

NRK Masterclass

Deel 2

Screening technieken

28/11/2018

Kris Callaert

Projectmanager kunststofverpakkingen en voedselcontact



NRK Verpakkingen

Migratie test resultaten of screening?

Wat is meest betrouwbaar?

- Elk testresultaat is “staal afhankelijk”
- Good manufacturing practice (GMP)
 - Resultaat van een test heeft geen waarde indien dit niet gemeten is op een “worst case representatief staal”
 - Wat is de statistische waarde van een meetresultaat?

Representatieve stalen

- Worst case formulatie binnen een family approach
- Alternatieve grondstoffen in je formulatie
- Invloed van je proces parameters
- Variaties in je grondstoffen (bv productie locatie, alternatieve grondstoffen, proces, ...)
- ...

Voorbeeld van variatie van BHT in een bedrukte gelamineerde folie

BOPP film

FCM. No.	Ref. No.	CAS No.	Name	SML	QM	Groups	Notes
315	46640	0000128-37-0	2,6-di-tert-butyl-p-cresol	3 mg/kg	N/A	N/A	N/A
	show details						
Substance				Specifications			
Substance with variable concentration				☐ (an * will be placed to identify variations)			
Remark				Concentration: Film 2: Remark: Wcc 80 micron, S/V ratio of 6 and result of 2 mg/kg Migration result: Film 3: Remark: < 1 (tested 10d@60oC)			
Add 'compliant' remark							
Raw material	Max concentration	Max use level	Selected QM	Migration result	#		
Film 1 Remark: N/A	0.03 % Recalculated: 0.03%	N/A	N/A	(unknown)			
Film 2 Remark: Wcc 80 micron, S/V ratio of 6 and result of 2 mg/kg	0.04167 % Recalculated: 0.04167%	N/A	N/A	(unknown)			
Film 3 Remark: < 1 (tested 10d@60oC)	(unknown)	N/A	N/A	1 mg/kg			
CURRENT VALUES	0.04167 %	N/A	N/A	1 mg/kg			

Adhesives

FCM. No.	Ref. No.	CAS No.	Name	SML	QM	Groups	Notes
315 INCLUDED	46640	0000128-37-0	2,6-di-tert-butyl-p-cresol	3 mg/kg	N/A	N/A	N/A
	show details						
Substance			Specifications				
Substance with variable concentration			☒ (an * will be placed to identify variations)				
Remark			AH 1: Remark: AH 1 - C1: Impurity Add 'compliant' remark				
Raw material	Max concentration	Max use level	Selected QM	Migration result	#		
AH 2	Not present on this raw material.						
AH 1 Remark: AH 1 - C1{ Remark: Impurity	(unknown)	N/A	N/A	(unknown)			
CURRENT VALUES	(unknown)	N/A	N/A				

Printing INK

FCM. No.	Ref. No.	CAS No.	Name	SML	QM	Groups	Notes
315	46640	0000128-37-0	2,6-di-tert-butyl-p-cresol	3 mg/kg	N/A	N/A	N/A
INCLUDED	show details						
Substance				Specifications			
Substance with variable concentration				☒ (an * will be placed to identify variations)			
Remark				Ink C			
Add 'compliant' remark							
Raw material	Max concentration	Max use level	Selected QM	Migration result	#		
Ink C Remark: In dry film	0.03 % Recalculated: 0.03%	N/A	N/A	(unknown)			
Ink M Remark: N/A	0.018 % Recalculated: 0.018%	N/A	N/A	(unknown)			
Ink Y	Not present on this raw material.						
CURRENT VALUES	0.03 %	N/A	N/A				

Adhesive components

FCM. No.	Ref. No.	CAS No.	Name	SML	QM	Groups	Notes
315	46640	0000128-37-0	2,6-di-tert-butyl-p-cresol	3 mg/kg	N/A	N/A	N/A
INCLUDED show details							
Substance				Specifications			
Substance with variable concentration Remark AH 1 - C1{ Remark: Impurity Add 'compliant' remark							
Raw material	Dosing level	Max concentration	Max use level	Selected QM	Migration result		
AH 1 - C1 ↗ Remark: Impurity	rm: 70%	(unknown)	N/A	N/A	(unknown)		
AH 1 - C2 ↗	Not present on this raw material.						
EFFECTIVE NEW RESULT		(unknown)	N/A	N/A	mg/kg		
CURRENT VALUES		(unknown)	N/A	N/A			

2.2. Screeningsmethoden

Om via screening na te gaan of een materiaal of voorwerp aan de migratielimieten voldoet, kan een van de volgende methoden worden gebruikt, die stringenter geacht worden dan de in punt 2.1 beschreven controlemethode.

2.2.1. Vervanging van de specifieke migratie door de totale migratie

Voor screening op de specifieke migratie van niet-vluchtige stoffen kan de totale migratie worden bepaald, onder ten minste even stringente testomstandigheden als voor de specifieke migratie gelden.

2.2.2. Restgehalte

Voor screening op de specifieke migratie kan de potentiële migratie worden berekend aan de hand van het restgehalte van de stof in het materiaal of voorwerp, waarbij wordt aangenomen dat deze hoeveelheid volledig migreert.

2.2.3. Migratiemodellen

Voor screening op de specifieke migratie kan de potentiële migratie aan de hand van het restgehalte van de stof in het materiaal of voorwerp worden berekend met erkende diffusiemodellen op basis van wetenschappelijke gegevens, mits die een overschatting van de werkelijke migratie geven.

2.2.4. Vervanging van levensmiddelsimulanten

Voor de screening op de specifieke migratie mogen vervangende levensmiddelsimulanten worden gebruikt, mits op grond van wetenschappelijke gegevens bekend is dat die vervangende levensmiddelsimulanten een hogere waarde voor de migratie opleveren dan de reguliere levensmiddelsimulanten.

Vervanging van de specifieke migratie door de totale migratie

Voorwaarden

- Totale migratie test uitgevoerd onder de condities van specifieke migratie
- Enkel van toepassing voor niet-vluchtige stoffen
 - Vluchtige stoffen (volatiles) Kookpunt < 150°C
 - Half-vluchtige stoffen (semi-volatiles) 150°C < Kookpunt < 300°C
 - Niet vluchtige stoffen (non-volatiles) Kookpunt < 300°C
 - Rekening houdend met S/V ratio (artikel 17)
 - $SM = OM \text{ resultaat} \times S/V \text{ ratio}$
- Rekening houdend met meetonzekerheid
 - Waterige simulanten: 12 mg/kg
 - Vegetable olie: 18 mg/kg

Arrhenius

De Arrhenius converter kan gebruikt worden om te bepalen of de OM test condities overeen komen met de SM test conditions.

