

# VINAVIL E LA SOSTENIBILITÀ DI PRODOTTO

LA PRODUZIONE CHIMICA È OGGI BASATA, E LO SARÀ ANCORA A LUNGO, SU MATERIE PRIME DI ORIGINE MINERALE. È QUINDI NECESSARIO CHE I CONCETTI DI GREEN CHEMISTRY SI DECLININO NEI TERMINI DI SOSTENIBILITÀ DEI PROCESSI E DEI PRODOTTI ESISTENTI. LA PRESENTE COMUNICAZIONE DESCRIVE ALCUNE ATTIVITÀ DI VINAVIL PER RENDERE SOSTENIBILI I PROPRI PRODOTTI ED I MANUFATTI CHE NE DERIVANO ED IN PARTICOLARE L'ATTIVITÀ DI RICERCA E ASSISTENZA TECNICA NEL SETTORE DEGLI ADESIVI DESTINATI AL CONTATTO ALIMENTARE, LA SOSTITUZIONE DI SOSTANZE SVHC CONSIDERATE NEL REGOLAMENTO REACH E L'EVOLUZIONE "RESPONSABILE" DELLA MITICA COLLA BIANCA. PER ESTENDERE QUESTO APPROCCIO AD ALTRE SOCIETÀ, ED IN PARTICOLARE ALLE PMI, È NECESSARIO IL COINVOLGIMENTO DELLA RICERCA PUBBLICA ED IL SUPPORTO FINANZIARIO DELLE ISTITUZIONI

## Polimeri a base acetovinilica e sicurezza alimentare

È necessario che i Materiali e gli Oggetti destinati al Contatto con Alimenti (MOCA) non trasferiscano ai prodotti alimentari componenti in quantità tale da costituire un pericolo per la salute umana, o da comportare una modifica inaccettabile della composizione dei prodotti alimentari ovvero un deterioramento delle loro caratteristiche organolettiche.

Il regolamento quadro CE<sup>1</sup> non ha ancora definito misure specifiche per alcuni gruppi di materiali ed oggetti, tra cui adesivi e rivestimenti, e consente di mantenere o adottare disposizioni nazionali per la valutazione della conformità.

A livello europeo, tra i supporti legislativi, si fa sempre più spesso riferimento al Regolamento sulle Materie Plastiche<sup>2</sup> che, anche se non copre adesivi e rivestimenti, contempla una lista di sostanze permesse e sottolinea come si devono tenere in considerazione le sostanze usate nella formulazione, per le quali sono fissati limiti di migrazione specifica (SML). Il Regolamento precisa che, per quanto concerne i rivestimenti, gli inchiostri da stampa e gli adesivi da utilizzare in materiali e oggetti di materia plastica, è necessario fornire informazioni adeguate al fabbricante dell'oggetto finale di materia plastica così da consentirgli di garantire la

conformità per quanto attiene alle sostanze per le quali il presente regolamento fissa limiti di migrazione.

Con questo obiettivo Vinavil opera secondo la logica descritta in Fig. 1.



Fig. 1

Il produttore di rivestimenti/inchiostri/adesivi non può esimersi dalle problematiche relative all'analisi del rischio che prevede l'identificazione delle sostanze presenti, la valutazione della loro eventuale migrazione e la valutazione tossicologica della sostanza che migra.

L'analisi del rischio prevede, da parte di Vinavil, la verifica della conformità degli ingredienti della formula a liste positive (conformità per composizione), la valutazione delle sostanze che presentino SML e la comunicazione al cliente di queste sostanze.

L'analisi del rischio a carico del produttore di MOCA (adesivo/rivestimento) prevede la raccolta di informazioni dai fornitori sui componenti del MOCA, la verifica delle sostanze con SML - mediante calcoli di screening ed effettuazione prove di migrazione - ed eventualmente la valutazione tossicologica delle sostanze che migrano.

Vengono riportati alcuni esempi che hanno visto Vinavil collaborare efficacemente con il produttore di MOCA.

Il primo caso si riferisce all'applicazione di adesivo a base di polivinilacetato (PVAc) per multistrato/multimateriale come cartone/materia plastica (MP) secondo la logica riportata in Fig. 2.

