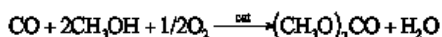


Carbonati alchilici solventi della nuova generazione

di Franco Mizia, Marcello Notari, Franco Rivetti, Ugo Romano, Carlo Zecchini

Accanto a consolidate applicazioni come intermedio chimico, il dimetil carbonato, assieme ai suoi omologhi, rappresenta un'alternativa ai solventi tradizionali, in relazione al crescente interesse verso l'impiego di prodotti chimici puliti. Il dimetil carbonato si configura come un solvente di natura esterea, dotato di media polarità e volatilità e manifesta ottime caratteristiche di benignità verso gli esseri viventi e l'ambiente.

Dall'inizio degli anni ottanta EniChem ha introdotto sul mercato degli intermedi il dimetil carbonato (DMC), producendolo su scala industriale secondo una tecnologia pulita ed innovativa [1,2], che si differenzia radicalmente dalla tecnologia tradizionale, basata sulla fosgenazione. La nuova tecnologia, basata sulla carbonilazione ossidativa del metanolo [3], permette di affrancarsi totalmente dal ciclo industriale del cloro [4]. Lo schema di reazione è il seguente:



Il nuovo procedimento di produzione presenta caratteristiche favorevoli dal punto di vista ambientale, *in primis* perché impiega materie prime relativamente meno pericolose, ma soprattutto in quanto l'unico sottoprodotto significativo della reazione è acqua. Esso ben si presta alla realizzazione di impianti produttivi di elevata capacità. Il DMC a sua volta è in grado di sostituire il fosgene nelle reazioni di carbonilazione, ed il dimetil solfato o il metil cloruro nelle reazioni di metilazione, fornendo quindi, nel segmento dell'in-

termediaristica, un'alternativa a prodotti rischiosi.

Dal punto di vista tecnologico, i processi che impiegano il DMC presentano vantaggi, quali la possibilità di effettuare le reazioni in massa e di evitare la coproduzione di sottoprodotti salini e i conseguenti problemi di smaltimento. Infatti il DMC, usato in eccesso, agisce da solvente reattivo, rilasciando solo metanolo e, nel caso delle metilazioni, anche anidride carbonica.

Il DMC prodotto secondo la tecnologia EniChem è caratterizzato da:

- elevata purezza;
- bassissimo tenore di acqua e di metanolo;
- bassissimo tenore di contaminanti clorurati e di acidità: il tenore totale di cloro nel prodotto è di norma inferiore a 10 ppm.

Sulla base di tali caratteristiche, il DMC ha trovato impiego come intermedio in processi sia nel settore farmaceutico e dei *fine-chemical* sia nella fabbricazione di polimeri, quali i policarbonati aromatici e, in prospettiva, i poliuretani.

Accanto a queste applicazioni come intermedio, ormai consolidate, il DMC sta ora trovando impiego anche nel settore della solventistica, in quanto molti produttori ed utilizzatori sono consapevoli del fatto che l'utilizzo di formulazioni basate su solventi tradi-

zionali a rischio di tossicità e ad elevato impatto ambientale è sempre meno tollerabile.

Sulla base di tali motivazioni, in ambito mondiale, e con maggiore intensità nei Paesi maggiormente evoluti, si riscontra in generale un andamento negativo per quanto riguarda la quantità di solventi utilizzati. Ad esempio, nel settore dei prodotti vernicianti, si adottano nuove tecnologie, che da una parte prevedono la messa a punto di formulazioni a base acquosa o ad alto contenuto di solidi e dall'altra sono orientate verso la sostituzione dei solventi a rischio più elevato.

Questo processo di sostituzione in taluni casi ha assunto la forma di un vero e proprio *phase-out* dettato obbligatoriamente dal legislatore. Le applicazioni più coinvolte non sono solo quelle che prevedono il rilascio finale della totalità del solvente all'atmosfera, ma la maggior parte delle lavorazioni industriali, data l'introduzione di leggi che regolano in modo sempre più stringente la quantità e la qualità delle emissioni delle sostanze organiche volatili (V.O.C.). L'introduzione di nuove formulazioni solventi orientate al rispetto delle norme legislative privilegia i solventi ossigenati, quali gli esteri e i chetoni; ciò è testimoniato dal fatto che, in un quadro generale negativo per il mercato dei solventi, il segmento degli ossigenati è l'unico

Franco Mizia, Marcello Notari, Franco Rivetti - EniChem S.p.A - Istituto Guido Donegani - Via G. Fauser 4, - 28100 Novara.

Ugo Romano, Carlo Zecchini, EniChem S.p.A - P.zza Boldrini, 1 - 20097 S. Donato Milanese.