(section 2.1.4 of Annex V of Regulation (EU) No 10/2011)

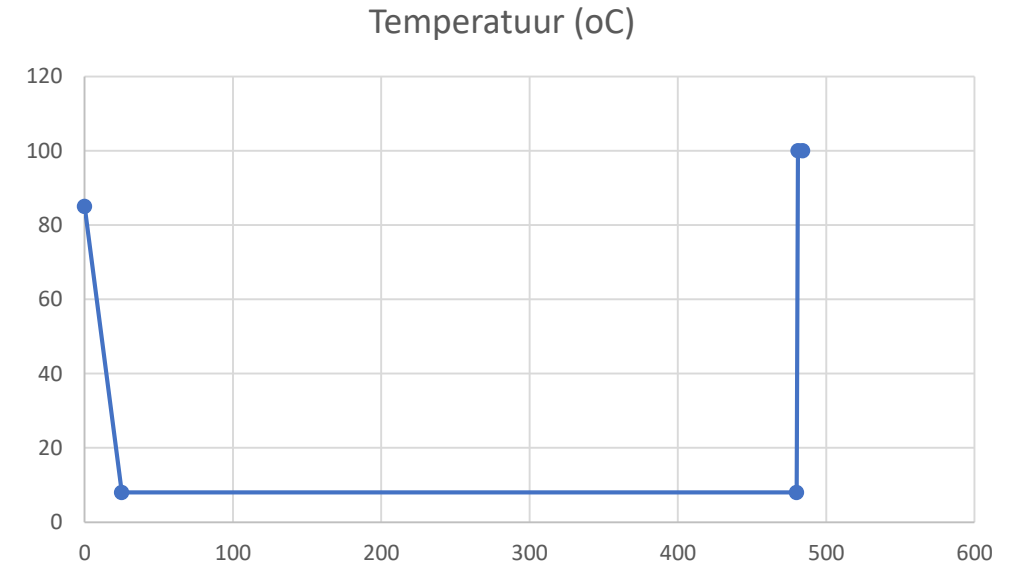
$$t2 = t1 * \text{Exp} ((-Ea/R) * (1/T1-1/T2))$$

- Ea is de activeringsenergie in het ongunstigste geval, 80 kJ/mol,
- R is een factor, namelijk 8,31 J/kelvin/mol,
- $\text{Exp} -9627 * (1/T1-1/T2)$,
- t1 is de contacttijd,
- t2 is de duur van de test,
- T1 is de contacttemperatuur in kelvin. Voor opslag bij kamertemperatuur wordt hiervoor de waarde 298 K (25 °C) genomen. Voor gekoelde en bevroren opslag wordt hiervoor de waarde 278 K (5 °C) genomen.
- T2 is de testtemperatuur in kelvin.

Voorbeeld

Contactcondities

- Hot-fill bij 85°C
- Cool down binnen 25 minuten naar koeltemperatuur van 4-8°C
- Gekoelde opslag: maximaal 20 dagen bij 4-8°C
- Opwarming in magnetron: 4 min bij 100°C.



Contacttijd bij ongunstigst te verwachten gebruik	►M7 Te selecteren duur van de test ◀
$t \leq 5$ min	5 min
$5 \text{ min} < t \leq 0,5$ uur	0,5 uur
$0,5 \text{ uur} < t \leq 1$ uur	1 uur
$1 \text{ uur} < t \leq 2$ uur	2 uur
$2 \text{ uur} < t \leq 6$ uur	6 uur
$6 \text{ uur} < t \leq 24$ uur	24 uur
$\text{één dag} < t \leq \text{drie dagen}$	drie dagen
$\text{drie dagen} < t \leq 30$ dagen	tien dagen
meer dan 30 dagen	zie bijzondere voorwaarden

Ongunstigste te verwachten contacttemperatuur	Te selecteren contacttemperatuur
$T \leq 5$ °C	5 °C
5 °C < $T \leq 20$ °C	20 °C
20 °C < $T \leq 40$ °C	40 °C
40 °C < $T \leq 70$ °C	70 °C
70 °C < $T \leq 100$ °C	100 °C of refluxtemperatuur
100 °C < $T \leq 121$ °C	121 °C (*)
121 °C < $T \leq 130$ °C	130 °C (*)
130 °C < $T \leq 150$ °C	150 °C (*)
150 °C < $T < 175$ °C	175 °C (*)
175 °C < $T \leq 200$ °C	200 °C (*)
$T > 200$ °C	225 °C (*)

Testcondities volgens Arrhenius

Standard 10/2011 test condities		Totale testtijd bij 100°C (Arrhenius)	
Specifieke migratie testcondities			
0.5 h @ 100°C + 10 d @ 20°C + 5 min @ 100°C		30 min 12 min (Arrhenius) 5 min 47 min @ 100°C	
Globale migratie test condities			
10 d @ 40°C			

T1	20 oC	contact temperatuur	293,15	Kelvin
T2	100 oC	test temperatuur	373,15	Kelvin
t1	240 uur	contact tijd		
Ea	80 kJ/mol			
R	8,31 J/Kelvin/mol			
Ea/R	9626,955			
test tijd	$t2 = t1 * \text{Exp}((-Ea/R) * (1/T1 - 1/T2))$			
test tijd	0,210158 uur	12,60949 minutes	0,008757 dagen	

Restgehalte (100% migratie)

1. Restgehalte in het product

- Analytisch bepaald in product
- Opgegeven door leveranciers en berekend op basis van massabalans

$$\%_{(m)} \text{RM1} \times \text{conc 1} + \%_{(m)} \text{RM2} \times \text{conc 2} + \dots + \%_{(m)} \text{RMn} \times \text{conc n} = T_{\text{CONC}} (\%)$$

2. Bepalen van S/V ratio (worst case) – Artikel 17

- Werkelijke S/V ratio
- S/V ratio van 6 dm²/kg food (uitzondering conform artikel 17,2)

3. Bepalen van gewicht aan verpakking in contact met 1 kg voedsel

$$\text{Gewicht}_{(1\text{kg food})} = \text{oppervlak}_{\text{S/V ratio}} \times \text{dikte} \times \text{densiteit} \quad (\text{gram})$$

$$100\% \text{ Migration} = T_{\text{conc}} (\%) \times \text{Gewicht}_{(1\text{kg food})} \times 1000 (\text{mg})$$

100% migration < SML → COMPLIANT

Migration Modelling

- Migratest EXP (Fabes)
- AKTS – SML



JRC TECHNICAL REPORTS

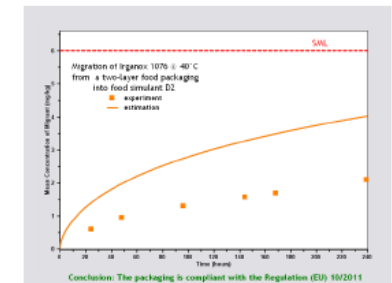
Practical guidelines on the application of migration modelling for the estimation of specific migration

