



Bruxelles, 27 maggio 2016

Adesivi per materiali destinati al contatto con alimenti: prove di migrazione

FEICA (Association of the European Adhesive & Sealant Industry) è un'associazione multinazionale che rappresenta l'industria europea di adesivi e sigillanti. Con il supporto delle associazioni nazionali che ne fanno parte e di diversi membri diretti e affiliati, FEICA coordina, rappresenta e sostiene gli interessi comuni di questo settore in tutta Europa. A tale riguardo, FEICA auspica di allacciare un dialogo costruttivo con i legislatori al fine di operare come partner affidabile per risolvere i problemi che affliggono i produttori europei di adesivi e sigillanti.

Introduzione

La presente linea guida fa parte di un pacchetto di una serie di informazioni sui test di migrazione riguardanti i materiali non plastici destinati al contatto con gli alimenti, realizzate da diverse associazioni di settore della catena di approvvigionamento degli imballaggi. Il documento descrive le linee guida specifiche per i test di conformità degli adesivi come componenti di materiali destinati al contatto con gli alimenti. Per saperne di più sui documenti esplicativi degli altri settori, consultare le informazioni riportate nel sito web FEICA all'indirizzo: <http://www.feica.eu/our-priorities/key-projects/food-contact.aspx>

Indice

Introduzione	1
1. Ambito	3
2. Sistemi adesivi tipici usati nelle applicazioni destinate al contatto con gli alimenti	3
2.1. Adesivi poliuretanici reattivi	4
2.2. Adesivi a base di polimeri naturali.....	4
2.3. Dispersioni/emulsioni: adesivi a base di polimeri di acetato di polivinile (PVAC) o di copolimeri di etilene vinil acetato (EVA)	4
2.4. Dispersioni/emulsioni: Adesivi a base di polimeri e copolimeri acrilici, inclusi i terpolimeri di stirene-acrilato e i sistemi reattivi	4
2.5. Sigillanti a freddo.....	5
2.6. Sigillanti a caldo	5
2.7. Adesivi termofondenti.....	5
3. Proprietà specifiche dei materiali da considerare quando si esegue il test di questa classe di MCA	5
3.1. Adesivi poliuretanici reattivi	5
3.2. Adesivi a base di polimeri naturali.....	7
3.3. Dispersioni/emulsioni: adesivi a base di polimeri di acetato di polivinile (PVAC) o di copolimeri di etilene vinil acetato (EVA)	7
3.4. Dispersioni/emulsioni: Adesivi a base di polimeri e copolimeri acrilici, inclusi i terpolimeri di stirene-acrilato e i sistemi reattivi	7
3.5. Sigillanti a freddo.....	8
3.6. Sigillanti a caldo	8
3.7. Adesivi termofondenti.....	8
4. Procedure e valutazione dei risultati dei test	9
4.1. Adesivi poliuretanici reattivi	10
4.2. Adesivi diversi dagli adesivi poliuretanici reattivi.....	12
5. Riferimenti	13
6. Contatti	13

Struttura delle linee guida specifiche dei materiali per test di conformità

Capitolo 2: Adesivi

1. Ambito

Il presente capitolo descrive le linee guida specifiche per la esecuzione di prove di conformità degli adesivi come componenti di materiali destinati al contatto con gli alimenti. Gli adesivi costituiscono generalmente meno del 5% degli imballaggi e, per la maggior parte delle applicazioni di adesivi non è previsto il contatto diretto con gli alimenti¹. In base all'adesivo e all'applicazione, il contatto può avvenire involontariamente nelle saldature e nei bordi, oppure tramite migrazione attraverso l'imballaggio o nella fase gassosa a causa dei composti volatili (trasferimento nella fase di vapore). Pertanto, la migrazione specifica di singoli componenti riveste maggiore interesse rispetto alla migrazione globale, poiché quest'ultima è solo una misura dell'inerzia e non è rilevante dal punto di vista tossicologico.

Sulla base dei requisiti del Regolamento (UE) n. 1935/2004, il materiale finito, destinato a venire a contatto con i prodotti alimentari, deve essere sottoposto a test e/o a valutazione in condizioni di impiego reale. Il test del solo adesivo può essere considerato soltanto uno strumento di screening e andrebbe utilizzato esclusivamente nei casi in cui il calcolo dello scenario più sfavorevole (worst case) fallisce o non può essere eseguito per mancanza di informazioni. Per ulteriori informazioni su come scegliere un adesivo adatto alle applicazioni di materiali destinati al contatto con gli alimenti, consultare la Guida FEICA contenente una dichiarazione sullo stato degli adesivi destinati al contatto con gli alimenti.²

In conformità alle disposizioni del Regolamento riguardante materiali e oggetti plastici, i test condotti sull'adesivo puro senza substrato o laminato di norma sovrastimano la migrazione dei componenti nei prodotti alimentari, poiché non vengono sufficientemente considerati i fattori che contribuiscono alla reale migrazione. Questi fattori possono essere:

- I tempi e le condizioni di indurimento (curing)
- L'interazione dell'adesivo con altri strati di MCA
- Le proprietà barriera di altri strati di MCA³
- La distribuzione dei componenti all'interno di MCA
- Il rapporto tra la quantità di adesivo e il prodotto contenuto

2. Sistemi adesivi tipici usati nelle applicazioni destinate al contatto con gli alimenti

Considerata la vasta gamma di applicazioni e la complessità dal punto di vista chimico, per gli adesivi non è possibile definire condizioni di prova standardizzate (per maggiori informazioni vedere "Riferimenti"). Pertanto, in molti casi non è possibile applicare le condizioni definite nel Regolamento n. 10/2011 riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica.