Nella Fig. 3 è riportato il dettaglio dei calcoli di screening che, in questo caso, mostrano come sia necessario effettuare prove di migrazione



Fig. 2

<sup>1</sup> Il presente lavoro è stato oggetto di tre comunicazioni scientifiche inerenti all'importante tema della sostenibilità di prodotto che sono state presentate da Vinavil al XXV Congresso Nazionale della SCI 2014, Arcavacata di Rende (CS).



specifiche relative al vinilacetato monomero (VAM) ed al plastificante. Entrambi i test danno risultati inferiori ai rispettivi valori di SML, per cui non si rendono necessari test impegnativi di valutazione tossicologica.



Fig. 3

Il secondo caso si riferisce ad un copolimero vinilacetato/dibutilmaleato (VAM/DBM) formulato con plastificante (triacetina) e tensioattivi per applicazione nell'imballaggio alimentare (Fig. 4).

In questa applicazione il calcolo di screening mostra che per VAM non sono necessari test di migrazione in quanto, nel peggiore caso considerato, non si raggiunge il valore di SML.



Fig. 4

I test di migrazione si rendono necessari per DBM e danno risultati sostanzialmente più elevati del valore di SML: in questo caso l'uso della dispersione nel MOCA è subordinato ad una valutazione tossicologica.

In conclusione, nessun attore della filiera dei MOCA è escluso dal fornire/reperire informazioni per garantire la sicurezza alimentare. I fornitori di materie prime per MOCA, come Vinavil, possono dare contributi in termini di conoscenze e di supporto al fabbricante, devono necessariamente

selezionare le materie prime ed individuare nuovi requisiti per lo sviluppo dei prodotti e dei processi, devono ampliare e sviluppare nuovi approcci analitici e di valutazione (incremento know-how e costi) e devono investire in formazione e nella creazione di nuove figure professionali (dal chimico al tossicologo).

### Vinavil e la sostituzione di Sostanze Very High Concern (SVHC)

Sviluppo sostenibile è quello "che soddisfi i bisogni dell'attuale generazione senza compromettere la capacità delle generazioni future di rispondere ai loro": la definizione è del 1987 ad opera della World Commission on Environment and Development presieduta da Gro Harlem Brundtland.

Già nel 2005 il Chemistry Leadership Council, commissione di esperti nominata dal governo britannico, fissava le linee guida di sostenibilità che sarebbero poi state consolidate in REACH l'anno successivo.

Il documento identifica il concetto chiave di sostenibilità nella capacità di mantenere e possibilmente accrescere nel tempo il capitale del pianeta composto da capitale naturale, capitale umano, capitale sociale, capitale costruito e capitale finanziario.

Nel settore della chimica la sostenibilità deve essere considerata relativamente ai processi produttivi ed ai prodotti che ne derivano.

Per quanto attiene ai processi produttivi, il Rapporto Responsible Care di Federchimica evidenzia un percorso virtuoso: c'è consapevolezza, ci sono comportamenti focalizzati alla sostenibilità ambientale con risultati significativi nell'ultimo decennio. Anche il Rapporto di Sostenibilità ambientale Vinavil del 2014 mette in luce interventi efficaci di risparmio energetico, riduzione dei consumi idrici, riduzione degli scarti di produzione e riduzione e trattamento dei reflui.

Per l'aspetto della sostenibilità di prodotto la situazione è più complessa.

Il Parlamento Europeo, nonostante la resistenza dell'industria chimica, ha approvato il Regolamento 1907/2006 - REACH che comporta una severa valutazione di sostenibilità.

Alcune sostanze che hanno effetti molto gravi e spesso irreversibili sull'uomo e sull'ambiente possono essere identificate come sostanze estremamente preoccupanti

(SVHC). Il regolamento REACH mira ad assicurare il controllo dei rischi risultanti dall'uso delle SVHC e la sostituzione delle medesime, ove possibile. Se la sostanza è identificata come pericolosa, viene aggiunta alla «candidate list» (ad oggi 155 sostanze) e, dopo approfondito esame, può entrare nell'elenco delle autorizzazioni (allegato XIV - 31 sostanze)<sup>3</sup> e/o nell'elenco delle restrizioni (allegato XVII - 64 gruppi di sostanze)<sup>4</sup>.

Le sostanze elencate in allegato XIV soggette ad autorizzazione, salvo deroghe, non possono essere immesse sul mercato né utilizzate dopo una certa data: è imperativo che vengano sostituite con sostanze non classificate (=non pericolose).

Vinavil produce principalmente dispersioni polimeriche a base acquosa non classificate in base alle vigenti legislazioni europee. Sostanze contenute nella candidate list sono utilizzate come plastificanti, iniziatori, tensioattivi, tamponi e reticolanti... che vengono inglobati nel prodotto.

