



2017 INESCOP

INFORME RESULTADO

PROYECTO:

AINOCBABY
ELIMINACIÓN DE
SUSTANCIAS PELIGROSAS
EN CALZADO DE NIÑO

INESCOP trabaja en el proyecto “Alternativas técnicamente viables para la eliminación de ftalatos tóxicos y MBT en calzado de niño (IMDEEA/2017/6)” con el apoyo del Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) y del Fondo Europeo de Desarrollo Regional. En la presente ficha se muestra un resumen de los principales resultados obtenidos.

Normativa vigente

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.

En la tabla 1 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⁾	Artículos de puericultura y juguetes	Reglamento (CE) 552/2009 (modificación Anexo XVII Reglamento REACH)
Turquía	≤1000 (ΣDINP, DIDP y DNOP) ⁽³⁾		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
EE.UU	≤ 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)
Cánada	≤ 1000 (DEHP, DBP y BBP) ⁽²⁾ ≤1000 (DINP, DIDP y DNOP) ⁽⁴⁾	Artículos de puericultura y juguetes	SOR/2016-188
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)

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.
China	≤ 1000 (ΣDEHP, DBP y BBP) ≤1000 (ΣDINP, DIDP y DNOP)	Calzado de bebé destinado a menores de 36 meses (largura hasta 170 mm)	Normativa sobre requisitos de seguridad en calzado Gb30585-2014
	≤ 1000 (ΣDEHP, DBP y BBP)	Calzado destinado a niños de 3 a 13 años (largura entre 171 y 250 mm)	
Korea	≤ 1000 (ΣDEHP, DBP y BBP) ≤1000 (ΣDINP, DIDP y DNOP)	Calzado de bebé destinado a menores de 36 meses	Special Act on the Safety control of Children's Product
	≤ 1000 (ΣDEHP, DBP y BBP)	Calzado destinado a niños de 3 a 13 años	

Tabla 1: Restricciones legales en cuanto al contenido de ftalatos en artículos de consumo

- (1) mg de ftalatos 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

En lo que se refiere al mercaptobenzotiazol (en adelante MBT), las restricciones legales 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.

Sin embargo, sí existen requisitos químicos de seguridad en cuanto a la migración del MBT, establecidos en normativas aplicables a artículos de puericultura como chupetes, tetinas, accesorios para beber, etc., imponiendo un límite máximo de 8 mg/kg (EN 1400 y EN 14350).

Métodos de análisis

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 2 se muestran las normas bajo las cuales se lleva a cabo la cuantificación de ftalatos regulados en materiales poliméricos de diferentes sectores industriales.

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	Juguetes
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

Tabla 2: Métodos de análisis normalizados de ftalatos en materiales presentes en artículos de consumo

Con respecto al MBT, los métodos de análisis normalizados son escasos. En la tabla 3 se listan las normas disponibles para su cuantificación en materiales de caucho de diversa aplicación.

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 3: Métodos de análisis normalizados de MBT

Alternativas en materiales

Se ha realizado una búsqueda bibliográfica de las posibles alternativas a ftalatos y MBT que se utilizan en artículos de consumo y cuyo uso se podría contemplar en materiales de calzado por presentar un potencial de viabilidad técnica.

Alternativas a FTALATOS	
Plastificantes comerciales no prohibidos: fosfatos, adipatos, azelatos, sebacatos, ésteres de ácidos grasos epoxidados, benzoatos, poliésteres, trimelitatos, ésteres de ácido sulfónico y sulfamidas, ésteres de ácidos monocarboxílicos, citratos, plastificantes polimerizables y elastómeros.	Plastificantes a partir del ácido succínico obtenido de la fermentación de materias primas renovables, utilizados en los últimos tiempos para el desarrollo de bioplásticos.
Dialquil ftalato o dialquil isoftalatos químicamente modificados de uso en polímeros clorados de tal forma que forman un enlace covalente con la cadena polimérica evitando así su migración.	Plastificantes de origen vegetal como el aceite de linaza o de soja epoxidado.
Dialquil ftalato o dialquil isoftalatos químicamente modificados de uso en polímeros clorados de tal forma que forman un enlace covalente con la cadena polimérica evitando así su migración.	
	Alternativas a MBT
	Acelerantes no tóxicos (por ejemplo: ditiofosfatos), evitando el uso de acelerantes en base azufre del tipo carbamatos, tiuram, tiourea y mercaptos.
	Cauchos/látex carboxilado que no requieren de pasta vulcanizante.

Para evaluar la viabilidad técnica de estas alternativas en materiales de calzado, se han adquirido materiales de otros sectores que incluyen alternativas a ftalatos y se está llevando a cabo una caracterización tanto física como química de los materiales para verificar si éstos podrían cumplir exigencias de calzado de niño.

