



Bruselas, 27 de mayo de 2016

## Pruebas de migración de adhesivos destinados a materiales en contacto con alimentos

---

La Federación Europea de la Industria de Colas y Adhesivos (FEICA) es una asociación multinacional que representa a la industria europea de colas y adhesivos. Con el apoyo de sus asociaciones nacionales y varias empresas miembro directas y afiliadas, FEICA coordina, representa y defiende los intereses comunes de nuestro sector en toda Europa. A este respecto, el objetivo de FEICA es establecer un diálogo constructivo con los legisladores a fin de actuar como socio de confianza para resolver los problemas que afectan a la industria europea de colas y adhesivos.

### Introducción

Este documento guía forma parte de un paquete de ensayos de migración de materiales no plásticos en contacto con alimentos elaborados por diversas asociaciones del sector de la cadena de suministro de envases. Este documento ofrece indicaciones específicas para lograr la conformidad de los ensayos de adhesivos como componentes de materiales en contacto con alimentos. Para obtener más información sobre documentos guía de otros sectores, consultar la página web de FEICA: <http://www.feica.eu/our-priorities/key-projects/food-contact.aspx>

## Contenido

Introducción .....	1
1. Ámbito .....	3
2. Sistemas adhesivos habituales utilizados en aplicaciones en contacto con alimentos .....	3
2.1. Adhesivos de poliuretano (PU) reactivo .....	4
2.2. Adhesivos a base de polímeros naturales .....	4
2.3. Dispersiones/emulsiones: Adhesivos a base de polímeros de acetato de vinilo (PVAc) o copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) .....	4
2.4. Dispersiones/emulsiones: Adhesivos a base de polímeros y copolímeros acrílicos, incluidos los terpolímeros de estireno-acrilato y los sistemas reactivos .....	4
2.5. Sellado en frío .....	5
2.6. Sellado en caliente.....	5
2.7. Adhesivos en caliente (hotmelt) .....	5
3. Propiedades específicas de material que se deben tener en cuenta a la hora de probar esta clase de MCA.....	5
3.1. Adhesivos de poliuretano (PU) reactivo .....	5
3.2. Adhesivos a base de polímeros naturales .....	6
3.3. Dispersiones/emulsiones: Adhesivos a base de polímeros de acetato de vinilo (PVAc) o copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) .....	7
3.4. Dispersiones/emulsiones: Adhesivos a base de polímeros y copolímeros acrílicos, incluidos los terpolímeros de estireno-acrilato y los sistemas reactivos .....	7
3.5. Sellado en frío .....	8
3.6. Sellado en caliente.....	8
3.7. Adhesivos en caliente (hotmelt) .....	8
4. Procedimientos de prueba y evaluación de los resultados de las pruebas.....	8
4.1. Adhesivos de poliuretano (PU) reactivo .....	9
4.2. Adhesivos diferentes a los adhesivos reactivos de poliuretano (PU) .....	111
5. Referencias.....	133
6. Contacto .....	133

# Formato para las Directrices Específicas de Materiales para Ensayos de Conformidad

## Capítulo 2: Adhesivos

### 1. Ámbito

Este capítulo resume las indicaciones específicas para lograr la conformidad de los ensayos de adhesivos como componentes de materiales en contacto con alimentos. Por lo general, los adhesivos representan menos del 5 % de los envases y en la mayoría de aplicaciones de adhesivos no se prevé un contacto directo con los alimentos<sup>1</sup>. Dependiendo del adhesivo y su aplicación, puede producirse un contacto involuntario en los bordes y juntas, o mediante la migración a través del envase o de la fase de gas provocada por los compuestos volátiles (transferencia de fase de vapor). Por lo tanto, la migración específica de cada uno de los compuestos individuales resulta más interesante que la migración global, ya que esta última es solo una medida de inercia y no tiene ningún significado toxicológico.

Siguiendo los requisitos del Reglamento (UE) n° 1935/2004, el material para el contacto con alimentos terminados se debe probar y evaluar bajo condiciones de uso reales. El ensayo del adhesivo solo puede considerarse una herramienta de cribado y solo ha de utilizarse en los casos en que el cálculo del peor caso falle o no se pueda llevar a cabo por falta de información. Para obtener más detalles sobre cómo seleccionar un adhesivo adecuado para su aplicación en materiales para el contacto con alimentos, consulte las Directrices de FEICA sobre una declaración de conformidad para el contacto alimentario de los adhesivos<sup>2</sup>

Las pruebas que desarrollan las normas sobre la regulación del plástico en adhesivo puro sin sustrato o el material de construcción suelen sobrestimar la migración de los componentes a los productos alimentarios, ya que los factores que contribuyen a la migración real no se tienen lo suficientemente en cuenta. Los factores contribuyentes pueden ser:

- Las condiciones y tiempos de curado
- Interacción del adhesivo con otras capas de MCA (Material en contacto con alimentos)
- Propiedades barrera de otras capas de MCA<sup>3</sup>
- Distribución de componentes en el MCA
- Relación de la cantidad de adhesivo para el llenado correcto

### 2. Sistemas adhesivos habituales utilizados en aplicaciones en contacto con alimentos

Debido a la amplia gama de aplicaciones y a la complejidad química, no se pueden definir condiciones de ensayo unificadas para los adhesivos (ver "Referencias" para obtener más información). Por lo tanto, en muchos casos las condiciones definidas en el Reglamento 10/2011 de plásticos no pueden aplicarse a los adhesivos.