Sono definiti i seguenti tipi di adesivi con le relative applicazioni standard⁴.

¹ Ad eccezione dei sigillanti a caldo e a freddo e di quelli sensibili alla pressione per l'etichettatura diretta degli alimenti

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

³ Le proprietà barriera dei diversi strati di MCA non rientrano nell'ambito di questa linea guida. Maggiori informazioni sulle proprietà barriera di diversi materiali sono reperibili nella linea guida sui test di migrazione per le materie plastiche.

⁴ Nel presente documento non sono considerate applicazioni per microonde e forno.

2.1. Adesivi poliuretanic reattivi

Gli adesivi poliuretanic reattivi sono composti da uno o due componenti (a base solvente, acquosa o senza solvente) e sono prevalentemente utilizzati per la laminazione di film polimerici. Oltre al polimero puro, gli strati del laminato finito possono essere composti da film metallizzati o da altri materiali, ad es. alluminio, carta, ecc. Devono essere garantite condizioni di indurimento appropriate secondo le raccomandazioni fornite dal produttore dell'adesivo.

I settori di applicazione del prodotto finito comprendono tutti i tipi di prodotti alimentari, incluso lo stoccaggio prolungato (> 6 mesi), condizioni di stoccaggio a bassa temperatura (inferiore a 0 °C) e condizioni di sterilizzazione in autoclave (ad es. 135 °C).

2.2. Adesivi a base di polimeri naturali

Gli adesivi a base di polimeri naturali, come ad esempio le destrine o gli amidi, sono idrosolubili e sono utilizzati principalmente, ma non solo, per gli imballaggi in carta e cartone di prodotti alimentari secchi e per gli imballaggi secondari/terziari. In combinazione con proteine naturali, amidi e destrine possono essere utilizzati per l'etichettatura di bottiglie. Inoltre sono utilizzati come adesivi per la laminazione a umido nella produzione di accoppiati carta/alluminio per tubi con avvolgimento a spirale e per la fabbricazione di coperchi carta/alluminio.

2.3. Dispersioni/emulsioni: adesivi a base di polimeri di acetato di polivinile (PVAC) o di copolimeri di etilene vinil acetato (EVA)

I polimeri di acetato di polivinile (PVAC) e i copolimeri di etilene vinil acetato (EVA) sono utilizzati sotto forma di dispersioni, emulsioni o adesivi idrosolubili. Sono utilizzati principalmente, ma non solo, per imballaggi in carta e cartone di prodotti alimentari secchi o per imballaggi secondari/terziari. Gli adesivi di PVAC vengono impiegati anche per la laminazione a umido di carta/alluminio, così come le dispersioni di copolimeri di etilene vinil acetato (EVA). Le dispersioni di copolimeri EVA a base di acqua sono utilizzate come strato a contatto diretto con gli alimenti per la produzione di coperchi su alluminio, poliestere e vari substrati di polietilene e polipropilene.

Questi materiali possono inoltre essere utilizzati in associazione con emulsioni acriliche per la produzione di sigillanti sintetici a freddo destinati agli imballaggi primari di alimenti.

Inoltre, possono essere utilizzati per l'etichettatura e nastri nonché per applicazioni su tessuti e asciugamani.

2.4. Dispersioni/emulsioni: Adesivi a base di polimeri e copolimeri acrilici, inclusi i terpolimeri di stirene-acrilato e i sistemi reattivi

I polimeri acrilici, i copolimeri o i terpolimeri vengono impiegati come dispersioni, emulsioni o adesivi idrosolubili. Sono utilizzati principalmente, ma non solo, per imballaggi di prodotti alimentari secchi o per imballaggi secondari/terziari, applicati su substrati differenti, ad es. carta, cartone o film polimerici.

Le dispersioni di acido etilen-acrilico (EA) e di acido etilen-metilacrilico (EMAA) vengono inoltre utilizzate per la laminazione a umido di carta/alluminio per applicazioni di copertura diretta su alluminio, poliestere e vari substrati di polietilene e polipropilene. Come adesivi sensibili alla pressione (pressure sensitive), possono essere utilizzati per l'etichettatura diretta ad es. di frutta o per sigillare/anche in forma richiudibile imballaggi di snack, carne e formaggi.

Nella maggior parte dei casi il prodotto finito può entrare in contatto con gli alimenti a temperatura ambiente o a temperature inferiori. In casi particolarmente tuttavia, le condizioni di impiego possono

includere i "sacchetti per cottura" e il riempimento a caldo. In questi casi si raccomanda di contattare il fornitore dell'adesivo.

I tempi di conservazione dipendono dalla durata dei rispettivi alimenti (da alcuni giorni a mesi).

