pour des supports films (polyester, polyéthylène, polypropylène) et feuille (y compris l'aluminium) utilisés pour les couvercles de plateaux et de gobelets. De ce fait, un contact direct prévu avec les denrées alimentaires ne peut être exclu.

Les compositions chimiques peuvent également inclure du polyester, de l'acrylique et du vinyle et peuvent également inclure de la nitrocellulose. Elles peuvent aussi contenir des matériaux à base d'hydrocarbures, de colophane ou de colophane modifiée utilisés comme résines tackifiantes ainsi que des cires naturelles et synthétiques.

2.7 Adhésifs thermofusibles

Les adhésifs thermofusibles traditionnels contiennent des concentrations élevées en cire et faibles en copolymères de polyoléfines à faible point de ramollissement⁵, tels que les EVA et les résines tackifiantes. Ils sont appliqués sur des emballages papier et carton de produits alimentaires secs (y compris les sacs et sachets) et pour le conditionnement secondaire/tertiaire (contact alimentaire indirect).

Les types d'adhésifs thermofusibles plus récents (ou alternatifs) se composent principalement de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) ou de polyoléfine (PE, PP) et ont un point de ramollissement plus élevé. Ils contiennent encore de faibles concentrations de cires et de résines tackifiantes. En outre, il est possible d'ajouter des (co)polymères d'acrylique ou de styrène (notamment le SBS ou le SIS). Ces matériaux peuvent également contenir des résines tackifiantes ainsi que divers types de cires. Ces types de matériaux peuvent être utilisés pour des applications d'opercule pour contact alimentaire direct avec des denrées sèches ou humides qui contiennent éventuellement des huiles et des graisses.

3. Propriétés spécifiques des matériaux à prendre en compte lors des essais sur cette classe de matériaux au contact alimentaire

⁵ Recommandations BfR XXV, paraffines dures, cires microcristallines et mélanges de celles-ci avec des cires, des résines et des plastiques

3.1 Adhésifs polyuréthanes réactifs (PU)

Les adhésifs polyuréthane permettent l'adhésion des différentes couches d'un matériau multicouche. Le matériau fini peut être utilisé comme emballage flexible pour les produits alimentaires, généralement soumis au règlement des matières plastiques (UE) n° 10/2011. Ainsi, d'une manière générale, le matériau fini doit être testé conformément au règlement pour les matières plastiques, en tenant compte de la contribution de l'adhésif polyuréthane à la migration générale et spécifique.

Les essais directs sur les adhésifs ne sont pas possibles en raison de leur réactivité. Les essais peuvent être uniquement effectués sur la structure finale (à définir par l'utilisateur) ou sur des modèles préparés à cette fin. Cela implique une excellente compréhension des conditions d'utilisation prévues (notamment le type de produit alimentaire, les températures, les durées, le rapport entre la surface et les produits à emballer). En outre, les monocouches maintenues ensemble par des adhésifs doivent être étudiées séparément pour établir la distinction entre la contribution des adhésifs et celle des autres couches du matériau fini. De plus, les conditions de durcissement recommandées et spécifiées par le fabricant de l'adhésif doivent être respectées parce que les conditions de conversion peuvent affecter les propriétés de migration. Les propriétés suivantes spécifiques aux matériaux doivent être prises en compte lors d'essais sur les complexes laminés pour déterminer la contribution de l'adhésif à la migration : Réaction avec des simulants de denrées alimentaires

Sur la base de la chimie réactive des isocyanates, il est important de veiller à ce que le simulant de denrée alimentaire ne réagisse pas avec les constituants de l'adhésif. Par exemple, l'éthanol en tant que simulant de denrée alimentaire va réagir avec les isocyanates pour former des carbamates. En conséquence, la teneur résiduelle en isocyanate ne peut pas être déterminée. La plupart des simulants de denrées alimentaires (par exemple l'éthanol à 10%, l'acide acétique à 3%, l'éthanol à 20% et l'éthanol à 95%, etc.) vont réagir avec l'isocyanate qui n'a pas réagi et/ou avec des prépolymères d'isocyanate n'ayant pas réagi. Cette réaction ne limite ni ne conteste l'utilisation de ces simulants de denrées alimentaires, mais nécessite plutôt la bonne identification des sous-produits potentiels.

