

ALCUNE TESTIMONIANZE ECONOMICO-INDUSTRIALI SULLA SCIENZA DELLE FORMULAZIONI

di Paolo Zanirato

Dipartimento di Chimica Organica 'A. Mangini'

Università di Bologna

paolo.zanirato@unibo.it

Il 2° Formulation Day - L'innovazione tra la chimica fine e la chimica delle formulazioni - si è focalizzato sui diversi aspetti dell'innovazione, attraverso la presentazione di esperienze aziendali, e sullo scenario legislativo/economico legato a questi settori.



La scienza della formulazione è parte integrante della storia dell'arte

Lo scorso maggio si è tenuto a Milano presso Federchimica il 2° "Formulation Day", dedicato alla scienza delle formulazioni. La tecnologia delle formulazioni è importante per il nostro Paese per due ragioni: a) produce 25 miliardi di euro di fatturato, ossia circa il 50% del bilancio annuale della chimica italiana; b) la versatilità delle aziende coinvolte nella produzione di specialità chimiche per il consumo (cosmetici, farmaci e agro-farmaci, adesivi, detergenti, lubrificanti, inchiostri, vernici etc.), dove il fulcro della tecnologia è la scienza delle formulazioni.

Anche in quest'occasione gli interventi tecnico-scientifici sono stati preceduti da un resoconto sullo stato dell'arte dell'economia - con riferimento al settore in oggetto - dal Direttore Centrale del Settore Economia di Federchimica, Vittorio Maglia, che ha individuato alcuni punti significativi del cambiamento strutturale - diminuzione dei consumi, acquisti in promozione o ai 'discount', abbandono degli 'status simbol' - in atto nel nostro Paese per effetto della crisi. Sotto la spinta dei Paesi emergenti - in particolare Cina e USA - è in corso una lenta uscita dalla recessione da parte dell'economia europea, tuttavia, in parte frenata dalla mancata rivalutazione del dollaro che crea difficoltà di export. La crescita economica in Italia è ancora rallentata da elementi di contrasto, quali la mancata coordinazione nella gestione di processi innovativi ed il riequilibrio globalizzato nei processi monetari - tra gli altri la difficoltà sul credito, gli acquisti in convenzione, la difficoltà di generare processi innovativi duraturi - ma con la previsione che nel 2015 vi sarà un incremento di un miliardo di euro nel solo settore dell'industria chimica per il consumo, di cui la chimica delle formulazioni sarà il motore trainante, a patto di credere in un'innovazione strutturale duratura con un aumento delle competenze allargate ai soggetti esterni collegati alla ricerca pubblica.

La scienza delle formulazioni - nella filiera industriale studia il complesso reologico e gli aspetti chimico-fisici di ingredienti, additivi ed ausiliari che permettono di trasferire le sostanze attive e/o funzionali ai settori di consumo finale - è un patrimonio delle piccole e medie imprese italiane che hanno una fortissima vocazione

alla specializzazione; per crescere il nostro Paese deve sviluppare maggiormente questo settore della chimica e ciò richiede una maggiore collaborazione fra industria e università.

Dal punto di vista della sicurezza la materia è prettamente chimica ed è sottoposta ai Regolamenti ECHA (European Chemical Agency)¹. La classificazione e l'etichettatura di una sostanza o di una miscela si basa sulla valutazione del pericolo connesso al suo uso secondo quanto previsto dal D.Lgs. n. 52 del 3 febbraio 1997 (per le sostanze) e dal D.Lgs. n. 65 del 14 marzo 2003 (per i preparati o miscele) e relativi aggiornamenti. Dal 1° giugno 2007 è in vigore il regolamento Reach (Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals (CE n. 1907/2006) - che modifica la Dir. 1999/45/CE per le miscele e la Direttiva del Consiglio del 27 giugno 1967, n. 67/548/CEE - che contempla:

- i) i criteri globali per la classificazione e l'etichettatura di sostanze e miscele chimiche;
- ii) le procedure atte a comunicare i pericoli derivanti da sostanze e miscele chimiche.

Secondo questa direttiva a decorrere dal 1° dicembre 2010 e fino al 1° giugno 2015 le sostanze e le miscele devono essere classificate in conformità sia della direttiva 67/548/CEE, sia del regolamento CLP (Classification, Labelling and Packaging) e devono essere etichettate ed imballate in conformità di quest'ultimo regolamento.

