

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000031733
Data Deposito	20/12/2021
Data Pubblicazione	20/06/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	D	7	20

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	11	D	7	50

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	11	D	7	26

Titolo

COMPOSIZIONE SOLVENTE

Richiedente: LIBERTY CHEMICALS s.r.l.

Titolo: "COMPOSIZIONE SOLVENTE"

Descrizione

Campo della tecnica dell'invenzione

Forma oggetto della presente invenzione una composizione solvente, in particolare una composizione solvente priva di butil glicole e comprendente componenti di origine naturale non petrolchimica.

Stato dell'arte

I solventi sono prodotti chimici ampiamente utilizzati in molti settori, tra cui il settore delle pitture e delle vernici, le composizioni per la pulizia industriale e domestica, gli inchiostri per la stampa e
5 l'industria estrattiva. In particolare, nel settore delle pitture e delle vernici i solventi sono utilizzati sia come diluenti che per rimuovere macchie e tracce di colorante da superfici solide, da strumenti di lavoro, come pennelli o rulli o simili, o anche da parti del
10 corpo dell'utilizzatore.

Oltre ad un elevato potere solvente, le composizioni solventi dovrebbero quindi avere anche una bassa tossicità, in particolare quelle impiegate per uso domestico. La maggior parte dei solventi attualmente
15 disponibili sul mercato non è invece dotata di tale bassa tossicità, il che crea problemi sia per la salute

dell'utilizzatore, sia per la successiva dispersione nell'ambiente. Sarebbe infatti necessario che i solventi normalmente impiegati nei suddetti settori fossero biodegradabili.

5 In particolare, un componente normalmente presente nei solventi in commercio è il butil glicole. Tale composto, che fino ad oggi era stato considerato poco tossico, è stato recentemente riclassificato. Infatti l'ECHA (European Chemical Agency) di Helsinki, sulla
10 scorta di vari studi tossicologici, ha già varato un classificazione molto più pesante, che entrerà in vigore dal 2022 e che prevede:

 •Tossicità acuta, orale (categoria 4), frase di rischio H 302, Nocivo se ingerito

15 •Tossicità acuta, inalazione (categoria 4), frase di rischio H 332, Nocivo se inalato

 •Tossicità acuta, cutanea (categoria 3), frase di rischio H 311, Tossico in contatto con la pelle

 •Irritazione cutanea (categoria 2), frase di
20 rischio H 315, Causa irritazione alla pelle

 •Irritazione oculare (categoria 2), frase di rischio H 319, Causa seria irritazione agli occhi.

Esiste quindi l'esigenza di mettere a disposizione un solvente per gli usi sopra indicati che sia privo di butil glicole, ma che conservi le sue caratteristiche solventi.

Sommario dell'invenzione

5 La presente invenzione indirizza il problema di mettere a disposizione una composizione solvente dotata di un potere solvente comparabile o anche superiore a quello dei solventi contenenti butil glicole, ma che
abbia una tossicità nettamente inferiore, che
10 preferibilmente sia in larga parte proveniente da fonti rinnovabili e che ancora più preferibilmente sia il più possibile biodegradabile.

Tale problema è risolto da una composizione solvente comprendente componenti di origine naturale non
15 petrolchimici, come delineata nelle annesse rivendicazioni.

Un oggetto della presente invenzione è una composizione solvente comprendente o consistente in una miscela di un C1-C5 alchil lattato, un alcool C2-C6
20 lineare o ramificato, un estere metilico di un acido grasso C6-C20 o un metil estere di un olio naturale e un (C2-C4)-monoalchil o (C2-C4)-dialchil etere di un poliolo, la composizione essendo priva di butil glicole.

Il testo delle annesse rivendicazioni forma parte integrante della presente descrizione ai fini della sufficienza di descrizione.

Ulteriori caratteristiche e vantaggi del processo
5 secondo l'invenzione risulteranno dalla descrizione di seguito riportata di esempi preferiti di realizzazione, dati a titolo indicativo e non limitativo.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

La presente invenzione riguarda una composizione
solvente comprendente o consistente in una miscela di un
10 C1-C5 alchil lattato, un alcool C2-C6 lineare o ramificato, un estere metilico di un acido grasso C6-C20 o un metil estere di un olio naturale e un (C2-C4)-monoalchil o (C2-C4)-dialchil etere di un poliolo, la composizione essendo priva di butil glicole.

