



Consulta Interassociativa
Italiana per la Prevenzione

DIISOCIANATI E POLIURETANI

**FACCIAMO
LUCE SUI
PERICOLI.**

**Molte persone lavorano ogni giorno a
contatto con sostanze pericolose. E tu?**

AiFOS
FONDAZIONE
AIFOS
VISION ZEROOO
HDEMA

A cura del Gruppo di Lavoro CIIP Rischio Chimico coordinato da Carlo Sala con la collaborazione di Gianandrea Gino (AIDII)

20 novembre 2023

GdL Rischio Chimico Carlo Sala (coordinatore), Elisabetta Barbassa, Stefano Biancini, Ettore Brunelli, Laura Bodini, Paolo Carrer, Domenico Cavallo, Francesco Contegno, Dario Consonni, Claudio Ferri, Antonia Guglielmin, Elena Grignani, Lucia Miligi, Tino Magna, Franco Pugliese, Giulio Andrea Tozzi. Con la collaborazione di Gianandrea Gino di AIDII. Si ringraziano HDEMA e la fondazione AiFOS per il manifesto di Paola Vivaldi ed Enrico Cigada per l'elaborazione del testo.

SOMMARIO

PREMESSA.....	3
CENNI STORICI.....	5
PRODUZIONE ATTUALE	7
PRODUZIONE, OCCUPAZIONE, ESPOSTI	7
LA PRODUZIONE TRADIZIONALE DEI DIISOCIANATI	12
CLASSIFICAZIONE ARMONIZZATA	15
SOSTANZE UTILIZZATE NELLA PRODUZIONE DI POLIURETANI	18
ALTRE REAZIONI DEI GRUPPI ISOCIANICI.....	22
RICERCHE PER LA SOSTITUZIONE DEI DIISOCIANATI NELLA PRODUZIONE DI POLIURETANI.....	25
NOTE TOSSICOLOGICHE	28
ALCUNI DATI TOSSICOCINETICI.....	29
EFFETTI	31
METODI DI CAMPIONAMENTO E ANALISI	36
MONITORAGGIO BIOLOGICO	39
DESTINO AMBIENTALE.....	39
PREVENZIONE TECNICA GENERALE	43
ALCUNE INDICAZIONI RICORRENTI	44
SCENARI INCIDENTALI IPOTIZZABILI:.....	45
RICUPERO DEGLI SCARTI POLIURETANICI	45
SORVEGLIANZA SANITARIA	46
DPI.....	46
GRUPPO DI LAVORO RISCHIO CHIMICO.	48
ALLEGATO 1 - RESTRIZIONE REACH N°74 PER L'IMPIEGO DEI DIISOCIANATI	49
ALLEGATO 2 (DATI SCHEDE DALL'INTERNATIONAL ISOCYANATE INSTITUTE).....	61

Diisocianati e Poliuretani

A cura del Gruppo Chimico CIIP coordinato da Carlo Sala
Con la collaborazione di Gianandrea Gino (AIDII)

Premessa

I diisocianati sono il materiale di partenza per la realizzazione di poliuretani che ricorrono in beni di largo consumo che comprendono: prodotti vernicianti, adesivi, schiume flessibili e rigide, elastomeri. L'elemento principale di rischio durante la produzione e l'utilizzo dei poliuretani è la presenza dei diisocianati, in particolare di TDI e MDI, che da sempre sono i più utilizzati. Già a partire dalla loro sintesi tradizionale emerge l'uso del fosgene su diammine aromatiche; gli stessi TDI e MDI rientrano nella classificazione di possibili sostanze cancerogene, mutagene e reprotossiche (CMR). (*Diisocyanates. IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans 1999; 71(2): 865-79*). I poliuretani alla fine del ciclo di vita possono subire idrolisi e liberare le diammine aromatiche di cui è ben nota la tossicità. Questi argomenti hanno portato all'inserimento dei diisocianati nella tabella XVII del regolamento REACH (*attraverso il Regolamento (UE) 2020/1149 della commissione del 3 agosto 2020*) per le opportune restrizioni e a proporre successivamente limiti di esposizione più severi di quelli del passato.

Il processo regolatorio per i diisocianati rispetto agli obblighi REACH è iniziato nel 2012 da parte dell'autorità REACH della Polonia e successivamente della Estonia tra il 2013 e il 2016. In Germania l'autorità responsabile per il REACH (BAuA-German Federal institute for Occupational Safety and Health) ha preparato un dossier sulla restrizione presentato all'ECHA nell'ottobre 2016 che contiene il vincolo di non superare il contenuto di diisocianati liberi dello 0,1% in peso e l'obbligo di un corso di formazione per gli addetti alla produzione e all'utilizzo nei reparti di lavoro.

La proposta è stata sottoposta al RAC (Committee for Risk Assessment) e al SEAC (Committee for Socioeconomic Analysis) e alla fase di consultazione pubblica. La Commissione Europea ha dato forma definitiva alla restrizione per i diisocianati definendo la fase di transizione al 23 agosto 2023.

La restrizione conferma un divieto all'utilizzo per usi industriali e professionali dopo il 24 agosto 2023, a meno che la concentrazione di diisocianati, considerati singolarmente e in combinazione, sia inferiore allo 0,1 % in peso, oppure 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; tale formazione deve essere condotta da un esperto in materia di salute e sicurezza sul lavoro, con competenze in materia di diisocianati e deve essere rinnovata almeno ogni 5 anni (vedi All.1).

Una ampia documentazione è presente nelle recenti pubblicazioni ECHA (European Chemicals Agency)

- ECHA 2018a. Committee for Risk Assessment (RAC) Committee for Socio-economic Analysis (SEAC) Annex to the Background document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on diisocyanates.
- ECHA 2018b. Committee for Risk Assessment (RAC) Committee for Socio-economic Analysis (SEAC) Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions. Diisocyanates. European Chemicals Agency.
- ECHA 2019 Scientific report for evaluation of limit values for diisocyanates at the workplace. Prepared by the European Chemicals Agency
- ECHA (2019a) Brief profile 4-methyl-m-phenylene diisocyanate (2,4-TDI). Available at <https://echa.europa.eu/fi/brief-profile/-/briefprofile/100.008.678>.
- ECHA (2019b) Brief profile m-tolylidene diisocyanate Available at <https://echa.europa.eu/fi/brief-profile/-/briefprofile/100.043.369>.
- ECHA (2019c) Brief profile on 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate. Available at <https://echa.europa.eu/fi/brief-profile/-/briefprofile/100.002.697>.
- ECHA (2019d) Brief profile. Hexamethylene diisocyanate. Available at <https://echa.europa.eu/nl/substance-information/-/substanceinfo/100.011.350>.
- ECHA, 2020. Committee for Risk Assessment, RAC Opinion on scientific evaluation of occupational exposure limits for Diisocyanates. ECHA/RAC/A77-O-0000006826-64- 01/F. Available at: <https://echa.europa.eu/documents/10162/4ea3b5ee-141b-63c9-8ffd-1c268dda95e9>.

Ulteriore documentazione è disponibile nei dossier di registrazione come ad esempio

- ECHA (2022) Registration Dossier for 4,4'-Methylenediphenyl Diisocyanate. Available at: <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15384/6/2/4>
- ECHA (2021a) o-(P-Isocyanatobenzyl)Phenyl Isocyanate (2,4'-MDI) - Registration Dossier. Helsinki, Finland: European Chemicals Agency (ECHA). Available at: <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/13684>
- ECHA (2021b) 2,2'-Methylenediphenyl Diisocyanate (2,2'-MDI) - Registration Dossier. Helsinki, Finland: European Chemicals Agency (ECHA). Available at: <https://echa.europa.eu/registrationdossier/-/registered-dossier/5799>

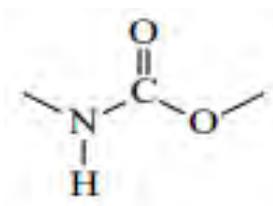
I poliuretani interessano tuttora i principali campi produttivi e possono esporre la popolazione lavorativa a rischi professionali importanti. L'esposizione può avvenire sia per via inalatoria che per via cutanea e determinare come effetti irritazione della cute, delle mucose, degli occhi, iperreattività bronchiale e sensibilizzazione allergica. Numerose sono le pubblicazioni disponibili sul monitoraggio ambientale e biologico e su studi epidemiologici.

Cenni storici

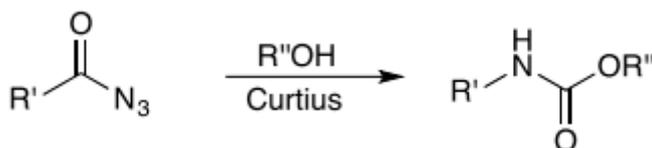
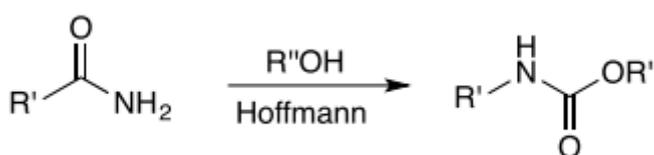
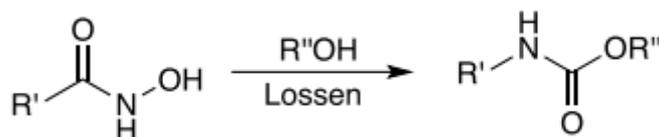
Il primo isocianato è stato prodotto da Wurtz da solfato organico e da cianato inorganico.

Il primo uretano (carbammato di etile) è stato ottenuto da Wurtz nel 1849 da etil isocianato e alcool etilico. La struttura del gruppo uretanico (o carbammico) fa parte del gruppo ripetente dei poliuretani.

-Wurtz, A. Üeber Die Verbindungen Der Cyanursäure Und Cynäure Mit Aethyloxyd, Methyloxyd, Amyoxyd Und Dies Daraus Entstehenden Producte; Acetyl- Und Metacetylharnstoff, Methylamin, Aethylamin, Valeramin. Eur. Journ. Org. Chem 1849, 71 (3), 326–342.



Successivamente tra il 1872 e il 1890 sono state messe a punto diverse sintesi per riarrangiamento molecolare per ottenere uretani partendo rispettivamente acidi idrossammici (1872), carbossammidi (1881), da azidi alliliche (1890).

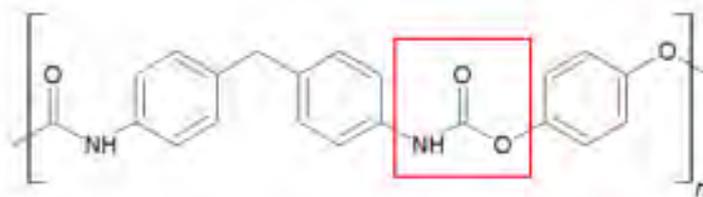


Nel 1884 da Hentschel sintetizza isocianati per reazione del fosgene con ammine primarie [W.Hentschel, Chem. Ber. 17 (1884) 1284]

Nei primi anni del 1900 vengono studiate sintesi alternative. Nel 1909 venne preparato un uretano aromatico attraverso la decomposizione termica della p-idrossibenzoilazide e reazione con fenolo

R. Stoermer. Umlagerung aromatischer Säureazide in Arylisocyanate. Ber. 42, 3133-3134 (1909).

La chimica dei poliuretani vede un notevole incremento nei primi anni 30 del 1900 con Otto Bayer e coll. La reazione di poliaddizione di un diiso(o)poliisocianato con un poliolo porta ad un poliuretano



Il team di inventori composto da Otto Bayer, Werner Siefken, Heinrich Rinke, L. Orthner e H. Schild richiede il 13 novembre 1937 il brevetto tedesco DRP 728981: "Un processo per la produzione di poliuretani e poliuree".

I poliuretani hanno avuto un peso rilevante durante la Seconda guerra mondiale come sostituti della gomma. Viene approfondita la versatilità dei poliuretani variando poliesteri diolo e diisocianato, catalizzatore, agente di espansione, tensioattivo e le condizioni di reazione.

Inizia la produzione industriale che vedrà un forte sviluppo dopo la Seconda guerra mondiale. Le diverse sintesi consentono una produzione molto diversificata che può far fronte alle richieste crescenti di schiume rigide e morbide, prodotti che rientrano nella categoria "CASE's" (Coatings, Adhesives, Sealants, Elastomers) e molti altri. La diffusione di questo processo negli anni successivi è documentata dallo stesso Bayer in un articolo del 1947.

ANGEWANDTE CHEMIE

Organ der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone und der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hessen

Ausgabe A · 59. Jahrgang · Nr. 9 · Seite 257—288 · September 1947

WISSENSCHAFTLICHER TEIL.

Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“

Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane)

Zusammenfassende Beschreibung eines neuen Aufbauprinzips für hochmolekulare Verbindungen (1937-1945)

Von Prof. Dr. OTTO BAYER, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen/Rhein

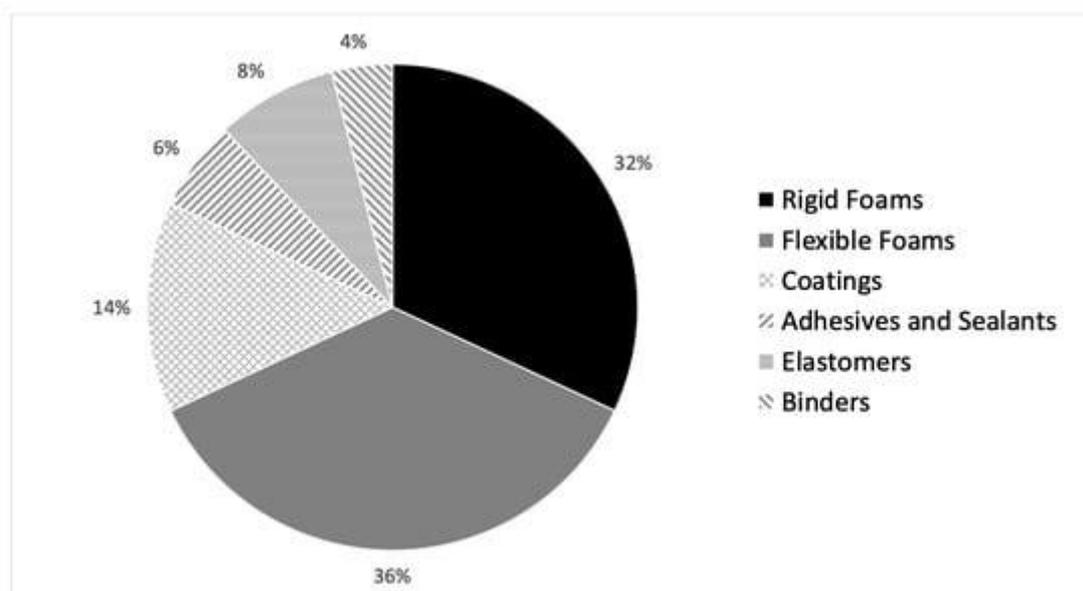
Bayer O., Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane), Angew Chem;59,1947, 257-272

Produzione attuale

La versatilità di uso dei poliuretani ha determinato una produzione crescente negli anni da parte di grandi aziende (Bayer, BASF, DOW, Du Pont, I.C.I.....) e anche di aziende di dimensioni medio piccole

La produzione mondiale annua (rif.2020) di poliuretani rappresenta l'8% della produzione complessiva delle materie plastiche.

Il mercato dei poliuretani (rif. 2017) in territorio EMEA (Europe, Middle East and Africa) è suddiviso in 3 porzioni simili tra schiume CASES



Nel 2017 la produzione totale di poliuretani in EMEA ha raggiunto 6.47 milioni di tons con un contributo importante di Polonia e Turchia.

