



EXPEDIENTE	IMDEEA/2017/6
ACRÓNIMO	AINOCBABY
PROGRAMA	Proyectos de I+D de carácter no económico realizados en cooperación con empresas
TÍTULO DEL PROYECTO	ALTERNATIVAS TÉCNICAMENTE VIABLES PARA LA ELIMINACIÓN DE FTALATOS TÓXICOS Y MBT EN CALZADO DE NIÑO

Entregable E.1.1
INFORME DE REVISIÓN LEGISLATIVA
SOBRE FTALATOS Y MBT

ÍNDICE

1. Descripción del entregable	3
2. Trabajo realizado	3
2.1 Plastificantes tipo ftalato	3
2.2 2-mercaptobenzotiazol	8
2.3 Métodos de análisis de ftalatos	11
2.4 Métodos de análisis de MBT	13
2.5 Bibliografía	15

1. Descripción del entregable

Informe sobre el estado actual de la legislación vigente sobre ftalatos y mercaptobenzotiazol en productos de consumo y los métodos de análisis para su detección y cuantificación.

2. Trabajo realizado

2.1 Plastificantes tipo ftalato

Según la definición dada por la IUPAC, un plastificante es una sustancia o material que, incorporada al material base (generalmente un plástico o un elastómero) incrementa su flexibilidad, manejabilidad o dilatabilidad. Un plastificante puede reducir la viscosidad del fundido, disminuir la temperatura de transición de segundo orden o disminuir el módulo elástico del producto.

Las principales condiciones que deben reunir los plastificantes son las siguientes:

- Compatibilidad con el material base.
- Resistencia a la evaporación y a la migración.
- Estabilidad ante la luz y la temperatura.
- Flexibilidad a baja temperatura.
- Baja inflamabilidad.

Tanto el tipo de plastificante como su concentración alteran significativamente la temperatura de transición vítrea, que es una característica propia del material así como el rango de fusión del polímero. Sin embargo, no es posible predecir las características que impartirá el plastificante definiendo únicamente sus propiedades físicas y/o químicas en su estado líquido aunque será posible la predicción de algunas características haciendo una clasificación de estos materiales.

Los ftalatos o ésteres de ácido ftálico son unos compuestos químicos que se utilizan principalmente como plastificantes en los polímeros, es decir, son sustancias que dan flexibilidad a los mismos. Algunos de estos compuestos están catalogados como tóxicos. Una exposición alta a los mismos puede derivar fallos en el sistema endocrino, cambiando la actividad hormonal y puede generar daños en órganos como el hígado o el riñón.

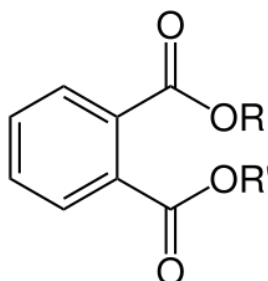


Figura 1. Estructura molecular del éster del ácido ftálico (1).

Actualmente la legislación legal establecida en diversos países para restringir los ftalatos se centra principalmente en artículos destinados a menores de 12 o 13 años según reglamento, y

en artículos de puericultura y juguetes, considerando el calzado de bebe como un artículo de puericultura puesto que es susceptible de ser introducido en la boca por los bebés.

Desde 1999, el uso de seis ftalatos en juguetes y artículos de puericultura destinados a ser introducidos en la boca por niños menores de tres años está prohibido en la Unión Europea por la Decisión 1999/815/CE de la Comisión, de 7 de diciembre, cuya validez se ha ido renovando hasta la aprobación de la Directiva 2005/84/CE(2) y su deriva en el Reglamento relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH) (3). Estos seis ftalatos se describen en la tabla 1:

- ✓ DEHP, DBP y BBP: No podrán utilizarse como sustancias o constituyentes de preparados en concentraciones superiores al 0,1 % en masa del material plastificado, en los juguetes y en artículos de puericultura. No podrán comercializarse los juguetes y artículos de puericultura que contengan dichos ftalatos en una concentración superior a la mencionada anteriormente.
- ✓ DINP, DIDP y DNOP: No podrán utilizarse como sustancias o constituyentes de preparados en concentraciones superiores al 0,1 % en masa del material plastificado, en los juguetes y en artículos de puericultura. No podrán comercializarse los juguetes y artículos de puericultura que contengan dichos ftalatos en una concentración superior a la mencionada anteriormente.