In forme di realizzazione preferite, la composizione solvente dell'invenzione comprende o consiste in:

a) tra 15% e 30% in peso, più preferibilmente tra 20% e 25% in peso, di C1-C5 alchil lattato;

b) tra 1% e 8% in peso, più preferibilmente tra 2,5% e 5% in peso di alcool C2-C6 lineare o ramificato;

c) tra 20% e 35% in peso, più preferibilmente tra 25% e 30% in peso di estere metilico di un acido grasso C6-C20 o di metil estere di un olio naturale;

d) tra 35% e 60% in peso, più preferibilmente tra 40% e 50% in peso di (C2-C4)-monoalchil o (C2-C4)-

dialchil etere di un poliololo, la composizione essendo priva di butil glicole.

La componente a) è preferibilmente etil lattato.

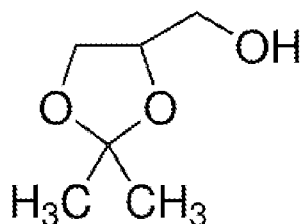
La componente b) è preferibilmente alcool isobutilico.

La componente c) è preferibilmente metil n-ottanoato o metil cocoato.

La componente d) è preferibilmente isopropilidene glicerolo.

Il metil estere di un olio naturale può essere scelto tra metil esteri di olio di cocco, soia, colza o simili.

L'isopropilidene glicerolo (D,L-1,2-isopropilidenglicerolo, CAS 100-79-8) ha la seguente formula di struttura:



È miscibile sia in acqua che in alcoli.

La composizione solvente dell'invenzione o i singoli componenti possono essere ottenuti mediante procedimenti noti di fermentazione alcoolica, lattica o malolattica di substrati vegetali contenenti un contenuto di carboidrati maggiore del 60% in peso nel materiale

essiccato. Substrati vegetali preferiti sono scelti tra: cereali, grano saraceno, barbabietola e canna da zucchero, tuberi, frutta e loro miscele. Ad esempio, possono essere utilizzati i procedimenti descritti in WO 2018/192952 di Galactic SA o in WO 2005/108533 di Cargill Inc..

I cereali sono preferibilmente scelti tra frumento, mais, riso, orzo, saggina, miglio, avena, segale, fonio, teff, farro, sorgo, spelta e loro miscele.

I tuberi sono preferibilmente scelti tra patate,
5 patate dolci, topinambur e loro miscele.

In alternativa, la composizione dell'invenzione può essere realizzata miscelando in opportune quantità le quattro componenti sopra indicate di origine non petrolchimica oppure ottenute per via sintetica.

10 La composizione solvente secondo l'invenzione è preferibilmente caratterizzata da una bassa tossicità, da un alto contenuto di carbonio proveniente da fonti rinnovabili e da una totale o quasi totale biodegradabilità.

15 In forme di realizzazione preferite, la composizione solvente dell'invenzione ha un contenuto di carbonio proveniente da fonti rinnovabili (cioè di origine vegetale) compreso tra 65% e 80% in peso. Il contenuto di carbonio da fonti rinnovabili è stato determinato
20 secondo la metodica prevista nella norma europea UNI EN

16640:2017, secondo il metodo AMS (Accelerator Mass Spectrometry).

Il metodo AMS permette la determinazione diretta del contenuto di ^{14}C nel campione sulla base di uno standard
5 di riferimento, da cui si può calcolare il rapporto $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ del campione analizzato e da qui, sulla base di campioni noti e mediante una curva di calibrazione, si deriva la percentuale di carbonio da fonti rinnovabili, con un errore compreso tra 2% e 5%.

10 In forme di realizzazione preferite, la composizione solvente dell'invenzione ha un punto di ebollizione nell'intervallo 154-270 °C a pressione ambiente, un peso specifico a 25°C di circa 0,987 g/ml a 20°C ed una viscosità a 20°C di 5,8 mPa (misurata con viscosimetro
15 Brookfield).

La composizione solvente dell'invenzione può essere utilizzata nelle seguenti applicazioni: solvente per tinture, rivestimenti, pulente per inchiostri, componente di formulazioni di lacche, vernici e smalti o
20 di formulazioni di resine acriliche, sverniciatore, componente di agenti di rilascio di asfalti, schiume antifiamma, protettori di pellame, saponi liquidi, cosmetici, soluzioni per il lavaggio a secco, erbicidi, calafataggi siliconici, disperdenti di oli, formulazioni
25 di fluidi di fratturazione per trivellazione petrolifera, stabilizzatori di trivellazione.

