



Gli Ftalati nel settore conciario

Gianluigi Calvanese
Responsabile Tecnico

Martedì 12 settembre 2017



Ftalati

Proprietà Chimiche

Usi Industriali

Tossicologia e Restrizioni

Capitolati Tecnici

Usi Conciari

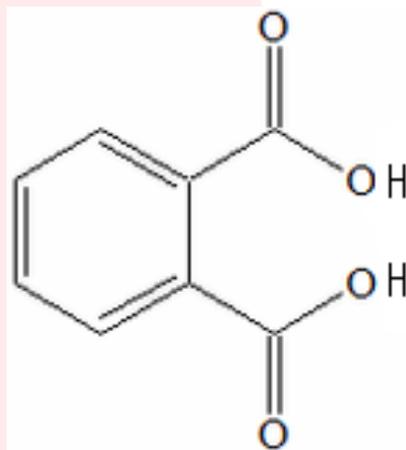
Metodi di Prova

SSIP



Proprietà chimiche

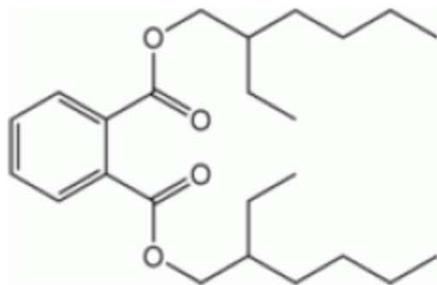
Gli ftalati sono una famiglia di sostanze chimiche organiche sintetizzate per doppia esterificazione dell'acido 1,2 benzendicarbossilico (acido ftalico) con alcoli lineari o ramificati, a partire da metanolo o etanolo (C1/C2), fino all'isotridecanolo (C13) e utilizzate per diverse applicazioni industriali



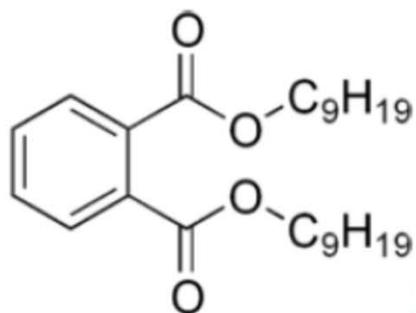
Acido ftalico = acido 1,2-benzendicarbossilico



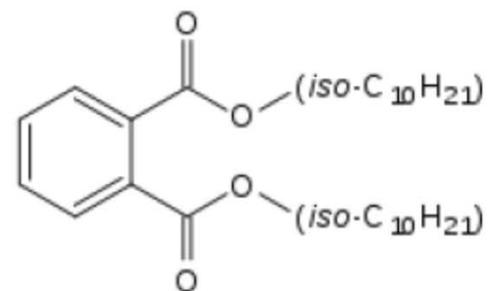
Proprietà chimiche



DEHP (di-2- etilesilftalato)



DINP (diisononilftalato)



DIDP (diisodecilftalato)



Proprietà chimiche

Le proprietà chimico-fisiche variano con la struttura, ossia con la lunghezza e le ramificazioni delle catene laterali.

Gli ftalati possono includere una fase di vapore, sebbene le pressioni di vapore siano basse.

Sono molecole generalmente:

- Incolori;
- Inodori;
- **Lipofile**
- Alto punto d'ebollizione
- Facilmente biodegradabili

La loro solubilità in acqua è bassa e decresce all'aumentare della lunghezza delle catene alcoliche o del peso molecolare.



Usi industriali

- Gli ftalati a basso peso molecolare, ad esempio il dietilftalato (DEP) e il dibutilftalato (DBP) sono stati utilizzati fin dal 1930:
- **nei prodotti per la cura e l'igiene personale** quali profumi, shampoo, saponi, lozioni, cosmetici, ammorbidenti,
- **come plasticizzanti** dell'acetato di cellulosa,
- nella produzione di lacche, vernici, oli lubrificanti, adesivi, inchiostri, insetticidi, rivestimenti, inclusi quelli impiegati per regolare la **velocità di rilascio in alcuni farmaci**.



