

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

## **Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

# Studio e progettazione di prodotti vernicianti per l'edilizia a base acquosa

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Luca Valvo

**RELATORE**

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

**CORRELATORE**

Dott. Daniele Di Mauro

*(Ditan Color S.r.l.)*

Il Sessione

---

**Anno Accademico 2013-2014**

---

## Sommario

1 INTRODUZIONE .....	1
1.1 Ruolo e importanza delle vernici nello sviluppo economico .....	1
1.2 La produzione italiana .....	2
1.3 Segmentazione del settore delle vernici .....	5
1.3.1 Carrozzeria .....	6
1.3.2 Anticorrosione (o protezione industriale) .....	6
1.3.3 Marina e nautica .....	7
1.3.4 Industria meccanica .....	7
1.3.5 Coil .....	7
1.3.6 Litolatta .....	8
1.3.7 Elettrodomestici .....	8
1.3.8 Industria dell'auto .....	8
1.3.9 Industria del legno .....	9
1.3.10 Casa-edilizia .....	9
2 I PRODOTTI VERNICIANTI .....	10
2.1 Classificazione dei prodotti vernicianti .....	10
2.2 Le materie prime .....	11
2.2.1 Le resine .....	11
2.2.2 I pigmenti .....	14
2.2.3 Le cariche .....	17
2.2.4 I solventi .....	18
2.2.5 Gli additivi .....	19
2.3 La dipendenza dall'estero per le materie prime .....	20
2.4 Criticità dei PV .....	21
2.5 La tecnologia produttiva dei PV liquidi .....	22
2.6 Caratteristiche di una dispersione polimerica .....	22
3 LEGANTI E ADDITIVI PER PV PER L'EDILIZIA .....	25
3.1 Leganti polimerici .....	25
3.1.1 Polivinilacetato .....	25
3.1.2 Copolimeri vinilacrilici e vinilversatici .....	29
3.1.3 Resine acriliche .....	30

3.1.4 Resine siliconiche .....	31
3.2 Leganti minerali.....	32
3.2.1 Le pitture ai silicati .....	33
3.2.2 Silice colloidale .....	34
3.3 Additivi.....	37
3.3.1 Coalescenti .....	37
3.3.2 Antischiuma.....	41
3.3.3 Bagnanti e disperdenti .....	43
3.3.4 Additivi di reologia.....	47
3.3.5 Idrofobizzanti.....	51
4 NANOTECNOLOGIE PER COATING E MATERIALI DA COSTRUZIONE .....	54
4.1 Nanoparticelle di silice .....	55
4.2 Carbonato di calcio nanostrutturato.....	55
4.3 Nanoparticelle di biossido di titanio.....	56
4.4 Applicazioni speciali e sviluppi futuri .....	57
5 SCOPO DELLA TESI .....	58
6 DISCUSSIONE DEI RISULTATI .....	60
6.1 Scelta dei componenti del PV.....	60
6.2 Ottimizzazione sistema disperdente/bagnante .....	63
6.3 Ottimizzazione del dosaggio di biossido di titanio .....	66
6.4 Ottimizzazione del sistema legante.....	69
6.4.1 Valutazione preliminare di diversi sistemi polimerici .....	69
6.4.2 Inserimento di silice colloidale nella formulazione .....	77
6.4.3 Valutazione dell'effetto della silice con diverso sistema legante .....	82
6.5 Verifica delle proprietà delle formulazioni ottimizzate.....	83
6.5.1 Determinazione dell'aderenza mediante trazione diretta.....	83
6.5.2 Determinazione del grado di trasmissione del vapore .....	84
6.5.3 Determinazione del grado di trasmissione dell'acqua liquida (permeabilità). .....	85
6.5.4 Risultati delle prove effettuate .....	85
6.6 Conclusioni .....	88
7 STRUMENTI E METODOLOGIE .....	90
7.1 Dispersore/macinatore VARITEST .....	90
7.2 Viscosimetro tipo Brookfield.....	91

7.3 Metodologia per determinare l'aderenza di un PV per trazione diretta .....	92
7.4 Metodica per la determinazione del grado di diffusione del vapore acqueo (UNI EN ISO 7783) .....	94
7.5 Metodica per la determinazione del grado di trasmissione dell'acqua liquida (UNI EN ISO 1062-3) .....	95
BIBLIOGRAFIA.....	97



# 1 INTRODUZIONE

## 1.1 Ruolo e importanza delle vernici nello sviluppo economico

Il settore delle vernici è un comparto quantitativamente rilevante con 16000 addetti (9% dei lavoratori chimici in Italia) e oltre 2.5 mld di euro di fatturato (6% circa della produzione chimica nazionale). Al di fuori dei nostri confini, il contributo economico delle vernici mantiene le stesse proporzioni e nel blocco occidentale si stima che il valore della produzione raggiunga ormai i cinquanta miliardi di dollari. Il settore registra un'elevata presenza di imprese di piccola e media dimensione. Le caratteristiche tecnologiche ed i fattori di successo tipici dell'industria delle vernici sono del tutto assimilabili a quelli propri dell'impresa italiana media: *flessibilità, innovatività, adattabilità e attenzione* ai processi produttivi e alle esigenze dei clienti. Le vernici poi svolgono un ruolo strategico nella costruzione del vantaggio competitivo del nostro sistema industriale. Nell'ultimo ventennio le imprese italiane di vernici (e le produzioni estere presenti in Italia) hanno sperimentato un significativo consolidamento delle esportazioni e un saldo attivo negli scambi con l'estero. Il comparto delle vernici si presenta come un settore con una forte presenza di imprese italiane, con tecnologie facilmente gestibili da imprese di piccole e medie dimensioni, con forti relazioni con importanti settori/distretti dell'economia italiana e con un saldo attivo negli scambi con l'estero. Tali caratteri rendono il settore delle vernici estremamente interessante.

Le vernici non limitano il proprio ruolo alla pur preziosa passività della conservazione di un patrimonio ormai acquisito, ma agiscono anche nella direzione dello sviluppo e dell'arricchimento di tale patrimonio. La storia delle vernici è ricchissima di testimonianze di grande interesse e valore storico. La prima fabbrica di vernici nasce in Inghilterra nel 1790 (in Italia nel 1860), e l'industria si sviluppa rapidamente in tutto il resto dell'Europa durante i primi anni del 1800, fino al termine della prima guerra mondiale quando grandi surplus di nitroglicerina, utilizzata fino ad allora come esplosivo, attendevano una destinazione diversa. Si intensificarono allora gli sforzi di ricerca per rendere più "industriali" le già note vernici alla nitro che, una volta messe a punto (anche con l'aiuto prezioso della pistola a spruzzo inventata nel frattempo da un otorinolaringoiatra per le inalazioni), diedero un grandissimo impulso alla produzione industriale. I tempi di essiccazione molto rapidi velocizzarono enormemente i processi e

permisero la diffusione di vere e proprie “produzioni a catena”. L’industria automobilistica beneficiò ampiamente di questa possibilità ed in particolare il modello T della Ford trovò nella riduzione dei costi, propiziata da queste innovazioni, la ragione principale del suo grande e rapido sviluppo.

L’Italia, che sin dagli inizi del secolo disponeva già di un buon numero di industrie di pitture e vernici, si mise in luce con la messa a punto delle emulsioni acquose (1950) e, molto più tardi, con l’adozione delle vernici per legno reticolabili con radiazioni UV (1970). Dalle prime è nata tutta la fortunata serie di pitture casa-edilizia e con le seconde l’Italia ha consolidato il suo primato nella produzione di arredamenti.

### 1.2 La produzione italiana

Il mercato italiano presenta un grado di frammentazione superiore a quello degli altri mercati europei. La frammentazione ha impedito che si formassero in Italia realtà sufficientemente grandi (ad eccezione di alcune importanti realtà industriali) per fronteggiare i colossi stranieri sul piano della ricerca e delle risorse finanziarie.

In Italia non solo esiste, rispetto ai partners europei, un numero maggiore di imprese, ma in grandissima prevalenza esse operano in più settori e quindi, in ogni settore, sono ancor più piccole di quanto la loro dimensione globale potrebbe far pensare.

L’Italia, pur essendo il secondo produttore europeo dopo la Germania, è all’ultimo posto in fatto di produzione media per impresa.

Tab.1: Dimensione media delle aziende europee

Paese	Aziende Produttrici	Produzione vernici (ton)	Produzione per Azienda (ton)	Rapporto dimensioni aziendali (italia =1)
Italia	900	890000	988	1
Germania	525	1317000	2508	2,54
Francia	524	814000	1550	1,57
Penisola Iberica	328	375000	1143	1,16
Gran Bretagna	303	679000	2241	2,27
Benelux	184	360000	1956	1,98
Austria + Svizzera	170	208000	1223	1,24
Scandinavia	104	364000	3500	3,54

Fonti: CC Press AG, Nimex e DataBank Fonte

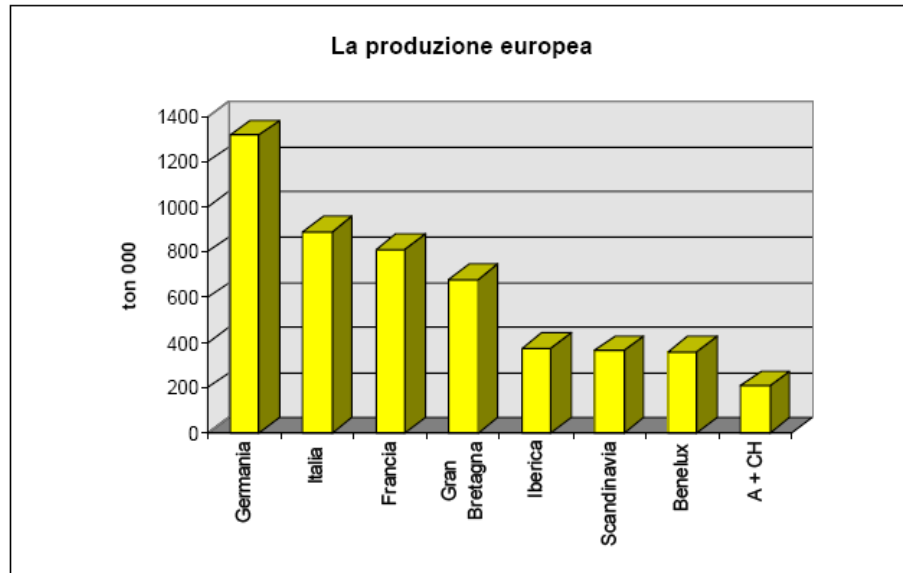


Fig.1: Produzione totale di vernici per nazione europea (Fonti: CC Press AG, Nimexe e Databank)

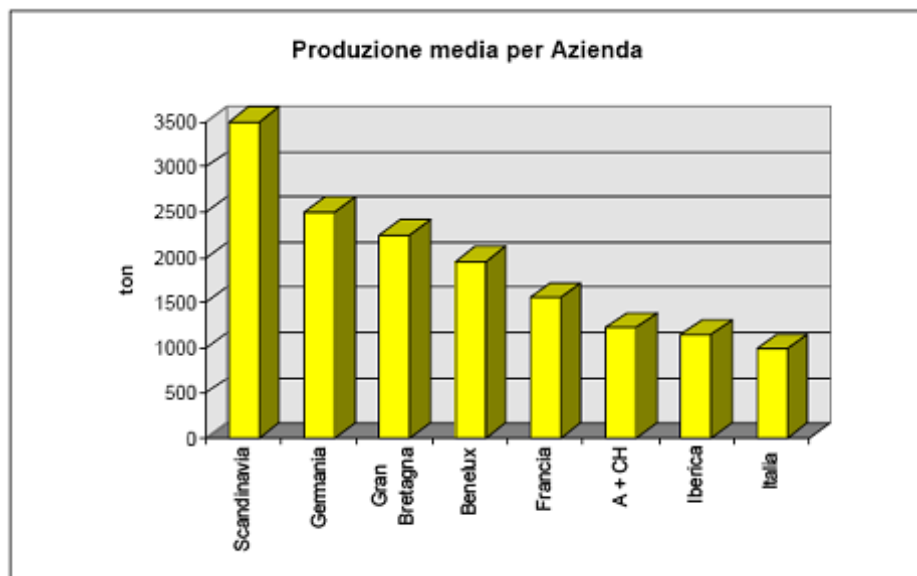


Fig.2: Produzione media per azienda per nazione europea (Fonti: CC Press AG, Nimexe e Databank)



## 1 INTRODUZIONE

L'industria delle vernici è senza dubbio importante, nel più vasto panorama dell'industria chimica e del sistema industriale italiano, per la sua dimensione, per il suo ruolo e per le sue potenzialità. Nel contempo, l'industria delle vernici è coinvolta in un difficile contesto competitivo che rischia di compromettere le sue potenzialità di sviluppo.

Le difficoltà dell'industria sono strettamente legate a quattro fattori:

- i processi di globalizzazione all'estero hanno favorito la crescita di grandi operatori che, tramite importanti acquisizioni, hanno assunto un ruolo determinante anche nel mercato italiano;
- il sistema distributivo italiano si presenta del tutto anomalo rispetto a quello europeo in quanto caratterizzato dalla frammentazione, dalla scarsa trasparenza e dal ruolo limitato della distribuzione moderna;
- la presenza di un numero incredibilmente alto (rispetto alle realtà delle altre industrie europee) di operatori marginali, se singolarmente presi, ma rilevanti nel determinare il contesto competitivo;
- la vera innovazione prestazionale è nelle mani dei fornitori di materie prime.

Nella tab. 2 sono riassunti i dati principali relativi al settore dei prodotti vernicianti in Italia, ricavati dal censimento “CC Press AG. Nimex e Databank”.

Tab.2: La produzione italiana in volume e valore

Produzione (mila Ton)	900
Produzione (mln)	2700
Prezzo medio Euro/litro	2.5
N. imprese	900
N. addetti	16000
Tonn/impresa	1000
Fatturato/impresa (mln)	5
Fatturato/addetto (mila euro)	300

Nonostante siano trascorsi diversi anni dalla data dell'indagine si ritiene che, dal punto di vista anagrafico, la situazione non sia significativamente cambiata e si possono pertanto ritenere ancora valide le sue conclusioni. Occorre solo tener conto che nel frattempo è

sostanzialmente cambiato il valore della moneta e che quindi i limiti di fatturato andrebbero aumentati.

Il Nord-Ovest dell'Italia raccoglie il maggior numero di aziende (il 44%) e le aziende più grandi, con quasi il 70% del fatturato. In particolare, la Lombardia raccoglie il 29,4% (secondo CIRM) o il 33,9% (secondo ISTAT) delle imprese del settore. Seguono Piemonte, Veneto ed Emilia-Romagna con una percentuale intorno al 10%, la Toscana con il 7%, Lazio, Liguria e Campania con circa il 4,5%.

Negli ultimi anni la partecipazione di capitale straniero nel mondo italiano delle vernici ha raggiunto livelli che forse non si sono mai riscontrati in nessun altro settore. Molte tra le primissime aziende nazionali hanno cambiato bandiera e nomi prestigiosi, come Max Meyer, Duco, IVI, Salchi, Veneziani, sono oggi sostituiti da nomi prestigiosi ma non Italiani come PPG (USA), BASF (D), Akzo Nobel Coatings (NL), Dupont (USA), Lafarge (F) ed altri ancora.

### **1.3 Segmentazione del settore delle vernici**

Il settore delle vernici è costituito da due grandi aree di affari: la rivendita (colorifici, ferramenta, brico-center, negozi specializzati e grande distribuzione) e la vendita diretta al grande utilizzatore (industrie e grandi imprese di applicazione). Il rivenditore è l'intermediario tra il produttore e l'utente finale (privati "fai da te", piccoli e medi artigiani, imbianchini, piccole imprese di applicazione, carrozzieri, piccoli cantieri nautici, piccole industrie, o industrie che non lavorano in linea). Nel settore si individuano quattro gruppi di clienti, differenziati da diverse motivazioni d'acquisto:

- privati (fai da te): comprano per decorare/preservare oggetti o pareti. Il loro interesse è rivolto prevalentemente alla casa: oltre che pareti, infatti, essi verniciano porte, infissi, grate, recinzioni, ecc.;
- imprese di verniciatura: comprano per vendere un servizio di ripristino/manutenzione o di semplice verniciatura;
- committenti: comprano per assicurare il perdurare della funzionalità di strutture affidate alla loro responsabilità;

- industrie/artigiani: comprano per produrre.

Ognuno di questi macrosegmenti può essere a sua volta suddiviso ulteriormente per gruppi di clienti più omogenei tra loro.

Di seguito vengono date in forma schematica, per ogni segmento del mercato delle vernici, una serie di informazioni sulla tipologia dell'offerta e della domanda e sulla produttività.

### ***1.3.1 Carrozzeria***

**I clienti** - Il segmento comprende le officine di autoriparazione carrozzeria, rivendite specializzate. Le carrozzerie sono 16-18.000, in via di concentrazione, i rivenditori specializzati sono ca. 1000, in grande prevalenza al Nord.

**I prodotti più importanti** - Smalti in tinte basi, trasparenti per metallizzati, fondi e stucchi riempitivi.

**La dimensione** - Il mercato assorbe annualmente 20-22 milioni di litri, per un fatturato di 130 mln di euro.

### ***1.3.2 Anticorrosione (o protezione industriale)***

**I clienti** - Il segmento comprende le imprese di applicazione che operano nella verniciatura delle grandi installazioni industriali e civili, le società di progettazione, e le carpenterie, a cui la grande committenza (ENI, ENEL, FFSS, e società chimiche, petrolifere, ecc. ) appalta lavori di protezione e manutenzione di impianti, strutture, ecc.

**I prodotti più importanti** - Più che di prodotti, in questo segmento è più appropriato parlare di cicli di protezione. Il ciclo di protezione del ferro si articola in tre fasi: sabbatura, applicazione di primer protettivi e applicazione di finiture poliuretaniche, viniliche o alchidiche. Il ciclo di protezione del cemento, costituito in genere da una o due mani di finitura, si basa ancora su resine epossidiche e su resine acriliche. Queste ultime offrono una efficace barriera all'anidride carbonica, impedendole il contatto con il ferro interno e preservando quindi il calcestruzzo dal degrado.

**La dimensione** - Il segmento assorbe annualmente un volume di ca. 30.000 ton suddivise per metà tra ferro e cemento, il fatturato annuo si aggira intorno ai 100 mln di euro.

### ***1.3.3 Marina e nautica***

**I clienti** - Il segmento marina comprende le società operanti nella cantieristica navale, le società di navigazione e le Forze Armate (Marina Militare) mentre quello della nautica comprende i cantieri impegnati nelle nuove costruzioni come nelle operazioni di rimessaggio per imbarcazioni da diporto, pesca e militari (guardiacoste), e la rivendita sia specializzata che generica.

**I prodotti più importanti** - La gamma dei prodotti utilizzati in questo segmento è molto varia, in dipendenza delle molte funzioni richieste. Bisogna anzitutto distinguere tra nuove costruzioni e manutenzione/provviste di bordo, poi tra verniciature di parti immerse e parti non immerse, di parti interne e di parti esterne; infine, tra prodotti di preparazione, smalti e pitture antivegetative.

**La dimensione** - Il segmento assorbe annualmente un volume di ca. 8-9.000 ton (per l'80- 85% destinate alla marina mercantile), suddivise nel rapporto 75/25 tra manutenzione e nuove costruzioni. Il fatturato annuo si aggira intorno ai 40 mln di euro.

### ***1.3.4 Industria meccanica***

**I clienti** - Il segmento comprende tutte le industrie che producono manufatti in metallo verniciato, in linea o non, nonché le verniciature industriali conto terzi. I sottosegmenti più importanti sono veicoli industriali, vetture ferrotramviarie, bus, macchine agricole, trattori, macchinari, cicli e motocicli, radiatori, ruote.

**I prodotti più importanti** - Prevalgono ampiamente le finiture (alchidiche, poliestere, acriliche), con un progressivo incremento di prodotti all'acqua ed alto solido, che oggi sono presenti globalmente nella misura del 30-35%.

**La dimensione** - Il segmento assorbe 70-80.000 ton /anno per un fatturato di ca. 200 mln di euro.

### ***1.3.5 Coil***

**I clienti** - Il segmento comprende i produttori di lamiere metalliche preverniciate (acciaio e alluminio), pannellature per edilizia industriale, mobili metallici, scaffalature, dispenser, parti interne di elettrodomestici, ecc.

**I prodotti più importanti** - Si distinguono tra: back-coat, primer e finitura.

**La dimensione** - Il segmento consuma annualmente 14-15.000 ton di PV per un fatturato di ca. 40 mln di euro.

### *1.3.6 Litolatta*

**I clienti** - Il segmento comprende i produttori di contenitori in banda stagnata o alluminio e gli applicatori terzi che lavorano per conto dei suddetti produttori.

**I prodotti più importanti** - Vernici epossidiche in combinazione con fenoliche sono ancora quelle che hanno le maggiori garanzie per la conservazione degli alimenti e comunque per la protezione del metallo dall'attacco dei liquidi alimentari.

**La dimensione** - Il segmento consuma intorno alle 13-14.000 ton / anno per un fatturato di circa 35 mln di euro.

### *1.3.7 Elettrodomestici*

**I clienti** - Il segmento comprende i produttori di elettrodomestici. Si tratta normalmente di grandi aziende, molto strutturate, con grandi stabilimenti, dotati di impianti di verniciatura quasi del tutto automatizzati. Il settore produce mediamente 20 milioni annui di apparecchi elettrodomestici: frigoriferi, lavatrici, apparecchi per cottura, lavastoviglie e congelatori.

**I prodotti più importanti** - Fondi e smalti.

**La dimensione** - Il segmento consuma intorno alle 6-7000 ton / anno per un fatturato di circa 25 mln di euro.

### *1.3.8 Industria dell'auto*

**I clienti** - Il segmento comprende l'industria automobilistica, in Italia rappresentata per il 99% dal Gruppo Fiat con i suoi vari marchi e stabilimenti.

**I prodotti più importanti** - Il segmento utilizza una grande varietà di prodotti vernicianti, in cicli di verniciatura che certamente racchiudono il massimo della complessità, e che richiedono il massimo impegno di R&D da parte dei fornitori.

**La dimensione** - Il segmento consuma annualmente 30-35000 ton di PV, in accordo con l'andamento delle vendite di autovetture, per un fatturato di ca. 150 mln di euro.

### *1.3.9 Industria del legno*

**I clienti** - Il segmento comprende tutte le industrie e gli artigiani che producono manufatti in legno verniciato, in linea o non, nonché le verniciature industriali conto terzi. La domanda è molto frammentata.

**I prodotti più importanti** - Le finiture si distinguono in brillanti ed opache, pigmentate e non. I prodotti di preparazione si distinguono in fondi riempitivi, tinte, impregnanti, isolanti, turapori, ecc.,

**La dimensione** - Il mercato assorbe mediamente 140-150.000 ton/anno, per un fatturato che si aggira sui 350 mln di euro.

### *1.3.10 Casa-edilizia*

**I clienti** - Il segmento comprende diversi gruppi di clienti (privati "fai da te", decoratori professionisti e imprese di applicazione) interessati per motivi diversi alla verniciatura di pareti, oggetti, costruzioni e strutture edili, residenziali e non.

**I prodotti più importanti** - Idropitture murali per interni ed esterni (a loro volta suddivise in varie fasce di qualità), rivestimenti organici e minerali continui (per esterni), smalti per legno e per ferro, antiruggini, stucchi, diluenti, ecc.;

**La dimensione** - Il segmento assorbe annualmente circa 500-550.000 ton (150-160.000 di idropitture, 130-140.000 di tempere, 90-100.000 di rivestimenti organici e minerali continui, 30-40 di smalti, mentre la parte rimanente è suddivisa tra antiruggini, stucchi, isolanti e diluenti). Il valore è pari a circa 980 mln di euro (400 alle idropitture, 200 agli smalti, 120 alle tempere, 120 ai rivestimenti murali, 110 agli altri prodotti).

**La presenza straniera** - Nel segmento opera un numero considerevole di aziende straniere, che fanno capo a grandi gruppi internazionali. Alcune occupano nicchie specialistiche nel mercato professionale: Sigma (B), Caparol (D), Keim Farben (D), ecc. Altre, come Akzo Nobel (NL), Weber-Brautin (F) e Lafarge (F), operano sia in rivendita che nel mercato diretto.

## 2 I PRODOTTI VERNICIANTI

Le vernici o prodotti vernicianti (in seguito indicati con PV) sono sostanze liquide o in polvere, capaci di formare una pellicola solida, continua e aderente, se stese o depositate in strato sottile su di una superficie. Una definizione più articolata è fornita da W. Neri :” Può essere definito prodotto verniciante una miscela di prodotti chimici che, applicata in più mani mediante una sequenza ben definita, forma una pellicola solida dotata di resistenza meccanica e chimica tale da proteggere il supporto dall’aggressione degli agenti fisici e chimici presenti nell’ambiente e dotata di caratteristiche tali, per quanto riguarda il colore, l’aspetto, il tatto e l’uniformità, da mutare l’aspetto estetico del manufatto verniciato. I PV che non contengono pigmenti sono denominati vernici, e come tali si presentano trasparenti. I PV contenenti pigmenti sono invece denominati pitture”.

La pellicola solida (o film) si forma dopo l’evaporazione del solvente (se si tratta di PV liquidi) oppure dopo che i componenti solidi sono stati portati a fusione (se si tratta di PV in polvere). Si conoscono tre tipi di filmazione:

- per semplice evaporazione del solvente, senza alcuna successiva reazione chimica (filmazione fisica, PV non reticolabili);
- per reazione della resina con l’ossigeno dell’aria (PV reticolabili ad aria);
- per reazione tra due resine (PV a due componenti, PV termoindurenti o a forno, PV reticolabili con radiazioni).

### 2.1 Classificazione dei prodotti vernicianti

L’esigenza di ricoprire svariati supporti per oggetti destinati agli usi più diversi, di tutte le forme e dimensioni, ha fatto sì che si sviluppasse un’articolatissima tipologia di prodotti vernicianti. E’ sorta quindi la necessità di catalogare questi prodotti e sono nate diverse specie di classificazione, che prendono in considerazione:

- la posizione all’interno del ciclo di verniciatura (isolanti, primer di aderenza, antiruggini, fondi, stucchi, smalti ecc.);

- la destinazione d'uso;
- il tipo di filmazione;
- il tipo di applicazione (pennello, rullo, spruzzo, spruzzo elettrostatico, elettroforesi, immersione, ecc.);
- lo stato fisico in cui si presentano (PV in polvere e PV liquidi);
- il tipo di solvente (prodotti all'acqua idrosolubili o idrodiluibili e prodotti al solvente);
- il tipo di resina che compare nella loro composizione (alchidiche, epossidiche, acriliche, viniliche, poliesteri, poliuretani, ecc.).

## **2.2 Le materie prime**

In generale un PV è costituito da una miscela di cinque categorie di materie prime che possono essere o meno presenti: resine (o leganti), pigmenti, cariche, solventi e additivi.