2.5. Sigillanti a freddo

Il lattice di gomma naturale e la gomma sintetica sono applicati come dispersioni. Vengono utilizzati di norma come sigillanti su film o carta, ad es. per chiudere confezioni di cioccolato, caramelle e gelati. Non si può escludere il contatto diretto intenzionale con i prodotti alimentari. Il prodotto contenuto dovrebbe essere secco o congelato, con condizioni di contatto a temperatura ambiente inferiore. I tempi di conservazione dipendono dalla durata (data di scadenza) dei rispettivi alimenti (da alcuni giorni a mesi).

2.6. Sigillanti a caldo

I sigillanti a caldo sono rivestimenti a base di resine sintetiche per film (ad es. poliestere, polietilene, polipropilene) e film metallici (incluso alluminio) utilizzati per coperchi di vaschette e bicchieri. Pertanto non può essere escluso il contatto diretto con gli alimenti.

Tra i costituenti chimici vi può essere: poliestere, acrilico, vinile e persino nitrocellulosa. Possono inoltre contenere idrocarburi, colofonia o materiali a base di colofonia modificata, ad es. adesivanti, con aggiunta di cere naturali e sintetiche.

2.7. Adesivi Hotmelt (termofondenti)

Gli adesivi hotmelt tradizionali sono basati su concentrazioni elevate di cere e basse concentrazioni di copolimeri di poliolefine con punto di rammollimento basso⁵, ad es. EVA e adesivanti (tackifiers). Questi adesivi sono applicati su imballaggi di carta e cartone per alimenti secchi (inclusi buste e sacchetti) e per imballaggi secondari/terziari (contatto indiretto con gli alimenti).

I tipi più recenti (o alternativi) di adesivi hotmelt sono costituiti principalmente da copolimeri di etilene vinil acetato (EVA) o poliolefinici (PE, PP) e hanno un punto di rammollimento più elevato. Possono inoltre contenere cere e adesivanti a basse concentrazioni. È inoltre possibile aggiungere (co)polimeri acrilici e stirenici (ad es. SBS, SIS) che possono inoltre contenere adesivanti e vari tipi di cere. Questi tipi di materiali possono essere utilizzati nei coperchi dove si prevede contatto diretto con alimenti secchi o umidi che contengono eventualmente oli e grassi.

3. Proprietà specifiche dei materiali da considerare quando si esegue il test di questa classe di MCA

3.1. Adesivi poliuretanic reattivi

Gli adesivi poliuretanic legano i diversi strati di un materiale multistrato. Il materiale finito può essere utilizzato come imballaggio flessibile per gli alimenti, generalmente soggetto al Regolamento (UE) n. 10/2011 riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica. Pertanto, come requisito generale, il

⁵ Raccomandazione XXV BfR: Paraffine solide, cere microcristalline e loro miscele con cere, resine e plastiche

materiale finito deve essere testato in conformità al suddetto Regolamento, tenendo in considerazione il contributo dell'adesivo poliuretano alla migrazione generale e specifica.

Le prove sugli adesivi tal quali non sono possibili a causa della loro reattività. Possono essere eseguite solo su strutture finali (da definire dall'utilizzatore) o su sistemi di modellizzazione appositamente sviluppati. Questo implica una conoscenza approfondita delle condizioni di impiego previste (ad es.: tipi di alimenti, temperature, tempo, rapporto tra superficie e quantità di prodotto di riempimento). Inoltre, i singoli strati accoppiati da adesivi devono essere valutati a parte per distinguere il contributo degli adesivi rispetto a sostanze derivanti dagli altri strati del materiale finito. Devono poi essere garantite le condizioni di indurimento specificate dal produttore dell'adesivo, poiché le condizioni di trasformazione potrebbero influire sulle proprietà di migrazione. Quando si testano i laminati al fine di determinare il contributo dell'adesivo alla migrazione, si devono considerare le seguenti proprietà specifiche dei materiali:

3.1.1. Reazione con simulanti alimentari

In base alle proprietà chimiche degli isocianati reattivi, occorre accertarsi che il simulante alimentare impiegato non reagisca con i componenti dell'adesivo. Ad esempio l'etanolo, in qualità di simulante alimentare, reagisce con gli isocianati per formare carbammati. Di conseguenza non è possibile determinare il tenore di isocianato residuo. La maggior parte dei simulanti alimentari (ad es. etanolo al 10%, acido acetico al 3%, etanolo al 20% e al 95%, ecc.) reagisce con isocianato in forma libera e/o con prepolimeri contenenti gruppi isocianici liberi; questa reazione non limita né vieta l'uso di questi simulanti alimentari, ma richiede che vengano correttamente identificati i potenziali sottoprodotti.

Di conseguenza, nei simulanti alimentari etanolici non è possibile determinare le ammine aromatiche primarie (PAA) derivanti dall'idrolisi di isocianati (è favorita la formazione di carbammati), né tanto meno è possibile determinare il tenore residuo dei monomeri di isocianato da uno dei simulanti acquosi o etanolici appena elencati.

3.1.2. Indebolimento della struttura del laminato

I test della maggior parte dei laminati in condizioni di riempimento a caldo, "sacchetti per cottura" o sterilizzazione in autoclave evidenziano una certa riduzione della adesione con la maggior parte dei simulanti alimentari (ad es. acido acetico al 3%, etanolo al 10% o etanolo al 95%). Tuttavia, questa riduzione dell'adesione non vieta la necessità di condurre prove e valutazioni per questi simulanti alimentari. In caso di incertezza, occorre testare l'effettiva applicazione.