È stato testato il potere solvente della composizione dell'invenzione nel seguente modo.

Materiali e metodi

Blend design: la selezione delle potenziali materie
 5 prime è stata effettuata prima semplicemente in base
 alla somiglianza di struttura molecolare e quindi
 confrontando i parametri di solubilità di Hansen e
 Hildebrand (HSP) con quelli di butil glicole (BG). Le
 HSP e la classificazione GHS di BG sono riportate nella
 10 tabella 1. HSP di molecole selezionate (BG incluso) sono
 stati trovati su *Pulizia con solventi: scienza e
 tecnologia*, John B Durkee, 2014, appendice A1 (14). Gli
 HSP di 2,2-dimetil-1,3-diossolan-4-il metanolo sono
 stati ottenuti direttamente dal produttore stesso. I
 15 dati di classificazione GHS sono stati trovati sulla
 registrazione del fascicolo dell'ECHA di ogni singola
 sostanza. Le sostanze selezionate sono riportate nella
 tabella 2.

Tabella 1: dati di base sul 2-butossietanolo (BG)

solvente	CAS o no. EC	Hansen (MPa ^{1/2})			Hildebrand (MPa ^{1/2})	GHS classificazione	RAC classificazione proposta
		δ_d	δ_p	δ_h	δ_t		
BG	111-76-2	16,00	5,10	12,30	20,82	GHS07	GHS06, GHS07

20

Tabella 2: dati di base sui solventi selezionati

solvente	CAS o no. EC	Hansen (MPa1/2)			Hildebrand (MPa1/2)	GHS classificazione
		δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	
Etil lattato	687-47-8 o 97-64-3	16,7	6,45	11,6	21,33	GHS07, GHS05, GHS02
Butil lattato	34451-19-9	15,80	6,50	10,20	19,90	GHS07, GHS05
Propil lattato	53651-69-7	15,80	7,10	11,30	20,68	GHS05
2-metilpropan-1-olo	78-83-1	15,10	5,70	15,90	22,66	GHS07, GHS05, GHS02
Butan-1-olo	71-36-3	16,00	5,70	15,80	23,20	GHS02, GHS05, GHS07
Pentan-1-olo	71-41-0	15,90	5,90	13,90	21,93	GHS02, GHS05, GHS07
Alcool isoamilico	123-51-3	15,80	5,20	13,30	21,30	GHS02, GHS05, GHS07
Met esteri di acidi grassi	85586-21-6 o 68990-52-3 o 61788-59-8	16,40	3,30	4,70	17,38	-
(2- metossi	34590-	15,50	5,70	11,20	19,95	-

metiletossi)propanolo	94-8					
2-metossi-1-(2-metossipropossi) propano	111109- 77-4	15,60	7,00	6,50	18,26	-
Isopropiliden gicerolo	100-79- 8	16,00	7,20	19,30	23,50	GHS07

È ben noto nell'arte che gli HSP possono essere utilizzati, con alcune precauzioni, per prevedere se un dato materiale sarà in grado di dissolverne un altro e
5 formare con esso una soluzione omogenea.

Gli HSP sono spesso utilizzati nell'industria dei rivestimenti per prevedere se un determinato solvente sarà in grado di dissolvere una data resina o per trovare un additivo compatibile da utilizzare nelle
10 formulazioni plastiche. I parametri di solubilità sono nient'altro che manifestazioni quantitative dei tre principali tipi di forze intermolecolari (dispersione, forze polari e di legame idrogeno) che si possono trovare in una data sostanza. Molto semplicisticamente,
15 se una sostanza ha HSP molto simili a un'altra, allora è molto probabile che le due sostanze formeranno una soluzione omogenea una volta miscelate. E' stato usato questo stesso principio per progettare il sostituto a base biologica di 2-butossietanolo secondo l'invenzione,

che ha confermato la nostra previsione con prove sperimentali di dissoluzione.