Ainsi, la détermination des amines aromatiques primaires (PAA) provenant de l'hydrolyse des isocyanates ne serait pas possible avec des simulants alimentaires à base d'éthanol (la formation de carbamates est favorisée). Il ne serait pas non plus possible de déterminer la teneur résiduelle en monomère isocyanate de l'un des simulants à base d'éthanol ou d'eau listés.

3.1.2 Affaiblissement de la structure laminée

Les essais sur la plupart des complexes laminés dans des conditions de remplissage à chaud, de sachets cuisson ou en autoclave indiquent une réduction de la puissance de l'adhésion avec la plupart des simulants de denrées alimentaires (par exemple l'acide acétique à 3%, l'éthanol à 10% ou l'éthanol à 95%). Toutefois, malgré cette réduction d'adhésion, il reste nécessaire d'effectuer les essais et les évaluations avec ces simulants de denrées alimentaires. En cas de doute, l'application concernée doit être testée.

3.1.3 Tests accélérés à température élevée

Selon le règlement sur les matières plastiques, une température de 60°C pendant 10 jours est utilisée comme test en accéléré pour le stockage prolongé (> 6 mois). Cependant, dans certains cas, des

changements de propriétés physiques sont remarqués à 60°C. La migration observée à 60°C sera différente de la migration réelle à température ambiante ou même à 40°C. Dans ces cas, les résultats de migration obtenus peuvent ne pas être valides et seront trop élevés pour le scénario le plus pessimiste.

3.1.4 Résultats faussement positifs pour certains constituants extraits

Certaines espèces peuvent être créées à partir d'autres composants contenus dans l'extrait au cours de l'analyse. Par conséquent, il est vital de tenir compte du type d'adhésif lors de la sélection de la méthode analytique et de vérifier les résultats positifs.

3.2 Adhésifs à base de polymères naturels

Pour les adhésifs végétaux et les applications sur papier/carton, le contact direct n'est pas prévu mais ne peut être exclu au niveau des jointures ou sur les bords. Une migration via la phase gazeuse doit être envisagée dans le cas où le support ne présente aucune barrière (transfert en phase vapeur).

En revanche, il n'est pas attendu que l'étiquetage de bouteilles sur des supports tels que le verre contribue à la migration. En effet le verre agit comme une barrière absolue.

La principale limitation des directives sur les essais basées sur le règlement (UE) n 10/2011 sur les matières plastiques est l'utilisation prédominante de simulants liquides tels que l'acide acétique 3% ou des solutions à base d'éthanol. Les simulants liquides peuvent redissoudre les adhésifs à base de polymères naturels. Il en résulte une extraction complète plutôt qu'une migration. En conséquence, il n'est pas possible de tester la migration des adhésifs à base de polymères naturels, en particulier dans les applications sur papier/carton avec des simulants liquides.

3.3 Dispersions / émulsions : adhésifs à base de polymères d'acétate de vinyle (PVAc) ou de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)

Les adhésifs à base de polymères d'acétate de vinyle (PVAc) et de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle sont utilisés pour des applications sur papier/carton, où le contact direct n'est pas attendu, mais ne peut être exclu au niveau des jointures et des bords. Il est nécessaire d'envisager la migration via la phase gazeuse (transfert en phase vapeur) en cas de propriétés barrière faibles ou inexistantes.

La principale limitation des directives sur les essais basées sur le règlement (UE) n 10/2011 sur les matières plastiques est l'utilisation prédominante de simulants liquides tels que l'acide acétique 3% ou des solutions à base d'éthanol. Les simulants liquides peuvent redissoudre les adhésifs. Il en résulte une extraction complète plutôt qu'une migration. En conséquence, il n'est pas possible de tester la migration des adhésifs, en particulier dans les applications sur papier/carton, avec des simulants liquides.

3.4 Dispersions / émulsions : adhésifs à base de polymères et de copolymères acryliques, y compris les terpolymères de styrène et d'acrylate et les systèmes réactifs

Les adhésifs à base de polymères et de copolymères acryliques, y compris les terpolymères d'acrylate de styrène et les systèmes réactifs, sont utilisés pour des applications sur papier/carton, où le contact direct n'est pas attendu, mais ne peut être exclu au niveau des jointures et des bords (pour l'étiquetage direct voir ci-dessous). Il est nécessaire d'envisager la migration via la phase gazeuse (transfert en phase vapeur) en cas de propriétés barrière faibles ou inexistantes.