In questa nota sono riportate due rilevanti testimonianze industriali sull'argomento del Convegno: quella di Li Bassi, della Lamberti SpA, che ha illustrato le caratteristiche generali di un formulato, e quella di Cerra, della Vinavil SpA, che ha portato un esempio di come è avvenuta l'innovazione in un adesivo sotto la spinta della direttiva Reach. Riporterò, inoltre, un esempio, non discusso al Convegno, sull'innovazione di un formulato - un detergente - avvenuta sotto lo stimolo a dare il prefisso bio- alla specialità.

Alcune caratteristiche dei formulati

Giuseppe Li Bassi ha descritto le diverse proprietà dei formulati ed i fattori che ne determinano il successo in quanto rappresentano i motori della ricerca nel campo della formulazione di specialità chimiche che sono:

- a) il miglioramento dei comportamenti delle funzioni d'uso del formulato (un adesivo, un detergente, un lubrificante, un cosmetico etc.);
- b) gli effetti di tossicità sugli umani e sugli animali, l'impatto ambientale;
- c) i fattori economici che garantiscono la sostenibilità dell'intero processo.



Nel caso della sintesi e dell'utilizzo di una singola sostanza chimica è importante conoscere la correlazione struttura/reattività, sapere progettare nuove specie molecolari, avere competenze di sintesi industriali per rendere fattibile lo 'scale-up' e conoscere le tecnologie produttive per abbassare i costi del processo. Tutte queste sono competenze tipiche di un chimico. Nel caso della produzione di un formulato - ossia di miscele di sostanze chimiche - occorre conoscere l'influenza reciproca dei singoli componenti e le tecnologie della formulazione che determinano un comportamento complesso. Per esempio, dalla miscelazione di un polimero acrilico - che funge da filmogeno - con zinco fosfato - che è un pigmento anticorrosivo - nasce la nuova funzione d'uso, cioè la condizione necessaria per produrre vernici protettive per metalli.

I formulati sono utilizzati in tre settori: nei manufatti, come ausiliari di sintesi e nelle specialità chimiche. Nel settore dei manufatti sono importanti le proprietà funzionali - nelle leghe metalliche e nelle mescole polimeriche - o quelle estetiche - nei trattamenti superficiali, come nelle vernici, nelle protezioni anticorrosive, negli inchiostri e bagni di tintura e nell'incapsulatura. Nel settore degli ausiliari di sintesi si tratta di catalizzatori, di strumenti di reazione e di conoscenza della reattività chimica. Le specialità chimiche sono sostanze utilizzate come disperdenti, modificatori reologici, nucleanti, stabilizzanti etc. e occorre conoscere tutte queste funzioni d'uso. Per esempio nel campo delle emulsioni inverse di polimeri, dove sono presenti l'acqua ed un olio come solventi, occorre conoscere la ripartizione dei reagenti, il sistema iniziatore, la stabilizzazione sterica del polimero, la viscosità del mezzo di reazione, la stabilità dell'emulsione ed il tipo di tensioattivo che favorisce l'inversione dell'emulsione.

Dal punto di vista chimico-fisico esistono tre tipi di formulati diversi: additivi, sinergici e reattivi.

Si hanno formulazioni additive quando si può prevedere il comportamento del formulato dall'addizione e proprietà delle singole sostanze.

Si hanno formulazioni sinergiche quando le proprietà del formulato sono superiori alla somma dei singoli componenti.

Si hanno formulazioni reattive quando il comportamento è diverso da quello dei singoli componenti perché avvengono reazioni fra i componenti.

Tipiche formulazioni sinergiche sono: additivi ed ausiliari industriali (es. antischiuma, stabilizzanti per il PVC e lubrificanti); decorazioni protettive, ausiliari per l'elettronica (es. vernici, inchiostri, adesivi, incapsulanti); additivi per attività estrattive (es. fanghi di perforazione per scavi sotterranei e tunnel); specialità per la scienza della vita (es. fitofarmaci, agrochimici, biocidi, cosmetici, farmaceutici detergenti). Un esempio di formulazioni reattive sono gli agenti foto-ionizzatori e sensibilizzanti, che attraverso l'azione della luce attivano reazioni radicaliche con i polimeri insaturi, con gli oligomeri acrilati o i diluenti reattivi e poi ci sono altri additivi che non subiscono reazioni, ma influenzano il comportamento finale della specialità e possono essere pigmenti, disperdenti, livellanti e promotori di adesione.

