CTS
Centro Tessile Serico

Requisiti e restrizioni - flame retardant

Enrica Baldini –
Centro Tessile Serico

Biella, 12 luglio 2019 - Workshop Life-Flarex

Centro Tessile Serico

CTS
Centro Tessile Serico

Centro Tessile Serico - azienda no-profit che fornisce servizi a supporto delle attività produttive nel settore tessile/abbigliamento quali prove di laboratorio e controllo qualità dei materiali, ricerca e innovazione, assistenza tecnica, formazione e certificazioni

- Presente dal 1983
- Attualmente 24 tecnici qualificati
- Oltre 450 clienti attivi
- Oltre 400 tipologie di prova
- Marchio Seri.co dal 2001
- **Associate Contributor ZDHC** da ottobre 2016
- **ZDHC Accepted Laboratory** (provisional) – analisi dei reflui
- **ZDHC Training Provider**

ZDHC CONTRIBUTOR

ZDHC ACCREDITED TRAINING PROVIDER

ZDHC ACCEPTED LABORATORY (PROVISIONAL)

Tessuti ignifughi - panoramica

CTS
Centro Tessile Serico

1 – Le NORME di prova variano in funzione di:

- paese di destinazione
- mercato di destinazione
- tipo di materiale da testare

2- Le SORGENTI di fiamma e/o calore variano secondo la norma applicata

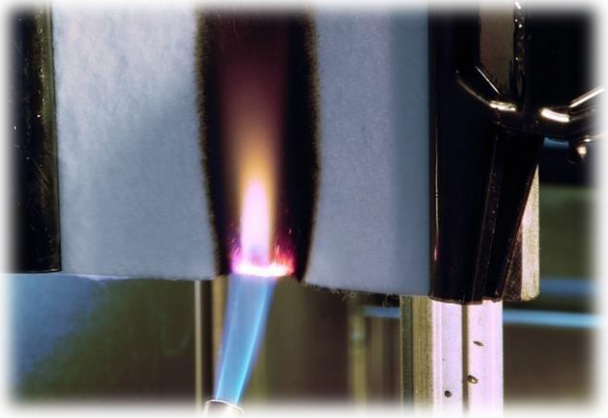
3 – I criteri di OSSERVAZIONE e i requisiti da rispettare variano secondo la norma applicata

Tessuti ignifughi - panoramica

CTS
Centro Tessile Serico

I criteri di osservazione

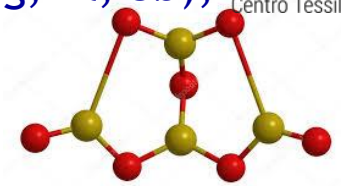
- Tempi di post combustione (s)
- Tempi di post-incandescenza (s)
- Danneggiamento
- Gocciolamento
- Velocità di trasmissione della fiamma
- Trasmissione di calore
- Presenza di fumi



Finissaggi flame retardant

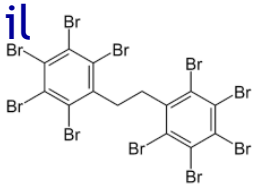
Principali famiglie di prodotti esistenti:

1- **<u>composti inorganici</u>**: principalmente ossidi ed idrossidi (Mg, Al, Sb), composti del boro, fosfati, fillosilicati, fluorozirconato ecc.:



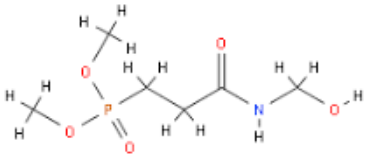
- rilascio acqua
- assorbimento energia termica
- formazione di composti non infiammabili sulla superficie dei materiali (effetto barriera)

2- ***<u>composti organici alogenati</u>*** (cloro e bromo): rilascio controllato di alogeno e rimozione di radicali in fase gassosa che ritarda o impedisce il processo di combustione



3- **<u>composti organofosforici</u>**: in particolare esteri fosforici (PVC), che agiscono in fase gassosa o condensata: rimozione di radicali o interferenza nella pirolisi, riduzione di composti volatili e del calore, a vantaggio della carbonizzazione.