3.1.3. Test accelerati a temperature elevate

In conformità al Regolamento riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica, il test accelerato per lo stoccaggio prolungato (> 6 mesi) prevede l'applicazione di una temperatura di 60 °C per 10 giorni. Tuttavia, in alcuni casi è risaputo che alla temperatura di 60 °C avverrà una modifica delle proprietà fisiche del materiale. La migrazione che si osserva a 60 °C è diversa dalla migrazione reale a temperatura ambiente o persino a 40 °C. In questi casi, i risultati di migrazione ottenuti potrebbero non essere attendibili e potrebbero risultare troppo elevati nello scenario più sfavorevole.

3.1.4. Risultati di falso positivo ottenuti da componenti estratti

Alcune specie possono essere create da altri componenti di estrazione durante l'analisi. È pertanto essenziale valutare il tipo di adesivo nella scelta del metodo analitico e verificare i risultati positivi.

3.2. Adesivi a base di polimeri naturali

Per gli adesivi vegetali e le applicazioni su carta/cartone non è previsto, ma nemmeno può essere escluso, il contatto diretto su saldature o bordi. Quando il substrato non offre proprietà barriera (trasferimento della fase di vapore), dovrà essere considerata la migrazione tramite la fase gassosa.

Al contrario, l'etichettatura di bottiglie con substrati come il vetro non dovrebbe contribuire alla migrazione in quanto il vetro funge da barriera assoluta.

La principale limitazione delle linee guida sulle prove secondo il Regolamento (UE) n. 10/2011 riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica è rappresentata dall'impiego predominante di simulanti liquidi come l'acido acetico al 3% o le soluzioni etanoliche. I simulanti liquidi possono ridisciogliere gli adesivi a base di polimeri naturali, determinando l'estrazione totale anziché la migrazione. Di conseguenza, non è possibile valutare la migrazione con simulanti liquidi degli adesivi a base di polimeri naturali soprattutto per quanto riguarda le applicazioni su carta/cartone.

3.3. Dispersioni/emulsioni: adesivi a base di polimeri di acetato di polivinile (PVAC) o di copolimeri di etilene vinil acetato (EVA)

Gli adesivi a base di polimeri di acetato di polivinile (PVAC) e di copolimeri di etilene vinil acetato sono utilizzati per applicazioni con carta/cartone dove non è previsto il contatto diretto, ma non si può escluderlo su saldature o bordi. Va tenuta presente la migrazione tramite la fase gassosa (trasferimento della fase di vapore) nel caso in cui le proprietà barriera siano limitate o completamente assenti.

La principale limitazione delle linee guida per le prove secondo il Regolamento (UE) n. 10/2011 riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica è rappresentata dall'impiego predominante di simulanti liquidi come l'acido acetico al 3% o le soluzioni etanoliche. I simulanti liquidi possono ridisciogliere l'adesivo, determinando l'estrazione totale anziché la migrazione. Di conseguenza, non è possibile valutare la migrazione dell'adesivo con simulanti liquidi, soprattutto per quanto riguarda le applicazioni con carta/cartone.

3.4. Dispersioni/emulsioni: Adesivi a base di polimeri e copolimeri acrilici, inclusi i terpolimeri di stirene-acrilato e i sistemi reattivi

Gli adesivi a base di polimeri e copolimeri acrilici, inclusi i terpolimeri di stirene-acrilato e sistemi reattivi, sono utilizzati per applicazioni con carta/cartone dove non è previsto il contatto diretto, ma non è possibile escluderlo su saldature o bordi (per l'etichettatura diretta vedere più avanti). Va tenuta presente la migrazione tramite la fase gassosa (trasferimento della fase di vapore) nel caso in cui le proprietà barriera siano limitate o completamente assenti.

La principale limitazione delle linee guida per le prove secondo il Regolamento (UE) n. 10/2011 riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica è rappresentata dall'impiego predominante di simulanti liquidi come l'acido acetico al 3% o le soluzioni etanoliche. I simulanti liquidi possono ridisciogliere l'adesivo, determinando l'estrazione totale anziché la migrazione. Di conseguenza, non è possibile valutare la migrazione dell'adesivo con simulanti liquidi, soprattutto per quanto riguarda le applicazioni con carta/cartone.

Particolare attenzione va prestata all'etichettatura diretta di alimenti nel caso di adesivi sensibili alla pressione (pressure sensitive). Il Regolamento (UE) n. 10/2011 riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica fa riferimento a simulanti liquidi per gli alimenti secchi che contengono grassi liberi sulla superficie. In questi casi occorre garantire che il test di migrazione sia eseguito in un modo che più si avvicini all'applicazione effettiva. I risultati della migrazione non sono validi quando l'adesivo si dissolve nel simulante alimentare liquido o viene rimosso dal substrato.

3.5. Sigillanti a freddo

La gomma naturale e il lattice sintetico vengono utilizzati per applicazioni con carta e film nell'imballaggio di alimenti secchi. Non è previsto il contatto diretto con gli alimenti, ma non è possibile escluderlo su saldature o bordi.