*In support of Regulation (EU)
No 10/2011 on plastic food
contact materials*

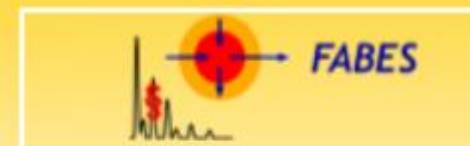
Eddo J. Hoekstra (Ed.), Rainer Brandsch, Claude Dequatre, Peter Mercea, Maria-Rosaria Milana, Angela Störmer, Xenia Trier, Olivier Vitrac, Annette Schäfer and Catherine Simoneau

2015

$$\frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta t} = D \frac{C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n}{h^2}$$



Welcome to:



MIGRATEST[©] EXP

*A software based on advanced numerical algorithms
for the estimation of diffusion within
a multi-layer material
and
migration from it into a contact medium*

Open

New

Munich/Germany - updated March 2016

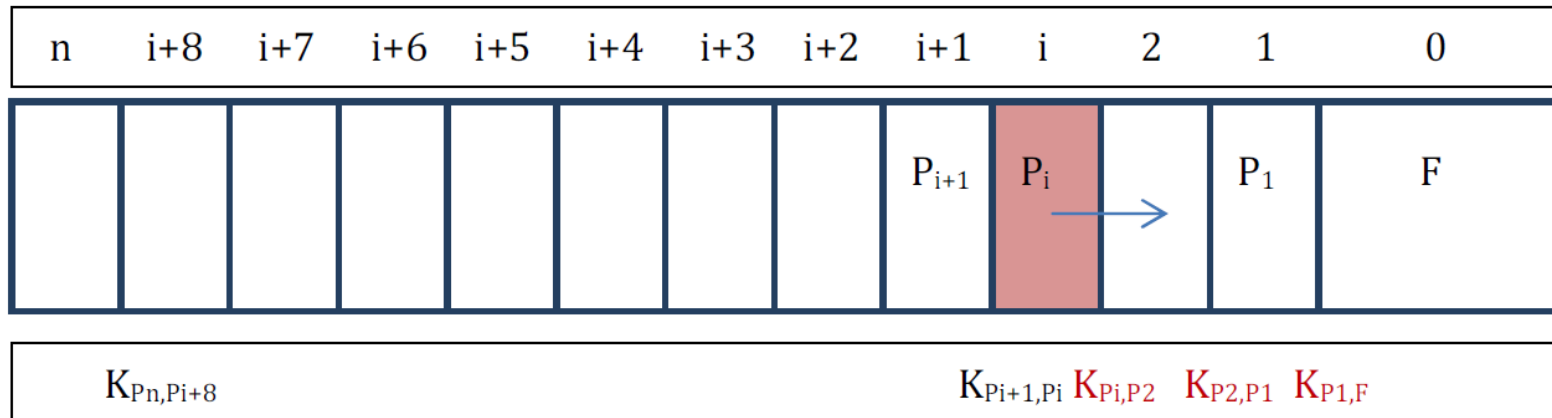
Next

Schatting van de migratie

$$\frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta t} = D \frac{C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n}{h^2}$$

2 key parameters

- Diffusiecoëfficiënt
- Verdelingscoëfficiënt van de migrant tussen het plastic en het voedsel (simulant)



Diffusiecoëfficiënt

$$D_p^* = \exp\left(A_p^* - 0.1351M_r^{2/3} + 0.003M_r - \frac{10454R}{RT} \right) \quad (\text{m}^2/\text{s})$$

$$A_p^* = A_p^* - \frac{\tau}{T}$$

DP*: een polymeer specifieke **bovengrens** diffusiecoëfficiënt van het migrant in de polymeermatrix

Bepaald op basis van:

- Mr: relatieve moleculaire massa van het migrant
- A_p : een temperatuur afhankelijke, polymeer specifieke constante
- A_p' : een temperatuur-onafhankelijke term
- T: de absolute temperatuur
- τ : polymer specifieke activeringstemperatuur
- R: gasconstante

Materiaal specifieke constanten

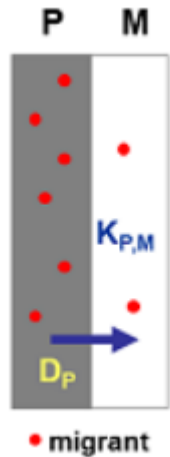
Polymer	T (°C)	M _r (g mol ⁻¹)	A _{P'} *	τ (K)
LDPE	≤ 80	30 - 2000	11.5	0
LLDPE	≤ 100	30 - 2000	11.5	0
HDPE	≤ 90	30 - 2000	14.5	1577
PP (homo + random)	≤ 120	30 - 2000	13.1	1577
PP (blockcopolymer)	≤ 100	30 - 2000	11.5	0

Polymer	T (°C)	M _r (g mol ⁻¹)	A _{P'} *	τ (K)
PS	≤ 70	104 - 647	-1	0
HIPS	≤ 70	104 - 430	1.0	0
SBS	≤ 70	84 - 689	10.5	0
PS/SBS blend [#]	≤ 70	84 - 689	A _{P'} *(blend) = -1 + 0.115·%SBS	0

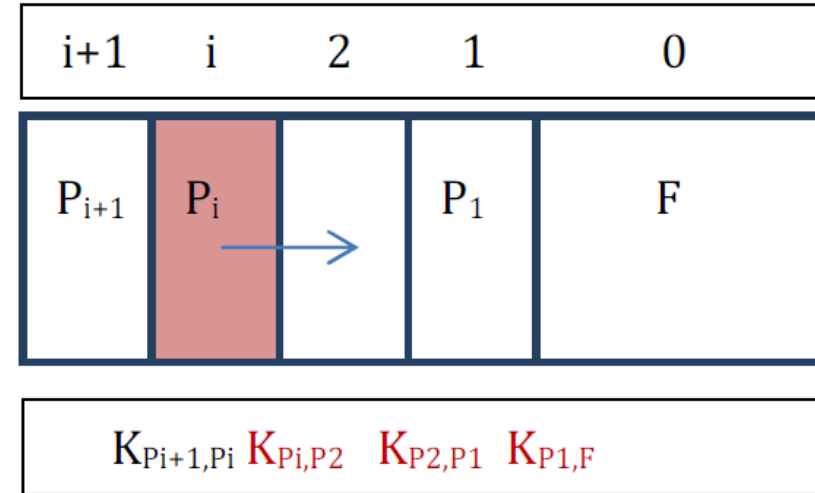
Polymer	T (°C)	M _r (g mol ⁻¹)	A _{P'} *	τ (K)
PET	70 < T ≤ 175	> 32	6.4	1577
PET	≤ 70	< 50	6.4	1577
PET	≤ 70	≥ 50	3.1	1577
PEN	≤ 175	> 32	5.0	1577