La produzione europea di diisocianati

La produzione europea di diisocianati è costituita ancora (2020)

da miscele commerciali di isomeri **2,4 2,6 TDI (80/20 TDI o 65/35 TDI) | 48 %**

da **4,4'-MDI 29 %**

da **2,4-TDI 12 %**

da **HDI 4.3 %**

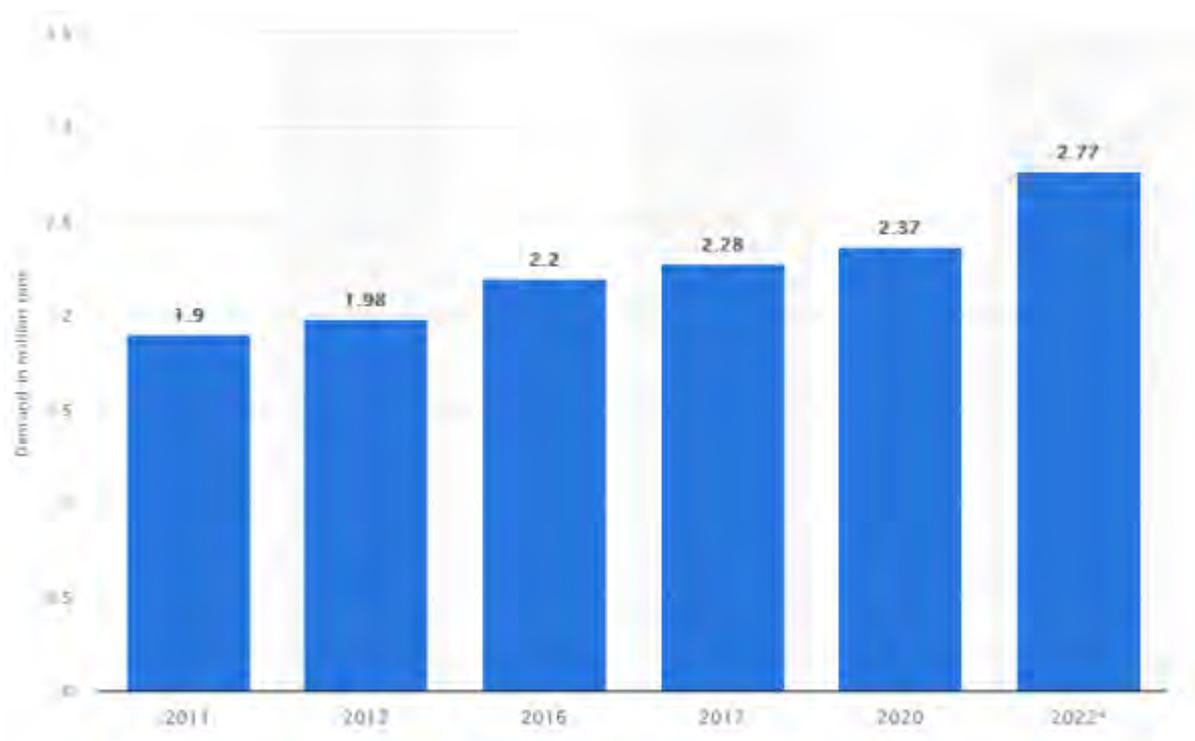
ECHA/RAC/A77-O-0000006826-64-01/F 11 June 202

Produzione, occupazione, esposti

Dati recenti sulla produzione di diisocianati a livello europeo e mondiale sono contenuti nel documento europeo a cui facciamo riferimento per le figure riportate di seguito:

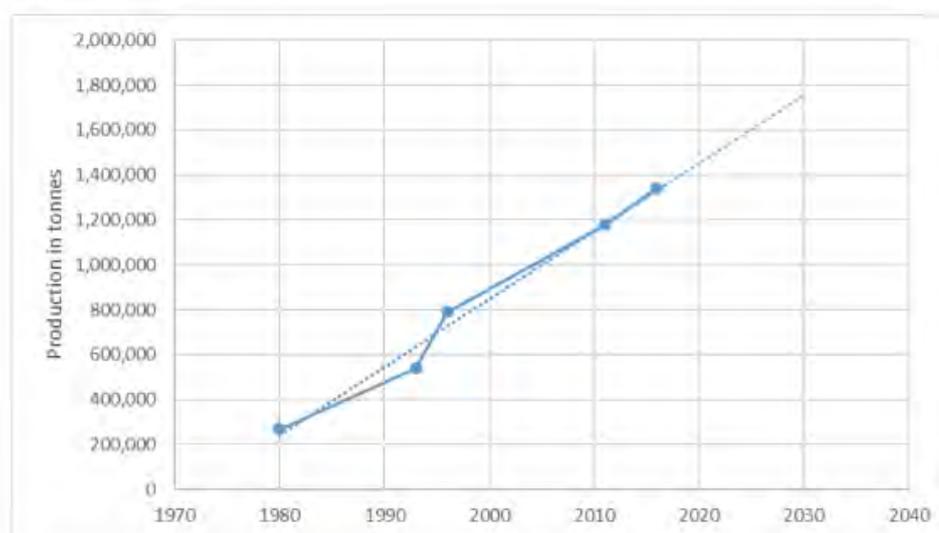
Study on collecting information on substances with the view to analyse health, socio-economic and environmental impacts in connection with possible amendments of Directive 98/24/EC (Chemical Agents) and Directive 2009/148/EC (Asbestos) **Final report for diisocyanates** © European Union, 2021. ISBN 978-92-76-41922-8 doi: 10.2767/96672 KE-01-21-289-EN-N

Il trend della produzione di TDI è rappresentato nella seguente figura



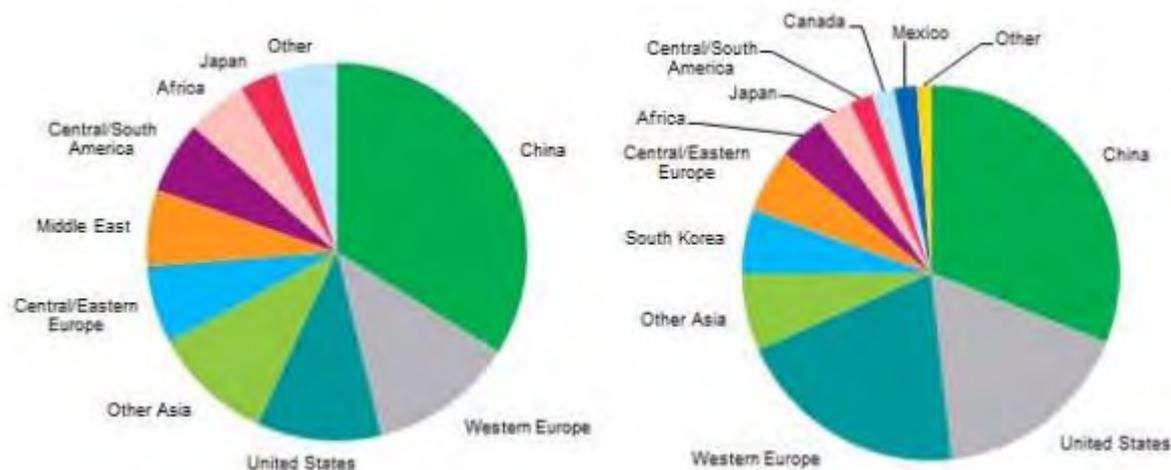
TDI demand worldwide from 2011 to 2020 with a forecast for 2022. Source: Statista (2021)

Per MDI il trend a livello europeo:



EU production/consumption demand of MDI and pMDI from 1980 to 2016 and a linear trend projecting demand to 2030 Source: Study team calculation based on Danish Environmental Protection Agency (2014)

Per quanto riguarda il consumo a livello mondiale (2017)



World consumption of TDI (2017) (left), world consumption of MDI (2017) (right) Source: IHS Markit (2018)

Per quanto riguarda il numero di aziende e il numero dei lavoratori interessati si fa riferimento ai dati del citato documento europeo:

Sector	% of companies using diisocyanates	% of exposed workers in companies using diisocyanates
C13 Textiles	10	30
C14 Apparel	10	30
C15 Leather	95	50
C16 Wood	50	20
C20 Chemicals	20	10
C22.21 Rigid foam	7.5	20
C22.29 Flexible foam	7.5	5
C22 Other	20	10
C26 Computers	25	10
C27 Electrical equipment	20	5
C28 Machinery	20	10
C29 Motor vehicles	90	10
C30 Transport	90	10
C31 Furniture	30	10
C33 Machinery repair	30	20
F41.2 Construction	90	50
F42 Civil engineering	90	20
F43 Specialised construction	80	50
F43.29 Other installation (foam)	95	50
G45 Vehicle repair	95	50
S95 Repairs	95	95

Source: Study team

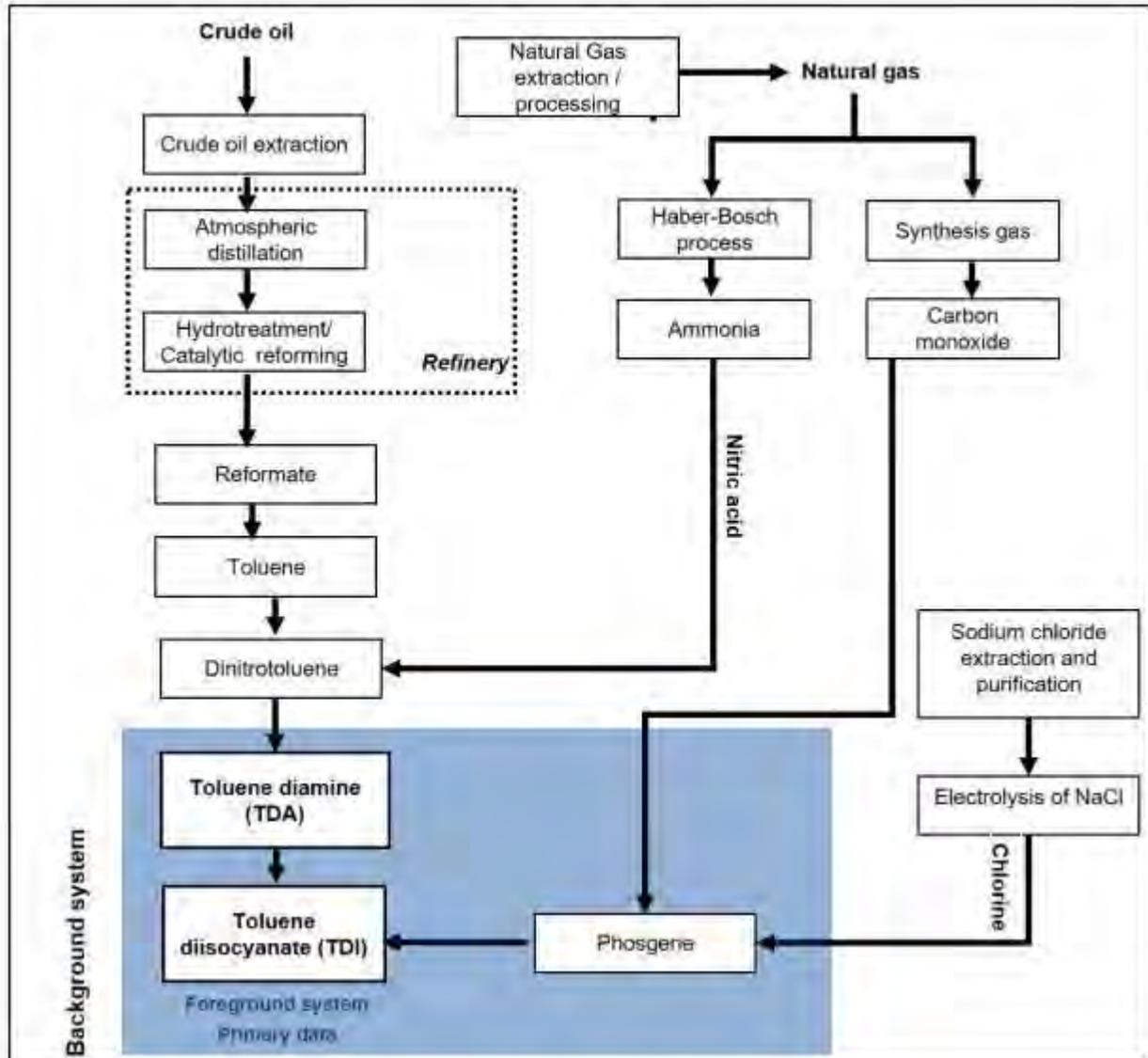
Il numero complessivo stimato per gli esposti a diisocianati in Europa:

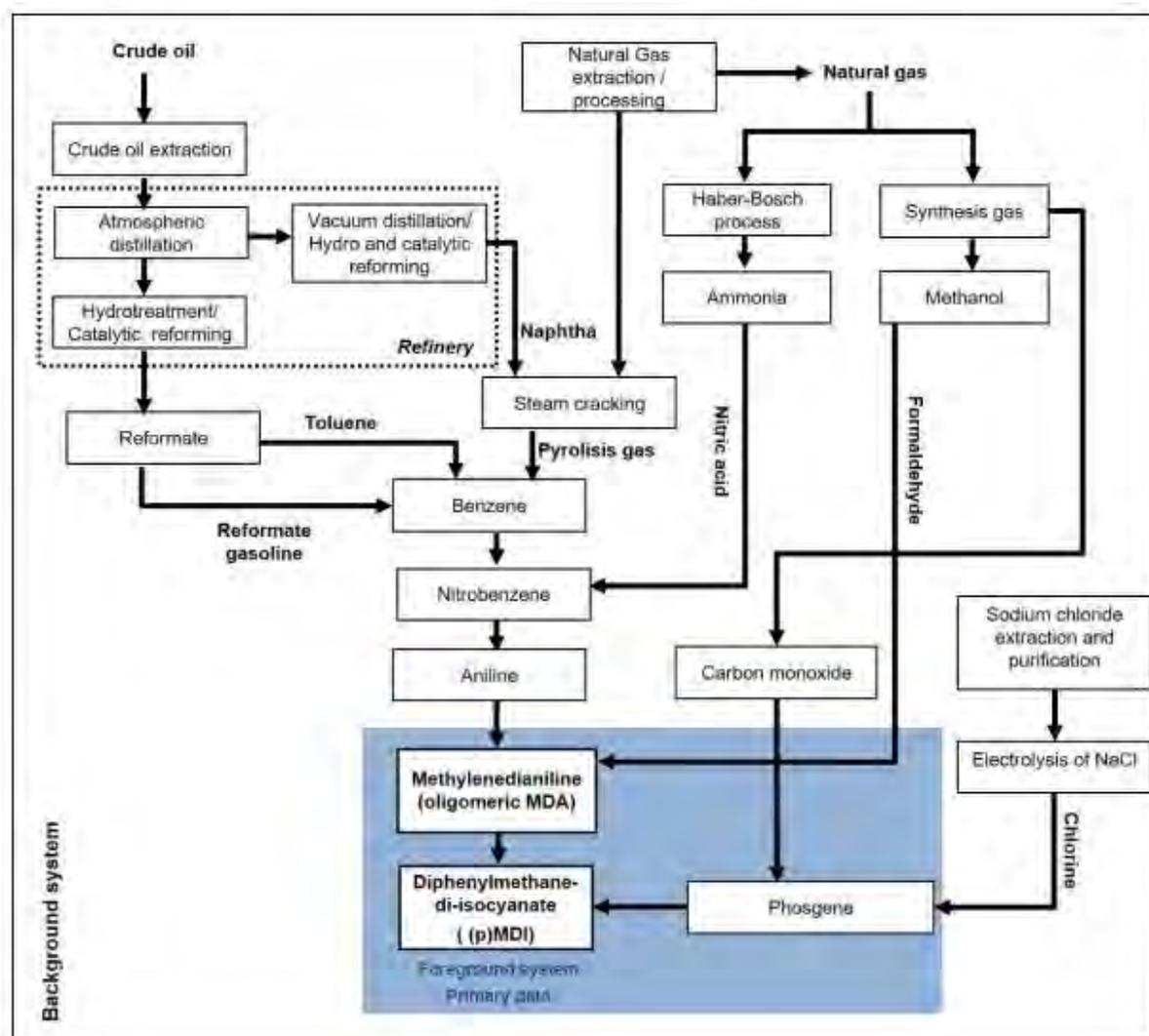
Sector	Estimated exposed workers
C13 Textiles	4,225
C14 Apparel	7,475
C15 Leather	114,000
C16 Wood	14,427
C20 Chemicals	13,722
C22.21 Rigid foam	4,969
C22.29 Flexible foam	9,750
C22 Other	39,169
C26 Computers	23,438
C27 Electrical equipment	19,990
C28 Machinery	16,226
C29 Motor vehicles	166,373
C30 Transport	58,034
C31 Furniture	16,918
C33 Machinery repair	10,899
F41.2 Construction	1,304,561
F42 Civil engineering	29,990
F43 Specialised construction	1,872,910
F43.29 Other installation	12,469
G45.2 Vehicle repair	471,085
S95 Repairs	15,953
Total	4,226,583

Source: Study team

La produzione tradizionale dei diisocianati

I Processi di produzione dei diisocianati più utilizzati (TDI e MDI) possono essere sintetizzati nei due schemi successivi:





Eco-profile of toluene diisocyanate (TDI) and methylene diphenyl diisocyanate (MDI)
 ISOPA ECO-PROFILE REPORT April 2021

Caratteristica comune della produzione industriale è la reazione di fosgenazione di una diammina



dove R è un radicale Aromatico o Alifatico o Cicloalifatico

Attualmente il numero dei monomeri più utilizzati può essere dedotto dai dati ECHA:

Name	EC / List no.	CAS no.
2-methyl-m-phenylene diisocyanate	202-039-0	91-08-7
3,3'-dimethylbiphenyl-4,4'-diyl diisocyanate	202-112-7	91-97-4
4,4'-Methylenediphenyl diisocyanate	202-966-0	101-68-8
Hexamethylene diisocyanate	212-485-8	822-06-0
4-methyl-m-phenylene diisocyanate	209-544-5	584-84-9
4,4'-methylenedicyclohexyl diisocyanate	225-863-2	5124-30-1
m-tolylidene diisocyanate	247-722-4	26471-62-5
2,4,6-triisopropyl-m-phenylene diisocyanate	218-485-4	2162-73-4
2,2'-Methylenediphenyl diisocyanate	219-799-4	2536-05-2
1,3-bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzene	220-474-4	2778-42-9
1,5-naphthylene diisocyanate	221-641-4	3173-72-6
<u>1,3-bis(isocyanatomethyl)benzene</u>	222-852-4	3634-83-1
3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanate	223-861-6	4098-71-9
2,4'-Methylenediphenyl diisocyanate	227-534-9	5873-54-1

Source: <https://echa.europa.eu/de/substances-restricted-under-reach/-/dislist/details/0b0236e185347b62>

Dei 28 diisocianati sottoposti a registrazione per gli obblighi REACH 11 costituiscono oltre il 99% delle tonnellate prodotte, le loro caratteristiche vengono riportate nelle tabelle n.1 e n.2 (pg 2-5) del documento ANNEX 1 TO RAC OPINION ON DIISOCYANATES ECHA/RAC/A77-O-0000006826-64-01/F 11 June 2020

Le basilari caratteristiche chimico fisiche di tutti i diisocianati sottoposti a registrazione sono riportate in Appendix 1 tab.33 e 34 (pg.125- 133) dello stesso documento.

Per quanto riguarda le miscele di TDI più utilizzate anche attualmente vengono riportate le caratteristiche chimico-fisiche allegato 2

Classificazione armonizzata

La classificazione armonizzata dei diisocianati più ricorrenti (TDI, MDI, HDI) viene riportata nei seguenti schemi:

TDI

Classification		Labelling			Specific Concentration limits, M-Factors, Acute Toxicity Estimates (ATE)
Hazard Class and Category Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Supplementary Hazard Statement Code(s)	Pictograms, Signal Word Code(s)	
Skin Irrit. 2	H315	H315		GHS08 GHS06 Dgr	Resp. Sens. 1; H334: C ≥ 0,1 %
Eye Irrit. 2	H319	H319			
Skin Sens. 1	H317	H317			
Acute Tox. 2	H330	H330			
STOT SE 3	H335	H335			
Resp. Sens. 1	H334	H334			
Carc. 2	H351	H351			
Aquatic Chronic 3	H412	H412			
Signal Words	Pictograms				
Danger	  <p>Systemic health hazard Toxic cat. 1 - 3</p>				

(<https://echa.europa.eu/it/substance-information/-/substanceinfo/100.043.369>)

MDI

Classification		Labelling			Specific Concentration limits, M-Factors, Acute Toxicity Estimates (ATE)
Hazard Class and Category Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Supplementary Hazard Statement Code(s)	Pictograms, Signal Word Code(s)	
Skin Irrit. 2	H315	H315		GHS08 GHS07 Dgr	STOT SE 3; H335: C ≥ 5 % Resp. Sens. 1; H334: C ≥ 0,1 % Skin Irrit. 2; H315: C ≥ 5 % Eye Irrit. 2; H319: C ≥ 5 %
Eye Irrit. 2	H319	H319			
Skin Sens. 1	H317	H317			
Acute Tox. 4	H330	H330			
STOT SE 3	H335	H335			
Resp. Sens. 1	H334	H334			
Carc. 2	H351	H351			
STO RE 2	H373	H373			
Aquatic Chronic 3	H412	H412			
Signal Words		Pictograms			
Danger		  <p>Systemic health hazard</p> <p>Toxic cat. 4 Irritant cat. 2 or 3 Lower systemic health hazards</p>			

(<https://echa.europa.eu/it/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/5150>).

