

Appunti del corso “Le vernici”

Gli appunti sono inerenti ad una parte delle lezioni nel campo delle vernici del modulo di applicazioni industriali dei polimeri della laurea magistrale in Chimica Industriale.

I documenti utilizzati per la stesura degli appunti sono:

Macromolecole: scienza e tecnologia, Vol I , Pacini Editori nei capitoli III 1.8, III 1.9 scritti dal Dott. A. Bigogno ed il Prof. A. Priola e il cap. scritto dal Dott. F. Balestrazzi ed il Dott. A. Iacono III 2.7

I quaderni dell'osservatorio chimico. L'industria delle vernici dal sito <http://www.osservatoriochimico.it>

Brock, Groteklaes, Mischie, “European Coating Handbook” Ed. Ulrich Zorll

A.R. Marrion “The Chemistry and Physics of Coatings “ Ed. RCS.

Un ringraziamento particolare al Dott. A. Bigogno per aver messo a disposizione il suo personale materiale.

Capitolo. 1 Introduzione

Si definisce come prodotto verniciante (PV): “una miscela di prodotti chimici che, applicata in più mani mediante una sequenza ben definita di operazioni, 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.”

Pitture e vernici sono quindi prodotti liquidi o in polvere capaci di formare un film solido, continuo e aderente quando applicati come strato sottile sulla superficie di un substrato. L’impiego delle vernici ha scopi protettivi o decorativi e mira a fornire alle varie superfici particolari proprietà di lucentezza, durezza, resistenza all’abrasione, resistenza chimica ecc. I substrati che più generalmente sono sottoposti al trattamento di verniciatura sono costituiti da metalli, superficie esterne ed interne delle case, legno, materie plastiche, carta, etc. Le miscele impiegate per i trattamenti superficiali dei vari substrati acquistano denominazioni diverse (pitture, vernici, lacche, smalti, fondi, finiture) anche in base ad un linguaggio empirico (talvolta improprio) che è entrato in uso nella fase primitiva e artigianale di formulazione e preparazione dei prodotti vernicianti. Per ora sarà sufficiente dire che per pitture (in inglese *paints*) si intendono prodotti contenenti pigmenti che danno origine a films non trasparenti che mascherano il supporto. Le pitture di superficie, particolarmente lisce, lucide e dure vengono chiamate smalti (in inglese *enamels*). Le vernici propriamente dette (in inglese *varnishes*) comprendono invece prodotti non pigmentati, che forniscono films trasparenti e lasciano visibile il supporto spesso esaltandone l’aspetto (ad es. venature del legno). Spesso il termine vernice acquisisce un significato più generale comprendente anche prodotti pigmentati.

Cenni storici

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. Esse hanno fatto la loro prima comparsa agli albori della civiltà e da allora hanno sempre accompagnato l’uomo in tutte le tappe della sua grande avventura. La storia delle vernici è ricchissima di testimonianze di grandissimo interesse e valore storico. Le vernici a base di olio di lino erano note già agli antichi egiziani e fino al 1800 l’olio di lino costituì pressoché l’unico veicolo per pitture e vernici. E’ iniziato allora l’impiego di oli cotti, oli modificati con colofonia e altre resine naturali per migliorarne la velocità di essiccamento e alcune proprietà del film. 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. All’inizio del 1900 sono comparsi i primi polimeri sintetici (resine fenoliche) ed essi sono stati impiegati come leganti in miscela con l’olio di lino, fino al termine della prima guerra mondiale (e quindi tra il 1918 e il 1920) quando grandi surplus di nitroglicerina e nitrocellulosa, 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, - e 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 in 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. A partire dal 1930 è iniziato il vero sviluppo tecnologico dell’industria delle vernici con l’ingresso nel settore delle resine alchidiche. Le resine alchidiche sono state per oltre 50 anni il componente fondamentale delle pitture e vernici, ampliandosi e diversificandosi nelle caratteristiche ed impieghi. L’introduzione all’inizio del 1970 delle resine acriliche ha praticamente soppiantato l’impiego delle resine nitrocellulosiche nel settore ritocco automobilistico ed eroso dei settori d’impiego delle resine alchidiche.

Gli anni a seguire registrarono un grandissimo numero di innovazioni e progressi. 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 di pitture a base di emulsioni acquose e di acetato di polivinile (1950) e più tardi le epossidiche e le poliaccriliche (anni ’60) e molto più tardi con le vernici a polveri (poliesteri insaturi) e 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. Negli anni successivi lo sviluppo è stato intenso con l’introduzione sia di nuove classi di polimeri quali nuove resine epossidiche e le resine poliuretaniche, sia di nuove tecnologie di applicazione (elettrostatica, elettroforetica, etc.), per cui si può affermare che non esiste altro settore industriale che impieghi tanta varietà di prodotti e di tecnologie orientate in modo specifico a soddisfare le richieste delle diverse applicazioni.

L’industria delle pitture e vernici, come molte altre, è stata colpita a partire dal 1973 dai forti incrementi nei costi delle materie prime, dei combustibili e dell’energia in genere. Inoltre le amministrazioni sia centrali che locali sono diventate sempre più sensibili ai problemi di inquinamento ambientale e hanno imposto gradatamente l’impiego di nuove tecnologie capaci di ridurre l’inquinamento dell’aria, dell’acqua e degli scarichi solidi. La prima legge a questo riguardo è la famosa «Rule 66» di Los Angeles del 1976 che poneva limiti all’emissione nella atmosfera di solventi fotochimicamente attivi.

L’industria delle pitture e vernici ha reagito, spesso con significativi successi, sia alla mutata situazione di disponibilità e costo delle materie prime e dell’energia, che alle regolamentazioni sempre più rigide e limitanti imposte dalle leggi dei vari paesi. Da una parte sono stati introdotti nuovi tipi di prodotti (resine acriliche, epossidiche, uretaniche) con caratteristiche migliorate per quanto riguarda la protezione dalla corrosione e la resistenza all’invecchiamento all’esterno; dall’altra

vi è una tendenza generale a ridurre e talora ad eliminare l'impiego dei solventi organici o ad impiegare l'acqua come mezzo disperdente.

I sistemi vernicianti più avanzati che vanno incontro a queste esigenze comprendono: le vernici «all'acqua», «ad alto solido», vernici in polvere e vernici «senza solventi» reticolabili con radiazioni.

Importanza dell'industria delle pitture e vernici.

L'industria delle pitture e vernici costituisce uno dei rami più importanti della chimica secondaria e ricopre un ruolo importante nel campo industriale contribuendo in modo sensibile, anche se poco conosciuto, all'economia dei paesi industriali. L'importanza delle pitture e vernici è evidente dal contributo che esse danno alla protezione dei materiali metallici dalla corrosione, all'allungamento della vita e all'aspetto estetico di strutture quali edifici, impianti industriali, automobili, elettrodomestici, oggetti per la casa, etc. Difficile trovare un materiale strutturale che non sia verniciato.

Con un valore della produzione pari a 2500 milioni di € le vernici contribuiscono per il 6% alla produzione chimica nazionale; gli addetti sono 16.000, cioè il 9% dei lavoratori chimici in Italia. Al di fuori dei confini nazionali, 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.

Queste cifre, sufficienti a tracciare il profilo di importanza del settore nell'economia del nostro Paese e dei Paesi OCSE, non bastano ad illustrare la rilevanza strategica del ruolo che le vernici recitano per lo sviluppo ed il mantenimento del livello di vita raggiunto dalla comunità socioeconomica occidentale.

Per rendersi conto della rilevanza di tale ruolo basta pensare che la necessità di proteggere mediante verniciatura deriva dal fatto che la superficie di qualsiasi oggetto è vulnerabile a causa dell'azione aggressiva di molti agenti chimici e fisici presenti in natura o prodotti artificialmente. Le radiazioni solari, l'acqua nelle sue varie forme (pioggia, neve, brina, nebbia, umidità, rugiada), l'anidride carbonica, l'ossigeno, gli ossidi di azoto, l'anidride solforosa, e così via, attaccano e distruggono più o meno rapidamente metalli, legno, e cemento, danneggiando comunque sensibilmente anche materiali molto resistenti come pietre, marmi, ceramiche ecc. Senza le vernici, perciò, quello che oggi è un patrimonio immenso, inestimabile, che appartiene all'umanità intera e si estende all'intero pianeta, un patrimonio fatto di case, edifici, musei, ospedali, scuole, navi, aerei, dighe, ponti, porti, impianti, piattaforme, tralicci, antenne, treni, macchine, macchinari, automobili, mobili, ed un numero smisurato di manufatti industriali, sarebbe solo un immane cumulo di ruggine e macerie.

Sempre per restare nel tema dell'importanza del ruolo delle vernici per la nostra società, si potrebbe continuare dicendo che, senza le vernici segnaletiche, il traffico non sarebbe possibile, che le vernici intumescenti ritardano i processi di combustione, che le vernici decontaminanti permettono

la vita all'interno di una centrale nucleare, che le vernici antivegetative permettono di mantenere altamente competitivo il trasporto via mare, che le vernici sono i materiali più efficienti del mondo dato che, ad esempio, uno spessore di soli 80 micron permette che un'auto funzioni per tutta la vita, ad un costo che non raggiunge neanche lo 0,2% del costo totale!

Ma oltre alla funzione protettiva le vernici svolgono anche un'altra importantissima funzione socio-economica: la decorazione attraverso il colore. Il colore è parte integrante della nostra vita e svolge funzioni diverse, dove gli aspetti personali e pubblici, sociali ed economici, si mescolano e si sovrappongono senza sosta. Il colore stimola la fantasia, produce benessere, aiuta la vita, promuove gli scambi, è parte fondamentale dei nostri più complessi meccanismi psicologici.

Le vernici come veicolo di innovazione

Le vernici, a qualsiasi applicazione siano destinate, vengono inglobate nel manufatto che ricoprono, influenzandone, spesso determinandone, la fungibilità, la qualità, la vita utile. In tale posizione, esse possono trasferire, e di fatto trasferiscono, tecnologie innovative ai settori a valle nella filiera industriale, e si propongono quindi come veicolo di innovazione.