ACRÓNIMO	NOMBRE	NÚM. CAS
DEHP	di(2-etilhexil) ftalato	117-81-7
DBP	dibutil ftalato	84-74-2
BBP	butilbencil Ftalato	85-68-7
DINP	Diisononil ftalato	28553-12-0 y 68515-48-0
DIDP	diisodecilftalato	26761-40-0 y 68515-49-1
DNOP	di-n-octilftalato	117-84-0

Tabla 1. Denominación de ftalatos y sus números CAS.

En Dinamarca, además de los seis ftalatos comentados, se encuentran bajo estudio los siguientes ftalatos por ser carcinogénicos, mutatóxicos o tóxicos en el desarrollo reproductivo (4).

ACRÓNIMO	NOMBRE	NÚM. CAS
DCP/DCHP	Diciclohexil ftalato	84-61-7
DEP	Dietil ftalato	84-66-2
DIBP*	Diisobutil ftalato	84-69-5
DBP/DnBP*	Dibutil ftalato	84-74-2
DNHP*	di-n-hexil ftalato	84-75-2
DNP	Dinonil ftalato	84-76-4
BOP**	Butil octil ftalato	84-78-6
BBP	butilbencil Ftalato	85-68-7
DEHP	di(2-etilhexil) ftalato	117-81-7
DMEP*	Bis(2-metoxietil) ftalato	117-82-8
DNOP	di-n-octilftalato	117-84-0
DTDP	Ditridecil ftalato	119-06-2

DMP	Dimetil ftalato	131-11-3
DPP	Dipropil ftalato	131-16-8
DAP	Dialil ftalato	131-17-9
DnPP*	Di n-pentil ftalato	131-18-0
MnBP	n-butil hidrógeno ftalato, monobutil ftalato	131-70-4
DIPP	Diisopentil ftalato	605-50-5
DUP	Diundecil ftalato	3648-20-2
DNHP	Diheptil ftalato	3648-21-3
BIP	Butil isobutil ftalato	17851-53-5
DIDP	diisodecilftalato	26761-40-0 y 68515-49-1
DITDP	Diisotridecil ftalato	27253-26-5
DIOP	Diisooctil ftalato	27554-26-3
DINP	Diisononil ftalato	28553-12-0 y 68515-48-0
DPHP	Bis(2-propilheptil) ftalato	53306-54-0
	1, 2-bencenodicarboxil ácido, bencil C7-9 ramificado y lineal alquil ésteres	68515-40-2
	1, 2-bencenodicarboxil ácido, di C7-9 ramificado y lineal alquil ésteres	68515-41-3
DHNUP*	1, 2-bencenodicarboxil ácido, di C7-11 ramificado y lineal alquil ésteres	68515-42-4
911P	Di-C9-11 alquil ftalato	68515-43-5
	1,2-benceno dicarboxil ácido, diheptil ésteres, ramificados y lineales	68515-44-6
79P	1,2-benceno dicarboxil ácido, dinonil ésteres, ramificados y lineales	68515-45-7
DITDP	1,2-benceno dicarboxil ácido, di-C11-14-ésteres ramificados, C13	68515-47-9
	1,2-benceno dicarboxil ácido, di-C8-10-ésteres ramificados, C9	68515-48-0
	1,2-benceno dicarboxil ácido, di-C9-11-ésteres ramificados, C10	68515-49-1
DIHP	1,2-benceno dicarboxil ácido, dihexil ésteres ramificados y lineal, diisohexil ftalato	68515-50-4