HDI

Classification		Labelling			Specific Concentration limits, M-Factors, Acute Toxicity Estimates (ATE)
Hazard Class and Category Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Supplementary Hazard Statement Code(s)	Pictograms, Signal Word Code(s)	
AcuteTox.3 *	H331	H331	GSH05	GHS06 GHS08 Dgr	* Resp. Sens. 1; H334: C ≥ 0,5 % Skin Sens. 1; H317: C ≥ 0,5 %
STOT SE 3	H335	H319			
Skin Irrit.2	H315	H335			
Eye Irrit.2	H319	H315			
Resp.Sens1	H334	H334			
SkinSens.1	H317	H317			
Signal Words	Pictograms				
Danger	  				
	Systemic health hazard	Acute Toxicity	Corrosive cat. 1		

(<https://echa.europa.eu/it/substance-information/-/substanceinfo/100.011.350>).

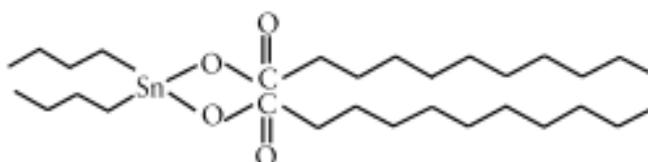
Sostanze utilizzate nella produzione di poliuretani

Nella reazione di poliaddizione tra gruppi isocianici e gruppi ossidrilici detta anche, reazione di gel, le specie reattive sono i monomeri, i dimeri, gli oligomeri e i polimeri stessi. La produzione dei poliuretani espansi rigidi o flessibili che costituisce larga parte dei poliuretani prodotti comporta oltre ai di- o poliisocianati e ai di- o polioli (poliesteri e polieteri) anche:

Catalizzatori

A) Organo metallici

stagno dibutil dilaurato

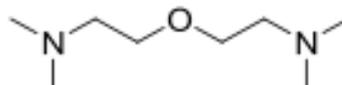


B) Ammine terziarie

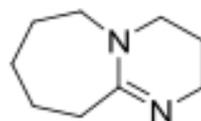
1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO)



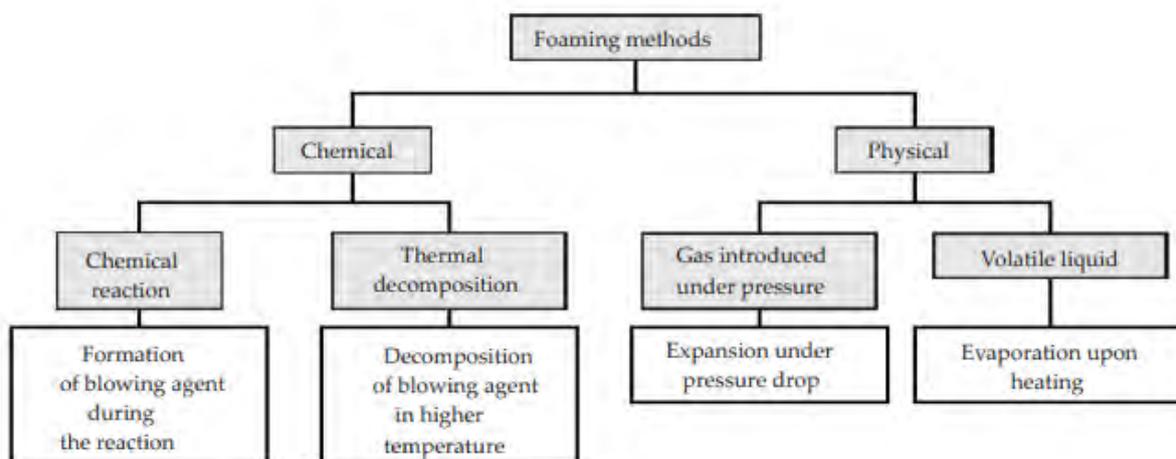
Bis(2-dimethylaminoethyl)ether (BDMAEE)



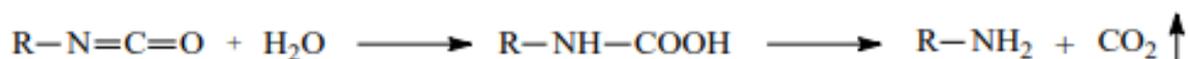
1,8- diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène (DBU)



Agenti espandenti



Nella produzione di schiume poliuretaniche si possono distinguere in “**espandenti di processo**” come l’acqua che fa parte dei reagenti e forma anidride carbonica,



ed “**espandenti fisici**”

clorofluorocarburi (CFC) ormai banditi da tempo,

gli idroclorofluorocarburi (HCFC), banditi più recentemente,

gli idrofluorocarburi (HFC),

idrofluoro olefine (HFO),

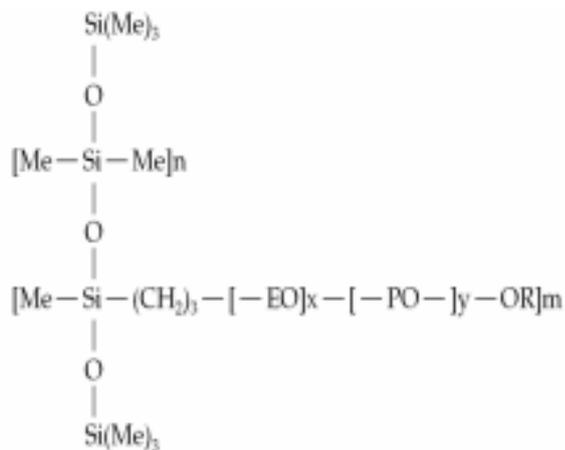
idrocarburi basso bollenti.

Gli espandenti fisici evaporano a causa della esotermicità della reazione di polimerizzazione.

Si ricorda che la reazione di polimerizzazione è decisamente esotermica ($H = -100.4 \text{ kJ/eqNCO}$).

Tensioattivi

Vengono utilizzati prevalentemente tensioattivi silconici



Ritardanti di fiamma

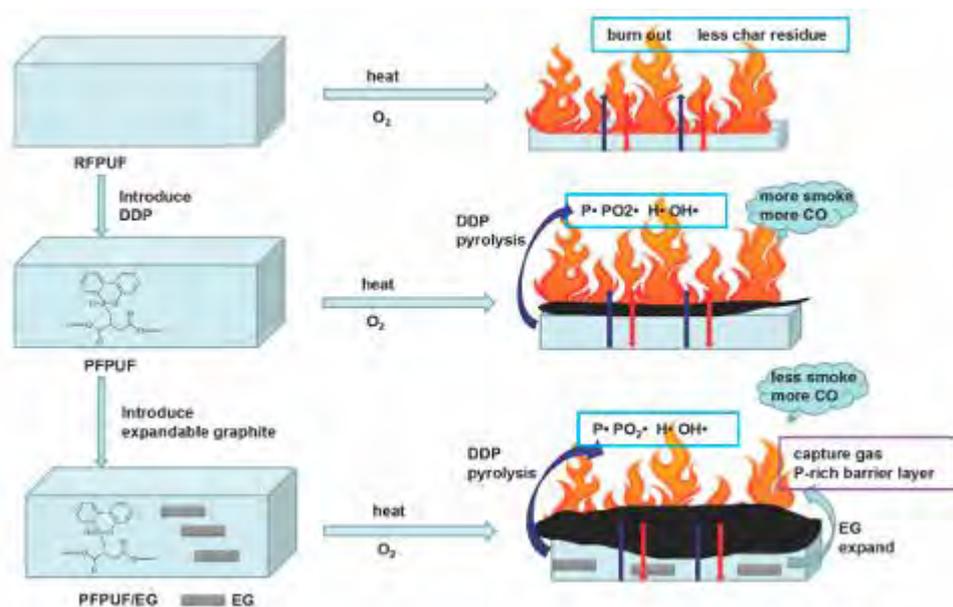
Vengono utilizzati prevalentemente sostanze bromurate che producendo bromo radicali inibiscono la formazione del radicale OH

Brominated diphenyl ether (PBDE)

polybrominated biphenyls (PBB)

exabromobenzene (HBB).

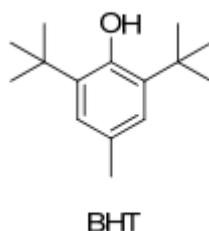
Recentemente sono stati introdotti alcuni derivati del fosforo e grafite espansa che agiscono secondo il seguente schema semplificato:



Fonte: HongkunWang, Qiang Liu et al. Flame-Retardant and Smoke-Suppressant Flexible Polyurethane Foams Based on Phosphorus-Containing Polyester Diols and Expandable Graphite. *Polymers* 2023, 15, 1284. <https://doi.org/10.3390/polym15051284>.

Stabilizzanti rispetto alla radiazione luminosa

Inibiscono la degradazione fotochimica (in particolare per i prodotti vernicianti) es Butylated Hydroxytoluene (BHT).



Estensori di catena

Si tratta di un numero consistente di molecole con due o più gruppi funzionali -OH ad es:

Ethylene glycol

1,2-Propylene glycol

Neopentyl glycol

Bisphenol A bis(2,3- dihydroxypropyl)ether

Triethanolamine

Altre reazioni dei gruppi isocianici

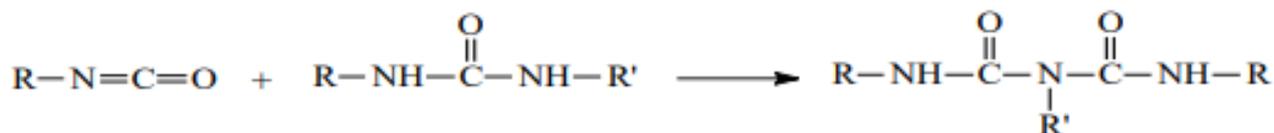
Formazione di ammina



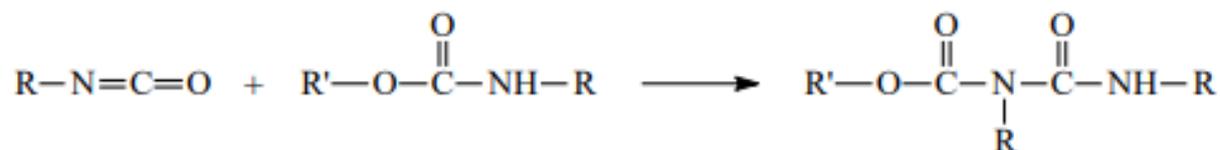
Formazione di urea sostituita



Formazione di biureto



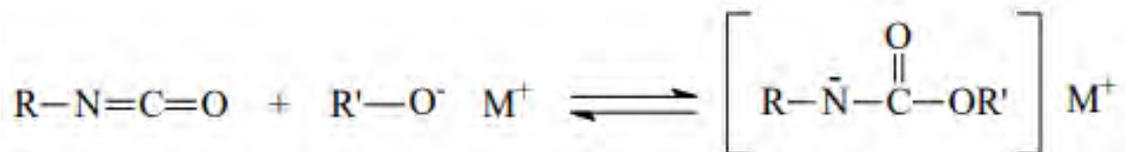
Formazione di allofanato



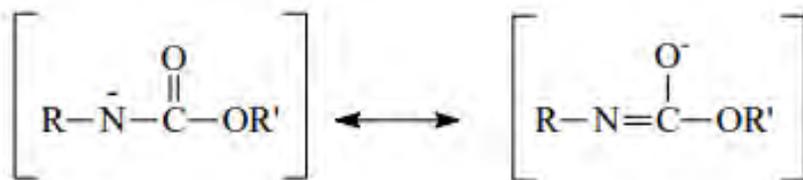
Formazione di isocianurati

Fonte: Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali presso l'università di Padova (Dipartimento di Ingegneria Industriale) di Francesca Piovesan, a.a. 2015- 2016

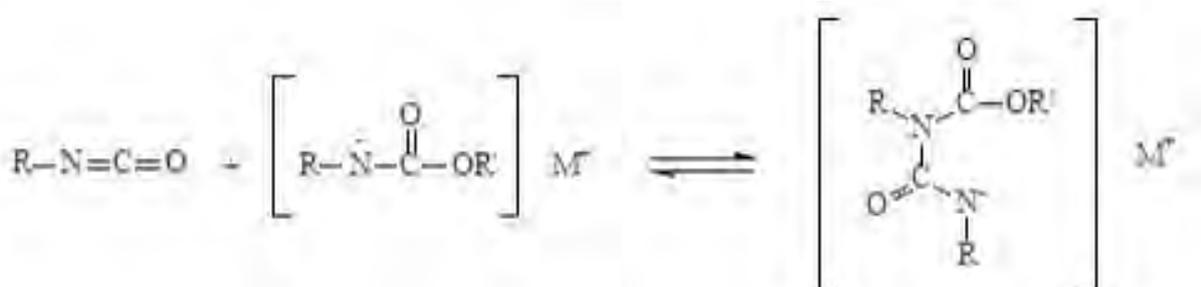
Somma al doppio legame azoto-carbonio dell'isocianato del catalizzatore M⁺

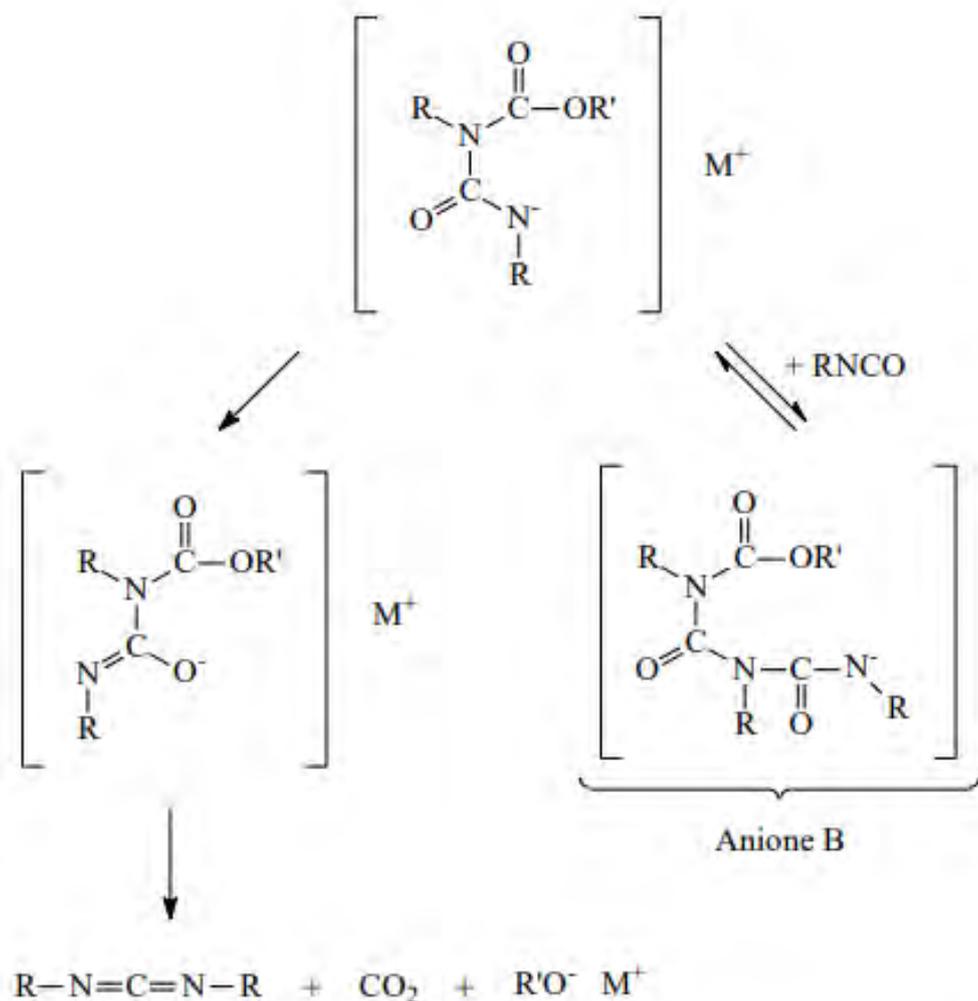


Delocalizzazione della carica elettronica sull'ossigeno

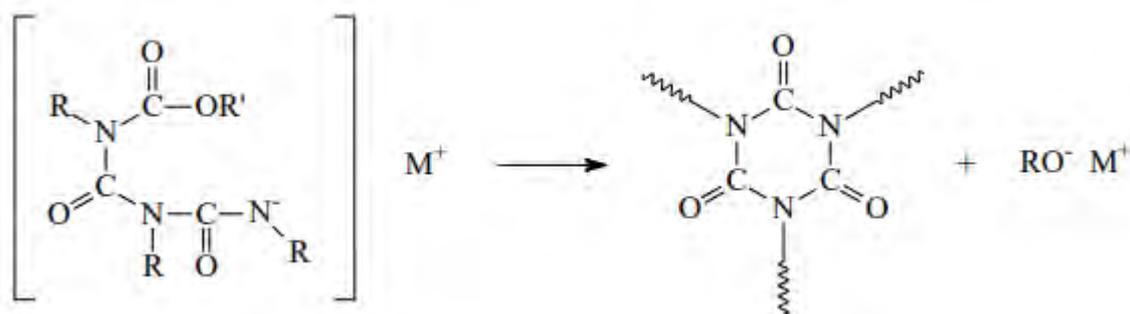


Addizione di una molecola di isocianato





Stabilizzazione



La reazione di ciclotrimerizzazione è decisamente esotermica.

I **poliisocianurati (PIR)** costituiscono una classe di oligomeri e polimeri di grande interesse nella produzione di poliuretani.