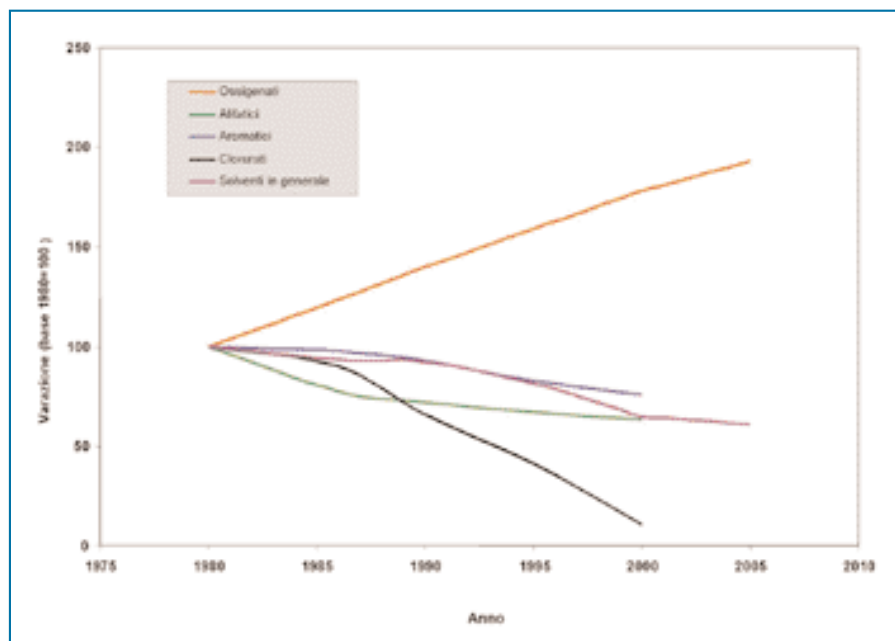


Figura 1 - Andamento del mercato dei solventi per categoria: variazioni percentuali (base anno 1980=100)

che presenta una leggera crescita in valore assoluto, con un andamento in percentuale fortemente positivo (Figura 1).

Tuttavia, anche nella classe dei solventi ossigenati, non mancano problematiche relative al loro impiego, ad esempio l'utilizzo degli esteri va sostituendo quello dei chetoni. Nella clas-

se degli esteri la possibilità di impiego dei carbonati alchilici come solventi è nota da tempo e non rappresenta in assoluto una novità, ma la crescente sensibilità sviluppata nell'ultimo decennio verso le tematiche ambientali ed il connesso interesse all'impiego di prodotti chimici "puliti" hanno portato a valorizzare in modo più consapevo-

le e approfondito le loro potenzialità applicative.

In questo ambito è stato assegnato al progetto EniChem "Sviluppo dell'impiego di carbonati alchilici nel settore dei solventi a basso impatto ambientale" uno dei premi "Riconoscimenti a prodotti e processi chimici puliti", edizione 2000, da parte del Consorzio Interuniversitario Nazionale "La Chimica per l'Ambiente" [5,6].

Si esamineranno di seguito gli aspetti tecnico-scientifici, che assumono il carattere di veri e propri pre-requisiti, in virtù dei quali il DMC si inserisce nel segmento dei solventi ossigenati, di cui costituisce un completamento. Tali aspetti sono dati dalle sue caratteristiche chimico-fisiche e dalle sue caratteristiche di sicurezza e di impatto ambientale.

Caratteristiche chimico-fisiche

In Tabella 1 sono riportate [7,8,9,10] alcune tra le principali caratteristiche chimico-fisiche del DMC che hanno rilevanza per l'impiego nella solvenza, in confronto con quelle dei più comuni solventi ossigenati: acetato di etile (EtOAc); acetato di butile (BuOAc); metil etil chetone (MEK); metil isobutil chetone (MiBK).

Tabella 1 - Principali caratteristiche chimico-fisiche del DMC in confronto con i più comuni solventi ossigenati

Solvente	DMC ^(b)	EtOAc ^(c)	BuOAc ^(c)	MEK ^(c)	MiBK ^(c)
Peso molecolare	90	88	116	72	100
Punto di fusione °C	+4	-82+(-84)	-77+(-78)	-86	-84+(-85)
Densità Kg/l ^(a)	1,07	0,90	0,88	0,80	0,80
Viscosità MPa·s ^(a)	0,6	0,5	0,8	0,4	0,6
Punto di ebollizione °C	90	76+78	120+128	79+80	114+117
Tensione di vapore KPa ^(a)	5,4	9,7+10,3	1,1+1,2	9,5	1,9
Velocità di evaporazione BuOAc=1 ^(a)	2,7	4,2+8,0	1,0	3,7	1,6
Costante dielettrica ^(a)	^(d) 3,1	6,0	5,1	18,5	13,1
Miscibilità con acqua: %p ^(a)					
solvente in acqua	12,8	7,7+8,7	0,7	24+27	2,0
acqua in solvente	3,3	3,3	1,2+1,9	10+12	1,0+2,1
Azeotropo con acqua ^(e) :					
punto di ebollizione °C	78	70	91	73	88
% di solvente %p	87	92	73	89	76
Punto di infiammabilità c.c. °C	17	^(f) -4	23	-6	16
Autoignizione °C	458	425+530	370+421	515	460
Limiti di esplosività: %v. in aria					
superiore	24,5	10,2+11,5	7,5+10,4	11,5	7,5+9,0
inferiore	9,5	2,1+2,5	1,0+1,3	1,8	1,3+1,7

^(a) 20 °C; ^(b) rif. [7]; ^(c) rif. [8]; ^(d) rif. [9]; ^(e) rif. [10]; ^(f) metodo IP170

Tensione di vapore e velocità di evaporazione

Il DMC, con un punto di ebollizione a pressione atmosferica di 90 °C e una velocità di evaporazione relativa, rispetto all'acetato di butile, pari a 2,7, si situa in posizione intermedia tra i solventi ossigenati più volatili, quali l'acetato di etile e il metil etil chetone, e quelli ad evaporazione più lenta, come l'acetato di butile e il metil isobutil chetone (Figura 2). L'impiego del DMC costituisce perciò un'utile integrazione del pacchetto di solventi ossigenati di largo utilizzo.