Material de PVC en juguete con plastificante DOTP (dioctil tereftalato) alternativo a ftalatos



Análisis de ftalatos

Según la revisión de normativa referente al análisis de ftalatos en distintas matrices, se ha verificado que los medios solventes de extracción siguientes son los más eficaces. Así pues, se han realizado tres matrices experimentales aplicados a PVC, PU y textil:

Técnica de extracción	Mezcla de extracción	Matriz de experimentos	Factores			
			Relación H/A	V (ml)	t (min)	T (°C)
Ultrasonidos	hexano: acetona	3 ⁴ (81 experimentos)	2,33-9	15-30	50-70	50-70

Tabla 4: Diseño de experimentos según la extracción en ultrasonidos con hexano: acetona

Técnica de extracción	Mezcla de extracción	Matriz de experimentos	Factores			
			Medio precipitante	V (ml)	t (min)	T (°C)
Ultrasonidos	tetrahidrofurano	3 ³ (27 experimentos)	Hexano o metanol	15-25	50-70	50-70

Tabla 5: Diseño de experimentos según la extracción en ultrasonidos con tetrahidrofurano

Técnica de extracción	Mezcla de extracción	Matriz de experimentos	Factores			
			MeOH (ml)	V (ml)	t (min)	Potencia (W)
Microondas	hexano: acetona: metanol	3 ⁴ (81 experimentos)	2,33-9	15-30	50-70	50-70

Tabla 6: Diseño de experimentos según la extracción en microondas con hexano: acetona: metanol

Una vez realizados los experimentos, se lleva a cabo una cuantificación por cromatografía de gases con espectrómetro de masas (GC-MS) y posteriormente se realiza el análisis de componentes principales (AMV) o el análisis de la varianza (ANOVA) obteniendo el efecto de los factores estudiados sobre el contenido en plastificantes tipo ftalato de la muestra. Así, para el DEHP en la extracción realizada en ultrasonidos con mezcla hexano: acetona, la componente que presenta una mayor influencia es la mezcla extractante seguida del tiempo de extracción. Por otra parte, los materiales seleccionados están siendo caracterizados por desorción térmica mediante análisis pyroprobe utilizando un nuevo equipo pirolizador (Pyroprobe 6200), acoplado a un

equipo de cromatografía de gases y espectroscopia de infrarrojos (TD-GC-FID/FTIR).



Figura 1: Pirolizador Pyroprobe 6200

Análisis de mercaptobenzotiazol

Se ha desarrollado un método de ensayo para la determinación del contenido de MBT en materiales de calzado, mediante cromatografía líquida. El proceso de extracción del MBT consiste en poner en contacto 1 gramo de material cortado en trozos de 3-5 mm² con 20 ml de acetonitrilo durante 1 hora en un baño de ultrasonidos a 25 °C de temperatura. Tras la extracción se filtra el extracto con filtro de teflón de 0,2 µm a un vial adecuado para su posterior análisis en un cromatógrafo de alta eficacia con detector ultravioleta de secuencia de diodos (HPLC-UV) que permite la confirmación fiable de la identidad del MBT por comparación del espectro UV del pico detectado con el espectro estándar del MBT que presenta una banda de absorción bien definida a 320 nm y una banda no tan bien definida a 240 nm (figura 2).

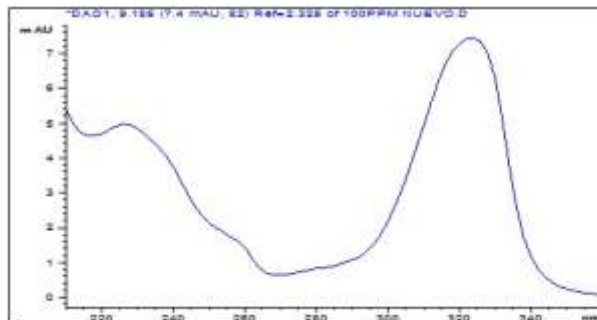


Figura 2: Espectro del MBT en un intervalo de 200-360 nm

DATOS DEL PROYECTO

TÍTULO: ALTERNATIVAS TÉCNICAMENTE VIABLES PARA LA ELIMINACIÓN DE FTALATOS TÓXICOS Y MBT EN CALZADO DE NIÑO

ACRÓNIMO: AINOCBABY

PROGRAMA: PROYECTOS DE I+D EN COOPERACIÓN CON EMPRESAS 2017

PERIODO EJECUCIÓN: ENERO 2017 - DICIEMBRE 2017

FINANCIACIÓN:

Convocatoria de ayudas del Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) dirigida a centros tecnológicos de la Comunitat Valenciana para proyectos de I+D de carácter no económico realizados en cooperación con empresas para el ejercicio 2017. Proyecto apoyado por el IVACE (Generalitat Valenciana) y cofinanciado en un 50% por la Unión Europea a través del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), dentro del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2014-2020, con número de expediente IMDEEA/2017/6.

Desarrolla:



Financia:



Una manera de hacer Europa