Questo è proprio quanto è accaduto ai tempi dell'introduzione dell'elettroforesi e quindi delle vernici all'acqua o dei PV in polvere nel mercato dell'industria metalmeccanica, due innovazioni di grande spessore che hanno avuto impatto efficacissimo sul miglioramento dei processi e della qualità dei prodotti finali, incrementando fortemente la competitività degli operatori a valle che le avevano adottate.

Per questo ruolo, e per la mancanza di una seria minaccia da parte di prodotti sostitutivi, le vernici si trovano in uno stadio del ciclo di vita che esce fuori dagli schemi, con una fase di declino che sembra voler ritardare il suo arrivo a tempi indefiniti.

Tuttavia, se tale può sembrare il settore da un punto di vista concettuale, è pur vero che da un punto di vista analitico, invece, esso mostra, nell'economia di mercato occidentale, scarse capacità di espansione e pertanto scatena una competitività tra imprese (e tra Paesi) basata sulla conquista di quote di mercato. La lotta diventa aspra e si appella sempre più alla concentrazione dell'offerta tramite acquisizioni e fusioni ed alla ricerca di vantaggi competitivi significativi e durevoli. La strada maestra per la ricerca di vantaggi durevoli è, come sempre, l'innovazione, intesa come la realizzazione di un'idea nuova che risolva *meglio* i problemi del cliente. Come tale essa ha origine nella conoscenza approfondita dei bisogni, palesi e latenti, del cliente e nella conoscenza altrettanto approfondita della dinamica competitiva del business e delle competenze distintive della propria azienda.

L'innovazione consente di abbattere i costi, o di spuntare prezzi più elevati, o di erigere barriere all'ingresso, raggiungere una più efficace personalizzazione del prodotto-servizio, conseguire un miglior posizionamento competitivo.

Attraverso la duplice funzione, decorazione e protezione, le vernici coprono un arco di valori di straordinaria importanza.

Nell'economia:

- per l'immenso patrimonio che esse sono capaci di conservare;
- per "l'assicurazione sulla vita" che sottoscrivono per un numero enorme di manufatti e strutture;
- per la competitività che sono capaci di apportare ai settori di utilizzo, se progettate e prodotte da imprese dinamiche e motivate, capaci di offrire prodotti fortemente "customerizzati";
- per la loro importanza come fattore di sviluppo;
- per la loro efficacia come veicolo di innovazione.

Nella società e nella vita:

- per il ruolo che vi svolge il colore.

La criticità della posizione italiana

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.

I forti legami tra vernici e importanti settori a valle in cui l'industria italiana ha alcuni dei suoi punti di forza (si pensi al sistema casa-arredamento, auto) fanno sì che i rischi che riguardano le vernici finiscano per essere rischi concreti di un più ampio insieme di imprese. A valle il venir meno di un'offerta di vernici italiana, dinamica, innovativa e funzionale - com'è ora - alle esigenze dei propri clienti (e dei sistemi distrettuali) italiani, potrebbe incidere negativamente sulla competitività di questi ultimi.

In estrema sintesi le difficoltà dell'industria sono strettamente legate a quattro fattori:

0. imprese di piccole dimensioni, quasi "personali" e poco capitalizzate;
1. I processi di globalizzazione che all'estero hanno favorito la crescita di grandi operatori che tramite importanti acquisizioni, hanno assunto un ruolo determinante anche nel mercato italiano;
2. Il sistema distributivo italiano che si presenta del tutto anomalo rispetto a quello europeo in quanto caratterizzato dalla frammentazione, dalla scarsa trasparenza e dal ruolo limitato della distribuzione moderna;
3. La presenza - connessa alle anomalie del sistema distributivo italiano - 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.

Questi quattro fattori operano congiuntamente per frenare gli sforzi di sviluppo delle imprese italiane di vernici:

- I grandi gruppi esteri possono giocare economie di scala, marchi, immagine e capacità distributive difficilmente imitabili e "approfittano" dell'incapacità di crescere delle imprese italiane acquisendo marchi e impianti, indebolendo l'offerta italiana e nel contempo appropriandosi di alcune delle migliori imprese italiane. Il comportamento delle imprese estere è ineccepibile e spesso ha permesso anche un rafforzamento delle produzioni italiane. Ciò non toglie che l'offerta italiana sia negativamente toccata da questo sviluppo e che venga ad essere messa in pericolo la presenza di imprese italiane dinamiche e propositive.
- Il sistema distributivo italiano (e la difficoltà a proporsi come obiettivo l'intero mercato) facilita in modo particolare operatori marginali che puntano ad avere una quota rilevante di mercati molto ristretti come quelli provinciali o addirittura comunali. A soffrire di questa situazione sono gli operatori piccoli e medi che si pongono sul mercato in modo trasparente, in quanto finiscono per incontrare una forte concorrenza a livello locale, che limita le prospettive di sviluppo e comprime i loro margini e di conseguenza la possibilità di sostenere investimenti in qualità, innovazione, risorse umane e marketing.
- Il mercato delle vernici - ed in particolare quello delle vernici per l'edilizia - è in Italia di conseguenza condizionato da fattori anomali che penalizzano gli sforzi delle imprese industriali medie e piccole. Sono infatti le micro-imprese marginali (1, 2, 3 dipendenti con meno di 250.000 € di vendite) a condizionare fortemente lo sviluppo delle altre, di quelle cioè che potrebbero porsi l'obiettivo della crescita dimensionale, dell'internazionalizzazione, dell'innovazione e della qualità.

La dipendenza dall'estero

Rilevante è la dipendenza dall'estero per gli approvvigionamenti di materie prime. Fino a qualche anno fa, Montedison produceva una buona gamma di resine e pigmenti, ed in particolare a Scarlino produceva biossido di titanio, pigmento di grandissima rilevanza strategica. Oggi la produzione italiana di materie prime si limita a qualche resina di tipo tradizionale ed in via di estinzione, a qualche carica, a qualche diluente e a qualche additivo.

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, in misura diversa da segmento a segmento, ma comunque con conseguenze gravi sul loro profitto. Il già citato pigmento bianco biossido di titanio è, ad esempio, prodotto solo da quattro produttori a livello mondiale, tutti stranieri:

- Dupont (USA), uno tra i maggiori produttori mondiali sia di biossido di titanio che di vernici;
- Kronos (Germania);
- Tioxide (UK), il più grande produttore di titanio in Europa, che ha rilevato l'attività Scarlino dalla Montedison; Tioxide appartiene al Gruppo ICI, che a sua volta è tra i più grandi produttori mondiali di vernici;
- Millennium (USA).
-

E' evidente che per questa vitale materia prima l'offerta ha chiaramente i connotati dell'oligopolio.

Conclusione.

In sintesi emergono diversi elementi quali caratteristiche specifiche dell'industria dei prodotti vernicianti.

Il prodotto verniciante

- Le imprese italiane sono in posizione di debolezza nei confronti dei fornitori di materie prime.
- Il punto più critico è il processo produttivo, specialmente per le imprese italiane, che trovano più difficile combattere la scarsa riproducibilità del processo a causa della frammentazione dei lotti.
- La presenza contemporanea di tre caratteristiche peculiari (residuo secco, applicazione, colore) non contribuisce alla trasparenza della competizione ed alimenta il disorientamento del consumatore medio.

L'offerta e la domanda in Italia

- Esiste un elevatissimo livello di frammentazione nel settore, di gran lunga superiore a quello delle altre nazioni europee.
- L'arretratezza del sistema distributivo ed il ritardo della Grande Distribuzione Organizzata (GDO), che favoriscono il prosperare della frammentazione, ostacolano le imprese che si propongono per una competizione a livello nazionale.

Il ruolo e l'importanza delle vernici nello sviluppo economico

- I prodotti vernicianti industriali hanno forte impatto sulla competitività degli utilizzatori e pertanto l'industria delle vernici nel suo complesso influisce sulla competitività delle industrie manifatturiere.
- Le vernici, inglobate nel manufatto che ricoprono, ne condizionano la qualità e la vita utile, e trasferiscono innovazione tecnologica nei settori a valle.

La qualità e l'ambiente

- Il produttore di vernici non è oggettivamente in grado di controllare fino in fondo l'idoneità e la conformità dei suoi prodotti. Il problema è più grave per le imprese italiane, a causa della ridotta dimensione dei lotti produttivi. Occorre allora, in Italia più che altrove, che il focus del controllo si sposti dal prodotto al processo, realizzando interventi allo scopo di regolarizzare la produzione. Sotto questo aspetto, la realizzazione del Sistema della Qualità Aziendale secondo le Norme ISO 9000 appare in grado di recitare un ruolo di importanza primaria.
- Il produttore di vernici deve affrontare costi ambientali elevati, costi che derivano dall'obbligo di ottemperare alla vasta normativa in materia di tutela dell'ambiente, interno ed esterno agli stabilimenti (emissioni atmosferiche, scarico di reflui idrici, igiene e sicurezza sul lavoro, rumore, attestazioni documentali sullo stato di attuazione degli obblighi, corsi di formazione, prevenzione incendi, classificazione ed etichettatura dei preparati pericolosi, trasporto delle merci pericolose, etc.). Tali costi sono in Italia pesantemente aggravati dalla complessità e sovrapposizione delle norme, dalla variabilità delle interpretazioni, dalla frequente impreparazione di molti addetti ai controlli. In sostanza, la complessità delle leggi da un lato e la irrazionalità dei controlli dall'altro, finiscono col punire chi alle leggi si attiene e favorire viceversa quelli che le eludono. Accade quindi che micro imprese marginali, protette proprio dalla loro dimensione, sfuggono al controllo, eludendo i costi che invece tutte le altre imprese (piccole, medie e grandi) sono costrette a sopportare.