La principale limitazione delle linee guida per le prove secondo il Regolamento (UE) n. 10/2011 riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica è rappresentata dall'impiego predominante di simulanti liquidi come l'acido acetico al 3% o le soluzioni etanoliche. I simulanti liquidi possono ridisciogliere il lattice, determinando l'estrazione totale anziché la migrazione. Di conseguenza, non è possibile valutare con simulanti liquidi la migrazione della dispersione, soprattutto per quanto riguarda le applicazioni con carta.

3.6. Sigillanti a caldo

Le applicazioni tipiche di coperchi per tazze o bicchieri e vaschette includono il contatto diretto con gli alimenti. La migrazione con simulanti alimentari liquidi secondo il Regolamento (UE) n. 10/2011 riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica può determinare il dissolvimento del sigillante a caldo, soprattutto con l'impiego di simulanti lipofili con elevato contenuto di etanolo. Inoltre, se applicato sull'alluminio, l'acido acetico al 3% come simulante alimentare per alimenti acidi determina la corrosione dello strato di alluminio, seguita dal rilascio di alluminio nel simulante.

In questi casi, i risultati della migrazione devono essere considerati non validi poiché l'alimento reale non dissolve i sigillanti a caldo e non corrode lo strato di alluminio.

3.7. Adesivi Hotmelt (termofondenti)

Per gli adesivi hot-melt (termofondenti) e le applicazioni con carta/cartone non è previsto il contatto diretto, ma non è possibile escluderlo su saldature o bordi, incluse le applicazioni di finestre sui sacchetti di carta. Va tenuta presente la migrazione tramite la fase gassosa (trasferimento della fase di vapore) nel caso in cui il substrato non offra proprietà barriera. In base al tipo di hotmelt, quest'ultimo può essere usato come rivestimento estrudibile a caldo per sostituire un rivestimento a base acqua o solvente oppure un film saldante. La principale limitazione delle linee guida per le prove secondo il Regolamento (UE) n. 10/2011 riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica è rappresentata dall'impiego predominante di simulanti alimentari liquidi come le soluzioni etanoliche. I simulanti liquidi con l'etanolo come solvente organico possono dissolvere porzioni consistenti degli adesivi (ad es. adesivanti), dissoluzione che non si produrrebbe nel caso di alimenti confezionati, determinando così l'estrazione anziché la migrazione. Inoltre, temperature superiori a

40 °C potrebbero provocare un rammollimento dell'adesivo hotmelt a causa delle frazioni a basso peso molecolare (ad es. cere)⁶.

In genere, i simulanti alimentari e le condizioni esplicitate nel Regolamento (UE) n. 10/2011 riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica non sono adeguati per questa categoria di materiali. Le condizioni dettagliate dei test vanno definite caso per caso in base al tipo di adesivo o di applicazione.

4. Procedure e valutazione dei risultati dei test

Per la determinazione di composti definiti in varie matrici sono disponibili numerose procedure di prova. Tali procedure sono state in parte standardizzate e sono state pubblicate come linee guida per i test a livello europeo, ad es. la serie di metodi test secondo la norma DIN EN 13130.

Tuttavia, considerata l'ampia gamma di applicazioni concernenti materiali destinati al contatto con gli alimenti, la preparazione e l'analisi delle soluzioni di test incidono fortemente sulla valutazione finale.

La preparazione delle soluzioni di test prevede le seguenti fasi:

- Previsione di uno scenario reale di contatto con gli alimenti e trasformazione del test di migrazione secondo una determinata configurazione.
- Migrazione del materiale in condizioni predefinite (scelta del simulante alimentare, temperatura e durata).
- Trasferimento della soluzione di migrazione/estrazione in una soluzione di test "pronta da analizzare"⁷ o in una sostanza di test (estrazioni, ecc.).

Le decisioni che verranno prese in ciascuna delle suddette fasi influiranno sul risultato analitico della procedura di test utilizzata. Pertanto, analisi separate di materiali identici destinati al contatto con gli alimenti, osservando lo stesso metodo di test, potrebbero restituire risultati diversi.

Nei seguenti sottocapitoli sono riportate raccomandazioni sulle modalità di esecuzione dei test sugli adesivi, tenendo conto delle proprietà specifiche del materiale, in contrapposizione ai materiali plastici puri. Ciò include la valutazione di tutte le parti dello studio di migrazione, dalla configurazione del test di migrazione alla valutazione finale dei risultati.

Annotazione 1:

Oltre alla migrazione, in conformità al Regolamento riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica potrebbe essere necessario misurare la quantità massima (QM). In queste misure, per ottenere l'estrazione totale si utilizzano solventi forti come il diclorometano. In simili condizioni estreme possono ridisciogliersi monomeri, polimeri e altri componenti. In base alla tecnica analitica, gli oligomeri e i polimeri sono soggetti a scissione, con risultati di falso positivo dei monomeri. Ad esempio, l'impatto termico sulla soluzione di estrazione, iniettata in una porta di iniezione per gascromatografia a caldo determina il rilascio di isocianati monomerici da poliuretani (vedere capitolo 3.1.4).

