

6ª CONFERENZA NAZIONALE SULLA CHIMICA SOSTENIBILE

Milano, 31 gennaio 2019
Auditorium Federchimica
Via Giovanni da Procida, 11



FEDERCHIMICA

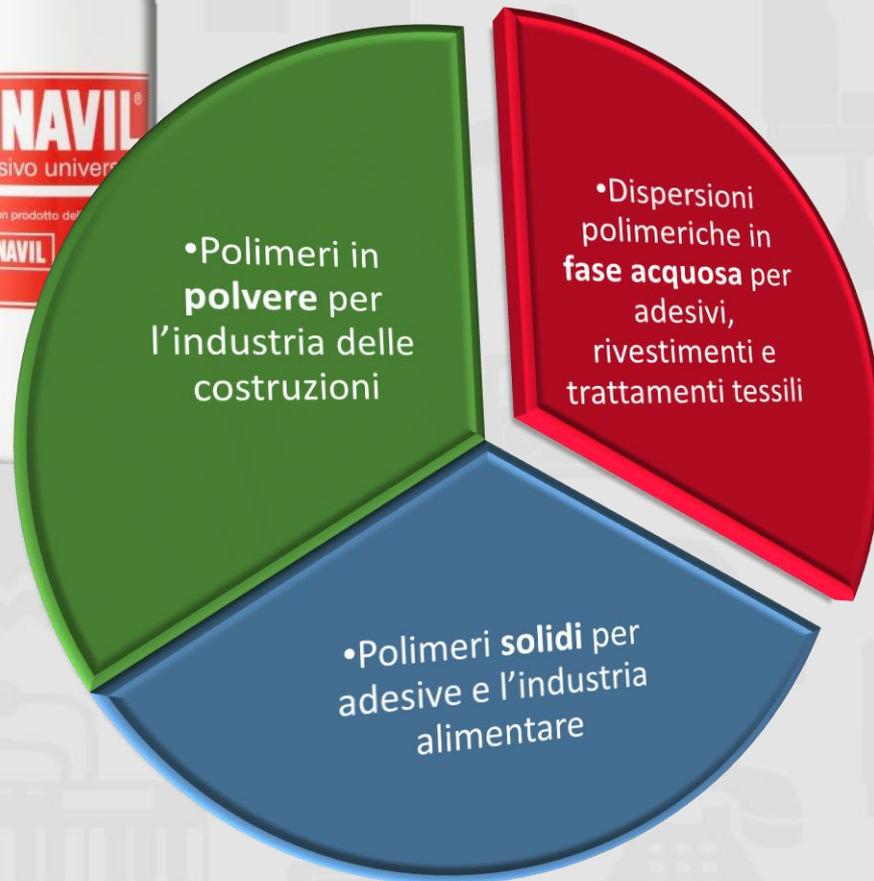
AVISA

Associazione nazionale vernici, inchiostri, sigillanti e adesivi

Un approccio sostenibile alla sostituzione di fonti di formaldeide nei settori adesivi per il legno e leganti per il tessile



About VINA-VIL



Capacità totale: **500000 MT/y**

Dipendenti: **450 worldwide**

Fatturato annuo (2017): **250 milioni €**



Laboratori R&S

- **Villadossola (VB)**
- **Milano (MAPEI)**
- **Laval (Canada)**
- **West Chicago (USA)**



Sostituzione/riduzione di **Substances of Very High Concern (SVHC)**

FORMALDEIDE

Cancerogena (Articolo 57a)

Inserita nel regolamento REACH a partire dal
19/12/2011



Organizzazione Mondiale per la Sanità

1989 - 0,124 mg/m³ (0,1 ppm) per l'aria negli ambienti di vita (Environmental Health Criteria)

1995 - classe 2A, Cancerogeno probabile (Vol.62 dello IARC)

