

REPORT WEBINAR 25 MARZO 2025

“La problematica e il monitoraggio degli isocinanti nei film di refinizione delle pelli”

Dr. Francesco de Laurentiis
Tecnico di ricerca

**Programma di formazione e
divulgazione scientifica 2025**



Il Webinar ha preso in considerazione la classe degli isocianati in alcuni aspetti regolatori di recente aggiornamento e in valutazioni analitiche su prodotti da processo.

Questa composti, costituendo un'importante classe di reticolanti per i prodotti per la rifinitura della pelle, hanno caratteristiche tali da permettere ai formulati a base acquosa di raggiungere le proprietà di resistenza e solidità, altrimenti appannaggio dei prodotti a solvente.

Tuttavia, data la loro reattività e, in particolare per le specie bifunzionali a basso peso molecolare, la volatilità e l'alta soglia olfattiva, si sono rese necessarie delle restrizioni all'immissione in commercio e all'uso da parte di operatori professionali. Tale restrizione, indicata alla voce 74 dell'Allegato XVII del Regolamento Reach, deriva dalla diffusione di malattie professionali correlate all'uso di questi composti. L'immissione sul mercato e l'utilizzo da parte di operatori professionali sono stati condizionati ad una soglia di concentrazione (0,1%) ed un obbligo formativo delle maestranze finalizzato ad un uso sicuro dei prodotti. Oltre a ciò, sono stati introdotti valori limite di esposizione professionale giornaliera e a breve termine (VLEP e STEL), valori in progressiva riduzione fino alle soglie che andranno in vigore nel 2029 (Figura 1).





ECHA RAC: Committe for Risk Assessment [6]

Direttiva (UE) 2024 /869 (13 Marzo 2024)

- Valore limite esposizione professionale (VLEP) **6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (*) dal 2029**
- Valore limite di esposizione a breve durata (STEL) **12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (*) dal 2029**

> fino al 2028: VLEP 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ / STEL 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (*)

(*) espresso come gruppo funzionale NCO

Figura 1

I composti bifunzionali soggetti a limitazione sono riportati nel sito ECHA e sono i seguenti (Tabella 1).

Name	EC / List no.	CAS no.
3,3'-dimethylbiphenyl-4,4'-diyl diisocyanate	202-112-7	91-97-4
4,4'-Methylenediphenyl diisocyanate	202-966-0	101-68-8
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
2-methyl-m-phenylene diisocyanate	202-039-0	91-08-7
Hexamethylene diisocyanate	212-485-8	822-06-0
4,4'-methylenedicyclohexyl diisocyanate	225-863-2	5124-30-1
2,4'-Methylenediphenyl diisocyanate	227-534-9	5873-54-1
m-tolylidene diisocyanate	247-722-4	26471-62-5
1,3-bis(isocyanatomethyl)benzene	222-852-4	3634-83-1
3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanate	223-861-6	4098-71-9
4-methyl-m-phenylene diisocyanate	209-544-5	584-84-9

Tabella 1

Dal punto di vista applicativo, è possibile valutare la presenza ed il completamento del processo di reticolazione del rivestimento, processo che permette il raggiungimento delle proprietà di resistenza e di solidità generali del finissaggio della pelle. Allo scopo, si rivela utile la misura del segnale della funzione isocianica (Figura 2), misura ottenibile attraverso spettroscopia FTIR, come riportato nello spettro infrarosso seguente (Figura 3) e relativo al poliisocianato tal quale.