### ***2.2.1 Le resine***

Le resine sono presenti come dispersioni polimeriche stabilizzate nei comuni solventi organici o in acqua. Sempre presenti, *determinano la natura del PV e ne condizionano fortemente le caratteristiche e le prestazioni*. Le resine devono:

- garantire la corretta e duratura adesione dei PV sui supporti e sulle superfici trattate;
- permettere la formazione della pellicola del film superficiale;
- veicolare ed inglobare tutte le altre materie prime costituenti;
- conferire le caratteristiche chimico-fisiche alla pellicola ottenuta.

E' importante che la resina sia scelta in funzione dell'ottenimento delle caratteristiche richieste. Basta considerare che tra le resine acriliche esiste una grande varietà di tipi: acriliche elastiche, acriliche rigide, acriliche a base di monomeri idonei a far barriera alla penetrazione d'anidride carbonica, acriliche del tutto normali. Si utilizzeranno resine



acriliche o poliestere se al PV si chiederanno particolari capacità di conservare la brillantezza ed il colore, e resine epossidiche se invece sono necessarie elevate resistenze agli agenti chimici.

I leganti più importanti sono:

**Resine alchidiche** - Sono derivate da policondensazione di anidridi o acidi dicarbossilici, oli vegetali o acidi grassi e polioli. Le molte combinazioni quali-quantitative possibili dei prodotti di partenza danno luogo ad una gamma amplissima di resine, da quelle essiccanti ad aria a quelle essiccanti a forno, con grande versatilità applicativa, e dal costo molto contenuto. Per questo le resine alchidiche trovano largo impiego nei PV destinati all'industria meccanica.

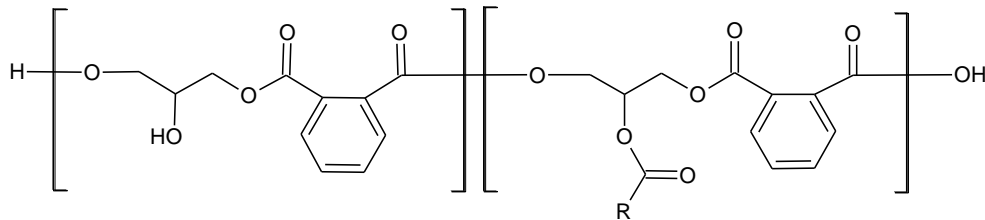


Fig. 3: Resina alchidica

In base alla percentuale di acido grasso o olio presente nella formulazione (definita come “lunghezza di olio”), si possono distinguere tre classi di alchidiche:

**RESINE A LUNGO OLIO:** con percentuale di olio maggiore del 60%. Sono preparate con oli siccativi all'aria, presentano una buona solubilità in solventi alifatici e tempi di essiccamento relativamente elevati. Forniscono film flessibili e lucidi ma non sono molto stabili nel tempo.

**RESINE A MEDIO OLIO:** 40 - 60% di olio.

**RESINE A CORTO OLIO:** < 40% di olio. Generalmente costituite da trigliceridi saturi (come olio di cocco), necessitano di solventi aromatici o polari (esteri, chetoni, alcoli) e per poter indurire vengono addizionate con una seconda resina indurente (melamminica o ureica) e indurite in forno. I film ottenuti sono duri, fisicamente e chimicamente stabili nel tempo.

**Resine acriliche** - Derivano da reazioni di polimerizzazione di svariati monomeri acrilici e presentano caratteristiche diverse a seconda dei monomeri di partenza. In genere sono prodotti di grande pregio utilizzati per smalti destinati all'industria automobilistica e degli elettrodomestici, e per la formulazione di pitture e vernici destinate al settore edile.

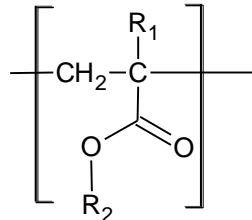


Fig.4: Resina acrilica ( $R_1 = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $R_2 = \text{H}, \text{CH}_3$ , gruppi alchilici)

**Resine epossidiche** - Derivano da policondensazione tra bisfenolo A ed epichloridrina ed hanno un elevatissimo potere protettivo. Nel caso più comune, esse reticolano a caldo o a temperatura ambiente per reazione con un secondo componente di tipo poliamminico, e i due componenti vengono tenuti separati e miscelati solo al momento dell'uso (da qui il nome di prodotti a due componenti o 2K). Si conoscono anche combinazioni diverse, reticolabili solo in forno: le epossifenoliche, ad esempio, utilizzate per la verniciatura interna di contenitori per alimentari, reticolano solo a 180 °C.

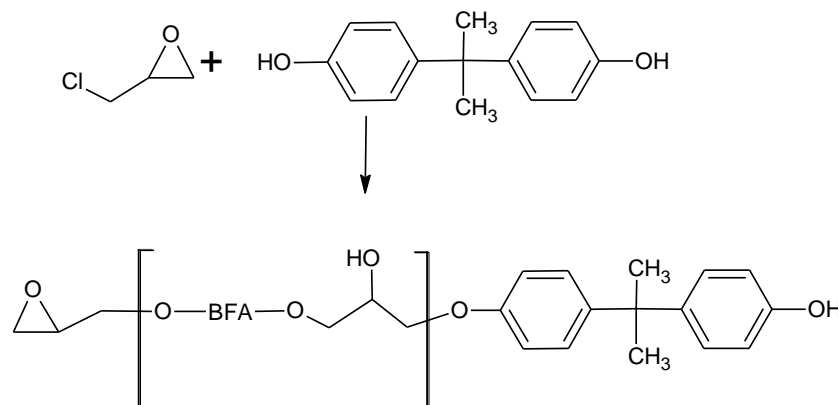


Fig. 5: Resina epossidica

**Resine poliesteri** - Sono chimicamente simili alle alchidiche, ma senza modificazioni con olio (Oil Free Alkyd). Hanno prestazioni estetiche e protettive superiori alle alchidiche, ma ne conservano quasi inalterata la versatilità applicativa e si posizionano, in termini di caratteristiche, costo e prestazioni, tra le alchidiche e le acriliche. Con le

resine poliestere è possibile ottenere PV con un residuo secco tra i più elevati, certamente superiore al 70% all'applicazione.

### **2.2.2 I pigmenti**

I pigmenti sono sostanze usate per modificare il colore dei materiali, più precisamente in grado di *coprire* e *colorare* la superficie dei manufatti trattati. I pigmenti sono commercializzati in polvere, pasta o dispersi in un mezzo appropriato, ma si tratta in ogni caso di particelle estremamente fini, dell'ordine dei micron.

Le proprietà fondamentali dei pigmenti sono:

- insolubilità nei solventi o nei veicoli in cui sono dispersi;
- stabilità fisica, resistenza alla luce, calore, agenti atmosferici, etc.;
- inerzia chimica nei confronti delle altre materie prime costituenti il sistema verniciante e nei confronti dei materiali comunemente presenti nei supporti da rivestire.

Normalmente sono classificati secondo due grandi categorie: pigmenti organici e pigmenti inorganici o minerali.

**Pigmenti inorganici** - I pigmenti inorganici hanno resistenza chimica e fisica molto superiore a quella mostrata dai pigmenti organici. Hanno un costo contenuto (il costo per kg di un biossido di titanio normalmente impiegato nei PV si attesta intorno a 2,5 euro), offrono un grado di copertura molto alto.

Tra i pigmenti inorganici usati maggiormente per i PV troviamo il biossido di titanio (pigmento bianco), ossido di zirconio (per pitture anticorrosive), ossidi di ferro (pigmento nero, rosso, giallo, arancione, marrone, testa di moro), blu oltremare (silico alluminato complesso ottenuto per fusione di sodio carbonato, allumina, silice e zolfo), ossido di cromo (pigmento verde).

**Pigmenti organici** - I pigmenti organici hanno un basso peso specifico, una minore capacità coprente a causa di un basso indice di rifrazione e generalmente prezzi molto più alti rispetto ai pigmenti inorganici (il costo per kg di un pigmento organico normalmente impiegato nei PV si attesta intorno a 15,0 euro). Essi permettono però di formulare

un'ampia gamma di tinte sature cioè dal tono *pulito* che i soli pigmenti inorganici non riuscirebbero a dare. Tutti i pigmenti organici sono di sintesi.

Esempi: verde e blu ftalocianina, giallo arilammide, arancio dinitroanilina, rosso naftolo, etc.

I pigmenti inorganici offrono solitamente ottime prestazioni, si disperdono con maggiore facilità, sono veramente insolubili. I pigmenti organici, invece, si lasciano preferire per la gamma estesissima di tonalità e per la nitidezza del colore. Pigmenti e coloranti costituiscono spesso la parte più costosa della formula. Da un punto di vista fisico, la particella di pigmento dispersa nel film di prodotto essiccato rappresenta un punto di discontinuità del film stesso, e quindi ne indebolisce le caratteristiche di resistenza, sia meccaniche che chimiche. Esiste, anzi, una concentrazione critica di pigmento (CPVC, Critical Pigment Volume Concentration) superata la quale il film perde completamente la sua continuità con un decadimento drastico di tutte le sue caratteristiche. La scelta di un pigmento, quindi, passa per la ricerca di un equilibrio ottimale tra colore, sua conservazione nel tempo, coprenza, costo e CPVC.

Anche la dimensione delle particelle del pigmento è molto importante ai fini delle proprietà richieste per l'applicazione (brillantezza, forza colorante, resistenza agli agenti atmosferici, etc.). E' possibile avere:

**Particelle primarie** - La dimensione e la forma dei cristalli dei singoli pigmenti sono molto varie e dipendono dai processi di sintesi utilizzati dai diversi produttori. Le particelle primarie sono cristalli singoli o multipli risultanti dalla unione dei singoli sulle reciproche superfici. Le particelle primarie non possono essere divise in frammenti più piccoli durante la dispersione.

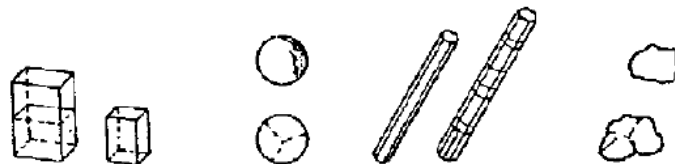


Fig. 6: Particelle primarie

**Aggregati** - La loro dimensione e forma dipendono dai processi di produzione. Gli aggregati sono associazioni ordinate, ottenuto dall'unione di particelle primarie con punti

di contatto sulle singole superfici. La superficie risultante è minore della somma delle singole particelle primarie. La separazione degli aggregati è quasi difficile quanto la separazione delle particelle primarie.

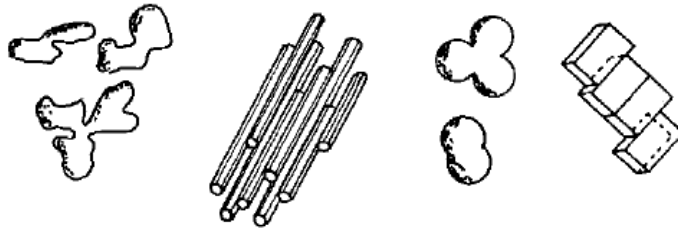


Fig. 7: Aggregati di particelle

**Agglomerati** - Si formano nei pigmenti in polvere o nelle dispersioni degli stessi quando non sono stabilizzati. Gli agglomerati sono particelle ottenute dalla riunione di particelle primarie o di aggregati in modo irregolare. Le particelle non hanno in comune le superfici ma solamente gli angoli e gli spigoli. La superficie totale è quasi identica alla somma delle superfici delle singole particelle individuali. Gli agglomerati possono avere un diametro di alcune centinaia di micron. La rottura di queste particelle è l'obiettivo principale del processo di dispersione.

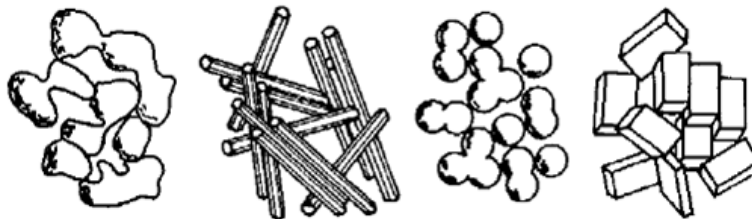


Fig. 8: Agglomerati di particelle

**Flocculati** - Sono formati dalle particelle disperse in un mezzo in cui sono presenti additivi, bagnanti, disperdenti e resine. I flocculati possono essere utili contro gli effetti della flottazione regolare od irregolare. Per contro, la brillantezza o lo sviluppo del colore possono essere penalizzati.

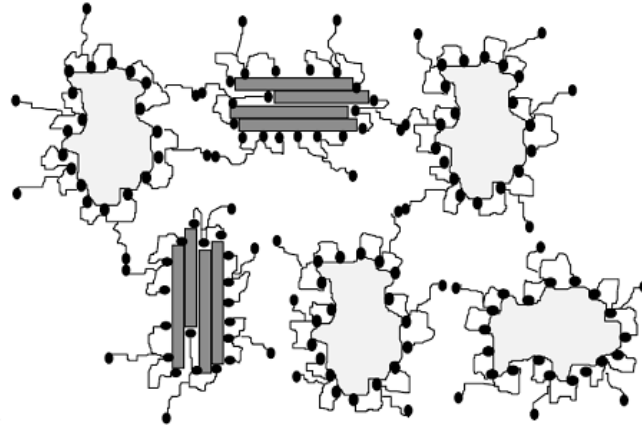


Fig.9: Flocculati

### 2.2.3 Le cariche

Le cariche o “filler” o “inerti” sono sali inorganici insolubili (mica, quarzo, gesso, caolino, talco ecc.) che non impartiscono né *colore* né *coprenza*. Rappresentano la struttura di ogni PV e costituiscono la parte più povera della formula. Molto spesso sono usate per aumentare il residuo secco ed abbassare il prezzo finale: esse, infatti, sono solitamente composti inorganici a basso costo e di facile reperibilità.

Il termine "*inerte*" non rende merito al ruolo di queste sostanze poiché fa pensare a qualcosa che non agisce, che rimane passiva e che ha un ruolo secondario. Invece dal punto di vista quantitativo l'*inerte* ha un ruolo di primaria importanza giacché occupa mediamente i due terzi del peso del PV e da un punto di vista qualitativo svolge funzioni reologiche, di resistenza alla corrosione ed all'abrasione, di regolazione dei tempi di evaporazione del solvente e di contrasto al galleggiamento dei pigmenti.

È importante valutare brillantezza, punto di bianco, indice di rifrazione e indice di giallo della carica, perché non interferiscano con il prodotto. Anche la conoscenza della distribuzione granulometrica, dell'area superficiale, dei componenti volatili può aiutare in fase di formulazione. È utile conoscere anche le proprietà chimiche:

**pH:** è un parametro importante per gli usi in PV a base acqua. Filler con pH errato potrebbero essere dannosi per la stabilità delle pitture e dei rivestimenti, con rischi di favorire la coagulazione dei leganti polimerici usati.

**Solubilità in acqua:** gli ioni contenuti nelle sostanze idrosolubili tendono a favorire reazioni chimiche indesiderate.

**Idrofobicità:** filler con proprietà idrofiliche sono facilmente “bagnati” dal solvente e agevolmente incorporati nei PV acquosi. Filler con caratteristiche idrofobiche (talco) rendono necessario l’uso di adeguati sistemi bagnante/disperdente per la loro incorporazione.

### **2.2.4 I solventi**

I solventi sono composti liquidi a vario grado di volatilità (idrocarburi, alcoli, esteri, chetoni, acqua, ecc.), quasi sempre utilizzati in miscela tra loro. Servono, nei PV liquidi, a permettere la lavorazione delle resine e degli impasti con pigmenti e cariche, nonché a consentirne l’applicazione, conferendo ai PV le necessarie doti di scorrevolezza e diluizione. Il passaggio della vernice dallo stato liquido allo stato solido (film) avviene per evaporazione del veicolo (solvente). Il solvente deve:

- tenere in dispersione la resina (o, come più spesso accade, le resine), ricercando l’equilibrio ottimale tra stabilità della soluzione, sua concentrazione e sua viscosità;
- dopo l’applicazione, evaporare gradualmente dal corpo del film, in tempi sufficientemente rapidi per evitare “colature”, ma non tanto rapidi da provocare il brusco raffreddamento del film o movimenti tumultuosi al suo interno: nel primo caso si avrebbe condensa sulla superficie, nel secondo caso formazione di crateri;
- durante l’evaporazione dei solventi non si deve verificare che la resina, progressivamente privata del suo solvente, precipiti dalla soluzione.

Negli ultimi anni, spinti dalle normative che hanno disciplinato il settore, un solvente largamente usato nella formulazione di PV è sicuramente l’acqua, il cui impiego comporta diversi vantaggi tra cui:

- minore emissione di VOC (composti organici volatili) in atmosfera e negli ambienti di lavoro;
- diminuzione dei pericoli d’incendio;

- minore tossicità per lavoratori ed utilizzatori;
- riduzione del costo formula del PV.

La filosofia di questa classe di PV consiste nel sostituire quanto più possibile il solvente organico con acqua; una volta che la fase liquida è evaporata, la fase solida (resina + pigmenti) è indistinguibile da quella di un prodotto a solvente, sia esso di tipo tradizionale o ad alto solido. È evidente che l'introduzione del solvente acqua in un PV ne influenza talune caratteristiche soprattutto nella fase applicativa, in particolare per quanto riguarda la fase di essiccamento della pellicola. Sperimentalmente infatti si è osservato che in un intervallo di umidità relativa compreso tra 10 e 90%, la velocità di evaporazione dell'acqua è sino a 10-15 volte inferiore a quella dello xilene. Questa non è l'unica caratteristica dell'acqua che condiziona il prodotto verniciante: la tensione superficiale elevata, ad esempio, rende più difficilmente bagnabile il supporto.

Sul mercato si possono trovare due differenti tipologie di PV all'acqua: quelli tradizionali e quelli di nuova concezione, che si differenziano sostanzialmente per il sistema legante che li caratterizza. I prodotti tradizionali (prima generazione) sono formulati con resine cosiddette in *soluzione*; in pratica si tratta di conferire ad un polimero apolare la solubilità in un mezzo, l'acqua, che è polare. Questi prodotti in soluzione sono ancor oggi largamente utilizzati; possiedono ottime caratteristiche generali, facile applicabilità e costi non elevati. Il contenuto di solvente organico nel prodotto (butilenglicole in particolare) è normalmente compreso tra il 10% ed il 20%. I PV all'acqua di nuova concezione (seconda generazione) sono invece formulati con resine in *dispersione* o *emulsione*; a differenza di quanto accade con le resine in soluzione, la compatibilità con l'acqua viene conferita disperdendo il polimero con opportuni tensioattivi e realizzando un'emulsione che deve essere stabile nel tempo. Si ottengono in tal modo PV all'acqua a bassissimo contenuto in solvente (inferiore al 10% fino a percentuali prossime allo zero) con buone qualità generali.

### **2.2.5 Gli additivi**

Sono prodotti di varia natura che impartiscono ai PV durante la lavorazione e l'applicazione, o ai film dopo l'essiccazione, particolari caratteristiche (possono agire ad es. sulla tensione superficiale, sull'aspetto del film, sulla sua "scivolosità" al tatto, e così



via). Quantitativamente rappresentano la parte meno consistente nel formulato di un PV, con percentuali che vanno dallo 0.01% al 5 % max.

La tipologia di additivi è molto numerosa per cui essi vengono classificati a seconda dell'azione che esercitano. Verranno quindi indicati come:

- additivi reologici;
- antischiuma;
- bagnanti/disperdenti;
- coalescenti e ritardanti di filmazione;
- battericidi;
- rinforzanti;
- stabilizzanti;
- plastificanti;
- distendenti, ecc.

### **2.3 La dipendenza dall'estero per le materie prime**

Dominante è la presenza di produttori non italiani nel mercato delle materie prime. L'Italia ha assistito ad un progressivo decentramento della produzione di componenti strategici come, ad esempio, il biossido di titanio (pigmento più usato nei PV del settore edilizia, il cui prezzo rappresenta un riferimento importante per ogni produttore ) che in passato era prodotto da Montedison nell'impianto di Scarlino. Oggi la produzione italiana di materie prime si limita a qualche resina di tipo tradizionale (Vinavil, ad esempio, è leader nella produzione e vendita di resine vinilversatiche VEOVA). Questa situazione, in aggiunta al fatto che soprattutto per le materie prime strategiche l'offerta si presenta molto concentrata, riduce fortemente il potere contrattuale dei produttori nazionali con conseguenze gravi sul loro profitto. Il già citato biossido di titanio è, ad esempio, prodotto solo da pochissimi produttori a livello mondiale, tutti stranieri:

- Dupont (USA);

- Kronos (Germania);
- Tioxide (UK), il più grande produttore di titanio in Europa, (che ha rilevato l'attività Scarlino dalla Montedison). Esso appartiene al Gruppo ICI, il più grande produttore mondiale di vernici.

## 2.4 Criticità dei PV

Tre sono gli aspetti che devono essere valutati con attenzione:

***Residuo solido*** - Non tutto il prodotto acquistato si trasforma in pellicola solida, ma solo quel che rimane dopo l'evaporazione del solvente, la cui funzione consiste quindi nel rendere possibile la lavorazione e l'applicazione del prodotto. Questo aspetto nuoce moltissimo alla trasparenza del valore del prodotto acquistato (due prodotti di diverso residuo solido, ad esempio, possono avere una resa diversa, e risultare perciò di diversa convenienza e valore, anche se acquistati allo stesso prezzo).

***Impatto dell'applicazione sulla qualità del risultato finale*** - A partire dal pretrattamento che subisce il supporto, l'applicazione del prodotto verniciante influenza in modo quasi sempre determinante le prestazioni finali del film e quindi rende confuso il concetto di qualità di prodotto. Un prodotto di buona qualità intrinseca può dare pessimi risultati se applicato in modo non corretto o su supporto mal trattato e, viceversa, un prodotto di qualità mediocre può dare risultati accettabili se applicato a regola d'arte. Alla scarsa trasparenza del valore economico del prodotto si aggiunge, quindi, la scarsa trasparenza del suo valore prestazionale.

***Colore*** - Raramente il colore influenza le prestazioni di un manufatto: un certo modello automobilistico fornirà sempre le stesse prestazioni, qualunque sia il colore della sua carrozzeria. Per i PV, invece, accade che ad ogni colore corrisponda un prodotto diverso, e che quindi diverso sia il contributo applicativo richiesto per ottenere lo stesso risultato finale. Questo aspetto ha grandi implicazioni economiche e qualitative, che si ricollegano a quelle precedentemente descritte.

## **2.5 La tecnologia produttiva dei PV liquidi**

Un PV, come già detto, è una miscela di prodotti chimici liquidi e solidi in equilibrio tra loro, costituenti un sistema omogeneo. Per ottenere tale sistema, premesso che la produzione avviene per lotti e non in continuo, si ricorre alle seguenti operazioni:

- progettazione del PV (caratteristiche, aspetto, destinazione d'uso, confezioni) e scelta delle materie prime;
- dosaggio dei vari componenti della formula o ricetta;
- dispersione dei pigmenti e cariche, in modo da realizzare un contatto intimo e totale (o almeno avvicinarsi il più possibile a questa condizione) tra la singola particella disaggregata e il legante;
- stabilizzazione della raggiunta condizione di dispersione ottimale, e poi finitura;
- filtrazione per trattenere impurezze o particelle ancora aggregate;
- controllo in laboratorio per verificare che le caratteristiche e le specifiche di prodotto (resa colorimetrica, viscosità, peso specifico) siano state effettivamente raggiunte;
- confezionamento;
- consegna.

Tra le operazioni descritte, la dispersione dei pigmenti rappresenta una fase essenziale e delicata del processo produttivo.

## **2.6 Caratteristiche di una dispersione polimerica**

Le caratteristiche principali identificative di ciascun polimero in dispersione (alcune delle quali costituiscono normalmente le specifiche di vendita) sono le seguenti:

- il contenuto di solidi;
- la viscosità;
- la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) del polimero;

- la temperatura minima di filmazione (TMF).

**Contenuto in solidi** - È uno dei parametri più importanti per la vendita del prodotto, perché definisce il contenuto di parte attiva dello stesso. Il contenuto di solidi può variare da 30 a 70%, ma solitamente è compreso tra 46 e 60%. La sua determinazione è solitamente eseguita attraverso misure di perdita in peso del lattice in stufa, con l'indicazione della T della stufa e del tempo di permanenza.

**Viscosità** - È una caratteristica che descrive il comportamento reologico della dispersione. Le particelle del lattice interagiscono le une con le altre attraverso le specie disperdenti adsorbite sulla loro superficie, le cui catene idrofile diffondono nel mezzo acquoso. La viscosità del lattice è funzione dell'attrito che si stabilisce tra le varie particelle quando queste vengono messe in movimento le une rispetto alle altre.

**Temperatura di transizione vetrosa (Tg)** - La temperatura di transizione vetrosa, rappresenta il valore di temperatura al di sotto del quale un materiale amorfo polimerico si comporta da solido vetroso (duro, fragile, senza libertà di movimento delle catene di polimero). La Tg regola la transizione di fase del secondo ordine che segna il confine tra lo stato amorfo vetroso e lo stato amorfo gommoso ("liquido molto rigido") caratterizzato da elevata viscosità (comportamento termoplastico, libertà di movimento delle catene di polimero). Il valore di Tg è caratteristico di ciascun polimero ed è influenzato dai monomeri che lo costituiscono.

**Temperatura minima di filmazione (TMF)** - La temperatura minima di filmazione è la temperatura al di sotto della quale il lattice di polimero applicato ad un supporto non filma. Il fenomeno della filmazione è il processo attraverso il quale si passa dal lattice alla formazione di un film continuo di polimero. Quando la dispersione viene applicata ad un supporto, il solvente (acqua) comincia ad evaporare: le particelle di polimero vengono a sempre più stretto contatto, deformandosi, infine si ha coalescenza ed interdiffusione delle catene polimeriche. È perciò chiaro che per avere il fenomeno di coalescenza le catene polimeriche devono avere una certa libertà di movimento e quindi i lattici polimerici non filmano a T molto inferiori alla loro Tg. Ma la TMF non è la Tg: c'è sempre un  $\Delta T$  tra loro legato al fatto che la transizione vetrosa non è netta, ed il polimero conserva un certo grado di plasticità anche alcuni gradi al di sotto della Tg.