Annotazione 2:

⁶ Raccomandazione XXV BfR: Paraffine solide, cere microcristalline e loro miscele con cere, resine e plastiche

⁷ Iniettata nel sistema analitico (GC-MS, LC-MS, ecc.)

Quando un adesivo viene applicato su un substrato per l'analisi della migrazione (ad es. su carta o film polimerico), occorre analizzare in modo approfondito anche il substrato. La migrazione dal substrato deve essere valutata separatamente al fine di differenziare il contributo alla migrazione (generazione di un "bianco" senza adesivo).

Annotazione 3:

Come già indicato nel capitolo 2 "[Sistemi adesivi tipici usati nelle applicazioni destinate al contatto con gli alimenti](#)" e nel capitolo 3 "[Proprietà specifiche dei materiali da considerare](#)", va considerata la complessità delle formulazioni di adesivi quando si eseguono test di migrazione (ad es. applicabilità di procedure analitiche, dissoluzione di materie prime e formulazioni di simulanti alimentari, rammollimento/fusione di ingredienti a temperature elevate). Per ulteriori informazioni sulle proprietà adesive specifiche vedere capitolo 5 "[Riferimenti](#)".

4.1. Adesivi poliuretanicici reattivi

4.1.1. Reazione con simulanti alimentari

La determinazione degli isocianati residui va eseguita usando solventi inerti come il diclorometano per prevenire qualsiasi degradazione o formazione di sottoprodotti. Va notato che i solventi inerti possono contenere impurità o umidità residua, pertanto si raccomanda di utilizzare solventi con purezza elevata. Anche in presenza di un contenuto di acqua residuo specifico, la quantità effettiva varia da lotto a lotto e aumenta dopo l'apertura. Di conseguenza, solventi con le stesse caratteristiche possono generare valori di isocianato differenti.

Inoltre, l'esecuzione di una estrazione totale sul laminato (ad es. tramite taglio del materiale per immersione totale) potrebbe separare alcune parti del polimero poliuretanicico e interferire con l'ulteriore decorso delle analisi (vedere capitolo 3.1.4).

Se non è possibile utilizzare un solvente inerte, ad es. se sono obbligatori simulanti alimentari specifici come l'etanolo oppure non è possibile evitare impurità residue significative, ci si dovrà aspettare una reazione tra il solvente e il sistema adesivo. In questo caso, il metodo analitico utilizzato dovrà essere in grado di rilevare e determinare la quantità di sottoprodotti inevitabili. Ad esempio, la determinazione degli isocianati residui in soluzioni etanoliche è ottenuta mediante i relativi carbammati, ovvero, il relativo addotto etilico.

Va notato che per una identificazione e quantificazione univoca sono di norma necessarie sostanze di riferimento (= "standard"). Nella determinazione degli ingredienti adesivi reattivi mediante i relativi sottoprodotti, potrebbero non essere disponibili standard idonei a garantire una determinazione affidabile. In questo caso potrebbe essere opportuno condurre una determinazione semi quantitativa utilizzando standard interni.

Sarebbe preferibile eseguire la determinazione delle ammine aromatiche primarie (PAA) a partire da soluzioni di acido acetico, ad es. acido acetico al 3% come simulante alimentare. Per laminati impiegati in condizioni ambientali, è generalmente riconosciuto che una temperatura di 70 °C per 2 ore assicura l'idrolisi degli isocianati aromatici disponibili. Tuttavia, quando i laminati sono esposti a temperature di utilizzo elevate, ad es. "sacchetti per cottura", esiste la possibilità che si verifichi una degradazione termica dell'adesivo, con rilascio dell'isocianato e quindi delle ammine aromatiche primarie. Per queste applicazioni, le condizioni di impiego effettive costituiscono la base delle condizioni di prova.

La misura delle PAA non garantisce che siano rispettati i limiti di NCO (ovvero: QM(T) 1 mg/kg del prodotto finale espresso come frazione di isocianato). Tuttavia, potrebbe essere possibile dimostrare una correlazione tra il contenuto delle PAA e di NCO. In questi casi il test delle PAA può essere usato come metodo pratico di dimostrazione di un adeguato curing (indurimento) dell'adesivo.

Va notato che i diisocianati alifatici non generano PAA; quindi si applicano solo i limiti per NCO.

4.1.2.Indebolimento della struttura del laminato

Occorre confermare che la produzione e l'indurimento del laminato sono conformi alle raccomandazioni del produttore dell'adesivo. Il campione da sottoporre a migrazione e analisi deve essere rappresentativo del laminato.

Se il laminato non dovesse superare test rigorosi, i risultati devono essere evidenziati e segnalati. In presenza di degradazione del materiale polimerico, i sottoprodotti risultanti devono essere analizzati e segnalati. Va tenuto presente che questi risultati possono o meno indicare che questo sistema adesivo non è idoneo per l'applicazione desiderata, ma potrebbero anche semplicemente indicare le necessità di adeguare le condizioni dei test.

In caso di incertezza, occorre esaminare l'applicazione reale.