La qualità della schiuma poliuretanicca dipende dalla qualità e quantità dei reagenti dei poliisocianati e da un indice costituito dal rapporto tra gruppi NCO e gruppi OH (moltiplicato per 100). Nelle

schiume poliuretaniche tradizionali il rapporto non supera 120, quando si utilizzano in miscela anche i poliisocianurati il rapporto varia tra 120 e 600, quando si usano solo poliisocianurati il rapporto può superare 1000.

Ricerche per la sostituzione dei diisocianati nella produzione di poliuretani

Parallelamente alla produzione tradizionale sono state intraprese ricerche per sostituire i diisocianati seguendo quattro vie:

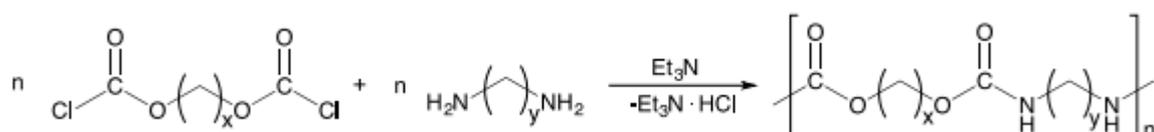
- Policondensazione di policarbammati con polialdeidi, di polioli o poliammine con policloruri di carbonile o di policarbammati
- Riarrangiamento molecolare di Lossen, Hofmann e Curtius
- Polimerizzazione per apertura di carbammati ciclici
- Poliaddizione di policarbonati ciclici e poliammine

Principali poliuretani alternativi

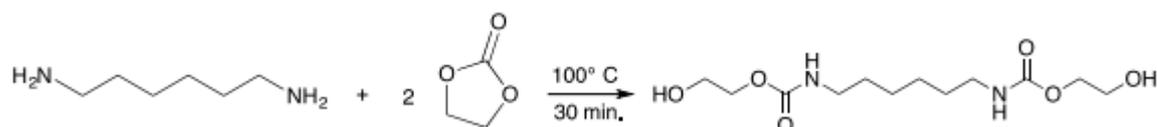
Già a partire dagli anni attorno al 1960 sono state messe a punto sintesi alternative per evitare l'uso dei diisocianati per produrre poliuretani denominati "Non Isocyanate PolyUrethanes" (NIPUs) che sono state sviluppate prevalentemente nel recente decennio.

Reazioni di policondensazione

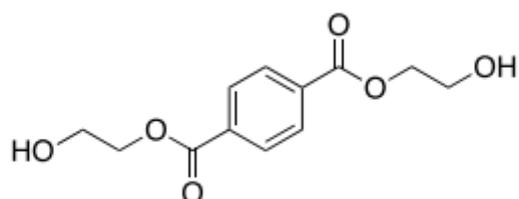
Si può citare come esempio la sintesi per reazione di alchilene bis cloroformiati con diammine



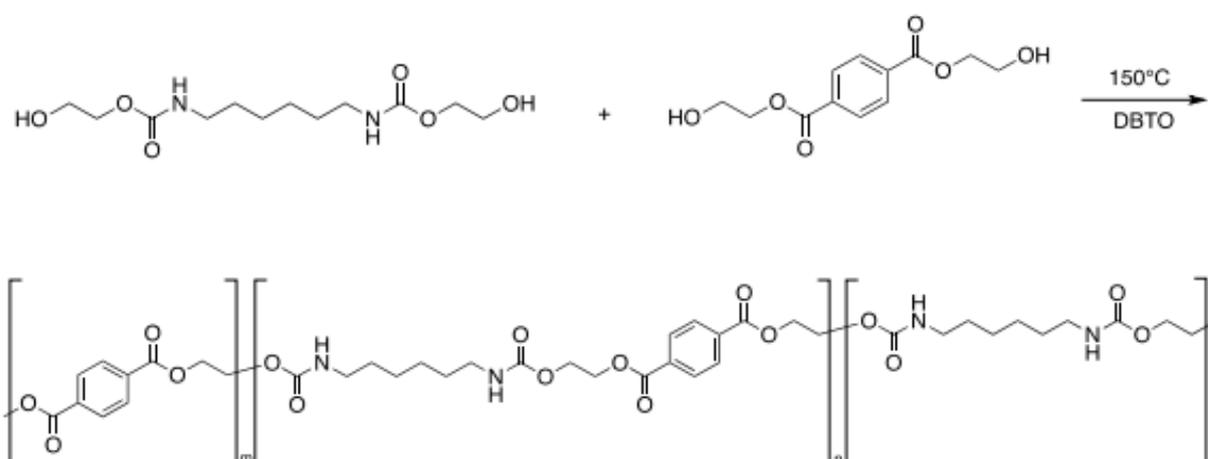
Sono stati sintetizzati anche monomeri alternativi come il bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato



e il bis(2-idrossietil)-tereftalato

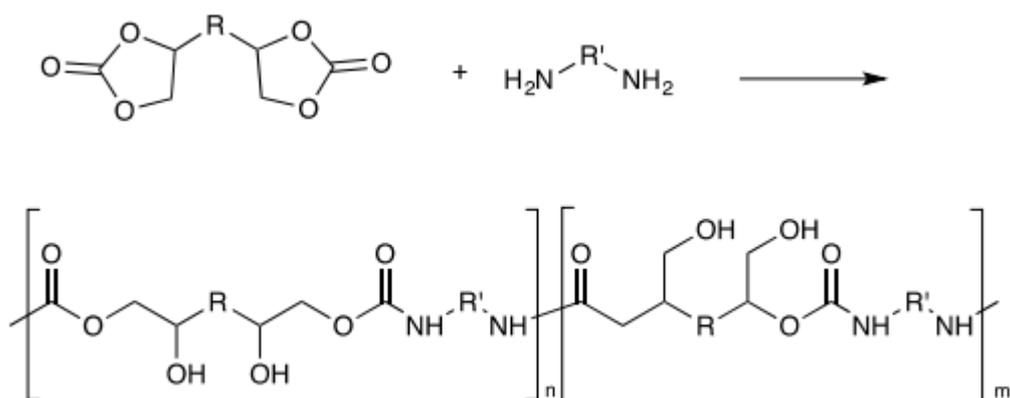


Questi due monomeri possono essere utilizzati per ottenere poliuretani per copolimerizzazione



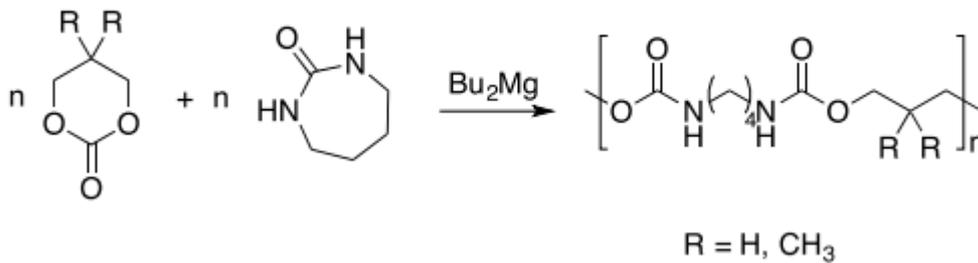
Reazioni di poliaddizione

Partendo da carbonati biciclici e diammine alifatiche si possono ottenere poliidrossiuretani (PHUs)



Polimerizzazione per apertura di anello

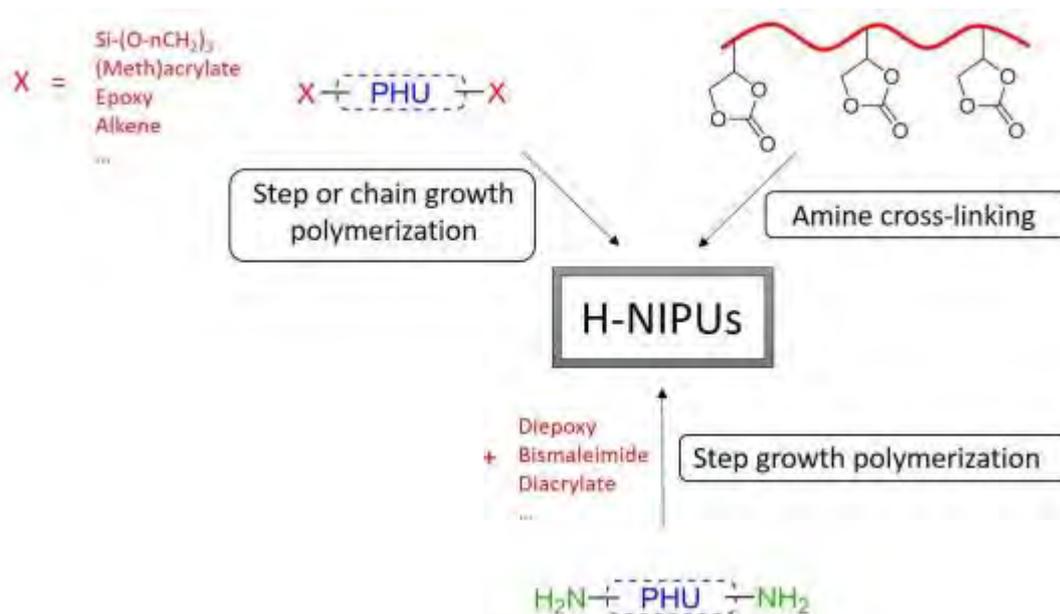
Si cita come esempio la reazione tra una urea ciclica e un carbonato ciclico che produce un poliuretano lineare



Fonte. Tesi di laurea in Chimica industriale di Iacopo Bonucci Università di Bologna. (a.a. 2014-2015)

Analoghi risultati emergono dalla tesi di dottorato di ricerca di Adrien Cornille - Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (2016)

Ipoliidrossiuretani (PHUs) ottenuti negli anni più recenti per reazione tra ciclocarbonati e ammine, che presentano gruppi OH liberi, offrono interessanti soluzioni per la sintesi di polimeri ibridi esenti da diisocianati (H-NIPUs) con l'introduzione di gruppi acrilici, metacrilici, epoxy... come indicato nello schema generale



Yvan Ecochard, Sylvain Caillol. Hybrid Polyhydroxyurethanes: how to overcome limitations and reach cutting edge properties? 2020. Manuscript_e63de756adcc005b843feb221d14c534 <https://www.elsevier.com/open-access/userlicense/1.0/>

In attesa delle produzioni alternative dei poliuretani occorre tener conto nella produzione dei principali monomeri TDI e MDI delle migliori tecniche a disposizione (BAT) per rendere minimo l'impatto ambientale facendo riferimento al documento JRC: Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Large Volume Organic Chemicals (2017) - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control) che dedica il capitolo 10 (pg.443-487)

Note tossicologiche

Le modalità di assorbimento, distribuzione, metabolizzazione ed escrezione dei diisocianati sono documentate in numerosi lavori e sintetizzate in documenti ufficiali relativamente recenti (ECHA, ASTDR...). In questo paragrafo vengono presi in considerazione i diisocianati aromatici tuttora utilizzati in quantità decisamente rilevante rispetto agli altri disponibili.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2018) Toxicological Profile for Toluene Diisocyanate and Methylenediphenyl Diisocyanate. Atlanta, GA: ATSDR. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp206.pdf>

Occorre prioritariamente tenere conto della reattività rispetto alle molecole e alle macromolecole biologiche e della possibilità della formazione di addotti.

I gruppi isocianici reagiscono mediante addizione su gruppi funzionali nucleofili contenenti idrogeno (OH, NH₂, SH).

I gruppi OH sono presenti nelle catene laterali di alcune proteine: treonina, tirosina, serina.

Il gruppo NH₂ è presente nella catena laterale della lisina e nella catena terminale di amminoacidi.

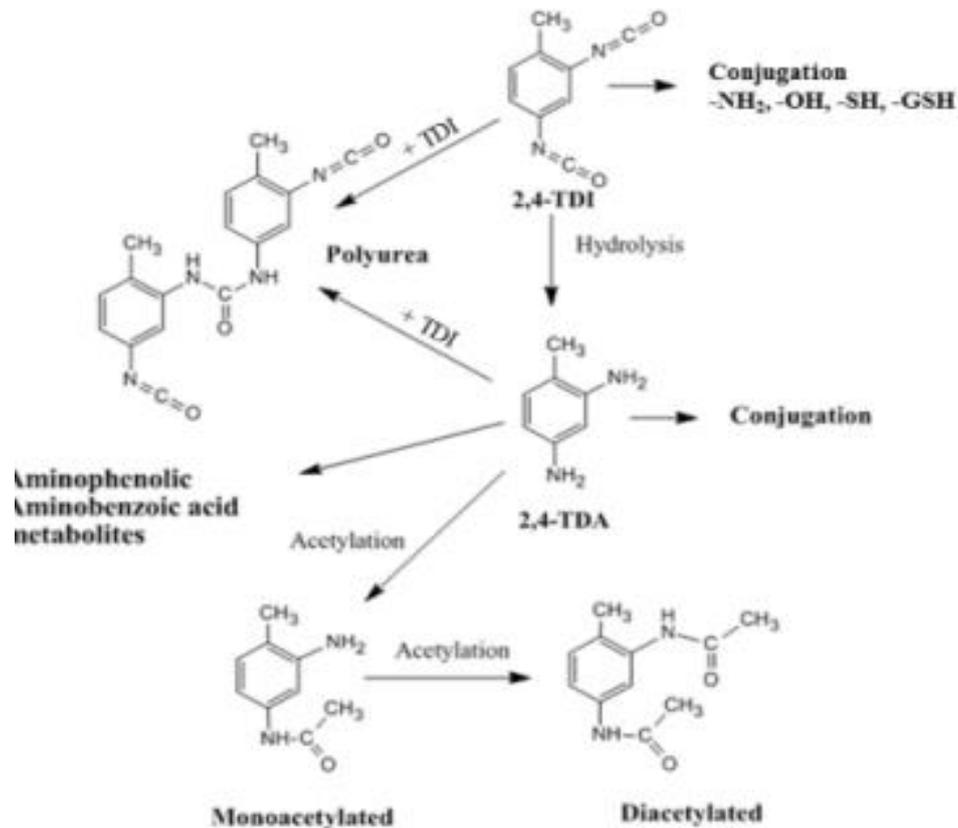
Il gruppo SH è presente nella cisteina e nella catena laterale del glutatione.

I vari addotti che si formano possono essere utilizzati come markers di esposizione.

Durante la metabolizzazione si formano diammine aromatiche utili per il biomonitoraggio degli esposti.

Si riporta come esempio il ciclo metabolico del 2,4 TDI

Schema del metabolismo da: Office of environmental health hazard assessment (OEHHA). Toluene Diisocyanate Reference Exposure Levels Technical Support Document for the Derivation of Noncancer Reference Exposure Levels. March 2016.



Alcuni dati tossicocinetici

Dati desunti da:

Wisnewski AV, Redlich CA, Mapp CE, Bernstein DI. Polyisocyanates and their prepolymers. Asthma in the Workplace: 262-75. Taylor & Francis Group, LLC; 2013.

Deutsche Forschungsgemeinschaft. The MAK-Collection of MAK Value Documentations. 2015. <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527600418/topics>.

Schupp Th. and Plehiers P. M Absorption, distribution, metabolism, and excretion of methylene diphenyl diisocyanate and toluene diisocyanate: Many similarities and few differences Toxicology and Industrial Health 38(9). 2022

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2018) Toxicological Profile for Toluene Diisocyanate and Methylenediphenyl Diisocyanate. Atlanta, GA: ATSDR. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp206.pdf>

Assorbimento

Durante l'esposizione per inalazione (che costituisce la via più importante) i diisocianati vengono assorbiti nel tratto respiratorio. La sperimentazione eseguita con TDI a $40 \mu\text{g m}^{-3}$ in camera di

esposizione per circa 8 ore, corrispondente ad una dose complessiva di 120 µg di TDI, ha evidenziato livelli plasmatici di TDI pari a 2,2 µgL⁻¹ dopo 8 ore.

L'assorbimento per via cutanea passa attraverso lo strato esterno della cute e dà luogo a coniugati e metaboliti.

Distribuzione

La distribuzione avviene dopo il legame con albumina ed emoglobina. Usando TDI marcato con radioisotopo ¹⁴C si sono riscontrate nelle cavie esposte per via inalatoria concentrazioni radioattive nel sangue pari al 74-98 % (rats) e 99,7 % (guinea pigs).

Metabolismo

I metaboliti più importanti sia nell'uomo che negli animali sono la toluendiammina (TDA) e relativi acetilderivati. (vedi figura alla pagina precedente)

Le concentrazioni plasmatiche di TDA raggiungono il massimo 24 ore dopo la fine dell'esposizione.

L'emivita è di circa 10 giorni.

Eliminazione

L'eliminazione dei metaboliti avviene attraverso l'escrezione per via fecale e urinaria

L'eliminazione urinaria risulta bifasica: la prima eliminazione è caratterizzata da una emivita di 2-5 ore la seconda di oltre 6 giorni.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2018) Toxicological Profile for Toluene Diisocyanate and Methylenediphenyl Diisocyanate. Atlanta, GA: ATSDR. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp206.pdf>

Effetti

Effetti acuti

Le esposizioni a concentrazioni elevate di vapori provocano effetti marcati di irritazione per via di una reazione rapida degli isocianati con le proteine della mucosa respiratoria fino alla necrosi della stessa nei casi più estremi. La sintomatologia immediata si traduce nella comparsa di tosse e dispnea con riduzione della funzionalità respiratoria fino all'edema polmonare e alla polmonite chimica nei casi più gravi; il danno diretto ai tessuti favorisce inoltre la sovrainfezione batterica, la formazione di apteni capaci di provocare la sensibilizzazione di una determinata percentuale di soggetti esposti e la liberazione di mediatori chimici delle reazioni infiammatorie ed allergiche. Questi ultimi meccanismi possono portare ad una sintomatologia differita nel tempo che si traduce nella comparsa di asma occupazionale, causa preminente dell'esposizione a diisocianati. L'incidente industriale di Bhopal ha provocato l'emissione accidentale di una nube di metil-isocianato con irritazione diretta sulle vie aeree della popolazione colpita. (Bello, 2007; De Salve M, 1998).