Infiammabilità

Il punto di infiammabilità del DMC è pari a 17 °C, se misurato in vaso chiuso, e a 22 °C, se misurato in vaso aperto. Ciò determina la classificazione del DMC tra i solventi facilmente infiammabili (F, con frase di rischio R-11, secondo la classificazione dell'Unione Europea), al pari della maggior parte degli altri solventi ossigenati, come l'acetato di etile e il metil

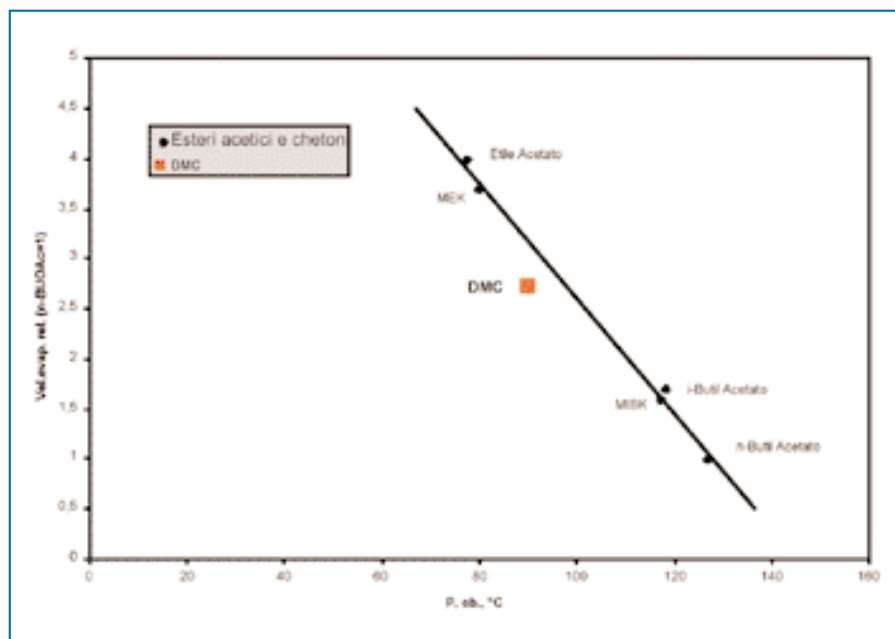


Figura 2 - Correlazione tra punto di ebollizione e velocità di evaporazione relativa: confronto tra DMC e i più comuni solventi ossigenati

etil chetone, rispetto ai quali presenta tuttavia un valore di punto di infiammabilità notevolmente superiore. In relazione a ciò è da notare il comportamento atipico del DMC, che si manifesta in un punto di infiammabilità più elevato, a parità di punto di ebollizione, rispetto a quanto atteso sulla base delle serie omologhe degli acetati e dei chetoni (Figura 3), ed altresì in un limite inferiore di esplosività in aria sostanzialmente più elevato (9,5%v per il DMC vapore in aria a 100 °C, pressione atmosferica).

Miscibilità con acqua

Benché poco polare (ϵ 3.087 a 20 °C), il DMC presenta una discreta mutua miscibilità con l'acqua (o/w 12,8%p; w/o 3,3%p), con valori tra i più elevati nella serie dei solventi ossigenati. Entrambe queste caratteristiche possono essere utilmente sfruttate in numerose applicazioni. Come gli altri solventi ossigenati, forma un azeotropo di minima con l'acqua (p. eb. 78,1 °C, 12,8%p H₂O), che risulta smiscelato a temperatura ambiente, permettendo una facile anidrifazione della fase organica ed un facile recupero del solvente dalla fase acquosa, si pensi ad operazioni di estrazione da/con soluzioni acquose. L'esistenza dell'azeotropo facilita il raggiungimento di tenori di umidità residua estremamente bassi, richiesti ad esempio nel caso della formulazione di vernici a base di

resine uretaniche bi-componenti ed inoltre consente di preservare la superficie del *coating* durante la fase di evaporazione del solvente dalla condensazione dell'umidità ambientale, che in tale fase tende a formarsi a causa del raffreddamento. Allo stesso modo il DMC forma numerosi altri azeotropi di minima con alcoli ed idrocarburi leggeri.

Stabilità termica e idrolitica

In generale i carbonati alchilici risultano più sensibili dei corrispondenti

acetati alla decomposizione termica [11]. Tuttavia il DMC presenta stabilità termica fino a 390 °C, [12] in virtù della mancanza di idrogeni in β , la cui assenza impedisce il meccanismo di β -eliminazione che porterebbe alla formazione di olefina, CO₂ e alcol. Data la sua natura esterea, il DMC è naturalmente soggetto a idrolisi, con una velocità simile a quella del corrispondente estere acetico [13], ma di oltre un ordine di grandezza inferiore a quella dei carbonati ciclici come l'etilen e il propilen carbonato [14]. In pratica il DMC risulta stabile in acqua a temperatura ambiente. Il meccanismo dell'idrolisi, in due stadi, porta alla formazione di CO₂ (o carbonato) e alcool.

Poiché come prodotti della decomposizione non si formano composti a carattere sensibilmente acido, come avviene nel caso degli esteri carbossilici, il DMC (e i carbonati in generale) non presentano il fenomeno dell'autocatalisi della decomposizione idrolitica, caratteristico ad esempio degli acetati [15].