Se definen los siguientes tipos de adhesivos con sus aplicaciones habituales<sup>4</sup>.

---

<sup>1</sup> Con la excepción de los sellados con calor y frío y la presión sensible para el etiquetado directo de alimentos.

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

<sup>3</sup> Las propiedades barrera de las diferentes capas MCA no están dentro del ámbito de estas directrices. Puede obtenerse más información sobre las propiedades barrera de los diferentes materiales en las directrices de ensayos de migración para plásticos.

<sup>4</sup> Las aplicaciones para microondas y horno no están incluidas en este documento.

### **2.1. Adhesivos de poliuretano (PU) reactivo**

Los adhesivos de poliuretano reactivo están compuestos por uno o dos componentes (basados en disolvente, sin disolvente o con base de agua) y se utilizan principalmente para la laminación de películas poliméricas. Además del material de polímero puro, las capas de laminado acabado pueden incluir películas metalizadas u otros materiales como aluminio, papel, etc. Deben garantizarse unas condiciones de curado adecuadas y acordes a las recomendaciones del fabricante del adhesivo.

Los campos de aplicación del artículo acabado abarcan todo tipo de alimentos, incluido el almacenamiento prolongado (> 6 meses) y unas condiciones de temperatura que van desde el almacenamiento refrigerado (por debajo de 0 °C) hasta las condiciones de retorta (p. ej. 135 °C).

### **2.2. Adhesivos a base de polímeros naturales**

Los adhesivos a base de polímeros naturales son adhesivos solubles en agua como dextrinas y almidones, y se utilizan principalmente, pero no exclusivamente, para envases de papel y cartón de alimentos secos y en envases secundarios/terciarios. En combinación con proteína natural, los almidones y dextrinas pueden utilizarse para el etiquetado de botellas. También se utilizan como adhesivos para laminación húmeda en la construcción de lámina de papel para tubos enrollados en espiral y termosellado de papel/lámina.

### **2.3. Dispersiones/emulsiones: Adhesivos a base de polímeros de acetato de vinilo (PVAc) o copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA)**

Los polímeros de acetato de vinilo (PVAc) y los copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) se aplican como dispersiones, emulsiones o adhesivos solubles en agua. Se utilizan principalmente, pero no exclusivamente, en envases de papel y cartón para alimentos secos o para envases secundarios/terciarios. Los adhesivos PVAc también se utilizan para la laminación húmeda de papel de aluminio, como son las dispersiones de copolímero etilvinilacetato EVA. Las dispersiones de copolímero EVA a base de agua se utilizan como capa para contacto directo con alimentos en aplicaciones de termosellado en lámina, poliéster y diversos sustratos de polietileno y polipropileno.

Estos materiales también pueden utilizarse en combinación con emulsiones de acrílico para sellados en frío sintéticos de envases primarios de alimentos.

Además, pueden utilizarse para etiquetas y cintas, así como en aplicaciones de tejido y toalla.

### **2.4. Dispersiones/emulsiones: Adhesivos a base de polímeros y copolímeros acrílicos, incluidos los terpolímeros de estireno-acrilato y los sistemas reactivos**

Los polímeros acrílicos, copolímeros o terpolímeros se aplican como dispersiones, emulsiones o adhesivos solubles en agua. Se utilizan principalmente, pero no exclusivamente, en envases de alimentos secos o en envases secundarios/terciarios, aplicados en diferentes sustratos como papel, cartón o películas de polímero.

El copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA) y el copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMA) también se utilizan para la laminación húmeda de papel de aluminio y para aplicaciones directas de termosellado en aluminio, poliéster y diversos sustratos de polietileno y polipropileno. Como adhesivos sensibles a la presión (PSA), pueden utilizarse para el etiquetado directo de, por ejemplo, frutas, o para aplicaciones de sellado/resellado (múltiples cierres) de envases de aperitivos, carne y queso.

En la mayoría de los casos puede esperarse que el artículo acabado entre en contacto con productos alimentarios en o por debajo de la temperatura ambiente. Sin embargo, en casos

especiales, las condiciones de uso pueden incluir "bolsa para hervir" y llenado en caliente, en cuyo caso debe contactarse con el proveedor de los adhesivos.

Los tiempos de almacenamiento dependen de la vida útil del correspondiente producto alimenticio (desde unos pocos días hasta meses).

### **2.5. Sellado en frío**

El látex de caucho natural y el caucho sintético se aplican como dispersiones. Se utilizan habitualmente como una aplicación de sellado de bordes en película y papel (por ejemplo, en chocolate, caramelos y helados). El contacto directo con el producto alimenticio es previsible. Se espera que el llenado correcto se haga en seco o congelado, con condiciones de contacto en o por debajo de la temperatura ambiente. Los tiempos de almacenamiento dependen de la vida útil del correspondiente producto alimenticio (desde unos pocos días hasta meses).