La principale limite des directives sur les essais basées sur le règlement (UE) n° 10/2011 sur les matières plastiques est l'utilisation prédominante de simulants liquides tels que l'acide acétique 3% ou des solutions à base d'éthanol. Les simulants liquides peuvent redissoudre les adhésifs. Il en résulte une extraction complète plutôt qu'une migration. En conséquence, il n'est pas possible de tester la migration des adhésifs, en particulier dans les applications sur papier/carton, avec des simulants liquides.

Une attention particulière doit être accordée à l'étiquetage direct des denrées alimentaires dans le cas d'adhésifs sensibles à la pression. Le règlement (UE) n° 10/2011 sur les matières plastiques fait référence aux simulants liquides à chaque fois que des matières grasses libres peuvent être présentes à la surface d'un produit alimentaire sec. Dans ce cas, il est important de veiller à ce que le test de migration soit effectué dans des conditions qui se rapprochent le plus de l'application réelle. Les résultats de la migration ne sont pas valides lorsque l'adhésif s'est dissous dans le simulant alimentaire liquide ou a été retiré du support.

3.5 Soudures à froid

Le caoutchouc naturel et le latex synthétique sont utilisés pour des applications sur papier/film dans l'emballage de produits alimentaires secs. Le contact alimentaire direct n'est pas attendu, mais ne peut être exclu au niveau des jointures ou des bords.

La principale limite des directives sur les essais basées sur le règlement (UE) n° 10/2011 sur les matières plastiques est l'utilisation prédominante de simulants liquides tels que l'acide acétique 3% ou des solutions à base d'éthanol. Les simulants liquides peuvent redissoudre le latex. Il en résulte une extraction complète plutôt qu'une migration. En conséquence, il n'est pas possible de tester la dispersion pour la migration avec des simulants liquides, en particulier dans les applications sur papier/carton.

3.6 Thermosoudures

Un contact direct est prévu pour les couvercles de gobelets et de plateaux. Les tests de migration avec utilisation de simulants alimentaires liquides conformément au règlement (UE) n°10/2011 sur les matières plastiques peuvent conduire à la redissolution de la thermosoudure, en particulier par l'utilisation de simulants lipophiles à haute teneur en éthanol. De plus, lorsqu'il est appliqué sur l'aluminium, l'acide acétique à 3% utilisé comme simulant alimentaire de produits alimentaires acides provoque la corrosion de la couche d'aluminium, suivi d'une libération d'aluminium dans le simulant.

Dans ces cas, les résultats de la migration ne seront pas valides. En effet, la denrée alimentaire ne redissoudrait pas la thermosoudure et ne provoquerait pas la corrosion de la couche d'aluminium.

3.7 Adhésifs thermofusibles

Pour les adhésifs thermofusibles et les applications sur papier/carton, le contact direct n'est pas prévu mais ne peut être exclu au niveau des jointures ou sur les bords, y compris au niveau des fenêtres dans les sacs en papier. Une migration via la phase gazeuse doit être envisagée dans le cas où le support ne présente aucune barrière (transfert en phase vapeur). Suivant le type d'adhésif thermofusible, celui-ci peut être utilisé comme un revêtement extrudable thermosoudable pour remplacer un revêtement ou un film d'étanchéité à base d'eau ou de solvant.

La principale limite des directives sur les essais basées sur le règlement (UE) n 10/2011 sur les matières plastiques est l'utilisation prédominante de simulants liquides tels que des solutions à base d'éthanol. Les simulants liquides contenant de l'éthanol comme solvant organique peuvent redissoudre de grandes quantités d'adhésif (les résines tackifiantes par exemple) provoquant une extraction plutôt qu'une migration. La denrée alimentaire emballée ne provoquerait pas ce résultat. En outre, des températures élevées supérieures à 40°C sont susceptibles de provoquer un ramollissement de la thermosoudure en raison de la fraction de faible masse moléculaire (par exemple, cires)⁶.

En général, les simulants alimentaires et les conditions cités dans le règlement (UE) n 10/2011 ne sont pas adaptés à cette catégorie de matériaux. Des conditions détaillées de test doivent être définies au cas par cas, en fonction des types d'adhésifs et d'applications.

4. Méthodologie des tests et évaluation des résultats

Il existe de nombreuses procédures de test pour la détermination de composés définis dans diverses matrices. Les tests ont, en partie, été soumis à une normalisation et sont publiés au niveau européen, notamment les séries de méthode d'essai DIN EN 13130.