Polymer	T (°C)	M _r (g mol ⁻¹)	A _{P'} *	τ (K)
PA6	≤ 100	113 [@]	0	0
PA6,6	≤ 100	32-587	2.0	0
PA12	≤ 100	197 ^{\$}	2.6	0

Verdelingscoëfficiënt



$$K_{P,M} = \frac{c_{P,\infty}}{c_{M,\infty}}$$



Concentratie verschil van stof in medium en plastic bij evenwicht

- Worst case: $K_{P,F}=1$
- $K_{P,F} = 1000$ voor stoffen die weinig oplossen in voedsel

Meerlaagse systemen: K_{P_{i+1},P_i} (verdelingscoëfficiënt tussen polymeerlagen)

$K_{P_{i+1},P_i} = 0,001$ in geval lag P_i een barrièrelaag is

Andere parameters

- Initiële concentratie van de stof per laag
 - Opslag
 - Set-off
- Food en food simulanten
 - Worden niet geselecteerd
 - Standaard dichtheid = 1 g/cm^3 (10/2011) of werkelijke waarde
 - Diffusie coëfficiënt = $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- Contact condities (tijd/temperatuur)
 - Volgens 10/2011 Annex V
- S/V ratio conform 10/2011, artikel 17
- Polymeer
 - Dikte
 - Densiteit

Beperkingen van modelling

- Initiële concentratie < 1%
 - Plastificerend effect van de stof waardoor de Ap-waarden niet correct zijn
- Modelling mag niet gebruikt worden in geval van 'swelling'
- Niet alle gegevens zijn gekend
 - Ap waarden van polymeren
 - Verdelingscoëfficiënten
- Niet voor alle stoffen
 - Annex 10 van guidance document

30	50560	—	di-n-octyltin 1,4-butanediol bis(mercaptoacetate)	yes
31	50800	—	di-n-octyltin dimaleate, esterified	yes
32	50880	—	di-n-octyltin dimaleate, polymers (n = 2-4)	yes
33	51120	—	di-n-octyltin thiobenzoate 2-ethylhexyl mercaptoacetate	yes/pa
34	54270	—	ethylhydroxymethylcellulose	no
35	54280	—	ethylhydroxypropylcellulose	no
36	54450	—	fats and oils, from animal or vegetable food sources	yes
37	54480	—	fats and oils, hydrogenated, from animal or vegetable food sources	yes
38	55520	—	glass fibers	no
39	55600	—	glass microballs	no
40	56360	—	glycerol, esters with acetic acid	yes

Stappen bij modelling

1. Diffusie tijdens productie en opslag (meerlaagse systemen)

Bepaald door:

- Aantal lagen
- Set-off
- Contact conditie bij verwerking en opslag

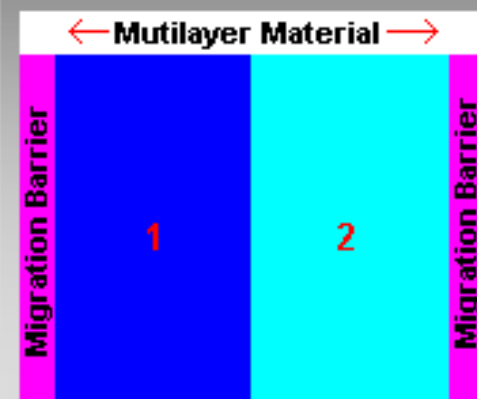
Type and structure of the multi-layer system and diffusion process pattern

1st Step of process – Diffusion within the multi-layer system during manufacturing, storage and/or aging

Number of layers

☐ Consider a "set-off" process during the storage of the manufactured multi-layer

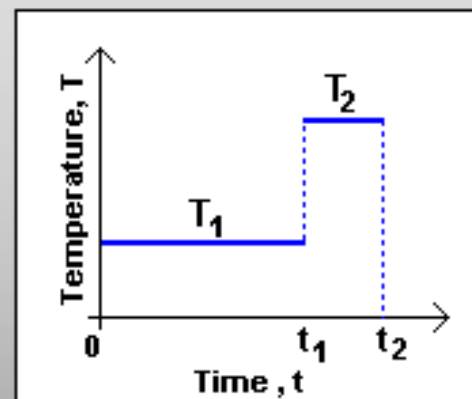
Area of multi-layer cm²



(Diagrams not to scale)

Diffusion process pattern

	Temperature/s	Diffusion duration/s				
	°C	seconds	minutes	hours	days	
☐ Diffusion at 1 constant temperature level	T ₁ 25	0 → t ₁ 0	0	0	10	
☒ Diffusion at 2 constant temperature levels	T ₂ 100	t ₁ → t ₂ 0	0	1	0	
☐ Diffusion at 3 constant temperature levels	T ₃ 25	t ₂ → t ₃ 0	0	0	10	



Back

Next

Stappen bij modelling

1. Diffusie tijdens productie en opslag (meerlaagse systemen)

Bepaald door:

- Aantal lagen
- Set-off
- Contact conditie bij verwerking en opslag

2. Invoer systeempparameters

- Polymeertype
 - Laagdikte
 - Migrant selectie – Moleculaire massa
 - Migrant concentratie
- Berekenen van diffusiecoëfficiënt

Type and composition of multi-layer system and calculation of diffusion coefficients

Type of material	Layer 1	Layer 2					
ID of material	P1	P2					
Density g/cm^3	1	1					
Thickness ☐ cm ☒ μm	100	100					
Migrant & its Partitioning							
Molec. mass	100						
Concentration of migrant mg/kg ☒	1000	0					
mg/dm^2 ☐	1	0					
Calculation of diffusion coefficient/s	D₁ !	D₂ !					
T ₁ 25 °C cm^2/s	1.00 e-10	1.00 e-10					
T ₂ 100 °C cm^2/s	1.00 e-10	1.00 e-10					

Back

Next

Type of Material the Layer is made of...