Usi industriali

- Gli ftalati ad alto peso molecolare, come il di(2-etilesil)ftalato (DEHP), di-isononilftalato (DINP), di-n-octilftalato (DnOP) sono principalmente impiegati **come plasticizzanti nella produzione del PVC flessibile** che, a sua volta, è usato in prodotti quali la pavimentazione e la copertura delle pareti, giocattoli, applicazioni a contatto con gli alimenti, e dispositivi medici.
- Gli ftalati plasticizzanti, che includono anche il di-isodecilftalato (DIDP), il di-metilftalato (DMP), il butilbenzilftalato (BBP), sono impiegati come **lubrificanti intermolecolari** conferendo durezza, flessibilità, malleabilità ed elasticità alle plastiche in quanto permettono alle molecole del polimero di scorrere reciprocamente.



Usi industriali

- Plasticizzanti

sono quelle sostanze che rendono più morbide e flessibili le materie plastiche

INTERNO

un polimero può essere plastificato internamente attraverso una modificazione chimica della sua struttura che rende la macromolecola più mobile e flessibile

ESTERNO

un polimero può essere plastificato esternamente attraverso l'aggiunta di opportuni additivi che esercitano un'azione plastificante tra le molecole



Usi industriali

- **Plasticizzanti Esterni**

I plastificanti esterni sono generalmente dei liquidi che hanno **una compatibilità limitata** con le matrici plastiche a cui vengono aggiunti e non si legano permanentemente al polimero.

Il plastificante:

- rimuove le forze di attrazione tra le singole macromolecole
- esercita tra le macromolecole un'azione lubrificante

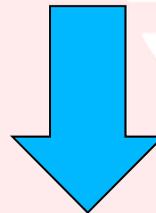
Attraverso un meccanismo di azione:

- **fisico**: allontanamento delle macromolecole
- **chimico**: neutralizzazione di gruppi polari



Usi industriali

- Abbassamento della temperatura a cui corrisponde la minima mobilità delle macromolecole
- (temperatura di transizione vetrosa)
- Rigonfiamento del materiale
- Variazione della densità del polimero
- Aumento del volume libero e disponibile per il movimento delle catene polimeriche



Conferisce durezza, flessibilità, malleabilità ed elasticità alle plastiche, in quanto consentono alle catene di polimero di scorrere reciprocamente e spostarsi, trasformando un polimero rigido in un materiale flessibile e morbido.



Usi industriali

- I plastificanti determinano quindi le proprietà fisiche dei polimeri, permettendo di ottenere materiali con prestazioni tecniche elevate e dal basso costo.
 - Giocattoli
 - Imballaggi per alimenti
 - Cosmetici
 - Prodotti medici
 - Materiali da costruzione
 - Abbigliamento
 - Inchiostri da stampa
 - Adesivi
 - Gomma



Usi industriali

Non essendo covalentemente legati alla matrice del polimero, i plastificanti esterni (e quindi gli ftalati) mostrano la tendenza a migrare o dissociarsi da essa, soprattutto quando sono a contatto con sostanze lipofile e in caso di stress meccanico o termico.



Restrizioni

Il 17 settembre 1997 - **Greenpeace** emette un comunicato in cui vengono diffusi i risultati di uno studio scientifico indicante che i giocattoli in **PVC flessibile contengono sostanze chimiche tossiche (ftalati) che possono fuoriuscire quando i bambini masticano o succhiano il materiale**

16 giugno 1998 - Il **Comitato Scientifico Tossicità, Ecotossicità ed Ambiente** esprime preoccupazione circa l'esposizione dei bambini a taluni ftalati in seguito ad utilizzo di giocattoli ed articoli di puericultura in PVC morbido.

