

Processo conciario e sostanze chimiche

Problemi e soluzioni dagli anni novanta ad oggi

Il processo conciario



Restrizioni sulle sostanze chimiche-Origini

- Legislazione tedesca LMBGV, 1992
 - Richieste calzaturifici tedeschi
 - Sostanze sottoposte a limitazione. Azocoloranti e PCP
-

Restrizioni sulle sostanze chimiche-Evoluzione

- Regolamento REACh
 - Regolamento 850/2004 e smi (POP)
 - Regolamento 528/2012 e smi
 - Leggi extraeuropee
 - Etichette ecologiche
 - Capitolati clienti
-

Sostanze

- Azocoloranti (ammine aromatiche)
 - CrVI
 - Formaldeide
 - Alchil fenoli etossilati e non
 - SCCPs
 - PFCs
 - Ftalati
 - Solventi alogenati
 - PAH
 - Metalli pesanti
 - Biocidi
 - Composti organostannici
 - Glicoli eteri
 - Clorofenoli
-

Sostanze

	AP / APEO	Azo dyes aromatic amines	Carc. Allerg. Dyes / BI Navy	Chlorophenols	Chlorobenzene / Chlorobluene	Cr VI	Disperse dyes	Flame Retardants	Free formaldehyde	Glycols / Glycolethers	Halogenated solvents	Organotin	PAHs	PFC's	Phthalates	Polymethyldisiloxanes	SCCP / MCCP	VOCS
Aldehydes / aldehydic bond tannins	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	x
Amides / amines	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-
Antisoling	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	x	x	x	-	x
Bases	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Beamhouse auxiliaries	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-
Biocides	x	-	-	x	-	-	-	-	x	x	-	-	-	x	-	-	-	-
Crosslinkers	x	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	x	-	-	x	-	-	x
Defoamers	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-
Fatliquors	x	-	-	-	-	-	-	-	x	x	-	-	-	x	x	x	x	x
Finishing dyes	x	x	x	x	x	x ⁽¹⁾	-	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	x
Finishing Oils and waxes	x	-	-	-	-	-	-	-	x	x	-	-	-	x	x	x	x	x
Finishing polymers and resins	x	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	x	-	x	x	x	-	x
Flame retardants	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	x	x
Inkjet dyes	x	x	x	x	x	x ⁽¹⁾	-	-	x	-	-	-	x ⁽²⁾	x	x	-	-	x
Wet end dyestuffs	x	x	x	x	x ⁽⁶⁾	x ⁽¹⁾	x ⁽⁷⁾	-	x	x ⁽⁸⁾	-	-	x ⁽⁴⁾	-	-	-	-	x ⁽⁸⁾
Wet end polymers	x	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	x	x ⁽⁹⁾	-	-
Wet end resins	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	x ⁽⁴⁾	-	-	-	-	-

	AP / APEO	Azo dyes aromatic amines	Carc. Allerg. Dyes / BI Navy	Chlorophenols	Chlorobenzene / Chlorobluene	Cr VI	Disperse dyes	Flame Retardants	Free formaldehyde	Glycols / Glycolethers	Halogenated solvents	Organotin	PAHs	PFC's	Phthalates	Polymethyldisiloxanes	SCCP / MCCP	VOCS
Inorganic acids	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Inorganic fillers	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Inorganic oxides	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Inorganic pigments (dispersed)	x	-	-	-	-	x ⁽¹⁾	-	-	-	-	-	-	x ⁽²⁾	-	x	-	-	x
Inorganic pigments (powder)	-	-	-	-	-	x ⁽¹⁾	-	-	-	-	-	-	x ⁽²⁾	-	-	-	-	-
Inorganic salts	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metallic inorganic tanning agents	-	-	-	-	-	x ⁽³⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Organic acids (liquid)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-
Organic acids (powder)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Organic pigments (Dispersed)	x	x	-	x	x	x ⁽¹⁾	-	-	x	x	-	-	x ⁽²⁾	-	x	-	-	x
Organic pigments (Powder)	x	x	-	x	x	x ⁽¹⁾	-	-	-	-	-	-	x ⁽²⁾	-	-	-	-	-
Organic salts	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Organometallic syntans	-	-	-	-	-	x ⁽³⁾	-	-	x	-	-	-	x ⁽⁴⁾	-	-	-	-	-
Sequestering agents	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Solvent and thinners	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	x	-	-	-	-	-	-	x
Syntans	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	x ⁽⁴⁾	-	-	-	-	-
Tensides	x	-	-	-	-	-	-	-	-	x	x	-	-	x	-	-	-	x
Touch modifiers	x	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	x	-	x	-	x
Veg tannins	-	-	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	x ⁽⁴⁾	-	-	-	-	-
Waterproofing agents	x	-	-	-	-	x ⁽⁵⁾	-	-	-	x	-	-	-	x	-	x	-	x