- ☒ **Pre-defined polymers according to:**
"Applicability of generally recognised diffusion models for the estimation of specific migration in support of
EU Directive 2002/72 and EU Regulation 10 / 2011 "

Abbrev.	Polymer Name	SBS / Plasticiser (%)	Density Range (g/cm ³)	Maximum Test Temp. (°C)	Migrant Mass Range (g/mol)
LDPE	Low Density Polyethylene		0.910 - 0.945	<= 80	>= 30 ÷ <= 2000
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene		0.910 - 0.930	<= 100	>= 30 ÷ <= 2000
HDPE	High Density Polyethylene		0.945 - 0.965	<= 90	>= 30 ÷ <= 2000
PP (homo)	Polypropylene (homo)		0.890 - 0.910	<= 120	>= 30 ÷ <= 2000
PP (random)	Polypropylene (random)		0.890 - 0.915	<= 120	>= 30 ÷ <= 2000
PP (rubber)	Polypropylene (rubber)		0.890 - 0.910	<= 100	>= 30 ÷ <= 2000
PS	Polystyrene		1.050 - 1.125	<= 70	>= 104 ÷ <= 647
HIPS	High Impact Polystyrene		1.100 - 1.150	<= 70	>= 104 ÷ <= 430
SBS	Styrene-Butadiene-Styrene Block-Copolymer		1.010 - 1.040	<= 70	>= 84 ÷ <= 689
PS/SBS	Polystyrene / Styrene-Butadiene-Styrene Blend	50	1.020 - 1.120	<= 70	>= 84 ÷ <= 689
PET (<= 70 °C)	Polyethylene terephthalate		1.350 - 1.410	<= 70	>= 32
PET (> 70 °C)	Polyethylene terephthalate		1.300 - 1.400	>70 ÷ <= 175	>= 32
PEN	Polyethylene naphthalate		1.325 - 1.400	<= 175	>= 32
PA6	Polyamide 6		1.020 - 1.120	<= 100	113
PA6,6	Polyamide 6,6		1.010 - 1.300	<= 100	>= 32 ÷ <= 587
PA12	Polyamide 12		1.050 - 1.400	<= 100	197
PVC (rigid)	Polyvinylchloride (rigid)		1.010 - 1.300	<= 70	>= 225
PVC (plasticised)	Polyvinylchloride (plasticised - max. 30%)	20	1.050 - 1.250	<= 60	>= 225

- ☐ **User defined material**

Name of material

ID of material

Cancel

OK

FCM Substance No	Ref. No	CAS No	Substance Name	Molecular Mass Mr	Use as additive or polymer production aid (yes/no)	Use as monomer or other starting substance or macromolecule obtained from microbial fermentation (yes/no)	FRF applicable (yes/no)	SML [mg/kg]	SML(T) [mg/kg] (Group restriction No)	Restrictions and specification	Notes on Verification of compliance
426	13510 / 13610	0001675-54-3	2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane bis(2,3-epoxypropyl) ether	340.42	no	yes	no			According to Commission Regulation (EC) No 1895/2005 (1)	
427	18896	0001679-51-2	4-(hydroxymethyl)-1-cyclohexene	112.17	no	yes	no	0.05			
428	95200	0001709-70-2	1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene	775.22	yes	no	no				
429	13210	0001761-71-3	bis(4-aminocyclohexyl)methane	210.37	no	yes	no	0.05			
430	95600	0001843-03-4	1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane	544.82	yes	no	yes	5			
431	61600	0001843-05-6	2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophenone	326.44	yes	no	yes		(8)		
432	12280	0002035-75-8	adipic anhydride	128.13	no	yes	no				
433	68320	0002082-79-3	octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate	530.88	yes	no	yes	6			
434	20410	0002082-81-7	methacrylic acid, diester with 1,4-butanediol	226.27	no	yes	no	0.05			
435	14230	0002123-24-2	caprolactam, sodium salt	135.14	no	yes	no		(4)		
436	19480	0002146-71-6	lauric acid, vinyl ester	226.36	no	yes	no				
437	11245	0002156-97-0	acrylic acid, dodecyl ester	240.39	no	yes	no	0.05			(2)
438	38875	0002162-74-5	bis(2,6-diisopropylphenyl) carbodiimide	362.56	no	yes	no	0.05		Expressed as the sum of bis(2,6-diisopropylphenyl) carbodiimide and its hydrolysis product 2,6-diisopropylaniline	
439	21280	0002177-	methacrylic acid, phenyl ester	162.19	no	yes	no		(23)		

Selected migrant

Specify relative molecular mass of migrant , Mr

Search

Chemical name

PM-Ref No

CAS No

Diffusion Coefficients

Constant temperature (°C) T_1 T_2

Estimation of diffusion coefficient
with "*FABES*-Dp Formula" ☐

Relative molecular mass of migrant

Material specific parameter A'_1p A'_2p

Activation energy parameter (τ_1) τ_2

Diffusion coefficient (cm²/s)

Estimation of diffusion coefficient
with "Arrhenius-type" equation ☐

Preexponential factor (cm²/s) D_0^1 D_0^2

Activation energy (KJ/mol) E_0^1 E_0^2

Diffusion coefficient (cm²/s) D_1 D_2

User defined constant ☒

Diffusion coefficient (cm²/s) D_1 e-10 D_2 e-10

Cancel

OK

Type and composition of multi-layer system and calculation of diffusion coefficients