In particolare **si raccomanda di non superare determinati valori limiti di migrazione** per gli ftalati DINP, DEHP, DBP, DIDP, DNOP e BBP emessi dai giocattoli e **dagli articoli di puericultura** in PVC morbido destinati ad un'utilizzazione orale da parte di bambini di età inferiore ai tre anni



Restrizioni

Raccomandazione 98/485/CE

Quantità massime di ftalati estraibili tollerabili

- DINP : 1.2 mg
- DNOP : 3.0 mg
- DEHP : 0.4 mg
- DIDP : 2.0 mg
- BBP : 6.8 mg
- DBP : 0.8 mg

Le quantità massime tollerabili si riferiscono ad un bambino del peso di 8 kg e ad un campione di 10 cm² estratto per 6 ore



Restrizioni

Decisione 1999/815/CE

Gli Stati membri vietano l'immissione sul mercato di giocattoli ed articoli di puericoltura destinati ad essere introdotti in bocca da bambini di età inferiore ai 3 anni, costituiti in tutto o in parte da PVC morbido contenente più dello 0.1% in peso delle seguenti sostanze:

- DINP, DEHP, DNOP, DIDP, BBP, DBP

La Decisione 1999/815/CE vuole eliminare l'impiego intenzionale degli ftalati quali plastificanti nei prodotti in questione, pur riconoscendo la possibilità che siano presenti come tracce in quantità inferiore allo 0.1% del peso. **Questo valore tiene conto della presenza di impurità non volute pur senza destare preoccupazione per la salute dei bambini**



Tossicologia e Restrizioni

Esposizione $\mu\text{g}/\text{kg p.c.}/\text{giorno}$ (2003)

	Adulti				Bambini (6-12 Mesi)				Bambini (1-6 anni)			
	orale	inalatoria	dermale	totale	orale	inalatoria	dermale	totale	orale	inalatoria	dermale	totale
DEHP	20	0,5	5,8	26,3	274	1,9	9	285	133,4	1,9	15,9	151
DBP	60	0,2	0,03	60,2	208	0,4	-	208	400	0,4	-	400
DINP	5,1	0,01	0,6	5,7	217	0,05	1	218	63,4	0,05	1,6	65,1
DIDP	2,9	0,002	0,6	3,5	210	0,009	1	211	53,4	0,01	1,6	55
BBP	0,97	0,03	0,03	1	4,1	0,12	-	4,2	5,9	0,12	-	6
totale	89	0,75	7,1	96,8	913	2,5	11	927	656	2,5	19,1	678



Tossicologia

	TDI mg/Kg weight/day	NOAEL mg/Kg weight/day		Adulto (70kg)		Bambino (8Kg)	
				TDI	NOAEL	TDI	NOAEL
				mg/day	mg/day	mg/day	mg/day
DEHP	0,05	4,8	Repr. Organs	3,5	336	0,4	38,4
BBP	0,5	20-50	Repr. Organs	35	1400	4	160
DBP	0,01	50	Male Repr.	0,7	1400	0,08	160
DINP	0,15	15	Liver	10,5	1400	1,2	160
		500-600	Repr. Organs		35000		
DIDP	0,15	15	Liver	10,5	35000	1,2	4000
DNOP	N/A	N/A		N/A	N/A	N/A	N/A
DIBP	N/A	N/A		N/A	N/A	N/A	N/A



