



Utilizzo dei polimeri siliconici
ciclosilossani: D4, D5 e D6

Position Paper

Aprile 2024

1. Premessa

I siliconi sono dei polimeri aventi la catena principale costituita da atomi di silicio, legati a gruppi sostituenti organici, e atomi di ossigeno in una struttura alternata. A seconda del tipo di gruppi organici presenti, dalla microstruttura e del peso molecolare, i siliconi si possono presentare in varie forme: plastiche, emulsioni, resine, elastomeri, lubrificanti, schiume. La loro capacità di funzionare in condizioni che la maggior parte dei materiali convenzionali non sopporterebbe è ciò che li rende un materiale unico ed altamente performante. I siliconi, infatti, sono noti per la loro elevata stabilità termica, eccellente resistenza agli agenti atmosferici, dielettricità, ma anche atossicità e biocompatibilità cosa che li rende contributori fondamentali in tutta una serie di catene del valore strategiche.

È utile chiarire che non vi sono particolari restrizioni o proposte di restrizione in discussione rispetto all'utilizzo dei polimeri siliconici, ritenuti sicuri e strategici, né in Europa né altrove. Piuttosto da diversi anni l'attenzione è posta su una tipologia di ciclosilossani molto volatili (cyclic volatile methylsiloxanes, cVMS), in particolare tre molecole:

- i) Octametilciclotetrasilossano (CAS 556-67-2);
- ii) Decametilciclopentasilossano (CAS 541-02-6);
- iii) Dodecemetilicicloesasilossano (CAS 540-97-6).

Denominati, secondo la nomenclatura standard dei ciclosilossani, D4, D5 e D6, rispettivamente.

L'attenzione è quindi sul D4, D5, D6, ovvero silossani ritenuti SVHC (Substances of Very High Concern) per via della loro presunta appartenenza alla categoria PBT (Persistent, Bioaccumulable, Toxic) per il D4, e vPvB (very Persistent, very Bioaccumulative) per il D5 e D6.

Oltre il 98% di questi silossani sono impiegati come monomeri essenziali nella produzione di polimeri di silicone, e solo in Europa la loro produzione ammonta a più di 200.000 tonnellate l'anno. Detto semplicemente, non è possibile produrre siliconi senza il D4, D5 e D6.

Una piccola parte (meno del 2%) dei volumi di D4, D5 e D6 è utilizzata in usi diretti volti al consumatore e ai professionisti, perlopiù nel settore della cosmetica. Questi usi diretti sono stati al centro della regolamentazione europea sul D4, D5 e D6, dato che l'ECHA ritiene che questi usi siano responsabili per oltre il 90% delle emissioni ambientali. Le prime limitazioni per queste sostanze sono arrivate nel gennaio 2018 tramite il Regolamento 2018/35, il quale ha decretato l'inserimento dei siliconi D4 e D5 nell'Allegato XVII del REACH e quindi una restrizione per l'uso in campo cosmetico. In particolare, la restrizione è la seguente:

"Non è ammessa l'immissione sul mercato nei prodotti cosmetici da eliminare con acqua in concentrazione pari o superiore allo 0,1 % in peso dell'una o dell'altra sostanza dopo il 31 gennaio 2020."

Successivamente, il 20 marzo 2019 è stato pubblicato dall'ECHA un'ulteriore proposta di restrizione nella quale è stato suggerito un ampliamento della restrizione anche al D6 e ai rimanenti usi diretti del D4/D5/D6 per i consumatori e i professionisti. È necessario sottolineare che gli usi industriali,

inclusi gli usi come monomeri per la produzione di siliconi, sono pienamente esonerati dalle due restrizioni REACH.

Sulla base delle restrizioni europee, la DG Environment della Commissione europea, ha intentato un'azione globale contro l'utilizzo di D4, D5 e D6. Nel luglio 2023 ECHA ha infatti redatto una bozza di proposta per aggiungere queste sostanze alla Convenzione di Stoccolma, un trattato globale che mira a eliminare l'uso di inquinanti organici persistenti (POP), di fatto globalizzando le restrizioni REACH sui cosmetici.