610P	di-C6-10-alkil ftalato	68515-51-5
	1,2-benceno dicarboxil ácido, mezcla de decil y lauril con octil diésteres	70693-30-0
	Diisobutil hexahidro ftalato	70969-58-3
	1,2-dicarboxil ácido, di-C8-10-alkil ésteres	71662-46-9
DIHOP	1,2-benceno dicarboxil ácido, di-C6-8 alkil ésteres, C7	71888-89-6
DPP	1,2-benceno dicarboxil ácido, dipentil ester, ramificado y lineal y lineal/bis-C5-alkil-(lineal y ramificado) ftalato	84777-06-0
	1,2-benceno dicarboxil ácido, mezcla de hexil y oleil con estearatos diésteres	84961-72-8
DIUP	Diundecil ftalato, ramificado y lineal	85507-79-5
	1,2-benceno dicarboxil ácido, di-C16-18 alkil ésteres,	99035-59-3
PIPP*	n-pentil-isopentil ftalato	776297-69-9

*Los ftalatos marcados con este signo están bajo estudio de ser incluidos en la lista de candidatos bajo la regulación del REACH, por sus características de carcinogénicas, mutatóxicas o tóxicas en el desarrollo reproductivo.

Tabla 2. Listado de ftalatos y sus números CAS, bajo estudio danés por su peligrosidad sobre la salud humana.

En la tabla 3 se exponen las restricciones legales que se encuentran a día de hoy a nivel mundial.

PAÍS	REQUISITO ⁽¹⁾	ALCANCE DE APLICACIÓN	CITACIÓN
Unión Europea	≤ 1000 (ΣDEHP, DBP y BBP) ⁽²⁾ ≤1000 (ΣDINP, DIDP y DNOP) ⁽³⁾	Artículos de puericultura y juguetes	Reglamento (CE) 552/2009 (modificación Anexo XVII Reglamento REACH)(5)
Turquía			Notificación Nº 29236. Gaceta Oficial de la República de Turquía
Dinamarca	≤ 500 (otros ftalatos diferentes)	Artículos de puericultura y juguetes para niños menores de 3 años	Statutory Order BEK Nº 786 (4)
EEUU	≤ 1000 (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP y DNOP)	Artículos destinados a niños menores de 12 años	US Public Law 110-314 (según US Consumer Products Safety Improvement Act of 2008, CPSIA)(6)
Canadá	≤ 1000 (DEHP, DBP y BBP) ⁽²⁾ ≤1000 (DINP, DIDP y DNOP) ⁽⁴⁾	Artículos de puericultura y juguetes	SOR/2016-188(7)
California	≤ 1000 (DEHP, DBP y BBP) ⁽²⁾ ≤1000 (DINP, DIDP y DNOP) ⁽⁴⁾	Artículos de puericultura y juguetes	Capítulo 11, Parte 3, Division 104 (según Health and Safety Code, HSC)(7)
Washington	≤ 1000 (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP y DNOP)	Artículos destinados a niños menores de 12 años	Capítulo 70.240, según código revisado de Washington, RCW.(8)
China	≤ 1000 (ΣDEHP, DBP y BBP) ≤1000 (ΣDINP, DIDP y DNOP)	Calzado de bebe destinado a menores de 36 meses (largura hasta 170mm)	Normativa sobre requisitos de seguridad en calzado GB30585-2014 (9)
	≤ 1000 (ΣDEHP, DBP y BBP)	Calzado destinado a niños de 3 a 13 años (largura entre 171-250mm)	
Korea	≤ 1000 (ΣDEHP, DBP y BBP) ≤1000 (ΣDINP, DIDP y DNOP)	Calzado de bebe destinado a menores de 36 meses	Korea Quality Management and Safety Control of Industrial Products Act(10)
	≤ 1000 (ΣDEHP, DBP y BBP)	Calzado destinado a niños de 3 a 13 años	

Tabla 3. Restricciones legales en cuanto al contenido de ftalatos en artículos de consumo.

- (1) mg de ftalato por Kg de material.
- (2) si el material no es susceptible de ser introducido en la boca.
- (3) si el material es susceptible de ser introducido en la boca.
- (4) si el material es susceptible de ser introducido en la boca de niños menores de 4 años.
- (5) si el material es susceptible de ser introducido en la boca de niños menores de 3 años.