Restrizioni

Nome della sostanza, del gruppo di sostanze o della miscela	Numero Cas	Tipo di Pericolo	Allegato normativa
Acido 1,2-benzendicarbossilico, dipentilestere, ramificato e lineare [1] ; n-pentil-isopentilftalato [2] ; di-n-pentil ftalato [3] ; diisopentilftalato [4]	84777-06-0[1][2] ; 131-18-0[3] ; 605-50-5[4]	-Tossica per la riproduzione (R) Categoria 1B	-Allegato XVII restriz.30
Benzil-butyl-ftalato BBP ; Benzilbutilftalato (BBP)	85-68-7	-Tossica per la riproduzione (R) Categoria 1B	-Allegato XVII restriz.30 ; -Allegato XVII restriz.51 ; - Allegato XIV autorizzaz 5
Bis(2-etilesil) ftalato; di-(2-etilesil) ftalato; DEHP ; Ftalato di-(2-etilesil) ; DEHP ; Bis(2-etilesil) ftalato;	117-81-7	-Tossica per la riproduzione (R) Categoria 1B	-Allegato XVII restriz.30 ; -Allegato XVII restriz.51 ; - Allegato XIV autorizzaz.4
Diisobutil ftalato	84-69-5	-Tossica per la riproduzione (R) Categoria 1B	-Allegato XVII restriz.30 ; -Allegato XIV autorizzaz 7
Diisodecilftalato (DIDP)	26761-40-0 ; 68515-49-1		-Allegato XVII restriz.52



Restrizioni

Nome della sostanza, del gruppo di sostanze o della miscela	Numero Cas	Tipo di Pericolo	Allegato normativa
Diisononilftalato (DINP)	28553-12-0 ; 68515-48-0		-Allegato XVII restriz.52
Ftalato di bis(2-metossietile)	117-82-8	-Tossica per la riproduzione (R) Categoria 1B	-Allegato XVII restriz.30
Ftalato di dibutile ; Ftalato di dibutile; DBP ; Dibutil Ftalato (DBP) ;	84-74-2	-Tossica per la riproduzione (R) Categoria 1B	-Allegato XVII restriz.51 ; -Allegato XIV autorizzaz 6 ; - Allegato XVII restriz.30
Ftalato di diottile (DNOP)	117-84-0		-Allegato XVII restriz.52
Ftalato di diesile	84-75-3	Tossica per la riproduzione (R) Categoria 1B	Allegato XVII restriz. 30

Allegato XVII restriz.30

Fatte salve le disposizioni di cui alle altre parti del presente allegato, alle voci da 28 a 30 si applicano le norme seguenti.

1. Non sono ammessi l'immissione sul mercato o l'uso:

- come sostanze,
- come componenti di altre sostanze, o
- nelle miscele,

per la vendita al pubblico quando la concentrazione singola nella sostanza o nella miscela è pari o superiore:

- al pertinente limite di concentrazione specifico indicato nell'allegato VI, parte 3, del regolamento (CE) n. 1272/2008, o
- alla pertinente concentrazione specificata nella direttiva 1999/45/CE, qualora nella parte 3 dell'allegato VI del regolamento (CE) n. 1272/2008 non sia indicato nessun limite di concentrazione specifico.



Restrizioni

-Allegato XVII restriz.51

1. Non possono essere utilizzati come sostanze o in miscele in concentrazioni superiori allo **0,1 % in peso del materiale plastificato, nei giocattoli e negli articoli di puericoltura.**
2. I giocattoli e gli articoli di puericoltura contenenti tali ftalati in concentrazione superiore allo 0,1 % in peso del materiale plastificato non possono essere immessi sul mercato.
3. Soppresso
4. Ai fini della presente voce, per *“articoli di puericoltura”* si intende qualsiasi prodotto destinato a conciliare il sonno, il rilassamento, l'igiene, il nutrimento e il succhiare dei bambini

-Allegato XVII restriz.52

1. Non possono essere utilizzati come sostanze o in miscele in concentrazioni superiori allo 0,1 % in peso del materiale plastificato nei giocattoli e **negli articoli di puericoltura che possono essere messi in bocca dai bambini.**
2. I giocattoli e gli articoli di puericoltura contenenti tali ftalati in concentrazione superiore allo 0,1 % in peso del materiale plastificato non possono essere immessi sul mercato.
3. Soppresso
4. Ai fini della presente voce, per *“articoli di puericoltura”* si intende *qualsiasi prodotto destinato a conciliare il sonno, il rilassamento, l’igiene, il nutrimento e il succhiare dei bambini*



CPSIA §108

La politica di CPSC prevede che i test sugli ftalati si limitino alle parti in plastica o ad altre parti dei prodotti che potrebbero plausibilmente contenere ftalati, ovvero componenti plastificati.