### **2.6. Sellado en caliente**

El sellado en caliente se realiza con capas a base de resina sintética para película (por ejemplo, poliéster, polietileno o polipropileno) y sustratos de lámina (incluido aluminio) que se utilizan para tapas de bandejas y vasos. Por ello no se puede excluir el contacto directo con el producto alimenticio.

Las sustancias químicas también pueden ser poliéster, acrílico y vinilo, e incluir nitrocelulosa. También pueden contener hidrocarburos, colofonia o materiales modificados a base de colofonia como agentes de pegajosidad y ceras naturales y sintéticas.

### **2.7. Adhesivos en caliente (hotmelt)**

Los adhesivos en caliente tradicionales se basan en altos niveles de ceras y bajos niveles de copolímeros de poliolefina con un punto bajo de ablandamiento<sup>5</sup>, como EVA y agentes de pegajosidad. Se aplican en envases de papel y cartón de alimentos secos (incluidas bolsas y sacos) y en envases secundarios/terciarios (contacto indirecto con alimentos).

Los tipos nuevos (o alternativos) de adhesivos en caliente están principalmente formados por copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) o de poliolefina (PE, PP) y tienen un punto de ablandamiento más alto. Aun así, contienen bajos niveles de ceras y agentes de pegajosidad. Además, se les pueden añadir (co)polímeros de acrílico o de estireno (Ej. SBS, SIS). Estos materiales también pueden contener agentes de pegajosidad junto con diversos tipos de ceras. Estos tipos de materiales pueden utilizarse en aplicaciones de termosellado en contacto directo con alimentos de comida seca o húmeda que posiblemente contengan aceites y grasas.

## **3. Propiedades específicas de material que se deben tener en cuenta a la hora de probar esta clase de MCA**

### **3.1. Adhesivos de poliuretano (PU) reactivo**

Los adhesivos de poliuretano unen las diferentes capas de un material multicapa. El material acabado puede utilizarse como envase flexible para alimentos y suele estar sujeto al reglamento (UE) de plásticos nº 10/2011. Por lo tanto, como requisito general, el material acabado ha de ser probado según el reglamento para plásticos, incluida la contribución del adhesivo de poliuretano a la migración general y específica.

---

<sup>5</sup> Recomendación BfR XXV de parafinas duras, ceras microcristalinas y mezclas de estos con ceras, resinas y plásticos

No es posible hacer ensayos directos de los adhesivos debido a su reactividad. Las pruebas solo pueden realizarse en la estructura final (a definir por el usuario) o en sistemas modelo preparados para ese propósito. Esto implica conocer en profundidad las condiciones de uso previstas (por ejemplo, tipo de alimento, temperaturas, tiempo, ratio de superficie para una buena cantidad de relleno). Además, las monocapas que mantienen unidas los adhesivos se deben investigar por separado para distinguir claramente entre la contribución de los adhesivos, en comparación con las otras capas del material acabado. Asimismo, deben garantizarse las condiciones de curado recomendadas y especificadas por el fabricante, puesto que las condiciones de conversión podrían afectar a las propiedades de migración. Cuando se realizan los ensayos de laminados para determinar la contribución del adhesivo a la migración han de tenerse en cuenta las siguientes propiedades específicas del material: Reacción con los simulantes de alimentos

Según la química reactiva de isocianato, ha de garantizarse que el simulante de alimentos utilizado no reaccione con los componentes del adhesivo. Por ejemplo, el simulante de alimentos etanol reaccionará con isocianatos y formará carbamatos. Como consecuencia, no puede determinarse el contenido residual de isocianato. La mayoría de simulantes de alimentos (ej. etanol 10 %, ácido acético 3 %, etanol 20 % y etanol 95 %, etc.) reaccionará con isocianato sin reacción y/o los prepolímeros de isocianato sin reacción. Esta reacción no limita ni niega el uso de estos simulantes alimentarios, pero sí exige la correcta identificación de los posibles subproductos.

Como consecuencia, la determinación de aminas aromáticas primarias (AAP) a partir de la hidrólisis de los isocianatos no tendría éxito en simulantes alimentarios etanólicos (se favorece la formación de carbamatos), ni tampoco sería posible determinar el contenido de monómero de isocianato residual de ninguno de los simulantes acuosos o etanólicos enumerados.

### 3.1.2. Debilitamiento de la estructura laminada

Los ensayos de la mayoría de los laminados en condiciones de llenado caliente, bolsa para hervir o retorta mostrarán alguna disminución de la fuerza de adhesión con la mayoría de los simulantes alimentarios (ej.: ácido acético 3 %, etanol 10 % o etanol 95 %). Sin embargo, esta disminución de la fuerza de adhesión no niega la necesidad de realizar ensayos y evaluaciones con estos simulantes de alimentos. En caso de duda, la aplicación necesita probarse.