2.2 2-mercaptobenzotiazol

El benzotiazol-2-tiol (2-MBT), nombrado por la IUPAC (siglas en inglés de Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) como 1,3-benzotiazol-2-tiol, con nº CAS 149-30-4, es un sólido de color amarillo y de olor desagradable a 20 °C, cuya fórmula molecular es $C_7H_5NS_2$, de peso molecular 167,25 g/mol. Esta sustancia también es conocida por mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzotiazol, 2-benzotiazoltiol, 2(3H)-Benzotiazoltiona, o por nombres comerciales como Captax, Dermacid, Mertax, Vulkacit Merkaptó, Nocceler Pennac mbt, Rokón, Rotax, Sulfadene, Rubator MBT y Thiotax (11).

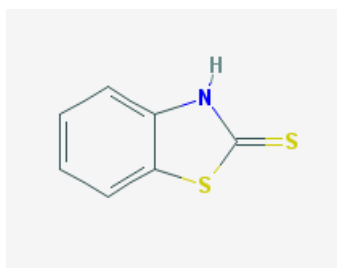


Figura 2. Estructura molecular del 2-MBT (11).

El mercaptobenzotiazol (en adelante MBT) se utiliza principalmente como acelerante del proceso de vulcanización del caucho, etapa necesaria para su fabricación. A través de su reacción con el azufre y el óxido de zinc se forma un complejo activado que ayuda al entrecruzamiento desordenado de las cadenas poliméricas de tipo caucho mediante puentes de azufre. La concentración de MBT libre en el producto final va a depender de las condiciones de vulcanización y de los productos auxiliares de vulcanización usados además del MBT (11). El MBT también puede ser liberado como un producto intermediario durante el proceso de vulcanización mediado por acelerantes como N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfonamida y 2-mercaptobenzotiazil disulfuro (12).

El MBT, sus derivados y sus sales de sodio y de zinc, además se asocian con diversas actividades biológicas, principalmente de carácter antifúngico y antibacteriano (13,14). Más concretamente, uno de sus derivados es el agente químico TCMBT (2-(tiocianometi)-tiobenzotiazol) muy utilizado como conservante del cuero para evitar la proliferación de microorganismos, con la problemática de que su utilización puede implicar la degradación a MBT durante el uso del cuero en diversos artículos de consumo (15). Por otro lado, este agente químico junto con sus sales es también usado como inhibidor de la corrosión en mezclas anticongelantes y en aceites solubles de corte (13). El MBT también se utiliza en la formulación de productos de tratamiento de aguas para prevenir la corrosión del cobre.

Según la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC), el MBT se clasifica como probablemente cancerígeno para el ser humano (Grupo 2A) en base a dos estudios sobre trabajadores de plantas químicas expuestos a altas cantidades de MBT que evidenciaron un aumento en la incidencia de cáncer de vejiga y en base a diversos estudios en animales de experimentación, en los que se manifestó un aumento en la incidencia de tumores en ratas y ratones tras su exposición vía oral a MBT. Así por tanto trabajadores de las industrias de fabricación de caucho o neumáticos también pueden estar expuestos a MBT. No obstante, en esta línea no se disponen de estudios en la población general que pudieran estar expuestos a MBT durante el uso de productos de caucho. Pero la realidad es que el público en general sí

está expuesto a MBT, aunque en cantidades más pequeñas, a través del contacto de la piel con productos que contienen materiales de caucho como guantes, calzado, etc. Incluso se detecta MBT en el aire urbano, debido probablemente a la abrasión del neumático (16).

Además se ha demostrado tras multitud de ensayos mediante pruebas epicutáneas y ensayos con animales (test GMPT (Guinea pig maximisation test) y Buehler, en cerdo de guinea, y el test LLNA (Local Lymph Node Assay), en ratón, aceptados por la OECD (Organization for Economic Cooperation and Development), que el MBT principalmente presenta un carácter sensibilizante (induce una respuesta alérgica por contacto con la piel) de potencia moderada. De hecho, se incluye en las series normalizadas sobre pruebas epicutáneas y en la series de alérgenos del caucho (17–19). En un estudio europeo de 2012 llevado a cabo por Geier et al. se registraron un 2,3% (n= 3112) de pacientes que reaccionaron al MBT. En 2008 y 2013 respectivamente el Grupo de Dermatitis de Contacto Norteamericano encontró que el 1,3 % y el 0,07 % de los pacientes parcheados presentaban una reacción eccematosa al MBT (18). En un estudio retrospectivo (1996-2000) para evaluar la frecuencia de sensibilización de 25 alérgenos llevado a cabo por 10 centros de salud de 8 países europeos se obtuvo un 1 % como promedio de respuestas positivas (12). Más concretamente en referencia al calzado, Chowdur and Ghogh tras parchear a 155 pacientes que sufrían dermatitis por calzado, encontraron que el 12,9 % reaccionaban de manera positiva al contactar con el MBT (20). Según una revisión de Matthys et al. en 2014, el MBT es considerado uno de los principales alérgenos de contacto por calzado y la alergia de contacto al caucho procedente del calzado se suele dar principalmente por la presencia de éste en elásticos, en plantillas y en adhesivos en base caucho utilizados para pegar el material de forro a los materiales de empeine (21,22).