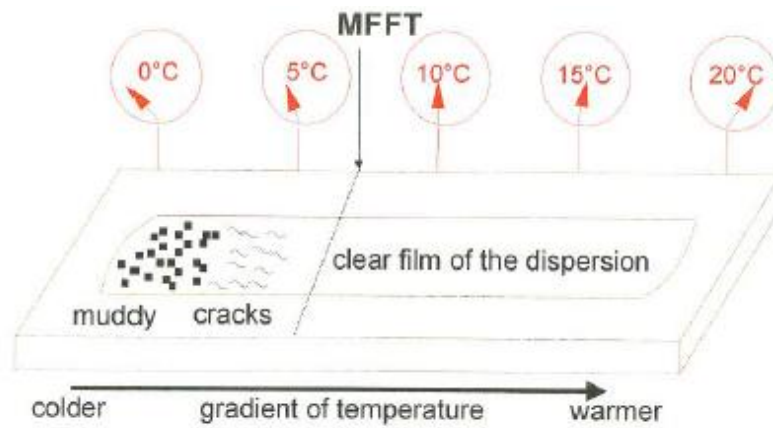


Fig. 10: Fenomeno della filmazione in funzione della temperatura

Per ridurre la  $T_g$  e la T<sub>MF</sub> del polimero si può ricorrere all'aggiunta di sostanze organiche (in genere esteri) ad alto punto di ebollizione, dette coalescenti. Queste molecole si inseriscono tra le catene polimeriche riducendone le interazioni attrattive intermolecolari e di conseguenza abbassando il valore della  $T_g$  (e la T<sub>MF</sub>).

## 3 LEGANTI E ADDITIVI PER PV PER L'EDILIZIA

In questo capitolo verranno esaminati componenti specifici utilizzati nella formulazione di prodotti vernicianti per il settore edile.

### 3.1 Leganti polimerici

I leganti, costituenti il PV, si presentano spesso come dispersioni di resine in acqua. Nel caso di una dispersione, le particelle di legante anziché essere sciolte, sono disperse nel mezzo acquoso “raggomitolate” su se stesse e separate le une dalle altre. È una situazione di equilibrio in cui sono bilanciate le forze attrattive e repulsive tra l'acqua e il legante. Per impedire che le particelle di legante coagulino tra di loro, è richiesta generalmente la presenza di emulsionanti che si dispongono intorno alla particella di polimero formando le micelle.

Nei paesi nordici si utilizzano da tempo le “pitture ecologiche”, cioè pitture nella cui formulazione possono essere presenti solo piccole quantità di solventi organici (plastificanti, coalescenti). Questi componenti, la cui funzione è quella di diminuire la temperatura minima di filmazione della pittura, possono essere eliminati, anche totalmente, utilizzando polimeri a Tg più bassa, in grado di filmare anche alle basse temperature. In questo mercato vanno affermandosi i copolimeri viniletilenici. In tali dispersioni è spesso richiesto anche un basso contenuto di monomero residuo, ottenibile, oltre che per via chimica (ulteriore aggiunta di iniziatore a fine alimentazione dei monomeri), con prolungate operazioni di stripping sotto vuoto a fine polimerizzazione. Nell'area mediterranea i leganti più utilizzati sono i copolimeri vinilici, acrilici, stirolo-acrilici e vinilversatici, dove la catena alchilica del comonomero versatico ha il vantaggio di conferire alla molecola di polimero un buon grado d'idrofobicità e soprattutto un impedimento sterico rispetto alle reazioni d'idrolisi catalizzate dall'alcalinità presente nei muri. Il polimero chiave che viene usato per la formulazione di PV è il polivinilacetato, o suoi derivati, insieme alle resine acriliche.

#### 3.1.1 Polivinilacetato

Il principale utilizzo dell'acetato di vinile si ha nella sua polimerizzazione a polivinilacetato (circa 80% dei consumi), polimero importante soprattutto nella formulazione di prodotti vernicianti (in genere si tratta di copolimeri) e adesivi. Quote

inferiori vengono destinate alla produzione del polivinilalcol, di copolimeri con cloruro di vinile e del polivinilbutirrale, usato come materiale di rinforzo nella fabbricazione dei vetri di sicurezza. L'acetato di vinile può essere facilmente polimerizzato mediante le tecniche di polimerizzazione in massa, in soluzione, in sospensione ed in emulsione. Nella pratica industriale il metodo più usato (il 90% della produzione di polivinilacetato e suoi copolimeri) è quello della polimerizzazione in emulsione, dato che i lattici risultanti possono essere impiegati direttamente nella formulazione di vernici a base acquosa e di adesivi.

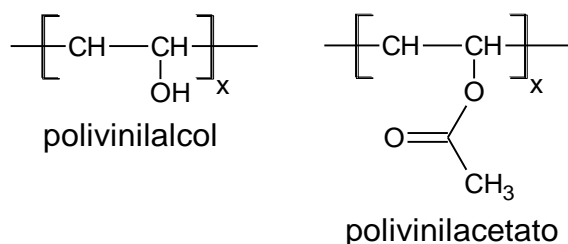


Fig.11: Polimeri vinilici

I processi di polimerizzazione in emulsione dell'acetato di vinile si possono dividere in due gruppi principali: polimerizzazione in presenza di alcool polivinilico (PVA) e polimerizzazione in presenza di tensioattivi ionici e non ionici.

**Polimerizzazione in presenza di alcool polivinilico** - L'alcool polivinilico, utilizzato come colloide protettore, è un derivato del polivinilacetato, ottenuto per polimerizzazione dell'acetato di vinile in soluzione metanolica e successiva idrolisi alcalina (parziale) del polimero. In commercio è disponibile in vari tipi, distinguibili per il peso molecolare e per il grado d'idrolisi. Poiché l'idrolisi non è mai completa, l'alcool polivinilico è in realtà un copolimero del vinilalcol con vinilacetato (parte non idrolizzata). Per essere solubile in acqua, la percentuale in moli di vinilacetato deve essere inferiore al 30%: i tipi più utilizzati hanno un grado di idrolisi medio di 88 (12% in moli di vinilacetato). La molecola del PVA può essere assimilata a quella di un tensioattivo con funzioni idrofile (quelle idrolizzate) e funzioni idrofobe (gruppi acetato). In soluzione acquosa le catene di alcool polivinilico formano strutture complesse, in funzione del grado d'idrolisi, del peso molecolare e della distribuzione delle funzioni idrossiliche e acetato (random o a blocchi). In ogni caso l'effetto finale è sempre quello di stabilizzare la fase lipofila dispersa nel mezzo acquoso. La scelta del tipo e della quantità di alcool polivinilico è

fondamentale nel determinare le caratteristiche del lattice polimerico. Questi due fattori condizionano fortemente la viscosità della emulsione che per questi prodotti è una specifica fondamentale, insieme al contenuto in solidi.

Nella polimerizzazione del vinilacetato va tenuto presente che la solubilità in acqua di questo monomero non è trascurabile (circa 2%) e quindi la fase iniziale del processo avviene quasi sempre in fase acquosa.

Quando la specie radicalica in accrescimento raggiunge una certa dimensione diventa insolubile e tende a migrare all'interno delle micelle dove, trovando altro monomero, continua la propagazione di catena fino a quando non avviene una reazione di terminazione. Una reazione di terminazione importante in questi sistemi è il trasferimento di catena sull'alcool polivinilico, che porterà alla formazione di un legame chimico tra polimero e colloidale protettore (graffaggio).

Il graffaggio dell'alcool polivinilico è un fattore determinante per le caratteristiche chimico-fisiche della dispersione (viscosità, reologia, stabilità) e per le prestazioni applicative del polimero (adesione, caratteristiche meccaniche, idrofilia..). Nelle dispersioni di interesse industriale la quantità di alcool polivinilico può arrivare fino a 10 phm (percentuale su 100 di monomero).

***Polimerizzazione in presenza di tensioattivi*** - I tensioattivi utilizzati sono in genere miscele di componenti anionici e non ionici. Gli anionici possono essere di diverso tipo, ma generalmente appartengono alle famiglie dei solfati e dei solfonati. I non ionici più usati sono gli alchilfenoli etossilati e gli alcoli etossilati; dove possibile si cerca oggi di sostituire i primi per motivi ecotossicologici. Molto utilizzati sono anche i tensioattivi misti, che hanno nella molecola gruppi funzionali idrofili sia di tipo non ionico (poliglicoli) che anionico (gruppi solfato e/o solfonato). Insieme ai tensioattivi possono essere utilizzati colloidali protettori (oltre all'alcool polivinilico, derivati cellulose) o comonomeri idrosolubili che forniscono una stabilizzazione al sistema collocandosi sulla superficie delle particelle (es: acido acrilico, acrilamide, vinilsolfonato ecc..). La viscosità e la reologia di queste dispersioni è fortemente influenzata da queste specie e dalla loro collocazione nel sistema, oltre che dalla dimensione e distribuzione delle particelle.



**Processo industriale** - La preparazione delle dispersioni di polivinilacetato avviene normalmente con un processo semibatch. Viene preparata nel reattore una carica iniziale costituita da acqua, disperdenti (colloidi e tensioattivi) e una quota di monomero ("piede"), generalmente variabile dal 3 al 30% della quantità totale. Dopo aver accuratamente emulsionato il monomero, si scalda la massa alla temperatura di attivazione dell'iniziatore e si aggiunge una parte di quest'ultimo. La reazione di polimerizzazione si innesca, manifestandosi in un aumento della temperatura della massa. Raggiunto un determinato grado di conversione, si iniziano le alimentazioni del rimanente monomero e dell'iniziatore, in un tempo che generalmente è funzione della capacità di scambio termico dell'impianto (da 2 a 6 ore). Il calore di polimerizzazione del vinilacetato è considerevole (ca 250 kcal/kg), ma grazie alla sua bassa T di ebollizione (72°C) e formazione di un azeotropo con acqua (con  $T_{eb}=66^{\circ}\text{C}$ ), gran parte del calore di polimerizzazione sviluppato viene smaltito attraverso l'evaporazione dello stesso monomero (subito ricondensato e alimentato freddo al reattore, con ulteriore assorbimento di calore). A fine alimentazione, un'ulteriore quota di iniziatore è necessaria per portare la conversione oltre il 99,9%. Gli iniziatori utilizzati sono sia del tipo a decomposizione termica ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , persolfato) sia del tipo ad attivazione redox ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , persolfato, solfossilato ecc...).

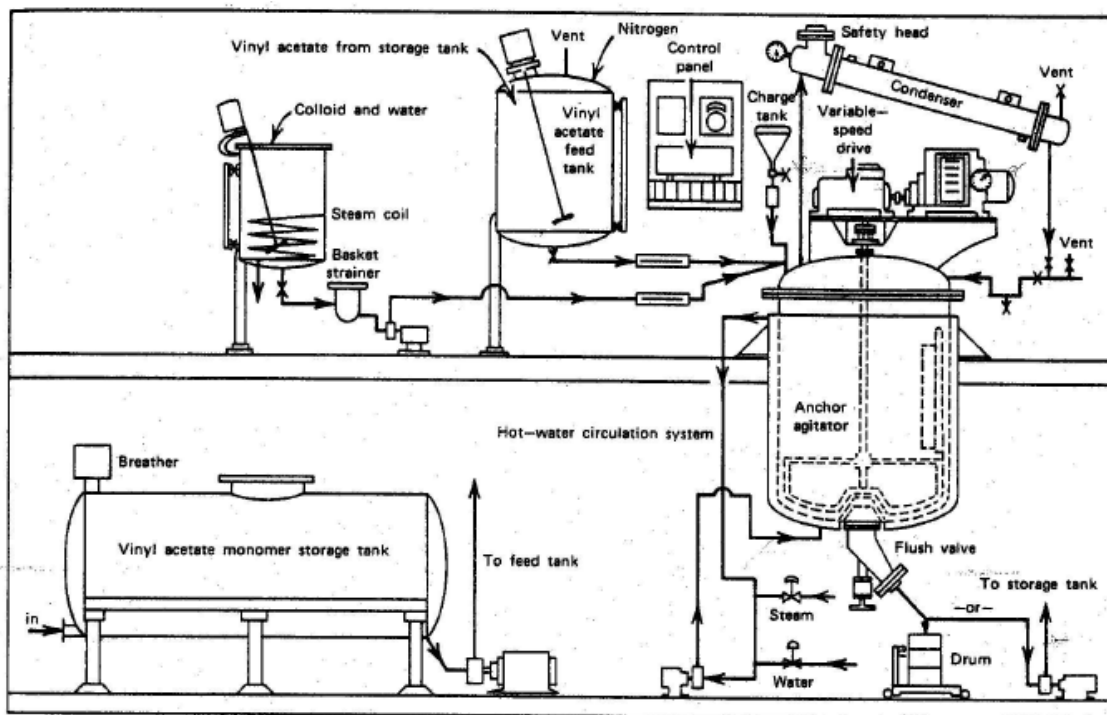


Fig.12: Impianto industriale per la produzione di polivinilacetato

### 3.1.2 Copolimeri vinilacrilici e vinilversatici

Il polivinilacetato ha una Tg di circa 30°C. Questo significa che a T ambiente o inferiore il polimero si presenta piuttosto rigido e scarsamente plastico. Ciò costituisce un limite per tutte quelle applicazioni ove è richiesto che la materia plastica mantenga anche alle basse T caratteristiche di flessibilità e/o elasticità. Oltre all'aggiunta di coalescenti, un altro metodo per ridurre la Tg del polivinilacetato è la plastificazione interna mediante copolimerizzazione con opportuni comonomeri, i cui polimeri hanno una Tg più bassa di quella dell'acetato di vinile.

**Copolimeri vinilacrilici** - Si ottengono copolimerizzando l'acetato di vinile con acrilato di butile (Tg = -54°C). Con quantità variabili dal 10 al 30% si ottengono copolimeri adatti all'impiego nel settore delle idropitture murali o della patinatura della carta.

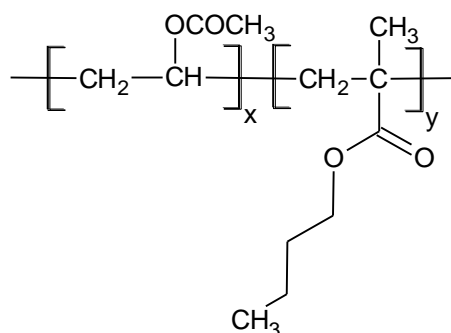


Fig.13: Copolimero vinilacrilico

**Copolimeri vinilversatici** - Si ottengono per copolimerizzazione dell'acetato di vinile con versatato di vinile (Veova 10, Tg = -3°C) in quantità variabile dal 10 al 30%. Si utilizzano principalmente nel settore delle idropitture.

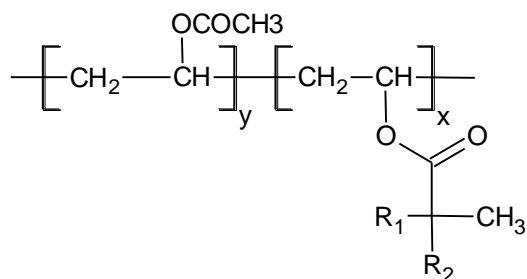


Fig.14: Copolimero vinilversatato (R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> = gruppi alchilici)

### 3.1.3 Resine acriliche

I monomeri più impiegati per la sintesi delle resine acriliche sono il metil acrilato, metil metacrilato, butil acrilato, 2-etil esil acrilato con vari acidi, come acido acrilico o acido metacrilico. Il rapporto monomerico che si utilizza è funzione dei due parametri fondamentali da conseguire: Tg e Tmf.

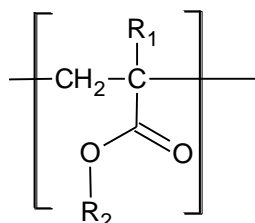


Fig.15: Polimero acrilico ( $R_1 = H, CH_3$ ;  $R_2 = H, CH_3$ , gruppi alchilici)

Le resine acriliche possono essere termoplastiche e termoindurenti. Le resine che si usano per i PV per l'edilizia sono prevalentemente termoplastiche e l'essiccazione avviene per semplice evaporazione del solvente, senza che alcuna reazione chimica formi nuovi legami tra i gruppi funzionali della resina.

Le proprietà delle resine acriliche che caratterizzano il loro uso nelle diverse applicazioni sono:

- purezza e stabilità del colore;
- resistenza chimica all'acqua;
- rapidità di asciugatura;
- adesione al substrato;
- resistenza agli agenti aggressivi esterni.

Le acriliche sono molto più resistenti alle intemperie rispetto alle viniliche e questo è dovuto essenzialmente al monomero che si usa. In generale i metacrilati migliorano la resistenza alla trazione dei film e danno copolimeri essenzialmente più rigidi rispetto a quelli omologhi ottenuti invece con gli acrilati. I copolimeri acrilici più utilizzate sono le resine stirolo-acriliche dove il blocco stirenico conferisce al film maggiore durezza, resistenza chimica e stabilità al colore.

**Produzione industriale** - Il processo industriale di sintesi delle resine acriliche è suddiviso in step. La prima parte prevede la realizzazione di una pre-emulsione dei monomeri previsti con gli opportuni disperdenti anionici o non ionici. Nel frattempo si prepara la “carica” iniziale costituita da un'emulsione di acqua e tensioattivi. La carica può essere riscaldata ad una temperatura definita o lasciata a temperatura ambiente ed arricchita di una determinata quantità della pre-emulsione precedentemente preparata. Modalità di preparazione, quantità dei monomeri e condizioni di esercizio determineranno le caratteristiche del prodotto finale. Se la carica è lasciata a temperatura ambiente si rende necessario aggiungere un “piede monomerico” e si aumenta gradualmente la temperatura fino a quando ha inizio una polimerizzazione di tipo radicalico. Il piede monomerico già diventato polimero, funge da seme per il monomero che viene successivamente alimentato. Durante la polimerizzazione la temperatura aumenta e s'inserisce la pre-emulsione creata in precedenza. L'obiettivo è quello di far crescere le particelle sia come numero che come dimensioni. Quando tutto il monomero inserito è convertito in polimero (con abbattimento dei rischi ambientali e di salute per la mancanza di monomero libero residuo) si ha la fase di chiusura o fine della reazione.

Le differenze che si riscontrano tra la polimerizzazione delle resine acriliche e le viniliche sono da imputare essenzialmente alla diversa natura chimica dei monomeri di partenza. L'acetato di vinile ha un punto di ebollizione inferiore alla maggior parte dei monomeri acrilici tendenzialmente altobollenti (ad eccezione dell'acrilato di etile). L'acetato di vinile con l'acqua forma un azeotropo che bolle a temperature relativamente basse con conseguente risparmio nei costi di esercizio. Altra differenza sta nell'agente stabilizzante: nelle viniliche l'agente è un sistema formato da alcol polivinilico o idrossietil cellulosa in combinazione con tensioattivi, mentre nelle acriliche è soltanto il tensioattivo. A reazione ultimata si aggiungono antischiuma e biocidi allo scopo di eliminare possibili microorganismi.

#### **3.1.4 Resine siliconiche**

I siliconi (o silossani) sono sostanze che contengono silicio: variando i gruppi ai quali il silicio è legato, si ottiene una vasta gamma di proprietà rendendo i vari composti utilizzabili in aree applicative molto diverse. Alcune resine siliconiche mostrano una marcata idrorepellenza e, di conseguenza, i siliconi sono spesso impiegati come additivi idrofobizzanti per produrre idrorepellenti; altre presentano un buon effetto lubrificante e

trovano impiego in prodotti scivolanti e distendenti. La struttura base dei legami silossanici dà alle resine siliconiche un'elevata resistenza al calore ed agli agenti atmosferici. Le resine siliconiche sono affermate nel mercato dei leganti non solo pure ma anche come combinazione con resine esteree, che vengono impiegate per una gamma molto vasta di settori applicativi:

- come distaccanti;
- per la protezione della corrosione in condizioni estreme;
- per il rivestimento decorativo di elettrodomestici resistenti al colore;
- per rivestimenti con elevata resistenza agli agenti atmosferici;
- per il rivestimento di strutture in acciaio ad elevata sollecitazione nel settore marittimo;
- per rendere i materiali edili idrorepellenti.

Per ottenere un'elevata resistenza al calore sono impiegati quasi esclusivamente silani fenil o metil sostituiti, per contro le resine impiegate per idrofobizzare hanno gruppi alchilici a catena più lunga ed una limitata resistenza al calore. Vi è solo una limitata interazione tra resine alchil o metil siliconiche non solo tra esse ma anche con altre molecole organiche: non sono quindi compatibili con altre resine organiche e sono difficili da pigmentare. Le interazioni tra i gruppi fenilici delle resine metil fenil siliconiche ed altri materiali organici sono invece molto più forti, per cui tali resine possono essere facilmente combinate con altre resine organiche (miscelate a freddo) e sono quindi facili da pigmentare.

### **3.2 Leganti minerali**

Di notevole interesse per il settore edile sono alcune sostanze minerali usate come leganti nei sistemi PV, in grado di collegare in modo stabile e solido le materie prime di un sistema verniciante e di garantire la necessaria adesione ai substrati. La caratteristica principale è quella di riuscire a costituire un corpo unico con l'elemento costruttivo.

I più importanti sono:

- silicati di metalli alcalini, silicato di sodio, silicato di alluminio e soprattutto silicato di potassio;
- silice colloidale;
- calce aerea e calce idraulica;
- pozzolana;
- coccio pesto.

Trovano applicazione ideale negli interventi di restauro specie in prossimità dei centri storici grazie ad alcune tipicità, come l'elevata permeabilità ai gas e la naturale adesione ai supporti minerali tipici degli intonaci tradizionali. I rivestimenti murali a base di silicato di potassio sono utilizzati anche per la decorazione e protezione delle facciate dei nuovi edifici, grazie al fatto che il  $K_2SiO_4$  rispetto al passato è formulato in modo decisamente più stabile, costituendo pertanto una valida alternativa alle più classiche pitture a base di calce. Rispetto a queste ultime, infatti, pur presentando una struttura minerale simile, assicurano prestazioni e durata superiori, soprattutto in relazione all'alta resistenza agli agenti atmosferici, fisici e meccanici.

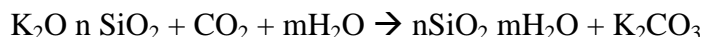
### ***3.2.1 Le pitture ai silicati***

Le pitture ai silicati vengono così chiamate perché utilizzano come legante il silicato di potassio la cui azione fissativa è dovuta alla reazione con l'anidride carbonica atmosferica. Il meccanismo di azione fra il PV e il supporto è essenzialmente chimico e può essere schematizzato in tre fasi:

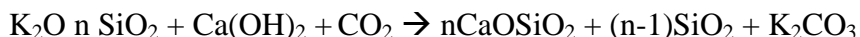
- il silicato di potassio liquido cede acqua all'aria e al supporto, consolidandosi;
- reagisce con l'anidride carbonica dell'aria formando un polimero a base di acido silicico;
- reagisce con il supporto per formare silicato di calcio.

I silicati reagiscono con le molecole dei componenti dell'intonaco, in particolare con il carbonato di calcio  $CaCO_3$ , la calce non reagita  $Ca(OH)_2$  e l'acqua  $H_2O$ , dando origine, secondo un processo complesso definito *silicatizzazione*, a legami insolubili e del tutto

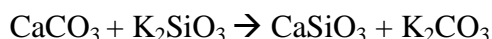
naturali che solidarizzano gli elementi di interfaccia, rendendoli un tutt'uno. La reazione classica è la seguente:



A questo processo può sovrapporsi la reazione con l'alcalinità del supporto:



Il silicato di calcio insolubile, insieme ad altri composti silicatici variabili in funzione del supporto e dei pigmenti impiegati, si ottiene anche per reazione diretta con il carbonato di calcio:



Si sceglie il silicato di potassio e non il silicato di sodio perché il carbonato di sodio che si formerebbe è un sale fortemente espansivo a seguito della reazione di idratazione. Si può affermare che la silicatizzazione della parte esterna degli intonaci, determinata dall'uso del silicato di potassio, da una parte consolida il supporto, dall'altro assicura alle tinte una grande resistenza all'usura e al degrado da ambiente nocivo.

### ***3.2.2 Silice colloidale***

La silice amorfa viene prodotta industrialmente in più forme: gel di silice, silice precipitata, silice pirogena e silice colloidale. Quest'ultima è una dispersione stabile di particelle che sono abbastanza piccole da non essere stabilizzate dalle forze della gravità ma non sufficientemente grandi per passare liberamente attraverso altre molecole o ioni. Il mercato propone silici colloidali costituite dal 30-50% di silice dispersa in acqua ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ ). Il range granulometrico dei nano compositi varia tra i 9 e 50 nm. La silice colloidale è un composto chimico polimerico, a peso molecolare variabile, costituito da unità di silice  $SiO_2$  unite fra loro. Le unità terminali della molecola sono gruppi idrossilici  $-OH$ , il che rende la silice colloidale particolarmente idrofila ed in grado di formare numerosi ponti idrogeno. Come suggerisce il nome stesso, la struttura molecolare conferisce al prodotto proprietà colloidali, che unite alle proprietà chimiche della superficie molecolare, alla variabilità del peso molecolare ed al costo molto basso, la rendono uno dei polimeri più versatili ad uso industriale e civile. La silice colloidale è un agente che si utilizza per controllare la tixotropicità o le caratteristiche di drenaggio.

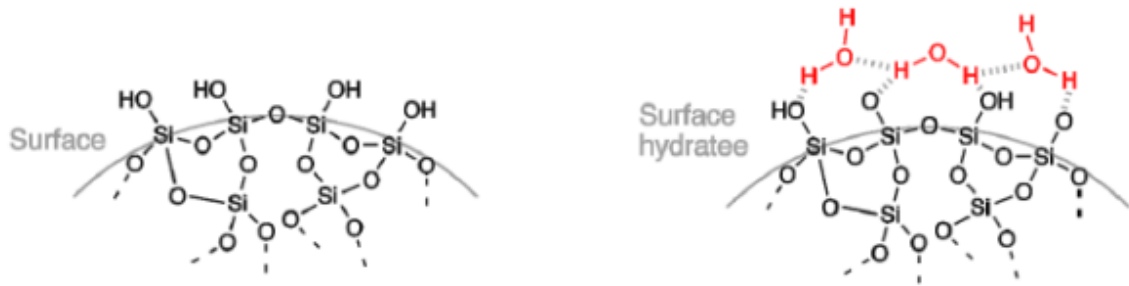


Fig.16: Superficie a livello molecolare della silice colloidale

Viene utilizzata negli stucchi e con le microfibre vegetali per produrre un adesivo strutturale, particolarmente indicato per l'incollaggio di materiali non assorbenti. L'aggiunta di silice colloidale ha l'effetto di incrementare la durezza delle miscele. Viene utilizzata anche per la flocculazione di solidi dispersi in ambienti acquosi. La struttura colloidale, unita all'alta assorbenza ed al bassissimo peso specifico, la rendono un mezzo economicamente efficace nella flocculazione di particolati come limo, fibre cellulosiche, cariche minerali leggere.

Dopo l'applicazione del PV, le particelle di silice si dispongono all'interfaccia pittura/aria, all'interno del film e tra il substrato e la pittura.