Toutefois, en raison de la très vaste gamme d'applications concernant les matériaux au contact alimentaire, la préparation et l'analyse des solutions de test ont un impact important sur l'évaluation finale.

La préparation des solutions d'essai comprend les étapes suivantes :

- Anticipation d'un scénario de contact alimentaire réel et élaboration d'un test de migration correspondant.
- Migration du matériau dans des conditions prédéfinies (choix du simulant alimentaire, température et durée).
- Transfert de la solution de migration/d'extraction dans une solution d'essai « prête-à-analyser »⁷ ou d'une substance d'essai (extractions, etc.).

A chaque étape, il sera nécessaire de prendre des décisions qui influenceront le résultat analytique de la procédure d'essai appliquée. Ainsi, des analyses séparées de matériaux identiques selon la même méthode pourraient donner des résultats différents.

⁶ Recommandations BfR XXV, paraffines dures, cires microcristallines et mélanges de celles-ci avec des cires, des résines et des plastiques

⁷ Telle qu'injectée dans le système d'analyse (chromatographie en phase gazeuse ou liquide couplée à la spectrométrie de masse, etc.)

Les sous-chapitres suivants présentent des recommandations sur la façon de tester les adhésifs, en tenant compte de leurs propriétés spécifiques contrairement aux matières plastiques pures. Celles-ci nécessitent de tenir compte de toutes les étapes de l'étude de migration, de la mise en place du test de migration à l'évaluation finale des résultats.

Annotation 1 :

Outre la migration, des mesures de teneur résiduelle (QM) conformément au réglementat sur les matières plastiques peuvent être nécessaires. Dans ces mesures, des solvants puissants tels que le dichlorométhane sont utilisés pour réaliser une extraction complète. Dans ces conditions difficiles, certains monomères, polymères et autres constituants peuvent être redissous. Selon la technique d'analyse, les oligomères et les polymères peuvent être segmentés ce qui donne des résultats faussement positifs sur les monomères. Par exemple, l'impact de la chaleur sur la solution d'extraction lors de l'injection dans le port d'un chromatographe en phase gazeuse va libérer des isocyanates monomères des polyuréthanes (voir chapitre 3.1.4).

Annotation 2 :

Chaque fois qu'un adhésif est appliqué sur un support pour l'analyse de la migration (par exemple sur papier ou sur film polymère), le support lui-même doit être correctement étudié. La migration à partir du support doit être évaluée séparément afin de différencier sa contribution à la migration ("blanc" sans adhésif).

Annotation 3 :

Comme déjà indiqué dans le Chapitre 2 « [Systèmes d'adhésifs typiques utilisés dans les applications de contact alimentaire](#) » et le Chapitre **Error! Reference source not found.** « [Propriétés spécifiques des matériaux à prendre en compte](#) », la complexité des formulations d'adhésifs doit être prise en compte lors de l'exécution des tests de migration (par exemple, l'application des procédures analytiques, la dissolution des matières premières et des formulations dans les simulants de denrées alimentaires, le ramollissement/la fusion des ingrédients à températures élevées). Consulter le chapitre **Error! Reference source not found.** « [Références](#) » pour de plus amples informations sur les propriétés spécifiques des adhésifs.

4.1 Adhésifs polyuréthanes réactifs (PU)

4.1.1 Réaction avec des simulants de denrées alimentaires

La détermination des isocyanates résiduels doit être effectuée à l'aide de solvants inertes, tels que le dichlorométhane, afin d'éviter toute dégradation ou formation de sous-produits. Il convient de noter que les solvants inertes peuvent contenir des impuretés ou une humidité résiduelle, il est donc recommandé d'utiliser des solvants d'une très grande pureté. Même avec une teneur résiduelle en eau spécifiée, la quantité réelle varie d'un lot à l'autre et augmente après ouverture. Ainsi, des solvants ayant les mêmes spécifications peuvent entraîner des concentrations en isocyanate différentes.

De plus, la réalisation d'une extraction totale sur le complexe laminé (par exemple en découpant le matériau pour une immersion totale) peut dissoudre des parties du polymère de polyuréthane qui pourraient interférer dans le déroulement ultérieur de l'étude (voir chapitre 3.1.4).