Questa scelta risulta altamente problematica sia a causa del mancato adempimento da parte del D4/D5/D6 dei criteri scientifici della Convenzione (in particolare il trasporto a lungo raggio), che a causa del fatto che difficilmente la Convenzione offrirebbe la flessibilità necessaria per limitare un'eventuale restrizione agli usi diretti (2%), mettendo a rischio le migliaia di applicazioni che necessitano dei polimeri di silicone (98%). È importante, infatti, sottolineare che l'obiettivo fondamentale della Convenzione è l'eliminazione totale delle sostanze POP, con limitatissime opportunità di deroga.

A seconda che vengano inserite nell'allegato A (eliminazione) della Convenzione, o – come sembra risultare dalla bozza di proposta – nell'allegato B (restrizioni), tali sostanze andrebbero incontro ad un bando totale oppure a restrizioni più circoscritte, con la possibilità teorica di prevedere esenzioni per l'uso industriale finalizzato alla produzione di polimeri siliconici, anche se è fondamentale sottolineare che non esistono precedenti per un'esenzione del 98% degli usi di una sostanza POP.

In ogni caso questa azione metterebbe inutilmente a rischio l'utilizzo di queste sostanze come intermedi per produrre polimeri siliconici, nonché le innumerevoli applicazioni degli stessi.

Nel capitolo seguente sono elencati alcuni degli usi strategici dei polimeri siliconici, materiali essenziali in svariati settori tecnologici, nei quali operano innumerevoli aziende europee e che risultano vitali per l'autonomia strategica dell'Europa, per la digitalizzazione, la transizione energetica, oltre che per la salute ed il benessere dei cittadini.

2. Gli usi dei siliconi

I siliconi sono delle sostanze cardinali nella nostra società: i loro usi spaziano dal campo energetico, dove favoriscono l'implementazione delle rinnovabili e l'efficientamento energetico degli edifici, fino alle applicazioni in campo medico, nel quale hanno un ruolo vitale dalla conservazione dei farmaci all'efficacia dell'erogazione delle siringhe, fino a risultare componenti essenziali in taluni impianti, pompe, strumentazione, anche per quanto compete la diagnostica in vitro. In sintesi, è impossibile immaginare il mondo di oggi per com'è senza il contributo dei siliconi, ma soprattutto non sarà possibile raggiungere gli obiettivi che ci siamo posti per il domani senza di essi.

Qui di seguito sono elencate, più in dettaglio, le proprietà uniche degli elastomeri siliconici:

- resistenza alle bassissime temperature (–60°C, fino a -100°C con gradi speciali) e alle alte temperature (200°C, fino a 280°C con gradi speciali);

- ottima resistenza agli agenti ossidanti, alle soluzioni saline, all'acqua ossigenata; notevole resistenza alle soluzioni acide ed alcaline; inattaccabilità dagli olii essenziali e minerali e dai fluidi dielettrici, anche a temperature elevate;
- insensibilità all'invecchiamento atmosferico, alle radiazioni solari e UV e alle intemperie;
- ottime proprietà di isolamento elettrico, anche in condizioni di esercizio severe e in casi di sovraccarico accidentale;
- elevate caratteristiche di antiaderenza verso molti prodotti organici;
- assoluta mancanza di tossicità a contatto con liquidi fisiologici, con cellule animali, con sostanze alimentari;
- possibilità di ripetute sterilizzazioni;
- ottima resistenza alla fiamma (con formulazioni ottimali), con bassissima tossicità dei fumi.

Nella tabella che segue vengono elencati in maniera sintetica i settori di utilizzo, gli impieghi specifici e le proprietà dei siliconi:

SETTORE	IMPIEGO SPECIFICO	PROPRIETA'
Produzione e utilizzo di Energia	<ul style="list-style-type: none"> • Pannelli solari: incapsulanti, celle solari, adesivi. • Pale eoliche: sigillanti, lubrificanti, adesivi. • Centrali nucleari: rivestimento per le componenti elettriche, sigillanti per la schermatura delle radiazioni, schiume sigillanti per la sicurezza antincendio. • Trasformatori: isolanti per i trasformatori e parafulmini. • Infrastruttura di rete: isolanti elettrici per gli alti voltaggi, componenti per cavi sotterranei e non. • Elettrolizzatori per l'idrogeno: sigillanti negli elettrolizzatori. • Ospedali: macchinari medici, attrezzatura varia, liquidi detergenti. • Automotive: protezione per i motori elettrici, batterie. • Elettronica ed elettrotecnica varia: LEDs, smartphones, elettrodomestici vari. 	Si stima che senza l'utilizzo alcuno di siliconi negli impianti eolici, quest'ultimi produrrebbero l'8% in meno di energia.
Trasporti	<ul style="list-style-type: none"> • Automotive (Elettriche): Protezione per i motori elettrici, protezione termica dell'elettronica, verniciatura esterna, isolanti nelle batterie. • Automotive (Endotermiche): verniciatura esterna, sigillanti per radiatori, schiume 	I siliconi garantiscono performance elevate con un peso contenuto, questo determina un minore impatto ambientale nei veicoli.



