



FEDERCHIMICA
CONFINDUSTRIA

DIISOCIANATI : un tema importante

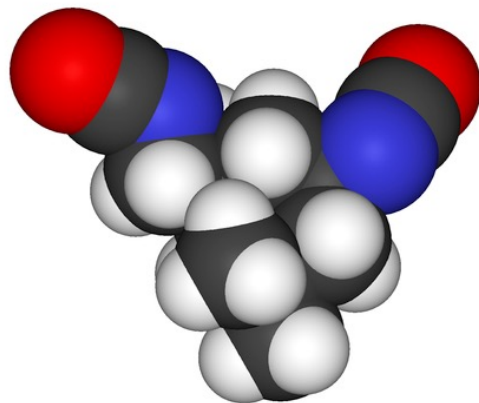
L'esperienza operativa delle imprese

Maurizio Colombo, presidente Comitato Sicurezza Prodotti di Federchimica

20 marzo 2024 - FAST Sala Morandi

REGOLAMENTO (UE) 2020/1149 DELLA COMMISSIONE del 3 agosto 2020

recante modifica dell'allegato XVII del regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH) per quanto riguarda i diisocianati



74. Diisocianati, $O = C=N-R- N = C=O$, in cui R è un'unità di idrocarburi alifatici o aromatici di lunghezza non specificata

Il Regolamento 2020/1149

La motivazione

Visto la pericolosità dei DIISOCIANATI, legata a effetti di sensibilizzazione cutanea e respiratoria, e a effetti cronici, a livello Europeo è stata ravvisata la necessità di garantire diverse misure tra cui una corretta formazione

E' un azione complessiva che parte con il divieto di vendita al pubblico (bombolette fai-da-te) e arriva fino alla definizione di un nuovo limite europeo



La restrizione è in ambito REACH (DG ENVI) che sempre più si occupa di questioni OSH che in ambito nazionale devono rientrare nel decreto 81/2008

Il Regolamento 2020/1149

Gli obblighi

1. Da non utilizzare in quanto tali, come costituenti di altre sostanze o in miscele per usi industriali e professionali dopo il 24 agosto 2023, a meno che: a) la concentrazione di diisocianati, considerati singolarmente e in combinazione, sia inferiore allo 0,1 % in peso, o b) il datore di lavoro o il lavoratore autonomo garantisca che gli utilizzatori industriali o professionali abbiano completato con esito positivo **una formazione sull'uso sicuro dei diisocianati** prima di utilizzare le sostanze o le miscele.

2. Da non immettere sul mercato in quanto tali, come costituenti di altre sostanze o in miscele per usi industriali e professionali dopo il 24 febbraio 2022, a meno che: a) la concentrazione di diisocianati, considerati singolarmente e in una combinazione, sia inferiore allo 0,1 % in peso, o b) il fornitore garantisca che il destinatario delle sostanze o delle miscele disponga di informazioni sui requisiti di cui al paragrafo 1, lettera b), e che sull'imballaggio figuri la seguente dicitura, visibilmente separata dalle altre informazioni riportate sull'etichetta: «**A partire dal 24 agosto 2023** l'uso industriale o professionale è consentito solo dopo aver ricevuto una formazione adeguata».

3. Ai fini della presente voce, per «utilizzatori industriali e professionali» si intendono **i lavoratori e i lavoratori autonomi che manipolano diisocianati in quanto tali, come costituenti di altre sostanze o in miscele per usi industriali e professionali o sono incaricati della supervisione di tali compiti.**

Il Regolamento 2020/1149

La formazione

- a) gli elementi di formazione di cui al paragrafo 5, lettera a), per tutti gli usi industriali e professionali;
- b) gli elementi di formazione di cui al paragrafo 5, lettere a) e b), per i seguenti usi: — **pulitura e rifiuti**; — qualsiasi altro uso con un'esposizione simile per via cutanea e/o per inalazione;
- c)

5. Elementi di formazione:

- a) formazione generale, anche on line, riguardante: — chimica dei diisocianati; — pericoli di tossicità (compresa tossicità acuta); — esposizione ai diisocianati; — valori limite di esposizione professionale; — modalità di sviluppo della sensibilizzazione; — odore come segnale di pericolo; — importanza della volatilità per il rischio; — viscosità, temperatura e peso molecolare dei diisocianati; — igiene personale; — attrezzature di protezione individuale necessarie, comprese le istruzioni pratiche per il loro uso corretto e le loro limitazioni; — rischio di esposizione per contatto cutaneo e per inalazione; — rischio connesso al processo di applicazione utilizzato; — sistema di protezione della pelle e delle vie respiratorie; — ventilazione; — pulizia, fuoriuscite, manutenzione; — smaltimento di imballaggi vuoti; — protezione degli astanti; — individuazione delle fasi critiche di manipolazione; — sistemi di codici nazionali specifici (se pertinente); — sicurezza basata sui comportamenti (*behaviour-based*); — certificazione o prova documentale del completamento della formazione con esito positivo;
- b) formazione di livello intermedio, anche on line, riguardante: — ulteriori aspetti basati sui comportamenti (*behaviour-based*); — manutenzione; — gestione dei cambiamenti; — valutazione delle istruzioni di sicurezza esistenti; — rischio connesso al processo di applicazione utilizzato; — certificazione o prova documentale del completamento della formazione con esito positivo;
- c).....