Calcolo dei parametri di solubilità: il calcolo dell'HSP della sostituzione di BG è stato effettuato
5 utilizzando l'equazione:

$$\delta_{any} = \sqrt{\sum \{v_i \times \delta_i^2\}}$$

dove "any" è uno dei tre parametri di solubilità della miscela, v è la concentrazione volumetrica del componente i della miscela e δ_i è il parametro di
10 solubilità del componente i della miscela. È stata calcolata la distanza tra le miscele progettate e BG nello spazio di Hansen (R_a) con la seguente equazione:

$$R_a = \sqrt{(4 \times \{\delta d_1 - \delta d_2\}^2 + 4 \times \{\delta p_1 - \delta p_2\}^2 + 4 \times \{\delta h_1 - \delta h_2\}^2)}$$

15 Il raggio di interazione R_0 è stato fissato a 8,59 MPa^{1/2} come raccomandato in letteratura e relativo

La differenza di energia è stata calcolata con la seguente equazione:

$$RED = R_a / R_0$$

20 Questa procedura è nota come approccio Hansen, ma è stata controllata anche con un approccio Hildebrand semplificato descritto qui di seguito. È noto nell'arte che se la differenza tra i parametri di solubilità di Hildebrand ($\Delta\delta_t$) di due sostanze o miscele è inferiore a
25 5 MPa^{1/2}, allora è probabile che le sostanze o miscele daranno una soluzione omogenea una volta mescolate.

Tutti i calcoli sono stati eseguiti utilizzando un foglio di calcolo Excel.

Prove di dissoluzione: sono state assemblate due diverse soluzioni per ogni polimero/resina testato: una
5 con 2-butossietanolo e l'altra con una composizione secondo l'invenzione, identificata come BC 2, per confronto (come riportato nella tabella 3). Il protocollo di dissoluzione prevedeva il riscaldamento ($\approx 45^{\circ}$ C) e l'agitazione (≈ 300 giri/min) per 30 minuti.
10 Dopo quel tempo i risultati sono stati analizzati visivamente. La soluzione è stata assemblata utilizzando normali attrezzature da laboratorio come un miscelatore ad aria compressa, un bicchiere di vetro, una piastra riscaldante e un termometro. Abbiamo scelto di testare
15 quattro tipi di resine: due resine note per essere solubili in BG (copolimero acrilico e colophane) in determinate condizioni e due resine non solubili in BG (alcool polivinilico e un copolimero acetato di vinile/acido crotonico) nelle stesse condizioni. Il
20 risultato di un test di dissoluzione è stato contrassegnato come positivo se dopo la miscelazione è stata ottenuta una soluzione limpida e stabile e negativo se si è ottenuta una miscela torbida o una dissoluzione incompleta del polimero/resina è stata
25 raggiunta nella condizione testata.

Calcolo del contenuto a base biologica: i calcoli del contenuto a base biologica sono stati eseguiti secondo la procedura descritta nella EN 16785-2.

Tabella 3: Soluzioni assemblate

soluzione	solvente	Polimero/resina	Solvente %p/p	Polimero/ resina %p/p
1	BG	Polimero acrilico	90%	10%
2	BC2	Polimero acrilico	90%	10%
3	BG	Vinil acetato/ copolimero acido crotonico	90%	10%
4	BC2	Vinil acetato/ copolimero acido crotonico	90%	10%
5	BG	Alcool polivinilico	90%	10%
6	BC2	Alcool polivinilico	90%	10%
7	BG	colofano	90%	10%
8	BC2	colofano	90%	10%

5

Risultati e discussione

Nella tabella 4 è riportato un esempio della composizione secondo l'invenzione (BC 2), che in generale è costituita dal 23,2% p/p di un piccolo

lattato estere, 3,9% p/p di un alcol primario o secondario, 26,7 % p/p di un estere di acido grasso metilico (o miscele come UVC-B sostanze) e 46,2 % p/p di un etere glicolico ciclico o lineare. Nella tabella 5 sono riportati i risultati dei calcoli su HSP di questa miscela. Come si può vedere, gli HSP della miscela secondo l'invenzione sono molto simili a quelli di BG. Questo è confermato anche dal calcolo di RED (BC2 vs BG) che è vicino a 0 (0,26) e dal calcolo di $\Delta\delta t$ (BC2 vs BG) anch'esso vicino a 0 (0,30) e molto meno di 5.