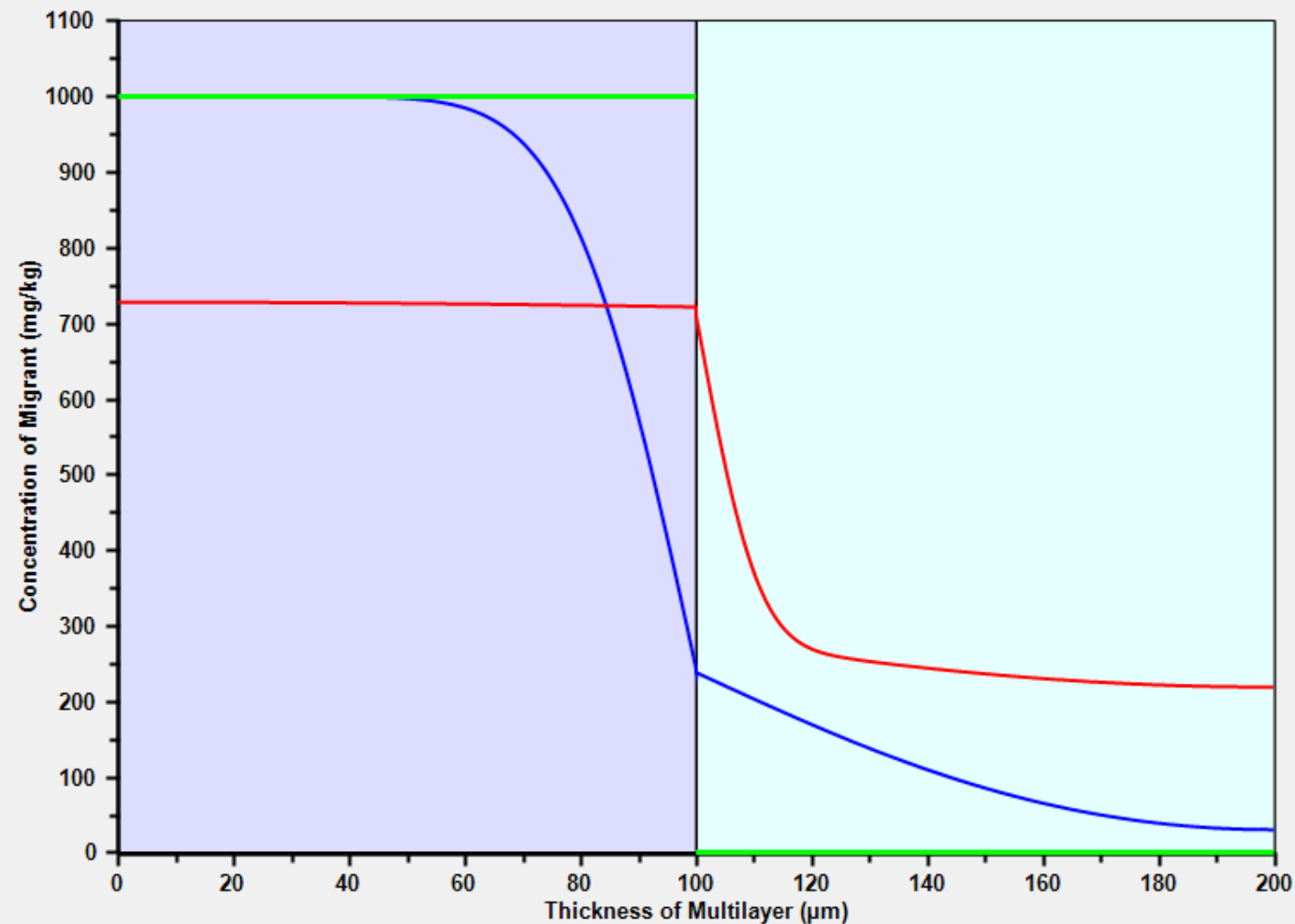
Type of material	Layer 1	Layer 2					
ID of material	PP (rande)	LLDPE					
Density g/cm^3	0.905	0.92					
Thickness ☐ cm ☒ μm	100	100					
Migrant & its Partitioning							
octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyph							
Molec. mass	530.88						
Concentration of migrant mg/kg ☒	1000	0					
mg/dm^2 ☐	0.905	0					
Calculation of diffusion coefficient/s	D_1	D_2					
T_1 25 $^{\circ}\text{C}$ cm^2/s	1.02 e-11	1.00 e-10					
T_2 100 $^{\circ}\text{C}$ cm^2/s	3.40 e-8	1.00 e-10					

Back

Next

Stappen bij modelling

1. Diffusie tijdens productie en opslag (meerlaagse systemen)
Bepaald door:
 - Aantal lagen
 - Set-off
 - Contact conditie bij verwerking en opslag
2. Invoer systeemp parameters
 - Polymeertype
 - Laagdikte
 - Migrant selectie – Moleculaire massa
 - Migrant concentratie→ Berekenen van diffusiecoëfficiënt
3. Berekening van het concentratieprofiel voor migratiebepaling



1st Step of Process

Diffusion within multi-layer during manufacturing, storage and/or aging

Time dependent mean migrant concentration

Migrant concentration profiles

☒ Initial concentration/s in multi-layer
☐ Mean concentration

Profile No ☒ 1 ☐ 2 ☐ 3
☐ 4 ☐ 5 ☐ 6
☐ 7 ☐ 8 ☐ 9
☐ 10 ☐ 11 ☒ 12

Export

Print

☒ Calculated data plotted as Line Graph
☐ Calculated data plotted as Scatter Graph

Graph zoom in

from 0 to 200 μm

Input experimental results

Time ☐ minutes ☐ hours ☒ days 10.04 e-0 ☐ 1 ☐ 2 ☐ 3 ☐ 4 ☐ 5 ☐ 6 ☐ 7 ☐ 8 ☐ 9 ☐ 10 ☐ 11 ☒ 12

Estimation results

	Layer 1	Layer 2	Total
Mean concentration (mg/kg)	725.72 e-0	269.80 e-0	(mg)
Amount (mg)	3.94 e-0	1.49 e-0	5.4300 e-0

Working folder

Save

Back

Stappen bij modelling

1. Diffusie tijdens productie en opslag (meerlaagse systemen)
Bepaald door:
 - Aantal lagen
 - Set-off
 - Contact conditie bij verwerking en opslag
2. Invoer systeempparameters
 - Polymeertype
 - Laagdikte
 - Migrant selectie – Moleculaire massa
 - Migrant concentratie→ Berekenen van diffusiecoëfficiënt
3. Berekening van het concentratie profiel voor migratiebepaling
4. Invoer parameters voor migratie conform 10/2011
 - Contact condities (tijd/temperatuur)
 - Type voedsel

Type and structure of the multi-layer - medium system and migration process pattern

2nd Step of Process –Migration from the multi-layer material
into a contact medium

Number of layers

2

☐ Left SidePosition of medium ☒ Right Side☐ Both Sides

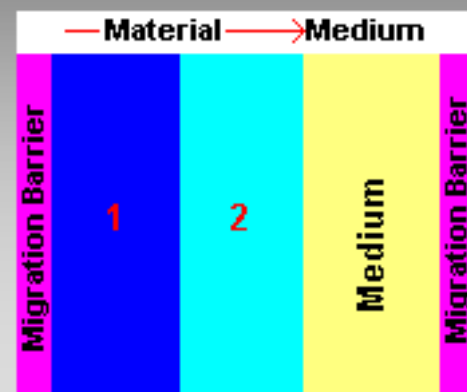
Contact area and volume of medium

600

cm²Left
Right

1000

1000

cm³

(Diagrams not to scale)

Migration process pattern

Temperature/s

Migration duration/s

☐ Migration at 1 constant temperature level T_1

°C

121

 $0 \rightarrow t_1$

seconds

0

minutes

0

hours

0

days

0

☒ Migration at 2 constant temperature levels T_2

60

 $t_1 \rightarrow t_2$

0

0

0

10

☐ Migration at 3 constant temperature levels T_3

25

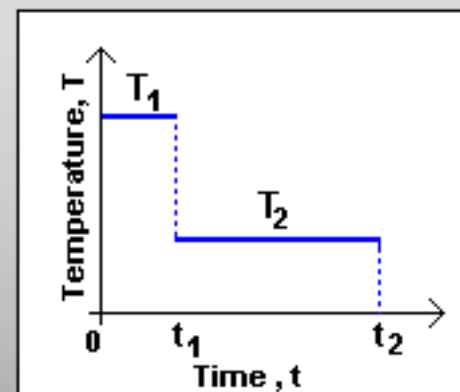
 $t_2 \rightarrow t_3$

0

0

0

10



Back

Next

Type and composition of multi-layer - medium system and calculation of diffusion coefficients