Il Regolamento 2020/1149

Siamo partiti da lontano....

Isopa EUROPEAN ISOCYANATE & POLYOL
PRODUCERS ASSOCIATION

ALIPA

Introduction

Welcome to the ISOPA/ALIPA guide to the REACH processes
applying to diisocyanates!

Le prime attività partono già dal 2014 quando si profila la richiesta tedesca su una formazione obbligatoria .
Le associazioni si muovono per creare delle piattaforme formative che possano essere utilizzate da produttori e utilizzatori

Il Regolamento 2020/1149

... comunicando internamente ed esternamente

Dear Customer,

considering the recent public consultation launched by ECHA on the restrictions about the use of diisocyanates (e.g. MDI - Methylene diphenyl diisocyanate, TDI - Toluene diisocyanate, Hexamethylene diisocyanate – HDI - methylene dicyclohexyl diisocyanate – HMDI, Isophorone diisocyanate - IPDI) we wish inform you about our position and actions

In the framework of the REACH activities, BAuA, the German REACH Competent Authority (CA), took a particular interest in the respiratory sensitizing properties of diisocyanates at the workplace (if not handled properly). In order to clarify the situation and identify the best policy tool, German authorities decided to conduct a Risk Management Option Analysis (RMOA). The exercise was completed in August 2014 and Germany recommended a more original restriction route, by proposing mandatory training that would ensure safety in the workplace for workers handling diisocyanates.

Restrictions would therefore target products containing more than 0.1% by wt monomeric

Il Regolamento 2020/1149

Più recentemente...

Si è organizzata l'attività per rispettare i termini della formazione interna:

- I siti industriali sono stati contattati per verificare l'impiego diretto o indiretto di DII, e le tipologie chimiche di interesse:
- Si sono rivalutate le posizioni lavorative in funzione delle attività e delle relative esposizioni, definendo i lavoratori esposti oggetto della formazione
- È stato creato un pacchetto formativo attingendo ai moduli formativi associativi, alle esperienze interne e alle conoscenze tecniche, con osservazioni sul campo
- Sono stati coinvolti i docenti secondo il Decreto 81 già attivi nella formazione obbligatoria
- E' stata erogata la formazione ai lavoratori nelle consuete modalità previste dal Decreto 81, e con dei follow up periodici facendo rientrare la formazione DII nell'attività formativa aziendale

8. Il datore di lavoro o il lavoratore autonomo deve documentare il completamento con esito positivo della formazione di cui ai paragrafi 4 e 5. La formazione deve essere rinnovata almeno ogni cinque anni.

Il Regolamento 2020/1149

... e rispettando gli obblighi per il mercato

- ❖ Informazione ai clienti e dai clienti sulla formazione erogata
- ❖ Indicazione della disponibilità dei moduli informativi
- ❖ Etichettatura «A partire dal 24 agosto 2023 l'uso industriale o professionale è
- ❖ consentito solo dopo aver ricevuto una formazione adeguata»

....

Ovviamente la restrizione ha portato anche ad alcune modifiche nell'assetto produttivo e/o nell'offerta di prodotti sul mercato

Il Regolamento 2020/1149

Alcuni punti salienti

Di cosa stiamo parlando ? Inquadriamo la sostanza oggetto della restrizione

A 20 °C è un liquido incolore tendente al giallastro, con un odore pungente, con un peso molecolare di 168. Bolle sopra i 250°C e ha un punto di infiammabilità a ca.130°C
Combustibile. Emana fumi (o gas) irritanti o tossici nella fiamma.