4- **<u>composti contenenti azoto:</u>** spesso in sinergia con altri prodotti- rilascio di gas inerti



REACH : il Regolamento Europeo

CTS
Centro Tessile Serico

1 -Registration- registrazione
2 -Evaluation – valutazione
3 -Autorization – autorizzazione
4 -Chemicals – sostanza chimiche
5 -Restrizioni - ex direttiva 76/769/CEE

I principi:

- creare una mappa delle sostanze chimiche in Europa
- implementare adeguato controllo dei rischi in funzione delle sostanze:
  - conoscenza degli effetti sull'uomo e sull'ambiente
  - conoscenza dei pericoli in relazione alle modalità di impiego (uso identificato e scenario espositivo)
- favorire la sostituzione delle sostanze più pericolose con sostanze e/o tecniche alternative
- armonizzare gli Stati Membri: valutazione del rischio.

REACH : il Regolamento Europeo

CTS
Centro Tessile Serico

Alcune definizioni:

- produttore:

  - ***di** sostanza* :ogni persona fisica o giuridica stabilita nella Comunità che fabbrica una sostanza all'interno della Comunità

  - *di articolo*: ogni persona fisica o giuridica che fabbrica o assembla un articolo all'interno della Comunità

- importatore: ogni persona fisica o giuridica stabilita nella Comunità responsabile dell'importazione.

- utilizzatore a valle: ogni persona fisica o giuridica stabilita nella Comunità diversa dal fabbricante o dall'importatore che utilizza una sostanza, in quanto tale o in quanto componente di un preparato, nell'esercizio delle sue attività industriali o professionali.

  NB: distributori e consumatori non sono considerati utilizzatori a valle

REACH : il Regolamento Europeo

CTS
Centro Tessile Serico

COSA FARE IN AZIENDA

IDENTIFICARE IN MODO CORRETTO IL RUOLO O I RUOLI

1-PRODUTTORE DI SOSTANZE – es: formulatore che crea, per reazione, nuove sostanze durante la formulazione di preparati;

2-IMPORTATORE DI SOSTANZE – es: approvvigionamenti da paesi extra-UE di preparati utilizzati nel ciclo produttivo;

3-UTILIZZATORE A VALLE – es: tutte le aziende che utilizzano nel ciclo produttivo preparati forniti da produttori/importatori con sede nella Comunità (utente finale o utente industriale)

4-PRODUTTORE O IMPORTATORE DI ARTICOLI – es: produzione tessuti, capi confezionati ecc.

REACH : gli articoli

CTS
Centro Tessile Serico

Gli articoli

CONTENENTI SOSTANZE DESTINATE AD ESSERE RILASCIATE IN CONDIZIONI D'USO NORMALI O PREVEDIBILI
(articolo 7 del regolamento)

Obblighi:

REGISTRAZIONE della sostanza all'ECHA se la sostanza è contenuta nell'articolo in quantitativi superiori ad 1 tonn/anno

CONTENENTI SOSTANZE «PERICOLOSE «AI SENSI DELL'ARTICOLO 57 DEL REGOLAMENTO (SVHC)
Substances of Very High Concern

Obblighi:

-**di comunicazione a valle** al fine di assicurare l'uso sicuro dell'articolo, se la loro concentrazione è superiore a 0.1%(p/p) <u>sull'intero articolo</u> (art. 33)

-**di notifica** (art. 7) all'ECHA se:
a- in concentrazione > 0.1 % (p/p)
b- contenuta negli articoli in quantitativi > 1 tonn/anno

REACH : SVHC

CTS
Centro Tessile Serico

Alcune sostanze SVHC ("Candidate list") di interesse tessile -

- 4,4'-diamminodifenilmetano
- 1-metil-2-pirrolidone
- C.I. Blu Basico 26 ed altri coloranti
- Bis (2-etil(esil))ftalato (DEHP), Benzil butil ftalato (BBP), Dibutil ftalato ed molteplici altri ftalati
- Dicromato di potassio
- Idrocarburi policiclici aromatici
- Solventi quali la N,N-dimetilformammide
- Acido perfluoroesansulfonico (PFHxS) e i suoi Sali ecc.