Parametri di solubilità, polarità e legame d'idrogeno

Il parametro di solubilità del DMC, calcolato secondo Hildebrand in riferimento alla densità di energia coesiva, sulla base del volume molare e dell'energia di vaporizzazione, risulta pari a 9,94 [cal/cm³]^{1/2} a 25 °C, assai simile, ad esempio, a quello dell'acetone. Il DMC si inserisce nell'area dei

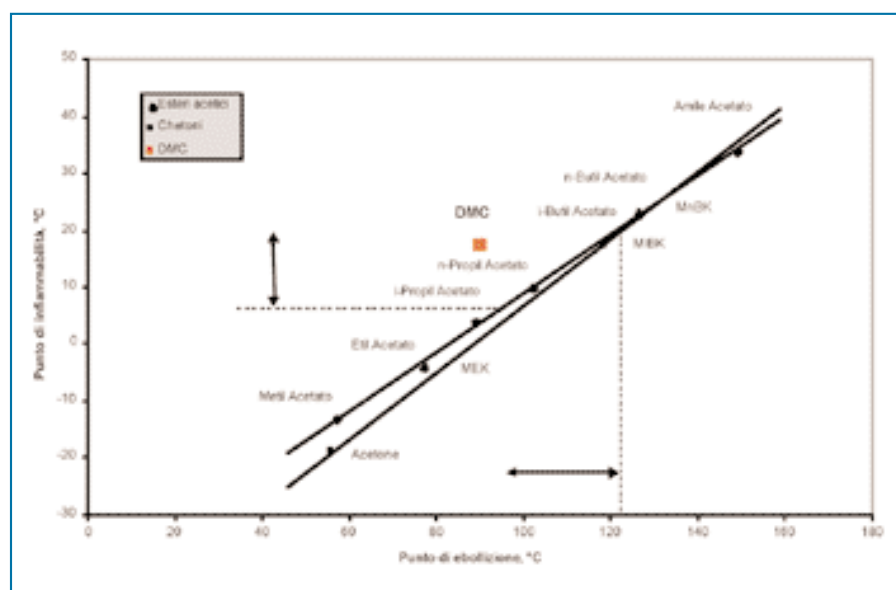


Figura 3 - Correlazione tra punto di infiammabilità e punto di ebollizione: confronto tra DMC e i più comuni solventi ossigenati

Tabella 2 - Indici e parametri di solubilità del DMC in confronto con solventi di varie categorie

Solvente	α (a,q)	β (b,q)	E_{T30} (c,m,q)	DN (d,m,q)	Z (e,m,q)	μ (f,n,q)	δ (g,p,r)	δ_D (h,p,r)	δ_P (i,p,r)	δ_H (j,p,r)	λ (k,p,s)	τ (l,p,s)
n-Esano	0,00	0,00	31,0	0,0		0,0	7,3	7,3	0,0	0,0	7,3	0,0
Toluene	0,00	0,11	33,9	0,1		0,4	8,9	8,8	0,7	1,0	9,0	0,0
THF	0,00	0,55	37,4	20,0	58,8	1,6	9,1	8,2	2,8	3,9	8,3	3,7
Butilacetato	0,00	0,45	37,5	15,0		1,8	8,5	7,7	1,8	3,1	7,7	4,3
Etilacetato	0,00	0,45	38,1	17,1	64,0	1,7	9,1	7,4	2,6	4,5	7,4	5,2
DMC	0,00	0,43	38,8	17,2	64,7	0,9	9,9	^(l) 7,8	^(l) 1,9	^(l) 4,7	7,8	6,2
Cloroformio	0,20	0,10	39,1	4,0	63,2	1,0	9,3	8,7	1,5	2,8	7,7	4,9
MIBK	0,02	0,48	39,4		62,0	2,7	8,4	7,5	3,0	2,0	7,5	4,2
MEK	0,06	0,48	41,3	17,4	60,4	2,8	9,3	7,8	4,4	2,5	7,6	5,3
Acetone	0,08	0,43	42,2	17,0	65,7	2,7	9,9	7,6	5,1	3,4	7,7	6,1
DMF	0,00	0,69	43,8	26,6	68,4	3,8	12,1	8,5	6,7	5,5	8,3	8,1
Acetonitrile	0,19	0,40	45,6	14,1	71,3	3,9	12,0	7,5	8,8	3,0	8,0	9,0
i-Propanolo	0,76	0,84	49,2	36,0	76,3	1,7	11,5	7,7	3,0	8,0		
Metanolo	0,98	0,66	55,4	30,0	83,6	1,7	14,5	7,4	6,0	10,9		

(a) capacità di donare legame di idrogeno; (b) capacità di accettare legame di idrogeno; (c) numero di Dimroth-Reichardt; (d) numero di donicità di Gutmann; (e) numero di Kosower; (f) momento dipolare; (g) parametro di solubilità di Hildebrandt; (h) parametro di solubilità di Hansen, componente di dispersione; (i) parametro di solubilità di Hansen, componente di polarità; (j) parametro di solubilità di Hansen, componente di legame idrogeno; (k) parametro di solubilità di Prausnitz, componente non polare; (l) parametro di solubilità di Prausnitz, componente polare; (m) kcal/mole; (n) Debye; (p) (cal/cm³)^{1/2}; (q) rif. [16]; (r) rif. [17,18,19]; (s) rif. [20,21]; (t) rif. [22]

solventi moderatamente polari e con moderata capacità di formare legame di idrogeno. La Tabella 2 riporta i valori degli indici e dei parametri più comunemente utilizzati al riguardo nella letteratura e a livello applicativo, confrontati con quelli di comuni solventi industriali che presentano un'ampia scala di polarità e capacità di accettare o donare legame d'idrogeno [16,17,18,19,20,21,22]. In Figura 4 è illustrato il posiziona-

mento del DMC nel diagramma (δ_H vs. δ_P) di Hansen.

Sicurezza ed impatto ambientale

Le caratteristiche chimico-fisiche del DMC non condurrebbero da sole ad una reale valenza applicativa se non vi fossero riscontri altrettanto positivi nelle caratteristiche di sicurezza e di ridotto impatto ambientale. Il DMC presenta, infatti, un profilo tossicologi-

co ed eco-tossicologico particolarmente favorevole, che ne permette lo stoccaggio e l'applicazione senza particolari precauzioni.