Vinavil ha studiato la progressiva sostituzione delle sostanze SVHC anche anticipando le evoluzioni del quadro normativo mediante attività di ricerca e sviluppo all'interno dell'azienda, collaborazione con fornitori per la qualificazione delle materie prime, collaborazione con clienti per l'omologazione di un nuovo prodotto.

Nella Fig. 5 sono indicati alcuni casi rilevanti di applicazione del principio di sostituzione da parte di Vinavil.

La pericolosità degli ftalati, estensivamente usati nel settore della sintesi di polimeri, è nota da tempo<sup>5</sup>.

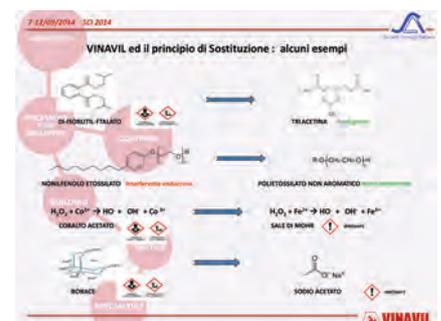


Fig. 5

Il diisobutilftalato, plastificante di omopolimeri in dispersione per adesivi in piccole confezioni, classificato tossico per

la riproduzione cat. 1B - frasi di pericolo H360F (può nuocere al feto, sospettato di nuocere alla fertilità) e H410 (molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata) - è stato inserito nella candidate list il 13/01/2010 e poi in allegato XIV. Consumato da Vinavil nel 2006 in quantità di 400 t/anno, è stato completamente sostituito nel 2008 con plastificanti non classificati e, nella "colla bianca", con triacetina, ottenendo uguali prestazioni con un costo più basso. La triacetina è un prodotto "food grade" ottenuto da risorse rinnovabili nel ciclo di produzione del biodiesel.

Gli alchilfenolietossilati<sup>6</sup>, tensioattivi largamente impiegati nella polimerizzazione in emulsione acquosa, pericolosi per l'ambiente acquatico con tossicità cronica cat. 3 e frase di pericolo H412 (nocivo per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata), sono stati inseriti nella candidate list SVHC rispettivamente il 16/12/2012 per l'ottile e il 16/06/2013 per il nonile.

Vinavil ha sostituito gli alchilfenoli con sostanze o miscele in cui il radicale arilico è stato sostituito con alcoli grassi di origine naturale C<sub>12-14</sub> oppure con oxo-alcoli di origine sintetica C<sub>11-13</sub>, aventi simili caratteristiche chimico-fisiche, di affinità all'acqua ed alla fase organica, di concentrazione critica micellare e di stabilizzazione del sistema reattivo.

Il cobalto acetato è un attivatore nelle reazioni di polimerizzazione radicalica per favorire la reazione di radicali che innescano il processo; classificato tossico per la riproduzione cat. 1B - frasi di pericolo H360F (può nuocere alla fertilità) e H410 (molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata) - è stato inserito nella candidate list SVHC in data 15/12/2010. Per sostituire il cobalto è stato scelto un sale ferroso che promuove una reazione analoga.

Il borace era usato come tampone in alcune reazioni di polimerizzazione radicalica in emulsione. È classificato come tossico per la riproduzione cat. 1B, con frase di pericolo H360FD (può nuocere alla fertilità, può nuocere al feto). È stato inserito nella candidate list SVHC in data 18/06/2010. Per la sostituzione in qualità di tampone nelle polimerizzazioni, si è utilizzato in alternativa l'acetato di sodio.

Negli ultimi tre esempi citati la sostituzione della sostanza non si è tradotta in una variazione significativa di costo, ma ha

richiesto una completa riformulazione per ottenere le stesse caratteristiche chimico-fisiche ed applicative dei prodotti finiti.

### La mitica "colla bianca" di Vinavil diventa sostenibile

È il prodotto di Vinavil più conosciuto dai consumatori. Il suo nome è acronimo identificativo della tipologia chimica e della sua origine: VINil Acetato VILladossola. La sua evoluzione è emblema della storia di tutti i prodotti Vinavil. Nato in laboratorio nel periodo bellico e commercializzato verso la fine degli anni Quaranta, conserva, nel suo contenitore, universalmente imitato, la memoria dei contenitori metallici di latte e dei bottiglioni di vino a mezzo dei quali cominciò l'avventurosa introduzione del prodotto sul mercato.

L'evoluzione "sostenibile" della colla bianca ha comportato negli anni l'eliminazione della formaldeide, la sostituzione del plastificante a base di ftalato, la riduzione drastica del contenuto di monomero residuo e dei composti organici volatili (COV).

