



LUIGI MORA  
R&D VINAVIL SPA  
VILLADOSSOLA (VB)  
L.MORA@VINAVIL.IT

## L'EVOLUZIONE DELLA 'COLLA BIANCA'

*La colla bianca Vinavil, nel classico barattolino bianco e rosso, è un prodotto da banco molto conosciuto dai consumatori. La sua evoluzione 'green' può essere considerata esempio di come, attraverso un'intensa e mirata attività di ricerca, il settore produttivo dei polimeri in emulsione si può evolvere verso uno sviluppo sostenibile e responsabile.*



### Storia e descrizione

La 'colla bianca' Vinavil è un polivinilacetato in emulsione acquosa, messo a punto quasi un secolo fa presso il centro ricerche dell'allora industria chimica 'Montecatini', con sede a Villadossola (VB). Il suo nome è allo stesso tempo acronimo della specie chimica e dell'origine: VIN-il A-cetato VIL-ladossola. Oggi Vinavil SpA, società ex Montedison-Enichem acquisita nel 1994 dal Gruppo Mapei, è una realtà multinazionale che, con i siti produttivi di Villadossola e Ravenna, è leader in Italia nella produzione di polimeri in emulsione acquosa. Lo storico barattolino bianco e rosso, assieme alla linea degli altri prodotti in piccole confezioni venduti al dettaglio, fa parte di un'ampia e diversificata gamma di polimeri, prodotti principalmente per il mercato dell'industria; i settori ai quali l'azienda si rivolge sono quelli degli adesivi, del coating, delle costruzioni, del tessile e degli additivi per l'industria alimentare [1]. L'evoluzione della colla bianca, che è un adesivo par-

ticolamente adatto per incollare legno, carta, tela, sughero e materiali porosi, può essere considerata l'emblema della storia dei prodotti Vinavil. In essa si cela una chimica che, se all'apparenza potrebbe sembrare semplice, può invece sorprendere per la sua complessità, dato che prevede, oltre che dei monomeri, l'utilizzo in un delicato equilibrio di numerose sostanze chimiche, tra cui iniziatori, attivatori, trasferitori di catena, emulsionanti, tamponi, stabilizzanti, reticolanti, ecc.

La tecnologia produttiva di questi polimeri in emulsione acquosa è in continua evoluzione, mirata all'ottenimento di prestazioni sempre migliori, in un contesto di rispetto dell'ambiente, ottimizzazione energetica e produttiva e di riduzione ed eliminazione delle sostanze pericolose, anche in tracce.

Se, infatti, la dispersione polimerica a base acqua, secondo la normativa vigente, non è classificata come pericolosa, è comunque necessario che tutte le sostanze intenzionalmente utilizzate nella sua produzione non rientrino nella categoria delle sostanze estremamente problematiche secondo il regolamento Reach; nel caso invece si debba utilizzare una sostanza che rientra, lo si può fare solo previa autorizzazione.

Le normative si aggiornano di continuo, con lo sviluppo delle conoscenze scientifiche. Negli anni è stata quindi condotta un'impegnativa e costante attività di ricerca e sviluppo volta alla sostituzione delle sostanze classificate SVHC (Substances of Very High Concern) con altre non pericolose aventi la stessa funzionalità, senza andare ad alterare le prestazioni del prodotto.



## L'evoluzione green

Il regolamento Reach mira ad assicurare il controllo dei rischi risultanti dall'uso delle sostanze SVHC e, ove possibile, la sostituzione delle stesse. Se una sostanza è identificata come pericolosa, questa viene aggiunta alla "candidate list" e, dopo un iter di esami dell'ECHA, può entrare nell'elenco delle autorizzazioni e/o delle restrizioni. Le sostanze inserite nella lista SVHC dell'allegato XIV, secondo l'articolo 57 del Reach (ovvero sostanze che, anche se presenti in percentuali basse, possono avere effetti negativi sull'uomo e sull'ambiente), sono le specie CMR (cancerogene, mutagene, reprotossiche), PBT (persistenti, bioaccumulabili, tossiche), vPvB (molto persistenti e molto bioaccumulabili) e quelle sostanze che possono causare gravi effetti irreversibili sull'essere umano e sull'ambiente, quali, ad esempio, i perturbatori endocrini.