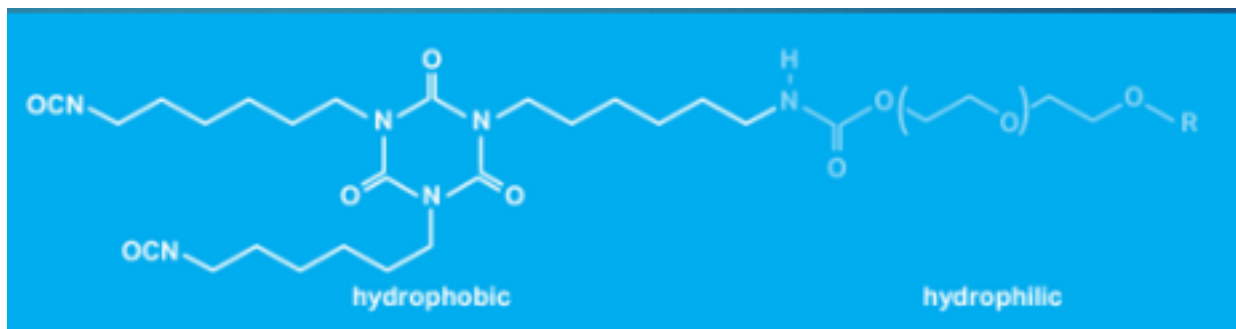


Figura 2

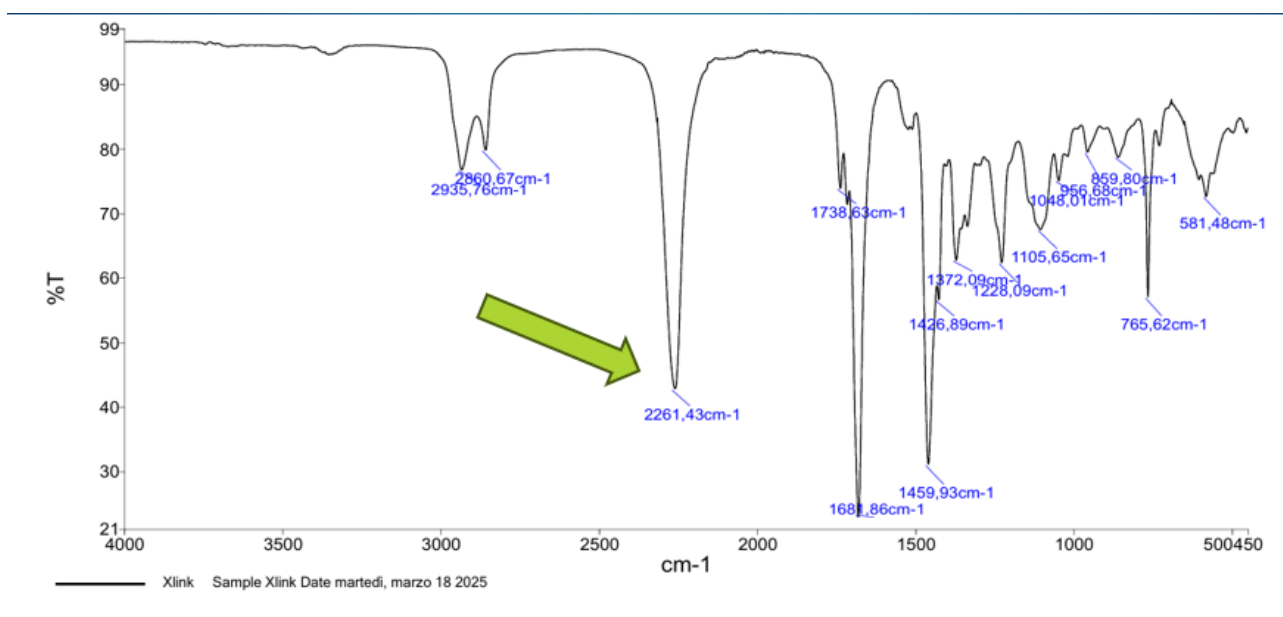


Figura 3

Il fissativo addizionato di reticolante conserva la medesima banda (Figura 4), che può essere misurata ad intervalli regolari (nell'esempio con frequenza oraria) fino alla sua scomparsa (Figura 5). Nell'esempio seguente la misura si riferisce al fissativo applicato su pelle, quindi rilevato sul manufatto finale.