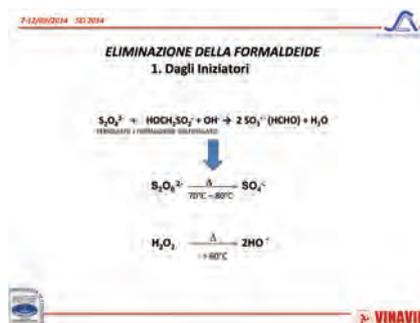


Fig. 6



Fig. 7

L'eliminazione della formaldeide ha comportato la sostituzione degli iniziatori e dei biocidi come evidenziato nella Fig. 6 e

nella Fig. 7.

Il processo di filmazione di un adesivo in dispersione acquosa decorre secondo lo schema di Fig. 8 e risulta favorito dalla presenza di plastificanti che vengono aggiunti intenzionalmente. Nella realtà il film che si ottiene non è mai perfettamente omogeneo, ma contiene micro- o macrodifetti, in funzione di diverse variabili, quali tempo, temperatura, composizione, stabilità colloidale ecc.<sup>7</sup>.

Fra i plastificanti di volume più elevato erano e sono ancora universalmente usati gli ftalati. La sostituzione degli ftalati è descritta nel paragrafo precedente e consente di assegnare alla colla bianca anche un tocco "bio".

La riduzione del contenuto di monomero residuo ha richiesto l'introduzione di appositi processi di post-reazione per massimizzare la conversione. In questi processi si utilizza l'acido ascorbico come riducente della coppia redox di iniziatori<sup>8</sup>. Il vinilacetato monomero residuo è stato ridotto da 0,3-0,5% a meno di 0,03% con la totale eliminazione dell'odore caratteristico, che molti utenti ancora

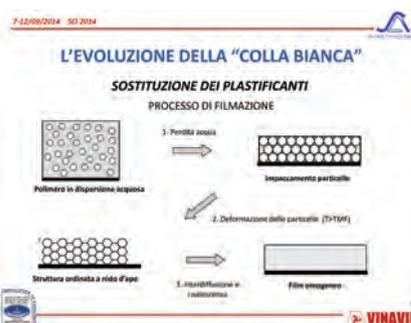


Fig. 8

rimpiangono associandolo agli anni della scuola.

Mediante *stripping* sottovuoto è stato possibile ridurre ulteriormente da 0,5-0,7% a meno di 0,1% tutti i composti organici volatili derivanti da reazioni secondarie costituiti prevalentemente da acetaldeide, acetone e terbutanolo.

Tutte le modifiche apportate non hanno inciso sulle prestazioni dell'adesivo che nel settore dell'incollaggio del legno e della carta restano eccellenti, come riportato nella Fig. 9.

La "colla bianca" si è evoluta a favore degli utilizzatori e dell'ambiente, nell'ambito di una politica "responsabile" che Vinavil ha da tempo adottato per tutti i suoi prodotti.



7-12/2004 SO 2004

**LE PRESTAZIONI DELLA "COLLA BIANCA"**



Caratteristica	Metodo	Unità di misura	Valore
Contenuto in solidi	MV P901	%	51-53
Viscosità Brookfield	UNI EN ISO 2555	Pa*s	9-16
pH	ISO 976	-	4-5
TMF	UNI 8490-14	°C	D
Rapidità di presa su legno	MV AT 025	N/mm <sup>2</sup>	>3
Potere collante D2	EN 204/205	N/mm <sup>2</sup>	>8
Rapidità di presa su carta	UNI 10114	secondi	10-32

Fig. 9

Ma quali nuove sfide ci attendono? La riduzione del quantitativo di biocidi, l'ulteriore minimizzazione del quantitativo di COV e l'eliminazione completa del plastificante sono i target del futuro prossimo.

#### Qualche considerazione finale

È opinione, non solo di chi scrive<sup>9</sup>, che la chimica industriale debba fare riferimento ancora per molti decenni alle risorse minerali come fonti principali di materie prime.

D'altronde, è noto che i consumi energetici tengono conto di più del 90% delle risorse minerali che vengono estratte oggi. Ne consegue che la soluzione del problema del clima e dell'emissione dei gas serra risulti prevalentemente legata alla ricerca di energie "verdi" alternative.