L'innovazione nelle vernici

- La vera innovazione prestazionale è nelle mani dei fornitori di materie prime, e segnatamente dei produttori di resine.
- Da parte dei produttori di vernici è da notare una limitata innovazione tecnologica che deriva, anche, da una difficile collaborazione con le Università e i Centri di ricerca pubblici, non sempre disponibili sul piano dei costi, dell'assistenza, della condivisione di obiettivi comuni. La limitatezza dell'innovazione tecnologica nelle piccole/medie

industrie delle vernici deriva in alcuni casi anche dalla incapacità di saper gestire un sistema di rapporti, tra industria e ricerca, incapacità che porta a premiare maggiormente iniziative di immediato realizzo nel breve periodo piuttosto che, secondo una politica di sviluppo, risultati proiettati in un futuro più o meno lontano.

- Una innovazione non di tipo prestazionale, ma che darebbe un grande vantaggio competitivo in termini di velocità di risposta e di differenziazione, è l'introduzione delle tecnologie informatiche nell'area della progettazione dei PV. Necessaria soprattutto in Italia, dove il trasferimento del know how è ancora basato, in molti casi, sulla tradizione orale. Ancor più efficace potrebbe rivelarsi l'introduzione delle tecnologie informatiche nell'area del processo produttivo, al fine di mettere sotto controllo tutte le variabili che lo influenzano. Come già detto, il conseguimento di una maggiore conformità è soprattutto necessario per le imprese italiane, visto che le straniere sono in questo avvantaggiate dalla maggior dimensione dei lotti produttivi;
- Queste innovazioni, tuttavia, devono essere precedute o accompagnate, a livello interno delle imprese, dalla formazione manageriale, mentre a livello esterno, occorrerebbe dare vita ad iniziative di formazione specifica per i diplomati delle scuole tecniche e, nelle Università, a corsi di laurea in chimica della formulazione.
- Le imprese che investono in innovazione ambientale non riescono a coprire i costi attraverso prezzi più alti, in quanto il mercato non premia questi sforzi competitivi.

La struttura competitiva del mercato

- Il mercato italiano presenta un grado di frammentazione ben superiore a quello degli altri mercati europei, ove moltissime micro imprese competono con le restanti. Questo aspetto è estremamente condizionante per lo sviluppo tecnologico ed economico dell'intero settore, ai fini della competizione globale che ci attende. La frammentazione ha impedito che si formassero in Italia realtà sufficientemente grandi per fronteggiare i colossi stranieri, ad armi pari 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.
- Nei mercati frammentati le aziende che si danno progetti di crescita sono strutturalmente svantaggiate nei confronti delle altre. Gli svantaggi non derivano solo da motivi legati alla struttura del business ma anche dal gap di costo che dette aziende devono sopportare a causa della loro "visibilità" agli organi di controllo, sia per il rispetto delle regole della concorrenza, sia per il rispetto delle norme tributarie, ambientali e sociali.
- In un mercato che con l'eccezione di pochi segmenti è culturalmente poco evoluto, non sempre capace di apprezzare il "valore" del prodotto ed attento solo al prezzo, le aziende che si pongono seriamente sul mercato sono costrette ad una concorrenza che tende a deprimere stabilmente il livello dei prezzi.

Gli aspetti internazionali

- La bilancia per le materie prime è fortemente negativa, ma quella dei prodotti finiti è in attivo per 200 milioni di €.
- Le imprese maggiori sono estenuate dalla lotta dei prezzi. Molti imprenditori, assecondando le necessità di crescita "esterna" denunciate dalle multinazionali straniere, hanno ceduto l'attività. La partecipazione di capitale straniero è così diventata di grande rilievo.

Capitolo 2. Classificazione delle pitture

Dal punto di vista merceologico e di mercato l'industria delle pitture e vernici può essere suddivisa in due settori nettamente distinti e con caratteristiche particolari:

- prodotti al dettaglio (*tradepaints*)
- pitture e vernici industriali.

La prima linea di prodotti comprende prodotti vernicianti usati da privati e artigiani e venduti attraverso punti di vendita al dettaglio. Si tratta di prodotti vernicianti per la casa e per l'edilizia (interni ed esterni), prodotti per rifacimenti di carrozzeria e altri di minore importanza.

La seconda linea, di prodotti comprende le pitture e vernici impiegate nella verniciatura di manufatti industriali; esse sono vendute direttamente dal produttore alle industrie utilizzatrici o alle imprese di verniciatura ed hanno caratteristiche e proprietà particolari che sono concordate specificamente per ogni singolo impiego tra produttore e utilizzatore. I due settori sono quasi equivalenti per quantità e valore; nei paesi altamente industrializzati vi è un certo prevalere di importanza delle vernici industriali

Il settore delle vernici industriali è sempre stato il più importante dal punto di vista qualitativo, quello dove più vivace e dinamica è l'innovazione che poi si estende agli altri settori; è il settore più sensibile alle soluzioni innovative e il più pronto ad adottarle.

L'esigenza di ricoprire supporti tra i più svariati oggetti destinati agli usi più diversi, di tutte le forme e dimensioni, ha fatto sì che si sviluppasse una articolatissima tipologia di prodotti vernicianti. E' sorta quindi la necessità di classificare questi prodotti e sono nate diverse specie di classificazione a seconda:

- della loro posizione all'interno del ciclo di verniciatura (isolanti, primer di aderenza, antiruggini, fondi, stucchi, smalti ecc.);
- della destinazione d'uso (carrozzeria, casa, industria del legno, edilizia, anticorrosione, marina, nautica, auto primo impianto, industria meccanica; quest'ultima poi si suddivide in sottosegmenti specialistici come can coating o litolatta, coil coating, ecc.);
- del tipo di filiazione (aria o forno);
- del tipo di applicazione (pennello, rullo, spruzzo, spruzzo elettrostatico, elettroforesi, immersione, ecc.);
- dello stato fisico in cui si presentano: PV in polvere (polveri) e PV liquidi;
- del tipo di solvente: prodotti all'acqua (idrosolubili o idrodiluibili) e prodotti al solvente;
- del tipo di resina che compare nella loro composizione (alchidiche, epossidiche, acriliche, viniliche, poliesteri, poliuretani, ecc.).

Naturalmente nella pratica si suole utilizzare più classificazioni contemporaneamente per indicare un certo prodotto. Ad esempio si dice: "smalto poliaccrilico per carrozzeria" e si utilizza perciò la posizione nel ciclo di verniciatura (smalto), il tipo di resina che costituisce il legante

(poliacrilico) e la destinazione d'uso (Carrozzeria). Da notare che in Italia quest'ultima specificazione è quasi sempre presente, al contrario di quanto avviene in Germania, dove prevalgono nettamente le specificazioni di prodotto. Questo diverso modo di esprimersi denota, forse, una maggior propensione degli italiani al mercato, contrapposta ad un maggior orientamento al prodotto da parte dei tedeschi.

Le materie prime

Sostanzialmente un prodotto verniciante è costituito da una miscela di quattro tipi di materie prime.

1. un legante polimerico o precursore di esso
2. un mezzo solvente e/o disperdente
3. un pigmento ed eventualmente cariche
4. additivi vari.

Le resine

La *base polimerica* costituisce il componente essenziale e indispensabile del sistema verniciante; essa ha lo scopo di dare origine alla formazione di un film continuo ed aderente al substrato in grado di inglobare e legare tra di loro tutti i componenti del sistema. La funzione filmogena e legante del componente polimerico è fondamentale per il comportamento di un prodotto verniciante ed implica chiaramente la natura macromolecolare del componente stesso.

Le resine sono polimeri generalmente solubili nei comuni solventi organici o in acqua (alchidici, acrilici, epossidici, poliuretani, poliesteri, vinilici, ecc.).

Sempre presenti, determinano la natura del PV e ne condizionano fortemente le caratteristiche e le prestazioni. Così, ad esempio, 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.

Le più importanti sono:

- resine alchidiche - Sono derivate da policondensazione di anidridi, 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;
- 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, specialmente le acriliche a forno, e vengono utilizzate per smalti destinati all'industria automobilistica e degli elettrodomestici;
- 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 poliammino-

ammidico, 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); tuttavia 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 ;

- resine poliesteri - Sono chimicamente simili alle alchidiche, ma senza modificazioni con olio (Oil Free Alkyd). Hanno prestazioni protettive superiori alle alchidiche, ma ne conservano quasi inalterata la versatilità applicativa, e si posizionano quindi, in termini di caratteristiche, costo e prestazioni, tra le alchidiche e le acriliche. Con le resine poliesteri è possibile ottenere PV con un residuo secco tra i più elevati, certamente superiore al 70% all'applicazione;
- resine poliuretaniche.

In conclusioni se si richiedono solo buone prestazioni generali, sia per smalti che per fondi, sia per essiccazioni a temperatura ambiente che a caldo, si ricorre alle resine alchidiche. Per smalti pregiati essiccanti a temperatura ambiente, si devono adoperare poliuretani alifatici; per smalti pregiati a forno si ricorre invece alle acriliche o alle resine poliesteri. Se infine si ha bisogno di fondi con elevate prestazioni protettive è bene utilizzare, sia a temperatura ambiente che a caldo, le resine epossidiche.

I solventi.

Il mezzo solvente o disperdente ha la funzione di fluidificare il sistema e renderne possibile l'applicazione sul substrato. Esso viene poi allontanato dal sistema per evaporazione dopo l'applicazione stessa. Mentre come solventi si possono impiegare diversi composti organici e talvolta l'acqua, come mezzo disperdente si impiega generalmente l'acqua con solventi polari. Questi componenti sono ovviamente assenti nelle vernici in polvere e nelle vernici a 100% solido.

I solventi a vario grado di volatilità, sono quasi sempre utilizzati in miscela tra loro (idrocarburi, alcoli, esteri, chetoni, acqua, ecc.). Sono destinati ad evaporare e quindi non se ne trova traccia nel film essiccato.

La messa a punto di una buona miscela solvente per un determinato PV è un lavoro molto importante e critico. Infatti il solvente deve:

- tenere in soluzione 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 impedire un buon flow del film e 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.

Anche nella formulazione di una miscela solvente, quindi, il tecnico si trova di fronte alla necessità di gestire delicati equilibri .