	<p>stabilizzanti per spoiler, incapsulanti per l'elettronica, lubrificanti per componenti dei freni, verniciatura airbag, sigillanti per le luci, maschere pieno-facciali o semimaschere con filtri antigas e combinati (per protezione in fase di verniciatura e nella gestione delle batterie).</p> <ul style="list-style-type: none">• Treni & Aerospazio: sensori, cisterne, componenti per motori e avionica, incapsulanti delle scatole nere, sigillanti, schiume, moduli LED, guarnizioni varie (guarnizioni resistenti al fuoco, guarnizioni per condotti d'aria, guarnizioni per carlinghe, tubi di preriscaldamento dei reattori trafilati per porte e oblò, guarnizioni toroidali per turboreattori, manicotti e soffietti con o senza inserzione tessile, guarnizioni per apparecchiature radar e radio).	
Aerospazio & Difesa	<ul style="list-style-type: none">• Velivoli:<ul style="list-style-type: none">○ Circuiti e terminali○ Sensori○ Unità di visualizzazione avionica○ Computer di bordo○ Sigillanti di cablaggi, Sportelli e Unità elettroniche (MIL std)○ Adesivi strutturali per assemblaggio di componenti○ Lubrificante sistemi pneumatici○ Guaine Fireproof○ Incapsulante per la scatola nera○ Moduli LED○ Componenti del motore○ Serbatoio per il carburante.• Marina:<ul style="list-style-type: none">○ Rivestimenti antivegetativi per gli scafi○ Giunti e sigillanti resistenti all'acqua e all'aria ad alta pressione○ Guarnizioni, giunti e tubi nei motori○ Cavi ad alta longevità e non infiammabili○ [Per sottomarini nucleari] gomme siliconiche per schermi antiradiazioni.	<p>I siliconi sono utilizzati dall'industria dell'aerospazio e della difesa da oltre 60 anni. L'industria ha bisogno di materiali in grado di resistere a condizioni operative estreme. Le proprietà dei siliconi soddisfano molte delle sue esigenze, soprattutto per quanto riguarda l'adesione, la stabilità, e la resistenza termica. I siliconi sono utilizzati dall'industria dell'aerospazio e della difesa da oltre 60 anni. L'industria ha bisogno di materiali in grado di resistere a condizioni operative estreme. Le proprietà dei siliconi soddisfano molte delle sue esigenze, soprattutto per quanto riguarda l'adesione,</p>