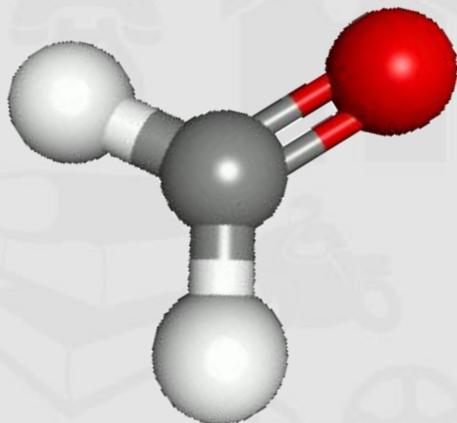
2001 - 0,1 mg/m³ per l'aria negli ambienti di vita (Air Quality Guideline)

2006 - classe 1 Cancerogeno per l'uomo (Monografia IARC vol. 88)

2016 – UE N. 605/2014 Riclassificazione da sospetto a potenziale cancerogeno cat 1B



Formaldeide – Effetti sulla salute dell'uomo



Formaldeide HCHO

Incolore

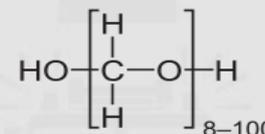
Volatile ($P_{eb} - 19\text{ °C}$)

Elevata infiammabilità a T_{amb}

Odore pungente

Elevata solubilità in acqua (~ 400 g/l)

Polimerizza lentamente a paraformaldeide



H301+H311: Tossico se ingerito o per contatto con la pelle.

H314: Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.

H317: Può provocare una reazione allergica cutanea.

H331: Tossico se inalato.

H341: Sospettato di provocare alterazioni genetiche.

H350: Può provocare il cancro (cat. 1B).

H370: Provoca danni agli organi.

Formaldeide – Dove possiamo trovarla?

Fonte d'emissione	Concentrazione [ppm]
Sangue umano	1-2
Spinaci	5
Coca-Cola	7
Carote	8
Mele	15
Patate, cipolle	20
Pere	50
Frutti di mare	100
Funghi shiitake (secchi)	100-400
Salmone affumicato	1000
5 sigarette* (fumo passivo)	0,23
1 sigaretta	40