E' in atto una chiara tendenza nell'industria delle pitture e vernici a ridurre l'impiego di solventi o a sostituirli con l'acqua come mezzo disperdente. Questo fatto è dovuto sia all'alto costo dei solventi stessi, sia al fatto che, nella fase di evaporazione, detti solventi inquinano l'ambiente, a meno di ricorrere a costose apparecchiature per recuperarli o eliminarli. Un prodotto verniciante al momento dell'applicazione può contenere dal 20 al 50% di legante polimerico, dal 20 al 40% di pigmento e dal

30 al 60% di mezzo solvente o disperdente, a seconda della tecnologia di applicazione (pennello, spruzzo, etc.) o del tipo di impiego (fondo, finitura etc.).

Due milioni di tons. di solvente vengono usati annualmente in Europa per le pitture., di queste circa l'80% per le pitture industriali. Il contenuto di sostanze volatili organiche emesse dalle pitture viene indicato come VOC (volatiles organic compound).

Mediamente la sua concentrazione è di 420g/l, per le pitture ad alto residuo solido è di 240 g/l.

Le principali categorie di pitture che hanno zero o basso VOC cioè in assenza di solvente sono:

1. pitture in polvere
2. pitture ad alto residuo solido
3. pitture all'acqua
4. vernici indurenti mediante radiazioni UV

I pigmenti.

I pigmenti sono prodotti solidi impiegati in forma di polvere di opportuna granulometria, insolubili nel mezzo verniciante. La loro funzione è duplice: colorare e conferire capacità al sistema verniciante in modo da nascondere il substrato su cui il sistema è applicato.

Sono composti organici o inorganici, insolubili (ossidi, cromati, ferrocianuri, ftalocianine, toluidine, azoici, ecc.). 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. I pigmenti sono sempre presenti come fase dispersa (eccezion fatta per le finiture trasparenti). Un tipo particolare di pigmenti sono i coloranti, composti organici solubili, che impartiscono colore ma lasciano inalterata la trasparenza propria del film e si utilizzano perciò nelle finiture trasparenti colorate. Pigmenti e coloranti costituiscono spesso la parte più costosa della formulazione.

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) al di là della quale il film perde completamente la sua continuità con un decadimento drastico di tutte le sue caratteristiche.

Un pigmento è tanto più pregiato quanto maggiore è la sua resistenza alla luce. Naturalmente il costo varia in proporzione, e a volte raggiunge livelli proibitivi, centinaia di volte superiore alla media. La scelta di un pigmento, quindi, passa per la ricerca di un equilibrio ottimale tra colore, sua conservazione nel tempo, coprenza, costo e assorbimento d'olio.

Le cariche .

Le cariche sono costituite da prodotti meno costosi dei pigmenti e permettono di migliorare le caratteristiche estetiche e reologiche del sistema e/o di ridurre la quantità necessaria di pigmento.

Sali inorganici insolubili (silicati, solfati, carbonati ecc.). Spesso presenti, non impartiscono né colore né coprenza, e costituiscono la parte più povera della formula. Nei fondi, negli stucchi e talvolta nelle finiture, svolgono una importante funzione di “riempimento” e facilitano le operazioni di livellamento e di carteggiatura.

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).

Gli additivi sono molto numerosi e vengono classificati a seconda dell'azione che esercitano. Si parla perciò di:

- antipelle - procurano che l'essiccazione del film avvenga omogeneamente in tutto il suo spessore e non solo in superficie; se ciò avvenisse, si creerebbe in superficie una pellicola secca, la pelle, che “galleggerebbe” sul resto del film ancora liquido;
- antiingiallenti - assorbono le radiazioni UV, evitando che esse vadano a degradare e ingiallire il film;
- acceleranti - accelerano l'essiccazione ad aria, catalizzando la reazione con l'ossigeno;
- antisedimentanti - aiutano a tenere in sospensione le particelle di pigmenti e cariche, evitando o rallentando la loro sedimentazione;
- plastificanti - aumentano l'elasticità della pellicola secca;
- distendenti - procurano una superficie “distesa” del film, evitando che si formi in modo eccessivo l'aspetto “buccia d'arancia”;
- ecc.

L'efficacia degli additivi varia in funzione della quantità utilizzata, con un massimo dell'efficacia che corrisponde ad una percentuale ben precisa (di solito agiscono in % molto basse, mai superiori al 3-4% e spesso dell'ordine delle ppm) e della natura del prodotto. Per esempio un distendente ottimo per uno smalto alchidico può non essere efficace in uno smalto acrilico, oppure non alle stesse dosi in quanto agiscono aumentando la tensione superficiale della pittura.

La tecnologia di prodotto.

Il know-how tecnologico di un produttore consiste nella conoscenza approfondita delle caratteristiche delle materie prime e nella conoscenza altrettanto approfondita dei bisogni dei mercati di sbocco, in modo da poter scegliere, tra le numerosissime combinazioni quali-quantitative a disposizione, quelle più efficaci ed efficienti (cioè più rispondenti ai bisogni degli acquirenti ed al costo minore).

In pratica, egli deve saper progettare (o formulare) il prodotto in vista di determinate applicazioni, scegliendo per questo la formulazione di prodotto più opportuna e le rispondenti materie prime nei rapporti quantitativi ottimali; deve poi accertarsi, su scala di laboratorio, che il prodotto formulato risponda ai requisiti, e deve infine applicare una tecnologia produttiva che gli consenta di “industrializzare” in modo congruente il prodotto formulato e testato.

A partire dagli anni '60 l'industria delle vernici ha prodotto grandi sforzi di ricerca per migliorare le prestazioni dei PV, in particolare per quanto riguarda i costi di applicazione e l'impatto ambientale durante l'applicazione. Da una tecnologia unica, peraltro ancora ben presente, (resine tradizionali + pigmenti / cariche + solventi) si è passati ad una molteplicità di tecnologie, classificabili come segue:

- prodotti tradizionali: rappresentano ciò che rimane dell'unica tecnologia d'origine, ma con tutti i miglioramenti che la ricerca ha potuto nel frattempo apportare, sia in termini di prestazioni che in termini di applicazione. Hanno una presenza ancora molto rilevante (tranne i PV nitroderivati che sono quasi completamente scomparsi) ed occupano una posizione di dominanza laddove le altre tecnologie non apportano sufficienti vantaggi o addirittura non sono applicabili (ad es. macchine agricole, trasporti pesanti, macchine utensili, macchinari di produzione ecc.). Nell'ambito dei prodotti tradizionali meritano un cenno particolare i prodotti per coil coating e per can coating (o litolatta). I primi sono destinati alla verniciatura di nastri metallici, che scorrono ad alta velocità mentre un sistema di rulli provvede a spalmare sulla loro superficie uno spessore determinato di prodotto, reticolabile a temperature molto elevate in tempi brevissimi. I secondi invece sono destinati alla verniciatura interna ed esterna di barattoli, lattine, scatole, tubetti, ecc., in banda stagnata o alluminio, per alimentari e non.
- prodotti ad alto solido, in cui il residuo secco è ragionevolmente più elevato rispetto ai prodotti tradizionali (ad es. 70-75%), al duplice scopo di disperdere meno solvente nell'ambiente e ridurre i costi di trasporto e applicazione. Sono destinati prevalentemente alla verniciatura industriale a spruzzo, sia dei metalli che del legno, e si trovano attualmente nella fase di sviluppo o di incipiente maturità.
- prodotti all'acqua, suddivisi a loro volta in idrosolubili se l'acqua costituisce praticamente tutta la fase volatile e fa da solvente al legante) e idrodiluibili (quando la fase volatile del prodotto come fornito è costituita invece da solventi organici, e l'acqua si aggiunge solo al momento dell'applicazione in sostituzione del normale diluente organico). La finalità di questi prodotti è evidentemente quella di ridurre le emissioni di solvente nell'ambiente e nello stesso tempo eliminare sostanze nocive ed odori sgradevoli durante l'applicazione. Questi prodotti sono destinati prevalentemente alla verniciatura industriale, sia dei metalli che del legno, e si trovano attualmente nella fase di sviluppo o di incipiente maturità. Si possono applicare a spruzzo, ma le applicazioni che hanno decretato lo sviluppo degli idrosolubili sono l'immersione (il manufatto viene immerso in una vasca contenente il prodotto e ne emerge ricoperto dal prodotto liquido; segue una fase di gocciolamento e poi la reticolazione in forno) e l'elettroforesi (il manufatto viene immerso nella vasca, che contiene il prodotto come mezzo elettrolitico, collegato ad un polo negativo di un generatore di corrente continua, mentre l'altro polo è collegato ovviamente agli elettrodi opposti, situati sui lati della vasca. La verniciatura, in questo caso, ha i connotati di una deposizione simile alla galvanica, e il manufatto emerge ricoperto in tutti i suoi punti da uno strato uniforme di prodotto elettrocoagulato, che diventerà poi un film mediante reticolazione in forno). Nel campo dei prodotti all'acqua rientrano anche le emulsioni acquose, acriliche e viniliche, su cui si basano le pitture murali per casa - edilizia: non si tratta di prodotti nuovi (risalgono agli anni '50), ma hanno grandi pregi ed hanno meritoriamente accompagnato lo sviluppo dell'edilizia.
- prodotti in polvere: con l'eliminazione totale dei solventi organici ed il recupero degli overspray, questi prodotti sono l'optimum da un punto di vista dell'impatto sull'ambiente e dell'igiene sul lavoro. Hanno ottime prestazioni, soprattutto protettive. Si trovano nella fase di maturità, e a meno di innovazioni, la loro crescita sta raggiungendo il loro tetto di espansione.

La tecnologia produttiva dei prodotti vernicianti liquidi.

La tecnologia di base per la produzione di PV liquidi è apparentemente molto semplice. Un PV, come già detto, è una miscela di prodotti chimici, liquidi e solidi in equilibrio tra loro, costituenti un sistema omogeneo, almeno nella scala dei micron. Per ottenere tale sistema, premesso che la produzione avviene per lotti e non in continuo, si ricorre alle seguenti operazioni:

- dosaggio dei vari componenti della formula o ricetta;
- predispersione o agitazione: realizzazione di un primo e grossolano “contatto” tra le resine che costituiscono il “legante” ed i vari pigmenti e cariche presenti nella formula;
- dispersione dei pigmenti e cariche, in modo da realizzare un contatto intimo e totale (o almeno avvicinarsi il più possibile a questa condizione) tra le particelle disaggregate e le resine del legante;
- stabilizzazione della raggiunta condizione di dispersione ottimale, e poi completamento delle formulazioni;
- filtrazione per trattenere impurezze o particelle ancora aggregate;
- controllo per verificare che le caratteristiche a specifica siano state effettivamente raggiunte;
- confezionamento.