	<ul style="list-style-type: none"> • Mezzi di terra: <ul style="list-style-type: none"> ○ Stabilizzatori in schiuma in spoiler, paraurti, porte ○ Rivestimenti esterni, sistemi di assemblaggio del vetro a base di silicone ○ Motore: Impregnazione, incollaggio a tenuta, invasatura, raffreddamento attivo ○ Lubrificanti per freni ○ Guarnizioni per vetri di veicoli ○ Connettori e O-Ring a specifica MIL. • Missilistica: <ul style="list-style-type: none"> ○ Gruppo elettronico per moduli di controllo ○ Incapsulanti ○ Rivestimenti degli ugelli dei razzi. • Aerospazio: <ul style="list-style-type: none"> ○ Satelliti (scudo termico, pannelli solari, sigilli per cavi, rivestimenti, invasatura) ○ Capsula equipaggio (protezione termica esterna e dei propulsori, incollaggio del pannello e PV, guarnizione della strumentazione della cabina di guida) ○ Veicolo di lancio (adesione e protezione per sensori, rivestimenti protettivi, guarnizione del motore, rivestimenti per rampe di lancio, vernici al silicone, sigillante, attacco per isolamento termico). • Divise e indumenti e dispositivi protettivi: <ul style="list-style-type: none"> ○ Resistenza al fuoco e all'abrasione ○ Abbigliamento impermeabile ○ Trattamenti superficiali per idro e oleorepellenza (applicazione in ambito Protezione Civile e NBCR) ○ Maschere Protettive (facciale) ○ Maschere antigas con relativi filtri, per protezione dei civili. • Telecomunicazioni Strategiche/Cyber Security: 	<p>la stabilità, e la resistenza termica.</p> <p>In particolare, per il settore Avionico, non è possibile, ad oggi, operare alcuna sostituzione, se non a fronte di nuove validazioni afferenti ai cambi nei processi e nei materiali utilizzati per la realizzazione di alcuni prodotti, sempreché si trovi una alternativa.</p> <p>Nel comparto Difesa e Aerospazio, in linea generale, determinati componenti e adesivi strutturali sono a standard MIL o Avionico; pertanto, l'eventuale cambio comporterebbe innescare il processo di ricertificazione (lungo e oneroso). Nell'ambito delle Telecomunicazioni strategiche, ovvero nella produzione dei cavi, i siliconi sono elemento essenziale e non sostituibile.</p>
--	--	---



	<ul style="list-style-type: none">○ Cavi sottomarini Cavi a fibre ottiche.	
Elettronica	<ul style="list-style-type: none">• Telecomunicazioni: componenti per antenne satellitari, cavi di trasmissione, computer, routers, data center, satelliti, laptops, smartphones, semiconduttori.• Cavi in fibra ottica: sebbene utilizzati nella fase di produzione dei cavi in fibra ottica, nel prodotto finale non è presente D4, D5, D6. L'alternativa è rappresentata da un materiale di difficile reperimento, nonché molto più costoso e più impattante per l'ambiente. Inoltre, la conversione produttiva avrebbe bisogno di un orizzonte temporale elevato che comprometterebbe i piani europei e nazionali di cablaggio, banda larga e connessione ad alta velocità.• Cavi energia, per segnalamento e per comunicazione: utilizzati per la produzione di mescole siliconiche, ad esempio per la realizzazione di cavi con particolari caratteristiche di resistenza al fuoco o resistenti alle alte e basse temperature. La conversione produttiva avrebbe bisogno di un elevato orizzonte temporale e costi di implementazione non trascurabili.• Semiconduttori: Il D4 è un importante materiale precursore utilizzato in piccole quantità per una fase critica nel processo di produzione dei semiconduttori (strati dielettrici depositati chimicamente da vapore). L'industria dei semiconduttori ha un consumo annuo inferiore a circa 10 tonnellate. Il processo di produzione dei semiconduttori avviene in condizioni rigorosamente controllate in una camera bianca. Non vi è alcuna esposizione per i dipendenti e per l'ambiente. Il D4 viene convertito chimicamente nel processo al	I siliconi rappresentano un materiale critico nel campo dei semiconduttori, al momento non esistono alternative ugualmente valide.



	<p>plasma; il successivo ossidatore termico specializzato rimuove qualsiasi residuo non reagito nel processo ($\approx 99\%$). Il processo non genera acque reflue e D4 non rimane, nemmeno in tracce, nella fase successiva. Come tutti i processi di produzione di semiconduttori, la deposizione avviene in una camera di processo speciale all'interno di uno strumento automatizzato e chiuso in una camera bianca.</p> <p>Va anche segnalato che, oltre all'impiego come precursori, i materiali a base di polimeri silicici contenenti residui di D4/D5/D6 sono utilizzati come materiali adesivi, isolanti, incapsulanti e di interfaccia termica nel processo di assemblaggio dei semiconduttori, dove sono presenti condizioni controllate per garantire le prestazioni elettriche del componente finale rispetto a variazioni di temperatura e umidità. Ulteriore applicazione è rappresentata dalla fabbricazione di strumenti, attrezzature ed infrastrutture fondamentali per l'industria dei semiconduttori.</p>	
Salute	<ul style="list-style-type: none">• Dispositivi medici: alcuni esempi includono dispositivi per la prevenzione ed il trattamento di cicatrici e ferite o per la cura di stomie, rivestimenti di siringhe, cateteri o aghi (per facilitare scorrimento, conservazione ed erogazione di liquidi), tubi/connettori in macchinari da dialisi, per infusioni (e.g., pompe per l'insulina) per il supporto respiratorio o per trasfusioni nonché applicazioni in taluni impianti (e.g., impianti cardiovascolari). Altre applicazioni possono riguardare la componentistica di sonde utilizzate nell'ambito della diagnostica per immagini. Alcuni dei prodotti sopra menzionati sono parte anche di prodotti combinati dispositivo-medicinale.	<p>In dispositivi come siringhe, aghi, cartucce o altri componenti che richiedono il passaggio/conservazione di liquidi, il silicone costituisce un rivestimento barriera tra il materiale ed il liquido contenuto fondamentale per la sicurezza perché impedisce l'adsorbimento dei componenti del liquido sulla superficie del materiale, migliora la drenabilità dei contenitori e riducono le forze di penetrazione/di taglio. Nel caso degli impiantabili, le protesi realizzate con materiali organici sono più soggette ad avviare processi</p>