Type of material	Layer 1	Layer 2	Medium
ID of material	PP (rando	LLDPE	M2
Density g/cm^3	0.905	0.92	1
Thickness ☐ cm ☒ μm	100	100	16666.7
Migrant & its Partitioning			
octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyph			DRF ☐ 1
Molec. mass	530.88		FRF ☐ 1
Concentration of migrant mg/kg	725.722	269.798	
mg/dm^2	0.656778	0.248214	
Diffusion coefficients calculated with parameters from Step 1	D_1	D_2 !	D_F !
T_1 121 °C cm^2/s	1.90 e-7	1.00 e-10	1.00 e-10
T_2 60 °C cm^2/s	7.09 e-10	1.00 e-10	1.00 e-10

Back

Next

☒ List of Food Simulants according to:
EU Regulation 10/2011

Food Simulant	Abbreviation
Ethanol 10 % (v/v)	Food simulant A
Acetic acid 3 % (w/v)	Food simulant B
Ethanol 20 % (v/v)	Food simulant C
Ethanol 50 % (v/v)	Food simulant D1
Vegetable oil	Food simulant D2
poly(2,6-diphenyl-p-phenylene oxide), particle size 60-80 mesh, pore size 200 nm	Food simulant E

☐ Food category specific assignment of food simulants
Annex III, Table 2 from EU Regulation 10/2011

Ref. Numb	Description of Food	A	B	C	D1	D2	E
01	Beverages						
01.01	Non-alcoholic beverages or alcoholic beverages of an alcoholic strength lower than or equal to 6 % vol.:						
	A. Clear drinks: Water, ciders, clear fruit or vegetable juices of normal strength or concentrated, fruit nectars, lemonades, syrups, bitters, infusions, coffee, tea, beers, soft drinks, energy drinks and the like, flavoured water, liquid coffee extract		X(*)	X			
	B. Cloudy drinks: Juices and nectars and soft drinks containing fruit pulp, musts containing fruit pulp, liquid chocolate		X(*)		X		
01.02	Alcoholic beverages of			X			

☐ Pre-defined polymers according to:

"Applicability of generally recognised diffusion models for the estimation of specific migration in support of EU Directive 2002/72 and EU regulation 10/2011"

Abbrev.	Polymer Name	SBS / Plasticiser (%)	Density Range (g/cm³)	Maximum Test Temp. (°C)	Migrant Mass Range (g/mol)
LDPE	Low Density Polyethylene		0.910 - 0.945	≤ 80	≥ 30 ÷ ≤ 2000
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene		0.910 - 0.930	≤ 100	≥ 30 ÷ ≤ 2000
HDPE	High Density Polyethylene		0.945 - 0.965	≤ 90	≥ 30 ÷ ≤ 2000
PP (homo)	Polypropylene (homo)		0.890 - 0.910	≤ 120	≥ 30 ÷ ≤ 2000
PP (random)	Polypropylene (random)		0.890 - 0.915	≤ 120	≥ 30 ÷ ≤ 2000
PP (rubber)	Polypropylene (rubber)		0.890 - 0.910	≤ 100	≥ 30 ÷ ≤ 2000
PS	Polystyrene		1.050 - 1.125	≤ 70	≥ 104 ÷ ≤ 647
HIPS	High Impact Polystyrene		1.100 - 1.150	≤ 70	≥ 104 ÷ ≤ 430
SBS	Styrene-Butadiene-Styrene Block-Copolymer		1.010 - 1.040	≤ 70	≥ 84 ÷ ≤ 689
PS/SBS	Polystyrene / Styrene-Butadiene-Styrene Blend	50	1.020 - 1.120	≤ 70	≥ 84 ÷ ≤ 689
PET	Polyethylene terephthalate		1.350 - 1.410	≤ 70	≥ 32
PET	Polyethylene terephthalate		1.300 - 1.400	>70 ÷ ≤ 175	≥ 32
PEN	Polyethylene naphthalate		1.325 - 1.400	≤ 175	≥ 32
PA6	Polyamide 6		1.020 - 1.120	≤ 100	113
PA6,6	Polyamide 6,6		1.010 - 1.300	≤ 100	≥ 32 ÷ ≤ 587
PA12	Polyamide 12		1.050 - 1.400	≤ 100	197
PVC (rigid)	Polyvinylchloride (rigid)		1.010 - 1.300	≤ 70	≥ 225
PVC (plasticised)	Polyvinylchloride (plasticised - max. 30%)	20	1.050 - 1.250	≤ 60	≥ 225

☐ Real food as used for migration estimations in the FACET-Project

Description of real food	Food Id	FACET Food Code	Diffusion Group
Apple Juice	AJ	4	Liquid turbid
Orange Juice	OJ	4	Liquid turbid
Tomato Juice	TJ	4	Liquid turbid
Cola Drinks	CD	2	Liquid clear
Mineral Waters	MWA	2	Liquid clear
Biers	BR	2	Liquid clear
Red Wine	RW	2	Liquid clear
White Wine	WW	2	Liquid clear
Liquors	LQ	2	Liquid clear

☐ Water-Ethanol Mixture, H₂O-EtOH, as used in the FACET-Project to mimic real foods

Ethanol concentration % (v/v)

☐ User defined Medium, Food Simulant or Foodstuff

User defined list of Contact Media, real Foods or Food Simulants

Name of Medium

ID of Medium

Cancel

OK

Type and composition of multi-layer - medium system and calculation of diffusion coefficients