### 3.1.3. Ensayos acelerados a temperatura elevada

Según el reglamento para plásticos, se aplican 60 °C durante 10 días como prueba acelerada para el almacenamiento prolongado (> 6 meses). Sin embargo, en algunos casos, se sabe que tendrá lugar un cambio de propiedades físicas a 60 °C. La migración observada a 60 °C será diferente a la migración real a temperatura ambiente o incluso a 40 °C. En estos casos, los resultados de la migración obtenidos pueden no ser válidos y en el peor de los casos serán demasiado altos.

### 3.1.4. Resultados falsos positivos de componentes extraídos

Pueden crearse algunas especies a partir de otros componentes en el extracto durante el análisis. Por lo tanto, es esencial considerar el tipo de adhesivo durante la selección del método analítico y verificar los resultados positivos.

## 3.2. Adhesivos a base de polímeros naturales

No se pretende un contacto directo en adhesivos vegetales y aplicaciones de papel/cartón, aunque no puede excluirse en las uniones o bordes. La migración a través de la fase gaseosa debe

considerarse en caso de que el sustrato no ofrezca propiedades barrera (transferencia de fase de vapor).

En cambio, en el etiquetado de las botellas con sustratos como el vidrio no se espera contribuir a la migración, puesto que el vidrio actuará como una barrera absoluta.

La principal limitación de las directrices de ensayos basados en el reglamento (UE) para plásticos nº 10/2011 es el uso predominante de simulantes líquidos como el ácido acético al 3 % o soluciones etanólicas. Los simulantes líquidos pueden disolver nuevamente adhesivos a base de polímeros naturales, lo que conduce a la extracción total, en lugar de la migración. Como resultado, los adhesivos a base de polímeros naturales, especialmente en aplicaciones de papel/cartón, no se pueden evaluar para determinar la migración con simulantes líquidos.

### **3.3. Dispersiones/emulsiones: Adhesivos a base de polímeros de acetato de vinilo (PVAc) o copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA)**

Los adhesivos a base de polímeros de acetato de vinilo (PVAc) y los copolímeros de etileno y acetato de vinilo se utilizan para aplicaciones de papel/cartón, donde el contacto directo no está pensado, pero no puede excluirse en las juntas o bordes. La migración a través de la fase gaseosa (transferencia de fase de vapor) debería considerarse solo en caso de que haya propiedades barrera débiles o ningún tipo de propiedades barrera.

La principal limitación de las directrices de ensayos basados en el reglamento (UE) para plásticos nº 10/2011 es el uso predominante de simulantes líquidos como el ácido acético al 3 % o soluciones etanólicas. Los simulantes líquidos pueden volver a disolver el adhesivo, lo que derivaría en la extracción total, en lugar de la migración. Como resultado, no se podría probar el adhesivo para la migración con simulantes líquidos, especialmente en aplicaciones de papel/cartón.

### **3.4. Dispersiones/emulsiones: Adhesivos a base de polímeros y copolímeros acrílicos, incluidos los terpolímeros de estireno-acrilato y los sistemas reactivos**

Los adhesivos a base de polímeros y copolímeros acrílicos, incluidos los terpolímeros de estireno-acrilato y los sistemas reactivos, se utilizan para aplicaciones de papel/cartón, donde el contacto directo no está previsto, pero no puede excluirse en las juntas o bordes (para etiquetado directo continuar leyendo). La migración a través de la fase gaseosa (transferencia de fase de vapor) debería considerarse solo en caso de que haya propiedades barrera débiles o ningún tipo de propiedades barrera.

La principal limitación de las directrices de ensayos basados en el reglamento (UE) para plásticos nº 10/2011 es el uso predominante de simulantes líquidos como el ácido acético al 3 % o soluciones etanólicas. Los simulantes líquidos pueden volver a disolver el adhesivo, lo que derivaría en la extracción total, en lugar de la migración. Como resultado, no se podría probar el adhesivo para la migración con simulantes líquidos, especialmente en aplicaciones de papel/cartón.

Se ha de prestar especial atención al etiquetado directo de productos alimentarios en el caso de adhesivos sensibles a la presión (PSA). El reglamento (UE) de plásticos nº 10/2011 hace referencia a simulantes líquidos en los que puedan estar presentes grasas libres en la superficie del alimento seco. En estos casos, se debe garantizar que el ensayo de migración se realice de forma que se aproxime al máximo a la aplicación real. Los resultados de la migración no son válidos si el adhesivo se disuelve en el simulante alimentario líquido o se elimina del sustrato.

### 3.5. Sellado en frío

El látex de caucho natural y sintético se utiliza para aplicaciones de película y papel en los envases para alimentos secos. No está destinado a entrar en contacto directo con los alimentos, pero no puede excluirse en las juntas o bordes.

La principal limitación de las directrices de ensayos basados en el reglamento (UE) para plásticos nº 10/2011 es el uso predominante de simulantes líquidos como el ácido acético al 3 % o soluciones etanólicas. Los simulantes líquidos pueden volver a disolver el látex, lo que derivaría en la extracción total, en lugar de la migración. Como resultado, la dispersión no puede evaluarse para la migración con simulantes líquidos, especialmente en aplicaciones de papel.