Tutte le fasi del processo sono alquanto critiche e delicate, ma la dispersione ed il controllo meritano un cenno particolare, perché costituiscono il cuore della tecnologia produttiva delle vernici.

Miscelazione di pigmenti e cariche e loro dispersione.

Le operazioni di miscelazione e di dispersione consistono:

- nel disaggregare ognuno degli agglomerati di particelle, che connotano lo stato fisico in cui si trova il pigmento anche dopo il trattamento di agitazione o predispersione, nelle singole particelle o negli aggregati cioè particelle unite da legami elettrostatici tramite le superficie e gli spigoli delle particelle che li costituiscono;
- nel realizzare una condizione di completa “bagnatura” delle particelle unitarie così ottenute, una condizione cioè in cui ogni particella si trova completamente circondata ed imbibita dalle resine del legante, che si sono sostituite all’aria ed all’umidità precedentemente adsorbite sulla superficie della particella stessa. Quando questa condizione è raggiunta, il pigmento sviluppa il massimo del suo potere colorante e coprente, ed è ottimale il grado di omogeneità e di stabilità del sistema. E’ indispensabile, una volta che la dispersione sia stata completata, provvedere a bloccare subito la sospensione ottenuta: interviene allora la fase di stabilizzazione, che consiste nell’aggiungere alla sospensione ulteriori quantità di legante, allo scopo di allontanare le particelle disperse e di impedire così la loro riagglomerazione (o “flocculazione”).
- Le apparecchiature utilizzate per la dispersione dei pigmenti sono di vario tipo: dispersori ad alta velocità di rotazione, dispersori a microsferi, mulini a palle.

Dispersione dell'impasto. Impropiamente questa operazione viene chiamata macinazione; in realtà non avviene la frantumazione della struttura cristallina dei pigmenti e delle cariche, ma solo una disgregazione degli agglomerati e degli aggregati meno tenaci e più grossolani tenuti assieme da forze elettrostatiche o da fenomeni di sinterizzazione originatisi durante la loro produzione nella fase di essiccamento.

Nella dispersione sono distinguibili i fenomeni di disgregazione, bagnamento e stabilizzazione. Mediante l'azione di forze di urto, di taglio, di compressione, si realizza la rottura degli agglomerati e la loro riduzione a dimensioni sempre più piccole. La dispersione è più o meno spinta a seconda dei

prodotti; negli smalti (vernici superficiali brillanti) le particelle vengono mediamente portate a dimensioni $<5 \mu\text{m}$, mentre per le pitture opache o di fondo sono sufficienti dispersioni attorno ai $30 \mu\text{m}$.

La stabilizzazione che impedisce alle particelle disperse di ricongiungersi nuovamente tra di loro, avviene mediante un adsorbimento preferenziale di resina sulla superficie del pigmento. La resina adsorbita è portatrice di cariche che formano uno strato elettrostatico avvolgente le particelle di pigmento; tutte le particelle vengono così ad assumere cariche elettriche di segno uguale e le forze di repulsione che si stabiliscono impediscono la loro riagglomerazione. Lo strato solvatato di resina costituisce inoltre una stabilizzazione dovuta ad effetto sterico per il sistema.

Le attrezzature più impiegate per effettuare la dispersione sono:

a) *Mulino tricilindrico*, così chiamato dal numero dei cilindri orizzontali che ruotano ognuno in senso contrario a quello adiacente. La miscela proveniente dall'impastatrice viene posta tra il cilindro centrale e quello posteriore, laminata tra il cilindro centrale e quello anteriore e rimossa da una lama raschiatrice appoggiata contro il cilindro anteriore e fatta fluire in una bacinella di raccolta. L'effetto di dispersione è dovuto sia alla pressione tra i cilindri, sia alle forze di taglio determinate dalle diverse velocità di rotazione dei cilindri.

b) *Mulino a sabbia*. È il tipo di macchina più impiegato. È costituito da un cilindro verticale statico con al centro un albero rotante sul quale sono infissi dei dischi. Il mezzo macinante è costituito da granuli sferoidali di sabbia quarzifera, oppure da perline di vetro o steatite con una granulometria variabile da $0,7-3 \text{ mm}$. L'impasto, con viscosità variabile da $300-1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, pompato dal basso sale verso l'alto sottoposto ad una forte rotazione generata dall'albero a dischi che gira con velocità molto elevata ($2-3 \cdot 10^3 \text{ giri/min}$) costringendo gli strati di impasto e sabbia adiacenti a ruotare più velocemente degli altri.

Questa differente velocità di rotazione produce sforzi di impatto e di taglio e le particelle di pigmento sono soggette ad una rapida dispersione da parte dei granuli più duri di sabbia. Nella parte superiore del cilindro un coperchio a setaccio trattiene il mezzo macinante e lascia passare la dispersione del pigmento nel veicolo.

c) *Dispensore veloce*. È costituito da un agitatore di elevata potenza; la dispersione viene effettuata mediante la forza di taglio trasmessa all'impasto da un disco opportunamente seghettato che gira con elevata velocità periferica ($1,5-2 \cdot 10^3 \text{ giri/min}$). Questa apparecchiatura offre la possibilità di effettuare operazioni di impasto-dispersione-miscelazione senza la necessità di travasi. L'azione di taglio sviluppata non è sufficiente per operare dispersioni di pigmenti e cariche di elevata durezza, di qui la limitazione all'impiego di pigmenti micronizzati o facilmente dispersibili.

Diluizione. In questa fase si aggiunge mediante agitazione la restante quantità di soluzione di resina all'impasto disperso impiegando dispersori del tipo sopraddetto.

Controllo di collaudo.

Esso verifica, in sede di produzione, che la differenza tra le caratteristiche della pittura prodotta e lo standard di riferimento sia compresa nei limiti di accettabilità relativi al settore di impiego e include gli eventuali interventi per le necessarie correzioni. I controlli più importanti riguardano: viscosità della pittura, comportamento all'applicazione (pennellabilità, assenza di colature, distensione), indurimento e proprietà del film (durezza, adesione, flessibilità), proprietà ottiche (brillantezza). Tra le altre operazioni viene effettuato pure un controllo di rispondenza di colore, che avviene per lo più mediante lettura strumentale con il colorimetro tristimulo e lo spettrofotometro. Con il colorimetro tristimulo, ricavando le tre coordinate cromatiche che rappresentano il colore in uno spazio convenzionale, si può misurare la differenza tra due colori ed avere indicazioni qualitative sulle correzioni da apportare ad uno di essi per avvicinarlo all'altro. Lo spettrofotometro permette invece di misurare la riflettanza lungo tutto lo spettro visibile; associato ad un calcolatore che abbia in memoria i valori relativi ai singoli pigmenti, permette di ricavare sia la formulazione coloristica di partenza per ottenere un certo colore standard, sia le correzioni da apportare in fase di collaudo di produzione.

Confezionamento. I prodotti vernicianti sono venduti a peso o a volume, ma la vendita a volume si va sempre più diffondendo per i prodotti destinati al dettaglio. Il tipo di contenitore è in funzione del prodotto e del settore di impiego ed è costituito da recipienti in banda stagnata, da fusti in acciaio o recentemente anche per le pitture murali da recipienti in PE.

Preparazione del supporto da verniciare.

Prima di iniziare qualsiasi procedimento di verniciatura è essenziale che la superficie del supporto sia adeguatamente preparata affinché lo strato applicato possa avere una buona aderenza e quindi svolgere un'efficace azione protettiva. Lo scopo della preparazione della superficie può essere:

- rimozione di materiali contaminanti (polvere, ruggine, vecchie pitture);
- rendere rugosa la superficie per offrire una migliore adesione meccanica alla pittura (carteggiatura, sabbiatura);
- trattamento chimico per migliorare la resistenza alla degradazione (fosfatazione per i metalli, neutralizzazione dell'alcalinità per le opere murarie, impregnazione con impregnanti o fungicidi per il legno).

Nell'edilizia, nella protezione di impianti industriali, nei cantieri navali, queste operazioni vengono fatte manualmente con l'impiego di attrezzature meccaniche (mole abrasive, sabbiatura). Nell'industria vengono per lo più effettuate con procedimenti automatizzati, ad uno stadio (come il semplice sgrassaggio con vapori di solvente) o a più stadi (come la fosfatazione entro tunnel muniti di ugelli spruzzatori) o mediante immersione in una serie di vasche.

Nelle opere murarie la neutralizzazione dell'alcalinità viene effettuata mediante lavaggio con soluzioni acquose debolmente acide e successivo risciacquo. Supporti eccessivamente alcalini

provocano il distacco delle pitture, sia per formazione di efflorescenze (salnitro) che per saponificazione dei gruppi esteri della vernice.

Un ciclo di *verniciatura* è costituito da un insieme di operazioni successive che vanno dalla preparazione del supporto alla finitura. In genere comprende l'applicazione di più strati di pittura che assolvono ciascuno a funzioni specifiche. Lo strato di fondo può svolgere solamente funzione di riempimento delle irregolarità del supporto e di adesivante per gli strati successivi, oppure la funzione di strato antiruggine e di adesivante contemporaneamente, se contiene pigmenti che possono esercitare un'azione di protezione del supporto. E' caratterizzato da un grado di reticolazione non elevato e dalla presenza di gruppi polari per garantire adesione al supporto ed agli strati sovrastanti. Questo strato di fondo (primer) è sovente applicato in spessore di alcune decine di μm e viene poi, dopo indurimento, levigato con carta abrasiva per offrire una superficie liscia. Lo strato intermedio ha in genere una funzione di riempitivo e di ulteriore livellamento dello strato di fondo. Lo strato superficiale o smalto, oltre ad una funzione estetica, deve rispondere alle esigenze di resistenza meccanica o chimica richieste dalla natura del supporto; ha, in genere, una Tg e un grado di reticolazione più elevati e minor presenza di gruppi polari per assicurare maggior durata all'invecchiamento.