Infatti il DMC è caratterizzato [7], come illustrato in Tabella 3, da bassissima tossicità acuta, sia per ingestione e contatto che per inalazione, e subcronica, per assimilazione prolungata, e non presenta caratteristiche irritanti per la pelle o per gli occhi. Dal punto di vista ambientale il DMC denota bassissima tossicità verso gli organismi acquatici e pronta bio-degradabilità e non è considerato potenzialmente bioaccumulabile. Di conseguenza la classificazione di pericolosità per le acque prevede per il DMC una valutazione di debole rischio (WGK=1). È altresì degna di nota la sua trascurabile tendenza alla formazione fotochimica d'ozono nei bassi strati atmosferici (espressa comunemente come POCP, potenziale di creazione fotochimica di ozono, o MIR, massima reattività incrementale). I solventi sono tipiche sostanze organiche volatili (comunemente denominate S.O.V. o V.O.C.) implicate nella produzione fotochimica troposferica di ozono in aree urbane inquinate. Le più recenti regolamentazioni dell'emissione di V.O.C., ad esempio la normativa esistente in U.S.A., tendono a classificare i solventi proprio in funzione di questa caratteristica, escludendo dalla

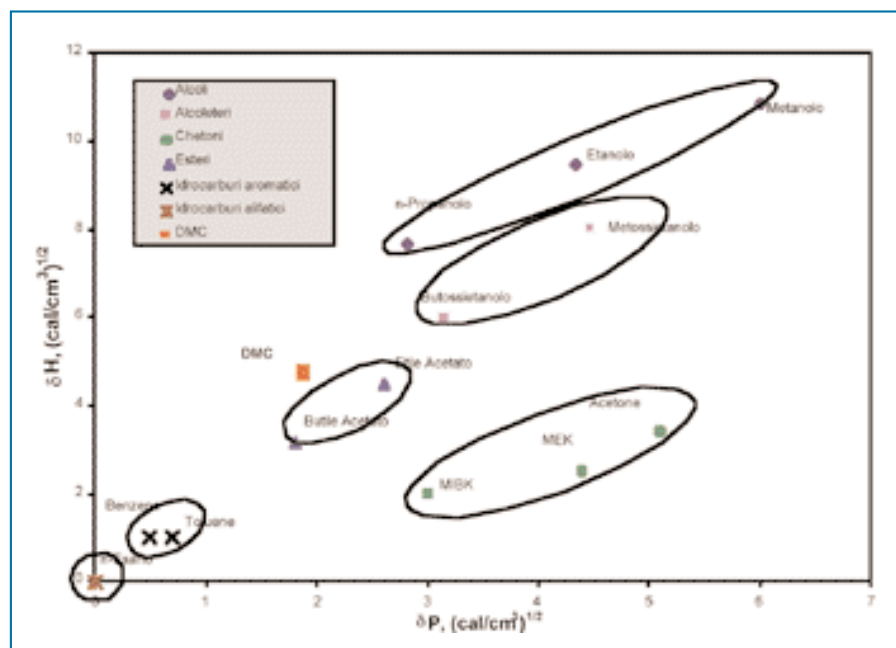


Figura 4 - Posizionamento del DMC nel diagramma di Hansen

Tabella 3 - Caratteristiche tossicologiche ed ecotossicologiche del DMC, rif. [7]

Tossicità acuta	Inalazione, LC ₅₀ ^(a)	140 mg/l, 4h
	Ingestione, LD ₅₀ ^(a)	13 g/kg
	Contatto con la pelle, LD ₅₀ ^(a)	>2,5 g/kg
Irritazione	Pelle, (0,5 ml/4h) ^(b)	Non irritante
	Occhi, (100 µl) ^(b)	Leggermente irritante
Tossicità subcronica	Ingestione, (90 giorni) ^(a)	NOEL 0,5 g/kg/giorno
Mutagenesi	AMES ^(c)	Negativo
	Mutazione citogenica ^(d)	Negativo
	Aberrazione cromosomica ^(e)	Negativo
	Riparazione del DNA	Negativo
Biodegradabilità	MITI mod., (28gg.) ^(f)	Facilmente biodegradabile (88%)
Ecotossicità	Pesce, (96 h) ^(g)	LC ₀ >1 g/l

^(a) ratto; ^(b) coniglio; ^(c) con/senza attivazione metabolica; ^(d) in vitro, linee cellulari di criceto cinese; ^(e) in vitro, colture cellulari di linfociti umani; ^(f) consumo di O₂, % del teorico; ^(g) *leuciscus idus*

definizione di V.O.C. le sostanze organiche con tendenza trascurabile (cioè, convenzionalmente, analoga o inferiore a quella dell'etano) alla formazione di ozono. Purtroppo si verifica che in maggioranza tali sostanze sono composti alogenati (che presentano viceversa i ben noti problemi di tossicità, accumulazione atmosferica con distruzione dell'ozono nella stratosfera, difficile smaltimento) o, nel caso di composti ossigenati come l'acetone e il metil acetato, sostanze che presentano limiti all'applicabilità nel settore dei solventi a causa della volatilità ed infiammabilità troppo elevate o di altre caratteristiche negative. Lavori recenti [23,24,25] hanno evidenziato che il DMC presenta di gran lunga la più bassa tendenza alla formazione di ozono tra le più comuni sostanze organiche volatili ossigenate (Figura 5).