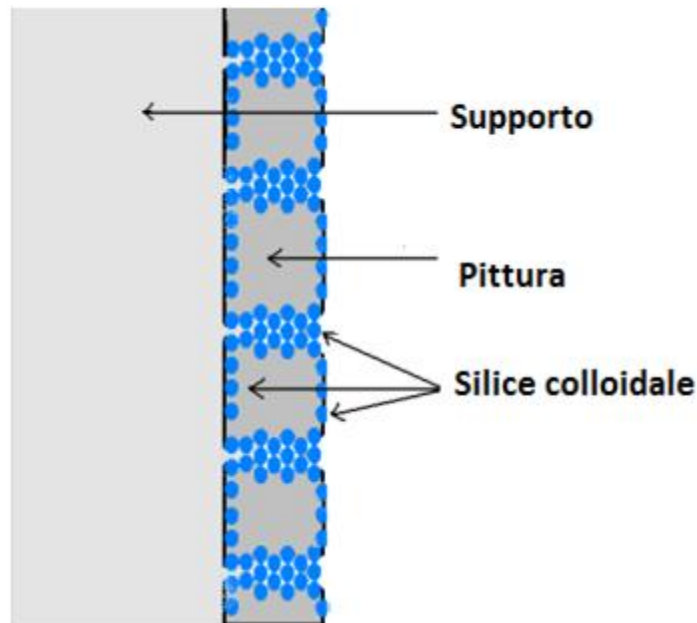


Fig.17: Superficie del supporto con silice disposta all'interfaccia pittura/aria



Durante la fase di essiccazione, la concentrazione di silice colloidale subisce un aumento, fino a raggiungere un limite oltre il quale le particelle di silice collassano su se stesse formando una rete porosa tridimensionale. La presenza di legami Si-O-Si permette la trasmissione dell'acqua, sotto forma di vapore, dal substrato e dalla pittura: in questo modo si evitano formazioni di bolle (blistering) e invecchiamento precoce del film.

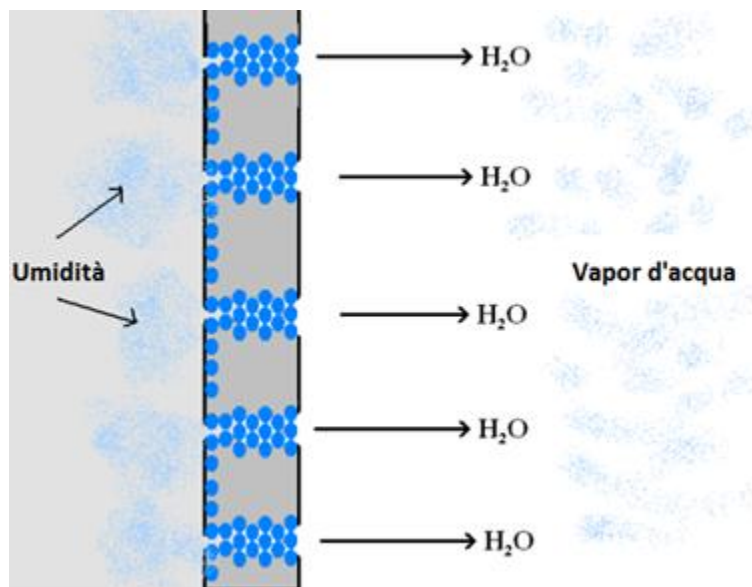


Fig.18: Traspirabilità della superficie

Mentre le particelle di silice hanno una buona affinità con fondi della medesima natura (minerali, legno, vetro, metalli), i leganti organici tradizionali, solitamente usati per migliorare l'adesione, formano delle micro fessure. La silice colloidale invece agisce a livello molecolare con il substrato, per cui l'adesione è indipendente dalla porosità della superficie, dalla variazione della temperatura esterna e non viene influenzata dall'esposizione ai raggi UV.

La miscela di materiali polimerici organici con cariche inorganiche rinforzanti aventi particelle di dimensione fra 1 e 100 nm, dà luogo alla formazione di nano compositi. Tali materiali esibiscono numerose proprietà grandemente migliorate (per esempio, adesività, resistenza all'usura, resistenza meccanica, stabilità termica, caratteristiche di barriera ai gas e all'umidità), mentre risultano assenti i maggiori svantaggi dei compositi convenzionali (perdita di trasparenza, incremento di viscosità, sedimentazione). Tuttavia, quando le dimensioni delle particelle della carica si avvicinano alla nanoscala, aumenta

drammaticamente la difficoltà di dispersione nella matrice organica. Questo fenomeno è causato dall'assenza di affinità chimica fra i due materiali.

Sono state effettuate innumerevoli ricerche per cercare di evitare questo problema tipico della nanotecnologia e il metodo più promettente per raggiungere lo scopo sembra essere quello della modifica chimica superficiale delle particelle inorganiche per migliorare la compatibilità all'interfaccia. Durante gli ultimi anni è stata sviluppata una nuova ed efficientissima metodologia di sintesi delle nano particelle e della modifica superficiale organica *in situ*. Tale processo dà luogo a nanocompositi a base di silice, contenenti sferette di silice colloidale con diametro di 20 nm, disperse in un'ampia gamma di monomeri acrilici insaturi standard, di oligomeri e anche di resine. Anche se la concentrazione di silice arriva al 60%, questi prodotti sono molto trasparenti e di viscosità assai bassa.

### **3.3 Additivi**

Come detto in precedenza, gli additivi sono sostanze di varia natura che impartiscono ai PV durante la lavorazione e l'applicazione, o ai film dopo l'essiccazione, particolari caratteristiche (possono agire sulla tensione superficiale, sull'aspetto del film e così via). Una parte importante del presente lavoro è basata sullo studio del tipo e del dosaggio di ogni additivo da aggiungere alla formulazione per ottenere i risultati migliori. Essi verranno di seguito esaminati, suddivisi a seconda dell'azione che esercitano.

#### **3.3.1 Coalescenti**

Affinché si possa passare da una dispersione alla formazione di un film continuo, è necessario che le micelle si aprano e si compenetrino vicendevolmente durante l'essiccazione del PV, portando alla coalescenza. Questo è un passaggio fondamentale che richiede particolari attenzioni ed è strettamente legato alla temperatura di transizione vetrosa dei polimeri impiegati. Nella preparazione di PV all'acqua è possibile utilizzare polimeri ad elevato PM (quindi ad alta Tg) in quanto, una volta essiccati per semplice evaporazione dell'acqua, conferiscono alla superficie trattata elevate proprietà. Tuttavia, se la Tg del polimero è maggiore della temperatura alla quale viene essiccato, le catene polimeriche in dispersione saranno relativamente rigide, intimamente legate in ciascuna micella, non vi sarà quindi nessuna tendenza a "fondersi" le une alle altre durante

l'essiccazione. Si otterrà una filmazione discontinua con rotture e sbiancamenti del film, a volte con effetto "polveroso". Viceversa se si utilizzano leganti costituiti da polimeri di piccole dimensioni (bassa Tg) la fusione tra le varie catene risulterà agevole in quanto i polimeri risultanti saranno plastici e assai mobili a temperatura ambiente. Lo svantaggio, in questo caso, è dato dalle scarse caratteristiche chimico-fisiche (es. durezza) del film secco così ottenuto. I problemi citati possono essere risolti con l'uso di coalescenti, la cui funzione è quella di migliorare la filmazione dopo l'evaporazione dell'acqua. Si deve tuttavia tener conto che i coalescenti sono dei solventi organici il cui impiego è comunque indesiderato in PV all'acqua.

Nella fig. 19 sono evidenziate le varie fasi della formazione del film partendo da dispersioni di catene polimeriche raggomitolate su se stesse e tenute separate da forze repulsive (di tipo elettrostatico) che impediscono la coagulazione e quindi la rottura delle dispersioni. Affinché si formi un film continuo, le particelle devono fondersi e compenetrarsi durante la fase di essiccazione. Tale fenomeno può essere suddiviso in varie parti:

FASE A - Dopo l'applicazione, l'acqua inizia ad evaporare facendo avvicinare le particelle di polimero a causa della diminuzione di volume. Questa è generalmente la fase più lunga di tutto processo.

FASE B-C - Le particelle, ora più vicine, iniziano a deformarsi e a fondersi insieme: il modo come questo avvenga non è del tutto chiaro, ma sembra che le forze di "sinterizzazione" (unione meccanica), dovute all'aumento di pressione interna del film a causa dell'evaporazione dell'acqua, portino le particelle ad unirsi e compenetrarsi.

FASE D-E - Si inizia a formare un unico film continuo. L'acqua ancora rimasta evapora ed il film acquista le sue caratteristiche definitive. Come detto prima, la coalescenza può aver luogo solo se i polimeri sono sufficientemente plastici quindi a una temperatura superiore alla loro temperatura di transizione vetrosa o prima, se in presenza di agenti plastificanti (coalescenti).

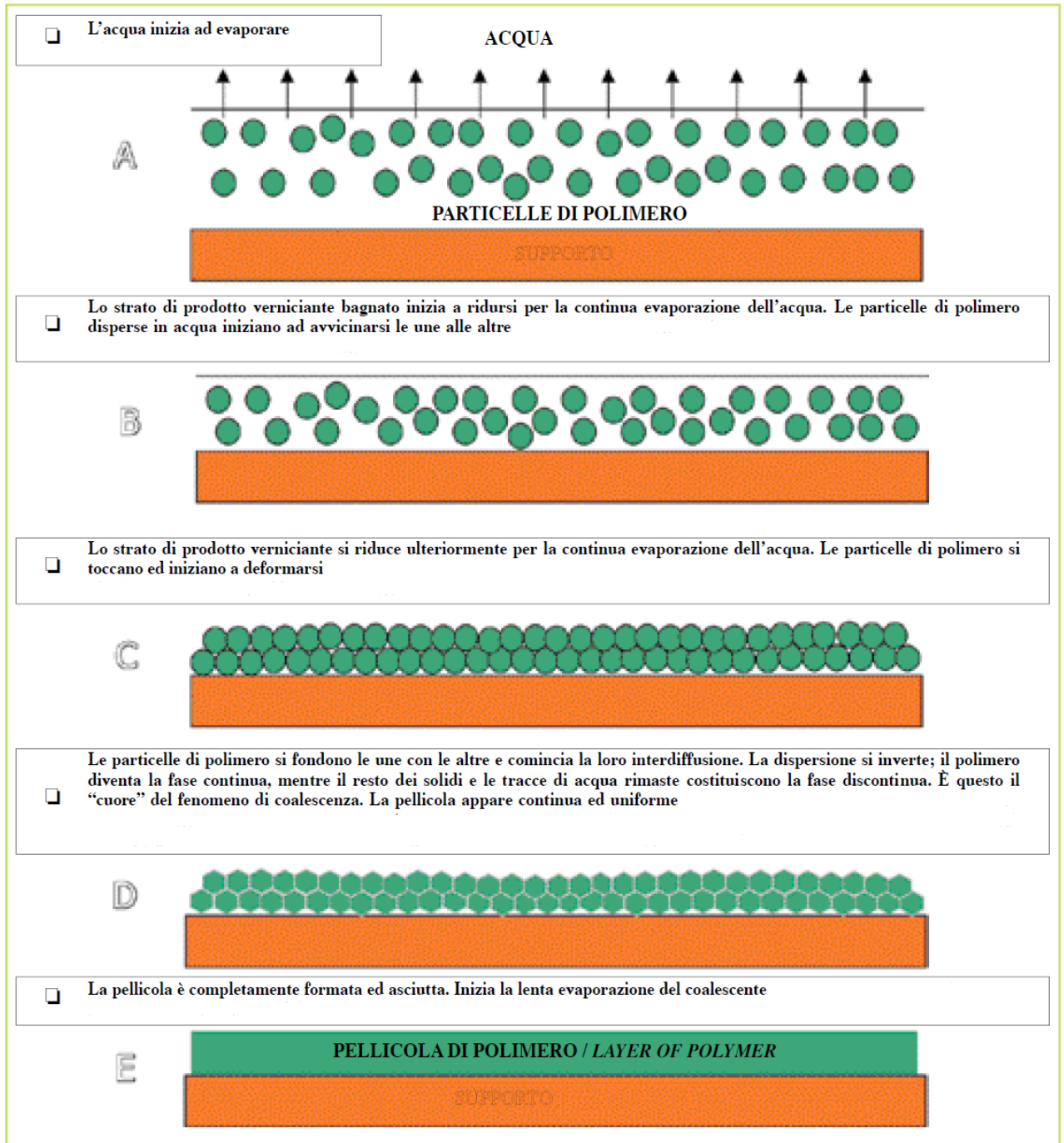


Fig.19: Fenomeno della coalescenza

I coalescenti si possono classificare secondo il sistema trifasico basato sulla ripartizione del coalescente nelle tre fasi che formano una dispersione (fig. 20): parte interna del polimero (A), sua superficie (B) e acqua (C).

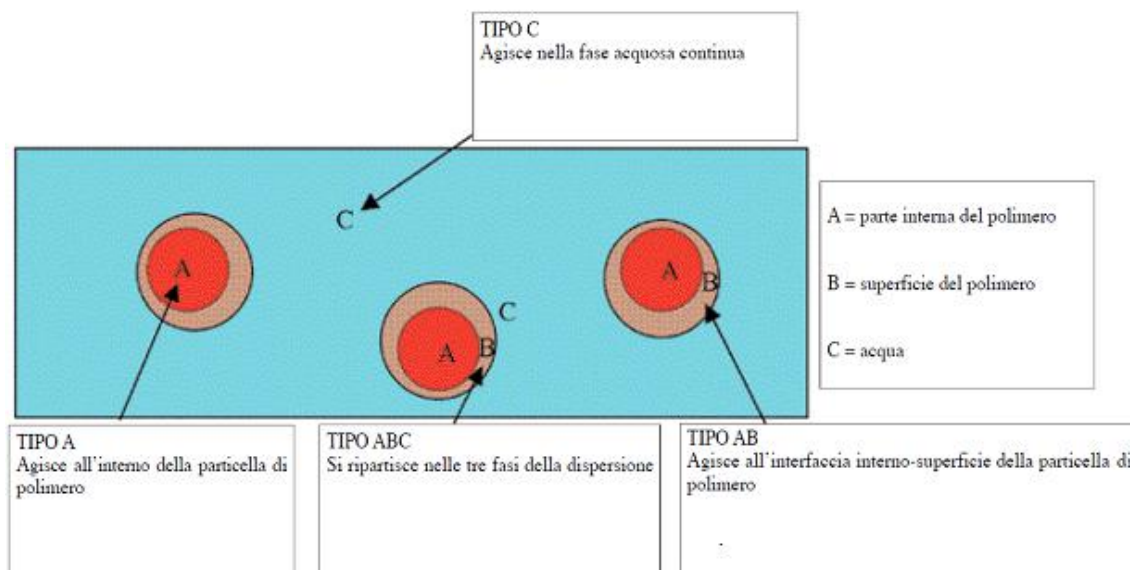


Fig.20: tipologie di coalescenti

Si possono distinguere quattro tipologie diverse di coalescenti:

*Tipo A* - Coalescenti idrofobi (es. rafia minerale, isoparaffine e idrocarburi in genere) che agiscono all'interno della particella del polimero (A). Solitamente sono poco efficaci in quanto interagiscono con difficoltà sia con il polimero che con la fase acquosa. Per questo motivo sono anche difficili da incorporare e possono dare origine a schivature, riduzioni di gloss e a pellicole fragili. Trovano impiego per lo più come diluenti e co-solventi.

*Tipo AB* - Coalescenti meno idrofobi rispetto a quelli descritti al punto precedente. Si ripartiscono all'interfaccia tra la superficie e l'interno della particella di polimero (AB) e per questo hanno un'efficacia di azione molto elevata.

*Tipo ABC* - Coalescenti che si ripartiscono in ciascuna delle tre fasi della dispersione ovvero si adsorbono sia all'interno della particella, sia sulla superficie, sia nella fase acquosa (ABC). Generalmente aumentano il tempo aperto della pittura favorendone la lavorabilità. Tra i più diffusi sono il butil glicole ed il butil diglicole.

*Tipo C* - Coalescenti che hanno la migliore affinità con la fase acquosa (C), ovvero idrofili e, di conseguenza, la minore efficacia di azione e minore resistenza all'acqua. Appartengono a questa tipologia il monopropilenglicole e l'etilenglicole.

### 3.3.2 Antischiuma

Nel caso di PV all'acqua, sono utilizzati emulsionanti per incorporare resine insolubili nel solvente. La caratteristica più importante di queste sostanze tensioattive è la tendenza a concentrarsi all'interfaccia aria/acqua dove si orientano grazie alla loro struttura chimica: esse hanno una struttura molecolare anfifilica, la parte idrofila della struttura della molecola penetra nel liquido polare e la parte idrofobica nella fase apolare o gas. Di conseguenza, il tensioattivo abbassa la tensione superficiale e stabilizza il sistema. Comunque si verificano alcuni effetti indesiderati: il tensioattivo stabilizza l'aria incorporata durante la produzione o l'applicazione del rivestimento sotto forma di schiuma: ciò è rilevante soprattutto nei formulati all'acqua.

La schiuma può essere definita come una dispersione di gas stabilizzata in un liquido ed è quindi un sistema disperso in forma colloidale. In una formulazione per PV, il legante è la fase continua, mentre la fase dispersa consiste in bolle contenenti aria o gas. Se un getto d'aria viene introdotto in un liquido, le bolle prodotte assumeranno una forma sferica e migreranno sulla superficie poiché la loro densità sarà inferiore a quella del liquido. Se il liquido non contiene tensioattivi allora le bolle migreranno in superficie esplodendo. Liquidi senza tensioattivi non fanno schiuma.

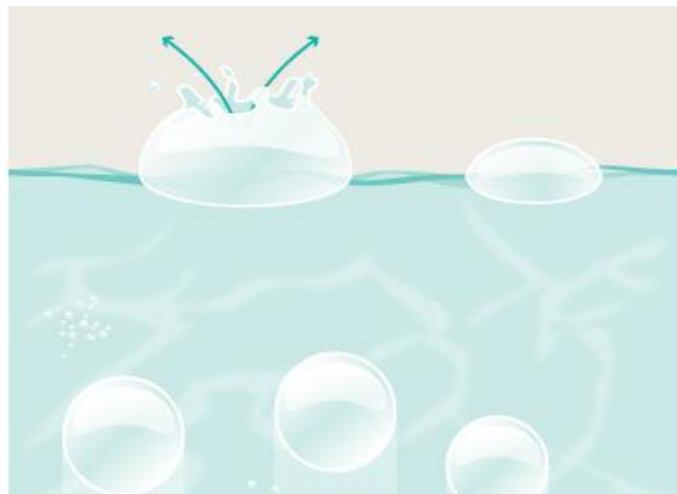


Fig.21: Classica schiuma in una soluzione

Nei liquidi contenente tensioattivi le bolle vengono stabilizzate e formano una schiuma composta da bolle sferiche. Lo strato di tensioattivo ricopre le bolle di gas. Se queste bolle raggiungono la superficie, anch'essa coperta da un film di tensioattivo, si forma una

lamella a doppio strato stabilizzata, che può raggiungere spessore anche di vari microns, rendendo questa schiuma fine molto stabile e difficile da distruggere.

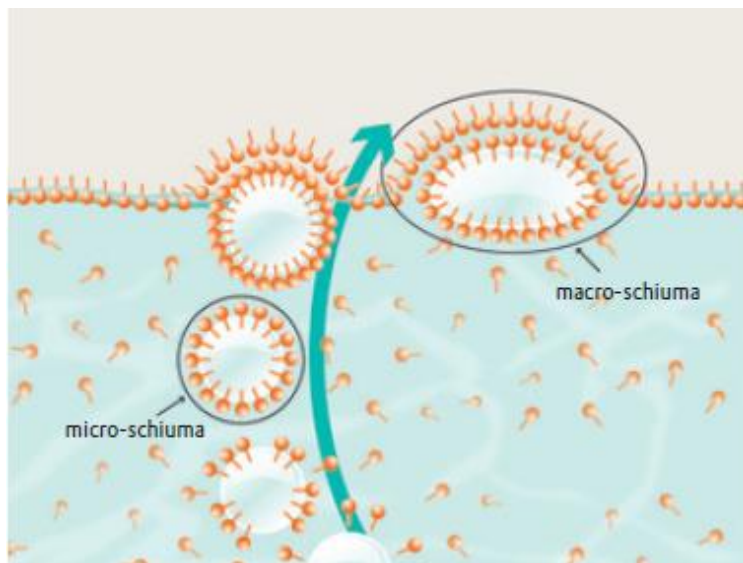


Fig.22: Tipologie di schiuma

La schiuma si forma durante la produzione e l'applicazione di vernici all'acqua, causando l'allungamento dei tempi di produzione e riduzione dei volumi effettivi degli impianti produttivi. Inoltre la schiuma interferisce con il processo applicativo in quanto lascia vari difetti superficiali dopo l'essiccazione. È quindi indispensabile l'inserimento nella formulazione a base acquosa di antischiuma e disaeranti: i primi distruggono la macro-schiuma in superficie e prevengono ampi inglobamenti d'aria mentre i disaeranti agiscono durante l'applicazione del film, favorendo il rilascio dell'aria inglobata e finemente distribuita il più rapidamente possibile. In pratica, questa netta differenziazione non è sempre possibile. Infatti alcuni antischiuma sono attivi anche nei confronti della microschiuma. Entrambi gli additivi sono attivi all'interfaccia aria/liquido stabilizzata dal tensioattivo.

Un antischiuma deve avere insolubilità nelle formulazioni da deschiomare e bassa tensione superficiale. Da una parte, l'ingrediente attivo nell'antischiuma deve essere alquanto insolubile nella vernice. Dall'altra, non dovrebbero verificarsi altri difetti, come per esempio i crateri; l'antischiuma deve essere quindi abbastanza compatibile con il legante. Ogni antischiuma quindi è sempre in bilico tra compatibilità e incompatibilità mirata.

Tra le molte formulazioni di antischiuma per vernici all'acqua, quelle a base di oli minerali e siliconici sono le più importanti. Tradizionalmente oli minerali aromatici o alifatici sono stati impiegati come sostanze attive di diffusione. In passato gli oli aromatici sono stati usati anche se comportavano rischi per la salute ed ecologici. Gli oli alifatici sono meno tossici ma la loro mancanza di compatibilità nei sistemi acquosi spesso causa una seria riduzione della brillantezza nelle vernici in emulsione. Una classe di antischiuma molto efficiente si ottiene combinando dimetilpolisilossani con polieteri idrofobici e parzialmente idrofilici. Ne risultano antischiuma con caratteristiche di diffusione molto efficaci, estremamente adatti per vernici all'acqua di moderna concezione. Essi non compromettono la lucentezza e sono altamente compatibili. Polieteri silossani sintetizzati possono contenere sia il gruppo Si-O-C sia quello Si-C concatenati fra i gruppi polietero e silossanici, ciò consente una notevole varietà di strutture molecolari. L'attività all'interfaccia è regolata dal blocco siliconico, mentre il grado di compatibilità è controllato in prevalenza dal blocco polietero. La scelta degli ingredienti attivi dipende prevalentemente dalla composizione del mezzo in cui l'antischiuma deve lavorare. Tuttavia, la complessità delle formulazioni di vernici rende difficile spiegare in modo chiaro la relazione tra struttura dell'antischiuma ed il profilo delle sue caratteristiche.

### ***3.3.3 Bagnanti e disperdenti***

Soltanto i pigmenti con dispersioni delle particelle molto piccole tra 0,05 a 0,5  $\mu\text{m}$  possono conferire un colore ed una protezione ottimali: è quindi necessario ridurre la dimensione dei pigmenti commerciali. Nel processo di dispersione il pigmento insolubile viene frantumato, finemente disperso e stabilizzato nella formulazione liquida della vernice, con l'aiuto dei bagnanti e dei disperdenti, additivi estremamente importanti nell'industria delle vernici per il loro vasto spettro d'azione. Essi, oltre ad abbassare la viscosità, agiscono su una vasta gamma di caratteristiche essenziali della formulazione:

***Forza colore*** – È la capacità di un pigmento di assorbire la luce incidente e di colorare un mezzo. Ha un'importanza pratica per le colorazioni di basi bianche di vernici: più l'agente colorante è forte più conveniente sarà il suo impiego. Essa dipende dalla dimensione media delle particelle del pigmento: più sono piccole, più grande è la loro superficie effettiva e quindi più elevata la loro capacità d'assorbimento. A una capacità di



assorbimento elevata corrisponde una forza colore elevata. Particelle di pigmento piccole devono essere stabilizzate con l'impiego di disperdenti, affinché rimangano finemente disperse e non si riaggreghino.

**Forza coprente** - Per forza coprente di una vernice s'intende la capacità di coprire un substrato colorato o meno. L'ottimale copertura del substrato dipende dallo spessore della vernice, dal colore del substrato, dalla diffrazione del pigmento e dall'indice di rifrazione del pigmento e del legante. In una vernice con elevata forza coprente, le particelle di pigmento diffondono la luce incidente: affinché una vernice possa diffondere la luce in modo ottimale, è essenziale che i disperdenti assicurino una stabile, regolare e fine distribuzione del pigmento.

**Flocculazione** - La flocculazione è la riagglomerazione delle particelle precedentemente disperse. Può verificarsi in ogni momento durante la produzione, lo stoccaggio o l'applicazione. I pigmenti tendono a flocculare anche dopo che la vernice è stata applicata su una superficie. I carbon black con alte aree superficiali presentano questa tendenza per cui il substrato non può essere coperto di nero in modo uniforme. I disperdenti inibiscono la flocculazione delle particelle del pigmento.

**Brillantezza** - La brillantezza si presenta quando la superficie è molto liscia e la componente diffusa della riflessione è limitata. Le particelle di pigmento o flocculanti che sporgono dalla superficie disturbano la riflessione speculare. I pigmenti flocculanti possono anche compromettere una perfetta distensione. Una scarsa distensione riduce ulteriormente la brillantezza. Impedendo la flocculazione, i bagnanti e disperdenti migliorano la brillantezza della vernice.

Nel processo di dispersione si individuano tre stadi separati, sequenziali e consecutivi: bagnatura, dispersione, stabilizzazione.

**Bagnatura** - Per poter disperdere finemente le particelle di pigmento in un liquido, esse devono essere bagnate dal liquido. L'aria incorporata nella polvere di pigmento deve essere totalmente espulsa e le particelle di pigmento devono essere circondate completamente dal liquido. Affinché il liquido bagni il solido, la tensione superficiale del primo deve essere inferiore a quella del secondo. Un liquido con una bassa tensione

superficiale bagna i pigmenti meglio di un liquido a più alta tensione superficiale. Un additivo che migliora la bagnatura deve quindi in primo luogo ridurre la tensione superficiale tra fase liquida e fase solida. L'additivo viene adsorbito durante la bagnatura sulla superficie del pigmento e le particelle di pigmento vengono incapsulate. In pratica, l'aria o l'umidità che rivestono la superficie dei pigmenti in un sistema a base acqua, sono sostituite dalle molecole dei leganti o degli additivi disperdenti e bagnanti.

**Dispersione** - Le particelle di pigmento sono ora bagnate e circondate da una soluzione di legante e la loro superficie è coperta da un additivo. Questo riduce le interazioni tra le particelle di pigmento e diminuisce così la viscosità della pasta. Ciò permette un carico di pigmento più elevato, particolarmente importante per i processi in dispersione meccanici. Formulazioni di paste ottimizzate in questo modo sono adatte per tutte le moderne apparecchiature di macinazione, come i dissolver, i mulini a microsferi e le raffinatrici a tre cilindri. Nel processo di dispersione gli agglomerati di pigmento vengono distrutti in aggregati di pigmento più piccoli. Gli aggregati di solito non possono essere scomposti poiché le particelle primarie sono strettamente unite tramite le loro superfici. Nella produzione del pigmento si tiene conto di questo aspetto e la quantità degli aggregati viene quindi controllata attentamente. La loro quantità può influire sul tono colore del pigmento.