Sistemi di verniciatura.

Pennello e rullo manuale. Costituiscono i sistemi manuali più antichi, impiegati tutt'oggi per la verniciatura di opere murarie, navali, impianti industriali, tralicci in opera.

Spruzzo. E' il sistema più diffuso nell'industria; può venire effettuato manualmente con l'impiego di semplici aerografi e permette una verniciatura rapida ed uniforme anche su manufatti di forma complessa. Di contro presenta lo svantaggio di un notevole spreco del materiale spruzzato fuori oggetto e della bassa viscosità della miscela, quindi con alto contenuto in solvente, con un conseguente problema di smaltimento dei vapori di solvente nell'ambiente di verniciatura.

Per superare questi inconvenienti si tende all'impiego di impianti automatizzati che producono la nebulizzazione della vernice ed il suo trasporto verso il manufatto con vari sistemi, tra cui i più diffusi-sono:

Spruzzo airless (senza aria). La pittura racchiusa in un serbatoio viene spinta, mediante una elevata pressione, che può raggiungere le 200 atm., all'ugello spruzzatore. La caduta di pressione che si verifica all'uscita dell'ugello provoca la nebulizzazione. Viene impiegato per la verniciatura di superfici molto estese.

Spruzzo elettrostatico. Con questo sistema si possono verniciare i metalli ed altri materiali, purché siano sufficientemente conduttori, in quanto sfrutta il principio dell'attrazione tra corpi caricati elettricamente con segno opposto. Le particelle di pittura all'uscita dall'aerografo, in presenza di un forte campo elettrico generato mediante scarica elettrica ad alto potenziale da un elettrodo puntiforme

posizionato accanto all'ugello, vengono caricate negativamente, mentre il manufatto posto a potenziale terra assume carica positiva. La differenza di potenziale fra l'ugello e il manufatto è di ca. 70-90 kV e le particelle così caricate seguono nel loro percorso la risultante delle forze meccaniche ed elettriche che agiscono su di esse; quelle meccaniche dipendono dal sistema di atomizzazione, quelle elettriche sono invece dirette secondo le linee di forza del campo. Le linee di forza partono dall'atomizzatore e si chiudono sull'oggetto da verniciare. L'applicazione di questo principio permette di modificare la traiettoria delle particelle di vernice, richiamando sull'oggetto gran parte di quelle gocce che andrebbero disperse in presenza di sole forze meccaniche. Essendo le traiettorie curvilinee, si manifesta un effetto avvolgente che porta ad un risparmio di prodotto ed a un'alta velocità di lavorazione, permettendo di ricoprire simultaneamente tutte le facce del manufatto operando da un solo lato. Questo sistema, che ha il vantaggio di permettere la completa automazione della linea di applicazione, ha trovato impiego nella verniciatura di superfici poco estese come elettrodomestici, sedie, biciclette, etc.

Verniciatura per immersione. Come dice il termine, l'oggetto appeso ad una catena, viene immerso in una vasca contenente la pittura, quindi estratto e lasciato gocciolare. Questo sistema non presenta sprechi, ma ha lo svantaggio di non offrire superfici impeccabilmente verniciate, esenti da gocciolature e con spessore costante del film. Viene quindi di preferenza impiegato per l'applicazione di strati di fondo o per verniciature di poco pregio, come per scaffalature, tubi, radiatori, etc.

Verniciatura elettrodeposizione. E' una trasformazione della verniciatura ad immersione e sfrutta il principio dell'impiego della corrente elettrica per il trasporto e la deposizione della vernice. Può venir impiegata per ogni tipo di supporto buon conduttore, avendo cura di asportare tutto ciò che ne rende discontinua la conducibilità. Nel caso dell'elettrodeposizione, il manufatto, immerso in una vasca (cella elettrolitica) che contiene la pittura diluita, è collegato al polo di un generatore di corrente continua, mentre la parete della vasca funge da polo opposto. Si stabilisce una differenza di potenziale variabile. da 80-200 V ed inizia l'elettrodeposizione su quelle parti del supporto dove il campo elettrico è più intenso. Poiché lo strato di pittura che si deposita ha una conducibilità elettrica molto bassa, la deposizione si sposta progressivamente verso le altre zone del supporto dove l'intensità del campo è minore realizzando alla fine un rivestimento completo e uniforme in un tempo di alcuni minuti.

Verniciatura a rullo. Serve per la verniciatura di superfici piane regolari, come fogli di banda stagnata, nastri di alluminio, lamiera zincata e pannelli in legno. La macchina per l'applicazione è costituita da una serie di rulli (cilindri con superficie altamente levigata) che ruotando trasferiscono il prodotto da applicare da un contenitore alla superficie da rivestire. Regolando la distanza e la velocità tra i rulli si possono applicare spessori variabili di vernice.

Forni di cottura. La maggior parte delle vernici industriali dopo l'applicazione, viene sottoposta a trattamenti termici che inducono dapprima evaporazione del solvente, poi rammollimento e

dilatazione degli strati depositi, ed infine reazioni di reticolazione. L'operazione viene eseguita in camere chiuse (forni statici) nelle quali i pezzi verniciati vengono stivati su appositi carrelli; oppure in forni a catena ove i pezzi appesi ad un gancio di una catena di trasporto passano attraverso un condotto riscaldato. In entrambe le condizioni il riscaldamento avviene mediante ventilazione regolabile. Le sorgenti di calore possono essere l'olio combustibile, gas, elettricità etc. E' molto importante, per un indurimento ottimale della pittura, provvedere che il rapporto aria-vapore di solvente sia tale da evitare pericoli di esplosione e che non vi siano zone di ristagno di vapori che possono provocare effetti di opacizzazione e raggrinzature sullo strato superficiale del film. La temperatura dei forni può variare da 80 a 180°C e i tempi del trattamento da alcuni minuti ad alcune ore. E' evidente l'onerosità del trattamento sia in termini di consumi energetici che di problemi connessi con il recupero dei vapori del solvente.

Conclusioni

La tecnologia delle vernici si basa molto sulle capacità “interpretative” di una certa richiesta del cliente e sulla sua “traduzione” in termini di formulati:

- il cammino percorso dalle vernici dagli anni '50 ad oggi ha seguito soprattutto la direttrice ambientale, generando via via prodotti dall'impatto ambientale sempre meno aggressivo (alto solido, acqua, polveri);
- il punto più critico è il processo produttivo, dove aspetti molto delicati vengono trattati con procedimenti grossolani e dove non sono tenute in gran conto le variabili esterne, che invece hanno grande importanza nella chimica/fisica delle superfici.

Le caratteristiche peculiari

Non si conosce nessun altro prodotto in cui, al pari dei PV liquidi, siano presenti *contemporaneamente* questi tre aspetti:

- 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 la fungibilità e 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 testé descritte.

La presenza contemporanea di questi fattori gioca un ruolo non indifferente nella dinamica competitiva del settore. Essi infatti, pur impattando in modo rilevante sul rapporto qualità/prezzo del prodotto, non sono pienamente percepiti da parte dell'acquirente medio e perciò consentono ai produttori meno rispettosi della deontologia professionale di prosperare nella confusione, a danno di quei produttori che invece propongono prodotti a più alto contenuto tecnologico e qualitativo.

Capitolo 3. La qualità e l'ambiente

La qualità di un prodotto verniciante è misurata, dal punto di vista delle prestazioni, dalla intensità e dalla durata delle sue funzioni, relativamente all'oggetto verso il quale il prodotto le esercita, e per gli scopi a cui l'oggetto è destinato (idoneità del prodotto allo scopo). Ovviamente l'utilizzatore si aspetta che il comportamento del PV acquistato si mantenga invariato per un numero indefinito di acquisti dello stesso prodotto (conformità alle specifiche, o come anche si dice, costanza di qualità). Oltre alla qualità prestazionale, idoneità e conformità, oggi è più che mai importante riferirsi anche ad un altro tipo di qualità: quella che ha riflessi sull'ambiente e sulla salute, cioè alla qualità ambientale.

La qualità prestazionale

Il produttore di vernici non è oggettivamente in grado di controllare fino in fondo l'idoneità e la conformità dei suoi prodotti. Questo per tre ordini di motivi: a) la complessità del prodotto, b) la scarsa riproducibilità del processo, c) lo stato del supporto all'atto dell'applicazione e la qualità dell'applicazione.

La complessità dei PV si manifesta nella sua totalità quando si va a controllare e verificare se le caratteristiche a specifica sono state effettivamente raggiunte. Le ragioni di questa complessità sono molteplici:

- un PV è un sistema dove coesistono moltissimi equilibri chimici e fisici tra i vari componenti, influenzati a loro volta dalle variazioni, anche piccole, di moltissimi fattori esterni: temperatura (e suo perdurare), umidità (e suo perdurare), porosità o impermeabilità del contenitore, sua natura chimica, stato di moto o di quiete;
- presenza anche in tracce di eventuali sostanze inquinanti che possono turbare vistosamente questi equilibri;
- fenomeni indesiderati che possono avvenire anche dopo molto tempo, e quindi non essere rilevati e rilevabili all'atto del controllo.

Da questo tipo di complessità del sistema deriva la assoluta necessità, da un lato di affinare i metodi per testare l'idoneità, e dall'altro di spostare a monte i meccanismi del controllo: il controllo a valle della qualità finale del prodotto, pur necessario, e pur eseguito a regola d'arte, non è sufficiente a *garantire* al cliente che il prodotto esplicherà al meglio le sue funzioni. Non si può esser certi, ad esempio, che un dato smalto, progettato per l'industria automobilistica, conservi per anni, nell'utilizzo reale della vettura, le caratteristiche che ha mostrato di possedere durante le prove fatte in sede di messa a punto della formula; né si può esser certi che da un lotto all'altro il prodotto si mantenga sempre uguale a sé stesso. Questa mancanza di conformità assume un particolare significato in Italia, dove il fenomeno è aggravato dalla piccola entità dei singoli lotti produttivi.