Infine, a causa dell'alto tenore di ossigeno presente nella molecola, il DMC è caratterizzato da un contenuto di carbonio totale particolarmente basso, come evidenziato in Tabella 4, e di conseguenza dà origine, per combustione, ad una produzione intrinseca di CO₂, riferita alla unità di peso, particolarmente ridotta [1]. A tal riguardo è opportuno ricordare che molte legislazioni europee, inclusa quella italiana, prevedono che le emissioni di S.O.V. siano quantificate in termini di carbonio totale negli effluenti gassosi.

Sulla base delle proprietà sopra illustrate, il DMC non rientra in alcuna classe di pericolosità secondo le norme dell'Unione Europea, salvo la facile infiammabilità, e per quanto riguar-

da il controllo delle emissioni, è stato inserito dalla Regione Emilia-Romagna nella fascia di eccellenza tra le S.O.V. (classe 5).

Prestazioni ed applicazioni

Le caratteristiche chimico-fisiche fondamentali del DMC trovano conferma nella sua potenzialità prestazionale applicativa.

Il potere solvente (capacità di taglio) del DMC, valutato sulla base dei valori di viscosità delle sue soluzioni di resine a medio-alta polarità, come illustrato in Tabella 5, è confrontabile, ed in alcuni casi migliore, rispetto a quello dell'acetato di butile, che può essere considerato il *benchmark* di segmento.

L'introduzione del DMC in miscele solventi binarie o ternarie, che vengono utilizzate come diluenti (moderatori di viscosità) per preformulati nel settore *coating*, permette di modulare il profilo di evaporazione in base alle esigenze degli utilizzatori. La Figura 6 illustra un esempio di riformulazione di una tipica miscela diluente, 40/40/20%p MEK/MiBK/MPA (metosipropilacetato), mediante introduzione del DMC al posto della miscela di chetoni, mantenendo sostanzialmente invariato il profilo di evaporazione. La stabilità idrolitica del DMC, la buona miscibilità con l'acqua e la bassa polarità lo rendono idoneo ad applicazioni in fase acquosa. Ad esempio nelle dispersioni polimeriche acetoviniliche (PVA) il DMC agisce da coalescente riducendo la temperatura minima di filmatura (M.F.T.). Ciò consente di poter allargare le condizioni termiche di impiego dei *coating* e degli adesivi a base acqua.

Esempi di applicabilità industriale del DMC come solvente sono i seguenti:

- nel settore automobilistico (vernici da lamiera), il DMC può essere impiegato nelle vernici da forno (impianti prima verniciatura) producendo risultati particolarmente positivi nell'applicazione delle vernici metallizzate. L'applicazione nel settore automobilistico trova poi estensione nell'utilizzo del DMC quale solvente per la pulizia degli impianti di verniciatura al cambio di colore.

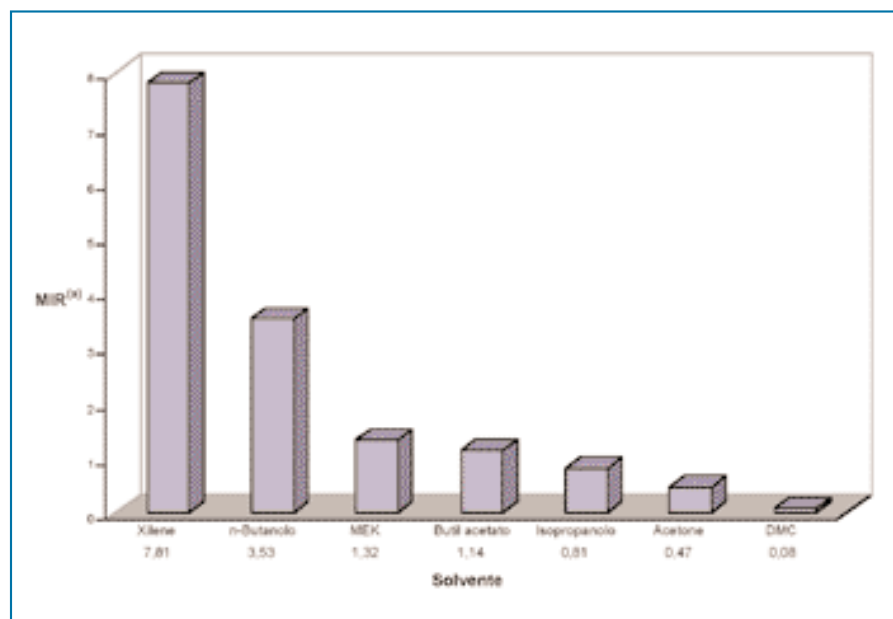


Figura 5 - Tendenza dei solventi alla formazione fotochimica di ozono troposferico; massima reattività incrementale, g ozono/g solvente

Tabella 4 - Contenuto di carbonio nella molecola e produzione di CO₂ per combustione totale del DMC in confronto ad altri comuni solventi

Solvente	Contenuto di Carbonio (Kg/kg)	CO ₂ prodotta (Kg/kg)
DMC	0,40	1,47
Etile Acetato	0,55	2,00
Butile Acetato	0,62	2,28
MEK	0,67	2,44
Toluene	0,91	3,35

- Nel settore delle vernici da legno, il DMC può trovare impiego nella produzione di *coating* semilavorati a base di resine acriliche ed isocianiche per vernici poliuretaniche bi-componente. Più in generale trova applicazione come diluente, anche per le resine poliesteree ed alchidiche, che tipicamente sono disponibili in semilavorati al toluene.
- Nella formulazione di prodotti per la casa e per la persona e di presidi sanitari e fitosanitari, l'impiego del DMC trova eccellente fondamento nelle sue doti di innocuità e di benignità ambientale, oltre che nella sue caratteristiche di ottimo solvente a media polarità per le classi di composti organici tipiche della chimica fine e secondaria.
- Nel settore degli adesivi, il DMC può trovare impiego nella formulazione di adesivi al solvente di tipo poliuretanico e in quelli a base acquosa contenenti polivinil acetato.
- Nel settore degli inchiostri, il DMC trova applicazione nei solventi misti toluene/estere utilizzati nella produzione degli inchiostri da stampa (rotocalco) e negli inchiostri per flexografia. Quest'applicazione trova naturale estensione nel suo utilizzo per la pulizia dei cilindri da stampa.
- Nelle sintesi chimiche e farmaceutiche, il DMC viene utilmente impiegato sia in fase di reazione vera e propria che nei processi di estrazione.