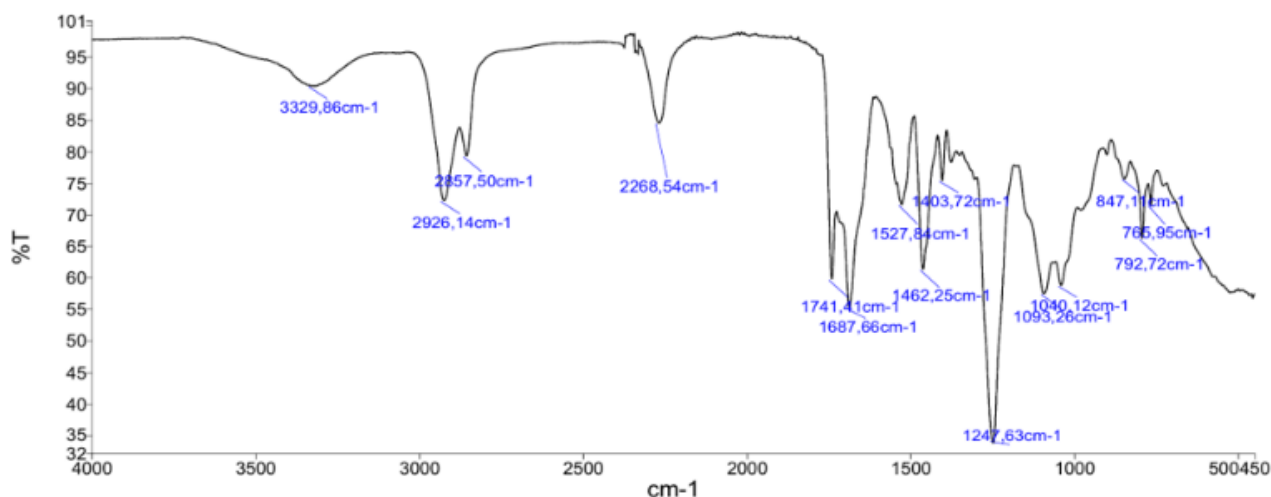


Figura 4

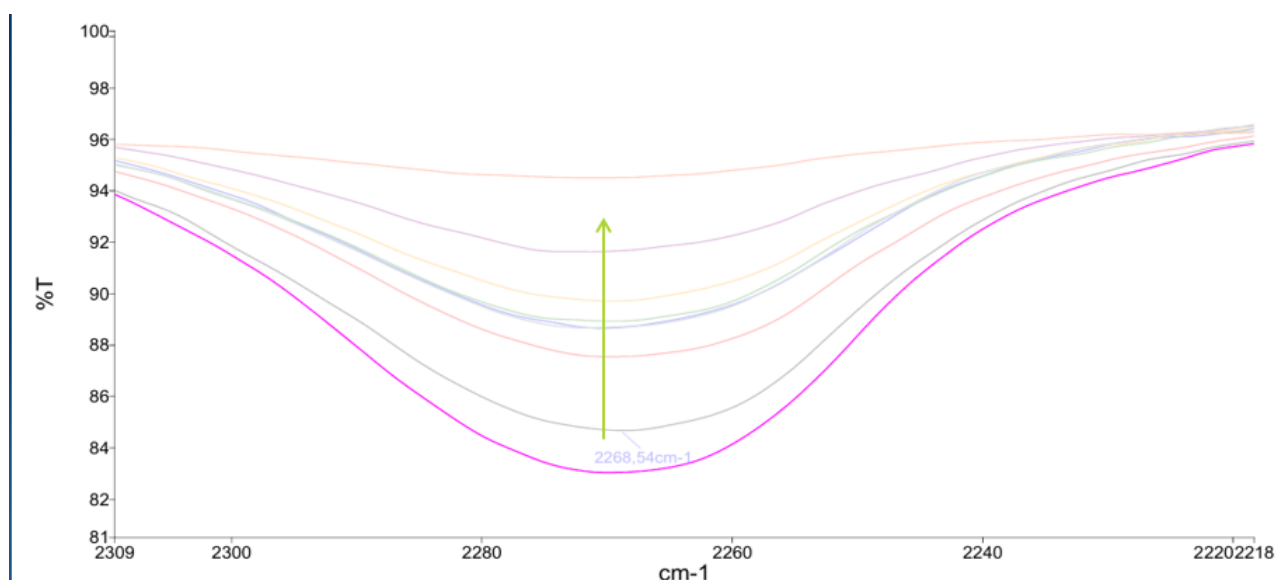
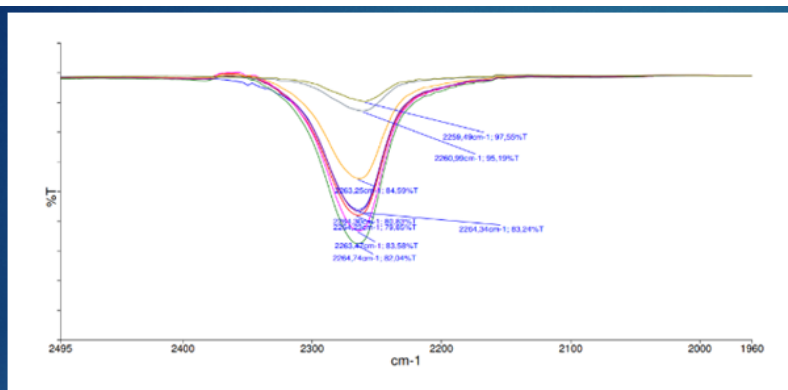


Figura 5

La misura permette una valutazione del completamento del processo di reticolazione del coating.