En cuanto a los niveles de respuesta alérgica sobre pacientes sensibles al MBT (n=12), según un estudio llevado a cabo por Emmett et al. en el que se parcheó MBT liberado de artículos de caucho sensibilizantes, se observó que la mínima concentración a la que cualquier paciente presentaba respuestas eccematosa era de 4,5 µg MBT/ cm² (0,01 % de MBT), mientras que la mayor concentración a la que ningún paciente mostró respuesta positiva fue de 1,45 µg MBT/ cm² (0,0032 % de MBT) (23).

Según el Reglamento (CE) No 1272/2008 (Regulación CLP), sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, el MBT es clasificado como un agente sensibilizante de categoría 1. Además esta sustancia está clasificada como muy tóxica para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos (24).



CLASIFICACIÓN			
Códigos de clase y categoría de peligro	Sensibilización cutánea	Peligro para el medio ambiente acuático	
	Categoría 1	Categoría 1	Categoría 1
Indicación de peligro	H317: Puede provocar una reacción alérgica en la piel	H400: Muy tóxico para los organismos acuáticos	H410: Muy tóxico para los organismos acuáticos con efectos nocivos duraderos
ETIQUETADO			
Pictogramas del SGA			
Indicación de peligro	H317: Puede provocar una reacción alérgica en la piel		H410: Muy tóxico para los organismos acuáticos
Palabra de advertencia	Atención	Atención	

Tabla 4. Clasificación y etiquetado de 2-MBT según anexo VI, parte 3, tabla 3.1 de Regulación CLP (24).

En lo que se refiere a restricciones legales en cuanto al contenido del mercaptobenzotiazol en artículos de consumo, éstas son muy escasas. De hecho, el Reglamento REACH (acrónimo de Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de sustancias y mezclas química) no establece ninguna restricción para esta sustancia, ni tampoco está incluida en el listado de las sustancias altamente preocupantes, según el anexo XIV del REACH.

Únicamente existen requisitos químicos de seguridad en cuanto a la migración del MBT, en normativas aplicables a artículos de puericultura, en las que se impone que la liberación de MBT mediante extracción con una solución de ácido acético al 3% en agua, sea igual o inferior a 8 mg/kg. Este límite se estableció en base a los riesgos asociados a una ingesta oral de MBT durante el uso de este tipo de artículos (25). Estas normativas se listan a continuación:

- ✓ UNE-EN 1400:2013+A1:2014. Artículos de puericultura. Chupetes para bebés y niños pequeños. Requisitos de seguridad y métodos de ensayo (26).
- ✓ UNE-EN 14350-2:2005. Artículos de puericultura. Artículos para la alimentación líquida. Parte 2: Requisitos químicos y ensayos (27).

A pesar de que el MBT se puede encontrar en diversos componentes de calzado no se encuentra restricción legal alguna que afecte al calzado de niño a pesar de poderlo considerar un artículo de puericultura puesto que es susceptible de ser introducido en la boca. No obstante, determinadas empresas de calzado de importantes marcas comerciales atendiendo a políticas de responsabilidad social corporativa imponen a sus proveedores de materiales y/o fabricantes de artículos restricciones en cuanto al MBT.