### 3.6. Sellado en caliente

Las aplicaciones de tapas habituales para vasos y bandejas prevén el contacto directo con los alimentos. La migración con simulantes alimenticios líquidos según el Reglamento (UE) de plásticos nº 10/2011 puede derivar en una nueva disolución del sellado en caliente, especialmente utilizando simulantes lipofílicos con un alto contenido de etanol. Además, cuando se aplica sobre aluminio, el ácido acético al 3 % como simulante alimentario para alimentos ácidos provocará la corrosión de la capa de aluminio, seguida de la liberación de aluminio en el simulante.

En estos casos, los resultados de la migración deben considerarse como no válidos, ya que el verdadero alimento no disolvería el sellado en caliente ni corroería la capa de aluminio.

### 3.7. Adhesivos en caliente (hotmelt)

Para adhesivos en caliente y aplicaciones de papel/cartón, el contacto directo no está previsto, aunque no puede excluirse en las juntas o bordes, incluidas las aplicaciones de ventana en las bolsas de papel. Debe tenerse en cuenta la migración a través de la fase gaseosa (transferencia de fase de vapor) en el caso de que el sustrato no ofrezca propiedades barrera. Dependiendo del tipo de adhesivo en caliente, puede utilizarse como una capa de sellado térmico extrudable para sustituir capas basadas en agua, disolventes o una película selladora.

La principal limitación de las directrices de ensayos basados en el reglamento (UE) de plásticos nº 10/2011 es el uso predominante de los simulantes alimentarios líquidos como solución etanólica. Los simulantes líquidos con etanol como disolvente orgánico pueden disolver nuevamente gran parte de los adhesivos (por ejemplo, agentes de pegajosidad), que los alimentos envasados no harían, suponiendo una extracción en lugar de una migración. Además, las elevadas temperaturas por encima de 40 °C son susceptibles de provocar ablandamiento del adhesivo en caliente debido a la baja fracción de peso molecular (por ejemplo, ceras)<sup>6</sup>.

En general, los simulantes alimentarios y las condiciones del Reglamento (UE) nº 10/2011 no son adecuados para esta categoría de materiales. Las condiciones de ensayo detalladas deben definirse caso por caso, en función del adhesivo y los tipos de aplicación.

## 4. Procedimientos de prueba y evaluación de los resultados de las pruebas

Existen numerosos procedimientos de prueba para la determinación de compuestos definidos en diversas matrices. Parte de ellos han sido objeto de normalización, y se publican como directrices de prueba a nivel europeo (como por ejemplo, las series de método de prueba DIN EN 13130.)

---

<sup>6</sup> Recomendación BfR XXV de parafinas duras, ceras microcristalinas y mezclas de estos con ceras, resinas y plásticos



Sin embargo, debido a la amplia gama de aplicaciones sobre materiales en contacto con alimentos, la preparación y el análisis de las soluciones de ensayo influye mucho en la evaluación final.

La preparación de las soluciones de ensayo implica los siguientes pasos:

- Previsión de una hipótesis real de contacto con los alimentos y transformación en un sistema de prueba de migración.
- La migración del material bajo condiciones predefinidas (elección de simulante alimentario, temperatura y tiempo).
- Transferencia de solución de migración/extracción en una solución de prueba "lista para analizar" <sup>7</sup> o sustancia de prueba (extracciones, etc.).

En cada uno de estos pasos han de tomarse decisiones que influirán en el resultado analítico del procedimiento de prueba aplicado. Por lo tanto, se podrían obtener resultados de prueba diferentes en análisis separados de materiales idénticos en contacto con alimentos según el mismo método de prueba.

Los siguientes subcapítulos enumeran recomendaciones sobre cómo evaluar los adhesivos, teniendo en cuenta sus propiedades específicas de material, en comparación con los materiales plásticos puros. Esto incluye tener en cuenta todas las partes del estudio de migración, desde la configuración de la prueba de migración hasta la evaluación final de los resultados de la prueba.

#### **Anotación 1:**

Además de la migración, según el reglamento para plásticos, puede que sean necesarias mediciones de contenido residuales (QM). En estas mediciones, se utilizan disolventes fuertes como el diclorometano para lograr la extracción total. Bajo estas condiciones extremas, podrían disolverse de nuevo los monómeros, polímeros y otros componentes. Dependiendo de la técnica analítica, los oligómeros y polímeros son propensos a escindirse, dando lugar a resultados de monómero de falsos positivos. Por ejemplo, el impacto térmico en la solución de extracción mientras se inyecta en un puerto una inyección de cromatografía de gases (CG) caliente, liberará isocianatos monoméricos de los poliuretanos (véase el capítulo 3.1.4).