La chimica da risorse rinnovabili si può giustificare oggi in casi del tutto particolari, in cui i fattori determinanti sono costituiti da caratteristiche peculiari dei prodotti o insiti nella specificità della reazione e/o nella disponibilità di materie prime affidabili e/o nell'identificazione dei più efficaci catalizzatori enzimatici<sup>10</sup>. È necessario che questa chimica sia anche sostenibile dal punto di vista economico e che, di conseguenza, i prodotti che ne derivano risultino competitivi in assenza di sussidi esterni.

In questo quadro, lo studio dell'aspetto tossicologico degli attuali prodotti chimici, in particolare di quelli destinati al contatto alimentare, la modifica dei processi e dei prodotti al fine di renderli "sostenibili", assume, a nostro avviso, un particolare rilievo di green chemistry.

La sostituzione dei prodotti SVHC non è un'operazione banale in quanto richiede buone capacità di sintesi, di caratterizzazione applicativa e di approccio con il cliente che deve omologare il nuovo prodotto. In

particolare la ricerca decorre attraverso i seguenti stadi:

- studio della sintesi con formule alternative;
- caratterizzazione analitica dei prototipi;
- formulazione e prove applicative specifiche;
- scale-up industriale;
- prove industriali presso clienti;
- variazione della formula.

Vinavil, negli ultimi dieci anni, ha dedicato a questi obiettivi di "chimica verde" almeno il 20% delle proprie risorse di ricerca ed intende proseguire con l'intensità necessaria per rendere sempre più sostenibili i propri prodotti ed i propri processi.

È però necessario che anche la ricerca pubblica si adoperi per individuare e risolvere il problema della sostituzione delle sostanze SVHC, in particolare in sinergia con le PMI che, diversamente da Vinavil, non hanno capacità di ricerca autonoma per rendere sostenibili i propri prodotti.

#### BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup>Regolamento (CE) n. 1935/2004 del Parlamento Europeo e del Consiglio, del 27 ottobre 2004, riguardante i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari.
- <sup>2</sup>Regolamento (CE) N. 10/2011 della Commissione CE del 14 gennaio 2011, riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari.
- <sup>3</sup><http://echa.europa.eu/web/guest/addressing-chemicals-of-concern/authorisation/recommendation-for-inclusion-in-the-authorisation-list>
- <sup>4</sup><http://echa.europa.eu/addressing-chemicals-of-concern/restrictions/list-of-restrictions>
- <sup>5</sup>NTP Technical Report on Toxicity Studies of Dibutyl Phthalate, NIH Publication 95-3353, March 1995.
- <sup>6</sup>C.P. Groshart *et al.*, Chemical study on alkylphenols, Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat, 1<sup>st</sup> June 2001.
- <sup>7</sup>P. Ilundain *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **83**, 923.
- <sup>8</sup>Joe Keddie, Film Formation of Waterborne Coatings, University of Surrey UK, Emulsion Polymerization Processes Course, September 2012.
- <sup>9</sup>GDCh, Dechema, DGMK e VCI Position Paper, Change in the Raw Materials Base, August 2010.
- <sup>10</sup>AIRI, Le innovazioni del prossimo futuro, Tecnologie prioritarie per l'Industria, Settore 4 Chimica, VIII Ed., 2012.

#### Vinavil and Products Sustainability

The chemical production is based today, and it will be much longer, on raw materials of mineral origin. It is therefore necessary that the concepts of "Green Chemistry" has to be declined in terms of sustainability of existing processes and products. The paper describes some of the activities of Vinavil to make its products and the end-products containing them more sustainable. In particular it highlights the research and technical assistance in the field of adhesives intended for food contact, the substitution of SVHC substances considered in the REACH Regulation and the 'evolution' responsible for the "mythical" Vinavil white glue. To extend this approach to other companies, and especially SMEs, it is necessary to involve the public research and financial support of the Institutions.

FABIO ABBÀ<sup>a</sup>, MARCO CERRA<sup>b</sup>,  
FABIO CHIOZZA<sup>b</sup>, IVAN FUSO NERINI<sup>c</sup>,  
TITO ZANETTA<sup>b</sup>, FRANCESCO PIGNATARO<sup>d</sup>

<sup>a</sup>REGULATORY OFFICE, VINAVIL SPA  
VILLADOSSOLA (VB)

<sup>b</sup>R&S, VINAVIL SPA  
VILLADOSSOLA (VB)

<sup>c</sup>PROGETTI SPECIALI, VINAVIL SPA  
MILANO

<sup>d</sup>R&S, MAPEI SPA  
MILANO

F.PIGNATARO@VINAVIL.IT