	<ul style="list-style-type: none">• Diagnostici in vitro: alcune applicazioni includono test/miscele per la diagnostica in vitro per malattie infettive, screening del sangue, cancro, malattie cardiache, test metabolici e di chimica clinica. Applicazioni indirette riguardano anche parti/componenti di analizzatori per la diagnostica in vitro, miscele antischiuma, etc.• Medicina di precisione: grazie alla stampa 3D è possibile realizzare protesi su misura e componenti per pacemakers (dispositivi medici), oltre che parti di organi.• Farmaci: gel per le cicatrici.	infiammatori/ di rigetto. I siliconi, infatti, tendono a non interagire con i tessuti viventi e a non avviare reazioni di irritazione.
Edilizia	<ul style="list-style-type: none">• Rivestimenti: rivestimenti per gli esterni idrofobici, rivestimenti per fini estetici, isolanti termici ad alte prestazioni, efficientamento energetico, guarnizioni per serramenti colorate e con eccellente resistenza alle condizioni climatiche più avverse, guarnizioni resistenti al fuoco.• Dispositivi di protezione individuale: semi-maschere e maschere pieno-facciali con filtri antipolvere per lavori in presenza di amianto ed in generale per la protezione contro polveri generate da cementi, mattoni, legno.	I rivestimenti non siliconici non garantiscono la permeabilità dell'umidità dagli edifici.
Tessile	<ul style="list-style-type: none">• Materiale ecologico impermeabilizzante e repellente allo sporco.• Materiale antiscivolo.• Abbigliamento di sicurezza.• Stabilizzatore in poliuretano.• Abbigliamento sportivo e attrezzature per l'outdoor.	I siliconi garantiscono caratteristiche altamente performanti per indumenti tecnici e protettivi.
Conceria/Pel le	<ul style="list-style-type: none">• Antischiuma.• Anti UV, stabilizzatore per PU.• Anti abrasione.• Idrorepellenza/antimacchia.• Rifiniture in generale.	I siliconi sono utilizzati come sostituenti dei PFAS nel processo produttivo, sia nei chemicals coinvolti come additivi. Sono inoltre