#### **Anotación 2:**

Cuando se aplica un adhesivo sobre un sustrato para un análisis de migración (por ejemplo, en papel o película polimérica), debe investigarse a fondo el sustrato en sí. La migración desde el sustrato debe evaluarse por separado, a fin de diferenciar la contribución de la migración (generación de un "valor en blanco" sin adhesivo).

#### **Anotación 3:**

Como ya se señaló en el capítulo 2 "[Sistemas adhesivos habituales utilizados en aplicaciones en contacto con alimentos](#)" y en el capítulo 3 "[Propiedades específicas del material que se deben tener en cuenta](#)", la complejidad de las formulaciones de adhesivo ha de ser tomada en cuenta cuando se realizan pruebas de migración (por ejemplo, la aplicabilidad de los procedimientos analíticos, disolución de materias primas y formulaciones en los simulantes de alimentos, de ablandamiento/fusión de ingredientes a temperaturas elevadas). Consultar el capítulo 5 "[Referencias](#)" para obtener más información sobre determinadas propiedades adhesivas.

### **4.1. Adhesivos de poliuretano (PU) reactivo**

#### **4.1.1. Reacción con los simulantes de alimentos**

La determinación de los isocianatos residuales se debe realizar mediante disolventes inertes como el diclorometano para evitar cualquier degradación o formación de subproductos. Ha de señalarse

---

<sup>7</sup> Inyección en el sistema analítico (GCMS, LCMS, etc.).

que los disolventes inertes pueden contener impurezas o humedad residual, por lo que es recomendable el uso de disolventes de alta pureza. Incluso con un determinado contenido de agua residual, la cantidad real puede variar de un lote a otro y aumentar una vez abierto. Por consiguiente, puede que disolventes con las mismas especificaciones produzcan diferentes valores de isocianato.

Por otra parte, realizar una extracción total del laminado (por ejemplo, mediante el corte del material para la inmersión total) puede resolver partes del polímero de poliuretano, que pueden interferir en el curso de las investigaciones (véase el capítulo 3.1.4).

Si un disolvente inerte no puede utilizarse, por ejemplo, porque son obligatorios los simulantes de alimentos especiales como el etanol o porque las impurezas residuales significativas no pueden evitarse, se ha de prever una reacción entre el disolvente y el sistema adhesivo. En ese caso, el método analítico aplicado debe ser capaz de detectar y determinar la cantidad de subproductos inevitables. Por ejemplo, la determinación de los isocianatos residuales en soluciones etanólicas se logra a través de los carbamatos, es decir su aducto de etilo.

Ha de señalarse que suelen ser necesarias sustancias de referencia (= "estándares") para la identificación y cuantificación inequívoca. Al determinar los ingredientes adhesivos reactivos a través de sus subproductos, la disponibilidad de normas adecuadas para garantizar una determinación fiable puede ser limitada. En este caso puede que resulte adecuada una determinación semi-cuantitativa utilizando estándares internos.

La determinación de aminas aromáticas primarias (AAP) debe llevarse a cabo preferiblemente a partir de soluciones de ácido acético, por ejemplo, ácido acético al 3 % como simulante alimentario. En los laminados utilizados en condiciones de temperatura ambiente, se acepta de forma general que a 70°C durante 2 horas se garantiza la hidrólisis de los isocianatos aromáticos disponibles. Sin embargo, cuando los laminados se someten a temperaturas elevadas durante el uso, como por ejemplo la bolsa para hervir, existe la posibilidad de que se produzca una degradación térmica del adhesivo, con liberación de isocianato y por lo tanto AAP. Para estas aplicaciones, las condiciones reales de uso deben constituir la base de las condiciones de ensayo. La medición de las AAP no asegura que se cumplan los límites de NCO (es decir: QM(T) de 1 mg/kg en el producto final, expresado como fracción de isocianato). Sin embargo, es posible demostrar una correlación entre la AAP y contenido de NCO. En tales casos, los ensayos de AAP pueden utilizarse como un método práctico para demostrar un curado adecuado del adhesivo.

Cabe señalar que los diisocianatos alifáticos no generan AAP; por lo tanto, solo se aplican los límites NCO.

#### 4.1.2. Debilitamiento de la estructura laminada

Se debe confirmar que la producción y el curado del laminado cumplan con las recomendaciones del fabricante del adhesivo. La muestra a migrar y a analizar debe ser representativa para el laminado.

Si el laminado falla en los ensayos agresivos, los resultados se han de anotar y realizar un informe. Si hay degradación de la red de polímeros, los subproductos resultantes se deben analizar y realizar un informe. Cabe señalar que estos resultados pueden o no indicar que ese sistema adhesivo no sea adecuado para la aplicación deseada, pero también podría ser un indicio de que las condiciones de ensayo necesitan ser simplemente ajustadas.

En caso de duda, es necesario evaluar la aplicación real.

#### 4.1.3. Ensayos acelerados a temperatura elevada

Las condiciones de migración definidas por el Reglamento (UE) n° 10/2011 pueden incluir temperaturas elevadas (p. ej. 60°C) que no reflejen las condiciones reales de uso. Debería anotarse

y realizarse un informe en caso de que estas condiciones de prueba estandarizadas generen un cambio de las propiedades físicas del laminado en comparación con las propiedades de la hipótesis de contacto real de los alimentos. En caso de existir dudas respecto a la pertinencia de la prueba de la migración, la prueba debe repetirse utilizando la temperatura, el tiempo de contacto y/o el alimento reales.