4.1.3.Test accelerati a temperature elevate

Le condizioni di migrazione definite dal Regolamento (UE) n. 10/2011 possono includere temperature elevate (ad es. 60 °C) che non corrispondono alle condizioni di impiego reali. Va evidenziata e segnalata qualsiasi occasione in cui queste condizioni di test standard determinano una modifica delle proprietà fisiche del laminato rispetto alle proprietà dell'effettivo scenario di contatto con gli alimenti. In caso di incertezza relativamente alla pertinenza del test di migrazione, occorre ripeterlo usando la temperatura di contatto effettiva, la durata e/o il prodotto alimentare.

4.1.4.Risultati di falso positivo ottenuti da componenti estratti

Va prestata particolare attenzione alle soluzioni di migrazione contenenti polimeri od oligomeri estratti. I solventi organici impiegati come simulanti alimentari possono estrarre parti polimeriche del materiale a contatto con gli alimenti. Nell'analisi con gascromatografia (GC), una percentuale della soluzione di test iniettata viene riscaldata a oltre 200 °C, con conseguente decomposizione del polimero e rilevamento dei monomeri. Questo risultato deve essere valutato come un artefatto analitico, poiché i monomeri non sono presenti nella soluzione di migrazione, ma sono generati artificialmente nel sistema di test analitico. Pertanto, i risultati di tali test non sono validi.

I seguenti polimeri sono soggetti a decomposizione termica (esempi):

- Poliuretani: rilevamento di isocianati residui
- Poliesteri: rilevamento di glicoli residui
- Poliacrilati: rilevamento di acrilati residui
- ecc.

La comprensione della decomposizione termica riveste un ruolo fondamentale nella valutazione dei risultati delle prove di migrazione, poiché gli screening con GC-MS sono un modo convalidato per ottenere una rapida panoramica delle proprietà di migrazione dei materiali destinati al contatto con gli alimenti. Così facendo, l'analista deve essere consapevole dei risultati di falso positivo concernenti il contenuto di monomeri residui. Vanno adottate e riferite contromisure adeguate.

Annotazione 1: Temperature critiche per la decomposizione termica

A causa della grande varietà dei contenuti polimerici nei materiali destinati al contatto con gli alimenti e nei sistemi adesivi, non è possibile definire una temperatura critica che deve essere superata affinché si produca la decomposizione termica. Tuttavia, l'impatto termico vicino o superiore ai 100 °C nel sistema di test analitico (ad es. porta di iniezione a caldo dei sistemi GC) deve essere valutato accuratamente.

Annotazione 2: Alternative analitiche in caso di decomposizione termica

La gascromatografia determina un impatto termico sulla soluzione di test iniettata. Esistono, tuttavia, anche tecniche di iniezione che consentono di eseguire l'iniezione a temperature inferiori (ad es. iniezione in colonna). La cromatografia in fase liquida (ad es. HPLC = cromatografia liquida ad alta pressione) non comporta generalmente alcun impatto termico e va considerata come prima scelta ai fini della valutazione dei monomeri residui.

Annotazione 3: Verifica dei risultati dei monomeri residui

Quando si usano gli screening GC-MS consolidati per ottenere una rapida panoramica, qualsiasi riscontro di monomeri residui potrebbe essere verificato modificando le temperature all'interno del sistema di test analitico. Ad esempio, la modifica della temperatura della porta di iniezione non dovrebbe modificare la quantità effettiva dei monomeri residui. Qualsiasi correlazione tra la temperatura e il contenuto di monomeri potrebbe indicare una decomposizione termica durante l'analisi.

4.2. Adesivi diversi dagli adesivi poliuretanicici reattivi

Il presente capitolo riassume le raccomandazioni relative alle modalità di esecuzione dei test di adesivi diversi da quelli poliuretanicici reattivi e include i seguenti tipi di adesivi:

- Adesivi a base di polimeri naturali
- Dispersioni/emulsioni: Adesivi a base di polimeri di acetato di polivinile (PVAC) o di copolimeri di etilene vinil acetato (EVA)
- Dispersioni/emulsioni: Adesivi a base di polimeri e copolimeri acrilici, inclusi i terpolimeri di stirene-acrilato e i sistemi reattivi
- Sigillanti a freddo
- Sigillanti a caldo
- Adesivi hotmelt (termofondenti)

4.2.1 Raccomandazioni generali

In caso di applicazioni in imballaggi di carta e cartone, gli ingredienti degli adesivi migrano negli alimenti attraverso la fase gassosa (transizione della fase di vapore). Questo tipo di migrazione deve essere valutato impiegando il Tenax® come simulante alimentare. La durata e la temperatura di migrazione vanno scelti in base alle condizioni di impiego previste, considerando le proprietà specifiche del materiale (ad es. la modifica delle caratteristiche fisiche dovute al rammollimento delle cere).

La migrazione deve essere eseguita sul prodotto finito, considerando l'influenza di altre parti/strati del materiale destinato al contatto con gli alimenti. Qualora il prodotto finito non sia disponibile, l'adesivo può essere applicato su un adeguato substrato che più si avvicini all'applicazione reale. Ad esempio, l'adesivo può essere applicato come una pellicola sulla carta e, dopo asciugatura, la carta rivestita può essere utilizzata per eseguire il test di migrazione. L'analisi dello "spazio di testa" dell'adesivo può fungere da primo strumento di screening per la determinazione dei componenti volatili e la loro valutazione del rischio.