**Stabilizzazione** - La formazione di piccoli aggregati e particelle primarie è accompagnata da un aumento di area all'interfaccia con un mezzo liquido. Più la tensione superficiale è elevata più grande è la forza che porta il solido a ridurre la propria area all'interfaccia. Ciò porta le particelle a ri-agglomerarsi ed a formare i cosiddetti flocculati, agglomerati in sospensione: i disperdenti eliminano la formazione dei flocculati. Per stabilizzare la fine dispersione del pigmento, le molecole degli additivi devono essere fermamente adsorbite sulla superficie del pigmento. Ciò richiede la presenza di gruppi o segmenti nella molecola dell'additivo che possano interagire fortemente con la superficie del pigmento mediante legami ionici, interazione dipolo dipolo o ponti ad idrogeno.

In generale, sono noti due meccanismi diversi attraverso i quali disperdenti e bagnanti sono in grado di stabilizzare la dispersione:

**Stabilizzazione elettrostatica** - La superficie dei pigmenti viene caricata elettrostaticamente, con cariche dello stesso segno, dal disperdente ionico. La repulsione

reciproca è superiore alle forze di attrazione delle particelle pigmentarie. Si evita in questo modo la flocculazione.

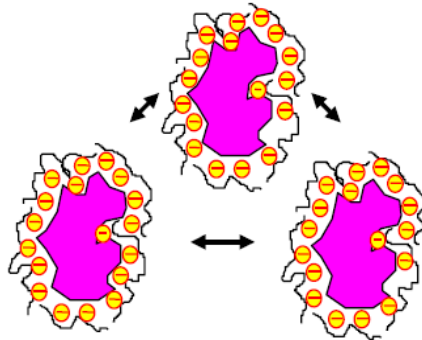


Fig.23: Stabilizzazione elettrostatica

I disperdenti elettrostatici sono composti con gruppi cationici o anionici, quali sali quaternari di ammonio ed alchil poliamine (cationici) o sali di acidi policarbossilici e composti organici solfonati.

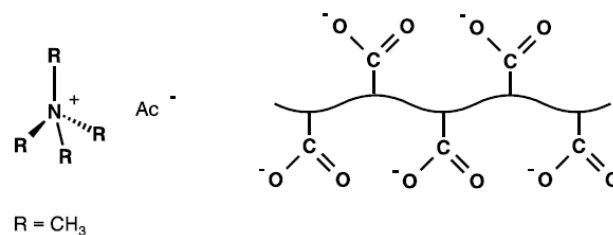


Fig.24: Disperdente elettrostatico

**Stabilizzazione sterica** - Le forze di attrazione fra le particelle pigmentarie sono efficaci solo sulle brevi distanze. La riagglomerazione può essere evitata con l'impiego di molecole che vengono adsorbite sulla superficie dei pigmenti, e che hanno ingombri sterici di dimensione utili allo scopo. La lunghezza delle catene e la solubilità sono importanti per l'efficienza della repulsione.

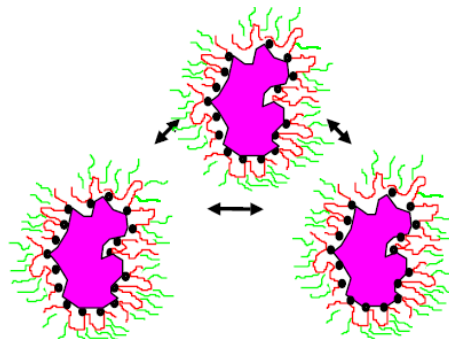


Fig.25: Stabilizzazione sterica

Le sostanze attive sono costituite da composti non ionici o prevalentemente non ionici. Sono oligomeri o polimeri a basso peso molecolare contenenti gruppi di molecole idrofile (es: polieteri) e gruppi di molecole affini ai pigmenti (es: gruppi amminici).

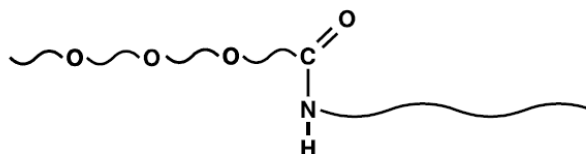


Fig.26: Disperdente sterico

I segmenti polimerici sono responsabile della compatibilità nel sistema organico ed inoltre stabilizzano la dispersione sporgendo nel solvente. Se si avvicinano troppo i segmenti polimerici si intersecano e la loro mobilità viene ridotta e quindi diminuisce l'entropia. Le particelle di pigmento circondate dal polimero si separano nuovamente per compensare questa perdita di entropia.

Per fare in modo che bagnanti e disperdenti assolvano i complessi compiti loro assegnati, avrebbe un senso combinare gli effetti elettrostatici e sterici. Questo principio, chiamato a volte stabilizzazione elettrosterica, è il modus operandi dei bagnanti e disperdenti moderni che agiscono con meccanismi elettrostatici e sterici unificati.

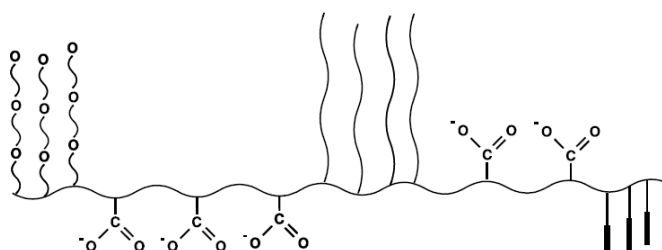


Fig.27: Disperdente elettrosterico

### 3.3.4 Additivi di reologia

La reologia è lo studio della deformazione e del flusso delle sostanze. Ciò che si misura nelle ricerche reologiche sono forze, deviazioni e velocità. Per caratterizzare le vernici possono essere usati vari metodi reologici. La viscosità, il parametro reologico più frequentemente utilizzato, viene calcolato dal gradiente di velocità e dalla forza di taglio. I parametri reologici di base possono essere spiegati con l'aiuto del modello a due piani (Fig. 28): il piano superiore A è mobile ed il piano inferiore B è stazionario. I piani sono separati da una distanza  $h$ , riempita da un liquido.

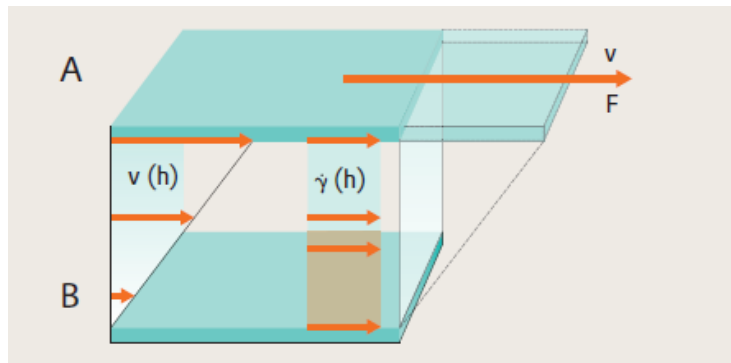


Fig.28: Modello a due piani

Quando si applica una certa forza, il piano superiore raggiunge una velocità  $v$  in funzione della forza di taglio. I due valori forza di taglio  $\tau$  e gradiente di velocità  $\dot{\gamma}$  possono essere derivati dal modello a due piani. La forza di taglio è definita come una forza  $F$ [N] per area di taglio  $A$ [m<sup>2</sup>].

$$\text{forza di taglio } (\tau) = \frac{F}{A} \left[ \frac{N}{m^2} = Pa \right]$$

Il gradiente di velocità è ottenuto dalla velocità  $v$  [m/s] e dalla distanza dei piani  $h$  [m].

$$\text{gradiente di velocità } (\dot{\gamma}) = \frac{v}{h} [s^{-1}]$$

Le proprietà applicative nelle pitture e vernici sono associate a diversi gradienti di velocità e le proprietà di distensione delle vernici, in condizioni differenti, dipendono quindi dalle forze di taglio.

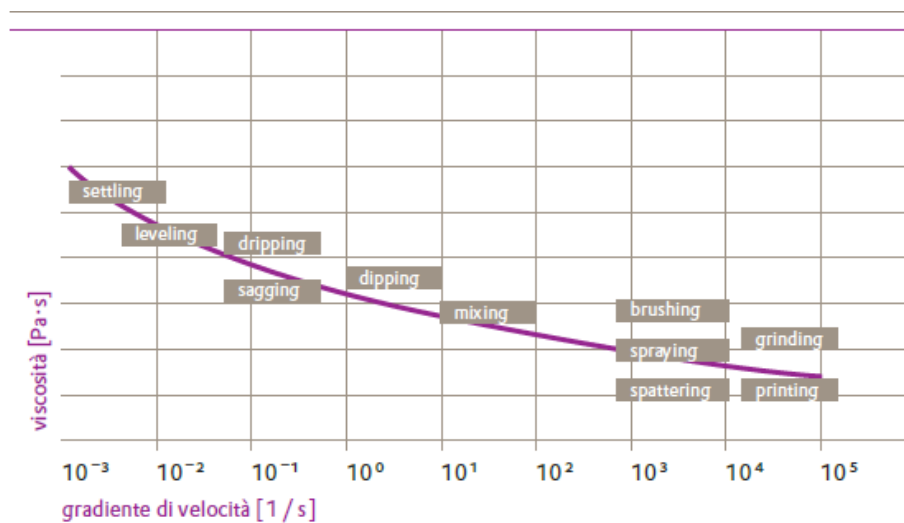


Fig.29: Proprietà applicative vs viscosità

La viscosità descrive le forze di attrito in un sistema e così la resistenza di un liquido allo scorrimento. La viscosità dinamica si ottiene come un rapporto tra la forza di taglio  $\tau$  e il gradiente di velocità  $\dot{\gamma}$ .

$$\text{viscosità } (\eta) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} [\text{Pa} \cdot \text{s}]$$

Se la viscosità di una sostanza è costante a differenti gradienti di velocità, è detta ideale o viscosità Newtoniana. Una distensione newtoniana di solito si trova soltanto in liquidi a basso peso molecolare come acqua, solventi e oli minerali. In pratica, sistemi a “taglio facile” hanno proprietà di distensione che dipendono dal gradiente di velocità.

Se la viscosità diminuisce con un carico di taglio crescente, la distensione è detta a “taglio sottile” o pseudoplastico. Molte vernici e soluzioni polimeriche presentano un comportamento pseudoplastico.

Materiali la cui viscosità aumenta con l'aumentare del gradiente di velocità sono dilatanti. Un esempio di dilatazione si ha per dispersioni con contenuto ad alto solido od elevate concentrazioni polimeriche.

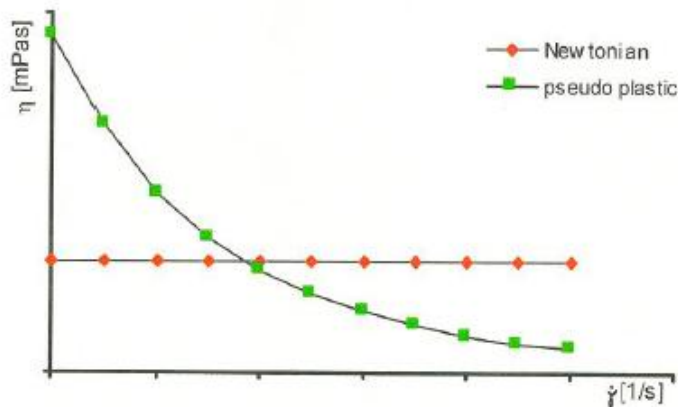


Fig.30: Differenze tra fluido newtoniano e fluido pseudoplastico

La dilatazione nella pratica industriale è di solito un comportamento indesiderato e può portare a problemi con processi che prevedono il pompaggio o l'agitazione.

Il grafico che definisce il comportamento reologico può essere presentato in due modi: con un tracciato di flusso o con un tracciato di viscosità (Fig.31). Il tracciato di flusso

presenta la dipendenza di una forza di taglio dal gradiente di velocità ed il tracciato di viscosità mostra come la viscosità dipenda dal gradiente di velocità.

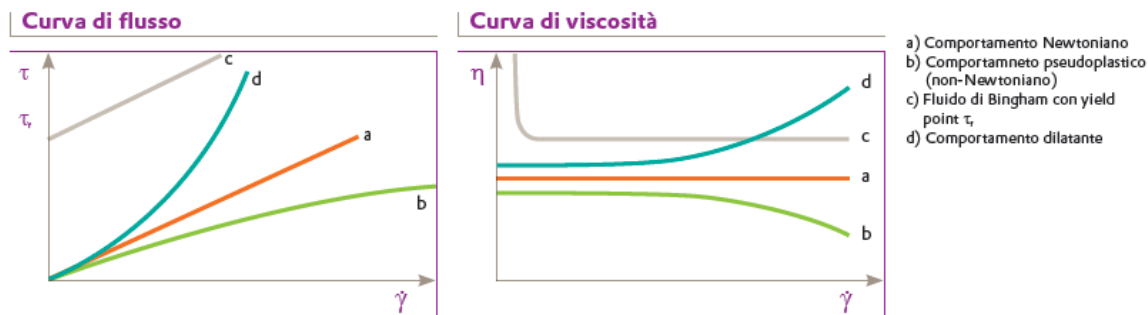


Fig.31: Dipendenza della forza di taglio con gradiente di velocità

Per addensare le vernici all'acqua, variandone la viscosità, sono stati descritti due metodi, uno associativo e uno non associativo

**Addensamento associativo** - L'addensante produce un reticolo reversibile e dinamico di molecole con altri componenti della vernice. L'effetto addensante è provocato da interazioni dei gruppi terminali idrofobici dell'additivo con se stesso e con altri componenti della formulazione.

**Addensamento non associativo** - Addensamento mediante reticolo di catene polimeriche ad alto peso molecolare idrosolubili. L'efficacia di un addensante è determinata prevalentemente dal peso molecolare del polimero. Formulazioni addensate non associative hanno una reologia pseudoplastica con elevate proprietà elastiche. Ciò produce una buona stabilizzazione contro la sedimentazione e la scarsa colatura con vernici ad alto spessore. Sistemi addensanti in modo non associativo spesso presentano una scarsa distensione. L'alto peso molecolare dei polimeri può talvolta portare a problemi di compatibilità come la flocculazione da espulsione.

Gli addensanti associativi, composti da parti idrofile e idrosolubili o polimeri emulsionabili, possono agire simultaneamente in modo non associativo. Quindi entrambi i metodi di addensamento utilizzano gli addensanti associativi, anche se in grado diverso.

Tab.3: Panoramica delle differenti classi di addensanti e delle loro modalità di azione

Addensante	Addensamento associativo	Addensamento non-associativo
Addensanti poliuretanici "HEUR"	si	irrilevante
Addensanti poliacrilici	no	si
Addensanti poliacrilici idrofobizzati "HASE"	si	si
Addensanti polietere idrofobizzati "HMPE"	si	
Eteri di Cellulosa	no	si
Eteri di cellulosa idrofobizzati "HMHEC"	si	si

### 3.3.5 Idrofobizzanti

A causa della loro struttura porosa e capillare, i materiali minerali per l'edilizia assorbono l'umidità a contatto con l'acqua. L'acqua assorbita spesso si trasforma in danni visibili ed è anche un vettore di sostanze dannose. Essa agisce inoltre come mezzo di reazione in processi distruttivi di natura fisica, chimica e biologica, deleteri per le strutture che non solo vengono colpite nel loro aspetto esteriore, ma anche seriamente compromesse nella loro funzionalità. Tuttavia, con misure appropriate, le superfici esposte agli agenti atmosferici possono diventare idrorepellenti. Le pitture sono sempre state considerate, anche nel lontano passato, un'effettiva protezione per gli edifici. Per essere durature, devono assorbire la minor quantità possibile d'acqua ma devono avere una buona permeabilità al vapore acqueo. Sistemi con elevato contenuto di legante ed un PVC (concentrazione di volume di pigmento) inferiore al 50% sono le pitture più frequentemente impiegate per l'esterno. A causa della loro scarsa permeabilità al vapore acqueo, si formano frequentemente delle bolle e la pittura si spacca.



Fig.32: Formazione di bolle nella superficie



Pitture ai silicati che “respirano” non offrono una protezione durevole poiché il loro assorbimento d'acqua può provocare rapidamente dei danni. Solo l'uso di sostanze idrofobizzanti, offre un'ottima protezione e permette la produzione di sistemi che respirano e sono idrorepellenti, come pitture per esterno a base di resina silossanica e silicati idrofobizzanti.

Nella tecnologia delle pitture, una superficie di substrato viene descritta come idrofobica o idrorepellente se le gocce d'acqua non la bagnano. Un importante parametro che caratterizza l'idrofobicità è l'angolo di contatto  $\vartheta$ . Può essere determinato impiegando goccioline di acqua con volume costante applicate sulla superficie.



Fig.33: Angolo di contatto  $\vartheta$

Superfici trattate con polifluorocarbonati e con silicone ad elevata idrorepellenza presentano angoli di contatto particolarmente elevati. Gli angoli di contatto tra l'acqua e tali superfici sono tra  $140^\circ$  e  $160^\circ$ . L'interpretazione relativa alla misurazione dell'angolo di contatto non permette, tuttavia, di trarre conclusioni sull'idrorepellenza interna, quindi sul successo o meno dell'idrofobizzante interno: solo la misurazione dell'acqua resta essenziale per la sua valutazione.

I siliconi e le paraffine sono entrambe sostanze che possono idrofobizzare una superficie. La differenza sta più nella loro adesione al substrato che negli angoli di contatto ottenibili. I siliconi sono fortemente ancorati ai substrati minerali con il loro legame Si-O-Si e restano efficaci per decenni. Essi possono essere distribuiti facilmente sulla superficie. I silani, in particolare, penetrano con facilità nel substrato. Le paraffine, per

contro, restano in superficie e l'effetto è spesso solo temporaneo. Le pitture silconiche sono permeabili all'aria ed al vapore acqueo, e la porosità del materiale edile non ne risente del tutto, o solo marginalmente. L'acqua non può penetrare nei pori poiché il silicone aumenta la tensione superficiale interfacciale. È così possibile produrre pitture a base silconica idrorepellenti in grado di respirare. Il grado di idrofobicità ottenibile dipende dall'orientamento delle molecole dell'idrofobizzante in relazione al substrato. Gli organopolisilossani si organizzano in modo tale che gli atomi di ossigeno dei gruppi silossanici si orientano verso la superficie del substrato. I gruppi alchilici attaccati agli atomi silconici dei gruppi silossanici si aggregano e formano uno strato esterno fortemente compatto. Incrementando la densità della compattezza, aumenta l'effetto idrofobico.

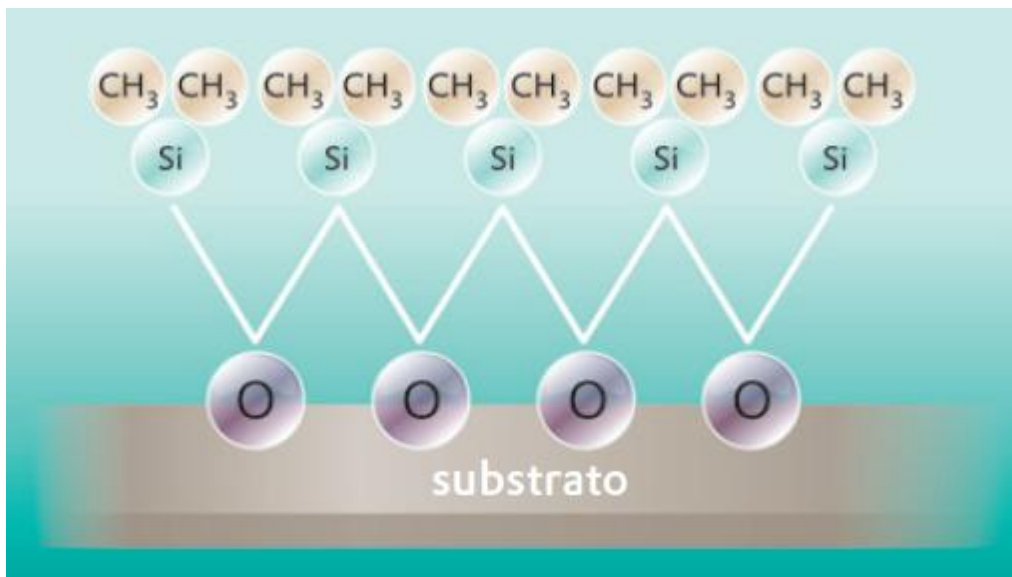


Fig.34: Effetto idrofobico dei gruppi alchilici attaccati agli atomi silconici

L'effetto idrofobico ottenuto con i siliconi è quindi influenzato dal tipo di sostituito legato all'atomo di silicio. Di conseguenza, le caratteristiche possono essere controllate, per esempio, tramite la scelta dei gruppi alchilici.

## **4 NANOTECNOLOGIE PER COATING E MATERIALI DA COSTRUZIONE**

Nell'ultimo decennio le nanotecnologie sono diventate una delle poche aree dell'R&D veramente multidisciplinare e sono state oggetto di finanziamenti pubblici come nessun'altra branca scientifica negli ultimi anni. La nanotecnologia si occupa della manipolazione degli attributi della materia nella scala nanometrica per ottenere materiali funzionalizzati, tanto da poter essere definita "l'ingegneria dell'estremamente piccolo". Le nanoparticelle sono generalmente di dimensioni tra 1 e 100 nm, e sono definibili come i mattoni con cui costruire i nanomateriali. Sia dal punto di vista della ricerca di base che di quella applicata, i materiali nanostrutturati e nanocompositi esibiscono straordinarie differenze comportamentali da quelli tradizionali, pur offrendo alte performances di riproducibilità e migliore funzionalità. Un grano nano dimensionato contiene all'incirca 900 atomi, diminuendo le dimensioni dei grani aumentano esponenzialmente le aree di superficie e di contatto. Questa caratteristica influenza straordinariamente le caratteristiche chimico fisiche del materiale. Utilizzando una grande varietà di metodi di sintesi diviene inoltre possibile preparare materiali nanostrutturati in molteplici forme: film sottili, stratificazioni, polveri, oppure materiali eterogenei. L'utilizzo di nanomateriali come riempimento per materiali compositi genera un forte interesse, specialmente nel campo dei polimeri e nel campo dell'industria delle pitture e del coating. In questi ambiti, nell'ottica dell'uso di nanoadditivi, ci si ritrova in due categorie: particelle comprese tra 1 e 100 nm oppure nanostrutture fino ad arrivare a porzioni di superficie nanostrutturate. Un nanomateriale possiede un'ampia area superficiale spesso accompagnata ad un'alta attività superficiale, offrendo un'enorme flessibilità per ottenere reazioni in situ.

Alcuni tipi di nanoparticelle sono già presenti sul mercato sotto forma di dispersione acquosa o a solvente, oppure in polvere. Per la preparazione di dispersioni nanoparticellari stabili ed uniformi spesso è necessario l'utilizzo di additivi chimici che tengano conto delle enorme area superficiale del nuovo prodotto (bagnanti e disperdente). Attraverso passaggi industriali successivi queste nanoparticelle possono essere usate per preparare rivestimenti, componenti o materiali con proprietà chimico

fisiche simili a quelle della materia prima stessa. Molte aziende hanno prodotti nanotecnologici ormai pronti per la commercializzazione.

#### **4.1 Nanoparticelle di silice**

Le prime pitture nanotecnologiche hanno avuto come target la resistenza al graffio; nanoparticelle possono essere usate anche per aumentare la durezza del coating stesso. La silice colloidale, di dimensione minore a 100 nm, aumenta il fenomeno di crosslinking della resina e la resistenza all'abrasione (taber test) di un fattore due. Nei prodotti futuri l'uso di diverse nanoparticelle potrà bilanciare il bisogno di incrementare la durezza del coating con la presenza di altre interessanti qualità: ad esempio trasparenza ottica e basso modulo plastico, che evita l'inarcamento di un rivestimento plastico. La presenza di nanoparticelle per aumentare la durezza durante l'indurimento del coating per irraggiamento UV è stata già esplorata.

#### **4.2 Carbonato di calcio nanostrutturato**

Agli inizi del 2000 è iniziato lo studio e la caratterizzazione di nanoaggregati di carbonato di calcio precipitato, ottenendo risultati interessanti. Si è trovato che questi nuovi nanoaggregati e nanoparticelle possono essere usati nella preparazione di intonaci, coating e materiali innovativi per l'edilizia. Essi differiscono dal comune carbonato di calcio non solo nelle dimensioni e nella struttura ma anche per l'elevata area superficiale e la moltitudine di diversi ricoprimenti superficiali che permettono una migliore omogeneizzazione nella matrice. Per meglio capire come i nanoaggregati varino dal tradizionale carbonato di calcio utilizzato nel campo delle pitture e dei materiali da costruzione, è importante sottolineare come quest'ultimo sia ottenuto in forma micronizzata attraverso macinazione di minerali calcarei. La dimensione e l'area superficiale dei grani dipenderà dal tipo di macinazione, tuttavia i grani sono difficilmente più piccoli di alcuni micrometri. I nuovi nanoaggregati sono ottenuti invece per sintesi chimica attraverso reazione dell'ossido di calcio, ottenuto per calcinazione, ed acqua. L'idrossido di calcio viene successivamente trasformato in carbonato di calcio per reazione con anidride carbonica. Il controllo delle condizioni di reazione (temperatura, pressione, concentrazione, presenza di additivi) può aiutare ad ottenere particelle e materiali con le dimensioni, forma, area superficiale e struttura volute. Gli aggregati possono essere preparati sia allo stato amorfo sia a quello cristallino (calcite e aragonite)

con diverse forme, che spaziano dalle semplici sfere, alle fibre, ai fasci alle micelle. Ogni tipo di particella o aggregato possiede una propria dimensione, area superficiale e resistenza, caratteristiche che influenzano le proprietà chimico - fisiche, la reattività e il comportamento dei materiali in cui vengono inseriti. Negli studi svolti per la preparazione di questa tesi di laurea è stato provato che la presenza di una determinata percentuale di aggregati in intonaci e malte ne migliora le proprietà meccaniche e fisiche come, ad esempio, la durezza superficiale, la resistenza all'abrasione, all'impatto e l'assorbimento d'acqua senza però modificare la permeabilità al vapore.