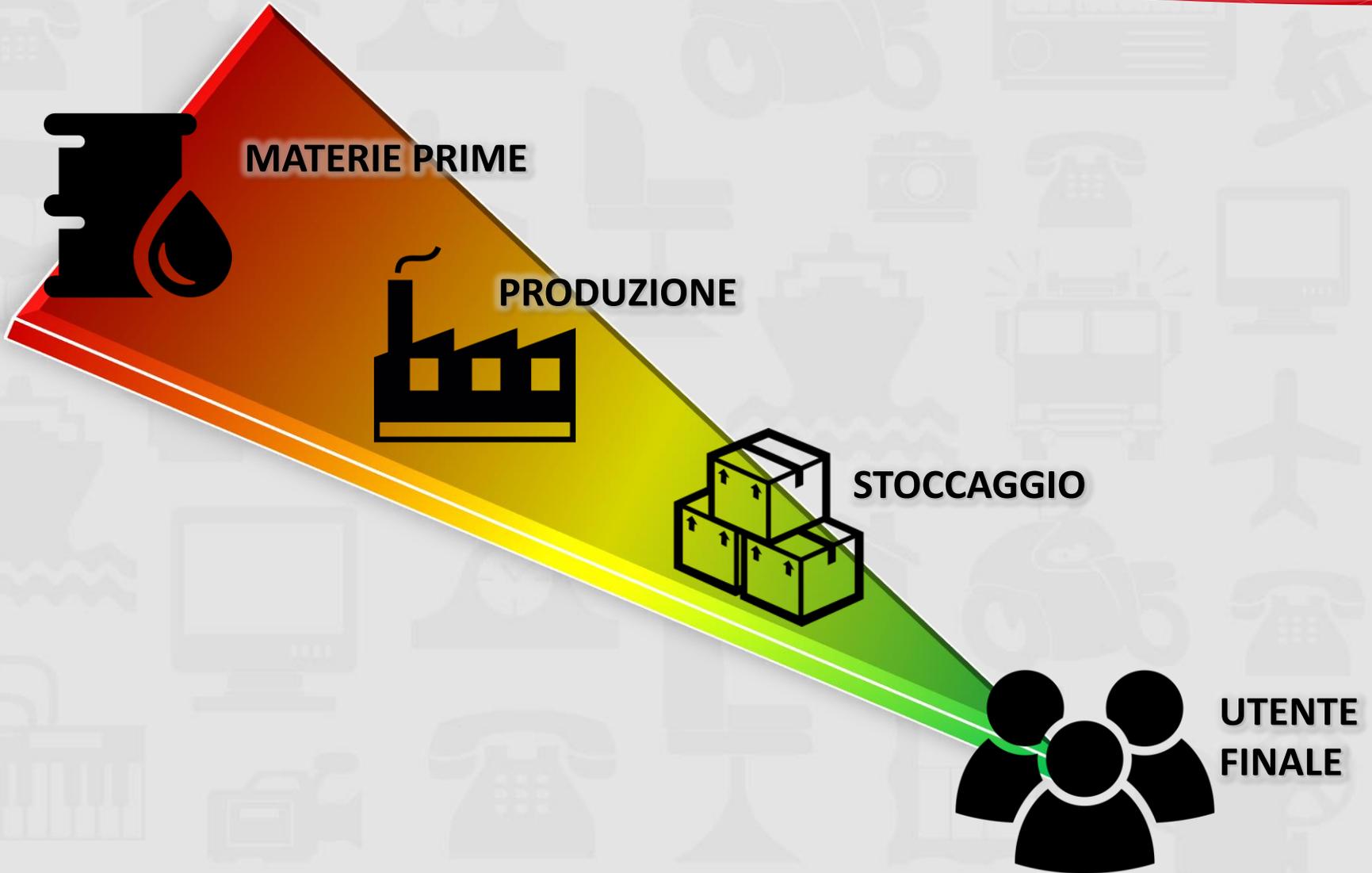
*su un'area di 30 m²



Formaldeide – Dove possiamo trovarla?

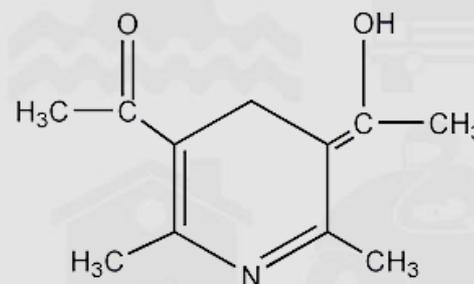
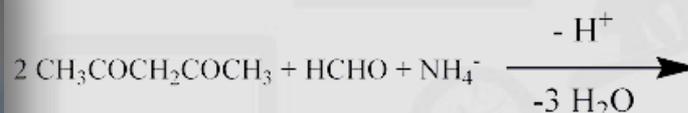


Formaldeide - Monitorare ogni stadio di vita del prodotto



Formaldeide - Emissione da materie prime

- **EN 1243** Adesivi. Determinazione della concentrazione di formaldeide libera in condensati di ammino e ammido-formaldeide
- **EN ISO 11402** Resine fenoliche, amminiche e di condensazione. Determinazione del contenuto di formaldeide libera
- **ASTM D5910** Determination of Free Formaldehyde in Emulsion Polymers by Liquid Chromatography
- **EN ISO 15373 A** Metodo colorimetrico sul siero o utilizzo della reazione con Acetilacetone



Materiale

Limite per etichettatura

Adesivi, Resine, Vernici, ecc.