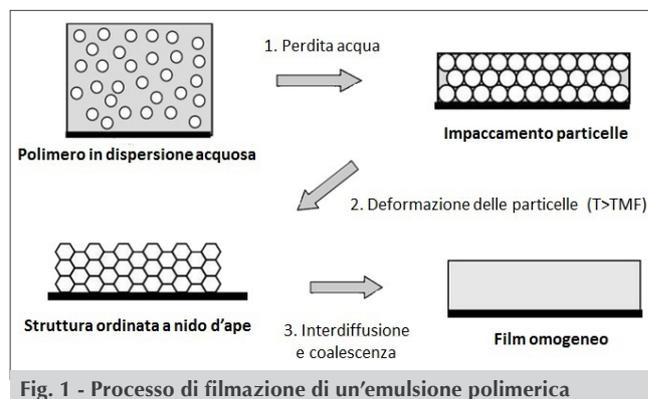
La crescente attenzione alla salute ed al rispetto dell'ambiente, unitamente ai vincoli normativi sempre più stringenti, hanno portato alla progressiva e totale eliminazione delle sostanze pericolose in questa linea di prodotti. La strategia aziendale è stata di studiare la sostituzione delle sostanze SVHC anticipando le evoluzioni dei quadri normativi, ovvero senza attendere la 'sunset date' (data oltre la quale una sostanza listata può essere utilizzata solo ottenendo l'autorizzazione dell'ECHA), procedendo mediante un'intensa attività di ricerca e sviluppo in collaborazione sia con i fornitori delle materie prime che con i clienti (che, in questo contesto, sono le industrie che utilizzano questi polimeri nei loro prodotti finiti).

## L'eliminazione delle sostanze SVHC

Tornando alla 'colla bianca', le sostanze SVHC un tempo utilizzate nella sua formulazione, e poi eliminate, sono di seguito riportate.

### Ftalati

Plastificanti molto utilizzati nel settore delle materie plastiche; gran parte di essi presentano serie problematiche riguardo la loro migrazione e il loro rilascio nell'ambiente. In passato, il diisobutilftalato (DIBF) era uno degli ingredienti della colla bianca, utilizzato per la sua efficacia nel processo di filmazione dell'emulsione polimerica (Fig. 1). Con il regolamento Reach nel 2010 il DIBF è stato inserito nell'elenco SVHC e successivamente nell'allegato XIV in quanto, come diversi altri ftalati, risulta essere teratogeno, reprotossico



e molto tossico per gli organismi acquatici. Totalmente eliminate dalle produzioni Vinavil sin dal 2008, queste specie sono state sostituite principalmente dalla triacetina, sostanza non pericolosa, 'food grade' e ottenuta da risorse rinnovabili (si produce dal glicerolo, proveniente dal ciclo di produzione del biodiesel). La sostituzione di questo tipo di additivi nelle formulazioni non è un semplice 'drop-in replacement', in quanto richiede approfonditi studi volti a valutare le caratteristiche termiche (analisi DSC e DMA) e meccaniche (modulo, durezza, comportamento al carico/allungamento, ecc.) la stabilità del prodotto, il mantenimento delle proprietà chimico-fisiche nel tempo e l'efficacia sui diversi materiali da incollare.

### Cobalto

In passato l'acetato di cobalto, specie tossica, CMR e pericolosa per l'ambiente, era utilizzato come attivatore nelle reazioni di polimerizzazione radicalica, in combinazione con l'acqua ossigenata, per favorire la reazione dei radicali che innescano il processo. La sostituzione dello ione bivalente con il sale non pericoloso di un altro metallo di transizione (solfato ferroso ammonico esaidrato, sale di Mohr) non è stata semplice (si va infatti ad influenzare sia la distribuzione dei pesi molecolari delle catene polimeriche che la loro struttura) ed ha richiesto una completa riformulazione dei prodotti.

### Boro

Etichettato recentemente come teratogeno e reprotossico, era utilizzato fino a pochi anni fa sotto forma di borace come tampone in fase di polimerizzazione e anche come additivo promotore di adesione in alcune applicazioni specifiche. Sostituito anch'esso da altri sali non pericolosi, ha richiesto la modifica di alcune formulazioni.

Estendendo il discorso dalla 'colla bianca' alle diverse linee di polimeri in emulsione, in questo contesto vanno aggiunte le specie di seguito elencate.