I due pilastri della qualità prestazionale oggettiva, l' idoneità e la conformità, mostrano quindi, nel settore delle vernici, incrinature gravi ed invitano pertanto a riconsiderare il problema in un'ottica diversa. Occorre cioè che il focus del controllo si sposti dal prodotto al processo, anzi alle singole fasi del processo, e realizzare quindi una sequenza coordinata di interventi destinati a "regolarizzare" la produzione e a ridurre in modo concreto la probabilità di ottenere prodotti fuori standard.

Sotto questo aspetto, la realizzazione di un Sistema Aziendale della Qualità secondo le norme UNI EN ISO 9000, applicato con convinzione e nel dovuto rispetto dei criteri che ne costituiscono il fondamento, può essere di grande aiuto e recitare un ruolo molto importante nel superamento del problema del controllo, e in generale della qualità.

La caratterizzazione di un prodotto verniciante

La caratterizzazione si effettua attraverso una serie di prove, sia sul prodotto liquido sia sul film applicato. Essa ha lo scopo di valutare l'intensità e la durata delle funzioni che il prodotto è chiamato a svolgere.

Naturalmente le prove di cui sopra devono essere eseguite secondo norme ben precise, se si vuole garantire omogeneità ed imparzialità nelle caratterizzazioni comparative tra più prodotti. Le norme a cui più frequentemente si fa riferimento sono le norme DIN (D), le ASTM (USA), le ISO e spesso in Italia le UNICHIM. Esse riguardano sia il prodotto verniciante tal quale (es. viscosità, peso specifico, residuo secco, ecc.), sia il film essiccato risultato dell'attività di applicazione del prodotto verniciante (es. brillantezza, tinta, caratteristiche meccaniche, ecc.).

La qualità ambientale

I prodotti vernicianti possono interagire con l'ambiente a due livelli:

- nella fase di produzione
- nella fase di applicazione

Impatto ambientale nella fase di produzione - Si è sempre ritenuto, erroneamente, che le fabbriche di prodotti vernicianti fossero fortemente inquinanti. In realtà le fabbriche di PV producono pochi rifiuti (rari sono i casi di lotti irrecuperabili) e lasciano effluire emissioni modeste di solventi organici.

Impatto ambientale nella fase di applicazione - Questo tipo di interazione con l'ambiente è maggiore del precedente, anche se negli ultimi 25-30 anni le vernici hanno compiuto passi da gigante, stimulate dalle esigenze della domanda, a loro volta originate dall'incalzare delle istanze sociali sulla salute e dalla legislazione ambientale. Oggi gran parte di questi problemi è stata superata grazie da un lato ai progressi ambientali dei PV, e dall'altro ai progressi dei meccanismi di cattura e distruzione degli effluenti gassosi ed ai sistemi di depurazione delle acque delle cabine di verniciatura.

Solo per dare la dimensione dei progressi fatti dai PV nell'ambito dell'impatto ambientale, e soprattutto di ciò che potrebbe accadere nei prossimi anni, basta pensare che da un non lontano passato in cui la produzione era tutta basata su prodotti al solvente con un residuo secco massimo del 50-55% (i PV alla nitrocellulosa avevano un residuo secco molto più basso, intorno al 20-25%) si è passati ad una situazione come quella mostrata in tabella 5. I dati si riferiscono agli Stati Uniti, ma possono essere considerati validi per ciascun Paese del blocco occidentale. Nel corso di una ricerca condotta su 1861 utilizzatori, si è rilevato che il 33% usano PV al solvente con residuo secco inferiore al 60%, e il 33% usa PV ad alto solido (residuo secco > 70%); quando agli intervistati è stato chiesto quali tecnologie avrebbero utilizzato nei prossimi anni, i prodotti tradizionali sono caduti dal 33% al 27%, gli alto solido hanno avuto un lieve cedimento dal 34% al 32%, (a dimostrazione che, come prodotti di transizione, pur con tutti i loro meriti, sono ormai considerati sorpassati) mentre le polveri, dimostrandosi ancora in pieno sviluppo progrediscono dal 39% al 48% ed un progresso notevole viene pronosticato anche per i prodotti all'acqua, dal 31% al 34%.

Utilizzo attuale e utilizzo prevedibile nei prossimi anni

Tipologia di PV	% Oggi	% prossimi anni
PV in polvere	39	48
PV al solvente (con residuo Secco < 60%)	33	27
Prodotti vernicianti all'acqua	31	34
Prodotti vernicianti due componenti	29	28
Prodotti vernicianti ad alto solido	34	32
Elettroforesi	7	9
Reticolazione tramite radiazioni	2	3,5

Fonte: Industrial Paint & Powder, 10-98

Le norme per la salvaguardia dell'ambiente

E' opportuno evidenziare in premessa due considerazioni di base:

- il collegamento tra ambiente, norme e competitività è caratterizzato da un particolare livello di complessità;
- per il sistema produttivo, il rispetto della tutela ambientale è certamente un fattore additivo di costo.

L'industria italiana dei prodotti vernicianti, caratterizzata dalla presenza di un elevato numero di imprese di dimensione medio- piccola, non sfugge a queste premesse di base.

L'esercizio di imprese produttive di vernici comporta, dal punto di vista ambientale, il rispetto di un consistente insieme di norme e regolamenti, emanati sia dall'Autorità nazionale, anche in ottemperanza alle disposizioni comunitarie, sia dalle autorità locali quali le Regioni.

Schematicamente, le norme ambientali riconducibili all'attività di produzione di vernici, possono essere classificate secondo i seguenti criteri generali:

1. Norme riferite all'attività produttiva, in quanto esercizio di impresa

2. Norme riferite alla tipicità del prodotto fabbricato

Appartengono al primo gruppo le disposizioni normative immediatamente riconducibili alla fabbricazione di prodotti vernicianti, in quanto attività produttiva e, allo stesso tempo, attività produttiva di prodotti chimici, relative a:

- Impianti elettrici
- Limiti di esposizione
- Malattie professionali
- Mezzi di protezione
- Dispositivi di sicurezza
- Emissione sostanze organiche volatili
- Smaltimento rifiuti solidi e liquidi
- Formazione personale dipendente

Appartengono al secondo gruppo le normative che regolamentano il prodotto verniciante in quanto tale, relative a:

- Etichettatura preparati pericolosi
- Divieto di immissione in commercio di determinate sostanze e preparati pericolosi
- Schede di sicurezza dei prodotti
- Omologazione dei contenitori di vernici
- Trasporto preparati pericolosi

A ciascuna delle normative sopra indicate (ognuna delle quali, a sua volta, si caratterizza per un diverso grado di complessità) corrispondono ricadute di costo sull'impresa in termini di oneri e investimenti. Senza entrare nel dettaglio di tutti i capitoli normativa sopra indicati possono valere alcuni esempi quali:

a - normativa sulle emissioni atmosferiche

- oneri per installazione impianti di abbattimento
- oneri per smaltimenti residui da impianti
- oneri ed investimenti per ricerca e sperimentazione nuovi prodotti
- oneri e investimenti per nuove tecnologie di applicazione

b - normativa sulla etichettatura preparati pericolosi e schede di sicurezza

- oneri per monitoraggio sostanze e preparati
- oneri organizzativi per gestione sistema di etichettatura e schede di sicurezza
- oneri per adeguamento contenitori
- oneri informativi sulla clientela

c - normativa sullo smaltimento dei rifiuti solidi e liquidi

- oneri per la gestione amministrativa
- oneri ed investimenti per impianti di pretrattamento
- oneri per gestione contenitori vuoti
- oneri per lo smaltimento autorizzato

Il quadro sopra riportato è sufficiente a delineare il problema dell'eccesso di regolazione e di burocrazia che caratterizza oggi in Italia, il sistema dei controlli ambientali.

Gli aspetti critici

Come in quasi tutti i settori merceologici anche nelle vernici la qualità è un assetto centrale del settore, perché coinvolge e riunisce aspetti progettuali, produttivi ed ambientali. Essa costituisce inoltre un ambito di grande importanza per creare differenziazione.

Ciononostante è difficile dire che cosa sia la qualità di un prodotto verniciante, e talvolta per le vernici è addirittura improprio parlare di qualità. La qualità infatti viene giudicata e “misurata” in due modi, a seconda dell'utilizzatore:

- un utilizzatore evoluto, ad es. un produttore di elettrodomestici, avrà definito le proprie specifiche di capitolato e controllerà, lotto per lotto, che quei valori siano rispettati. Ma le prestazioni “vere” del prodotto dipenderanno da una serie di condizioni che non sono sotto il controllo del produttore di vernici e che afferiscono direttamente alla fase di applicazione della vernice stessa.
- per un utilizzatore poco evoluto, che perciò non possiede le metodologie e gli strumenti per controllare la rispondenza alle specifiche, la situazione è ovviamente ben più grave. Infatti in questo caso il giudizio sulla qualità di un PV non solo soffrirà degli inconvenienti descritti poc'anzi, ma dovrà anche affidarsi alla soggettività, alle “impressioni” dell'utilizzatore, il quale non sarà mai disposto a riconoscere quel che di imponderabile che può aver falsato una sua prova o un suo giudizio

Per le vernici, insomma, è più che mai vero che la qualità, per quanto sia misurabile attraverso una serie di parametri e caratteristiche, rimane un concetto indefinito o mal definito, che sfocia alla fine nella soddisfazione del cliente; per le vernici, cioè, è più che mai vero che la qualità è la soddisfazione del cliente. Pertanto gli sforzi delle imprese devono essere indirizzati verso il miglioramento e la regolarizzazione di tutto il processo aziendale, che comincia con l'analisi e la comprensione dei bisogni del cliente, passa attraverso una serie molto nutrita di fasi intermedie, chiude un primo ciclo con l'offerta di un insieme di beni, materiali ed immateriali, e poi riparte per un secondo ciclo, e per un altro ancora, in una spirale virtuosa di continuo miglioramento dell'offerta iniziale.

Per quanto attiene alla qualità ambientale l'aspetto più critico e che maggiormente incide sulla competizione del settore è l'eccessiva complessità della normativa, cui fa riscontro peraltro un comportamento degli organi di controllo non uniforme da zona a zona.