Il Reach motore dell'innovazione delle formulazioni

Uno dei motori dell'innovazione nel settore delle formulazioni delle specialità chimiche è la conoscenza a fondo delle sostanze estremamente problematiche-pericolose per l'uomo e per l'ambiente-SVHC (Substance Very High Concern), inserite dall'ECHA nell'elenco delle Candidate List, che ad oggi sono 155 (last updated: 16 June 2014)². Per risolvere questo problema occorre trovare delle sostanze alternative per



la loro sostituzione o adeguare i processi produttivi. Si prevede che nel 2020 il numero delle sostanze SVHC arriverà a 400, anche se si ipotizza vi siano nel mercato ca. 1.500 sostanze ad alto rischio.

Una sostanza è considerata SVHC quando ci sono sufficienti e provati dati scientifici per affermare che può provocare danni irreversibili molto seri all'uomo e all'ambiente in conformità a questi tre motivi:

- 1) per le sue proprietà intrinseche;
- 2) per la natura dello specifico uso dispersivo (vanno senz'altro a contatto con l'uomo e con l'ambiente):
- 3) per le quantità utilizzate >1 t/a.

Le sostanze con una pericolosità intrinseca sono quelle cancerogene, mutagene e/o tossiche per la riproduzione (CMR)³;

- 1) quelle classificate nella categoria 1A(1) lo sono sicuramente e quelle 1B(2) lo possono essere;
- 2) sono persistenti, bioaccumulabili e tossiche (PBT);
- 3) o molto persistenti e molto bioaccumulabili (vPvB);
- 4) che hanno effetti preoccupanti per la salute umana e l'ambiente analoga a quella dei primi tre gruppi, ad esempio i distruttori endocrini.

Le sostanze SVHC, inserite nella Candidate List, se presenti in quantità superiore allo 0,1% devono essere dichiarate nel caso di articoli finiti, mentre nelle miscele devono essere riportate in un'apposita sezione della Scheda di Sicurezza.

Successivamente, a partire da una certa data, chiamata *Sunset Date*, per poter utilizzare queste sostanze sarà necessario chiedere l'autorizzazione all'ECHA, che potrà consentire l'utilizzo con delle restrizioni d'uso, per alcune applicazioni⁴.

Delle 155 sostanze attualmente presenti nella Candidate List ci sono monomeri, intermedi, additivi per polimeri e specialità, ausiliari, solventi, vernici anticorrosive, fibre inorganiche isolanti, reagenti chimici per analisi, detonanti, pigmenti e componenti per semiconduttori.

L'intervento di Marco Cerra della Vinavil costituisce un ottimo esempio di come l'inserimento di una sostanza nella Candidate List possa rappresentare un motore per la ricerca poiché è necessario intervenire rapidamente per trovare la sostituzione con sostanze meno tossiche o intervenire nel processo per diminuire le emissioni nell'ambiente di lavoro e le quantità presenti nei prodotti.

Innovazioni nella formulazione del Vinavil sotto la spinta del Reach

La famosa colla bianca Vinavil è un formulato costituito da una dispersione acquosa di un polimero di vinilacetato e da diversi additivi, che in origine era stata formulata con un plastificante a base di ftalati per avere ottime rese di incollaggio. Appena sono emersi dubbi sulla tossicità degli ftalati, prima che fossero inseriti nella Candidate List, Vinavil ha sostituito il diisobutilftalato⁵ con un plastificante non pericoloso come la triacetina (estere triacetico del glicerolo) prodotto già utilizzato nelle sostanze alimentari e quindi molto sicuro.



Altra sostanza SVHC cancerogena e mutagena di categoria 1B presente in diversi prodotti Vinavil è l'acrilammide - monomero funzionale in reazioni radicaliche con azione reticolante - che conferisce proprietà idrofile al polimero. L'acrilammide è molto reattiva e quindi la quantità residua che rimane nell'adesivo è così bassa (<0,001%) che non è necessario sostituirla (soluzione accettata dal Regolamento Reach). Il processo produttivo è stato adeguato con sistemi a circuito chiuso al fine di evitare l'esposizione degli operatori.

Nei prodotti Vinavil è ancora parzialmente utilizzata anche la *N*-metilacrilammide (NMA)⁶ - reticolante in soluzione acquosa per reazioni radicaliche, che serve per aumentare le proprietà meccaniche e la coesione dell'emulsione. Questo reticolante, che comunque è presente nel composto finale in concentrazioni inferiori all'1%, oltre alla tossicità dovuta all'acrilammide, ha il problema di rilasciare formaldeide, sostanza cancerogena di categoria 1A⁷. Vinavil, oltre al già citato adeguamento di processo, ha avviato la progressiva sostituzione di NMA con composti chetonici funzionalizzati. Questi nuovi reticolanti hanno il vantaggio di potere essere utilizzati a bassa temperatura per ottenere la completa reticolazione.