## Formaldeide

È una molecola tossica e cancerogena, tuttora ampiamente sfruttata per molte applicazioni in vari settori produttivi e merceologici; fino a qualche decennio fa era utilizzata nella colla bianca tal quale, in minime quantità, come battericida. Se non viene intenzionalmente aggiunta, può però essere generata come sottoprodotto di reazione da altre fonti, quali alcuni iniziatori di polimerizzazione, reticolanti e principi attivi biocidi. Per la sua riduzione/eliminazione sono state modificate alcune tecnologie sia di polimerizzazione che formulative (Fig. 2). In primo luogo, si è intervenuto sulle specie che possono originarla in fase di reazione: la molecola della sodio formaldeide solfossilato (un iniziatore radicalico di polimerizzazione) è stata sostituita con altre specie riducenti oppure da diversi sistemi di iniziatori, mentre la *N*-metilol acrilammide (un monomero bifunzionale reticolante, molto efficace nel settore dei leganti per il tessile e degli adesivi per legno resistenti all'acqua) in alcune applicazioni è stata sostituita da sistemi reticolanti alternativi, in altre ricorrendo a radicali riformulazioni del prodotto, intervenendo sui pesi molecolari e modificando alcuni colloidiprotettori. Per quanto riguarda i principi attivi biocidi, sono state abbandonate le molecole donatrici di formaldeide o che possono rilasciarla per via degradativa, passando all'uso di specie

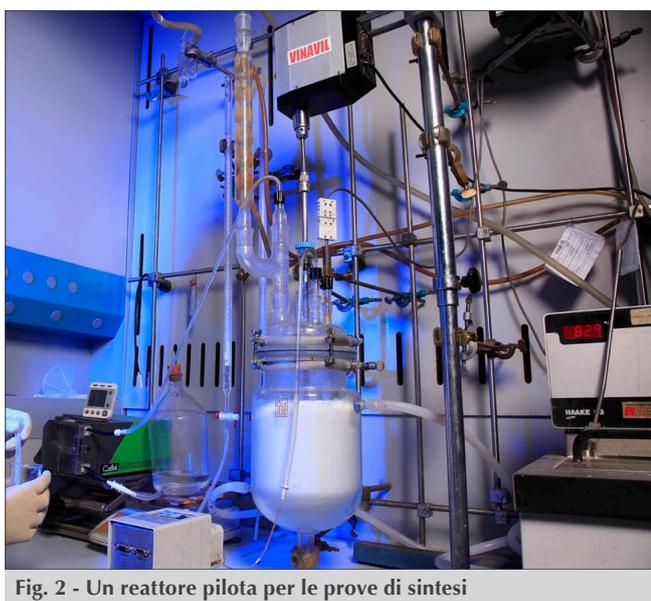


Fig. 2 - Un reattore pilota per le prove di sintesi

quali gli isotiazolinoni (ampiamente utilizzati nei settori cosmetico e della detergenza e attivi a concentrazioni molto basse) e ad altre formule e molecole innovative, testando sempre gli ultimi sviluppi disponibili sulla tecnologia biocida. Infine, per le sempre più richieste linee di prodotto caratterizzate dall'essere totalmente 'formaldehyde free', è stata posta particolare attenzione nella ricerca e messa a punto di efficaci sistemi scavenger, in grado di eliminarne le eventuali tracce residue.

## Alchilfenoli etossilati (APEO)

Tensioattivi non ionici, ampiamente utilizzati in diversi settori, sono molecole molto efficaci ma tossiche, in particolare per gli organismi acquatici, e destano particolare preoccupazione in quanto bioaccumulabili, persistenti e distruttori endocrini. Gli alchilfenoli, al pari di molti ftalati, hanno infatti la capacità, data la struttura chimica parzialmente simile, di imitare gli ormoni estrogeni naturali, andando ad interferire nei loro processi. Non vengono utilizzati nella 'colla bianca' ma sono molto funzionali, ad esempio, nelle sintesi di emulsioni a base acrilica. È in fase conclusiva il processo della loro completa eliminazione, sostituiti da altre tipologie di tensioattivi, tra i quali principalmente gli alcoli grassi polietossilati di origine naturale, gli ossoalcoli di origine sintetica e altre specie simili o miscele innovative, in ogni caso non pericolose. Nel delicato processo della loro sostituzione vanno valutati diversi fattori, tra cui l'HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance), la CMC (Critical Micelle Concentration), la stabilità delle preemulsioni e la stabilità a lungo termine delle emulsioni e dei formulati finali.