Vieta in modo permanente la vendita di qualsiasi "giocattolo o articolo per bambini" contenente più dello 0,1 per cento di:

- (di-(2-etilesil) ftalato (DEHP);
- dibutil-ftalato (DBP); o
- benzil-buttil-ftalato (BBP)).

Vieta, temporaneamente, i "giocattoli che possono essere messi in bocca da un bambino" o gli "articoli per bambini" contenenti più dello 0,1 per cento di:

- di-isononil ftalato (DINP);
- di-isodecil ftalato (DIDP); o
- di-n-ottil ftalato (DnOP)).



Capitolati

CAPITOLATO ESEMPIO N. 1	LIMITE
FTALATI RICHIESTI	
BBP, DEHP, DIBP, DBP	Non uso
Ftalati (DINP, DNOP, DIDP, DMEP, DHxP, nPIP, DIPP, DPP, DIHP, DHNUP)	Somma \leq 1000 mg/Kg

PER GLI FTALATI CHE NON SONO IN ALLEGATO XIV E' RICHIESTO UN LIMITE DI 1000 mg/Kg COME SOMMA E NON COME SINGOLO COMPOSTO
NON SI DISTINGUE TRA ARTICOLO PER BAMBINO E PER ADULTO

CAPITOLATO ESEMPIO N. 2	LIMITE
FTALATI RICHIESTI	
BBP, DEHP, DIBP, DBP, DINP	< 50 mg/Kg
Ftalati (DNOP, DIDP, DIHP, DHNUP, DnPP, DHxP, DnHP)	Somma \leq 1000 mg/Kg

IL DINP è INCLUSO TRA GLI FTALATI VIETATI
PER GLI ALTRI FTALATI E' RICHIESTO UN LIMITE DI 1000 mg/Kg
COME SOMMA E NON COME SINGOLO COMPOSTO
NON SI DISTINGUE TRA ARTICOLO PER BAMBINO E PER ADULTO



Capitolati

CAPITOLATO ESEMPIO N. 3	LIMITE
FTALATI RICHIESTI	
BBP, DEHP, DIBP, DBP, DINP	Vietati ≤ 50 mg/Kg
Ftalati (DIHP, DHNUP, DPP, BMEP, DIDP, DMP, DEP , DnHP, DNOP, DIPP, DnPP, nPIP, DIOP, DNP, DprP, DCHP , DHxP)	Somma ≤ 500 mg/Kg

IL DINP è INCLUSO TRA GLI FTALATI VIETATI

GLI FTALATI EVIDENZIATI IN GIALLO SCRITTI IN ROSSO NON
COMPAGNONO NELLE SOSTANZE CITATE DAL REACH, DALLA
PROPOSITION 65 O DALLA GB CINESE

PER GLI ALTRI FTALATI E' RICHIESTO UN LIMITE DI 500 mg/Kg
COME SOMMA E NON COME SINGOLO COMPOSTO
NON SI DISTINGUE TRA ARTICOLO PER BAMBINO E PER ADULTO



Capitolati

CAPITOLATO ESEMPIO N. 6	LIMITE
FTALATI RICHIESTI	
DEHP, BMEP, DNOP, DIDP, DINP, DnHP, DBP, BBP, DMP, DEP, DprP, DIBP, DCHP, DIOP, DHNUP, DIHP, DnPP, nPIP, DIPP, DPP, DHxP, DNP)	≤ 50 mg/Kg (somma)

LA SOMMA DI 21 FTALATI DEVE ESSERE < = 50 ppm!!!!