#### 4.1.4. Resultados falsos positivos de componentes extraídos

Se ha de prestar especial atención a las soluciones de migración que contengan polímeros u oligómeros extraídos. Los disolventes orgánicos utilizados como simulantes de alimentos pueden extraer partes poliméricas de los materiales en contacto con alimentos. Cuando se analizan por cromatografía de gases (CG), una parte alícuota inyectada de la solución de prueba se calienta a más de 200 °C, lo que supone una descomposición del polímero y la detección de los monómeros. Este hallazgo ha de ser evaluado como un artefacto analítico, ya que los monómeros no están presentes en la solución de migración, sino que se generan artificialmente en el sistema de pruebas analíticas. En consecuencia, los resultados de la prueba no son válidos.

Los siguientes polímeros pueden ser propensos a la descomposición térmica (ejemplos):

- Poliuretanos: detección de isocianatos residuales
- Poliésteres: detección de glicoles residuales
- Poliacrilatos: detección de acrilatos residuales
- etc.

Comprender la descomposición térmica es esencial en la evaluación de los resultados de la prueba de migración, puesto que los cribados CG(MS) son una forma establecida para obtener una visión rápida de las propiedades de migración de materiales en contacto con alimentos. Al hacerlo, el analista ha de ser consciente de la posibilidad de falsos positivos respecto al contenido de monómero residual. Deben adoptarse y realizarse informes de las contramedidas adecuadas.

#### **Anotación 1: Temperaturas críticas para la descomposición térmica**

Debido a la amplia variedad de contenido polimérico en los sistemas adhesivos y materiales en contacto con los alimentos, no es posible definir una temperatura crítica que deba superarse para provocar la descomposición térmica. Sin embargo, debe evaluarse minuciosamente un impacto térmico próximo y superior a 100 °C en el sistema de ensayo analítico (por ejemplo, puerto de inyección caliente de sistemas de CG).

#### **Anotación 2: Alternativas analíticas en caso de descomposición térmica**

La cromatografía de gases provoca impacto térmico en la solución de prueba inyectada. Sin embargo, también se aplican técnicas de inyección que ofrecen una inyección a bajas temperaturas (por ejemplo, inyección en columna). La cromatografía líquida (por ejemplo, HPLC = cromatografía líquida de alta presión), por lo general, no implica ningún impacto térmico y debe considerarse la preferida para la evaluación de los monómeros residuales.

#### **Anotación 3: Verificación de resultados de monómero residual**

Cuando se utilizan cribados GCMS establecidos para lograr una visión global rápida, cualquier hallazgo de monómeros residuales puede verificarse mediante el cambio de temperaturas en el sistema de pruebas analíticas. Por ejemplo, al cambiar la temperatura del puerto de inyección no debería cambiar la cantidad residual real de los monómeros. Cualquier correlación entre temperatura y contenido de monómeros puede ser indicativa de una descomposición térmica durante el análisis.

## 4.2. Adhesivos diferentes a los adhesivos reactivos de poliuretano (PU)

Este capítulo resume las recomendaciones sobre cómo evaluar adhesivos diferentes a los adhesivos de poliuretano (PU) reactivos e incluye los siguientes tipos de adhesivos:

- Adhesivos a base de polímeros naturales

- Dispersiones/emulsiones: Adhesivos a base de polímeros de acetato de vinilo (PVAc) o copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA)
- Dispersiones/emulsiones: Adhesivos a base de polímeros y copolímeros acrílicos, incluidos los terpolímeros de estireno-acrilato y los sistemas reactivos
- Sellado en frío
- Sellado en caliente
- Adhesivos en caliente (Hotmelts)

#### 4.2.1 Recomendaciones generales

Para sus aplicaciones típicas en envases de papel y cartón, los ingredientes del adhesivo migrarán a través de la fase gaseosa al producto alimenticio (transición de fase de vapor). Esta ruta de migración debe ser simulado utilizando Tenax® como simulante alimentario. El tiempo y la temperatura de migración serán elegidos de acuerdo con las condiciones de uso previstas, teniendo en cuenta las propiedades específicas del material (por ejemplo, cambio de propiedades físicas debido al ablandamiento de las ceras).

La migración debe realizarse en el producto acabado, teniendo en cuenta la influencia de otras partes/capas del material en contacto con los alimentos. En caso de que el producto acabado no esté disponible, el adhesivo puede aplicarse sobre un sustrato adecuado que se aproxime al máximo a la aplicación real. Por ejemplo, el adhesivo puede aplicarse como una película sobre papel y, después del secado, este papel recubierto se puede emplear para la prueba de migración. El análisis de espacio vacío (headspace) del adhesivo puede actuar como una herramienta de cribado para determinar los componentes volátiles y su evaluación del riesgo.