- Azocoloranti (ammine aromatiche): possono essere presenti come residui di prodotti intermedi, es 4-cloroanilina, intermedio per la produzione di 4-nitroanilina. Si usano sempre pigmenti benzidinici. Oltre alle 24 ammine MAK II bisogna considerare altre in restrizione, es m, e p- Toluidina
 - CrVI: non è utilizzato direttamente, ma in particolari condizioni chimico-fisiche si può formare
 - Formaldeide: donatori di formaldeide, cioè coloranti e prodotti chimici che rilasciano formaldeide per idrolisi
 - Alchil fenoli etossilati e non: permangono residui in alcuni prodotti provenienti da paesi extraeuropei e nelle pelli semilavorate di alcune provenienze
 - SCCPs: la sostituzione con MCCPs e LCCPs non ne evita la presenza (limite a 0,15%)
 - PFCs: i perfluorurati a catena lunga sono stati sostituiti da quelli a catena corta, tuttavia per le proprietà antimacchia i PFCs sono, al momento, l'unica possibilità. Permangono infatti PFBS (prodotti antimacchia) e 4H-PFOS come inquinante di alcuni prodotti non antimacchia o idrorepellenti. Problemi analitici sia per la determinazione dei PFCs nei prodotti chimici, che dei fluorotelomeri.
 - Clorofenoli: si trovano a livelli elevati in alcuni coloranti come residui di sintesi; si trovano anche mono, di, tri e tetraclorofenoli su diverse famiglie di prodotti
-

Problemi

- Ftalati: comunemente usati come plastificanti nelle lacche possono essere facilmente sostituiti da adipati, carbossilati o butirrati. Sono sempre presenti come denaturanti il alchilati di petrolio
 - Solventi alogenati: ancora presenti in alcuni prodotti chimici e pelli semilavorate. Si adoperano ancora in sgrassaggio in macchine a circuito chiuso.
 - PAH: Si trovano come residui in pigmento «nero di fumo» oltre a residui di naftalene principalmente in coloranti e disperdenti. Ancora usato come preservante nelle pelli esotiche secche.
 - Metalli pesanti: possono essere presenti nei coloranti e nei pigmenti, oltre a Pb, As e Hg in diverse famiglie (negli ultimi anni a livelli contenuti).
 - Biocidi: oltre ai clorofenoli, clorometacresolo, preservanti adottati per prodotti chimici non presenti in PT9
 - Composti organostannici: rari casi di presenza nelle pelli
 - Glicoli eteri: comunemente usati nella rifinizione del cuoio
 - Ftalati: usati nelle lacche e nelle rifinizioni PVC, solo alcuni sono vietati
 - Metilpolisilossani: ancora presenti in diversi prodotti di rifinizione e alcuni ingrassi.
-

Soluzioni alternative

- Azocoloranti (ammine aromatiche): adottare sono coloranti che non producono ammine aromatiche per scissione riduttiva. Rimane il problema dei neri (Nero Acido 210 / 4-cloroanilina // Nero Acido 234 e Nero Diretto 168 4-amino difenile)
 - CrVI: redatte buone prassi di lavorazione condivise, sia da parte di Federchimica che di UNIC, che ne escludono la presenza
 - Formaldeide: in corso di studio un metodo di analisi per controllare la presenza dei donatori di formaldeide, che si forma da questi per idrolisi
 - Alchil fenoli etossilati e non: sostituiti da alcoli lineari etossilati
 - SCCPs: la sostituzione con MCCPs e LCCPs non ne evita la presenza (limite a 0,15%). Tecnicamente sostituiti con solfosuccinati, anche se non raggiungono le performance dei prodotti tradizionali
 - PFCs: al momento non ne esistono per gli articoli antimacchia
-

Soluzioni alternative

- Solventi alogenati: possono essere sostituiti da solventi non alogenati sostituendo le macchine.
 - PAH: ancora presente il naftalene, sostituibile con biocidi autorizzati. Verifica della qualità dei disperdenti naftalenici e dei pigmenti neri.
 - Metalli pesanti: dipende della qualità di alcuni prodotti di origine minerale, e di verificare la provenienza di acido solforico (Pb) e Soda Caustica, Sodio Bicarbonato e Carbonato se provenienti da produzioni a catodo circolante di Hg.
 - Biocidi: utilizzare solo i biocidi permessi (PT09)
 - Composti organostannici: sostituibili con conservanti permessi (PT09)
 - Glicoli eteri: sostituibili con altri prodotti organici
 - Clorofenoli: sostituibili con biocidi permessi. Verifica di residui di intermedi in coloranti
 - Ftalati: possono essere sostituiti da adipati, carbossilati o butirradi. Adottare altri denaturanti per alchilati.
-

Grazie per l'attenzione