**OGNI FTALATO DEVE RAGGIUNGERE LIMITI DI RIVELABILITA'
DI 5 ppm o 1 ppm!!!!**



- Quali polimeri plastici vengono comunemente additivati con plastificanti ?
 - POLIVINIL CLORURO
 - NYLON
 - POLIVINIL ACETATO
 - POLIMERI URETANICI
 - POLIMERI ACRILICI
 - POLIMERI CELLULOSICI



Usi conciari

- L'impiego nell'industria conciaria degli ftalati è dovuto principalmente alla fase di rifinizione.
- In particolare gli ftalati sono stati usati **nella rifinizione a base di nitrocellulosa**, che possiedono elevate proprietà meccaniche ma sono generalmente molto duri, fragili e poco flessibili.
- Gli esteri dell'acido ftalico più utilizzati erano il dibutilftalato, diottilftalato, diisobutilftalato, ed il 2-etilesilftalato che:
 - permettevano il conferimento di buone elasticità anche a basse temperature
 - non influivano negativamente nella resistenza alla luce della nitrocellulosa

L'utilizzo di ftalati permetteva inoltre di evitare fenomeni di essudazione o di migrazione.



Usi conciari

- **Oli sintetici**

denaturazione degli alchilbenzeni sintetici

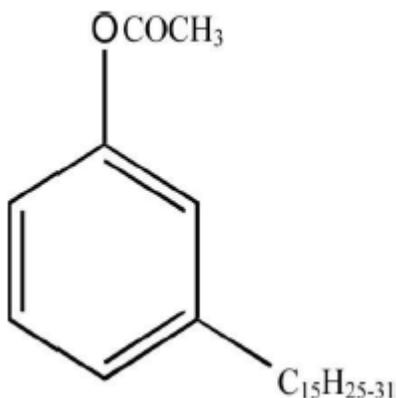
- **Pigmenti**

Macinati e/o bagnati in ftalato per aumentare la compatibilità alle lacche nitro o ai sistemi in solvente

Sostituzione degli Ftalati

La sostituzione degli ftalati, nella formulazione delle nitro, può avvenire attraverso diverse strade:

- **Olii/derivati naturali**
- Alcuni oli vegetali come l'olio di soia epossidato, l'olio di lino epossidato, l'olio di ricino ed il cardanolo, cioè un derivato dell'olio di anacardo distillato sono usati come plastificanti.

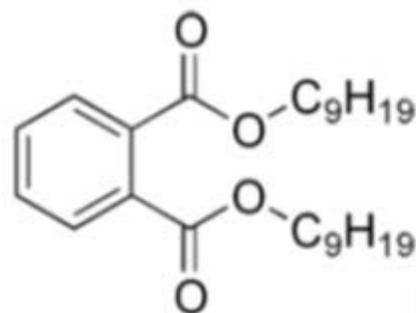
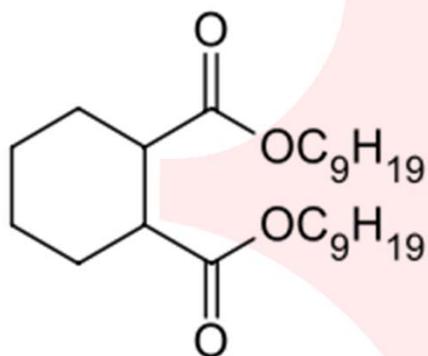


- Ad oggi le sperimentazioni hanno evidenziato un generale peggioramento delle caratteristiche chimico-fisiche.

- **Sostituzione degli Ftalati**

DINCH (diisononilcicloesano-1,2-dicarbossilato)

Strutturalmente è più simile agli ftalati vecchia generazione.