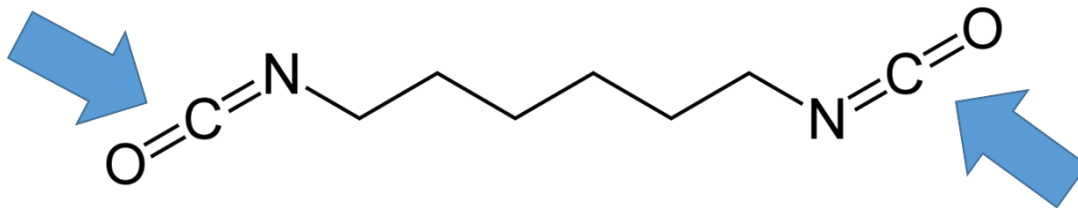
E' debolmente solubile in acqua, ma è instabile, reagendo per idrolisi rilasciando CO₂, ha una bassa tensione di vapore

ESAMETILENDIISOCIANATO
Hexamethylene diisocyanate
(HDI)

Hexamethylen-1,6-diisocyanate

N. CAS: 822-06-0
Cod.SAP. M006458

La reattività chimica e anche gli effetti biologici, sono dovuti alla presenza del gruppo -N=C=O, specialmente questo gruppo è responsabile di una forte risposta immunitaria a livello respiratorio che porta alla sensibilizzazione respiratoria



Il Regolamento 2020/1149

Gli effetti.....

Gli effetti a lungo termine/ sovraesposizione ripetuta con inalazione o contatto cutaneo portano al rischio di sensibilizzazione .

I sintomi possono essere:

occasionalni difficoltà respiratorie simili all'asma, febbre da fieno, starnuti

Una volta sensibilizzati, si può presentare asma potenzialmente grave in caso di un'esposizione anche bassa ai Diisocianati

La sensibilizzazione impedisce di lavorare con gli isocianati per tutta la vita

La sensibilizzazione è irreversibile.

Non deve essere confusa con l'irritazione.



Il Regolamento 2020/1149

I limiti di esposizione

I diisocianati hanno i seguenti valori soglia in ambiente di lavoro fissati da ACGIH (Associazione Americana degli Igienisti Industriali) che adottiamo nel Contratto Nazionale dei Chimici

HDI

0,005 ppm TLV-TWA 8h



TLV-TWA : "*Valore Limite di Soglia - Media Ponderata nel Tempo*" : concentrazione media ponderata nel tempo, su una giornata lavorativa convenzionale di 8 ore e su 40 ore lavorative settimanali, alla quale si ritiene che quasi tutti i lavoratori possono essere ripetutamente esposti, giorno dopo giorno, senza effetti negativi.

Il Regolamento 2020/1149

E il resto.....



Cercando di personalizzare la formazione sull'attività del sito

Il Regolamento 2020/1149

La comunicazione associativa

E' stata molto utile per armonizzare i messaggi e anche per creare una modalità comune sui temi formativi

WORKING with diisocyanates (MDI, TDI)



What are diisocyanates?

Diisocyanates are chemicals which may be supplied as liquids, solids or solutions. In combination with polyols (e.g. polyesters and polyethers bearing free hydroxyl groups) or other compounds with active hydrogen atoms, they are used for the manufacture of cellular and non-cellular polyurethane polymers, coatings, adhesives, sealants, elastomers and varnishes.

Where are diisocyanates used?

One of the major uses for diisocyanates is in the production of polyurethane foams. Polyurethanes are used in a number of major industries such as construction, insulation, automotive, furniture, domestic appliances, textiles and shoes.

Safe handling

Diisocyanates are reactive chemicals which require correct handling to ensure that they are used safely.

This means avoiding direct exposure of the body via inhalation, skin contact or ingestion (by mouth). Ways of achieving this are outlined on this walkshart. In particular, inhalation of vapours, aerosols and dusts should be avoided, since this can lead to irritation and in some cases to a reduction of lung function and/or sensitisation (asthma).

Continuous use of the correct Personal Protective Equipment (PPE) PPE's are Risk Management Measures



- Wear protective gloves
- Wear overall & boots
- In emergency wear overall and/or heavy duty apron
- Wear eye protection

Good personal hygiene

- Creams to ensure good skin condition can be used
- Creams are not a replacement for protective gloves
- Wash with soap & water after finishing work and before eating, drinking or smoking
- Do not use solvents for washing
- Use disposable towels
- Do not re-use contaminated clothing or gloves



Emergency procedures: Fire

Chemical fires need to be extinguished with foam, dry-chemical, carbon dioxide or water fog.

- Follow your normal factory emergency procedure
- Sound Alarm
 - EVACUATE
 - Use trained specialists to fight fire
 - Ensure protection from diisocyanates emissions



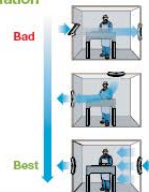
Respiratory Protective Equipment (PPE) as Risk Management Measure

- When potential exposure
- Spray applications
- Dust with unreacted diisocyanates
 - Masks:
 - Half-mask, Full face mask
 - Hoods
 - Air filter:
 - A2 for vapour only
 - A2/P2 or 3 vapour & aerosol/dusts
 - Supplied fresh air
- Typically to be replaced after 2 days unless different guidance from supplier.
- Respiratory equipment should be readily available (and well maintained)



Good workplace ventilation

- Check that the extraction/ventilation system is switched on
- Place hood as near as possible above the source
- Repeatedly check flow-direction