S'il n'est pas possible d'utiliser un solvant inerte, par exemple si l'utilisation de simulants de denrées alimentaires spéciaux tels que l'éthanol est nécessaire ou si des concentrations importantes en impuretés résiduelles ne peuvent être évitées, il est à prévoir une réaction entre le solvant et l'adhésif. Dans ce cas, la méthode d'analyse utilisée doit permettre de détecter et de déterminer la quantité de sous-produits inévitables. Par exemple, la détermination des isocyanates résiduels dans des solutions d'éthanol se fait par la mesure des carbamates, c'est-à-dire, le produit d'addition d'éthyle.

Il est à noter que les substances de référence (« standards ») sont généralement nécessaires pour une identification et une quantification sans équivoque. Lors de la détermination des concentrations des composants d'un adhésif par ses sous-produits, la disponibilité de standards appropriés pour assurer une détermination fiable peut être limitée. Dans ce cas, il sera peut-être préférable d'utiliser une détermination semi-quantitative utilisant des standards internes.

La détermination d'amines aromatiques primaires (AAP) devrait de préférence être effectuée à partir de solutions d'acide acétique, par exemple de l'acide acétique à 3% comme simulant de denrée alimentaire. Pour les laminés utilisés en condition ambiante, il est généralement admis qu'une température de 70°C pendant 2 heures permet l'hydrolyse des isocyanates aromatiques disponibles. Toutefois, lorsque les complexes laminés sont soumis à des températures élevées en cours d'utilisation, par exemple, pour les sachets cuisson, il est possible que l'adhésif subisse une dégradation thermique libérant de l'isocyanate et, par conséquent des AAP. Pour de telles applications, les conditions réelles d'utilisation devraient constituer la base des conditions d'essai.

La mesure des AAP ne garantit pas que les limites pour les NCO (par ex : QM (T) = 1 mg/kg dans le produit final exprimé en groupement isocyanate) soient respectées. Il est toutefois possible de démontrer une corrélation entre les concentrations d'AAP et de NCO. Dans de tels cas, la mesure de l'AAP peut être utilisée comme méthode pratique pour démontrer un durcissement adéquat de l'adhésif.

Il convient de noter que les diisocyanates aliphatiques ne génèrent pas d'AAP, donc seules les limites pour les NCO sont applicables.

4.1.2 Affaiblissement de la structure laminée

Il convient de vérifier que la production et le durcissement du complexe laminé sont conformes aux recommandations du fabricant d'adhésif. L'échantillon à migrer et analyser doit être représentatif du complexe laminé.

Si le laminé est endommagé dans des conditions d'essai agressives, il est important de noter les résultats et d'en préparer un rapport. En cas de dégradation de la matrice polymère, les sous-produits obtenus doivent ensuite être analysés et décrits. Il convient de noter que ces résultats peuvent ou non indiquer que cet adhésif n'est pas adapté à l'application souhaitée. Toutefois, cela peut aussi être une indication que les conditions d'essai ont simplement besoin d'être ajustées.

En cas de doute, l'application réelle doit être testée.

4.1.3 Tests accélérés à température élevée

Les conditions de migration définies par le règlement (UE) n 10/2011 peuvent inclure des températures élevées (par exemple 60°C) qui ne reflètent pas les conditions réelles d'utilisation. Dès que les conditions d'essai normalisées conduisent à une modification des propriétés physiques du complexe laminé par rapport aux propriétés du scénario de contact alimentaire proprement dit, ce point doit être noté et signalé. En cas de doute concernant la pertinence du test de migration, le test doit être répété en utilisant la température, la durée et/la denrée alimentaire réels lors du contact.

4.1.4 Résultats faussement positifs pour certains constituants extraits

Une attention particulière doit être accordée aux solutions de migration qui contiennent des polymères ou oligomères extraits. Les solvants organiques utilisés comme simulants de denrées alimentaires peuvent extraire des polymères du matériau au contact alimentaire.

Lorsqu'il est analysé par chromatographie en phase gazeuse (GC), la partie de la solution d'essai injectée est chauffée à plus de 200 °C, ce qui conduit à une décomposition du polymère et donc à la détection de monomères. Ce résultat doit être considéré comme la production d'une substance lors de l'analyse parce que les monomères ne sont pas présents dans la solution de migration, mais sont générés artificiellement. Par conséquent, les résultats du test ne sont pas valides.

Les polymères suivants sont sujets à une décomposition thermique (exemples) :

- Polyuréthanes : détection d'isocyanates résiduels
- Polyesters : détection de glycols résiduels
- Polyacrylates : détection d'isocyanates résiduels
- etc.