Name	EC Number	CAS Number	Date of inclusion
1,2-benzenedicarboxylic acid, di-C6-10-alkyl esters; 1,2-benzenedicarboxylic acid, mixed decyl and hexyl and octyl diesters with ≥ 0.3% of dihexyl phthalate (EC No. 201-559-5)	271-094-0 272-013-1	68515-51-5 68648-93-1	2015/06/15
5-sec-butyl-2-(2,4-dimethylcyclohex-3-en-1-yl)-5-methyl-1,3-dioxane [1], 5-sec-butyl-2-(4,6-dimethylcyclohex-3-en-1-yl)-5-methyl-1,3-dioxane [2] [covering any of the individual stereoisomers of [1] and [2] or any combination thereof]	-	-	2015/06/15

REACH : SVHC

CTS
Centro Tessile Serico

"Candidate list" : 198 sostanze

alcuni esempi di FR applicabili al settore tessile/abbigliamento

Sostanza	CAS N.	Pericoli	Usi
Bis(pentabromofenil) etere (decabromodifeniletere; DecaBDE)	1163-19-5	PBT; vPvB	Usato come ritardante di fiamma nelle plastiche, nel tessile e negli adesivi. E' utilizzato per apparecchiature elettroniche, nei trasporti, nel settore aeronautico e nel settore delle costruzioni
Triossido di diboro (presenti altri ossidi)	1303-86-2;	Tossico per la riproduzione	Usato in molteplici applicazioni, vetro, fibre di vetro, ceramiche ritardanti di fiamma, catalizzatori, fluidi industriali, equipaggiamento elettrico, adesivi, inchiostri/vernici, detergenti e materiali per la pulizia, reagenti chimici, biocidi ed insetticidi.
Acido borico (presenti anche altri borati)	10043-35-3 e 11113-50-1; 233-139-2 e 234-343-4	Tossico per la riproduzione	Componente di prodotti antifiamma, detergenti, adesivi, giocattoli, fluidi industriali, liquidi per i freni, vetro, ceramica, vernici, disinfettanti, cosmetici, additivi, fertilizzanti, insetticidi ed altro
Tris(2-cloroetil)fosfato (TCEP)	115-96-8 204-118-5	Tossico per la riproduzione	Utilizzato come plastificante e regolatore di viscosità con proprietà di anti-fiamma per resine acriliche, poliuretani, PVC ed altri polimeri. Altri campi di applicazione riguardano adesivi, coating e vernici. I settori industriali più interessati sono quelli dell'arredo, del tessile e dell'edilizia

continua...

REACH : SVHC

«Candidate list" …..continua

Sostanza	CAS N.	Pericoli	Usi
Paraffine clorurate a catena corta (SCCP C10-C13)	85535-84-8	PBT; vPvB	Utilizzato come flame retardant o plastificanti in gomme, materiali plastici, adesivi e coating. Presenti anche negli oli di ingrasso di cuoio e pelle
Esabromociclododecano (HBCCD) - tutti gli isomeri	Vari	PBT	Ritardante di fiamma in prodotti plastici (polistirene) e nei tessili

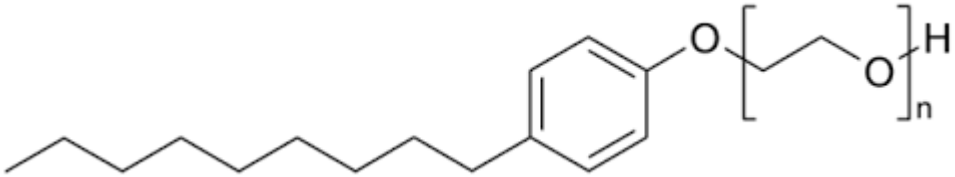
HBCCD e TCEP dal 2015 inseriti in allegato XIV del Reg. REACH

Perché “candidate list”?

Le sostanze identificate come SVHC potrebbero essere incluse nell’Allegato XIV del Regolamento ed essere **soggette ad autorizzazione** o in alcuni casi essere valutate per l’introduzione di **specifiche restrizioni**

Dopo valutazione e consultazione pubblica ECHA propone un elenco definitivo alla Commissione Europea (***Authorisation List***). La Commissione Europea deciderà quali sostanze includere nell’Allegato XIV (attualmente 43 sostanze)

Le sostanze che verranno incluse nell’Allegato XIV non potranno più essere prodotte o importate a partire da una “data limite” stabilita, se non dopo aver ottenuto un’**autorizzazione** per l’uso specifico di interesse; l’autorizzazione è rilasciata se il rischio per la salute umana e per l’ambiente risulta “controllato” o non esistono sostanze o tecnologie alternative (valutazione socio-economica).