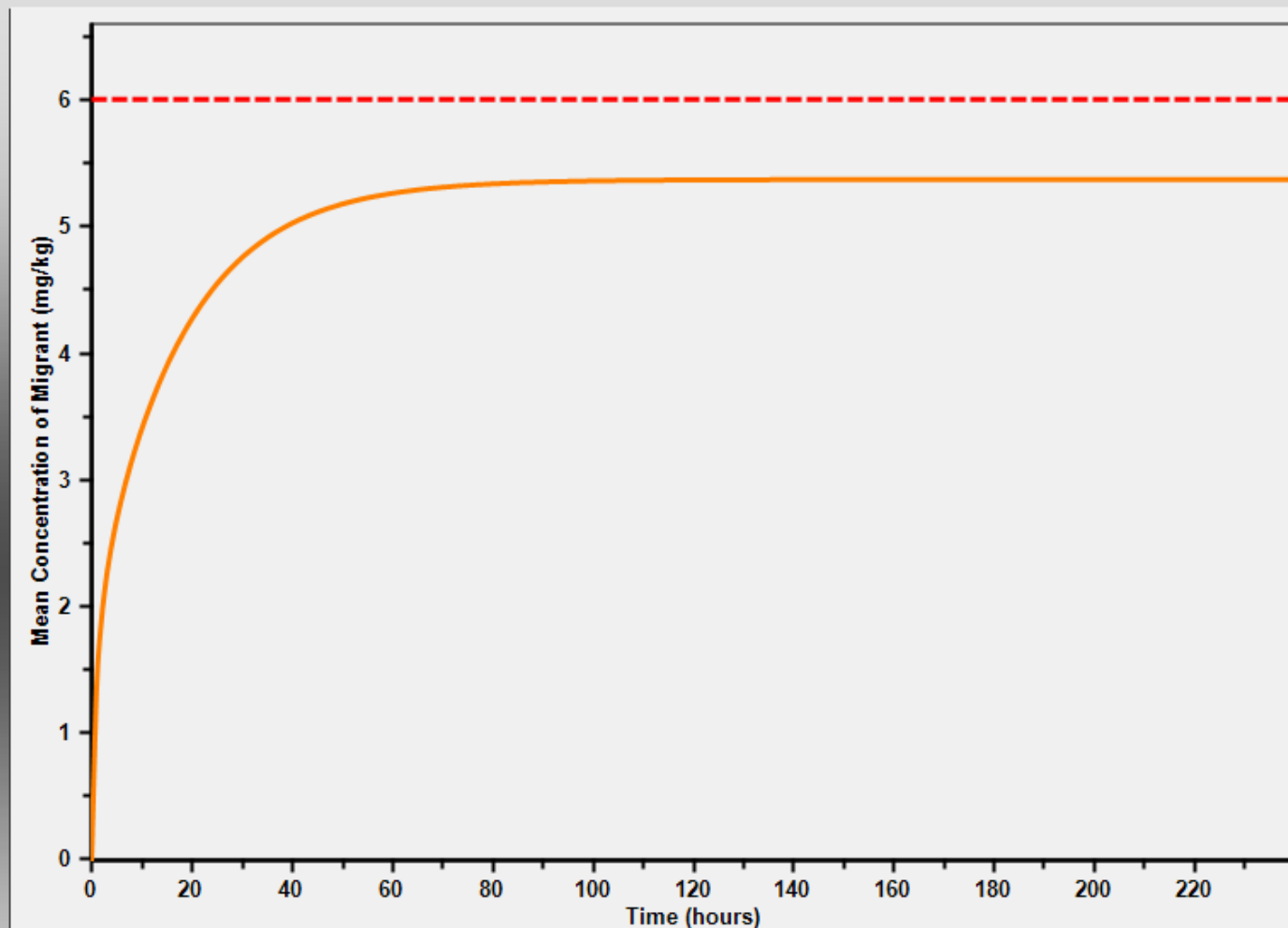
Type of material	Layer 1	Layer 2	Medium				
ID of material	PP (rando	LLDPE	FS-D2				
Density g/cm^3	0.905	0.92	1				
Thickness ☐ cm ☒ μm	100	100	16666.7				
Migrant & its Partitioning			DRF				
octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyph			☐ 1				
Molec. mass	530.88		FRF				
Concentration mg/kg	725.722	269.798	☐ 1				
of migrant mg/dm^2	0.656778	0.248214					
Diffusion coefficients calculated with parameters from Step 1	D_1	D_2					
T_1 121 $^{\circ}\text{C}$ cm^2/s	1.90 e-7	2.09 e-6					
T_2 60 $^{\circ}\text{C}$ cm^2/s	7.09 e-10	1.63 e-8					

Back

Next

Stappen bij modelling

1. Diffusie tijdens productie en opslag (meerlaagse systemen)
Bepaald door:
 - Aantal lagen
 - Set-off
 - Contact conditie bij verwerking en opslag
2. Invoer systeempparameters
 - Polymeertype
 - Laagdikte
 - Migrant selectie – Moleculaire massa
 - Migrant concentratie→ Berekenen van diffusiecoëfficiënt
3. Berekening van het concentratie profiel voor migratiebepaling
4. Invoer parameters migratie conform 10/2011
5. Berekenen van migratie



Time ☐ minutes ☐ hours ☐ days ☐ 1 ☐ 2 ☐ 3 ☐ 4 ☐ 5 ☐ 6 ☐ 7 ☐ 8 ☐ 9 ☐ 10 ☐ 11 ☒ 12

Estimation results

Mean
concentration
(mg/kg)

Layer 1

Layer 2

Medium

Total

5.93

e-0

5.83

e-0

5.37

e-0

(mg)

Amount (mg)

3.22

e-2

3.22

e-2

5.37

e-0

5.4300

e-0

2nd Step of Process

Migration from multi-layer
into the contact medium

Time dependent
mean migrant concentration

Migrant concentration profiles

Migrant concentration profiles
multi-layer & contact medium

☒ plot EU
Migration
Limit

☐ Layer 1 ☐

☐ Layer 2 ☐

☒ Medium ☐

Export

Print

☒ Calculated data plotted as
Line Graph

☐ Calculated data plotted as
Scatter Graph

Graph zoom in

from to hours

Input experimental results

New

Exit MTExp

Working
folder

Save

Back

Vervanging van levensmiddelsimulanten

Voor de screening op de specifieke migratie mogen vervangende levensmiddelsimulanten worden gebruikt, mits op grond van wetenschappelijke gegevens bekend is dat die vervangende levensmiddelsimulanten een hogere waarde voor de migratie opleveren dan de reguliere levensmiddelsimulanten.

Food category	EU 10/2011 (annex III)	More severe simulant	Most severe screening food simulant
hydrophilic and acidic (pH<4.5) food	Simulant B (acetic acid 3%)		
hydrophilic food (pH.4.5) ethanol 20% Ethanol 50%	Simulant A (ethanol 10%)	Simulant C (ethanol 20%)	Simulant D1 (ethanol 50%)
hydrophilic foods containing relevant amounts of organic ingredients	Simulant C (ethanol 20%)	Simulant D1 (ethanol 50%)	Ethanol 95%
hydrophilic and alcohol containing	Simulant C (ethanol 20%)	Simulant D1 (ethanol 50%)	Ethanol 95%, Simulant D2 (Vegetable oil)
lipophilic food with an oil in water emulsion character	Simulant D1 (ethanol 50%)		Simulant D2 (Vegetable oil), Ethanol 95%, Iso-octaan
lipophilic food with free fat at the surface	Simulant D2 (Vegetable oil)		Simulant D2 (Vegetable oil), Ethanol 95%, Iso-octaan
dry food food simulant E	Simulant E		Simulant D2 (Vegetable oil), Ethanol 95%, Iso-octaan

Screening voor Totale Migratie

- Zwaardere testcondities (Arrhenius)
- Vervanging van levensmiddelsimulanten
- Restgehalte
 - Volledige extractie



NRK Verpakkingen

Kris Callaert

NRK Projectmanager kunststofverpakkingen en voedselcontact

T: 0032 475 70 32 36

E: callaert@nrk.nl

Bereikbaar via [Viaware](#): 0031 (0)74 76 00 420