Por lo general, Tenax® no se transfiere directamente a la capa adhesiva, sino que se almacena a una determinada distancia para la transición de la fase de vapor. Sin embargo, si el adhesivo de contacto directo con el producto alimenticio no puede excluirse de la aplicación real, la migración también puede realizarse en contacto directo, con los valores del peor de los escenarios.

En el caso de contacto directo con los simulantes alimenticios líquidos, el adhesivo puede volver a disolverse. Los resultados obtenidos en estas pruebas no pueden evaluarse como resultados de migración, puesto que las propiedades físicas de los elementos de las pruebas cambian claramente. Debería anotarse y realizarse un informe si se observa una nueva disolución de la película adhesiva en los simulantes líquidos. Estos resultados pueden utilizarse para el peor escenario, pero sobrestiman claramente la migración en alimento seco. Además, los resultados de falsos positivos de los componentes extraídos deben tenerse en cuenta como se describe para los adhesivos de PU reactivo (véase el capítulo 3.1.4.: los polímeros de formulación adhesiva pueden escindirse durante el análisis, dando lugar a falsos positivos en el contenido de monómero residual).

#### 4.2.2 Recomendaciones especiales para los adhesivos sensibles a la presión (PSA)

Las dispersiones y emulsiones basadas en polímeros acrílicos (véase el capítulo 3.4.), así como adhesivos en caliente (véase el capítulo 3.7), pueden incluir adhesivos sensibles a la presión (PSA). Después de la aplicación, mantendrán sus propiedades pegajosas, por lo que el simulante para alimentos secos Tenax® se pegará al adhesivo y no podrá eliminarse después de la migración. No obstante, en caso de que se deba simular el contacto directo con los alimentos, (por ejemplo, el etiquetado directo de productos alimentarios), debe tenerse en cuenta la aplicación de PSA en un sustrato con pocas o ninguna propiedad barrera, como por ejemplo en un papel o película PE fina. Entonces la migración podrá producirse desde el papel o lado PE, evitando que Tenax® se pegue al adhesivo.

En esta configuración de migración, el sustrato solo debería ayudar a separar el simulante alimenticio de los PSA. No debería influir en la migración. En caso de duda, la aplicación necesita probarse.

#### 4.2.3 Recomendaciones especiales para las aplicaciones de sellado en frío y sellado en caliente

Los sellados en frío y caliente pueden aplicarse sobre aluminio como sustrato (por ejemplo, aplicaciones de termosellado). Hay que tener en cuenta que los simulantes de alimentos ácidos como el ácido acético al 3 % no pueden utilizarse en estos casos. Sin embargo, es posible seleccionar sustratos alternativos, solo con fines de prueba. Además de la posibilidad de volver a disolver el sellado en frío o en caliente (como se explica en los capítulos precedentes), los líquidos ácidos también disolverán el sustrato de aluminio, provocando la destrucción total de los materiales en contacto con alimentos. Los resultados de estas pruebas de migración no son válidos.

En caso de duda, y cuando la hipótesis de contacto de los alimentos incluya el contacto con ácido alimenticio, deberá evaluarse la aplicación.

## 5. Referencias

- MIGRESIVES, Programa de Investigación sobre la migración de adhesivos en envases alimentarios, materiales en apoyo de la legislación europea y normalización, Programa de Investigación Colectiva, COLL-CT-2006-030309, Informe Final de Actividad 2011
- Adhesivos en materiales en contacto con alimentos y artículos, Actas de un seminario nórdico (junio de 2001), Svensson et al., TemaNord 20021551© Consejo Nórdico de Ministros, Copenhague, 2002 ISBN 92-893-0808-7

## 6. Contacto

Este documento ha sido desarrollado por el Grupo de Trabajo Técnico de papel y envases de FEICA.

Asuntos Reglamentarios FEICA: Jana Cohrs ([j.cohrs@feica.eu](mailto:j.cohrs@feica.eu))

FEICA – Federación Europea de la Industria de Colas y Adhesivos  
Avenue Edmond van Nieuwenhuyse, 4  
B-1160 Bruselas, Bélgica  
Tel: +32 (0)2 676 73 20 | Fax: +32 (0)2 676 73 99  
[info@feica.eu](mailto:info@feica.eu) | [www.feica.eu](http://www.feica.eu)

### Referencia de publicación: ES\_GUP-EX-F03-010

Copyright ©FEICA, 2016 - Se autoriza su reproducción siempre que se especifique claramente la fuente de la siguiente forma:  
Fuente: Guía FEICA ES\_GUP-EX-F03-010 , <http://www.feica.eu>'.

*El presente documento se ha diseñado sobre la base de los mejores conocimientos disponibles. El usuario deposita su confianza en él por su cuenta y riesgo. La información se ofrece de buena fe, sin declaraciones ni garantías respecto a su exactitud o integridad. No se asumirá la responsabilidad por los daños y perjuicios de cualquier naturaleza que puedan surgir del seguimiento de esta guía. El presente documento no refleja necesariamente las opiniones de todos los miembros de la FEICA.*