Per gli isocianati di maggior impiego il Niosh ha stabilito le concentrazioni IDLH (IMMEDIATELY DANGEROUS TO LIFE OR HEALTH CONCENTRATIONS) che sono anche utilizzate nella modellizzazione per la prevenzione degli incidenti rilevanti ed i piani di emergenza esterna per l'esposizione acuta o a breve termine ad alte concentrazioni con gravi effetti irreversibili sulla salute, compromissione della capacità di uscire dall'ambiente di esposizione e, in casi estremi, la morte.

Tabella N: NIOSH IDLH isocianati

Substance	CAS no.	IDLH Value (1994)*	New/Updated Values
Methyl isocyanate [MIC]	624-83-9	3 ppm	0.12 ppm (0.28 mg/m ³) (NIOSH Pub. No. 2017-105)
Methylene bisphenyl isocyanate [MDI]	101-68-8	75 mg/m ³	
Toluene 2,4-diisocyanate [TDI]	584-84-9	2.5 ppm	

Esempi di casi mortali a seguito di esposizione a diisocianati

Da: Wisnewski et al. Severe Asthma and Death in a Worker Using Methylene Diphenyl Diisocyanate Am J Ind Med. 2022 March; 65(3): 166–172. doi:10.1002/ajim.23323. Author manuscript; available in PMC 2023 March 01

Asthma Deaths from Diisocyanate Exposure

Cause	Sex	Year of Death	Sensitizing Agent	Occupation	Reference
1	M	1985	TDI	car painter	Anonymous: Incident reports: Car paint death. Toxic Subst Bull 1985;4:7 ¹⁹ (also cited/reviewed in Carino et al.) ¹⁴
2	M	1987	TDI	car painter	Fabbri et al. ²⁰
3	M	1989	TDI	flame lamination	CCINFO fatality reports, record No. 1710, (also cited/reviewed in Carino et al.) ¹⁴
4	M	1992	MDI	foundry	Carino et al. ¹⁴
5	M	2003	MDI	truck bed liner	Chester et al. ²¹
6	M	2005	MDI and TDI	adhesive manufacture	Project SENSOR News. Asthma Mortality. Volume 19, No. 3 (2008) ²²
7	F	2006	TDI	machine operator	Reilly et al. ²³
8	M	2015	diisocyanate	casting room machine operator	Reilly et al. ²³

Effetti cronici

Fra gli effetti cronici si possono ricordare sensibilizzazione respiratoria e cutanea, irritazione del tratto respiratorio e riduzione della funzionalità polmonare. La patologia occupazionale maggiormente riscontrata è l'asma dovuta a sensibilizzazione e con una certa frequenza l'alveolite allergica estrinseca e la bronco pneumopatia cronico ostruttiva. Anche dopo la fine dell'esposizione può verificarsi uno stato di infiammazione cronica delle vie aeree.

Effetti cancerogeni

Lo IARC assegna il TDI alla categoria 2B (possibile cancerogeno per l'uomo).

International Agency for Research on Cancer (IARC). Toluene Diisocyanates. IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans 1999; 71(2): 865-79.

Prueitt RL, Rhomberg LR, Goodman JE. Hypothesis-based weight-of evidence evaluation of the human carcinogenicity of toluene diisocyanate. Crit Rev Toxicol 2013; 43(5): 391-435

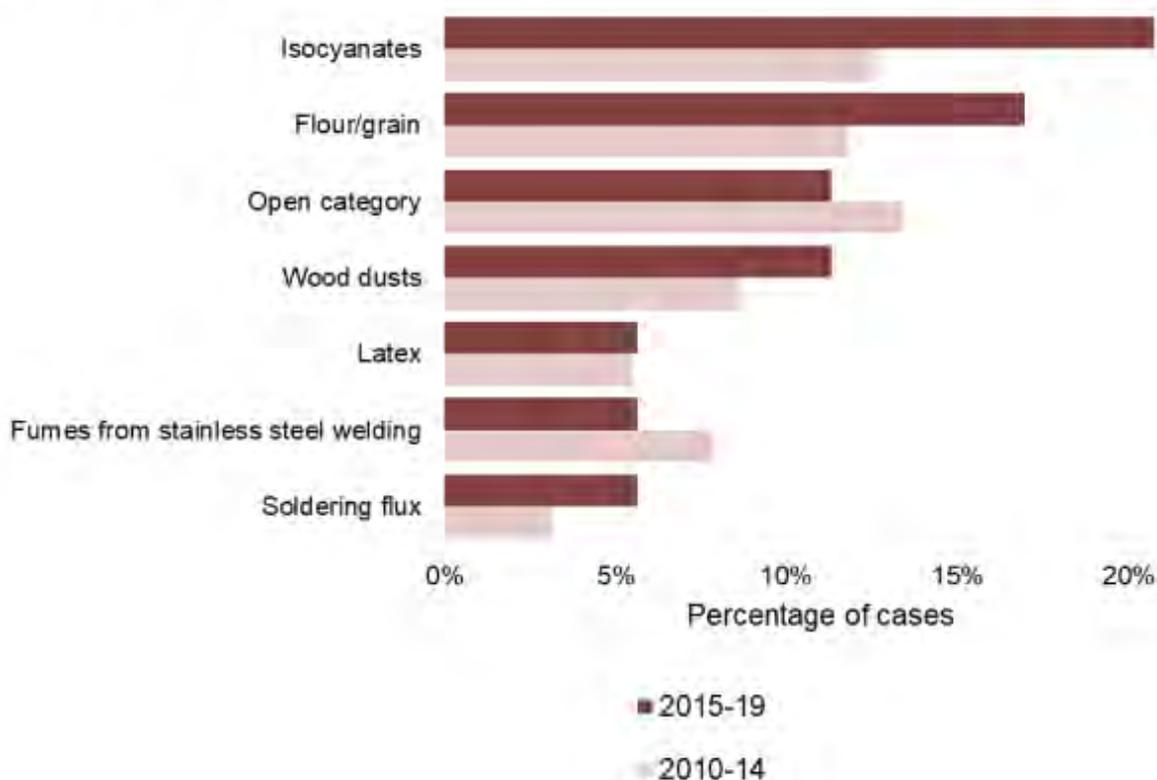
Studi epidemiologici

Sono stati condotti numerosi studi epidemiologici in particolare per gli effetti sull'apparato respiratorio. Recentemente Collins e coll. hanno definito, in base a osservazioni pluriennali, che un livello espositivo a TDI di 0,14 µg NCO m⁻³ (TWA) comporta un incremento di rischio di sviluppare asma pari all'1% rispetto alla popolazione generale.

Collins JJ et al. Incidence of Occupational Asthma and Exposure to Toluene Diisocyanate in the United States Toluene Diisocyanate Production Industry. J Occup Environ Med 2017

Nei recenti dati HSE l'asma occupazionale occupa il primo posto:

Figure 3: Most common agents for occupational asthma (IIDB 2010-2014 & 2015-2019)



HSE Work-related asthma statistics, 2022 Data up to March 2022 Annual statistics Published 23 November 2022

Una recente revisione di letteratura di Coureau e coll. su 39 studi pubblicati in letteratura ha concluso che l'incidenza di asma professionale secondario all'esposizione agli isocianati è diminuita da oltre il 5% all'inizio degli anni 90' allo 0,9% nel 2017 negli Stati Uniti grazie all'adozione delle misure di prevenzione e protezione.

(Coureau E, Isocyanate Exposure and Occupational Asthma Still a Major Occupational Health Concern? Systematic Literature Review, Int J of Envir Res and Pub Health, 2021)

Esposizione lavorativa

I valori degli intervalli di esposizione che si ricavano dalla documentazione fornita dalle aziende all'ECHA (Chemical Safety Reports (CSRs) of REACH Registration Dossiers) sono i seguenti:

- MDI: 5.6–29 $\mu\text{g m}^{-3}$;
 - TDI: 5–32 $\mu\text{g m}^{-3}$;
 - HDI: 3–23.5 $\mu\text{g m}^{-3}$.
- Dag Rother and Urs Schlüter Occupational Exposure to Diisocyanates in the European Union (Review). Annals of Work Exposures and Health, 2021, Vol. 65, No. 8

Altri dati recenti ordinati in modo decrescente mostrano undispersione di valori più elevata

- HDI and its oligomers in coatings—from 0.003 up to 5566.3 $\mu\text{g m}^{-3}$ (90th percentile), total range: 0.003– 245 000 $\mu\text{g m}^{-3}$
- MDI in spray foam applications—from limit of quantification (LoQ) up to 2050 $\mu\text{g m}^{-3}$
- TDI in manufacture of foam—from LoQ up to 203 $\mu\text{g m}^{-3}$
- TDI in manufacture of PUs and PU composite materials—from LoQ up to 67.3 $\mu\text{g m}^{-3}$
- TDI in adhesives—from LoQ up to 48.2 $\mu\text{g m}^{-3}$
- MDI in adhesives—from LoQ up to 43 $\mu\text{g m}^{-3}$
- MDI in manufacture of PUs and PU composite materials—from LoQ up to 32.8 $\mu\text{g m}^{-3}$
- TDI in coatings—from LoQ up to From LoQ up to 35 $\mu\text{g m}^{-3}$
- MDI in manufacture of foam—from LoQ up to 29 $\mu\text{g m}^{-3}$
- HDI in adhesives—from LoQ up to 1.0 $\mu\text{g m}^{-3}$

Dag Rother* and Urs Schlüter: Occupational Exposure to Diisocyanates in the European Union (review). Annals of Work Exposures and Health, 2021, 893–907

Determinazione dei diisocianati per la valutazione dei rischi

La determinazione analitica dei diisocianati nei prodotti industriali e nell'aria viene eseguita prendendo a riferimento le metodiche ufficiali disponibili che devono garantire livelli di sensibilità e affidabilità richiesti dalla restrizione 74 dell'ECHA (0,1% in peso di diisocianati liberi) e dei valori limite di esposizione negli ambienti di lavoro (HSE 2020 : 0,02 mg.m^{-3} TWA e 0,07 mg.m^{-3} –NCO STEL, e altri più severi). La tendenza attuale è quella di esprimere il valore limite come somma complessiva dei gruppi NCO (Total Reactive Isocyanate Groups-TRIG). Si riduce in tal modo il rischio di sottostima

per la possibile esclusione di composti isocianici presenti ma non determinati analiticamente e si consente una più semplice confronto con altre situazioni espositive.

G. McConnachie, P. Johnson, “*Total Reactive Isocyanate Group (TRIG) Measurement: A Commentary*”, *Annals of Work Exposures and Health*, 2023, Vol. 67, No. 5, pag. 553-558. (<https://doi.org/10.1093/annweh/wxad007>)

Il 13 febbraio 2023 la Commissione Europea ha proposto l'introduzione dei primi Valori Limite di esposizione professionale per i diisocianati dove, allo stato, non sono ancora definiti VLE comunitari

Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL amending Council Directive 98/24/EC and Directive 2004/37/EC of the European Parliament and of the Council as regards the limit values for lead and its inorganic compounds and diisocyanates

Anche in questo caso i valori limite adottati sono espressi come somma complessiva dei gruppi NCO precisamente:

- un primo valore di $6\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$ per la concentrazione massima di una sostanza nell'aria che un lavoratore respira in un periodo di riferimento determinato, pari a 8 ore

- un secondo limite per l'esposizione di breve durata di $12\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$, corrispondente a un periodo di riferimento pari a 15 minuti.

Quest'ultimo si applica quando un limite di esposizione complessivo non è sufficiente a limitare adeguatamente gli effetti nocivi sulla salute derivante da un'esposizione breve ma ad alta intensità.

Per il raggiungimento del rispetto dei VLE è previsto un periodo di transizione al 31 dicembre 2028 con limite di esposizione professionale proposto a $10\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$, ed esposizione a breve termine limitata a $20\mu\text{g NCO}/\text{m}^3$.

Infine, nel final proposal della Direttiva i valori limite per i diisocianati sono accompagnati dalla nota sulla possibile esposizione per assorbimento cutaneo che richiede l'adozione delle corrispondenti misure protettive.

Il documento da sottoporre all'approvazione del Parlamento europeo e del Consiglio prevede 2 anni di tempo per il recepimento della direttiva nell'ordinamento nazionale degli Stati membri dell'Unione.

Nel frattempo, anche in assenza di valori cogenti, sono noti e disponibili valori OEL internazionali, stabiliti in Europa da Irlanda – Norvegia – Svezia, Finlandia, Svizzera, U.K, ed altri reperibili nel D-BASE IFA-Gestis International limit values for chemical agents (Occupational exposure limits, OELs) <https://limitvalue.ifa.dguv.de/>.

I riconosciuti TLV della ACGIH-USA sono stati assegnati con il criterio di riferirli alla singola molecola (Tabella 2)

TABELLA 2				
Valori ACGIH TLV® TWA/STEL				
Sostanza	CAS	TWA (ppm)	STEL (ppm)	Note
Isocianato di etile	109-90-9	0,02	0,06	Cute; sens. cutaneo
Di isocianato di esametilene	822-06-0	0,005		IBE
Di isocianato di isoforone	4098-71-9	0,005		
Di Isocianato di difenil metano [MDI]	101-68-8	0,005		
Metilen bis (4-cicloesil isocianato)	5124-30-1	0,005		
Isocianato di metile [MIC]	624-83-9	0,02	0,06	Cute; sens. cutaneo
Fenil Isocianato	103-71-9	0,005	0,015	Cute; sens. cutaneo e respiratorio
Toluen di isocianato, 2,4- o 2,6- (o miscele) [TDI]	[584-84-9; 91-08-7]	0,001	0,005	Cute; sens. cutaneo e respiratorio. IBE
IBE Indicatore biologico di esposizione con limite associato				

Convertendo tramite il peso molecolare, i prossimi limiti EU risultano dello stesso ordine di grandezza di quelli ACGIH, anche se in alcuni casi tendenzialmente inferiori.

Metodi di campionamento e analisi

Le principali determinazioni analitiche messe a punto e utilizzate nell'ultimo decennio possono essere così schematizzate:

Determinazione nei prodotti

ISO 14896:2019 (2019) Plastics — Polyurethane Raw Materials — Determination of Isocyanate Content. Geneva, Switzerland: ISO.

British Standards Institute. (2013). BS EN 1242:2013. adhesivesdtermination of isocyanate content. London: British Standard

Determinazioni nell'aria nell'ambiente di lavoro

Secondo il TUSL (art.225), salvo che possa dimostrare con altri mezzi il conseguimento di un adeguato livello di prevenzione e di protezione, periodicamente ed ogni qualvolta sono modificate le condizioni che possono influire sull'esposizione, occorre effettuare la misurazione degli agenti che possono presentare un rischio per la salute, con metodiche standardizzate.

Valutazione dell'esposizione per via inalatoria

L'impostazione dei programmi di campionamenti per determinare l'esposizione professionale nei luoghi di lavoro deve tenere conto di quanto stabilito dalla norma UNI EN 689:2019 [XX] adottando in primo luogo una strategia che consenta per quanto possibile di verificare la conformità ai valori limite di esposizione occupazionale

UNI EN 689:2019 Esposizione nei luoghi di lavoro – Misurazione dell'esposizione per inalazione agli agenti chimici – Strategia per la verifica della conformità coi valori limite di esposizione occupazionale, 2019

A. Cattaneo e al. "Strategie di valutazione del rischio chimico negli ambienti di lavoro – guida operativa per la valutazione dell'esposizione occupazionale per via inalatoria ad agenti di rischio chimici e per la verifica della conformità con i valori limite di esposizione occupazionale", MONOGRAFIE IN IGIENE INDUSTRIALE – VOLUME 4, 2023, Associazione Italiana degli Igienisti Industriali ETS, Milano. ISBN 978-88-86293-43-3

Health and Safety Executive (HSE). (2015) MDHS 25/4 Organic isocyanates in air. Available at <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs25-4.pdf>

(ISO). (2019). ISO 17735:2019. Workplace atmospheres— determination of total isocyanate groups in air using 1-(9-anthracenylmethyl)piperazine (MAP) reagent and liquid chromatography. Geneva: International Organization for Standardization.

(ISO). (2013). ISO 17734-1:2013. determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry—part 1: isocyanates using dibutylamine derivatives. Geneva: International Organization for Standardization

ISO 17734-1:2013 (2013) Determination of Organonitrogen Compounds in Air Using Liquid Chromatography and Mass Spectrometry — Part 1: Isocyanates Using Dibutylamine

(ISO). (2012a). ISO 14382:2012. Workplace atmospheres—determination of toluene diisocyanate vapours using 1-(2-pyridyl) piperazine-coated glass fibre filters and analysis by high performance liquid chromatography with ultraviolet and fluorescence detectors. Geneva: International Organization for Standardization

(ISO). (2012b). ISO/TR 17737:2012 workplace atmospheres—guidelines for selecting analytical methods for sampling and analysing isocyanates in air. Geneva: International Organization for Standardization

OSHA. United States Department of Labor Occupational Safety and Health Administration. *Sampling and analytical methods*. 2015 Available at <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html>

(ISO). (2019). ISO 17735:2019. Workplace atmospheres— determination of total isocyanate groups in air using 1-(9-anthracenylmethyl)piperazine (MAP) reagent and liquid chromatography. Geneva: International Organization for Standardization.

Bello D, Streicher RP. (2013) Evaluation of the DAN method for the determination of total reactive isocyanate group: phase III-LC-MS/MS analytical finish and field testing. Manchester (UK): International Isocyanate Institute Inc. 11653.

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) IV edition: METHODS 5521, 5522, 5525

Per controllare l'esposizione a isocianati a fronte dei TLV ACGIH la metodica NIOSH 5521 prevede l'impiego di gorgogliatori (impinger), oggi meno utilizzati.

Il metodo OSHA è basato sul campionamento per derivatizzazione, mediante filtri in fibra di vetro impregnati di 12-PP cioè 1-(2-piridil)piperazina. (OSHA 47 aggiornato nel 2021 come OSHA 5002). Con il metodo OSHA 5002 si arriva ad un limite di quantificazione intorno a 1 - 3 $\mu\text{g m}^{-3}$ di specie come TDI e MDI (fra i più frequentemente utilizzati).

Espressi in NCO il LOQ corrisponde rispettivamente a 0,63 e 0,87 $\mu\text{g m}^{-3}$, vicini al decimo valore limite UE di prossima adozione.

Secondo la norma UNI EN 689 il LOQ del metodo utilizzato per la misura dell'agente chimico dev'essere di 1/10 del VLE oppure di 1/5 con 5 misure.