Tali potenzialità applicative si sono ad esempio concretizzate nelle seguenti applicazioni industriali [6]: sostituzione del butil acetato con il DMC nella formulazione di diluenti per resine nitrocellulosiche e poliuretaniche, nel settore dei *coating* per pelli naturali; sostituzione del MEK, sempre con il DMC, in miscele solventi per il lavag-

gio manuale dei metalli ed infine impiego del DMC nell'industria farmaceutica quale solvente estrattivo in sostituzione del toluene, con vantaggi, nei tre casi rispettivamente, di miglioramento in qualità e quantità delle emissioni, di riduzione del ri-

schio del personale addetto, visto l'elevato livello di esposizione connesso alla lavorazione e di riduzione dei problemi di smaltimento del solvente esausto.

Carbonati superiori

Il DMC è il capostipite di una famiglia di carbonati e policarbonati derivati, che sono facilmente ottenibili attraverso semplici reazioni di transesterificazione con alcoli e polioli. Questi composti sono in generale caratterizzati anch'essi da bassa tossicità e da basso impatto ambientale. Alla luce di queste proprietà e delle loro caratteristiche chimico-fisiche i più semplici membri della serie (come per esempio i carbonati, simmetrici e asimmetrici, degli alcoli C1-C4) al pari del DMC presentano ottime prospettive di impiego nel settore dei solventi.

Questi carbonati organici coprono, in relazione al peso molecolare, un ampio spettro di velocità di evaporazione, dal solvente relativamente veloce a quello di coda (coalescente) e possono essere utilizzati per formulare diluenti a base carbonato per *coating*, ove è tipicamente richiesto un profilo di evaporazione modulato su di un ampio intervallo di velocità di evaporazione. Un esempio specifico di applicazione [6] è rappresentato dall'impiego del dibutil carbonato (DBC) quale solvente di coda, in sostituzione del diacetonalcool, nel settore del *coating* su ABS per caschi e carrozzerie. La Tabella 6 illustra le principali caratteristiche del DBC [26].

Esempi di applicazione industriale dei carbonati superiori si trovano in vari settori, in alternativa ai solventi clorurati, alle ragie dearomatizzate e non, ai terpeni (limonene), agli esteri dibasici o ai sistemi detergenti a base di tensioattivi in soluzione acquosa.

I settori maggiormente interessati sono da un lato quelli conciario e tessile, per la produzione di formulati in emulsione acquosa impiegabili nello sgrassaggio delle pelli e nel lavaggio della lana sucida e dall'altro il settore della pulizia dei metalli.

Conclusioni

Le caratteristiche fondamentali che determinano il posizionamento di un prodotto di nuova generazione nel

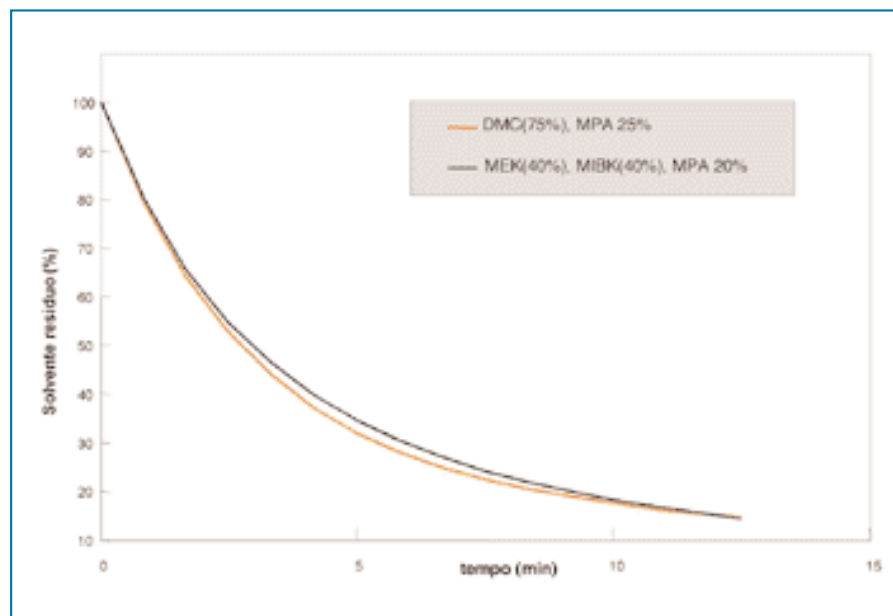


Figura 6 - Riformulazione con DMC di una miscela solvente: confronto delle curve di evaporazione

settore dei solventi sono:

- la capacità solvente, misurata generalmente in termini di potere di taglio o di diluizione ed espressa dai parametri di solubilità legati alla struttura molecolare;
- la velocità di evaporazione, funzione principalmente del punto di ebollizione (ma anche del calore di evaporazione e della formazione di azeotropi);
- le caratteristiche di infiammabilità, misurate dal *flash point* e largamente dipendenti dal punto di ebollizione e dalla struttura chimica;
- le caratteristiche tossicologiche e di compatibilità ambientale.