In processi di applicazione di fissativi poliuretanici per mezzo di *roll-coater* l'analisi può essere effettuata sul prodotto addizionato di reticolante poliisocianico mentre, sulla medesima dispersione, una parallela analisi del profilo reologico evidenzia alcune interessanti caratteristiche.

Il controllo della scomparsa del segnale isocianico, operato ancora con cadenza oraria è riportato nell'immagine seguente (Figura 6)



AUMENTO TRASMITTANZA %
RIDUZIONE SEGNALE NCO

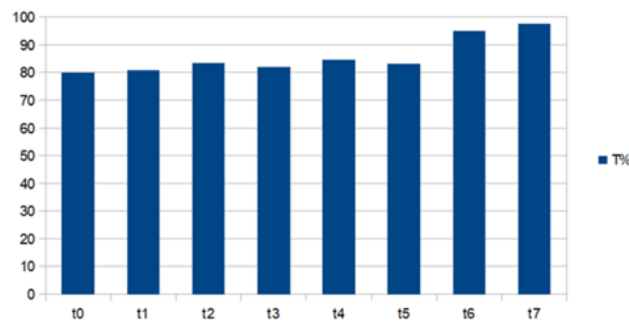
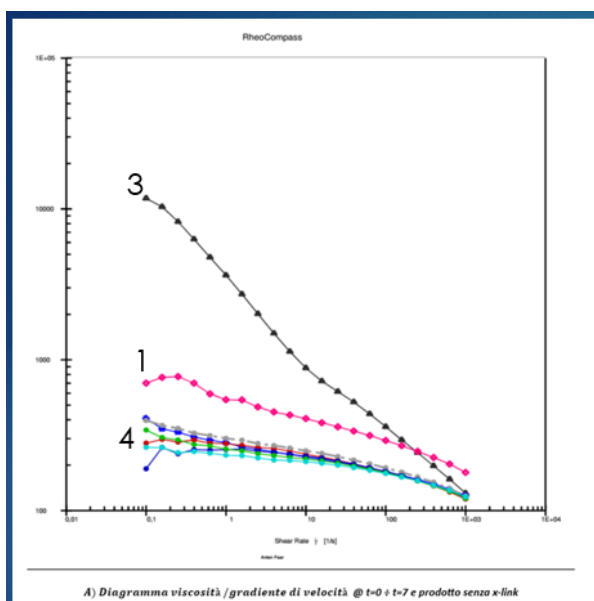


Figura 3 Variazione T% picco -NCO

Figura 6

È possibile determinare, per mezzo di un reometro digitale, una curva reologica della miscela negli stessi intervalli di tempo (Figura 7)

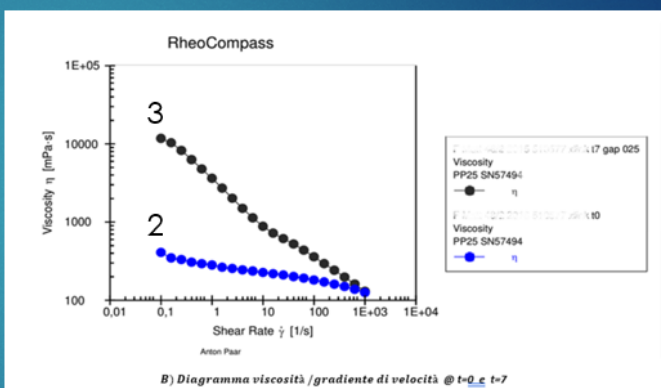


1 PUD no Xlink

2 PUD Xlink t0

3 PUD Xlink t7 (23h)

4 PUD Xlink (t0,t2,t3,t4,t5,t6)



DIAGRAMMI VISCOSITÀ VS. SFORZO DI TAGLIO

Figura 7

Si può osservare che la misura spettrometrica permette di valutare con accuratezza la finestra di tempo di applicabilità (*pot-life*), mentre la processabilità della dispersione potrebbe rivelarsi fuorviante, come confermato dalla misura reologica. Essa evidenzia che il prodotto mostra ancora una viscosità corretta sotto lo sforzo di taglio indotto nella riserva tra rullo e racla, anche se la dispersione non ha più i requisiti di “reattività” opportuni.

La spettrometria FTIR si conferma una tecnica analitica affidabile, veloce e assai versatile, potendo essa operare sia sulle dispersioni formulate per la rifinizione, sia sul manufatto finale. I dati ottenibili possono rivelarsi utili nell’ottimizzazione dei processi di rifinizione della pelle.