2.3 Métodos de análisis de ftalatos

Actualmente para el análisis de ftalatos en productos industriales son diversos los métodos de análisis normalizados que incluyen diversas técnicas analíticas basadas principalmente en el análisis cromatográfico. En la tabla 5 se muestran las normas bajo las cuales se lleva a cabo la cuantificación de ftalatos regulados en materiales poliméricos de diferentes sectores industriales. En la tabla 6 se muestran investigaciones sobre el análisis de plastificantes tipo ftalato en materiales poliméricos sin utilizar extracción solvente permitiendo así su cuantificación independientemente de la naturaleza del material.

NORMA	MÉTODO DE EXTRACCIÓN	TÉCNICA ANALÍTICA	ALCANCE DE APLICACIÓN
EN 14372: 2004	Extracción Soxhlet con éter etílico durante 6 h y redisolución en n-hexano	GC-MS	Materiales termoplásticos de cubiertos y utensilios de alimentación
EN 12586			Cadenas de chupetes
ASTM D 7083-04	Extracción Soxhlet con éter etílico durante 6 h y redisolución en diclorometano	GC-FID	materiales de PVC
ASTM D 7823-14	Desorción térmica utilizando un pirolizador con el siguiente programa de Tª: de 200 °C hasta 300 °C (v= 20°C/min) y de 300 °C hasta 340 °C (v= 5°C/min, e isoterma de 1 min)	TD-GC/MS	materiales de PVC
MHLW 0906-4	Agitación a 40 °C con acetona/hexano (3/7) durante toda la noche y redisolución en acetona	GC-MS, GC-FID	Apparatus, container wrapping and toys (baby)
Health Canada Method -34	Extracción con acetona durante 2 h a Tª ambiente, seguido de precipitación del PVC en metanol y redisolución en diclorometano/acetona (1/1).	GC-MS	Productos de consumo fabricados de PVC
CPSC-CH-C1001-09.3	Agitación con tetrahidrofurano durante 30 min, seguido de precipitación del PVC en hexano y redisolución en ciclohexano	GC-MS	Materiales plastificados en artículos destinados a niños menores de 12 años
EN 14389: 2015	Extracción con tetrahidrofurano en baño de ultrasonidos a 60 °C durante 1 h, precipitado del polímero con n-hexano o acetonitrilo	GC-MS	Textiles
KS M 1991: 2011	Extracción con tetrahidrofurano en baño de ultrasonidos a 40 °C durante 30 min, seguido de precipitación del polímero con acetonitrilo o metanol	GC-MS, LC-MS	Materiales poliméricos
CEN ISO/TS 16181:2011 EX	Extracción con hexano/acetona (80:20) durante 1 h a 50 °C en baño de ultrasonidos	GC-MS	Materiales de calzado y componentes

Tabla 5. Métodos de análisis normalizados de ftalatos en materiales presentes en artículos de consumo.

Autor	MÉTODO DE EXTRACCIÓN	TÉCNICA ANALÍTICA	ALCANCE DE APLICACIÓN
Kim, J.W., et al. (28)	Desorción térmica en pirolizador desde 200 °C a 300 °C a v= 20 °C/min, desde 300 °C a 340 °C a v= 5 °C/min e isoterma a 340 °C durante 1 min.	GC-MS	polímeros
Hosaka, A. et al. (29)	Desorción térmica en pirolizador desde 100 °C a 320 °C a v= 20 °C/min, e isoterma a 320 °C durante 5 min.	GC-MS	Polímeros recubiertos
Sang-Hee, J., et al. (28)	Sistema sorbente de aire seguido de desorción térmica a 320 °C durante 7 min.	GC-MS	aire

Tabla 6. Métodos de análisis de ftalatos en materiales presentes en artículos de consumo alternativos al uso de extracciones solventes.

2.4 Métodos de análisis de MBT

Tras una exhaustiva búsqueda bibliográfica se han recopilado y estudiado los diversos métodos de análisis de MBT aplicables a artículos de consumo. Atendiendo a documentos de tipo normativo se han encontrado diversos procedimientos normalizados para la detección y cuantificación de MBT. En la tabla 7 se listan los métodos normalizados disponibles para su cuantificación en materiales de caucho de diversa aplicación. En la tabla 8 se exponen diversos métodos de análisis de MBT según publicaciones científicas.