Determinazione sulle superfici - Valutazione dell'esposizione per via cutanea

Per la valutazione dell'esposizione per via cutanea ci si può riferire a:

Donchenko A et al.. Development of a method for quantification of toluene diisocyanate and methylenediphenyl diisocyanate migration from polyurethane foam sample surface to artificial sweat by HPLC-UV-MS. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*. 2020 Apr 1;1142:122027. doi: 10.1016/j.jchromb.2020.122027. Epub 2020 Feb 27. PMID: 32145637.

United States Environmental Protection Agency, Indoor Exposure Product Testing Protocols, 2017. https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-01/documents/indoor_exposure_testing_protocols_version_2.pdf

M. C. Aprea e al. "La valutazione dell'esposizione cutanea", MONOGRAFIE IN IGIENE INDUSTRIALE – VOLUME 2, 2014, Associazione Italiana degli Igienisti Industriali, Milano. ISBN 978 88 86293-25-9

Monitoraggio biologico

Il monitoraggio biologico sugli esposti a diisocianati si basa sulle diammine che derivano dall'idrolisi degli addotti alle proteine presenti nell'urina e nel plasma. Viene generalmente eseguita la determinazione nelle urine in quanto non invasive; tenendo conto della breve emivita delle diammine (2-5 ore) rappresentano l'esposizione relativa al turno alla fine del quale è stata raccolta l'urina. Per rappresentare l'esposizione di lungo periodo occorre determinare gli addotti nel plasma che presentano emivita sufficientemente lunga. Oltre che per TDI e MDI sono disponibili metodiche per HDI e IPDI.

Cocker J. Biological monitoring for isocyanates. *Ann Occup Hyg* 2011; 55(2): 127-31

Cocker J et al. Hexamethylene diisocyanate, 2,4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate, isophorone diisocyanate and 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate – Determination of hexamethylenediamine, 2,4-toluenediamine, 2,6-toluenediamine, isophoronediamine and 4,4'-methylenedianiline in urine using gas chromatography-mass spectrometry. *Biomonitoring Methods*. 2017; 3

Wisniewski AV. et al. . Biomonitoring hexamethylene diisocyanate (HDI) exposure based on serum levels of HDI-specific IgG. *Ann Occup Hyg*. 2012;56:901–910

Jones K. et al.; HBM4EUDIisocyanates Study—Research Protocol for a Collaborative European Human Biological Monitoring Study on Occupational Exposure. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2022, 19, 881

ACGIH®, ACGIH® Threshold Limit Values (TLVs®) and Biological Exposure Indices (BEIs®), 2023

Destino ambientale

L'impatto dei diisocianati sulle matrici ambientali aria, acqua, suolo è stato oggetto di numerosi studi in relazione alle aziende produttrici dei monomeri, alle aziende di produzione dei poliuretani, agli utilizzatori di prodotti contenenti diisocianati. Le misure di controllo messe in atto nel corso degli anni hanno consentito di mantenere a livelli sempre più bassi l'impatto anche con l'aumento della produzione. Prendendo come fonte le schede predisposte dall'**International Isocyanate Institute** si possono così sintetizzare

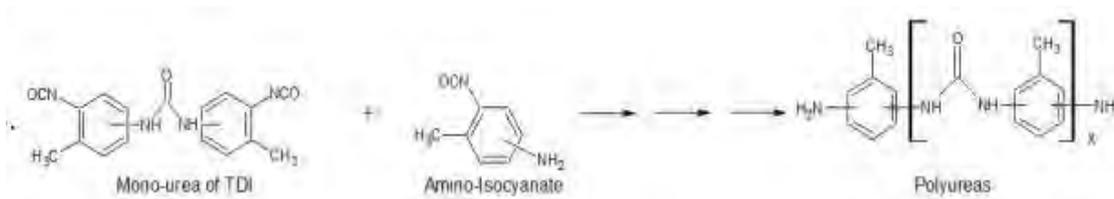
TDI

-In **atmosfera** avviene tramite fotolisi l'ossidazione a CO₂ e la formazione di ossidi di azoto (NO_x)

-Nelle **acque superficiali** l'idrolisi comporta la formazione di toluendiamina (TDA) che interessa anche i sedimenti. Si formano inoltre poliuree secondo i seguenti step:

- Formazione di ammino isocianato
- Formazione di monourea TDI

- Formazione di toluendiammina
- Reazione di monourea TDI e amminoisocianato con formazione di poliuree che precipitano nei sedimenti



- Nei **suoli** sempre per idrolisi si formano TDA e poliuree

Dati ecotossicologici

Studi su pesci, alghe, invertebrati...utilizzando come indicatori:

EL₅₀ = Median Effective Loading Rate (causing effects in 50% of exposed population)

LL₀ = Highest tested loading rate showing no mortality in the exposed population

LL₅₀ = Median Lethal Loading Rate (causing mortality in 50% of exposed population)

E_rL₅₀ = Median Effective Loading Rate (causing 50% reduction in growth rate of exposed population)

NOELR = No Observed Effect Loading Rate (highest loading rate showing no effects of exposed population)

EC₅₀ = Median Effective Concentration in Soil (dry wt. basis)

NOEC = No Observed Effect Concentration in Soil (dry wt. basis)

hanno portato ai risultati sintetizzati nella tabella seguente:

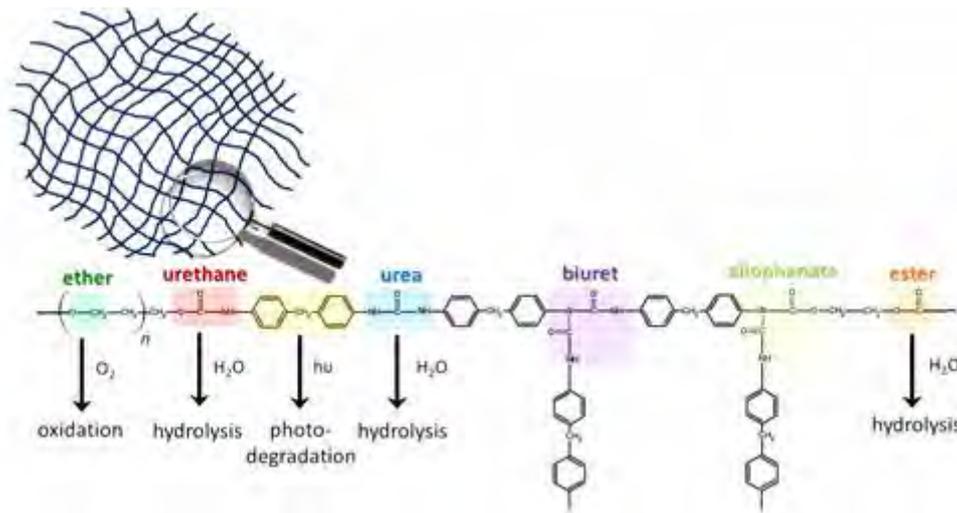
Substance	Tested Species	Toxicological Endpoint	Result (mg/L)
80: 20 TDI	Daphnia magna (invertebrate)	48 h EL ₀	1.6
		48 h EL ₅₀ (immobilization)	12.5
80: 20 TDI	Daphnia magna (invertebrate)	48 h EL ₀	6.25
		48 h EL ₅₀ (immobilization)	18.3
80: 20 TDI	Daphnia magna (invertebrate)	21 d EL ₅₀	2
		21 d NOELR (Reproduction)	1.1
80: 20 TDI	Desmodesmus subspicatus (green algae)	96 h ErL ₅₀	4,300
		96 h NOELR (growth rate inhibition)	≥ 100
80: 20 TDI	Chlorella vulgaris (green algae)	96 h EL ₅₀ (growth)	4,300
80: 20 TDI	Skeletonema costatum (marine diatom)	96 h EL ₅₀ (growth)	3,230
80: 20 TDI	Danio rerio (Zebra fish)	96 h LL ₀	< 100
		96 h LL ₅₀ (mortality)	> 250
80: 20 TDI	Oryzias latipes (Rice fish)	96 h LL ₅₀ (mortality)	4,170
80: 20 TDI	Onchorynchus mykiss (Rainbow trout)	96 h LL ₅₀ (mortality)	133
2: 6-TDI	Pimephales promelas (Fathead Minnow)	96 h LL ₅₀ (mortality)	164
80: 20 TDI	Eisenia fetida (Earthworm)	14 d LC ₅₀ (mortality)	> 1,000 mg/kg
		14 d NOEC (biomass)	≥ 1,000 mg/kg
		14 d NOEC (behavior)	≥ 1,000 mg/kg
80: 20 TDI	Avena sativa (Oat)	14 d EC ₅₀ (growth rate)	> 1,000 mg/kg
		14 d NOEC (emergence)	≥ 1,000 mg/kg
		14 d NOEC (survival)	≥ 1,000 mg/kg
		14 d NOEC growth rate)	≥ 1,000 mg/kg
80: 20 TDI	Lactuca sativa (Lettuce)	14 d EC ₅₀ (growth rate)	> 1,000 mg/kg
		14 d NOEC (emergence)	≥ 1,000 mg/kg
		14 d NOEC (survival)	≥ 1,000 mg/kg
		14 d NOEC growth rate)	≥ 1,000 mg/kg
80: 20 TDI	Activated Sludge (domestic sewage treatment)	3 h EC ₅₀ (respiration Inhibition)	> 100

MDI

Il comportamento nelle matrici ambientali è del tutto simile a quello del TDI che prevede la formazione di metilendianilina (MDA) e poliuree; analoghi sono i risultati delle prove ecotossicologiche.

Substance	Tested Species	Toxicological Endpoint	Result (mg/L)
4,4'-MDI	Daphnia magna (invertebrate)	48 h EL ₅₀ (immobilization)	9.0 mg/L
2,4'-MDI	Daphnia magna (invertebrate)	48 h EL ₅₀ (immobilization)	3.7 mg/L
4,4'-MDI	Desmodesmus subspicatus (algae)	72 h E ₁₀ L ₅₀ 72 h NOELR (growth rate inhibition)	> 100 mg/L ≥ 100 mg/L
4,4'-MDI	Danio rerio (Zebra fish)	96 h LL ₅₀ (mortality)	> 100 mg/L
4,4'-MDI	Activated Sludge (domestic sewage treatment)	3 h EC ₅₀ 3 h NOEC (respiration inhibition)	> 1,000 mg/L 250 mg/L
pMDI	Daphnia magna (invertebrate)	48 h EL ₅₀ (Immobilization)	13.2 mg/L
pMDI	Daphnia magna (invertebrate)	21 d NOELR (Reproduction)	≥ 10 mg/L
pMDI	Desmodesmus subspicatus (algae)	72 h E ₁₀ L ₅₀ 72 h NOELR (growth rate inhibition)	> 1,640mg/L ≥ 1,640mg/L
pMDI	Danio rerio (Zebra fish)	96 h LL ₀ (mortality)	> 1,000 mg/L
pMDI	Oryzias latipes (Rice fish)	96 h LL ₀ (mortality)	> 3,000 mg/L
pMDI	Eisenia fetida (Earthworm)	14 d LC ₅₀ (mortality) 14 d NOEC (biomass) 14 d NOEC (behavior)	> 1,000 mg/kg ≥ 1,000 mg/kg ≥ 1,000 mg/kg
pMDI	Avena sativa (Oat)	14 d EC ₅₀ (growth rate) 14 d NOEC (emergence) 14 d NOEC (survival) 14 d NOEC growth rate)	> 1,000 mg/kg ≥ 1,000 mg/kg ≥ 1,000 mg/kg ≥ 1,000 mg/kg
pMDI	Lactuca sativa (Lettuce)	14 d EC ₅₀ (growth rate) 14 d NOEC (emergence) 14 d NOEC (survival) 14 d NOEC growth rate)	> 1,000 mg/kg ≥ 1,000 mg/kg ≥ 1,000 mg/kg ≥ 1,000 mg/kg
pMDI	Activated Sludge (domestic sewage treatment)	3 h EC ₅₀ (respiration inhibition)	> 100 mg/L

Per quanto riguarda la degradazione ambientale dei poliuretani si fa riferimento a Skleničková K. et al. Biodegradability and ecotoxicity of polyurethane foams: A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. (2020) DOI: 10.1080/10643389.2020.1818496. che schematizza le reazioni nella figura.



Schematic molecular structure of polyurethane foams showing possible chemical link ages and their typical environmental degradation pathways.

Prevenzione tecnica generale

L'incrocio fra i molteplici impieghi e sistemi applicativi per un ventaglio di prodotti diversificati in un ampio spettro di settori produttivi non consente di identificare sistemi di prevenzione standardizzati se non con un'attenta analisi dei rischi.

Tuttavia, in letteratura, oltre ai numerosi documenti e centri di informazione on-line sono disponibili buone prassi, linee guida e procedure per la produzione, e impieghi dei diisocianati negli scenari più diffusi.

Si ricordano alcune guide contenenti indicazioni specifiche per i diisocianati

- Centers for Disease Control and Prevention (CDC). (2018). *Isocyanates*. Retrieved from <https://www.cdc.gov/niosh/topics/isocyanates/default.html>
- *Isocyanates: Control measures guideline-Control measures to eliminate or reduce exposure of employees to isocyanates in spray-painting operations October 11, 2018 Evaluation Directorate Employment and Social Development Canada Strategic and Service Policy, LT-315-11-18E*
- American Chemistry Council Center for the Polyurethanes Industry (2020). *Safe Handling of Methylenediphenyl Diisocyanate. Leader's Guide*
- *Safety in isocyanate paint spraying. Health and Safety Executive (2014)*
- *Guide for Safe use of isocyanates an industrial Hygiene approach RG-773. IrSST. (2013) Canada*
- *Process Guidance Note 6/29(12) Statutory Guidance for Di-isocyanate Processes March 2012 www.defra.gov.uk*

- *Guide to Handling Isocyanates Safe Work Australia. JULY 2015*
- *Centers for Disease Control and Prevention (CDC). (2018). Isocyanates. Retrieved from <https://www.cdc.gov/niosh/topics/isocyanates/default.html>*
- *Isocyanates: Control measures guideline-Control measures to eliminate or reduce exposure of employees to isocyanates in spray-painting operations October 11, 2018 Evaluation Directorate Employment and Social Development Canada Strategic and Service Policy, LT-315-11-18E*
- *American Chemistry Council Center for the Polyurethanes Industry (2020). Safe Handling of Methylenediphenyl Diisocyanate. Leader's Guide*
- *Safety in isocyanate paint spraying. Health and Safety Executive (2014)*
- *Guide for Safe use of Isocyanates an industrial Hygiene approach RG-773. IrSST. (2013) Canada*
- *"Emergency Response Manual for Transport of TDI and MDI", dated June 2022, ISOPA European Diisocyanates and Polyol Producers Association*

De Salve e al. Produzione dei poliuretani: analisi di rischi e formulazione di liste di controllo per la vigilanza e l'individuazione dei centri di pericolo. 1998, Regione Piemonte <http://conference.ing.unipi.it/vgr2006/archivio/Archivio/1998/Articoli/a025s1.PDF>

Alcune indicazioni ricorrenti

- scarico e carico di materie prime nelle aree di arrivo e di spedizione dei prodotti
- stoccaggio razionale delle materie prime tenendo conto delle caratteristiche chimico fisiche e della presenza di oligomeri

Esempio tipico: MDI può subire dimerizzazione durante il periodo di stoccaggio dando luogo alla formazione di un precipitato solido, aumento della viscosità e intorbidamento del prodotto. Si tratta di una reazione moderatamente esotermica e reversibile. Si può mantenere il prodotto allo stato solido i fusti che vengono riscaldati poco oltre il punto di fusione (38°C) prima di utilizzarlo in reparto. In alternativa può essere stoccato allo stato liquido in serbatoio coibentato a 44°C. Per gli altri diisocianati non emergono tali problemi.

- isolare i diisocianati dalle sostanze incompatibili quali acqua e alcoli, acidi, ammine, ossidanti
- identificare e tenere controllate le possibili fonti di dispersione puntuale di diisocianati

Teste di miscelazione, immissione negli stampi, apertura degli stami, verniciatura a spruzzo...

- automatizzare la singola operazione o il processo ove possibile e comunque minimizzare eventuali dispersioni residue mediante la ventilazione localizzata e quella generale

- controllo periodico delle linee di trasferimento ai reparti di produzione
- controllo delle teste di spalmatura
- decontaminazione di fusti, serbatoi teste di spalmatura
- ventilazione.

Le operazioni più critiche e che richiedono maggiori attenzioni rimangono quelle dell'applicazione a spruzzo di prodotti vernicianti, l'insufflaggio della miscela poliuretana negli stampi e l'apertura degli stessi.

Nel primo caso occorre comunque sostituire le pistole a spruzzo tradizionali con pistole ad alto volume e bassa pressione (HVLP) per minimizzare l'overspray ed il particolato più fine.

In generale l'adozione di spazi separati e sistemi di ventilazione dedicati alle operazioni più esponenti consente di ridurre drasticamente la possibilità di esporre altri lavoratori. Per quanto riguarda i dispositivi di protezione personale la scelta delle protezioni avviene in funzione della mansione e dell'intensità di esposizione misurata o attesa. Dando per scontato l'utilizzo della tuta, la protezione degli occhi e della cute e l'uso di guanti in neoprene, nitrile o gomma butile; la protezione delle vie respiratorie può essere realizzata con una maschera che prevede l'abbattimento del particolato con filtro a protezione almeno N95 associato a una cartuccia per vapori organici. Per le mansioni più esponenti occorre prevedere un grado di protezione superiore garantito da maschere dotate di presa d'aria esterna mantenute in pressione positiva.

Scenari incidentali ipotizzabili:

- Rilascio di diisocianato in fase liquida per:
 - o Perdita di efficienza di organi di tenuta (es. valvole e guarnizioni)
 - o Carico/scarico di materie prime (es. mancato rispetto delle procedure)
 - o Rottura di connessioni (es. tubature)
 - o Malfunzionamento di parti (es. teste di miscelazione)

Dispersione di fumi tossici di combustione in corso di incendio

Ricupero degli scarti poliuretanici

In alternativa al conferimento in discarica o all'incenerimento con ricupero di calore, nell'ambito di una economia circolare, il materiale di scarto può essere reinserito nel ciclo produttivo mediante trattamento chimico. I processi di idrolisi e amminolisi non hanno portato a risultati soddisfacenti mentre il processo di glicolisi consente un recupero interessante di materiale riciclabile.