CTS
Centro Tessile Serico

Allegato XVII: le restrizioni

Il Regolamento include un sistema di restrizioni nell'uso e nella commercializzazione di sostanze/preparati pericolosi, a prescindere dal limite quantitativo di 1 tonn/anno

Allegato XVII = allegato I della direttiva 76/769/CEE

entra in vigore il 1° giugno 2009

(ammine aromatiche, cadmio, nickel negli accessori,...)

emendato da **regolamento n. 552/2009** e regolamento **n. 276/2010 e successivi (singoli requisiti e gruppi di sostanze)**

- *disciplinano **l'immissione sul mercato** di sostanze e/o preparati e*
- *regolamentano **l'uso** di sostanze e/o preparati e il loro contenuto negli articoli*

REACH : le restrizioni

Le Restrizioni- ultimi aggiornamenti

- **Cromo esavalente:** limite a 3 mg/kg nel cuoio (2015)
- **Nonilfenoli etossilati**: Non possono essere immessi sul mercato dopo il 3 febbraio 2**021** in articoli tessili che possono ragionevolmente essere lavati in acqua nel corso del loro normale ciclo di vita, in concentrazioni pari o superiori allo 0,01 % in peso di tale articolo tessile o di ogni parte dell'articolo tessile
- **PFOA**, suoi sali e sostanze correlate: dal 4 luglio 2020 non deve essere usato per la produzione di o l'immissione sul mercato di un articolo in una concentrazione pari o superiore a 25 ppb del PFOA, compresi i suoi sali, o a 1 000 ppb di una sostanza correlata al PFOA o di una combinazione di sostanze correlate al PFOA
- **Regolamento 1513/2018**: 33 sostanze limitate nei prodotti tessili dal 1 11 2020; tra cui formaldeide, benzeni e tolueni clorurati, idrocarburi policiclici aromatici, chinolina

REACH : le restrizioni

Flame - retardant

- TRIS (tri-(2,3 dibromopropil)-fosfato) CAS N. 126-72-7 – proibizione d'uso
- TEPA (ossido di tris-(aziridinil)-fosfina) CAS N. 545-55-1- proibizione d'uso
- PBB (bifenili polibromurati) CAS N. vari - 59536-65-1 – proibizione d'uso
- Octa BDE (ottabromodifeniletere) CAS N. 32536-52-0 – limite nelle miscele e negli articoli dello 0,1% in peso
- Deca BDE (decabromodifenletere) CAS N. 1163-19-5 - divieto di immissione sul mercato in miscele e in articoli in concentrazione superiore a 0,1% in peso (02 03 2027), con alcune deroghe (aeromobili)

Normative e restrizioni in altri settori:

1- Direttiva 2009/48/CE sui giocattoli – include diversi flame-retardant/plastificanti anche organofosforici clorurati (5 mg/kg- TCEP, TCPP, TDCP)

2-*Direttiva 2002/95/CE – RoSH – limitazioni di alcune sostanze nei materiali elettronici limiti per PBB e PBDE*

EUROPA - Regolamento UE 1021/2019 (PFOS – PBDE - SCCP)- ex Reg. 850/2004

Il Regolamento vieta la produzione, l'immissione in commercio e l'uso delle sostanze elencate in Allegato I, sia allo stato puro che all'interno dei preparati o come componenti di articoli

Tra le sostanze:

PBDE (bifenil eteri polibromurati): ritardanti di fiamma bromurati sono molto tossici e sospetti cancerogeni , stabili e quindi bioaccumulabili.

Tetrabromodifeniletere
Pentabromodifeniletere
Esabromodifeniletere
Eptabromodifeniletere
Decabromodifeniletere

limite ≤ 10 mg/kg (0,001% w/w) in sostanze, preparati, articoli o come parti di articoli, con somma massima (con deroghe) di 500 mg/kg (contaminanti accidentali)

Esabromodifenile CAS N. 36355-01-8
Esabromociclododecano CAS N. vari - limite di 100 mg/kg (contaminante)

EUROPA

Regolamento UE 1021/2019

SCCP: paraffine clorurate a catena corta (C_{10}-C_{13}), usate come *ritardanti di fiamma o oleanti* , sono persistenti, bioaccumulabili, tossiche e cancerogene: ***limite <1% w/w*** in sostanze o preparati; **0,15% negli articoli**

PFOS ($C_8F_{17}SO_3^-$) : perfluoroottansolfonato è un tensioattivo anionico fluorurato. I Sali derivati da questo anione sono impiegati come agenti tensioattivi nell'industria delle vernici, tessile, delle pelli, dei mobili, cosmetica e delle schiume antincendio.
Hanno proprietà **oleo ed idrorepellenti** e per questo sono impiegati nei cicli tessili, della pelle e del legno (elevata efficienza anche dopo numerosi lavaggi).