### **4.3 Nanoparticelle di biossido di titanio**

Nel 1998 è iniziato il primo progetto europeo per lo studio del biossido di titanio utilizzato come fotocatalizzatore per una nuova classe di materiali edili. Questo progetto può essere considerato la risposta europea alle tecnologie già conosciute ed affermate in Giappone e USA. Il biossido di titanio nella forma nanoparticellare è un catalizzatore ben conosciuto: esso è in grado di degradare molti composti organici per ossidazione. Studi recenti hanno suggerito lo studio di tali proprietà per preparare additivi per materiali da costruzione. Particolare interesse è stato suscitato dalla possibilità di ottenere materiali da rivestimento che, attivati dalla luce solare, sono in grado di distruggere composti organici che si sono depositati sul rivestimento. Questa proprietà ha permesso lo sviluppo delle due nuove classi di materiali autopulenti ed antismog. Nel primo caso la proprietà deriva dalla possibilità di distruggere, per foto-ossidazione catalitica, le sostanze organiche (sporco) che normalmente si depositano sulla superficie esterna dei palazzi; le proprietà antismog invece derivano dalla degradazione ossidativa dei gas inquinanti adsorbiti sulle superfici. Quest'ultima classe include sia inquinanti organici (benzene ed altri composti aromatici), sia inquinanti inorganici (es. ossidi di azoto). Calcestruzzi, intonaci e pitture con effetto fotocatalitico sono già stati preparati e commercializzati, anche se il lavoro di perfezionamento, soprattutto per quanto riguarda la loro stabilità e le proprietà del materiale, è ancora importante. La presenza di difetti (come lo sfarinamento) dovuti all'attacco fotocatalitico del biossido di titanio ai leganti organici è tuttora abbastanza evidente anche nelle pitture già presenti in commercio, quindi la comprensione di come diversi tipi di biossido di titanio nanoparticellare possano lavorare in maniera efficace nella fotocatalisi è molto importante ed è tuttora in via di sviluppo.

#### 4.4 Applicazioni speciali e sviluppi futuri

In un prossimo futuro, le nanoparticelle e le nanostrutture verranno utilizzate per sfruttare una miriade di altre proprietà della materia. Per esempio, sono già pensabili rivestimenti superficiali che attuino un controllo della luce solare, come un rivestimento per il vetro in cui venga trasmessa la luce visibile, mentre la luce infrarossa (responsabile del calore propagato dalla luce) venga bloccata. Tale rivestimento avvantaggerebbe paesi con clima caldo che desiderano mantenere l'interno delle costruzioni a temperature inferiori pur non togliendo luminosità all'ambiente. Un metodo utilizzabile per ottenere questo controllo della luce solare è disporre delle sottili pellicole nanostrutturate d'argento fra strati di materiale isolante. Come alternativa alle pellicole d'argento, è possibile drogare un polimero con nanoparticelle di terre rare come ad esempio Lantanio esa-borato ( $\text{LaB}_6$ ). Secondo i ricercatori australiani che hanno sintetizzato queste nanoparticelle, il  $\text{LaB}_6$  è un buon materiale da usare poiché ha un picco di risonanza vicino a 1000 nm ed assorbe le lunghezze d'onda cruciali del riscaldamento fra 750 e 1300 nm, senza assorbire troppa luce visibile. Alcune multinazionali stanno lavorando su biossido di titanio e ossido di zinco di dimensioni nanometriche per migliorare contemporaneamente sia la resistenza ai graffi sia le proprietà legate all'assorbimento dei raggi ultravioletti da parte di rivestimenti, rimanendo però otticamente trasparenti: punto cruciale di questa ricerca sono le dimensioni delle nanoparticelle utilizzate. Composti di carbonio con struttura complessa (nanotubi) permettono di ipotizzare rivestimenti con proprietà elettriche ed ottiche. Diversamente dagli additivi sferici tradizionali, i nanotubi si posizionano linearmente come i bastoncini dello "shangai" formando delle vie preferenziali di conduzione nel materiale.

Molti ricercatori vedono le nanotecnologie come via per creare una generazione di superfici autopulenti, con proprietà idrofobe o persino superidrofobe. Molte aziende hanno programmi di sviluppo per nanoadditivi utilizzabili per superfici a basso contenuto energetico. In un futuro ormai prossimo sarà possibile disporre di nanotecnologie che porteranno innovativi cambiamenti anche nell'industria delle vernici e del coating.

## 5 SCOPO DELLA TESI

Lo scopo del lavoro di tesi, svolto presso gli stabilimenti della Ditan Color Srl di Palazzolo Acreide (SR), è stato quello di realizzare un rivestimento colorato a base acquosa per il settore edile avente uno spessore medio del film essiccato di circa 150 micron (rivestimenti definiti a basso spessore), da applicare con sistemi tradizionali – rullo, spray, pennello – su intonaci “civili”, a base di calce e/o cemento, rasature cementizie e su pitture minerali esistenti.

*La caratteristica peculiare di questa pittura è la presenza di un sistema sinergico di “leganti” costituito da resine acriliche, silossaniche e da silice colloidale a dimensioni nanometriche.*

La presenza di PV con leganti acrilici, acril/silossanici, minerali a base di calce aerea o silicato di potassio è una realtà da tempo consolidata. Il mercato offre moltissime soluzioni legate alle caratteristiche delle superfici da trattare, alle esigenze dei clienti o semplicemente alle aree geografiche.

Con questo progetto si è valutata la possibilità di includere tra i leganti un nuovo componente, il gel di silice a dimensioni nanometriche (diametro delle particelle < 100 nm), e di monitorare le proprietà del prodotto finito.

Le caratteristiche fondamentali per classificare il PV sono:

- l’adesione della pittura ai supporti, intesa come misurazione dell’aderenza per trazione diretta;
- la traspirabilità del film essiccato – con conseguente ruolo attivo del PV nello scambio tra ambiente interno ed esterno - intesa come determinazione del grado di trasmissione del vapore acqueo secondo la UNI EN ISO 7783;
- la resistenza all’acqua meteorica - con conseguente protezione dello stato e della salubrità delle murature - intesa come determinazione del grado di trasmissione dell’acqua liquida secondo la UNI EN ISO 1062-3.

La prima fase del progetto è consistita nell'acquisire nozioni tecniche sui componenti della pittura e sulle metodiche usate per processarli. E' seguito uno studio sui dati raccolti, al fine di elaborare una formula ideale che tenesse conto di vari fattori:

- produzione (facilità di incorporare nel mezzo acquoso gli elementi costitutivi);
- uniforme distribuzione delle cariche e dei pigmenti;
- formazione di un film continuo, successiva all'evaporazione del solvente;
- resa colorimetrica (opacità dei supporti trattati e sviluppo di una tinta omogenea e riproducibile);
- stabilità allo stoccaggio.

Lo studio è iniziato con la messa a punto del tipo di sistema disperdente/bagnante e del suo dosaggio, e del dosaggio di pigmento  $\text{TiO}_2$ . Successivamente è stato valutato il comportamento di una serie di sistemi leganti contenenti vari tipi di polimeri e l'effetto della presenza di silice colloidale. Infine, sulle formulazioni ottimizzate, sono state condotte prove di adesione al supporto, traspirabilità e resistenza all'acqua meteorica.



## 6 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

### 6.1 Scelta dei componenti del PV

La prima fase del lavoro sperimentale è stata quella di selezionare le materie prime disponibili, con particolare attenzione ai leganti polimerici ed al sistema disperdente/bagnante.

Sono state studiate diverse formulazioni contenenti i componenti descritti successivamente.

#### *Leganti*

Sono stati testati i seguenti di leganti:

- resina acrilica al 46 % di secco con Tmf 18°C, produzione italiana;
- resina acrilica al 46 % di secco con Tmf 8°C, produzione europea;
- resina acrilica al 45 % di secco con Tmf 5°C, produzione europea;
- resina acrilica al 50 % di secco con Tmf 5°C, produzione americana;
- resina stirolo/acrilica al 50 % di secco con Tmf 0°C, produzione italiana;
- resina stirolo/acrilica al 50 % di secco con Tmf 18°C, produzione europea;
- resina stirolo/acrilica al 50 % di secco con Tmf 5°C, produzione americana;
- emulsione acquosa di polimetilsilossano al 60% di secco, produzione francese;
- emulsione polisilossanica modificata al 50% di secco, produzione tedesca;
- silice colloidale con dimensione delle particelle < 100 nm.

#### *Solvente*

Tutti i campioni sono stati formulati in mezzo acquoso: la Ditan Color, fin dalle sue origini, non ha mai usato solventi organici come base per la sua produzione.

#### *Pigmenti*

In fase di progettazione è stato utilizzato il biossido di titanio nella forma rutilo, ottenuto con un processo al cloruro, avente le seguenti caratteristiche:

- contenuto di Titanio (%): 86
- peso specifico (g/ml): 3,70
- assorbimento d'olio (g/100g): 37
- pH: 7,5
- dimensione media delle particelle ( $\mu\text{m}$ ): 0,21

### *Cariche*

Carbonato di calcio cristallino granulare con granulometria massima di 50 micron:

- peso specifico ( $\text{Kg}/\text{dm}^3$ ): 2,71
- assorbimento di olio (g/100g): 20
- assorbimento di acqua (g/100g): 26
- durezza (Mohs): 4,0

Mica con granulometria massima di 100 micron:

- peso specifico ( $\text{Kg}/\text{dm}^3$ ): 3,0
- durezza (Mohs): 4,0
- assorbimento di olio (g/100g): 28

### *Additivi*

#### *Modificatori reologici*

Addensante naturale etil idrossietil cellulosa a medio grado di viscosità:

- dimensione delle particelle:  $< 500 \mu\text{m}$
- viscosità Brookfield a  $20^\circ\text{C}$  soluzione al 2%: 5000 – 6000 cps

#### *Disperdenti/Bagnanti*

## 6 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

- Copolimeri di acido acrilico ad alto peso molecolare, in soluzione acquosa ammino neutralizzata
- Sale sodico di acido policarbossilico

### *Coalescenti*

- Coalescenti tipo Dowanol, Texanol

### *Agente antischiuma*

- Comune antischiuma per PV per edilizia

### *Conservanti da barattolo*

Il prodotto finito, nonostante gli accorgimenti presi in produzione, può comunque presentare contaminazioni, conseguenza di residui microbiologici dei componenti del PV, della lavorazione o dei contenitori. Il risultato è lo sviluppo di cattivi odori, alterazione delle caratteristiche qualitative del prodotto finale. E' necessario ricorrere alla protezione del prodotto confezionato mediante quella che è chiamata "conservazione *in-can*". I principali contaminanti del prodotto liquido sono i batteri (e molto più raramente funghi), che utilizzano la matrice organica della pittura come substrato per nutrirsi e riprodursi. Temperature estive e cicli di riscaldamento-raffreddamento in assenza di un agente che ne contrasti efficacemente l'azione, favoriscono notevolmente la crescita di questi microorganismi e la conseguente degradazione del prodotto. Per essere efficace, un buon conservante deve innanzitutto essere attivo contro uno spettro di contaminanti quanto più ampio possibile. In secondo luogo deve essere efficiente, svolgendo la sua attività a basse concentrazioni, onde evitare problemi di stabilità o etichettatura.

Una formulazione classica, in passato, prevedeva l'uso di un battericida ad ampio spettro (CIT/MIT, clorometilisotiazolinone/metilisotiazolinone ) assieme a formaldeide: il primo proteggeva la fase liquida del prodotto, mentre la seconda svolgeva quella che è chiamata protezione della camera. Quando sottoposto a variazioni di temperatura, il prodotto in barattolo è soggetto a cicli di evaporazione, condensazione sul coperchio dei contenitori e gocciolamento nella fase liquida. I composti biocidi, per la maggior parte non volatili, rimangono disciolti nel prodotto liquido, facendo sì che la porzione evaporata possa essere soggetta a contaminazione per contatto con l'aria sovrastante. Durante la giacenza sul coperchio i microorganismi hanno modo di moltiplicarsi, per poi

attaccare il prodotto col gocciolamento. La formaldeide, molto volatile, tende a saturare la camera d'aria nel barattolo, inibendo questo fenomeno. La tossicità della formaldeide, però, ha portato ormai da anni al divieto di utilizzarla come conservante. Al suo posto possono essere usati i cosiddetti liberatori N-formali od O-formali. Questi, una volta disciolti, liberano formaldeide, svolgendo sostanzialmente la medesima funzione.

## 6.2 Ottimizzazione sistema disperdente/bagnante

La prima selezione del tensioattivo è legata alla natura inorganica dei filler e del pigmento impiegati, il che permette di focalizzare lo studio su tipologie precise di materie prime escludendone altre. È stata valutata l'azione di copolimeri di acido acrilico ad alto peso molecolare e sale sodico di acido policarbossilico. Allo scopo di determinare la quantità ottimale degli additivi si effettua una procedura di aggiunte progressive di bagnante/disperdente ad un preparato iniziale (formula Test 1) costituito da acqua, additivi, pigmenti, cariche e legante polimerico, una idropittura al quarzo per esterni formulata con concentrazione di  $TiO_2$  tale da assicurare una buona/media copertura del substrato.

Tab.4: Formula Test 1

<b>Componente</b>	<b>% in peso</b>
Acqua	40,50
Biossido di titanio rutilo	10,00
Carbonato di calcio	34,00
Conservante da barattolo	0,30
Agente antischiuma	0,20
Resina polimerica	15,00
Totale	100,00

Sono stati esaminati due agenti disperdenti/bagnanti, denominati DISP1 e DISP2: il primo è un copolimero acrilico ad alto peso molecolare con azione sterica, mentre il secondo è un disperdente ad azione elettrostatica.

La prova consiste nell'aggiungere progressivamente 0,3 grammi di agente tensioattivo a 100 g di preparato iniziale (acqua+additivo+pigmento+filler+polimero), disperdere con un dispersore/macinaio per 10 minuti, lasciare a riposo per 5 minuti e misurare quindi la viscosità tramite viscosimetro Brookfield.

## 6 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

I risultati ottenuti sono riportati nelle tabelle 5 e 6.

Tab.5: Risultati ottenuti inserendo DISP1 nella formulazione Test 1

Dosaggio disperdente/bagnante DISP1 (grammi)	Viscosità (cps)
0	Dato non disponibile a causa dello stato fisico del preparato. (Poltiglia densa)
0,3	150614
0,6	142272
0,9	130142
1,2	112910
1,5	99941
1,8	79124
2,1	67014
2,4	45791
2,7	31245
3	19314
3,3	10141
3,6	8141
3,9	6001
4,2	7287
4,5	11314
4,8	20124
5,1	32147
5,4	45676
5,7	55273
6	64871
8	137142

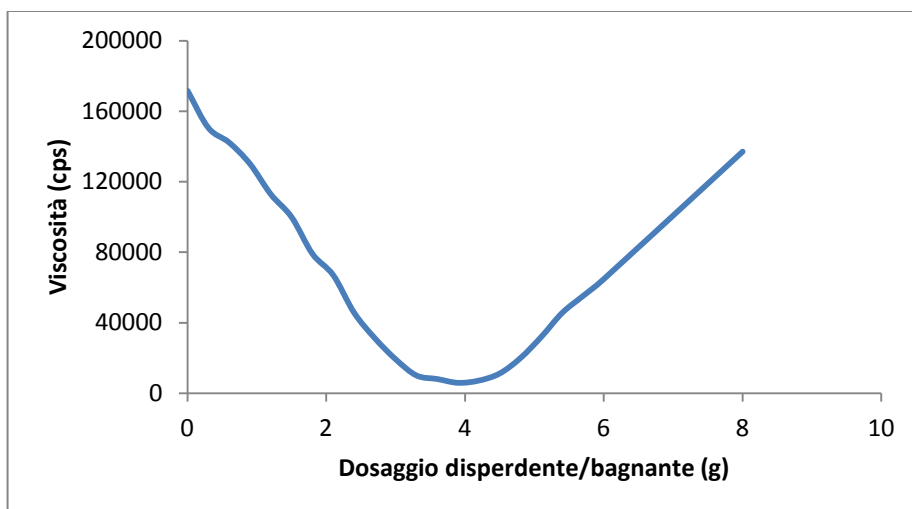


Fig.35: Effetto disperdente/bagnante DISP1

Tab.6 Risultati ottenuti inserendo DISP2 nella formulazione Test 1

<b>Dosaggio disperdente/bagnante DISP2 (grammi)</b>	<b>Viscosità (cps)</b>
0	Dato non disponibile a causa dello stato fisico del preparato. Poltiglia densa
0,3	23308
0,6	22457
0,9	21587
1,2	20541
1,5	20210
1,8	19021
2,1	18897
2,4	17886
2,7	16987
3	16234
3,3	15123
3,6	14458
3,9	14000
4,2	13489
4,5	12568
4,8	11894
5,1	10913
5,4	10003
5,7	9124
6	7841
6,3	7321
6,6	7001
6,9	6841
7,2	6601
7,5	6314
7,8	6124
10,65	6031
15,58	5019
20,03	3544
30,93	2798

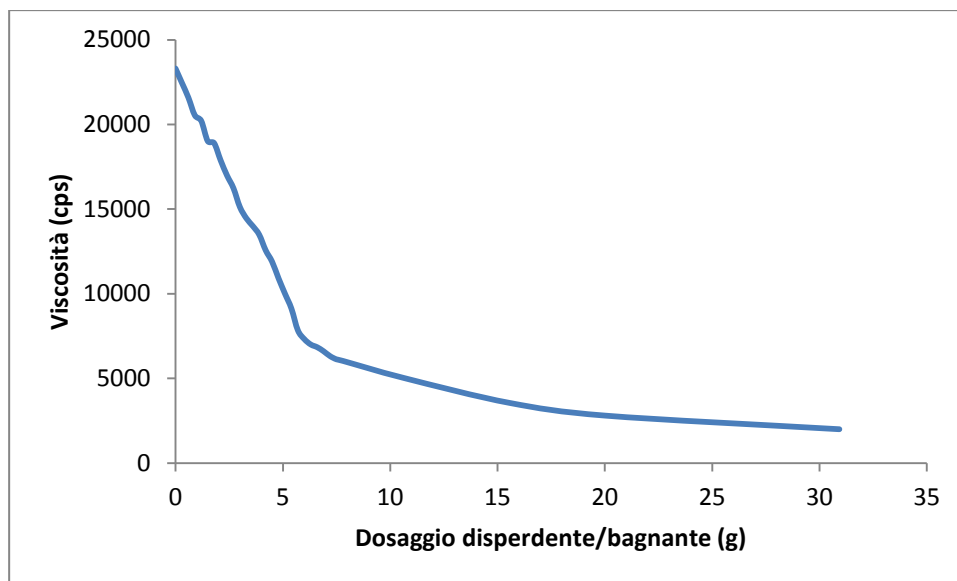


Fig.36: Effetto del disperdente/bagnante DISP2

### Conclusioni

A testimonianza dell'efficacia dell'additivo, ad ogni aggiunta si registra un abbassamento della viscosità del preparato, prima di osservare un aumento della viscosità dello stesso dovuto ad impedimento sterico. I due andamenti sono separati da una fase di viscosità pressoché costante che individua il dosaggio ideale del disperdente/bagnante per il preparato analizzato. Dalle prove eseguite (Fig. 35) il DISP1 appare il più idoneo per il PV da realizzare, con un range ideale di dosaggio compreso tra 3,9 e 4,2 g/100 grammi di preparato iniziale. Il DISP2 (Fig. 36) non permette di trovare il dosaggio ideale a causa di una probabile interferenza ionica tra lo stesso e le cariche presenti nel sistema.

### 6.3 Ottimizzazione del dosaggio di biossido di titanio

Si è proceduto, quindi, ad ottimizzare la quantità del pigmento  $TiO_2$  da inserire nella formulazione. Essa determina il potere coprente, un criterio essenziale del PV per l'edilizia da cui dipendono:

- quante mani sono necessarie per ottenere la copertura completa;
- quanto materiale dovrà essere utilizzato (e quindi la sua resa).

La misurazione del potere coprente avviene mediante l'uso delle carte di contrasto bianco/nero e di uno spettrofotometro.



Fig.37: Spettrofotometro su carta di contrasto bianco/nero

L'**opacità** è un valore di riferimento del potere coprente: opacità del 100% indica copertura completa, di conseguenza non sarà possibile notare differenze tra la stesura del prodotto sulla parte nera e quella su parte bianca. Valori di opacità superiori all'80% sono indici di una pittura che mostra un buon potere coprente.

In pratica si applica uno strato omogeneo di pittura con apposito stendifilm su carta di contrasto bianco/nero.

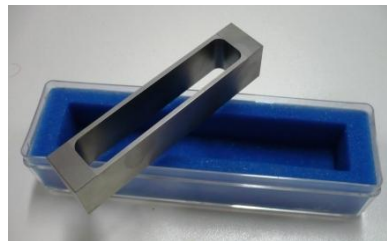


Fig.38: Stendifilm

Quando il PV è asciutto si eseguono le misurazioni di opacità mediante strumento ottico come differenza di misura tra la parte nera e quella bianca.

$$\text{Opacità (\%)} = Y \text{ NERO} \times 100 (\%) / Y \text{ BIANCO};$$

Per ogni formula sottoposta ad indagine sono effettuate 10 misurazioni: fatta esclusione del valore più alto e di quello più basso, si determina la media delle 8 misure rimanenti. Sono state esaminate le formule Test 2, Test 3 e Test 4, caratterizzate da quantità diverse di TiO<sub>2</sub>, la cui composizione è riportata in tab. 7.



Tab.7: Formule testate per ottimizzare l'opacità

Componente	Test 2 (% in peso)	Test 3 (% in peso)	Test 4 (% in peso)
Acqua	39,15	36,65	32,65
Modificatore reologico naturale	0,55	0,55	0,55
Disperdente/bagnante DISP1	0,40	0,40	0,40
<b>Biossido di titanio rutilo</b>	<b>11,50</b>	<b>12,50</b>	<b>14,50</b>
Carbonato di calcio	32,50	33,00	36,00
Conservante da barattolo	0,30	0,30	0,30
Agente antischiuma	0,20	0,20	0,20
Resina polimerica	15,00	15,00	15,00
Coalescente di filmazione	0,40	0,40	0,40
Totale	100,00	100,00	100,00

In tab. 8 è riportata l'opacità per le varie formule test, determinata mediante strumento ottico.

Tab.8: Risultati ottenuti dalla misurazione dell'opacità

Numero lettura	Test 2 Opacità %	Test 3 Opacità %	Test 4 Opacità %
1	84,5	90,5	95,4
2	85,3	91,4	94,4
3	85,3	92,5	92,7
4	86,9	92,4	93,9
5	83,2	94,1	92,0
6	83,4	94,1	93,7
7	81,9	93,8	92,8
8	85,2	92,4	95,4
9	85,4	92,4	95,9
10	84,3	93,9	96,7
Media *	84,58	92,86	94,27

\* la media è calcolata dopo avere escluso il valore più alto e quello più basso evidenziati in rosso

### Conclusioni

La formulazione Test 3 offre il migliore compromesso tra potere coprente e costo; rispetto alla Test 2, l'opacità è di 8,91 % più alta, mentre rispetto alla Test 4 solo del 1,49% più bassa. In letteratura valori di opacità superiori all'80% sono indici di pitture

con buon potere coprente, pertanto il valore di 92,86% è garanzia di una pittura con ottime prestazioni.

## **6.4 Ottimizzazione del sistema legante**

L'aspetto più innovativo ed importante del PV finale è la composizione del sistema legante. Accanto a componenti "tradizionali" come le resine acriliche e silossaniche è stata valutata la possibilità di usare una speciale silice colloidale con dimensioni nanometriche.

### ***6.4.1 Valutazione preliminare di diversi sistemi polimerici***

Per selezionare il sistema polimerico più adatto ci si è proposti di studiare le caratteristiche del film puro essiccato, sottoposto a diverse condizioni ambientali. I polimeri analizzati sono di due tipi, acrilici puri e stirolo/acrilici, con varie temperature di filmazione:

- resina acrilica (46 % di secco) con Tmf 18°C, ACR1;
- resina acrilica (46 % di secco) con Tmf 8°C, ACR2;
- resina acrilica (45 % di secco) con Tmf 5°C, ACR3;
- resina acrilica (50 % di secco) con Tmf 5°C, ACR4;
- resina stirolo/acrilica (50 % di secco) con Tmf 0°C, ST/AC1;
- resina stirolo/acrilica (50 % di secco) con Tmf 18°C, ST/AC2;
- resina stirolo/acrilica (50 % di secco) con Tmf 5°C, ST/AC3;

Uno strato omogeneo di resina polimerica (120 µm ad umido) è stato applicato con apposito stendifilm su una lastra di vetro piano. Dopo evaporazione controllata del solvente e formazione del film di polimero (1 giorno in ambiente condizionato a 23°C) sono state effettuate prove di stabilità in parallelo ponendo le lastre di vetro in tre diverse condizioni ambientali:

- laboratorio con temperatura condizionata di  $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ;

## 6 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

- immersione costante in acqua ad una temperatura controllata di  $23 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ; dopo stagionatura di 7 giorni all'aria in ambiente condizionato a  $23 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ;
- all'aperto: estremi di temperatura da  $2,0^{\circ}\text{C}$  (25 Febbraio 2014) a  $39,0^{\circ}\text{C}$  (25 Giugno 2014), circa 380 mm di pioggia caduti (dati ricavati dal sito [ilmeteo.it](http://ilmeteo.it)).

Dopo un periodo di prova di 4 mesi (dal 8/02/2014 al 9/06/2014), i parametri monitorati sono stati il distacco del polimero dalla superficie vetrosa, la formazione di micro lesioni superficiali, la presa di sporco e la modifica del colore iniziale, in relazione ai diversi tipi di esposizione delle lastre. In tab. 9 vengono riportate le osservazioni sulle lastre conservate in laboratorio a temperatura condizionata (fig. 39) mentre nelle tabelle 10 e 11, rispettivamente, le osservazioni dopo permanenza in acqua (fig. 41 ) e all'aperto (fig. 42).

Dalle analisi dei dati sopra indicati, i polimeri che offrono le prestazioni migliori sono la resina acrilica ACR1 e la stirolo/acrilica ST/AC1. La ACR2 mostra proprietà comunque compatibili con quelle richieste per la formulazione del PV finale.