NORMA	MÉTODO DE EXTRACCIÓN	TÉCNICA ANALÍTICA	ALCANCE DE APLICACIÓN
ASTM D7558-09	Extracción de 1 gramo de muestra en acetonitrilo a 25 °C durante 2 horas en agitador mecánico a 200 rpm.	Espectrofotómetro UV (análisis colorimétrico)	Guantes de látex natural y de caucho nitrilo
EN 1400	Eliminación de recubrimiento mediante inmersión en agua hirviendo durante 10 min y posterior extracción con ácido acético al 3% en agua	HPLC-UV	chupetes
EN 14350-2	Eliminación de recubrimiento mediante inmersión en agua hirviendo durante 10 min y posterior extracción con ácido acético al 3% en agua	HPLC-UV	Artículos para la alimentación líquida
EPA Method 640	Extracción líquido-líquido con cloruro de metileno y redisolución en metanol	HPLC-UV	Aguas residuales industriales

Tabla 7. Métodos de análisis normalizados de MBT.

Autor	MÉTODO DE EXTRACCIÓN	TÉCNICA ANALÍTICA	ALCANCE DE APLICACIÓN
Pors, J., et al. (30)	Extracción con sudor artificial mediante incubación durante 24 h a 40 °C. Tras la incubación, el simulante se extrae con diclorometano, y se lleva a sequedad con sulfato. El simulante se redisuelve en acetonitrilo.	HPLC-UV	Artículos de caucho (vendajes elásticos, guantes, consoladores, tejidos de látex y máscaras)
Mosaferi, F., et al. (31)	Adición de Cu (II) (0.005M) y cetiltrimetilamonio (0,01 %), y posterior dilución con tampón Borax (pH 9.0).	UV-VIS (complejo Cu (II)-MBT)	Aguas de sistemas refrigerantes
Barnes, K. A., et al. (32)	Extracción solvente	LC-APCI-MS	Productos de caucho en contacto con alimentos

Tabla 8. Métodos de análisis de MBT según diversas publicaciones.

2.5 Bibliografía

1. Phthalate Plasticizers [Internet]. [cited 2018 Feb 13]. Available from: http://wwwcourses.sens.buffalo.edu/ce435/2001ZGu/Phthalate_Plasticizers/PhthalatePlasticizersReport.htm
2. Real Decreto 1114/2006, de 29 de septiembre. BOE núm 234. 2006 p. 34209–11.
3. Reglamento (CE) n° 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH). 2006.
4. Survey and health assessment of phthalates in toys and other products for children. Ministry of Environment and Food. The Danish Environmental Protection Agency. 2015.
5. Reglamento (CE) 552/2009 de la Comisión de 22 de junio de 2009 por el que se modifica el Reglamento (CE) n° 1907/2006 del Parlamento europeo y del Consejo relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados. 2009;2009:7–31.
6. Consumer Product Safety Improvement Act of 2008. Public Law 110-314-Aug. 14, 2008. 2005 [cited 2018 Feb 14]; Available from: <https://www.cpsc.gov/s3fs-public/cpsia.pdf>
7. Official Status of Consolidations. Phthalates Regulations. Canada. SOR/2016-188. [cited 2018 Feb 14]; Available from: <http://laws-lois.justice.gc.ca/PDF/SOR-2016-188.pdf>
8. Prohibition on the manufacturing and sale of children's products containing lead, cadmium, or phthalates. Washington, RCW 70.240.020. [Internet]. [cited 2018 Feb 14]. Available from: <https://app.leg.wa.gov/rcw/default.aspx?cite=70.240.020>
9. Children's Footwear Requirements: GB 30585-2014 | HKTDC. [Internet]. [cited 2018 Feb 14]. Available from: <http://product-industries-research.hktdc.com/business-news/article/Leather-Goods-Footwear/China-Children-s-Footwear-Requirements-GB-30585-2014/ppls/en/1/1X000000/1X0A14ZP.htm>
10. Quality Management and Safety Control of Industrial Products Act. Korea Law. Wholly amended by 29 December 2001, Act No. 6315.
11. 2-Mercaptobenzothiazole.
12. BAuA. Federal Institute for Occupational Safety. Substance evaluation report. 2014;
13. U. S. Environmental Protection Agency. Sodium and Zinc Salts of 2-Mercaptobenzothiazole. 1994;
14. Azam MA, Suresh B. Biological Activities of Open Access 2-Mercaptobenzothiazole Derivatives: A Review. 2012;80:789–823.
15. Reemtsma, T., O. Fiehn, G. Kalnowski and MJ 1995. Environmental chemistry of benzothiazoles derived from rubber. Environ Sci Technol. 31.
16. Q & A on 2-Mercaptobenzothiazole (MBT). 2016;33(March):69372.
17. Serra-baldrich E. Boletín GEIDAC.
18. 2-mercaptobenzothiazole, sodium 2-mercaptobenzothiazole, zinc 2-mercaptobenzothiazole. NIOSH Skin Notation Profile. Department of health and human services. Centers for Disease Control and Prevention. National Institute for Occupational Safety and Health;
19. Jong WH De, Och MM Van, Jager CFDH, Spiekstra SW, Slob W, Vandebriel RJ, et al. Ranking of Allergenic Potency of Rubber Chemicals in a Modified Local Lymph Node Assay. 2002;232:226–32.
20. Chowdhuri S, Ghosh S. Epidemio-allergological study in 155 cases of footwear dermatitis. Indian J Dermatol Venereol Leprol. 2007;73(5):319–22.
21. Andersen KE, White IR, Goossens A. Allergens from the european Baseline Series. In: Johansen J., Frosch PJ, Lepoittevin JP, editors. Contact Dermatitis. 5th ed. Springer-