DINP (diisononilftalato)

Registrato nella banca dati ECHA attualmente come NON Pericoloso.
Sperimentazioni evidenziano buona resistenza alla luce e allo strofinio delle rifiniture ottenute utilizzando DINCH



CPSC-CH-C1001-09.3

PROCEDURA PER LA DETERMINAZIONE DEGLI FTALATI

FTALATI CONTENUTI IN GIOCATTOLE E ARTICOLI PER BAMBINO

UNI/TS 11267: 2008

CUOIO- DETERMINAZIONE DEI COMPOSTI ORGANICI SEMIVOLATILI
IN CAMPIONI DI PELLE, REFLUI E RIFIUTI DELL'INDUSTRIA CONCIARIA

UNI EN ISO 14389:2014

TESSILE-DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI FTALATI – METODO
DEL TETRAIDROFURANO

UNI CEN ISO/TS 16181: 2011

CALZATURE-SOSTANZE CRITICHE POTENZIALMENTE PRESENTI NELLE
CALZATURE E NEI COMPONENTI DELLE CALZATURE-
DETERMINAZIONE DI FTALATI NEI MATERIALI PER CALZATURE



Metodi di Prova

CPSC-CH-C1001-09.3

➡ UNI/TS 11267

➡ UNI CEN ISO/TS 16181

Sample Preparation	Extraction Method	Analysis Method
CPSC-CH-C1001-09.3	CPSC-CH-C1001-09.3	CPSC-CH-C1001-09.3
	Health Canada Method C-34 ² (http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/prod-test-essai/method-chem-chim/c-34-eng.php)	
	EN 14372:2004 ³	Health Canada Method C-34
	➡ EPA 3540C, Soxhlet Extraction (http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3540c.pdf)	
	EPA 3541, Automated Soxhlet Extraction (http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3541.pdf)	EN 14372:2004
	➡ EPA 3545A, Pressurized Fluid Extraction (http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3545a.pdf)	
	➡ EPA 3546, Microwave Extraction (http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3546.pdf)	➡ EPA 8270D ⁴ (must be modified appropriately to include DINP and DIDP)
	➡ EPA 3550C, Ultrasonic Extraction (http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3550c.pdf)	California Dept. of Toxic Substances Control Method
	ASTM D 2124-99 (2004) ⁵	
	California Dept. of Toxic Substances Control Method ⁶	