0,1 %

Formaldeide - Emissione negli ambienti di lavoro

Limiti di esposizione professionale proposti da agenzie internazionali

Ente	Limite di esposizione	NOTA
ACGIH* (1992)	0,37 mg/m³	TLV – Ceiling (effetti irritativi acuti)
ACGIH (2017)	0,12 mg/m³	TLV – TWA
SCOEL** (2015)	0,369 mg/m³	OEL - TWA (8 ore)
SCOEL/SUM/125	0,738 mg/m³	OEL - STEL (15 minuti)
Cancerogeno genotossico con modello dose/soglia		(effetti irritativi e cancerogeni)

* American Conference of governmental industrial hygienist

**comitato scientifico europeo per i limiti di esposizione occupazionali

Il documento SCOEL/REC/125 (2015) indica i limiti di esposizione adottati da singoli stati UE ed extra UE.

Formaldeide – Emissione dai prodotti finite-Legno

LIMITI CLASSIFICAZIONE EUROPEA E1*



Metodo	Pannello				
	Particelle	MDF	Compensati	Listellari, ecc.	Rivestiti
Camera EN 717-1	0,124 mg/m ³	0,124 mg/m ³	0,124 mg/m ³	0,124 mg/m ³	0,124 mg/m ³
Perforatore EN ISO 12460-5 (EN 120)	8 mg/100 g	8 mg/100 g	-	-	-
Gas analisi EN ISO 12460-3 (EN 717-2)	-	-	3,5 mg/m ² · h	3,5 mg/m ² · h	3,5 mg/m ² · h

(*) WHO Environmental Health Criteria, 1989

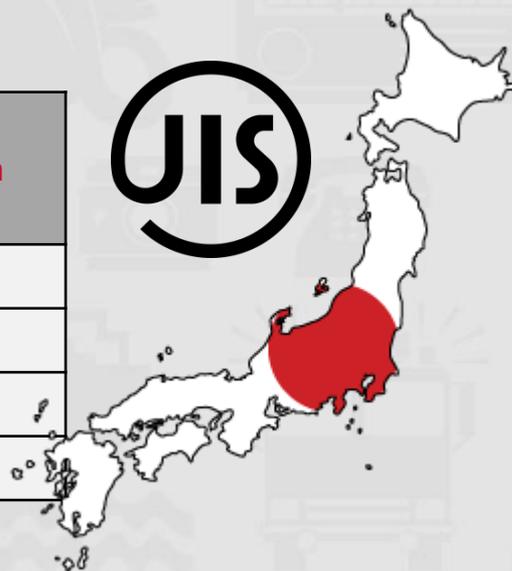
par. 11.2 Recommendations for Preventive Measures, (Indoor 0,124 mg/m³)

Formaldeide – Emissione dai prodotti finiti-legno

GIAPPONE – Japanese Industrial Standard

Building Standard Law Classification

Class	JIS A 1460 Metodo essiccatore (mg/L)	JIS A 1901 Metodo Camera (mg/m ² h)
F****	≤ 0,3	≤ 0,005
F***	0,3 ÷ 0,5	0,005 ÷ 0,020
F**	0,5 ÷ 1,5	0,020 ÷ 0,120
F*	1,5 ÷ 5,0	> 0,120



Determinazione del rilascio di formaldeide

Metodo essiccatore:

JIS A 1460 e EN ISO 12460-4:2016

Formaldeide – Emissione dai prodotti finiti-Legno

STATI UNITI (California) - CARB



Limiti (solo pannelli grezzi)

Particelle	MDF	MDF sottili	Compensati
0,09 ppm	0,11 ppm	0,13 ppm	0,05 ppm



Pannelli NAF (no added formaldehyde)

Formaldeide – Nel settore tessile



3 Livelli

Leggi

Norme

Marchi Volontari o Privati

Europa

- *REGOLAMENTO REACH*

USA:

- *CONSUMER PRODUCT SAFETY IMPROVEMENT ACT*
- *CALIFORNIA PROPOSITION 658*

Japan:

- *ACT ON CONTROL OF HOUSEHOLD PRODUCTS CONTAINING HARMFUL SUBSTANCES*

China:

- *LAW OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA*

Solo una norma prende in esame in modo sistematico sicurezza prodotti tessile



UNI/TR 11359 Safety management of textiles, clothing, footwear, leather and accessories pubblicata nel 2010

Standard numerosissimi che si basano su Restricted Substances Lists RSL.