Emergency procedures: First aid

- Force open the eyelids
- Flush with lots of water for at least 15 minutes
- If in doubt, keep flushing
- See eye specialist as soon as possible
- Advise not to wear contact lenses, they could complicate treatment in case of emergency
- Immediately remove contaminated clothing and wash with soap & water
- A diisocyanates skin decontamination study demonstrated that cleaning very soon after exposure is important, and that a polyglycol-based skin cleanser or corn oil may be more effective than soap and water
- Go outside into fresh air
- Doctor must be called or patient taken to medical facility
- Inform supplier – who can provide supporting information



Clean and safe workplace

- Keep work area clean and tidy
- Respiratory equipment should be readily available (and well maintained)
- Know the locations of safety showers and eye wash facilities
- Do not eat, drink or smoke in the workplace
- Creams to ensure good skin condition can be used
- Creams are not a replacement for protective gloves



EUROPEAN DIISOCYANATE & POLYOL
sopa
PRODUCERS ASSOCIATION

Ax, E. Van Nieuwenhuysenvoer 4, Box 9
6116D Brimkom, Belgium
Tel. +32 2 275 74 75
Fax +32 2 275 74 76
mailto:info@sopa.org

www.sopa.org
www.polyurethanes.org

For more detailed information regarding safe working with diisocyanates please refer to product and safety data sheets from these manufacturers.

Il Regolamento 2020/1149

La nostra esperienza

Per un'azienda chimica la restrizione non ha portato a particolari problemi, la formazione per gli agenti chimici è già parte delle ns attività e i DII per gli effetti di sensibilizzazione cutanea erano oggetto sia di formazione e soprattutto di un'attenta valutazione di rischio per evitare l'esposizione dei lavoratori, anche mediante misurazioni ambientali con i limiti ACGIH che contrattualmente utilizziamo

Un grande aiuto è stato dato dalle associazioni che hanno fornito dei supporti informativi che sappiamo essere veicolati anche ad aziende non chimiche (edilizia, manifatturiero, automotive ecc.)

E per finire....

DIRETTIVA (UE) 2024/869

DIRETTIVA (UE) 2024/869 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 13 marzo 2024 recante modifica della direttiva 2004/37/CE del Parlamento europeo e del Consiglio e della direttiva 98/24/CE del Consiglio per quanto riguarda i valori limite per il piombo e i suoi composti inorganici e per i diisocianati

Nome dell'agente	N. CE ⁽¹⁾	N. CAS ⁽²⁾ - (³)	Valori limite						Osservazioni	Misure transitorie
			8 ore ⁽⁴⁾			Breve durata ⁽⁵⁾				
			µg /m ³ ⁽⁶⁾	ppm ⁽⁶⁾ - (⁷)	f/ml (⁷)	µg /m ³ ⁽⁶⁾	ppm ⁽⁶⁾ - (⁷)	f/ml (⁷)		
Diisocianati [misurati come NCO ⁽⁸⁾]			6			12			Pelle ⁽⁹⁾ Sensibilizzazione cutanea e respiratoria ⁽⁹⁾	Fino al 31 dicembre 2028 si applicano un valore limite di 10 µg NCO/m ³ in relazione a un periodo di riferimento di otto ore e un valore limite di esposizione di breve durata di 20 µg NCO/m ³ .

⁽¹⁾ N. CE (ossia EINECS, ELINCS o NLP): è il numero ufficiale della sostanza all'interno dell'Unione europea, come definito nell'allegato VI, parte 1, punto 1.1.1.2, del regolamento (CE) n. 1272/2008.

⁽²⁾ N. CAS: numero di registrazione CAS (*Chemical Abstract Service*).

⁽³⁾ Misurato o calcolato in relazione a un periodo di riferimento di otto ore, media ponderata nel tempo (TWA).

⁽⁴⁾ Limite per esposizione di breve durata (STEL). Valore limite al di sopra del quale l'esposizione dovrebbe essere evitata e che si riferisce a un periodo di 15 minuti salvo indicazione contraria.

⁽⁵⁾ µg/m³ = microgrammi per metro cubo di aria a 20 °C e 101,3 kPa (corrispondenti alla pressione di 760 mm di mercurio).

⁽⁶⁾ ppm = parti per milione per volume di aria (ml/m³).

⁽⁷⁾ f/ml = fibre per millilitro.

⁽⁸⁾ Può contribuire in modo significativo al carico corporeo totale attraverso la via di assorbimento cutanea.

⁽⁹⁾ La sostanza può causare sensibilizzazione cutanea e delle vie respiratorie.

⁽¹⁰⁾ Per NCO si intendono i gruppi funzionali isocianati dei composti diisocianati.

Grazie dell'attenzione