Tabella 4: composizione dell'invenzione (BC2)

sostanza	CAS o no. EC	%p/p	Contenuto a base bio secondo EN 16785-2	
			Componenti singoli	Totale miscela
Etil lattato	687-47-8	23,2	100 %p/p	77,08 %p/p
Alcool isobutilico	78-83-1	3,9	0,00 %p/p	
Metil cocoato	61788- 59-8	26,7	86,40 %p/p	
Isopropiliden glicerolo	100-79-8	46,2	66,70 %p/p	

Table 5: confronto delle HSP tra BC2 e BG

solvente	Hansen (MPa ^{1/2})	Hildebrand	RED (BC 2)	$\Delta\delta t$ (BC 2)
----------	------------------------------	------------	------------	-------------------------

				(MPa ^{1/2})	vs BG)	vs BG)
	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t		(MPa ^{1/2})
BG	16,00	5,10	12,30	20,82	0,26	0,30
BC2	15,88	5,99	14,31	21,12		

I risultati dei calcoli sono stati convalidati da test di dissoluzione sperimentali. La composizione BC2 è stata in grado di sciogliere gli stessi polimeri/resine di BG nelle condizioni testate come riportato in tabella 6. Inoltre, vale la pena notare che la composizione BC2 dell'invenzione non è stata in grado di dissolvere i polimeri/resine che BG non è in grado di dissolvere. In conclusione, calcoli e prove sperimentali hanno dimostrato che il potere solvente della miscela secondo l'invenzione (BC2) è molto vicino, se non esattamente lo stesso, di quello di BG.

Tabella 6: test di dissoluzione

soluzione	solvente	Polimero/ resina	Solvente %p/p	Polimero/ resina %p/p	risultato
1	BG	Copolimero acrilico	90	10	+
2	BC2	Copolimero acrilico	90	10	+
3	BG	Vinil	90	10	-

		acetato/ copolimero acido crotonico			
4	BC2	Vinil acetato/ copolimero acido crotonico	90	10	-
5	BG	Alcool polivinilico	90	10	-
6	BC2	Alcool polivinilico	90	10	-
7	BG	colofano	90	10	+
8	BC2	colofano	90	10	+

ESEMPIO DI PREPARAZIONE DELLA COMPOSIZIONE SOLVENTE DELL'INVENZIONE

In un miscelatore adatto all'utilizzo ed alla
5 preparazione di solventi infiammabili, quindi a norma
Atex, vengono aggiunti i quattro ingredienti
nell'ordine, cioè il lattato di etile, l'isobutanolo, il
metile ottanoato e l'isopropilidene glicerolo in
rapporto ponderale 23/4/27/46.

Si procede a miscelazione a temperatura ambiente per 20-30 minuti.

Quindi si preleva un campione rappresentativo per le analisi di controllo qualità. Se i dati rilevati sono a
5 norma, si procede allo scarico del prodotto finito negli opportuni imballi.

*** **

È evidente che sono state descritte solo alcune forme particolari di realizzazione della presente invenzione, cui l'esperto dell'arte sarà in grado di apportare tutte quelle modifiche necessarie per il suo adattamento a particolari applicazioni, senza peraltro discostarsi dall'ambito di protezione della presente invenzione.

RIVENDICAZIONI

1. Composizione solvente comprendente una miscela di un C1-C5 alchil lattato, un alcool C2-C6 lineare o ramificato, un estere metilico di un acido grasso C6-C20 o un metil estere di un olio naturale e un (C2-C4)-monoalchil o (C2-C4)-dialchil etere di un poliolo, la composizione essendo priva di butil glicole.

2. Composizione solvente secondo la rivendicazione 1, comprendente o consistente in:

- a) tra 15% e 30% in peso di C1-C5 alchil lattato;
- b) tra 1% e 8% in peso di alcool C2-C6 lineare o ramificato;
- c) tra 20% e 35% in peso di estere metilico di un acido grasso C6-C20 o di metil estere di un olio naturale;
- d) tra 35% e 60% in peso di (C2-C4)-monoalchil o (C2-C4)-dialchil etere di un poliolo, la composizione essendo priva di butil glicole

3. Composizione solvente secondo la rivendicazione 2, comprendente o consistente in:

- tra 20% e 25% in peso di etil lattato;
- tra 2,5% e 5% in peso di alcool isobutilico;
- tra 25% e 30% in peso di metile ottanoato o metile cocoato;
- tra 40% e 50% in peso di isopropilidene glicerolo.

4. Composizione solvente secondo una qualsiasi delle

rivendicazioni da 1 a 3, avente un contenuto di carbonio proveniente da fonti rinnovabili di origine vegetale compreso tra 65% e 80% in peso, come determinato secondo la metodica AMS prevista nella norma europea UNI EN 16640:2017.

5. Composizione solvente secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 4, in cui la composizione solvente ha un punto di ebollizione nell'intervallo 154-270 °C a pressione ambiente, un peso specifico a 25°C di circa 0,987 g/ml a 20°C ed una viscosità a 20°C di 5,8 mPa (misurata con viscosimetro Brookfield).