- Verlag Berlin Heidelberg 2011; 2011. p. 349–62.
22. Matthys E, Zahir A, Ehrlich A. Shoe Allergic Contact Dermatitis. *Am Contact Dermat.* 2014;25(5):163–71.
 23. Emmett EA, Risby TH, Taylor J, Chen CL, Jiang L, Feinman SE. Skin Elicitation Threshold of ethylbutyl thioures and mercaptobenzothiazole with relative leaching from Sensitizin Products. *Contact Dermatitis.* 1994;30(2):85–90.
 24. Diario Oficial de la Unión Europea. Reglamento (CE) N° 1272/2008. 2008.
 25. Commission E. Scientific Committee on Consumer Products (SCCP). Opinion on 2-Mercaptobenzothiazole (MBT). 2005;(June).
 26. AENOR. UNE-EN 1400:2013+A1:2014. Artículos de puericultura. Chupetes para bebés y niños pequeños. Requisitos de seguridad y métodos de ensayo.
 27. AENOR. UNE-EN 14350-2:2005. Artículos de puericultura. Artículos para la alimentación líquida. Parte 2: Requisitos químicos y ensayos.
 28. Jae Woo Kim, Young-Min Kim, Hye Mi Moon AH, Chuichi Watanabe, Norio Teramae, Eun Kyung Choe S-WM. Comparative study of thermal desorption and solvent extraction-gas chromatography–mass spectrometric analysis for the quantification of phthalates in polymers. *J Chromatogr A [Internet].* 2011 [cited 2016 Sep 29]; Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9165202>
 29. Hosaka A, Watanabe A, Watanabe C, Teramae N, Ohtani H. Polymer-coated sample cup for quantitative analysis of semi-volatile phthalates in polymeric materials by thermal desorption-gas chromatography–mass spectrometry. *J Chromatogr A.* 2015;1391:88–92.
 30. Pors J, Fuhlendorff R. Survey of Chemical Substances in Consumer Products. Liberation of MBT in natural rubber. 2003;(22).
 31. Mosaféri F, Delijani F, Koshky FE. Spectrophotometric Determination of 2-Mercaptobenzothiazole in Cooling Water System. In: *World’s largest Science, Technology & Medicine Open Access book publisher.*
 32. Barnes KA, Castle L, Damant AP, Read WA, Speck DR. Development and application of an LC-MS method to determine possible migration of mercaptobenzothiazole, benzothiazole and related vulcanization residues from rubber used in contact with food and drink. *Food Addit Contam.* 2003;20(2):196–205.