## Monomeri residui e composti organici volatili

I VOC contenuti in tracce nei polimeri a base vinilica, oltre ai monomeri, tipicamente sono acetone, acetaldeide, alcoli ed esteri leggeri. Da molti anni è in corso la loro graduale riduzione, con l'effetto della quasi totale eliminazione dell'odore caratteristico del Vinavil di un tempo, che molti magari ricordano associandolo agli anni della scuola. Questa avviene mediante la messa a punto di processi di post-polimerizzazione sempre più efficaci, volti a massimizzare la conversione dei monomeri, controllando al contempo le condizioni di reazione in modo da non favorire la formazione di altri VOC come sottoprodotti. Sono state infine ottimizzate le tecnologie di stripping finale, che, a seconda della necessità, consentono di



giungere ad un contenuto di VOC residuo totale molto basso, per molte linee di prodotto abbondantemente inferiore allo 0,1%.

In molti degli esempi sopracitati l'eliminazione della sostanza SVHC, pur non comportando necessariamente una significativa variazione di costo, non è stata un'operazione banale, in quanto ha richiesto un'estesa riformulazione della ricetta produttiva, essendo la chimica alla base di questi polimeri un equilibrio di molti fattori.

Il processo di riformulazione può essere schematizzato nei seguenti punti:

- ricerca bibliografica;
- test di sintesi preliminari con formule alternative;
- caratterizzazione analitica dei prototipi;
- formulazioni e prove applicative specifiche (Fig. 3);
- ottimizzazione delle sintesi;
- scale-up industriale;
- validazione dei risultati;
- prove industriali presso clienti;
- variazione e omologazione della nuova formula.

### Trend futuri

Vinavil è in prima fila nell'impegno per "una chimica ecologica" che rispetti la natura; in linea con questa filosofia, aderisce al progetto internazionale "Responsible Care", che ha l'obiettivo di valorizzare le aziende chimiche come promotrici di opportunità per la società globale. In questa visione, i programmi di sviluppo delle linee di polimeri a base acquosa puntano a procedere in molteplici direzioni:

- riduzione del contenuto, oltre che delle specie volatili, anche di quelle semi-volatili (SVOC);
- ricerca ed introduzione di plastificanti di nuova ge-



Fig. 3 - Prova di sfibramento del legno in prossimità del giunto incollato, per valutare la forza dell'adesivo



Fig. 4 - Carico del prodotto sfuso e, sullo sfondo a sinistra, il reattore tubolare per la copolimerizzazione in pressione del vinile acetato con l'etilene

- nerazione provenienti da fonti 'bio' (ad esempio alcune specie di natura polisaccaridica e lipidica, ottenute da trasformazioni di scarti di frutta e/o agricoli);
- studio di polimeri innovativi in grado di filmare a temperature inferiori, che non richiedano quindi l'aggiunta di sostanze coalescenti nei formulati;
- riduzione globale delle emissioni serra, ottimizzando l'efficienza e le rese energetiche degli impianti, favorendo l'uso del trasporto ferroviario per l'approvvigionamento delle materie prime e promuovendo presso i clienti le consegne di prodotto sfuso, oppure l'uso di packaging riutilizzabili (Fig. 4);
- ulteriore minimizzazione degli scarti di produzione mediante l'ottimizzazione dei cicli produttivi e dei lavaggi dei reattori, con l'obiettivo di giungere ad un quasi completo riutilizzo delle acque di processo;
- riduzione della carbon-footprint dei prodotti mediante l'introduzione, ove tecnicamente ed economicamente possibile, dell'utilizzo di materie prime provenienti da fonti rinnovabili.

La chimica di questa tipologia di polimeri, pur essendo oggi dipendente dal petrolio, non preclude infatti l'introduzione, anche parziale, di monomeri innovativi provenienti da fonti naturali (estratti da vegetali, alghe) e soprattutto di monomeri attualmente in uso ma ottenuti da trasformazioni per via chimica e/o enzimatica di bio-masse. Al mondo vi sono attualmente numerosi studi riguardo le vie alternative per sintesi 'verdi' di monomeri, molte di esse hanno superato le fasi di laboratorio e pilota per arrivare alla produzione industriale [2]. Si possono riportare, come esempi potenzialmente promettenti per questo settore, la sintesi di monomeri acrilici da acido acrilico ottenuto da zuccheri oppure da glicerolo e la