La compréhension de la décomposition thermique joue un rôle central dans l'évaluation des résultats des tests de migration. La mesure par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse donne un aperçu rapide des propriétés de migration des matériaux au contact alimentaire. Ce faisant, le technicien doit être conscient de possibles résultats faussement positifs au niveau de la détection de monomères résiduels. Des mesures correctives adéquates doivent être prises et déclarées.

Annotation 1 : Températures critiques pour la décomposition thermique

En raison de la grande variété de polymères dans les matériaux et les adhésifs adaptés au contact alimentaire, il est impossible de définir une température critique à ne pas dépasser pour éviter une décomposition thermique. Toutefois, l'impact thermique à des températures proches ou supérieures à 100°C dans les systèmes d'analyse (par exemple, le port d'injection à chaud pour la chromatographie en phase gazeuse) doit être soigneusement évalué.

Annotation 2 : Autres méthodes d'analyse en cas de décomposition thermique

La chromatographie en phase gazeuse a un impact thermique sur la solution injectée. Il existe toutefois des techniques d'injection qui se font à des températures plus basses (par exemple, l'injection sur la colonne). La chromatographie en phase liquide (par exemple, l'HPLC, la chromatographie liquide à haute pression) n'implique généralement aucun effet thermique et doit être envisagée en premier lieu pour la mesure des monomères résiduels.

Annotation 3 : Vérification des résultats de mesure des monomères résiduels

Lors de l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse pour un aperçu rapide, toute détection de monomères résiduels doit être vérifiée en changeant les températures dans la méthode d'analyse. Par exemple, la modification de la température du port d'injection ne devrait pas changer la quantité réelle de monomères résiduels. Une corrélation entre la température et la teneur en monomère peut être une indication de la décomposition thermique au cours de l'analyse.

4.2 Adhésifs autres que les adhésifs de polyuréthane réactif (PU)

Ce chapitre résume les recommandations des méthodes d'essais pour les adhésifs autres que les adhésifs PU réactifs. Les types d'adhésifs suivants sont concernés :

- Adhésifs à base de polymères naturels
- Dispersions / émulsions : adhésifs à base de polymères d'acétate de vinyle (PVAc) ou de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA)
- Dispersions / émulsions : adhésifs à base de polymères et copolymères acryliques, y compris les terpolymères de styrène et d'acrylate et les systèmes réactifs
- Soudures à froid
- Thermosoudures
- Adhésifs thermofusibles

4.2.1 Recommandations générales

Pour leurs applications typiques dans des emballages papier et carton, les produits adhésifs vont migrer via la phase gazeuse vers le produit alimentaire (transition en phase vapeur). Cette migration doit être simulée par l'utilisation de Tenax® comme simulant alimentaire. La durée et la température de migration doivent être choisies en fonction des conditions d'utilisation prévues en tenant compte des propriétés spécifiques des matériaux (par exemple, la modification des propriétés physiques en raison du ramollissement des cires).

La migration doit être effectuée sur le produit fini en tenant compte de l'influence des autres parties/couches du matériau au contact alimentaire. Lorsque le produit fini n'est pas disponible, l'adhésif peut être appliqué sur un support approprié qui se rapproche le plus de l'application réelle. Par exemple, l'adhésif peut être appliqué sous forme de film sur le papier et, après séchage, ce papier enduit peut être utilisé pour les essais de migration. L'analyse de l'atmosphère autour de l'adhésif peut être un premier outil de dépistage pour la détermination des composants volatils et une évaluation des risques.

En règle générale, le Tenax® n'est pas directement transféré à la couche adhésive, mais stocké à une certaine distance pour une transition en phase vapeur. Toutefois, si le contact direct de l'adhésif avec la denrée alimentaire ne peut pas être exclu dans l'application réelle, la migration peut également être mesurée par contact direct donnant alors des valeurs pessimistes.