Metodi di Prova

CPSC-CH-C1001-09.3

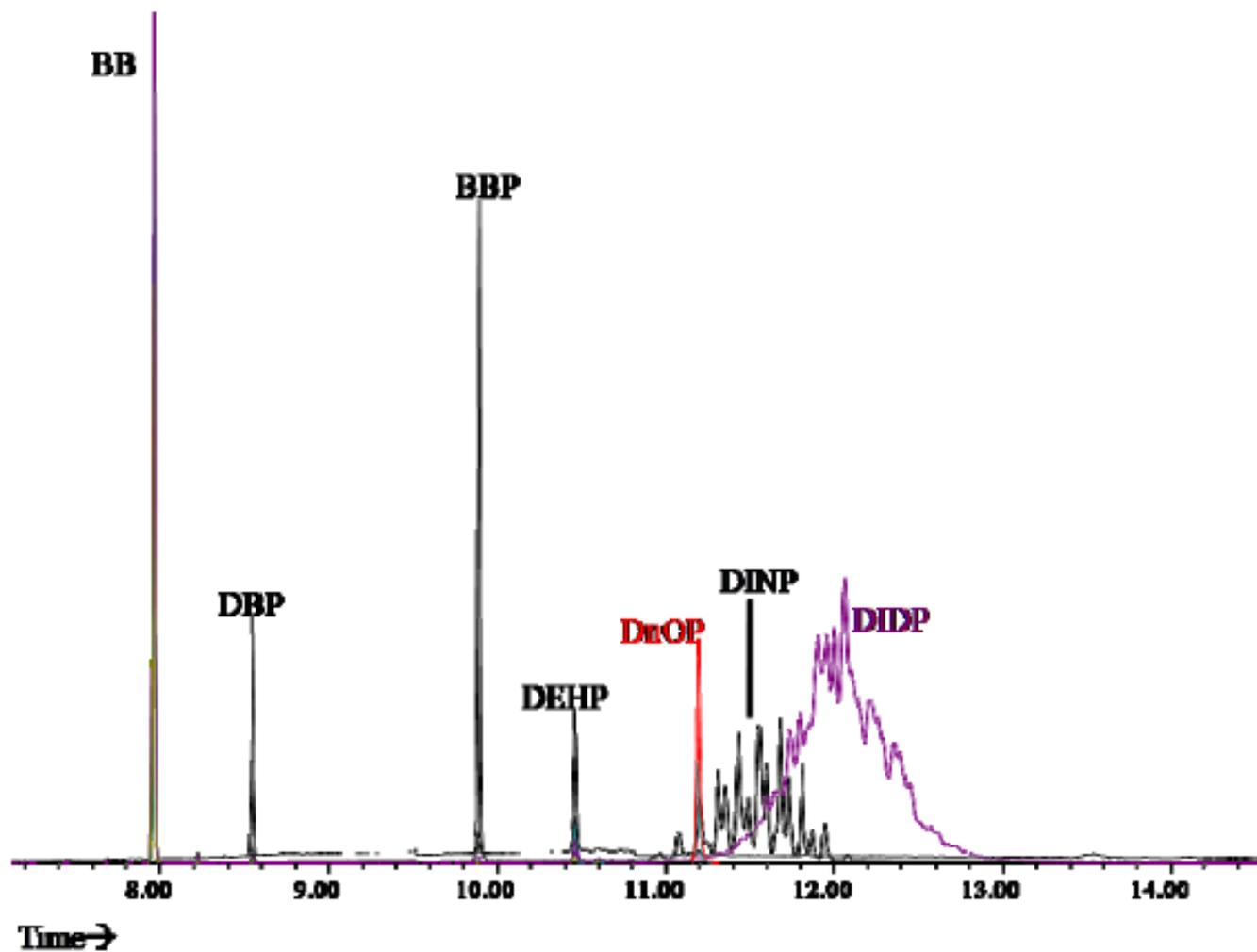
Table 2. SIM Settings

	<i>Estimated Retention Time (min)</i>	<i>Corresponding Ions (m/z)</i>	<i>Published Relative Abundance of ID Ion to 149 m/z⁷</i>
<i>SIM Group 1:</i>	<i>5 - 9.5 Minutes</i>		
BB (Internal Standard)	7.9	91.1, 105, 194, 212	
DBP	8.5	149, 167, 205, 223	223: 4
<i>SIM Group 2:</i>	<i>9.5 - 10.8 Minutes</i>		
BBP	9.8	91.1, 149, 206	206: 27
DEHP	10.4	149, 167, 279	279: 10
<i>SIM Group 3:</i>	<i>10.8 - End</i>		
DnOP	11.2	149, 167, 261, 279	279: 12
DINP	11.6	149, 167, 293	293: 26
DIDP	12.1	149, 167, 307	307: 27



Metodi di Prova

CPSC-CH-C1001-09.3





Metodi di Prova

Problematiche applicative

- I vari metodi sono in realtà molto simili
- Il Metodo CPSC prevede di lavorare con quantità molto basse di campione (50 mg)
- La quantificazione di DINP e DIDP prevede elaborazione del segnale (possibile sovrastima)
- **il limite si applica all'intero cuoio o solo alla rifinitura?**

CPSC-CH-C1001-09.3

Sample Preparation

Prior to analysis, each plasticized component part should be cut into small pieces (no dimension larger than 2 mm), or milled/ground into a representative powder. Each cut/milled plasticized component part will be considered a sample for testing as described below. At minimum, prepare the amount required to constitute a sufficient sample size.



Grazie per l'attenzione

SSIP
Stazione Sperimentale
per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti

Via Nuova Poggioreale, 39
80143 NAPOLI
Tel. 081 5979100
Fax 081 265574

Via S. Tommaso 119
56029 Santa Croce s/Arno (PI)
Tel. 0571 32542
Fax 0571 31785

Dal 15 Settembre
Centro ASI
83029 Solofra (AV)