Ma c'è una grande varietà tra le RLS sia dal punto di vista di sostanze chimiche che requisiti richiesti

Formaldeide – Emissione dai manufatti tessili

MARCHI VOLONTARI

La sensibilità diffusa per questa sostanza ha fatto sì che fosse regolamentata sia in certificazioni volontarie che in capitolati privati.

2014/350/UE- 5 giugno 2014 stabilisce i criteri ecologici per l'assegnazione marchio di qualità ecologica ai prodotti tessili



ii) Residui di formaldeide Applicabilità: tutti i prodotti. Ai capi rifiniti per la facilità di trattamento (cosiddetti anche «antipiega» o «lava-e-indossa») si applicano condizioni specifiche.	I seguenti valori limite sono applicabili alla formaldeide residua proveniente dai trattamenti antipiega:		Verifica: prova di laboratorio sui prodotti finiti rifiniti per la facilità di trattamento. Per tutti gli altri prodotti è richiesta una dichiarazione di non utilizzo. Metodo di prova: EN ISO 14184-1
	— Prodotti per neonati e bambini fino a tre anni	16 ppm	
	— Tutti i prodotti a contatto cutaneo diretto	16 ppm	
	— Capi a contatto cutaneo limitato e tessuti d'interno	75 ppm	

OEKO TEX STANDARD 100 DAL 1992



Classe di prodotto / Product Class	I Bambino / Baby	II a diretto contatto con la pelle / in direct contact with skin	III senza contatto con la pelle / with no direct contact with skin	IV Materiali da decorazione / Decoration material
formaldeide / Formaldehyde [mg/kg]	n.d. ²	75	300	300

n.d. unità d'assorbimento inferiore a 0,05 < 16 mg/kg.