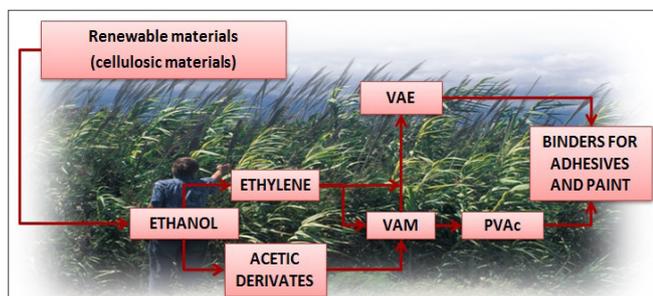


Fig. 5 - Esempio di produzione di polimeri da fonti rinnovabili

filiera di sintesi che, partendo dal bioetanolo ottenuto da scarti cellulosici, consente di giungere a vinile acetato ed etilene (Fig. 5).

In un contesto generale, va infine menzionato il continuo miglioramento prestazionale dei prodotti vernicianti a base acqua in sostituzione di quelli a base solvente. Si tratta un trend avviato da tempo, che per Vinavil riguarda lo sviluppo di leganti acrilici per la formulazione di prodotti per la protezione del legno (impregnanti, smalti) e dei metalli (vernici anticorrosione). In queste applicazioni, infatti, i prodotti a solvente, seppur sempre più sottoposti a vincoli legati alle emissioni di VOC e quindi destinati prima o poi ad essere soppiantati, sono tuttora ampiamente venduti ed utilizzati; la sfida è di mettere a punto prodotti a base acqua con prestazioni non equivalenti, ma superiori a questi.

## Conclusioni

La produzione chimica in questo settore industriale è basata, e probabilmente lo sarà ancora a lungo, su materie prime di origine minerale. È quindi necessario

che i concetti di “Green Chemistry” vengano declinati nei termini di sostenibilità dei processi e dei prodotti. La ‘colla bianca’ si è evoluta negli ultimi anni a favore degli utilizzatori e dell’ambiente, in linea con la politica responsabile che Vinavil ha da tempo adottato con i suoi prodotti. Le modifiche ad essa apportate, in quest’ottica, assumono un particolare rilievo di chimica verde e sono dimostrazione che è possibile essere sostenibili dal punto di vista economico senza andare ad incidere sulla competitività: le prestazioni della ‘colla bianca’, nel settore dell’incollaggio del legno e della carta, restano infatti di riferimento sul mercato (Fig. 6).

L’esperienza dell’industria italiana leader nel settore conferma che gli obiettivi imposti dal Reach, con adeguati investimenti nella ricerca e sviluppo, possono essere raggiunti; è altresì importante che il concetto stesso di sostenibilità ed il suo valore aggiunto siano assimilati e riconosciuti dagli utilizzatori e dal mercato. Gli sforzi in questa direzione devono essere supportati da opportuni programmi legislativi e di controllo, per assicurare in primo luogo che le importazioni extra UE siano conformi agli standard fissati. In tale contesto è infine necessario che anche la ricerca pubblica affronti il problema della sostituzione delle sostanze SVHC, in particolare collaborando con le PMI, che in molti casi non hanno una potenzialità di ricerca autonoma per intraprendere questa strada.

Per ulteriori immagini consultare:

<https://www.dropbox.com/sh/tiqs6ow8zwld5e8/AABKpTnNZmOyMI-gNQyC3c6ha?dl=0>

## BIBLIOGRAFIA

- [1] [www.vinavil.com](http://www.vinavil.com)
- [2] P.F.H. Harmsen, M.M. Hackmann, H.L. Bos, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 2014, **8**, 306; DOI: [10.1002/bbb.1468](https://doi.org/10.1002/bbb.1468)



	caratteristica	metodo	unità di misura	valore
	Contenuto in solidi	MV PF 01	%	51-53
	Viscosità Brookfield	UNI EN ISO 2555	Pa*s	9-16
	pH	ISO 976	-	4-5
	TMF	UNI 8490-14	°C	0
	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	10-12

Fig.6 - Caratteristiche tecniche della ‘colla bianca’

## The Evolution of the ‘White Glue’

The Vinavil white glue, in the classic white and red box, since many years is a well-known product to consumers. Its ‘green’ evolution can be considered as an example of how, through intense and targeted research activities, the manufacturing of emulsion polymers can evolve towards sustainable and responsible development.