Tab.9: Risultati ottenuti dopo esposizione dei provini in ambiente controllato di laboratorio

Polimeri	DISTACCHI DAL SUPPORTO			FORMAZIONI DI MICROLESIONI			PRESA DI SPORCO	MODIFICA COLORE	
	Saldamente ancorato	Ancorato	Distacchi sul bordo e/o centrale	Continuo senza cavillature	Cavillature sui bordi	Cavillature corpo centrale	Film totalmente asciutto	Nessuna	Leggermente opaco
ACR1	X			X			X		X
ACR2	X			X			X	X	
ACR3			X		X	X	X		X
ACR4		X				X	X		X
ST/AC1			X	X			X	X	
ST/AC2	X				X		X		X
ST/AC3		X			X		X		X

6 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

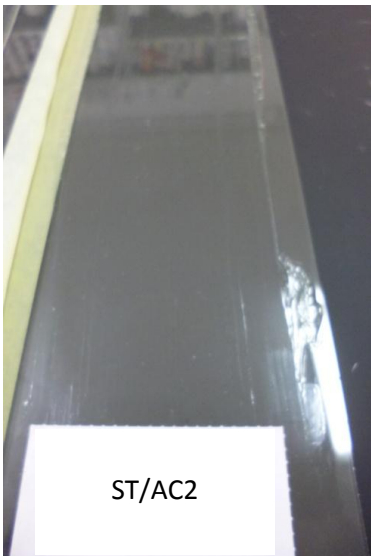
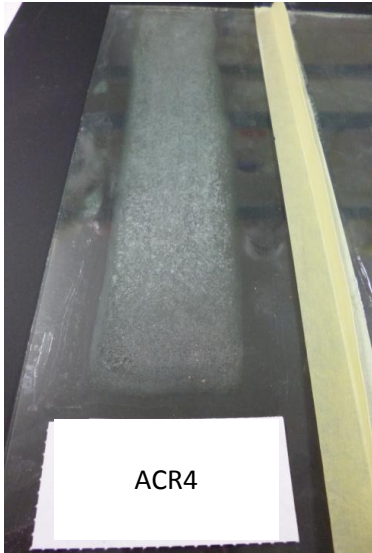
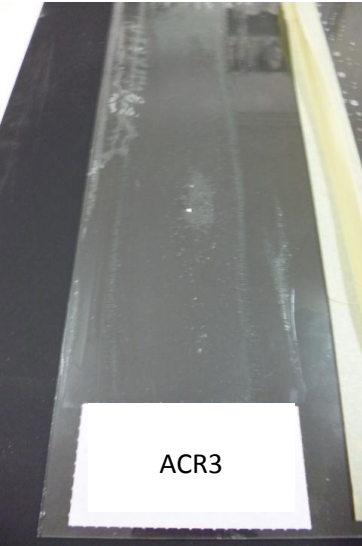


Fig.39: Provini dopo esposizione in ambiente controllato di laboratorio

Tab.10: Risultati ottenuti dopo immersione dei provini in acqua

Polimeri	DISTACCHI DAL SUPPORTO		FORMAZIONI DI MICROLESIONI			PRESA DI SPORCO	MODIFICA COLORE
	Saldamente ancorato	Ancorato	Continuo senza lesioni	Microbolle di aria	Evidenti lesioni	Impurità superficiali	Zone bianche lattiginose
ACR1		X	X			X	X
ACR2		X		X		X	X
ACR3	Il film polimerico si è completamente staccato dopo due giorni di immersione in acqua						
ACR4	Il film polimerico si è completamente staccato dopo un giorno di immersione in acqua						
ST/AC1	X				X	X	X
ST/AC2	Il film polimerico si è completamente staccato dopo un giorno di immersione in acqua						
ST/AC3	Il film polimerico si è completamente staccato dopo un giorno di immersione in acqua						

6 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

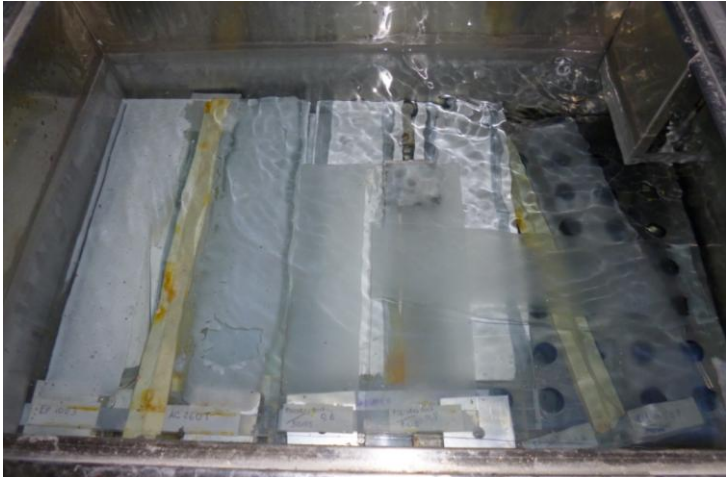


Fig.40: Provini immersi in bagno di acqua termostata

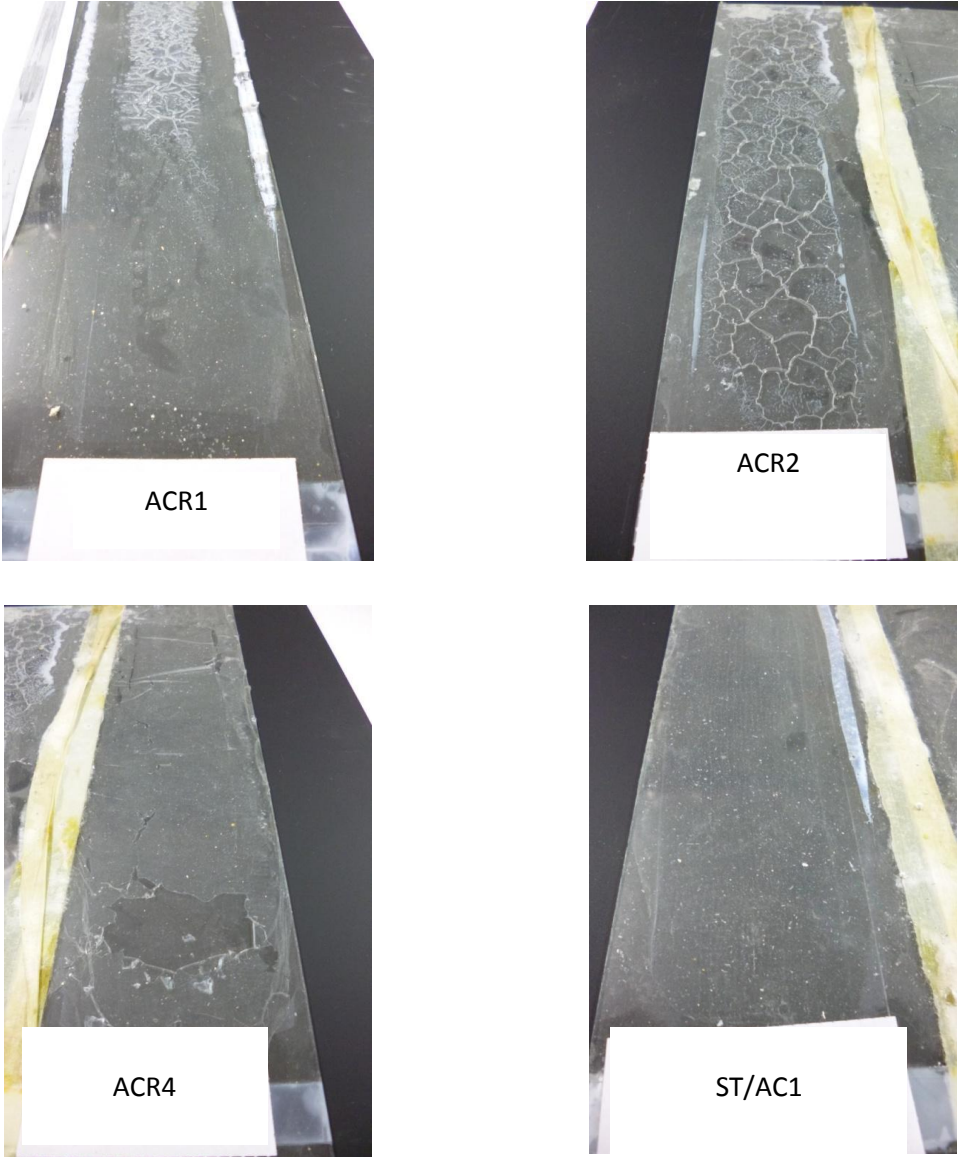


Fig.41: Provini dopo il periodo di immersione in acqua

Tab.11: Risultati ottenuti dopo esposizione dei provini all'aperto

Polimeri	DISTACCHI DAL SUPPORTO			FORMAZIONI DI MICROLESIONI			PRESA DI SPORCO	MODIFICA COLORE	
	Saldamente ancorato	Ancorato	Non integro	Continuo senza cavillature	Cavillature sui bordi	Cavillature corpo centrale	Impurità permanenti	Leggermente opaco	Totalmente opaco
ACR1	X				X		X		X
ACR2		X			X		X		X
ACR3	Il film polimerico si è completamente degradato dopo circa 45 giorni di esposizione all'aria								
ACR4			X		X	X	X		X
ST/AC1	X			X			X	X	
ST/AC2	Il film polimerico si è completamente degradato dopo circa 45 giorni di esposizione all'aria								
ST/AC3	Il film polimerico si è completamente degradato dopo circa 45 giorni di esposizione all'aria								



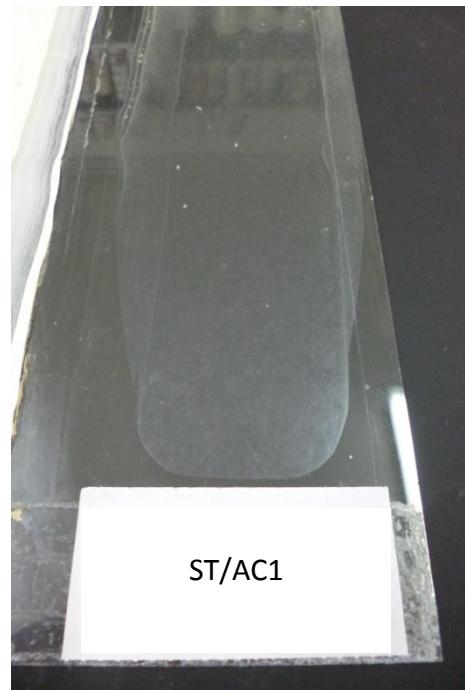
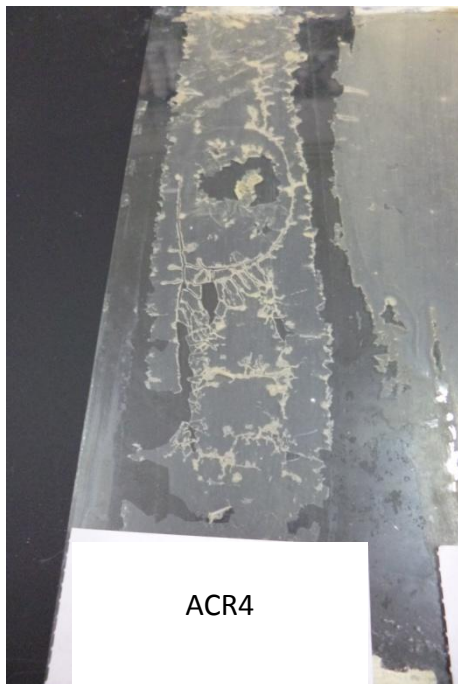
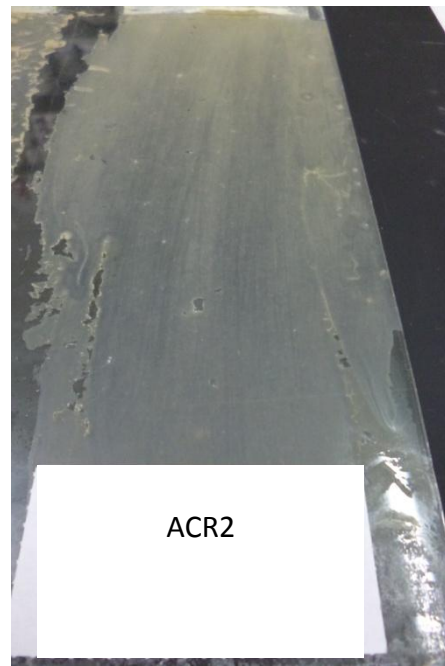
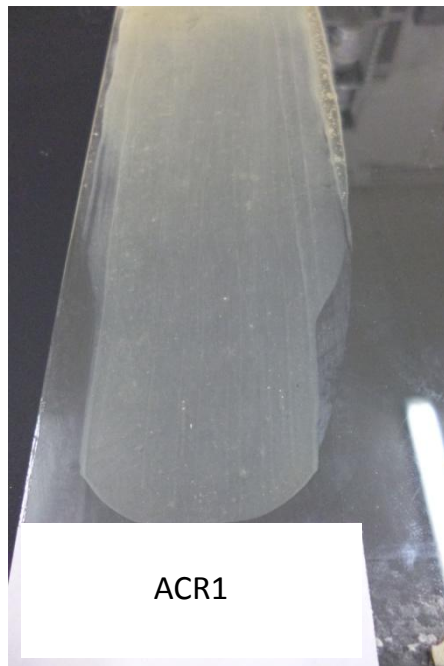


Fig.42: Provini dopo esposizione all'aperto

#### ***6.4.2 Inserimento di silice colloidale nella formulazione***

Al fine di valutare gli effetti dell'aggiunta di silice colloidale nanometrica ai leganti studiati sono state preparati provini costituiti da lastre di vetro sulle quali è stata depositata una miscela costituita da ACR1, ACR2 e ST/AC1 e silice, con rapporto silice/resina pari a 0,6 (ACR1/06, ACR2/06, ST/AC1/06) e 0,8 (ACR1/08, ACR2/08, ST/AC1/08) rispettivamente. Anche in questo caso è stato applicato uno strato omogeneo di miscela silice/polimero con apposito stendifilm. Dopo evaporazione controllata del solvente e formazione del film essiccato sono state effettuate prove di stabilità in parallelo ponendo le lastre di vetro in due diverse condizioni ambientali:

- **all'aperto:** estremi di temperatura da 5,0 °C (18 Aprile 2014) a 39,0°C (25 Giugno 2014), circa 110 mm di pioggia caduti (dati ricavati dal sito [ilmeteo.it](http://ilmeteo.it)).
- **immersione costante in acqua ad una temperatura controllata** di  $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , dopo stagionatura di 7 giorni all'aria in ambiente condizionato a  $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ;

Al termine del periodo di prova di 2 mesi (dal 4/04/2014 al 9/06/2014), sono stati valutati diversi parametri: distacco del polimero dalla superficie vetrosa, formazione di microlesioni superficiali, presa di sporco, modifica del colore iniziale.

I risultati sono evidenziati nelle tabelle 12 e 13.

Tab.12: Risultati ottenuti dopo esposizione dei provini all'aperto aggiungendo alle formulazioni silice colloidale

Polimeri	DISTACCHI DAL SUPPORTO		FORMAZIONI DI MICROLESIONI			PRESA DI SPORCO	MODIFICA COLORE	
	Saldamente ancorato	Ancorato	Continuo con una notevole durezza	Continuo senza cavillature	Cavillature sui bordi	Film totalmente asciutto	Conserva la trasparenza iniziale	Strutture bianco/lattig.
ACR1/06	X			X		X	X	
ACR1/08	X		X			X	X	
ACR2/06	X		X			X	X	
ACR2/08	X		X			X	X	
ST-AC1/06	Il film polimerico si è completamente degradato dopo circa 45 giorni di esposizione all'aria							
ST-AC1/08		X			X	X		X

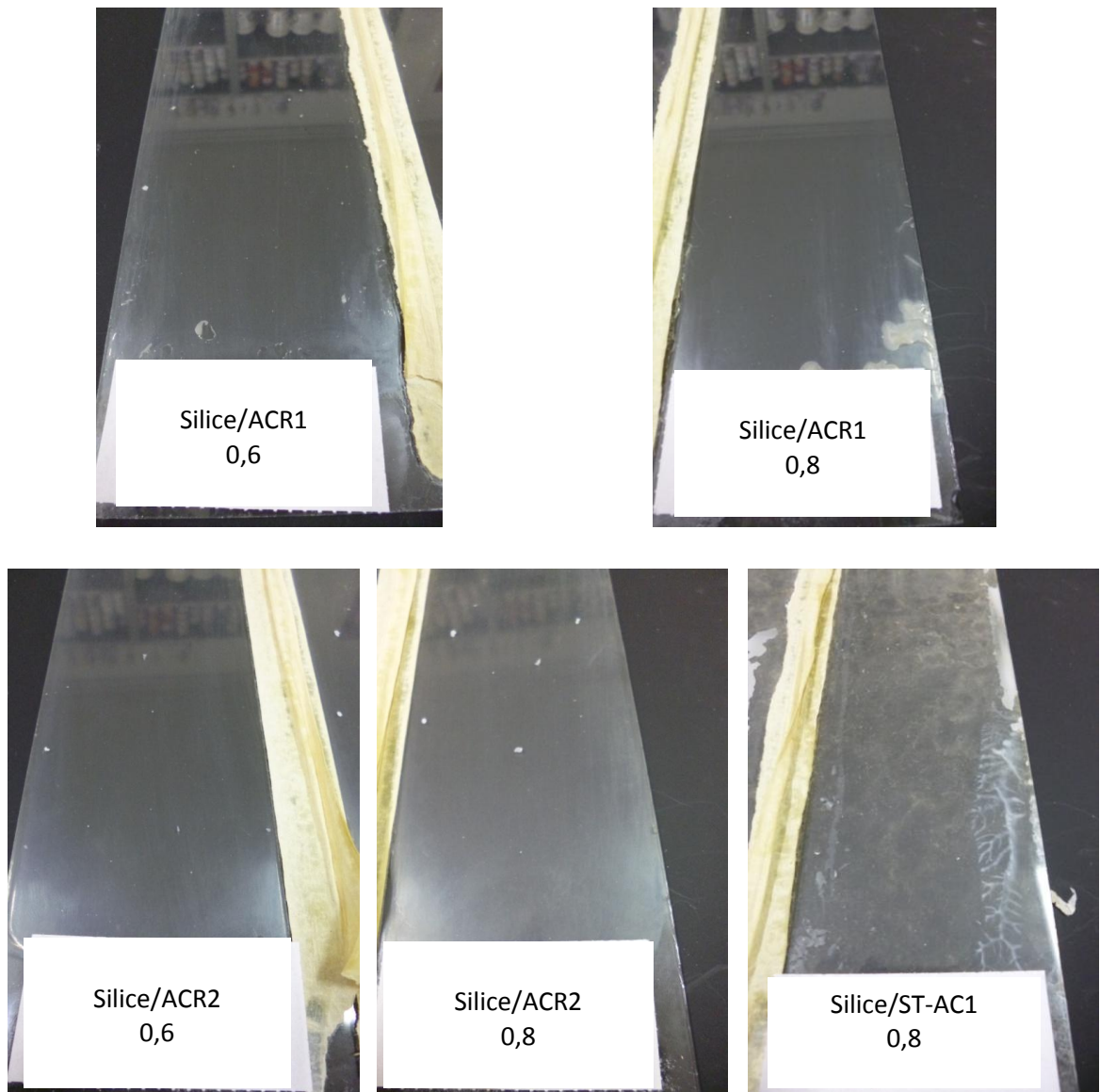


Fig.43: Provini con matrice polimero+silice dopo esposizione all'aperto

Tab.13: Risultati ottenuti dopo immersione dei provini in acqua aggiungendo alle formulazioni silice colloidale

	<b>DISTACCHI DAL SUPPORTO</b>	<b>FORMAZIONI DI MICROLESIONI</b>		<b>PRESA DI SPORCO</b>	<b>MODIFICA COLORE</b>		
		Continuo con una notevole durezza	Continuo con presenza di bolle		Film totalmente asciutto	Trasparente	Tendenza ad opacizzare
<b>Polimeri</b>	Saldamente ancorato						
<b>ACR1/06</b>	<b>X</b>	<b>X</b>		<b>X</b>			<b>X</b>
<b>ACR1/08</b>	<b>X</b>	<b>X</b>		<b>X</b>			<b>X</b>
<b>ACR2/06</b>	<b>X</b>	<b>X</b>		<b>X</b>		<b>X</b>	
<b>ACR2/08</b>	<b>X</b>	<b>X</b>		<b>X</b>	<b>X</b>		
<b>ST-AC1/06</b>	<b>X</b>		<b>X</b>	<b>X</b>		<b>X</b>	
<b>ST-AC1/08</b>	<b>X</b>		<b>X</b>	<b>X</b>		<b>X</b>	

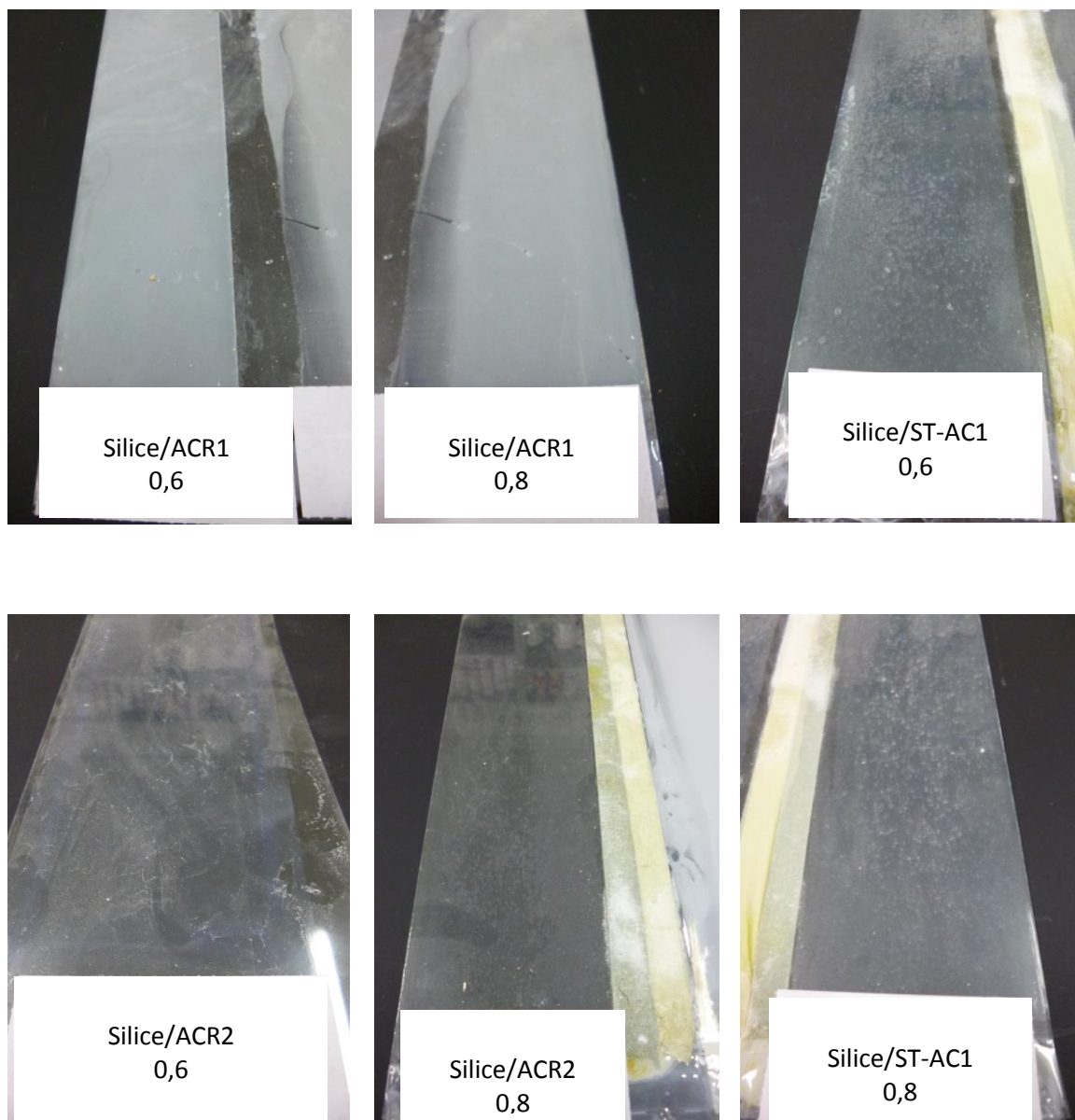


Fig.44: Provini con matrice polimero+silice dopo immersione in acqua

Le dispersioni polimeriche ACR1, ACR2 ed ST/AC1 sono molto simili come prestazioni osservate. Dovendo scegliere però un sistema polimerico sul quale costruire il PV la scelta è caduta su ACR1 che, dalla interpolazione dei dati ricavati, offre le garanzie migliori. Inoltre ha un costo €/litro di circa 5,4% più basso rispetto agli altri due.

Le prove eseguite mostrano come la silice colloidale migliori le proprietà del film polimerico. Nel complesso risulta migliorata l'adesione su vetro (analisi visiva), la qualità della pellicola (mancanza di lesioni o cavillature) e la durezza superficiale valutata a parte. Non si notano grosse differenze tra i sistemi con rapporto polimero/silice di 0,6 e 0,8.

#### 6.4.3 Valutazione dell'effetto della silice con diverso sistema legante

Dopo aver indagato l'effetto della silice colloidale sul polimero puro, ci proponiamo di studiare le caratteristiche meccaniche di 4 pitture con diverso sistema legante. La prima formulazione (Test 5) è quella tipica di una pittura acrilica, ossia con solo legante acrilico, la seconda (Test 6) è la formula base di una pittura silossanica, ossia un mix di polimero acrilico e silossanico; la terza (Test 7) prevede la presenza della silice nanometrica su matrice acrilica mentre, la quarta (Test 8) su matrice acrilica/silossanica.

Tab.14: Formulazione esaminate

Componente	Test 5 (% in peso)	Test 6 (% in peso)	Test 7 (% in peso)	Test 8 (% in peso)
Acqua	31,65	31,65	31,65	31,65
Modificatore reologico naturale	0,55	0,55	0,55	0,55
Disperdente/bagnante DISP1	0,40	0,40	0,40	0,40
Biossido di titanio rutilo	12,50	12,50	12,50	12,50
Carbonato di calcio	34,00	34,00	32,00	34,00
Conservante da barattolo	0,30	0,30	0,30	0,30
Agente antischiuma	0,20	0,20	0,20	0,20
<b>Resina acrilica ACR1</b>	20,00	12,00	12,00	10,50
<b>Resina silossanica</b>	0,00	8,00	0,00	4,00
<b>Silice colloidale</b>	0,00	0,00	8,00	5,50
Coalescente di filmazione	0,40	0,40	0,40	0,40
Totale	100,00	100,00	100,00	100,00

Le pitture test sono state prodotte con dispersore/macinaatore Varitest. La produzione risulta particolarmente agevole, gli elementi costitutivi infatti sono facilmente dispersi

nel mezzo acquoso per effetto della forza meccanica del dispersore e per l'efficacia del disperdente DISP1.

## 6.5 Verifica delle proprietà delle formulazioni ottimizzate

Le formulazioni ottimizzate sono state testate seguendo le normative UNI EN ISO, per arrivare ad identificare la formula finale che risponda alle caratteristiche in termini di adesione al supporto, traspirabilità del film applicato e resistenza all'acqua meteorica.

### 6.5.1 Determinazione dell'aderenza mediante trazione diretta

La prova di aderenza è stata condotta seguendo le linee guida della norma UNI EN ISO 1542:2000 che descrive, in realtà, la misurazione dell'adesione di sistemi e prodotti destinati alla protezione del calcestruzzo. In azienda sono state pertanto adattate apparecchiature e provini per misurare la capacità adesiva delle formule esaminate, applicate su provini di calcestruzzo.

La prova consiste nell'esercitare una trazione diretta di una pastiglia di acciaio di area definita, fatta aderire alla superficie del PV tramite applicazione di colla epossidica bicomponente, e nel registrare la forza necessaria per il distacco.

Per ogni formula test sono state eseguite 3 prove riportate in tab. 15, ed è stato registrato il valore medio.