Consiste in una reazione di transesterificazione con un glicole (es. dipropilenglicole) ad alta temperatura, in presenza di un catalizzatore, (es. titanio(IV)-n-butossido) che porta alla formazione

di un prodotto liquido costituito dai polioli utilizzati per la formazione del poliuretano e oligomeri a basso peso molecolare che può essere riutilizzato in sintesi successive. Inizialmente, a T=150-300°C, avviene la rottura dei gruppi uretanici con liberazione di isocianati e polioli precursori, quindi gli isocianati liberatisi reagiscono per dare carbodiimmidi liberando CO₂. A T~500°C si ha la rottura degli anelli isocianurici con liberazione degli isocianati precursori, i quali successivamente reagiscono per dare carbodiimmidi liberando CO₂. Infine avviene la decomposizione delle polycarbodiimmidi con formazione di una miscela di composti volatili

Sorveglianza Sanitaria

Il comma 1 dell'art. 229 del Titolo IX Capo I del TU 81/08 prevede che siano sottoposti alla sorveglianza sanitaria (articolo 41 TU 81/08) i lavoratori esposti agli agenti chimici pericolosi per la salute che rispondono ai criteri per la classificazione come molto tossici, tossici, nocivi, sensibilizzanti, corrosivi, irritanti, tossici per il ciclo riproduttivo, cancerogeni e mutageni di categoria 3. I diisocianati rientrano in alcune delle precedenti categorie per cui richiedono l'attivazione della sorveglianza sanitaria quando dalla valutazione dei rischi emerge un rischio "non irrilevante per la salute".

Il comma 2 del suddetto articolo disciplina che la sorveglianza sanitaria sia effettuata nei seguenti casi:

- a) prima di adibire il lavoratore alla mansione che comporta l'esposizione;
- b) periodicamente, di norma una volta l'anno o con periodicità diversa decisa dal medico competente;
- c) all'atto della cessazione del rapporto di lavoro;

Nel caso dei diisocianati la visita medica preventiva deve essere mirata all'individuazione dei soggetti più vulnerabili mentre le visite mediche periodiche e di fine rapporto devono essere mirate agli effetti biologici degli stessi (vedi capitolo effetti). Tutte le visite possono essere adiuuate dall'esecuzione dell'esame spirometrico come accertamento sanitario.

Il comma 3 prevede che il monitoraggio biologico sia obbligatorio per i lavoratori esposti agli agenti per i quali sia stato fissato un valore limite biologico. Nel caso dei diisocianati vi è la possibilità di monitorare le diammine a livello urinario (vedi capitolo monitoraggio biologico).

DPI

Per l'impiego di prodotti contenenti diisocianati, devono essere utilizzati Dispositivi di Protezione Individuale (DPI) per la protezione della cute, delle vie respiratorie e degli occhi come richiamato nelle rispettive Schede Dati di Sicurezza (SDS) dei prodotti utilizzati.

In particolare, per le vie respiratorie i DPI, intesi come facciali filtranti (maschere o semimaschere), devono essere dotati di filtri specifici a seconda della SDS del prodotto utilizzato. Esistono varie

tipologie di filtri classificati in base alla tipologia di sostanza da filtrare (gas e vapori - lettere A, AX, B, E, K; polveri e nebbie – lettera P) e alla capacità filtrante (1, 2 e 3). Nel caso dei diisocianati il filtro idoneo per il filtrante facciale è A1 dove la classe A indica l'azione di filtro verso gas e vapori organici con punto di ebollizione > 65°C e il numero 1 indica la bassa capacità filtrante.

In particolare, per la cute i DPI intesi come guanti resistenti ai prodotti chimici (nitrile o neoprene). Prevedere anche l'utilizzo di tute da lavoro in cotone a maniche lunghe.

In particolare, per gli occhi i DPI devono prevedere l'utilizzo di occhiali con protezione laterale nel caso in cui il filtrante facciale sia costituito da una semimaschera.

Allegati

Allegato 1: “Restrizione Reach n°74 per l'impiego dei diisocianati: valutazione dei rischi e adempimenti per la salute e sicurezza dei lavoratori secondo il D.Lgs 81/2008”, a cura di Gianandrea Gino

Allegato 2: “Dati Schede dall'International Isocyanate Institute”

20 novembre 2023

Gruppo di Lavoro Rischio Chimico della Consulta Interassociativa Italiana per la
Prevenzione coordinato da Carlo Sala.

Nel novembre 2023 il Gruppo di Lavoro è composto da:

Carlo Sala - coordinatore	CIIP
Elisabetta Barbassa	INAIL
Stefano Biancini	ANMA
Ettore Brunelli	SNOP
Laura Bodini	CIIP
Paolo Carrer	SIML
Domenico Cavallo	AIDII
Francesco Contegno	AIFOS
Dario Consonni	AIE
Claudio Ferri	AIREPSA
Antonia Guglielmin	SNOP
Elena Grignani	AIDII
Lucia Miligi	ISPRO Toscana
Tino Magna	CIIP
Paolo Mascagni	ANMA
Franco Pugliese	AIREPSA
Giulio Andrea Tozzi	SNOP

Hanno collaborato:

Gianandrea Gino	AIDII
Che ha concesso la pubblicazione dell'allegato 1	
Enrico Cigada	CIIP

Che ha curato l'impaginazione del testo

Il Gruppo di Lavoro è presente nel [sito di CIIP](#) ed ha diffuso documenti e normative di particolare interesse accompagnati da commenti ed analisi tecniche. In particolare ricordiamo:

- Partecipazione alla Campagna EU-OSHA 2018-2019 sul lavoro in presenza di sostanze pericolose
- Diffusione con commenti della IV modifica alla Direttiva Cancerogeni nel 202

ALLEGATO 1

Restrizione Reach n°74 per l'impiego dei diisocianati: valutazione dei rischi e adempimenti per la salute e sicurezza dei lavoratori secondo il D.Lgs 81/2008

Parole chiave

Diisocianati – Poliuretani - REACH - TULS – Diisocianati – Prevenzione – Formazione

Sommario

Nota per la lettura	49
Acronimi utilizzati	50
Generalità	50
Soggetti obbligati e adempimenti	52
La formazione per l'impiego di diisocianati	53
Interventi di prevenzione e Dispositivi di Protezione Individuale	57
Considerazioni per gli adempimenti per la salute e sicurezza	58

Nota per la lettura

Alla data di estensione di questo documento non sono state emanate indicazioni sulle modalità applicative della Restrizione Reach alla luce del D.Lgs 81/2008 da parte delle Autorità competenti.

Pertanto le seguenti note vengono redatte secondo le migliori buone prassi e conoscenze applicabili ma non hanno valore legale e possono essere suscettibili di miglioramento o modifiche in caso intervengano diversi orientamenti cogenti.

Nelle more, l'intento di questa nota è di prospettare un orientamento ragionevole per un adempimento proattivo.

Le citazioni puntuali ai contenuti della Restrizione Reach n°74 sono riportate per brevità con la lettera la lettera R seguita dal numero del paragrafo e, se presente o necessita, dalla lettera del sottoparagrafo.

Acronimi utilizzati

DUVRI	Documento Unico di Valutazione dei Rischi di Interferenza
DVR	Documento con la Valutazione di tutti i Rischi (artt. 17, 28, 29 D.Lgs 81/2008)
ECHA	Agenzia Europea per le sostanze CHimiche per l'attuazione della legislazione dell'Unione europea in materia di sostanze chimiche per tutelare la salute dei cittadini e l'ambiente.
POS	Piano Operativo di Sicurezza
REACH	Regolamento (CE) n°1907/2006 Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals per generare informazioni su tutte le sostanze chimiche impiegate nell'UE, garantirne l'uso sicuro ed eliminare quelle più pericolose.
SDS & e-SDS	La scheda dati di sicurezza (SDS) è il principale strumento con le informazioni di pericolosità relative a sostanze e preparati pericolosi agli utilizzatori a valle lungo la catena d'approvvigionamento. Se una sostanza pericolosa viene registrata nella UE in quantità superiore a 10 tonnellate all'anno per dichiarante e/o risponde ai criteri di classificazione come pericolosa secondo il Regolamento CLP, o è classificata PBT o vPvB è necessario che fornire una scheda di dati di sicurezza completa di scenari d'esposizione che questa prende il nome di SDS estesa (e-SDS).
TUSL	DL.gs 81/2008 e s.m.i. Testo unico sulla salute e sicurezza sul lavoro

Generalità

Alla famiglia dei diisocianati appartengono numerose molecole chimiche organiche con diverse proprietà chimico-fisico-tossicologiche che contengono due gruppi funzionali con formula molecolare $-N=C=O$.

Le molteplici e flessibili possibilità applicative che consentono ne hanno determinato un diffuso impiego nei più diversi settori produttivi dalla grande manifattura industriale, agli interventi artigianali e di servizio, fino all'hobbistica individuale.

Il doppio gruppo funzionale che caratterizza gli isocianati maggiormente utilizzati sul luogo di lavoro (ECHA, 2018a) può essere associato ad un composto organico alifatico o aromatico, in quest'ultimo caso con una caratteristica di maggior reattività.

Nel settore delle costruzioni trovano largo impiego nell'utilizzo di schiume, fibre, elastomeri, materiali isolanti, pitture e vernici, ma sono anche utilizzati in molteplici attività manifatturiere per imballaggi, isolanti o riempitivi, adesivi, stampa, pelletteria, produzione e riparazione di veicoli, costruzione e manutenzione di barche o la produzione di mobili ed elettrodomestici.

Fra i diisocianati maggiormente utilizzati, spesso in miscele con altri composti della stessa famiglia e non, il diisocianato di toluene (TDI), il diisocianato di metilene difenile (MDI) e l'esametilene diisocianato (HDI).

L'elevato numero di malattie professionali⁽¹⁾ conseguenti agli effetti sulla salute per i lavoratori con esposizione occupazionale a diisocianati ha determinato l'intervento regolatorio di ECHA,

La procedura di restrizione all'impiego dei di-isocianati a causa della sensibilizzazione delle vie respiratorie conseguente all'esposizione, per via cutanea e per inalazione, in grado di determinare asma professionale nei lavoratori è stata pubblicata nel 2020 con il Regolamento (UE) 2020/1149⁽²⁾ aggiungendo all'allegato XVII del REACH, la restrizione n° 74 per i diisocianati, molecole definite come O=C=N-R-N=C=O, in cui **R** è un'unità di idrocarburi alifatici o aromatici di lunghezza non specificata.

La Restrizione 74 vieta:

a) l'IMMISSIONE sul mercato dal 24 febbraio 2022 salvo che:

- la concentrazione di diisocianati, considerati singolarmente e in combinazione, sia inferiore allo 0,1 % in peso,

oppure che:

- il fornitore garantisca che il destinatario delle sostanze o delle miscele disponga di informazioni sui requisiti di formazione all'uso sicuro,

e che

- sull'imballaggio figure la 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".

b) l'UTILIZZO a partire dal 24 agosto 2023 (Figura 1) salvo che:

- la concentrazione di diisocianati, considerati singolarmente e in combinazione, sia inferiore allo 0,1 % in peso,

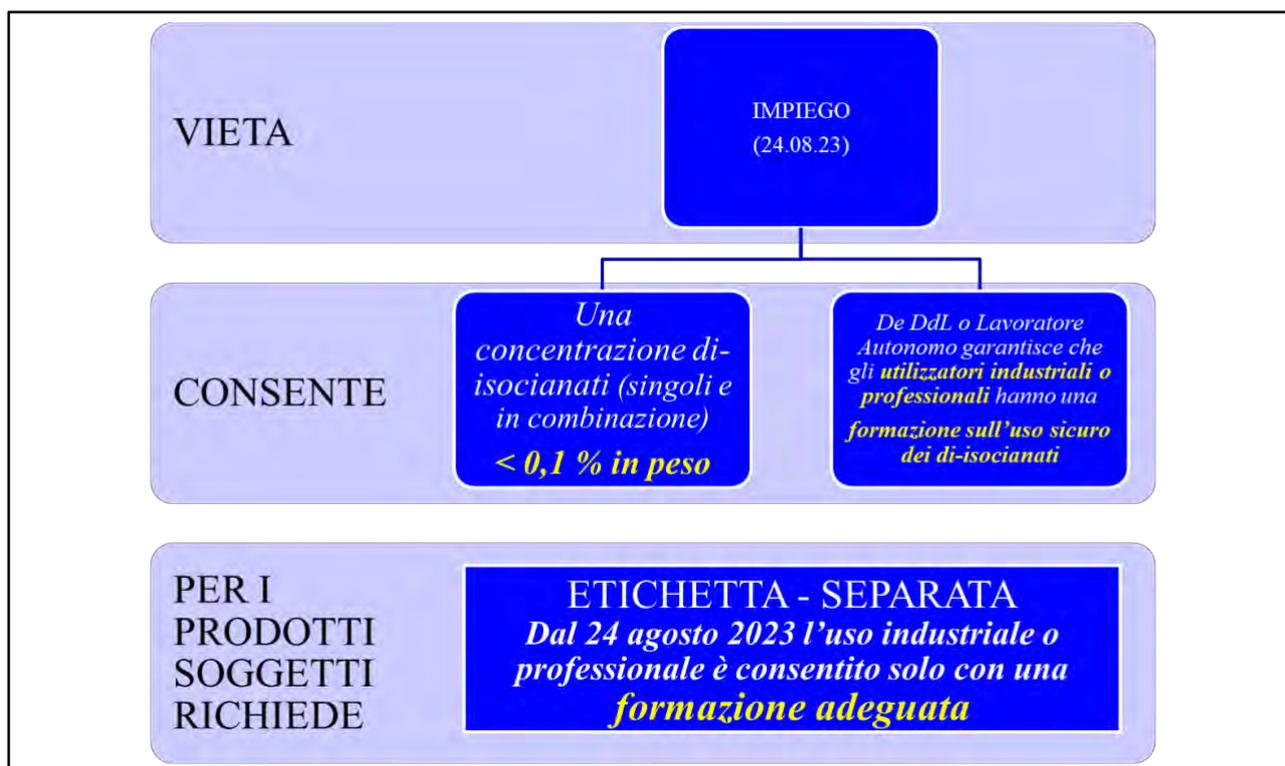
oppure che:

- il Datore di Lavoro o il Lavoratore Autonomo garantiscano 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.

¹) In Italia riconosciute nell'elenco delle malattie per le quali è obbligatoria la denuncia ex art. 139 del T.U. sull'assicurazione obbligatoria

²) REGOLAMENTO (UE) 2020/1149 03.08.2020 recante modifica dell'allegato XVII del regolamento (CE) n°1907/2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH) per quanto riguarda i **diisocianati**

Figura 1 Restrizione REACH N° 74 Schematizzazione



Soggetti obbligati e adempimenti

In premessa occorre ricordare che il REACH è un regolamento di prodotto che entra in vigore in tutta l'Unione Europea alle date stabilite con la pubblicazione, senza bisogno di ulteriori atti di recepimento nella legislazione dello Stato membro.

In coerenza, nei limiti delle proprie finalità, pone al centro degli adempimenti in esame i RESPONSABILI DELL'IMMISSIONE IN COMMERCIO delle sostanze, miscele, prodotti e articoli contenenti i chimici regolamentati e tutta la filiera degli UTILIZZATORI A VALLE.

La Restrizione 74 mira ad evitare o ridurre la sensibilizzazione delle vie respiratorie, dovuta all'esposizione ai diisocianati per via cutanea e per inalazione, in grado di determinare asma professionale nei lavoratori, ed a conseguire un livello più elevato di controllo del rischio da parte dei DATORI DI LAVORO, fatta salva la legislazione dell'Unione in materia di salute e sicurezza sul lavoro, ed in particolare la Direttiva 98/24/CE sugli agenti chimici, che in Italia è stata recepita nel Testo Unico per la Salute e Sicurezza al Titolo IX e specificatamente per i diisocianati al Capo I.

La Restrizione 74 riguarda gli UTILIZZATORI INDUSTRIALI E PROFESSIONALI [R. 3] che manipolano diisocianati in quanto tali, come costituenti di altre sostanze o in miscele per usi industriali e professionali, che vengono specificati come:

- i lavoratori dipendenti ed i loro equiparati
- i lavoratori autonomi ⁽³⁾
- gli incaricati della supervisione di tali compiti.

³) Lavoratori autonomo ex art. 2222C.C. - D.Lgs 81/2008 art. 89 /81: *Persona fisica la cui attività professionale contribuisce alla realizzazione dell'opera senza vincolo di subordinazione*

Occorre pertanto individuare quali siano le categorie di soggetti destinatari ed i relativi adempimenti anche in termini di D.Lgs 81/2008 per il rispetto sostanziale, ma anche formale, sia del Regolamento REACH che del concorrente TUSL.

In primo luogo è chiaro che il divieto d'uso per i prodotti con diisocianati sopra lo 0,1 per cento in peso riguarda tutte le categorie di soggetti, salvo non risultino idoneamente formati.

Per i lavoratori dipendenti il Datore di Lavoro deve provvedere (come stabilito dall'art. 37 del TUSL) alla Formazione, con i programmi e le modalità stabiliti dalla Restrizione.

Anche per i lavoratori autonomi in quanto utilizzatori a valle è necessario conseguire l'attestato di formazione per effetto della Restrizione Reach.

Sempre per gli Autonomi, per quanto riguarda il D.Lgs 81/2008 l'art. 3 comma 11 rinvia agli articoli 21 e 26, dove al comma 2 del primo si legge che:

“... relativamente ai rischi propri delle attività svolte e con oneri a proprio carico hanno facoltà di:

b) partecipare a corsi di formazione specifici in materia di salute e sicurezza sul lavoro, incentrati sui rischi propri delle attività svolte, secondo le previsioni di cui all'articolo 37, fermi restando gli obblighi previsti da norme speciali.”

e per tanto, in associazione e per effetto congiunto dell'articolo 26/81, per la verifica dell'idoneità tecnico professionale, ovvero nell'ambito dei DUVRI, potranno esibire l'attestazione abilitante all'impiego dei diisocianati, cui ci si può riferire in sintesi come PATENTINO DIISOCIANATI in analogia agli altri casi assimilabili, quali ad esempio la guida del carrello elevatore o l'impiego delle piattaforme di lavoro elevabili.