Nei prodotti storici Vinavil erano presenti, inoltre, gli alchilfenoli etossilati - utilizzati come tensioattivi nella polimerizzazione in emulsione acquosa - che sono sostanze PBT, quindi tossici per l'ambiente; in particolare il 4-nonilfenolo etossilato è considerato sostanza SVHC. Il ruolo degli alchilfenoli nelle dispersioni Vinavil era quello di stabilizzare la pre-emulsione dei monomeri, per evitare la loro separazione, prima dell'inserimento nel reattore di polimerizzazione e di dare stabilità meccanica alle particelle delle emulsioni finali. Gli alchilfenoli etossilati sono stati completamente eliminati sostituendoli con alcoli grassi di origine naturale C12-C14 o con oxo-alcoli di origine sintetica C11- C13.

Alcune formulazioni Vinavil prevedevano anche l'utilizzo di sali inorganici quali il borace ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ed il cobalto acetato [$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co}$] presenti nella Candidate List perché tossici per la riproduzione (categoria 1B). Il borace - usato come tampone - è stato sostituito con acetato di sodio ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$), mentre l'acetato di cobalto, nella sua funzione di iniziatore di reazioni radicaliche, è stato sostituito con solfato ferroso (FeSO_4).

In conclusione Vinavil, senza aspettare il *Sunset Date* dei diversi additivi utilizzati e dovere chiedere l'autorizzazione per l'utilizzo ha sostituito le sostanze SVHC, in alcuni casi ancora prima che fossero inserite nella Candidate List.

Cerra infine ha sollevato il problema del controllo di prodotti, formulati e articoli manufatti che arrivano in Europa da Paesi extraeuropei e che possono contenere ancora additivi tossici e, inoltre, ha messo in evidenza il fatto che è difficile competere, nel rispetto del normative, con chi invece non ha questi limiti e che occorre un maggiore impegno da parte delle autorità per risolvere questo problema.

L'esempio proposto da Vinavil rappresenta un contributo all'innovazione industriale indotta dall'applicazione del Regolamento Reach. Un caso analogo può essere considerato quello dei detersivi per la casa che sono soggetti alle condizioni di applicabilità del Regolamento CE 648/2004 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 31 marzo 2004 - relativo ai detersivi ed inclusivo dei test di biodegradabilità - entrato in vigore l'8 ottobre 2005. Ciò ha portato alla preparazione di formulati "Vivi Verde" Coop il cui ridotto impatto ambientale - dovuto alla elevata biodegradabilità



dei componenti della miscela - sono certificati 'Ecolabel', che attesta la realizzazione di prodotti al consumo nel rispetto di rigorosi criteri ecologici e funzionali fissati dall'Unione Europea⁸.

Infine - poiché una grande quantità dei formulati fa parte della chimica per il consumo - statisticamente l'uso improprio di questi prodotti è causa del maggior numero di casi d'intossicazione, generalmente da parte dei bambini o degli anziani. Nel 2002 (ultimi dati disponibili dalle unità di pronto soccorso) nel Regno Unito sono stati ricoverati in ospedale per sospetto avvelenamento 31.500 bambini, 26.000 dei quali di età inferiore a cinque anni⁹. Recentemente l'introduzione in minime quantità del Bitrex (denatonium benzoate) - che è una sostanza inerte e incolore - nei prodotti di uso comune per la detergenza è sufficiente per dare ai prodotti un sapore sgradevole ed agire quindi da "poderoso deterrente contro le ingestioni accidentali"¹⁰.

Bibliografia e note

¹<http://echa.europa.eu/>

²<http://echa.europa.eu/it/candidate-list-table>

³www.cosmeticaitalia.it/home/it/aree_professionali/tecnico_regolatorio/eventi/information_day/Information_day_2_003/Info_day_2003_Milano/documenti/Sostanze_CMV.pdf

⁴<http://echa.europa.eu/it/addressing-chemicals-of-concern/authorisation/recommendation-for-inclusion-in-the-authorisation-list/authorisation-list>

⁵<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0829.htm>

⁶<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1637.htm>

⁷IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2006, **88**.

⁸<http://www.ecolabel.eu>

⁹Fonte Bitrex, <http://www.bitrex.com/it/parliamo-di-bitrex>

¹⁰Il Bitrex, noto come la sostanza più amara conosciuta, è stato scoperto nel 1958 dalla Macfarlan Smith Ltd.