Formaldeide – Emissione dai manufatti tessili

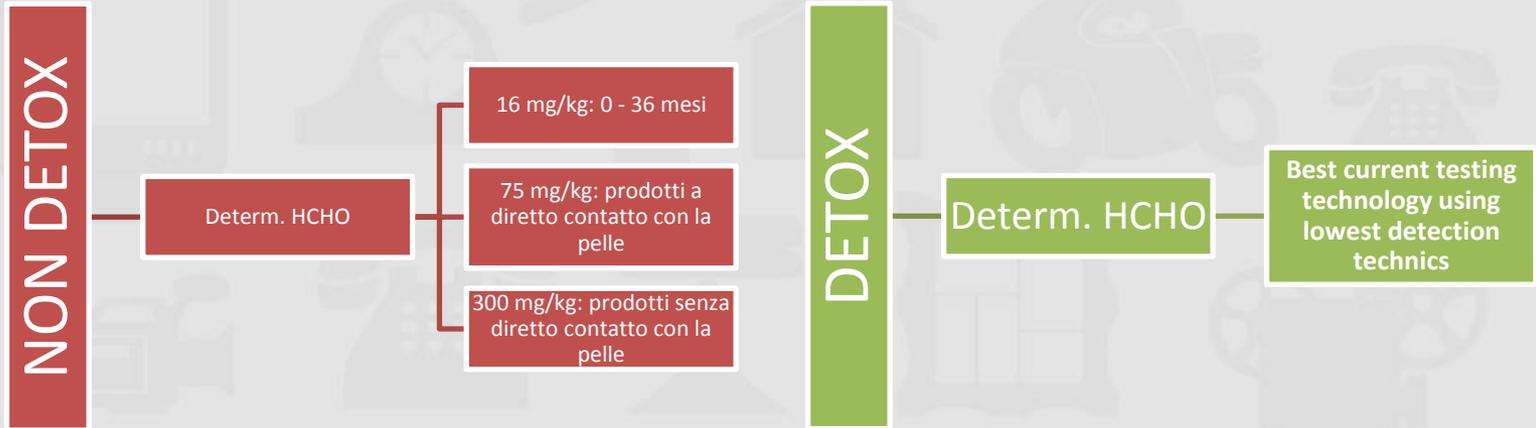
MARCHI VOLONTARI

BLUESIGN – Versione 5.0 del 1 luglio 2015



Aldehydes					
Chemical Substances	CAS Number	Limit Value [mg/kg] Usage range			Recommended Sample Preparation // Test Method
		A	B	C	
Formaldehyde	50-00-0	DL: 15	75	300	Textile: ISO 14184-1 (2011) Leather: ISO 17226-1 (2008) or ISO 17226-2 (2008)
Monitoring					

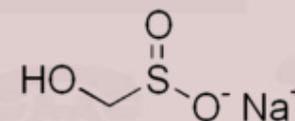
CAPITOLATI PRIVATI



Formaldeide - Eliminazione delle fonti

Iniziatori redox per polimerizzazione radicalica

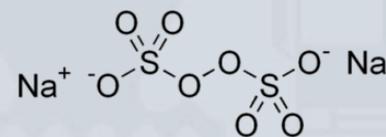
Perossido di idrogeno/Idrossimetansolfinato di sodio



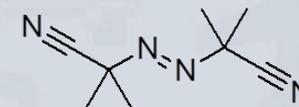
Idrossimetansolfinato di sodio
(Sodium Formaldehyde Sulfoxylate, SFS)

Alternative

- Iniziatori termici (perossidi, azocomposti, ...)

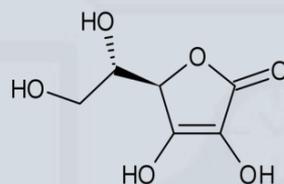


Sodio persolfato



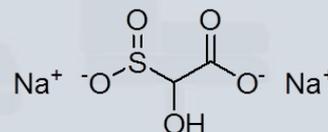
2,2'-Azobis(2-metilpropionitrile) (AIBN)

- Agenti riducenti



Acido ascorbico (Vitamina C)

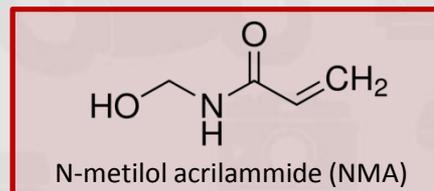
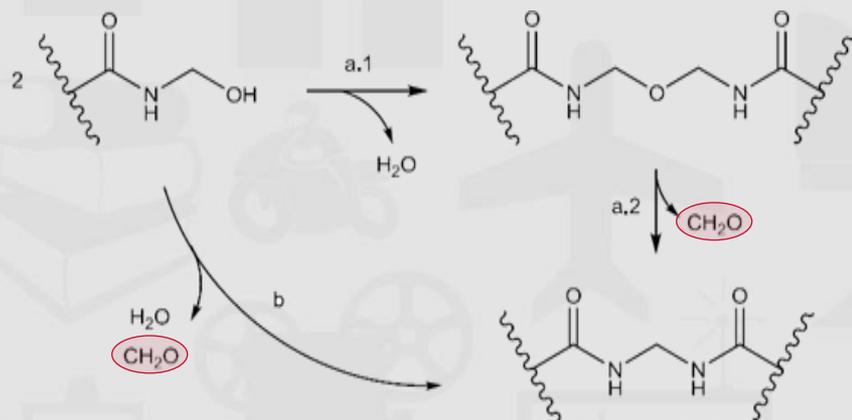
- Agenti riducenti formaldeide-free



Idrossi(solfinato)acetato disodico (Bruggolite®FF6M)

Formaldeide - Eliminazione delle fonti

Monomeri con gruppi funzionali reticolanti



Tessile

Incremento resistenza a lavaggio domestico/secco
Aumento resistenza stampa tessile
Cambio mano del tessuto (soprattutto per TNW)