Per la categoria dei 'supervisor', locuzione ufficiale della traduzione italiana del Regolamento (4), è ragionevole fare riferimento ai Preposti secondo l'art. 19 D.Lgs 81/2008, che, se correttamente formati, possono assolvere idoneamente alla loro funzione.

Altre figure possono rientrare in questa categoria valutandone i compiti caso per caso, secondo gli organigrammi e l'organizzazione delle attività aziendali condotte.

Formazione per l'impiego di diisocianati

La Commissione ha ritenuto che per affrontare i rischi derivanti dall'impiego dei diisocianati superiori allo 0,1% in peso fosse necessario stabilire un requisito minimo per la formazione degli utilizzatori industriali e professionali, sempre fatti salvi siano disposti obblighi nazionali più rigorosi negli Stati membri.

E, quale garanzia della corretta ed efficace erogazione dei contenuti, la Commissione non solo ha definito i programmi per i discenti, articolandoli per livelli (generale, intermedio e avanzato) ma, al punto R.4, ha precisato che i corsi devono essere tenuti da un esperto in materia di salute e sicurezza sul lavoro, con competenze acquisite attraverso una pertinente formazione professionale, anch'essa di standard proporzionalmente crescente in funzione dei pericoli connessi con l'impiego previsto (Tabella 1).

⁴) EurLex FR: *qui supervise ces tâches*; EN: *supervising these tasks*; ...

Tabella 1 Competenze minime dei formatori diisocianati per la Restrizione 74

Competenze del docente esperto	Livello secondo l'uso	Argomenti e contenuti del corso
<p>Sui contenuti indicati al punto R.5.a).</p>	<p>Formazione generale (per tutti gli usi industriali e professionali)</p>	<ul style="list-style-type: none"> – 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;

Competenze del docente esperto	Livello secondo l'uso	Argomenti e contenuti del corso
		<ul style="list-style-type: none"> — 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);
<p>Sui contenuti indicati al punto R.5.a) & b) per la:</p> <ul style="list-style-type: none"> — manipolazione di miscele all'aperto a temperatura ambiente (compresi tunnel per la produzione di schiuma); — applicazione a spruzzo in cabina ventilata; — applicazione con rullo; — applicazione con pennello; — applicazione per immersione o colata; — trattamento meccanico successivo (ad esempio taglio) di articoli non completamente stagionati che non sono più caldi; — pulitura e rifiuti; — qualsiasi altro uso con un'esposizione simile per via cutanea e/o per inalazione 	Formazione di livello intermedio	<ul style="list-style-type: none"> — ulteriori aspetti basati sui comportamenti (behaviour-based); — manutenzione; — gestione dei cambiamenti; — valutazione delle istruzioni di sicurezza esistenti; — rischio connesso al processo di applicazione utilizzato.
<p>Sui contenuti indicati al paragrafo R.5 a), b) & c), per i seguenti usi:</p> <ul style="list-style-type: none"> — manipolazione di articoli non completamente reagiti (ad esempio, appena reagiti, ancora caldi); 	Formazione avanzata	<ul style="list-style-type: none"> — eventuali certificazioni ulteriori necessarie per gli usi specifici previsti;

Competenze del docente esperto	Livello secondo l'uso	Argomenti e contenuti del corso
<ul style="list-style-type: none"> — applicazioni per fonderie; — manutenzione e riparazioni per le quali è necessario accedere alle attrezzature; — manipolazione all'aperto di formulazioni calde o bollenti (> 45 °C); — applicazione a spruzzo all'aperto, con ventilazione limitata o esclusivamente naturale (anche in grandi capannoni industriali) e applicazione a spruzzo ad alta pressione (ad esempio schiume, elastomeri); — qualsiasi altro uso con un'esposizione simile per via cutanea e/o per inalazione. 		<ul style="list-style-type: none"> — applicazione a spruzzo al di fuori dell'apposita cabina; — manipolazione all'aperto di formulazioni calde o bollenti (> 45 °C).

Per tutti i tre livelli è necessario che gli utilizzatori acquisiscano la certificazione o prova documentale del completamento dell'avvenuta formazione con esito positivo e i corsi possono essere tenuti on-line.

La formazione è una pre-condizione per consentire l'impiego dei diisocianati e al paragrafo R.6 si precisa che dev'essere *conforme alle disposizioni stabilite dallo Stato membro in cui opera l'utilizzatore industriale o professionale e che gli Stati membri possono attuare o continuare ad applicare i loro requisiti nazionali per l'uso di tali sostanze e miscele, purché siano soddisfatti i requisiti minimi di cui ai paragrafi R.4 ed R.5.*

Quindi integrando e coordinando con il D.Lgs 81/2008:

- il docente dovrà possedere le competenze professionali richieste dalla Restrizione e rispondere ai criteri di qualificazione della figura del formatore per la salute e sicurezza sul lavoro sanciti dal DMI 06/03/2013 recante i *Criteri di qualificazione della figura del formatore per la salute e sicurezza sul lavoro*;
- i corsi possono tenersi in modalità e-learning come previsto nell'accordo del 21/12/2012 per la formazione dei lavoratori, ex art. 37, c. 2, del D.Lgs 81/2008 e s.m.i.

Come ulteriormente richiamato al paragrafo R.8 del testo il datore di lavoro, o il lavoratore autonomo, devono documentare il completamento con esito positivo della formazione, che dovrà essere rinnovata almeno ogni cinque anni.

Nulla viene specificato in merito alla durata minima dei corsi, sia in prima partecipazione che al rinnovo, tuttavia, anche in attesa di eventuali indicazioni cogenti, tenendo conto del numero e della complessità degli argomenti e che ci si rivolge a lavoratori già formati in materia di salute e sicurezza, è ragionevole ritenere che siano necessarie:

- da 2 a 3 ore per il livello generale
- 4 ore per il livello intermedio
- da 6 a 8 ore per il livello avanzato

fermo restando che sia i contenuti e che la durata devono comunque essere adeguati all'effettiva mansione svolta dai lavoratori ed agli esiti della valutazione dei rischi compito o sito-specifici.

Interventi di prevenzione e Dispositivi di Protezione Individuale

Dalla lettura della Raccomandazione Reach n° 74 emergono, inevitabilmente, gli stessi principi di gerarchia che nella prevenzione rischi lavorativi che accomunano le norme italiane (art. 15 del D.Lgs 81/2008), europee e internazionali ben rappresentati dalla piramide rovesciata NIOSH-CDS USA (Figura 2).

Rimandando ad una inevitabile, oltre che obbligatoria, valutazione dei rischi per la salute e sicurezza di ogni singola lavorazione ove sono utilizzati agenti chimici pericolosi, in molti degli impieghi con diisocianati assumono un ruolo importante i Dispositivi Individuali di Protezione sia per quanto attiene alla protezione delle vie respiratorie che per il contatto cutaneo (guanti, occhiali, indumenti, ...).

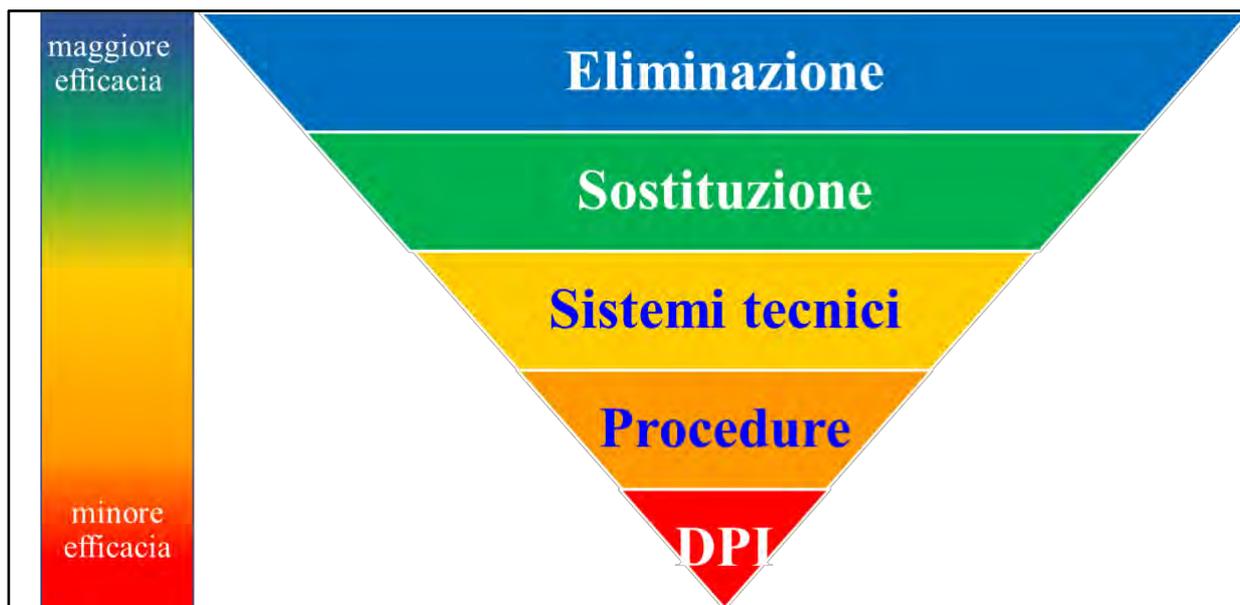
Per detta valutazione, che esula dai limiti di questa nota., sono presenti diversi riferimenti nella letteratura tecnico scientifica e altri materiali di buone prassi cui si rimanda.

Tuttavia si segnalano:

- per la fonte e quantità degli strumenti multilingue messi a disposizione il sito www.safeusediisocyanates.eu di ISOPA "Associazione dei produttori europei di diisocianati e polioli" e ALIPA "Associazione dei produttori europei di diisocianati alifatici";

- per la grande diffusione della problematica nei comparti dell'edilizia, installazione impiantistica e servizi affini, si segnala per la puntuale sintetica esposizione ed utilizzabilità del Fact sheet Inail 2021 "*I dispositivi di protezione individuale per il rischio agenti chimici nel settore dell'edilizia*" [www.inail.it/cs/internet/docs/alg-pubbl-dpi-individuali-rischio-chimico-edilizia.pdf].

Figura 2 Gerarchia per la prevenzione dei rischi da lavoro



Considerazioni sulla valutazione dei rischi

L'adeguamento agli standard richiesti dal Regolamento 74 non può prescindere da un riesame complessivo e integrato delle eventuali adeguamenti alle diverse previsioni del D.Lgs 81/2008 già in parte richiamate in precedenza.

In molti casi la valutazione dei rischi connessi con la presenza di sostanze pericolose appare sottovalutata e più orientata a dimostrare che il rischio risulta "*basso per la sicurezza e irrilevante per la salute*" (art. 224 c. 2), piuttosto che ad una esaustiva e più appropriata ricerca delle misure più idonee a garantire le migliori condizioni di sicurezza e salute possibili per la protezione dei lavoratori.

Ad ogni modo, anche ove nel DVR aziendale in corso di validità redatto prima dell'entrata in vigore del Regolamento (UE) 2020/1149 l'impiego di diisocianati sia stato classificato come irrilevante, all'esito della Restrizione 74, è opportuno riesaminare la valutazione dei rischi come richiesto dall'art. 223 c. 7: "*Il datore di lavoro aggiorna periodicamente la valutazione e, comunque, in occasione di notevoli mutamenti che potrebbero averla resa superata ovvero quando i risultati della sorveglianza medica ne mostrino la necessità*".

In tale direzione, si elencano nel seguito alcuni punti da prendere in considerazione.

I] Il riesame deve riguardare in primo luogo le condizioni di restrizione o di non-assoggettabilità dei prodotti utilizzati a qualunque titolo nelle lavorazioni e, a seguire, definire le

necessità di formazione integrativa derivanti dal REACH con il corrispondente livello individuato in Tabella 1, nonché individuare e attivare le misure specifiche di prevenzione e protezione occorrenti in conformità al disposto degli artt. 225 e seguenti del capo I, titolo IX, D.Lgs 81/2008 per la protezione dagli agenti chimici.

II] Il censimento può partire dall'immediata evidenza che caratterizza i diisocianati soggetti alla restrizione, la dicitura obbligatoria sull'imballaggio: «*A partire dal 24 agosto 2023 l'uso industriale o professionale è consentito solo dopo aver ricevuto una formazione adeguata*» ma deve proseguire con l'esame delle informazioni contenute nella SDS e/o e-SDS. Per questo la SDS dev'essere aggiornata e in data successiva al 24/02/2022.

III] Se non si utilizzano di-isocianati 'ristretti' può essere utile inserire nella documentazione aziendale una dichiarazione in merito per facilitare ogni riscontro o richiesta da parte di interlocutori terzi.

IV) Per il DVR ex artt. 28 & 29 si ricorda anche che:

- come chiarito dalla risposta all'Interpello 14/2013 della Commissione ex art. 12/81 che qualora dall'esito della valutazione dei rischi non ricorrano le condizioni di mancata esposizione al rischio chimico non è possibile utilizzare le procedure standardizzate, che esulano dal campo di applicazione del D.M. 30/11/2012 (allegato I punto 2 *Campo di applicazione*);

- nelle attività soggette al titolo IV/81, i cantieri temporanei o mobili, è necessario allineare anche il POS che il datore di lavoro dell'impresa esecutrice redige in riferimento al singolo cantiere interessato;

- per i contratti di appalto, d'opera o di somministrazione (art.26/81) le misure di prevenzione e protezione incidenti sull'attività lavorativa oggetto dell'appalto con impiego di diisocianati possono rientrare nel perimetro della qualificazione e delle interferenze governate dal DUVRI.

V] Uno degli obiettivi della valutazione dev'essere anche la verifica, ogni qualvolta sia tecnicamente possibile, della sostituibilità dei prodotti impiegati con altri senza diisocianati o con diisocianati inferiori allo 0,1 % in peso e di minore pericolosità (art. 15 c.1 lett. e & f D.Lgs 81/2008).

VI] L'effettuazione di misure degli agenti, secondo l'art. 225 c. 2 del TULS dovrebbe costituire la norma e non l'eccezione, per valutare il rischio chimico. Per gli Isocianati sono disponibili valori limite adottati da autorevoli fonti internazionali e in via di promulgazione a livello UE e metodiche per l'individuazione della loro concentrazione (vedi documento CIIP Diisocianati e poliuretani). Conseguentemente si ritiene che la misurazione della loro concentrazione sia da verificare e registrare nel DVR, utilizzandola come strumento di conoscenza per l'adozione delle misure tecniche, dei dispositivi di protezione collettiva e individuale, e per l'informazione dei Rappresentanti dei Lavoratori e del Medico Competente.

Per le peculiarità di impiego, caratteristiche di molti prodotti con diisocianati, spesso discontinue, all'aperto e/o di breve durata e con ulteriori variabili, possono essere utilizzati metodi di verifica preliminare alternativa di valutazione del rischio chimico con modelli e/o algoritmi ⁽⁵⁾.

⁵) Commissione consultiva permanente per la salute e sicurezza sul lavoro ex art. 6/81, 28/11/2012 "*Criteri e strumenti per la valutazione e gestione del rischio chimico negli ambienti di lavoro ai sensi del D.Lgs n°81/2008 ... alla luce delle ricadute del Regolamento REACH*), del Regolamento CLP, ...

VII] La sorveglianza sanitaria è un aspetto che non viene trattato nella Restrizione 74, né avrebbe potuto esserlo trattandosi come detto di una norma di prodotto. Trattandosi di agenti chimici pericolosi per la salute l'adozione di misure specifiche di protezione e prevenzione dev'essere accompagnata con quanto necessario per la sorveglianza sanitaria a norma degli articoli 229 e seguenti del TULS.

Allegato 2 (Dati Schede dall'International Isocyanate Institute)

PROPERTIES OF 80:20 TDI	VALUE
Vapor Pressure (@ 20°C or 68 °F)*	1.5 mPa (0.01 mmHg)
Saturated Vapor Concentration (@ 20°C or 68 °F)	107 mg/m ³ 14 parts per million (ppm)
Boiling Point (@ 101.3kPa, 760 mmHg)	252 – 254 °C (485.6 – 489.2°F)
Freeze Point	9.5 °C (49.1 °F)
Relative Density (@ 20°C or 68 °F)	1.22
Water Solubility (@ 20°C or 68 °F)	Insoluble; hydrolyzes in water

* Vapor pressures and saturated vapor concentrations at other temperatures are reported in Pemberton (2001)

PROPERTIES OF 65:35 TDI	VALUE
Vapor Pressure (@ 20°C or 68 °F)*	1.4 mPa (0.01 mmHg)
Saturated Vapor Concentration (@ 20°C or 68 °F)	107 mg/m ³ 14 parts per million (ppm)
Boiling Point (@ 101.3kPa, 760 mmHg)	253 – 255°C (487.4 – 491 °F)
Freeze Point	4 °C (39.2 °F)
Relative Density (@ 20°C or 68 °F)	1.22
Water Solubility (@ 20°C or 68 °F)	Insoluble; hydrolyzes in water

PROPERTIES OF 4,4'-MDI	VALUE
Vapor Pressure (@ 20°C or 68 °F)*	0.7 mPa (5.3 x 10 ⁻⁶ mmHg)
Saturated Vapor Concentration (@ 20°C or 68 °F)*	0.07 mg/m ³ 6.9 parts per billion (ppb)
Boiling Point (@ 101.3kPa, 760 mmHg)	Decomposes before boiling
Melting Point (range)	39 – 43 °C (102 – 109.4 °F)
Relative Density (@ 20°C or 68 °F)	1.32
Water Solubility (@ 20°C or 68 °F)	Insoluble; hydrolyzes in water

* Vapor pressures and saturated vapor concentrations at other temperatures are reported in Pemberton (2001)

PROPERTIES OF pMDI	VALUE
Vapor Pressure (@ 20°C or 68 °F)	0.4 mPa (3.0 x 10 ⁻⁶ mmHg)
Boiling Point (@ 101.3kPa, 760 mmHg)	> 300 °C (> 572 °F)
Freezing Point	< 5°C (< 41°F)
Relative Density (@ 20°C or 68 °F)	1.23
Water Solubility (@ 20°C or 68 °F)	Insoluble; hydrolyzes in water

Properties of pMDI may vary slightly with composition