Di norma, il Tenax® non viene trasferito direttamente sullo strato di adesivo, ma immagazzinato entro una certa distanza per la transizione della fase di vapore. Tuttavia, quando non è possibile escludere il contatto diretto dell'adesivo con gli alimenti nell'applicazione effettiva, la migrazione può anche essere eseguita a contatto diretto e fornire i valori dello scenario peggiore (worst case).

In caso di contatto diretto con i simulanti alimentari liquidi, è possibile ridisciogliere l'adesivo essiccato. I risultati ottenuti da questi test non possono essere valutati come risultati di migrazione, poiché le caratteristiche fisiche degli elementi in esame chiaramente si modificano. Ogni volta che si osserva il ridiscioglimento del film di adesivo nei simulanti liquidi, occorre evidenziarlo e segnalarlo. Questi risultati possono essere usati per formulare considerazioni sullo scenario peggiore (worst case),

ma chiaramente rappresentano una sovrastima della migrazione negli alimenti secchi. Inoltre, i risultati di falso positivo ricavati dai componenti estratti devono essere valutati come descritto per gli adesivi poliuretanicici reattivi (vedere capitolo 3.1.4.: i polimeri ottenuti dalla formulazione di adesivi possono scindersi durante l'analisi, indicando contenuti dei monomeri residui che presentano falsi positivi).

4.2.2 Raccomandazioni speciali per gli adesivi sensibili alla pressione (pressure sensitive)

Le dispersioni e le emulsioni a base di polimeri acrilici (vedere capitolo 3.4.), nonché gli hotmelt (vedere capitolo 3.7), possono includere gli adesivi sensibili alla pressione (pressure sensitive). Dopo l'applicazione, essi manterranno le loro proprietà di adesione, cosicché il simulante alimentare secco Tenax® si incollerà all'adesivo e non sarà possibile rimuoverlo dopo la migrazione. Tuttavia, quando è necessario simulare il contatto diretto con gli alimenti, ad es. l'etichettatura diretta dei prodotti alimentari, si dovrebbe considerare di applicare gli adesivi sensibili alla pressione su un substrato con proprietà barriera limitate o assenti, ad es. carta o pellicola sottile di polietilene. In quel caso, la migrazione può avvenire dalla carta o dal lato di polietilene, impedendo al Tenax® di incollarsi all'adesivo.

In questa configurazione della migrazione, il substrato deve semplicemente aiutare a separare il simulante alimentare dagli adesivi sensibili alla pressione, senza influire sulla migrazione. In caso di incertezza, occorre testare l'effettiva applicazione.

4.2.3 Raccomandazioni speciali per applicazioni con sigillanti a freddo e a caldo

I sigillanti a freddo e a caldo possono essere applicati sull'alluminio come substrato (ad es. applicazioni di coperchi). Va tenuto presente che in questi casi non è possibile utilizzare simulanti alimentari acidi come l'acido acetico al 3%. Tuttavia, solo per scopi di test, è possibile scegliere substrati alternativi. Oltre alla possibilità di dissolvimento del sigillante a freddo o a caldo (come illustrato nei precedenti capitoli), i liquidi acidi scioglieranno il substrato di alluminio, con conseguente distruzione totale del materiale destinato al contatto con gli alimenti. I risultati di questi test di migrazione non sono validi.

In caso di incertezza, e quando lo scenario del contatto con gli alimenti prevede il contatto con prodotti alimentari acidi, occorre testare l'applicazione effettiva.

5. Riferimenti

- MIGRESIVES, Research Programme on Migration from Adhesives in Food Packaging, Materials in Support of European Legislation and Standardisation, Collective Research Programme, COLL-CT-2006-030309, Final Activity Report 2011
- Adhesives in Food Contact Materials and Articles, Proceedings from a Nordic Seminar (June 2001), Svensson et al., TemaNord 20021551© Nordic Council of Ministers, Copenhagen 2002, ISBN 92-893-0808-7

6. Contatti

Il presente documento è stato realizzato dal gruppo di lavoro tecnico Carta e packaging di FEICA.

Affari Istituzionali FEICA: Jana Cohrs (j.cohrs@feica.eu)

FEICA – Association of the European Adhesive & Sealant Industry
Avenue Edmond van Nieuwenhuyse, 4
B-1160 Bruxelles, Belgio
Telefono: +32 (0)2 676 73 20 | Fax: +32 (0)2 676 73 99
info@feica.eu | www.feica.eu

Rif. pubblicazione: IT_GUP-EX-F03-010

Copyright ©FEICA, 2016 - La riproduzione è autorizzata con citazione completa della fonte nella forma: "Fonte: Guida FEICA IT_GUP-EX-F03-010 , <http://www.feica.eu>".

Questo documento è stato progettato sulla base delle migliori conoscenze attualmente disponibili. La decisione di farvi affidamento è a rischio dell'utilizzatore. Le informazioni in esso contenute sono fornite in buona fede. Non si offrono, tuttavia, garanzie circa la loro accuratezza o completezza, né si accettano responsabilità per i danni di qualsiasi natura derivanti dall'uso di questo documento o dall'affidamento fatto sullo stesso. Questo documento non rispecchia necessariamente il punto di vista di tutti i membri FEICA.