Adesivi & rivestimenti per il legno

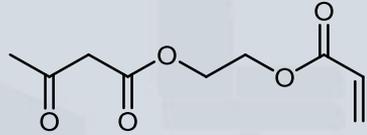
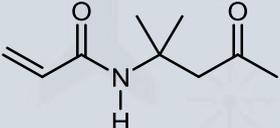
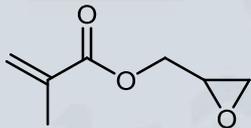
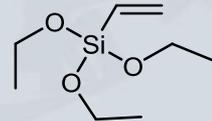
Incremento resistenza all'acqua e umidità
Aumento performance adesive
Maggiore resistenza a stress termici e meccanici

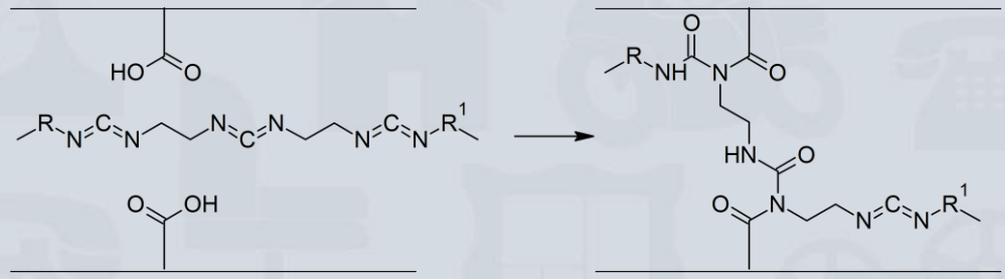


Formaldeide - Eliminazione delle fonti

Monomeri con gruppi funzionali reticolanti

Alternative alla N-Metilol Acrilammide (NMA)

- Acetoacetossi etilacrilato 
 - Diacetone acrilammide 
 - Monomeri con gruppi epossidici 
 - Monomeri con gruppi silossanici 
 - Policarbodiimide + gruppi carbossilici
- $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$
di- o poliammine alifatiche/aromatiche



Utilizzo di *scavengers* per ridurre il contenuto residuo di formaldeide

Caratteristiche che uno scavenger dovrebbe possedere:

- Non deve influire sulle performance del prodotto
- Deve essere stabile ed efficiente, anche in modeste quantità
- Dovrebbe essere disponibile a basso costo
 - **Azocomposti in grado di reagire con la il gruppo aldeidico**
Ammine (primarie e secondarie), idrossilammine, ammidi, carbazidi, amminoacidi (es. cisteina), poliacrilammidi, ...
 - **Agenti riducenti**
Disolfiti, ditioniti, tiosolfati, ...
 - **Formazione del gruppo acetale**
Mono o polisaccaridi, tannini, ...

Emissioni HCHO < 10 ppm



Un esempio di sviluppo per il settore legno formaldeide-free

Un esempio di eliminazione della formaldeide da un adesivo per il settore legno per applicazioni non strutturali di classe D3 è il **Vinavil 2259 L** dispersione polimerica monocomponente di polivinilacetato che soddisfa i requisiti D3 EN 204 e EN 14257.

PRODUZIONE DI PORTE E FINESTRE

- Finger joints
- Laminazione di telai
incollaggio dei giunti
angolari di finestre
- Incollaggio tenone-mortasa

INSTALLAZIONE DI PARQUET E PAVIMENTI LAMINATI

- Maschio - femmina
- Sigillatura dei giunti

FABBRICAZIONE DI PAVIMENTI LAMINATI



Classification of thermoplastic wood adhesives for non-structural applications”.

D3

Applicazioni per interni con esposizioni brevi e frequenti all'acqua corrente o elevata umidità. Per esterni non esposti a intemperie.