Limiti PFOS

-in preparati o sostanze ≤ 10 mg/kg (0,001% w/w)

-in articoli ≤ 0,1% w/w nelle parti strutturalmente distinte che contengono PFOS

-in tessili o materiali rivestiti ≤ 1μg/m^2

Sicurezza dei prodotti

CTS
Centro Tessile Serico

NORMATIVA EUROPEA RELATIVA ALLA SICUREZZA GENERALE DEL PRODOTTO

Direttiva 2001/95/CE, che ha sostituito la Direttiva 92/59/CE e che:

- "... É intesa a garantire che i prodotti immessi sul mercato siano sicuri. Per "prodotto" si intende qualsiasi bene destinato ai consumatori o suscettibile, in condizioni ragionevolmente prevedibili, di essere utilizzato dai consumatori, anche se non destinato loro.
- Un prodotto è considerato sicuro, per quanto concerne gli aspetti disciplinati dalla pertinente normativa nazionale, quando, in mancanza di disposizioni comunitarie specifiche che ne disciplinano la sicurezza, è conforme alle normative nazionali specifiche dello Stato membro nel cui territorio è commercializzato …"

Direttiva del Consiglio
85/374/CEE in materia di responsabilità per danno dei prodotti difettosi

REACH : il Regolamento Europeo

CTS
Centro Tessile Serico

GLI UTILIZZATORI A VALLE -(DU - downstream users)
Informazioni nella catena di approvvigionamento (up-down)

- OBBLIGO di effettuare una valutazione della sicurezza chimica relativamente alle sostanze in quanto tali o ai preparati utilizzati nei processi (vd anche articoli che "contengono" un preparato) (art. 31)

Verifica della coerenza delle informazioni rispetto a quanto indicato nelle Schede di Sicurezza ed implementazioni misure di gestione del rischio

- **possono** fornire informazioni utili alla registrazione delle sostanze ai produttori/importatori di sostanze
  - comunicazione con fornitori
  - verifica relativa alle pre-registrazioni

- dopo la registrazione delle sostanze **debbono** verificare se l'uso della sostanza è stato identificato ed è coperto da uno scenario espositivo

REACH : il i controlli- autorità competenti

CTS
Centro Tessile Serico

ECHA
EUROPEAN CHEMICALS AGENCY

MINISTERO DELL'AMBIENTE
E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE

Ministero della Salute

Ministero dello
Sviluppo Economico

CONFERENZA DELLE REGIONI
E DELLE PROVINCE AUTONOME

ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

AGENZIA
DELLE
DOGANE

GUARDIA di FINANZA

Rete di Laboratori
ARPA, ASST (aziende Socio
Sanitarie Territoriali) e ATS
(Agenzia di Tutela della Salute)

Autorità competenti

Piano Nazionale
Attività di Controllo

Comitato Tecnico
Coordinamento REACH

Centro Nazionale delle
Sostanze Chimiche
(CNSC)

Altre legislazioni: USA

Restrizioni previsti da CPSC e da legislazioni dei singoli stati per:

- Composti organoalogenati PBDE, PBB HBCDD, TBB (2-etilesil – tetrabromobenzoato)
- Composti clorurati organofosorici : TRIS , TDCPP (tris-(1,3-dicloro-2-propil)fosfato;TCPP (Tris-2-cloro-1-isopropil fosfato), tetrabromobisfenolo A (TBBPA), TDBPP, TCEP
- Paraffine clorurate (SCCP e MCCP)
- Triossido di antimonio

Su articoli per biancheria, prodotti destinati ai bambini, materassi, mobili imbottiti e tendaggi

Ma anche….
Limiti di 1000 mg/kg in generale per tutti gli FR «halogenated, phosphorus-based, nitrogen-based, nanoscale» su prodotti di arredo – Indiana – House Bill n. 1134 – dal 1 luglio 2019; oppure Alaska AO No. 2019-15- tutti i precedenti limiti e in aggiunta composti dell'antimonio su prodotti per bambini ed arredamento dal 1 gennaio 2020

Grazie per l’attenzione !

Centro Tessile Serico spa
via Castelnuovo 3 - 22100 Como
mailbox@textilecomo.com
www.textilecomo.com
Tel +39 (0)31 3312120
Fax +39 (0)31 3312180