Dans le cas d'un contact direct avec les simulants alimentaires liquides, l'adhésif sec peut être redissous. Les résultats obtenus à partir de ces tests ne peuvent être considérés comme des résultats de la migration parce que les propriétés physiques des éléments testés sont modifiées. A chaque fois qu'une redissolution du film adhésif dans les simulants alimentaires liquides est observée, ceci doit être noté et rapporté. Ces résultats peuvent être considérés comme les résultats les plus pessimistes, mais surestiment clairement la migration vers la denrée alimentaire. De plus, il est nécessaire de tenir compte de résultats faussement positifs concernant certains constituants extraits. Ceci est décrit pour les adhésifs PU réactifs (voir chapitre 3.1.4.). Des polymères provenant de la formulation d'adhésif peuvent être clivés lors de l'analyse donnant des teneurs en monomères résiduels faussement positives.

4.2.2 Recommandations particulières pour des adhésifs sensibles à la pression

Les dispersions et les émulsions à base de polymères acryliques (voir chapitre 3.4.), ainsi que d'adhésifs thermofusibles (voir chapitre 3.7) peuvent inclure des adhésifs sensibles à la pression. Après application, ils conservent leurs propriétés autocollantes, de sorte que le simulant alimentaire sec Tenax® adhère à l'adhésif et ne pourra pas être retiré après migration. Toutefois, pour la simulation d'un contact direct avec la denrée alimentaire, par exemple, l'étiquetage direct des produits alimentaires, il devra être envisagé d'appliquer l'adhésif sensible à la pression sur un support ayant peu ou pas de propriétés barrière, par exemple du papier ou d'un film de PE mince. La migration peut alors être effectuée du côté du papier ou du PE ce qui empêche le Tenax® de coller à l'adhésif.

Dans cette configuration de migration, le support doit seulement servir à séparer le simulant alimentaire de l'adhésif sensible à pression. Il ne doit pas influencer la migration. En cas de doute, l'application concernée doit être testée.

4.2.3 Recommandations particulières pour les applications avec soudures à froid et thermosoudures

Les soudures à froid et les thermosoudures peuvent être appliquées sur l'aluminium en tant que support (par exemple lors d'applications d'operculation). Il est important de noter que les simulants alimentaires acides tels que l'acide acétique à 3% ne peuvent être utilisés dans ces cas. Toutefois, uniquement à des fins de test, il est possible de sélectionner d'autres supports. Outre la possibilité de redissoudre la soudure à froid ou la thermosoudure (comme abordé dans les chapitres précédents),

les liquides acides vont également dissoudre les supports d'aluminium, conduisant à la destruction totale du matériau en contact avec la denrée alimentaire. Les résultats de ces tests de migration ne sont pas valides.

En cas de doute et lorsque le scénario de contact alimentaire comprend un contact avec des aliments acides, l'application réelle doit être testée.

5 Références

- MIGRESIVES, Research Programme on Migration from Adhesives in Food Packaging, Materials in Support of European Legislation and Standardisation (Programme de recherche sur la migration à partir d'adhésifs de contact alimentaire, documents à l'appui de la législation et de la normalisation européenne), Collective Research Programme, COLL-CT-2006-030309, Rapport final d'activité 2011
- Adhesives in Food Contact Materials and Articles (Adhésifs dans les matériaux et articles en contact avec les aliments), Compte-rendu d'un séminaire nordique (juin 2001), Svensson et al., TemaNord 20021551©, Conseil des ministres nordiques, Copenhague 2002, ISBN 92-893-0808-7

6 Contact

Ce document a été élaboré par le groupe de travail technique de la FEICA sur le papier et les emballages.

Affaires réglementaires de la FEICA : Jana Cohrs (j.cohrs@feica.eu)

FEICA - Fédération Européenne des Industries de Colles et Adhésifs
Avenue Edmond van Nieuwenhuysse, 4
B-1160 Bruxelles, Belgique
Tél. : +32 (0)2 676 73 20 | Fax : +32 (0)2 676 73 99
info@feica.eu | www.feica.eu

Référence de la publication : FR_GUP-EX-F03-010

Copyright ©FEICA, 2016 - Reproduction autorisée à condition que la source soit référencée : Source : Guide FEICA FR_GUP-EX-F03-010 , <http://www.feica.eu>'.

Ce document a été conçu d'après les meilleures connaissances disponibles actuellement et l'utilisateur s'y réfère à ses propres risques. Les informations sont fournies de bonne foi et aucune affirmation ni garantie n'est faite ou donnée quant à leur exactitude ou exhaustivité et toute responsabilité est déclinée pour des dommages de quelque nature que ce soit résultant de l'utilisation ou de l'interprétation de ce document. Ce document ne représente pas nécessairement l'opinion de toutes les entreprises membres de la FEICA.