7 days in STD condition
4 days in cold water

ADESIVO D3 Monocomponente esente da Formaldeide

Requisiti di Mercato

Test	Method	Value
D3-3	EN 204 / 205	$\geq 2 \text{ N/mm}^2$
HEAT RESISTANCE	EN 14257 (WATT 91)	$\geq 7 \text{ N/mm}^2$
CREEP RESISTANCE	EN 14256	$\geq 21 \text{ days}$



ANALYSIS	UNITS	Conventional D3	Vinavil 2259 L
Solid content (110°C x 15 min.)	%	52 ± 1	50 ± 2
Brookfield viscosity RVT 20 rpm	mPa s	15000 ± 3000	8000 ± 2000
pH	1÷14	3 ± 0,2	5,3 ± 0,2
MFFT	°C	+ 3	+ 3
Creep test - Ref. UNI EN 14256	days	>21	>21
Durability class D3	N / mm ²	3.0	2.5
Heat resistance 80°C UNI EN 14257	N / mm ²	7.8	7.2

Misurazioni Emissioni Formaldeide

METODO DELLA CAMERA EN 717-1



Determinazione dell'emissione
di formaldeide a 28 giorni
Classe E1 < 0,1 ppm (0,124 mg/m³)

Condizioni di Test:

t = 23 °C,
a = 45 %,
q = 1m²h/m³

Preparazione del Campione

- Pannello di Abete/Impiallacciatura con noce (400x50x5 mm)
- Quantità di adesivo 150 g/m²
- Pressione 0.8 N/mm²
- No edges

Risultato < 0.01 ppm

**Pannelli adesivizzati
con Vinavil 2259 L
classificabili
nella classe E1 PLUS**



VINAVIL 2259 L

Soddisfa requisiti D3

Non sono presenti fonti di formaldeide

Pannelli ades. Vinavil 2259 L conformi a

Classe E1

STD IKEA -protocollo IOS-MAT-3

- Definizione di adesivo Formadeldeide free
- EN 717-1 HCHO < 0.015 mg/m³

Definition IOS-MAT-003 Formaldehyde-free materials (and processes)

Formaldehyde-free materials are materials which fulfil all three of the following criteria:

- 1.No formaldehyde had been added in the production of the material.**
- 2.There is no release of formaldehyde from this material (e.g. glue, coating), including the phase of application and curing, or from the final cured material.**
- 3. The formaldehyde level is similar to or lower than that of natural wood.**

Formaldehyde that is used for chemical synthesis and disappears is not considered as “added” as long as it is bonded in the molecules and not part of cross-linking structure.

0.015 mg/m³ by EN 717-1 can be used as a limit for formaldehyde-free materials in the case of verifying test. For glue to be classified as formaldehyde-free, 0.015 mg/m³ is the maximum allowed increase if the glue is tested when it has been applied to a hardboard substrate that was produced using the wet process without addition of resins/glues.

Un esempio di prodotto per il tessile formaldeide-free

Un esempio di eliminazione pressoché totale della formaldeide da un prodotto destinato al settore del tessile è:

CRILAT 1815

Una dispersione polimerica acquosa a base acrilica, autoreticolante a basse temperature, **APEO-free** e **formaldeide-free**.

APPLICAZIONI

- Legante per TNW
- Fissativo per pigmenti nella stampa tessile, anche digitale

PRINCIPALI CARATTERISTICHE

- Mano soffice
- Autoreticolabile anche a T_{amb}
- Elevata resistenza al lavaggio domestico
- Elevata resistenza al lavaggio a secco (solventi clorurati)
- Buona resistenza a stress meccanici
- **Formaldeide-free**
- **APEO-free**



Un esempio di prodotto per il tessile formaldeide-free

Confrontato con i leganti tradizionali, i quali reticolano tipicamente ad elevate temperature (≥ 140 °C), il CRILAT 1815 è in grado di reticolare a temperature più basse, persino a temperatura ambiente. Questo permette di ottenere un elevato risparmio energetico durante le fasi di applicazione industriale.

Sistemi di reticolazione per leganti nel settore tessile



MENO CALORE

BASSE EMISSIONI

**RISPARMIO
ENERGETICO**