Il DMC si configura come un solvente di natura esterea, con apprezzabili caratteristiche di media polarità e volatilità medio-elevata, che manifesta ottime doti di benignità verso gli esseri viventi e l'ambiente.

In particolare il DMC è caratterizzato da:

- ottima capacità solvente,
- discreta miscibilità con acqua,
- volatilità intermedia tra i solventi ossigenati,
- bassa tossicità,
- pronta bio-degradabilità,
- eccellente compatibilità acquatica e atmosferica.

Tabella 5 - Potere di taglio del DMC nei riguardi di resine commerciali

Resina Tipologia	Soluzione in DMC Potere di taglio relativo, BuOAc=1
Rosina	0,9
Isocianica	0,8
Acrilica OH-funzionalizzata ^(a)	0,5
Epossidica ^(b)	0,8
Copolimero metacrilico ^(c)	1,3
Polivinilacetato	1,2
Alchidica	0,7
Terpenica	Poco solubile
Idrocarburica ^(d)	Poco solubile

^(a) Joncryl 587 (S.C. Johnson); ^(b) Epon 1001 (Shell Chem.); ^(c) Paraloid B66 (Rohm & Haas); ^(d) Piccotac 95 (Hercules)

Il DMC, assieme ai suoi omologhi superiori, appare pertanto in grado di fornire un valido contributo al miglioramento del rapporto tra esigenze applicative e compatibilità ambientali nel settore dei solventi.

Bibliografia

- [1] F. Rivetti, Dimethylcarbonate: an Answer to the Need for Safe Chemicals, in Green Chemistry: Challenging Perspectives, P.Tundo, P. Anastas (Eds.), Oxford University Press, Oxford, 2000, 201.
- [2] F. Rivetti, U. Romano, D. Delle-donne, Dimethylcarbonate and its Production Technology, in Green Chemistry. Designing Chemistry for the Environment, P.T. Anastas, T.C. Williamson (Eds.), ACS Symp. Ser., 626, American Chemical Society, Washington, D.C., 1996, 70.

- [3] U. Romano, R. Tesei, M. Massi Mauri, P. Rebora, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, **19**, 396.
- [4] F. Rivetti, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. Ilc Chimie*, 2000, **3**, 497.
- [5] *Tecnologie Chimiche*, 2000, **20**(4), 19.
- [6] F. Mizia, *INCA News*, 2000, **1**(2), 7.
- [7] EniChem, Scheda Dati di Sicurezza N° 501/S-I Carbonato di metile, Rev. Aprile 1998.
- [8] B.P. Whim, P.C. Johnson (Eds.), *Directory of Solvents, Part II*, Blackie Acad. & Prof., Londra, 1996.
- [9] J.L. Glimois, D. Paoli, M. Martial Chabanel, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 1973, **277**, 125.
- [10] L.H. Horsley, *Azeotropic Data III*, *Adv. Chem. Ser.*, 116, American Chemical Society, Washington D.C., 1973.
- [11] D.B. Bigley, C.M. Wren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1972, 926.
- [12] J.T.D. Cross, R. Hunter, V. R. Stimson, *Aust. J. Chem.*, 1976, **29**, 1477.
- [13] A. Skrabal, *Monatsh.*, 1917, **38**, 305.
- [14] P.A. Bristow, J.G. Tillet, D.E. Wiggins, *J. Chem. Soc., B* 1968, 1360.
- [15] D. Stoye, *Solvents*, in Ullmann's Encycl. Ind. Chem., 5° Ed., Vol. A24, VCH, Berlino, 1993, 454.
- [16] Y. Markus, *Chem. Soc. Rev.*, 1993, 409.
- [17] H. Burrel, *Solubility Parameter Values*, in *Polymer Handbook*, J. Brandup, E.H. Immergut (Eds.), Wiley, New York, 1975, **IV**-337.
- [18] C.M. Hansen, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1969, **8**, 3.
- [19] A.F. Barton, *Chem. Rev.*, 1975, **75**, 731.
- [20] R.F. Blanks, J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1964, **3**, 1.
- [21] R.F. Weimer, J.M. Prausnitz, *Hydroc. Process.*, 1965, **44**(9), 237.
- [22] A. Pochini, *Chim. Ind. (Milan)*, 2000, **82**, 657.
- [23] M. Bilde, T.E. Møgelberg et al., *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 3514.
- [24] M.E. Jenkin, G.D. Hayman, *Atmos. Environ.*, 1999, **33**, 1275.
- [25] A.I. Yezrielev, G.A. Knudsen, et al., *PCT Int. Appl. WO* 99/57217, 1999.
- [26] EniChem, Scheda Dati di Sicurezza N° 20/INT Dibutil carbonato, Rev. Aprile 1998.

Tabella 6 - Principali caratteristiche del dibutilcarbonato; rif. [26]

Solvente	DI-n-Butilcarbonato	
Punto di fusione	°C	-40
Densità	Kg/l, 20 °C	0,92
Viscosità	Cps, 25 °C	1,72
Solubilità in acqua	g/l, 20 °C	1,5
Punto di ebollizione	°C	207
Tensione di vapore	kPa, 25 °	0,06
Velocità di evaporazione	BuOAc=1	0,05
Parametro di solubilità	(cal/cm ³) ^{1/2}	8,6
Punto di infiammabilità	o, c, °C	92
Tossicità	LD ₅₀ , orale, ratto, g/kg	>2
Biodegradabilità	MITI mod, 28 gg, % th,	78%