Tab.15: Risultati ottenuti dal test di adesione

Formula	Adesione 1 prova (N/mm <sup>2</sup> )	Adesione 2 prova (N/mm <sup>2</sup> )	Adesione 3 prova (N/mm <sup>2</sup> )	Media (N/mm <sup>2</sup> )
<b>Test 5</b>	0,41	0,39	0,45	<b>0,42</b>
<b>Test 6</b>	0,33	0,30	0,32	<b>0,32</b>
<b>Test 7</b>	0,52	0,52	0,54	<b>0,53</b>
<b>Test 8</b>	0,48	0,47	0,44	<b>0,46</b>

I risultati ottenuti sono del tutto in linea con le attese, evidenziando il contributo positivo dato dalla silice alla capacità adesiva del film polimerico puro. Infatti le formulazioni che la includono (Test 7 e Test 8) hanno valori di adesione tra il 20 ed il 30% più alti rispetto alle analoghe formulazioni che la escludono (Test 5 e Test 6).



### 6.5.2 Determinazione del grado di trasmissione del vapore

Il grado di trasmissione del vapore acqueo ( $V$ ) di un rivestimento indica la massa di vapore acqueo che è trasmessa in un periodo di tempo stabilito attraverso un provino di una superficie determinata, in condizioni specificate (e costanti) di umidità relativa sulle due facce del provino. Esso è espresso in grammi al metro quadrato al giorno [ $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ] oppure all'ora [ $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ] alle condizioni di umidità relativa definite per le due facce del rivestimento.

Poichè il grado di trasmissione del vapore acqueo non è una funzione lineare dello spessore del film, né della temperatura, né della differenza di umidità relativa, una determinazione effettuata in date condizioni non è confrontabile con quella effettuata in condizioni diverse. Quindi è essenziale che le condizioni di esercizio siano le più vicine possibile alle condizioni di impiego.

La prova è stata condotta seguendo le linee guida della norma UNI EN ISO 7783, che riguarda la determinazione del grado di trasmissione del vapore acqueo di una pellicola di pittura o di vernice. Il metodo di prova è applicabile alla trasmissione del vapore acqueo attraverso una pellicola di pittura in entrambe le direzioni.

La pittura viene applicata su un setto poroso, posto successivamente sopra un recipiente di vetro, con umidità relativa del 93%. La quantità di vapore acqueo diffuso viene misurato per differenza tra il peso del sistema prima e dopo il 5° giorno di permanenza in camera climatizzata.

I risultati ottenuti sono riportati in tab. 16, insieme alla resistenza al passaggio del vapore acqueo espressa come spessore d'aria equivalente ( $S_d$ ), misurato in metri. Quest'ultimo dato indica lo spessore dello strato d'aria che offre la stessa resistenza al passaggio del vapore dello strato di vernice applicato. Esso viene determinato tramite equazioni che tengono conto dello spessore del provino.

Tab.16: Risultati ottenuti dalla determinazione del grado di trasmissione del vapore

Formula	V ( $\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ )	V ( $\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ )	$S_d$ (m)
<b>Test 5</b>	45,485	1,895	0,463
<b>Test 6</b>	106,721	4,446	0,196
<b>Test 7</b>	211,247	8,802	0,100
<b>Test 8</b>	245,723	10,238	0,086

### 6.5.3 Determinazione del grado di trasmissione dell'acqua liquida (permeabilità).

Il metodo segue la norma UNI EN 1062-3 ed è applicabile a prodotti e sistemi di verniciatura su supporti porosi, come mattoni, calcestruzzo e intonaci.

I prodotti vernicianti delle opere murarie esterne esercitano un ruolo importante nel prevenire la penetrazione dell'acqua nei supporti minerali porosi. Il grado di trasmissione dell'acqua liquida ( $W$ ) è determinato applicando i prodotti o i sistemi di verniciatura su una faccia di blocchi di supporti minerali molto porosi. Questi provini sono immersi in acqua in condizioni controllate e sono pesati ad intervalli di tempo appropriati. Il grado di trasmissione dell'acqua liquida è determinato in base alla variazione della massa nell'intervallo di tempo. Nel nostro caso il tempo di analisi è 24 ore, per cui indicheremo il dato di trasmissione come  $W_{24}$ . In pratica la  $W_{24}$  indica la quantità d'acqua (in Kg) che un metro quadro di vernice assorbe in 24h.

I risultati ottenuti per i campioni esaminati sono riportati in Tab. 17

Tab.17: Risultati ottenuti dalla determinazione del grado di trasmissione dell'acqua liquida

Formula	$W_{24}$ (Kg/m <sup>2</sup> h <sup>1/2</sup> )	$W_{24}$ (Kg/m <sup>2</sup> h <sup>1/2</sup> ) Dopo un ciclo di lavaggio	$W_{24}$ (Kg/m <sup>2</sup> h <sup>1/2</sup> ) Dopo due cicli di lavaggio	$W_{24}$ (Kg/m <sup>2</sup> h <sup>1/2</sup> ) Dopo tre cicli di lavaggio
<b>Test 5</b>	0,18	0,15	0,13	0,11
<b>Test 6</b>	0,06	0,02	0,02	0,01
<b>Test 7</b>	>1	0,42	0,33	0,15
<b>Test 8</b>	0,20	0,17	0,12	0,08

### 6.5.4 Risultati delle prove effettuate

- **La formula Test 5 (acrilica pura)** per quanto riguarda la permeabilità al vapore, secondo la norma UNI EN ISO 7783 (tab. 18), rientra abbondantemente in classe II, ovvero materiale a media permeabilità al vapore o a media densità di flusso. Per quanto riguarda il grado d'impermeabilizzazione all'acqua liquida, il prodotto raggiunge un risultato tale da essere classificato in classe II secondo UNI EN ISO 1062-3 (tab. 19), ossia materiale a medio grado di permeabilità all'acqua, anche se va sottolineato come, alla fine dei cicli di lavaggio, numericamente si sia molto vicini al limite con la classe III, cioè bassa permeabilità all'acqua liquida.

• **La formula Test 6 (mix acrilica/silossanica)** dal punto di vista della permeabilità al vapore, rientra in classe II, anche se numericamente molto vicino al limite con la classe I (elevato grado permeabilità al vapore o elevata densità di flusso). Si ottiene una prestazione eccezionale per quanto riguarda il grado d'impermeabilizzazione all'acqua liquida: il prodotto raggiunge un risultato ottimale (cioè classe III secondo UNI EN ISO 1062-3 ossia materiale a basso grado di permeabilità all'acqua) già dalla prima valutazione e quindi ancor prima di aver subito i 3 cicli di lavaggio previsti dalla norma stessa. Questo si traduce in un'ottima tenuta all'acqua già dalla prima pioggia.

• **La formula Test 7 (mix acrilica/silice)** risulta in classe I secondo la norma UNI EN ISO 7783. Per quanto riguarda l'impermeabilizzazione all'acqua liquida secondo UNI EN ISO 1062-3, le performance, di questo prodotto lo collocano in classe II, ovvero media permeabilità all'acqua liquida. Anche in questo caso va sottolineato come, alla fine dei cicli di lavaggio, numericamente si sia molto vicini al limite con la classe III.

• **La formula Test 8 (mix acrilica/silossanica/silice)** risulta in classe I secondo la norma UNI EN ISO 7783 e cioè prodotto ad elevato grado di permeabilità al vapore o ad alta densità di flusso. Dal punto di vista della impermeabilizzazione all'acqua liquida il comportamento di questo prodotto è tale da collocarlo in classe III secondo UNI EN ISO 1062-3 ossia materiale a basso grado di permeabilità all'acqua.

Tab.18:Classificazione UNI EN ISO 7783 relativa alla trasmissione al vapore.

CLASSE	Densita' di flusso V giornaliero ( $\text{g/m}^2\text{d}$ )	Densita' di flusso V orario ( $\text{g/m}^2\text{h}$ )	$S_d$ (m)
I (alta)	> 150	> 6	< 0,14
II (media)	Da 15 a 150	Da 0,6 a 6	Da 0,14 a 1,4
III (bassa)	< 15	< 0.6	>1,4

Tab.19: Classificazione UNI EN ISO 1062-3 relativa alla trasmissione dell'acqua liquida.

CLASSE	GRADO DI PERMEABILITA' ALL'ACQUA W ( $\text{Kg/m}^2\text{h}^{1/2}$ )
I (alta)	> 0,5
II (media)	Da 0,1 a 0,5
III (bassa)	< 0,1

La **formula Test 5** ha il comportamento tipico di una pittura formulata con solo polimero acrilico, ossia mostra un apprezzabile comportamento nei confronti dell'assorbimento di acqua (classe II) ma non garantisce le caratteristiche di permeabilità al vapore acqueo (tra le 4 testate ha il valore più elevato di  $S_d$ ). La **formula Test 6** mostra l'effetto positivo del polimero silossanico sul sistema: risulta infatti notevolmente migliorata la resistenza all'acqua (già alla prima pioggia) e sensibilmente migliorato il comportamento della pittura nei confronti della traspirabilità. L'introduzione del gel di silice in una matrice puramente acrilica (**formula Test 7**) ha avuto l'effetto di implementare la traspirabilità, spostando la formula test 5 al limite della classe I secondo la UNI EN ISO 7783 (da 0,463 a 0,100). Peggiora leggermente il  $W_{24}$  che da 0,11 passa a 0,15. E' interessante osservare come la presenza della silice comprometta quasi del tutto la capacità del PV di resistere all'acqua nelle condizioni "di prima pioggia", il mattone di prova risulta infatti completamente inzuppato. Già dopo il primo ciclo di lavaggio però rientra in classe II secondo la UNI EN ISO 1062 - 3 (0,42), prima di attestarsi a 0,15 al terzo ciclo di lavaggio come prevede la norma.

Infine, la presenza del gel colloidale di silice in una matrice acrilica/silossanica (**formula Test 8**) ha migliorato sensibilmente la traspirabilità secondo la UNI EN ISO 7783, spostando il valore di 0.196 mostrato dalla formula Test 6 a 0,086 quindi abbondantemente in classe I. La formula Test 8 rientra in classe III secondo la UNI EN ISO 1062-3 (0,08). Il polimero silossanico garantisce la necessaria tenuta all'acqua già dalle prime fasi ottenendo un dato di  $W_{24}$  iniziale di 0.20 e migliorandolo sensibilmente fino al  $W_{24}$  dopo il terzo ciclo di lavaggio.

Quanto descritto è in piena armonia con il grafico di Kunzel (Fig. 45), che **caratterizza un sistema verniciante** tramite " la resistenza al passaggio del vapore acqueo  $S_d$  e l'assorbimento di acqua liquida  $W$ ".

Secondo Kunzel, un sistema verniciante non subisce danni nel tempo se è in grado di smaltire tramite flussi di vapore più acqua di quella che lascia entrare nella parete per capillarità, condizione che tradotta in termini numerici diventa:

- $S_d \times w < 0,1$  ( $\text{Kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$ )
- $S_d < 2$  m

- $w < 0,5$  ( $\text{Kg}/\text{m}^2\sqrt{\text{h}}$ )

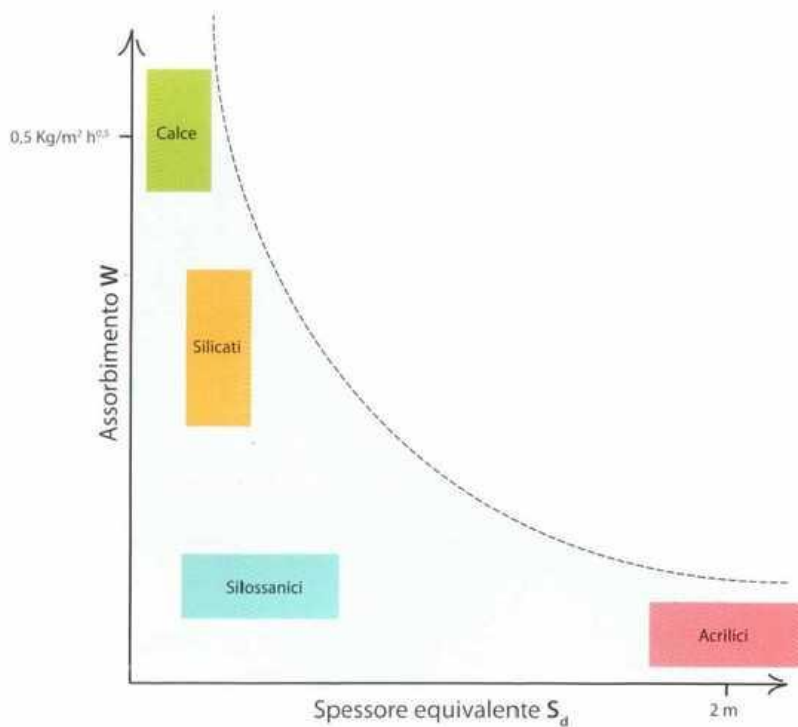


Fig.45: Grafico di Kunzel

## 6.6 Conclusioni

La formula Test 8 – classe di assegnazione I rispetto alla UNI EN ISO 7783 e classe III secondo la UNI EN ISO 1062-3 – rappresenta la sintesi dello studio di tesi. La sua composizione riportata in tab. 20 costituisce il PV definitivo.

Tab.20: Formulazione definitiva del PV studiato

Componente	% in peso
Acqua	31,65
Modificatore reologico naturale	0,55
Disperdente/bagnante DISP 1	0,40
Biossido di titanio rutilo	12,50
Carbonato di calcio	34,00
Conservante da barattolo	0,30
Agente antischiuma	0,20
Resina acrilica ACR1	10,50
Resina Silossanica	4,00
Silice colloidale	5,50
Coalescente di filmazione	0,40
Totale	100,00

La scelta ed il dosaggio dei componenti del PV non discussi, come i modificatori reologici, l'agente antischiuma, il conservante da barattolo, il coalescente di filmazione sono stati stabiliti grazie all'esperienza maturata dall'Azienda e da suggerimenti formulativi da parte dei più importanti fornitori di materie prime nazionali ed internazionali. La quantità di acqua è quella necessaria per ottenere una buona dispersione degli elementi costitutivi del PV ed una reologia finale compatibile con il sistema di applicazione definitivo (spray, rullo o pennello) ed una buona stabilità.

Il PV formulato non mostra fenomeni di deposizione di corpo di fondo e tantomeno di separazioni superficiali. La conservazione e lo stoccaggio negli opportuni contenitori sono compatibili con un'eventuale futura distribuzione nel mercato.

Infine il film essiccato ottenuto dal PV presenta un'omogenea distribuzione dei pigmenti e delle cariche: l'indagine con lo spettrofotometro non mostra segni di disuniformità colorimetrica e nel contempo l'aspetto della pittura è quello di una pellicola omogenea e continua.

## 7 STRUMENTI E METODOLOGIE

### 7.1 Dispersore/macinaatore VARITEST

Agitatore elettronico ad albero intercambiabile costituito da un miscelatore di elevata potenza. La dispersione viene effettuata mediante la forza di taglio trasmessa all'impasto da una disco opportunamente seghettato che gira con elevata velocità periferica (0 - 2000 giri/min). Questa apparecchiatura offre la possibilità di effettuare operazioni di impasto – dispersione – miscelazione - macinazione senza la necessità di travasi.



Fig.46: Dispersore/macinaatore VARITEST

## 7.2 Viscosimetro tipo Brookfield

Lo strumento misura lo sforzo (shear stress) compiuto dal motore per mantenere in movimento una girante ad una determinata velocità (shear rate). La miscelazione a monte deve essere tale da garantire la completa rottura della struttura tissotropica della pittura evitando, nel contempo, il surriscaldamento del campione e/o l'alterazione del grado di dispersione del pigmento. Per ovviare alla variabilità del dato analitico le misure sono condotte ad intervalli di tempo regolari e costanti dopo ogni cambio di shear rate.

Il metodo di riferimento per la misura della viscosità con viscosimetro Brookfield è l'ASTM D 2196; l'unità di misura è il millipascal al secondo (mPa x s). Due analisi del medesimo campione condotte dallo stesso operatore non devono differire più del sette per cento. La temperatura deve essere controllata in un range di  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  attorno al valore stabilito (tipicamente  $23^{\circ}\text{C}$ ). Poiché il Brookfield non consente misure di viscosità assoluta, sarà sempre necessario corredare il risultato con le informazioni relative alla girante utilizzata e al numero di giri impostato. Nel nostro caso:

- Velocità di rotazione della girante del dispersore Varitest: 800 giri/min;
- Combinazioni girante/velocità del viscosimetro: R4 V2.



Fig.47: Viscosimetro tipo Brookfield



### 7.3 Metodologia per determinare l'aderenza di un PV per trazione diretta

Per eseguire i test di aderenza sono necessari:

- Apparecchiatura per la prova dell'aderenza per trazione diretta, conforme alla norma EN 24624, avente capacità sufficiente a provocare il cedimento per trazione della sezione in prova. L'estrattore dell'apparecchiatura è in grado di applicare il carico in modo conforme ed è dotato di un dispositivo di misurazione che indica la forza esercitata tramite un sistema analogico.
- Tasselli circolari (dolly) con diametro di  $(50 \pm 0,5)$  mm e con spessore di almeno 20 mm. Sul lato in cui deve essere applicato l'adesivo, il tassello è piano, con tolleranza di planarità di 0,1 mm su una lunghezza di 50 mm. I tasselli sono provvisti di un sistema idoneo a fissarli all'apparecchiatura per la prova di aderenza, in grado di garantire che il carico sia applicato normalmente alla superficie in prova, senza sforzi flettenti o di taglio interessanti l'area di prova.



Fig.48: Apparecchiatura per determinare l'aderenza di un PV

La pittura viene applicata con un pennello in due strati dello spessore di circa  $100 \mu\text{m}$  ad umido sopra il blocco di calcestruzzo, e stagionata per 7 giorni in ambiente condizionato a  $23 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Al quinto giorno il campione deve essere preparato (carotaggio) fissando i

tasselli con apposita colla epossidica bi-componente ad indurimento rapido, in modo che la prova possa avere luogo alla fine del settimo giorno.

Con l'ausilio di un trapano viene forata la superficie di prova con una corona diamantata fino ad una profondità di  $(15 \pm 5)$  mm nel substrato di calcestruzzo.

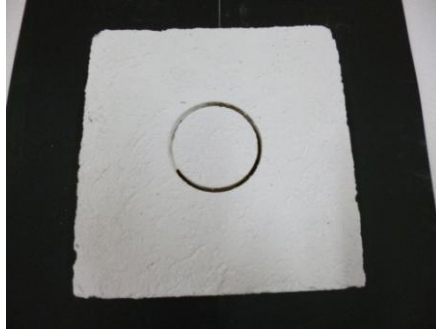


Fig.49: Blocco di calcestruzzo prima della prova

Si applica un sottile strato di adesivo bi-componente sulla superficie del campione, in modo che l'adesivo formi uno strato uniforme tra il tassello e il PV. Si Posiziona il tassello sulla faccia del foro, in modo che il centro del tassello coincida con il centro del foro. Si lascia indurire l'adesivo per 24 ore in ambiente condizionato.

L'apparecchiatura di estrazione è posta concentricamente al tassello a  $90^\circ$  rispetto alla superficie forata. Si fissa l'apparecchiatura in modo tale che la sua posizione non cambi nel corso della prova. Si applica il carico in modo continuo ed uniforme fino a che si verifica la rottura, registrando l'adesione in  $\text{N/mm}^2$  al momento del distacco.



Fig.50: Blocco di calcestruzzo dopo la prova di aderenza

#### 7.4 Metodica per la determinazione del grado di diffusione del vapore acqueo (UNI EN ISO 7783)

La pittura in prova è distribuita uniformemente su un setto poroso con un pennello piatto. Ad essiccazione avvenuta, viene applicata una seconda mano, pennellando con un'angolazione di 90° rispetto alla prima mano, in modo da ottenere uno strato di vernice uniforme. Si lascia essiccare per una notte alla temperatura di 23°C a 50% di umidità relativa quindi si asciuga per 48 ore in un forno ad aria calda ad una temperatura di 50°C.

Per i setti porosi si utilizzano contenitori di vetro con un diametro interno di 61 mm ed un'altezza di 30 mm. Il contenitore viene riempito con 35 g di soluzione satura di fosfato d'ammonio biacido così da mantenere all'interno del contenitore un'umidità relativa del 93%. Per evitare il contatto con l'acqua e la conseguente umidificazione del bordo inferiore del setto poroso, cosa che potrebbe portare a misurazioni errate, si mette una spugna sul fondo del contenitore, dopodiché si chiude lo stesso con il setto poroso già verniciato, lasciando la superficie verniciata verso l'esterno. I contenitori così preparati vengono pesati su una bilancia analitica e tenuti per cinque giorni in una camera climatizzata a condizioni ambiente, in modo da avere un rapporto costante di flusso del vapore in funzione del tempo. La quantità di vapore acqueo diffusa viene misurata attraverso un'ulteriore pesata da effettuare con bilancia analitica al termine dei cinque giorni di prova.

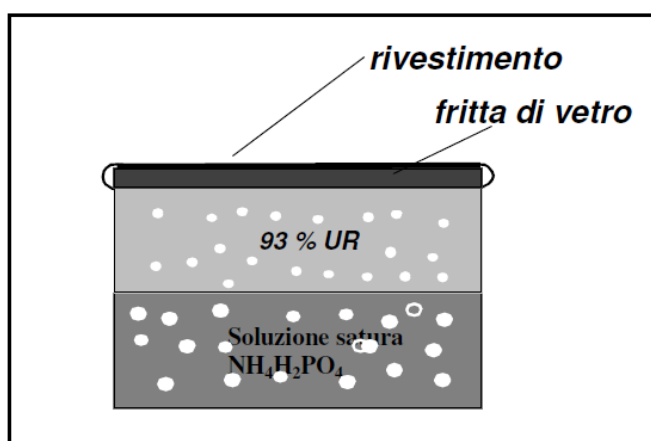


Fig.51: Schema dell'apparecchiatura per la determinazione del grado di diffusione del vapore acqueo

### **7.5 Metodica per la determinazione del grado di trasmissione dell'acqua liquida (UNI EN ISO 1062-3)**

Il grado di trasmissione dell'acqua liquida di un prodotto verniciante dipende dall'assorbimento e dalla permeabilità sia del rivestimento, sia del supporto. Per determinare il grado di trasmissione dell'acqua liquida di un prodotto o di un sistema di verniciatura il supporto deve avere un grado di assorbimento dell'acqua liquida significativamente più alto di quello del prodotto o del ciclo di verniciatura da sottoporre a prova.

I provini utilizzati devono essere puliti ed asciutti. È importante che sia conservata la porosità originale del supporto utilizzando provini nuovi per ogni determinazione. Si applica il prodotto o il sistema di verniciatura da sottoporre a prova, con spessore di circa 150 µm, sulla superficie di taglio del provino; il rivestimento applicato deve essere esente da difetti visibili.

- **Preparazione dei substrati**

Il substrato è pietra calcarea di dimensione 115 mm x 70 mm = 0,008 m<sup>2</sup>, di spessore pari a 20 mm. Si spazzolano energicamente le pietre calcaree sotto l'acqua e si lasciano poi essiccare per 24 ore ad una temperatura di 50 °C. Si ricondizionano, quindi, per 24 ore a temperatura ambiente.

- **Rivestimento dei substrati**

*Prima mano:* si versano 8,5 g di pittura sulla pietra e si distribuiscono uniformemente con un pennello piatto, ricoprendo anche i lati. Fare attenzione che tutti i pori della pietra siano chiusi.

*Seconda mano:* l'applicazione è fatta dopo 24 ore dalla prima mano utilizzando 6,5 g di pittura uniformemente distribuita come la prima mano.

- **Essiccazione della pittura.**

Dopo aver applicato la seconda mano si lascia riposare la pietra per 24 ore a condizioni ambiente quindi si essicca in stufa per 48 ore ad una temperatura di 50°C. Onde consentire alla pietra di poter riassorbire umidità dopo l'essiccazione a 50°C, la si lascia riposare nuovamente per 24 ore a condizione ambiente.

Tutti i supporti così preparati ed essiccati, sono sottoposti a tre cicli consecutivi di lavaggio comprendenti le seguenti condizioni:

- 24h d'immersione in acqua potabile a  $(23 \pm 2)$  °C;
- 24h di essiccamento a  $(50 \pm 2)$  °C.

I provini preparati come descritto, sono deposti su di uno strato di schiuma poliuretanicca con il bordo verniciato a contatto della spugna, la quale è riposta in una vaschetta contenente acqua potabile. L'acqua deve arrivare al bordo inferiore della pietra (il bordo verniciato della pietra). Si controlla periodicamente il livello di acqua e, in caso di necessità, si ripristina (la norma prevede che i bordi e le parti non verniciate siano sigillati ed il provino sia immerso per circa 1 cm). Dopo le 24 ore necessarie per lo svolgimento della prova, la pietra deve essere tolta dall'acqua, appoggiata su di un panno assorbente per 5 minuti e quindi pesata.

Per verificare il livello d'impermeabilizzazione alla prima pioggia, i provini trattati vengono sottoposti ad un primo test di determinazione del valore di  $W_{24}$  senza aver subito alcun lavaggio. Si procede poi come sopra enunciato.

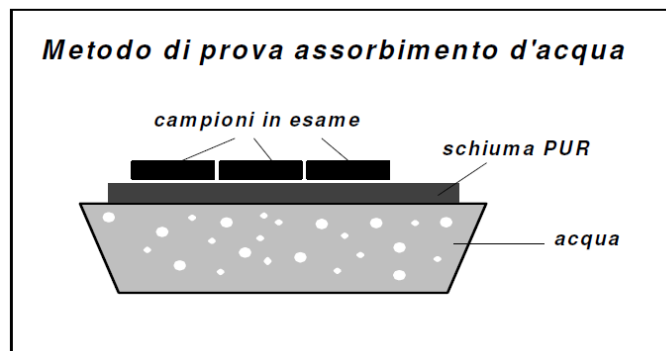


Fig.52: Schema dell'apparecchiatura per la determinazione del grado di trasmissione dell'acqua liquida

**BIBLIOGRAFIA**

- **“L'INDUSTRIA ITALIANA DELLE VERNICI”**, *Osservatorio per il settore chimico- Marzo 2000*
- **Edaplan - “DISPERDENTI POLIMERICI”**, *Munzing Chemie GmbH*
- **S. Caminati -“ DAI POLIMERI ALLE IDROPITTURE”**
- **“PROFILO DELL'INDUSTRIA DELLE PITTURE IN ITALIA”**, *Pitture e vernici- european coating 3/2004*
- **M. Duati, F. Perazzolo, F. Milani, C. Pocaterra – “LE NANOTECNOLOGIE APPLICATE ALL'INDUSTRIA DEL COATING ED AI MATERIALI DA COSTRUZIONE”**, *GFC Chimica, Ferrara*
- **“POLIMERI IN DISPERSIONE ACQUOSA”**, *Appunti Vinavil*
- **F. Duval, A. Fream – “PITTURE MURALI PER ESTERNI IN EUROPA”**, *Eliokem*
- **M. A. Di Salvo – “LE TINTE AI SILICATI NEL RECUPERO DELLE SUPERFICI DEI CENTRI STORICI”**