		presenti trasversalmente negli impianti industriali, nei macchinari e nella struttura edile (vedi altre voci elenco).
Alimenti e settore agricolo	<ul style="list-style-type: none">• Articoli da cucina: contenitori per il cibo, forme per la cottura dei dolci, superfici resistenti alle alte temperature, rivestimenti per prodotti bakeware e cookware.• Elettrodomestici: guarnizioni di forni da cucina e di forni professionali resistenti ad alta temperatura.• Industria alimentare: guarnizioni di macchinari, hot filling.• Vending: tubi per passaggio di alimenti liquidi.• Settore agricolo: attrezzi e macchine agricole (ad esempio in cablaggi elettrici, guarnizioni del motore, componentistica elettronica, <i>-in generale-</i> nelle gomme), agenti bagnanti siliconici, additivi per biopesticidi, sigillanti nelle serre, sensori e apparecchiature elettroniche nell'agricoltura intelligente, semimaschere e maschere pieno facciale con filtri combinati per protezione da pesticidi.• Articoli: pressostati, valvole, microinterruttori, sensori• Componentistica: membrane, guarnizioni/o-ring, passacavi.	I siliconi garantiscono altissimi standard di igiene e di resistenza alle alte temperature. Inoltre, garantiscono ottima resistenza agli agenti chimici (igienizzanti, detersivi, brillantanti...) e resistenza a temperature elevate, associate a richieste di alimentarietà.
Beni strumentali	<ul style="list-style-type: none">• Cavi elettrici con guaina isolante in silicone (per alte temperature o presenza di agenti chimici).• Tubazioni per fluidi aggressivi o operanti in presenza di agenti chimici.• Lubrificanti ad alte prestazioni (oli e grassi) e componenti a basso attrito.• Additivi antischiama per fluidi di processo.• Soluzioni per lo smorzamento delle vibrazioni.• Schiume e pannelli termoisolanti.• Guarnizioni, materiali di tenuta e sigillanti.	I siliconi elastomerici sono ampiamente impiegati nella produzione di guarnizioni e tenute. Le proprietà uniche degli elastomeri siliconici, come la resistenza alle temperature estreme, la durata nel tempo e la flessibilità, assicurano un'efficace tenuta stagna, riducendo al minimo perdite e manutenzione. Nei settori



	<ul style="list-style-type: none"> • Coating e vernici idrorepellenti o antisporco. • Prodotti dielettrici e isolanti per applicazioni elettriche. 	<p>in cui vengono gestiti fluidi aggressivi o a diverse temperature, la compatibilità dei materiali è di primaria importanza. I siliconi offrono una resistenza eccezionale contro agenti chimici, acidi, alcali e oli, rendendoli ideali per applicazioni in cui la robustezza del materiale è essenziale.</p> <p>Inoltre, ad esempio nella realizzazione di manufatti e etichette (settore cartotecnico) la proprietà di scivolosità è necessaria sia per la realizzazione di manufatti a tenuta sia per il processo vero e proprio di stampaggio che in caso contrario verrebbe rallentato e sarebbe meno performante.</p>
--	--	---

Nella tabella seguente sono invece riportate le Associazioni settoriali interessate in relazione all'ambito di utilizzo dei siliconi e se disponibili le informazioni sulla presenza di alternative.

Ambito	Associazioni interessate	Presenza di alternative
Produzione e utilizzo di Energia	Assogomma, Federchimica, ANIE	
Trasporti	Assogomma, Federchimica, ANIE, ANFIA, Assosistema	
Aerospazio & Difesa	AIAD	
Elettronica	Assogomma, Federchimica, ANIE	Nel settore semiconduttori al momento non esistono alternative egualmente valide.
Salute	Assogomma, Confindustria Dispositivi Medici, Federchimica	La presenza di alternative dipende molto dalla singola applicazione. La ricerca verso eventuali alternative dovrebbe, in caso, prevedere un transitorio realistico che consenta alle aziende opportune attività di R&S (che richiedono significativi investimenti in tempo e

		risorse) per cercare alternative non siliconiche, testandole adeguatamente per un uso in ambito medicale. A questo, si aggiungerebbe anche la necessità di rinotificare agli Organismi Notificati che rilasciano i certificati CE, i cambiamenti che si intendono apportare al prodotto in tal senso. In Europa, infatti, dispositivi medici e diagnostici in vitro sono regolamentati da una rigorosa normativa settoriale (MDR e IVDR) che stabilisce specifici requisiti per la progettazione, la sicurezza, la qualità e le prestazioni di questi prodotti.
Edilizia	Assogomma, Federchimica, Assosistema	
Tessile	Federchimica	
Conceria/Pelle	UNIC, Federchimica	Al momento non si conoscono alternative in quanto già essi alternativi ai composti perfluorurati.
Alimenti e settore agricolo	Assogomma, Federchimica, ANIMA, FederUnacoma, Assosistema	Ad oggi non si hanno informazioni dalla catena di fornitura se esistano o meno eventuali sostanze alternative che possano garantire le stesse prestazioni per il settore della meccanizzazione agricola.
Elettrodomestici	Assogomma, Federchimica, APPLiA Italia	Al momento, non esistono alternative egualmente valide.
Beni strumentali	Federmacchine, Federchimica, ANIMA	