L'insieme delle procedure non risulta raccordato e coordinato, sia per quanto attiene l'iter delle stesse, sia per quanto riguarda le autorità amministrative, gli Enti preposti e la loro organizzazione.

La complessità delle norme, gli oneri burocratici maggiormente gravanti sulle attività di impresa, l'irrazionalità dei sistemi di controllo, non possono quindi che favorire in questo contesto comportamenti non immediatamente rispondenti alle norme di legge. Ciò è particolarmente vero per le imprese di limitata dimensione, che spesso non hanno struttura economica e finanziaria che consenta loro di affrontare investimenti non immediatamente produttivi come quelli ambientali, con la conseguenza da una parte di sottrarre alla comunità (intesa nel suo complesso) l'apporto della componente ambientale, e dall'altra di provocare squilibri nella concorrenza con le altre imprese.

Razionalizzazione della normativa ambientale e dei sistemi di controllo possono pertanto costituire una prima modalità di approccio al problema ambientale nell'industria delle vernici, con l'avvertenza che le funzioni di vigilanza e supporto tecnico delle amministrazioni locali devono poter dispiegare i loro effetti su tutto l'insieme delle imprese indipendentemente dalla loro dimensione.

Su questa linea sarà quindi maggiormente possibile anche per le imprese di dimensione ridotta associare la componente ambientale alle logiche del ciclo produttivo e del prodotto, perseguendo l'obiettivo dello sviluppo dell'industria del settore a parità di condizioni competitive e di aderenza alle prestazioni ambientali previste dalle vigenti norme.

Capitolo. 4. Le resine

Le pitture e vernici utilizzano la caratteristica fondamentale dei materiali polimerici, connessa con la loro natura macromolecolare, di formare un film continuo sulla superficie del substrato legando i vari componenti solidi del sistema (pigmenti, additivi) in un insieme con particolari caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche. Tali caratteristiche saranno quindi essenzialmente le caratteristiche del polimero o della miscela di polimeri impiegati: ad es. il polimero determina la viscosità del sistema verniciante, l'adesione del film sul supporto, la sua durezza, flessibilità, brillantezza e resistenza agli agenti fisici e chimici dopo essiccamento o reticolazione.

I polimeri che si impiegano nel campo delle pitture e vernici si possono distinguere in due classi fondamentali:

A) polimeri termoplastici, che rimangono tali dopo l'applicazione

B) Polimeri termoindurenti: polimeri termoplastici che vengono reticolati dopo il processo di posa, durante l'essiccamento

La prima classe comprende polimeri con peso molecolare relativamente elevato ($> 5 \cdot 10^5$ che sono impiegati o in soluzione in opportuni solventi o in sospensione, generalmente in acqua. La formazione del film con questi polimeri avviene per semplice evaporazione del solvente o del mezzo disperdente e successiva coalescenza delle particelle polimeriche nel secondo caso. Pertanto con questi sistemi il peso molecolare del polimero rimane costante prima e dopo l'applicazione. Un problema connesso con l'impiego dei polimeri in soluzione è costituito dall'elevata viscosità delle soluzioni stesse, per cui è necessario impiegare grandi quantità di solventi costosi (il contenuto in polimero può variare dal 20 al 30%). Con questi tipi di polimeri le proprietà del film ottenuto dipenderanno unicamente dalla struttura chimica del polimero, dalla sua massa molecolare e dalle forze di valenza secondarie che legano le catene polimeriche.

La seconda classe di polimeri (prodotti termoindurenti) è quella di gran lunga più importante e comprende polimeri a massa molecolare inferiore a $2 \cdot 10^4$, quindi abbastanza solubili contenenti però gruppi funzionali reattivi.

Questi polimeri dopo l'evaporazione del solvente sono trasformati in un film con elevate proprietà meccaniche attraverso una reazione chimica di reticolazione che avviene in genere ad alte temperature (cottura in forno) oppure in presenza di opportuni catalizzatori. In questo caso le vernici per la loro bassa massa molecolare contengono un elevato tenore in solido (50-60%) e quindi viene ridotto l'impiego di solventi. Le proprietà fisiche, chimiche e tecnologiche del film dipenderanno in questo caso sia dalla struttura chimica del polimero o dei polimeri impiegati sia dalla struttura del reticolo finale ottenuto, cioè dalla densità di reticolazione.

Le caratteristiche più importanti di un polimero per un impiego nel campo delle vernici comprendono:

Temperature di transizione vetrosa, (Tg), del polimero allo stato finale dopo l'applicazione e l'indurimento. Essa ha una importanza fondamentale e influenza quasi tutte le proprietà del film; durezza, adesione, resistenza all'urto, flessibilità, permeabilità ai gas, etc.

Allo scopo di ottenere il miglior compromesso tra proprietà diverse quali la durezza, il modulo elastico, e proprietà quali la flessibilità e la resistenza all'urto, è opportuno che il polimero sia formulato in modo da avere un valore della Tg, prossimo alla temperatura ambiente. A questo scopo la Tg del polimero potrà essere diminuita con l'impiego di plastificanti opportuni sia aggiunti in miscela fisica («plastificanti esterni») sia legati chimicamente al polimero («plastificanti interni»).

Caratteristiche di solubilità e di compatibilità: i polimeri devono essere sciolti in opportuni solventi e, quando si impiegano miscele di polimeri, essi devono essere tra di loro compatibili cioè dare origine ad un sistema omogeneo. Il parametro fondamentale in questo caso è il parametro di solubilità; (tabulato per i vari polimeri e solventi) che può essere calcolato mediante regole di additività dei contributi dei gruppi atomici presenti. Secondo la teoria di Hildebrand vi sarà buona miscibilità e compatibilità tra polimeri e solventi se essi avranno valori simili del parametro di solubilità.

Presenza di gruppi polari e di gruppi funzionali reattivi. I gruppi polari presenti sono importanti perché migliorano l'adesione al substrato. I gruppi funzionali reattivi permettono la successiva reticolazione del polimero (dopo l'applicazione) che impartisce al film le proprietà fisiche, chimiche e tecnologiche richieste.

Basi polimeriche impiegate nel settore pitture e vernici.

L'esame delle varie classi di polimeri impiegati dall'industria delle pitture e vernici mette chiaramente in evidenza le enormi possibilità presentate dalla chimica macromolecolare sia per quanto riguarda la sintesi di nuove strutture polimeriche che la modificazione di esse, allo scopo di adottarle alle varie esigenze ed impieghi. L'ampia varietà di pitture e vernici esistenti è pertanto legata in primo luogo alla varietà di leganti polimerici impiegabili e alla possibilità di eseguire ulteriori modificazioni su di essi.

Una statistica relativa al mercato italiano fornisce i dati di Tab. 3

Tab. 3.: Classi di polimeri usate nel settore pitture e vernici alla fine degli anni 80

Oli siccativi	11%
Resine alchidiche	35%
Resine acriliche	18%
Resine viniliche	16%
Resine cellulosiche	3%
Resine epossidiche	5%
Resine poliuretaniche	5%
Resine amminiche e fenoliche	4%
Altri tipi	3%

Queste percentuali hanno subito variazioni sia nel tempo sia nei diversi paesi, per cui vanno considerate indicative di una situazione in continua evoluzione: in generale vi è una tendenza verso l'aumento nell'impiego delle resine acriliche, epossidiche e poliuretaniche e una flessione nell'impiego delle resine alchiliche e nitrocellulosiche.

Oli siccativi

Costituiscono il più antico e per molti secoli l'unico tipo di legante polimerico impiegato per pitture e vernici. Sono costituiti da miscele di trigliceridi di acidi grassi vegetali o di animali marini, per lo più C_{18} , con una o più insaturazioni, come gli acidi 9-octodecenoico (ac. oleico), 9,12-octodecadienoico (ac. linoleico), 9,12,15-octodecatrienoico (ac. linolenico) che si trovano nell'olio di lino; il 12-idrossi-9octodecenoico nell'olio di ricino, il 9,11,13-octodecatrienoico (ac. eleostearico) nell'olio di legno.

Il loro processo di essiccazione non è completamente conosciuto. E noto però che avviene in due fasi: nella prima vi è l'attacco dell'ossigeno atmosferico sul gruppo metilenico adiacente al doppio legame con formazione di un idroperossido. Questa è seguita da una fase di decomposizione degli iniziali prodotti di ossidazione, isomerizzazione alla forma dienica coniugata e successiva reticolazione tra le molecole di acido grasso. Man mano che la reticolazione procede si ha la formazione del film. Poiché la reazione di polimerizzazione è molto spesso lenta, si aggiungono degli acceleranti detti «essiccativi», formati da saponi di metalli polivalenti (Zn, Co, Mn, etc.) e acidi organici (naftenico, 2-etilesoico) adatti a solubilizzare il catione nel legante, che agiscono incrementando la velocità di decomposizione degli idroperossidi.

La selezione dei tipi e la quantità degli acceleranti è molto importante per ottimizzare la velocità e la regolarità dell'essiccazione, ottenuta mediante l'azione sinergica di più metalli. Le concentrazioni degli «essiccativi» vengono indicate come percentuale in peso del metallo sull'olio e la quantità impiegata varia dallo 0,1-0,2% per lo Zn, allo 0,01-0,06% per il Co. In caso di eccesso di acceleranti

l'ossidazione e la reticolazione possono continuare ancora per un lungo periodo dopo la formazione dei film, causando un'eccessiva rigidità del reticolo con conseguente infragilimento. Gli olii, per i numerosi legami di tipo estere, sono facilmente idrolizzati dall'umidità e saponificati dalle basi. Per questi motivi, e per il loro relativamente lungo tempo di essiccamento (in genere > 48 ore), il consumo degli olii siccativi è andato gradatamente diminuendo a vantaggio delle resine alchidiche.

Resine cellulosiche

Il derivato della cellulosa più usato nel settore vernici è costituito dalla nitrocellulosa (contenuto di N₂ dal 10,7% al 12,2%, corrispondente all'incirca al di nitrato). È una resina termoplastica ad alta massa molecolare (5-20 - 10¹) impiegata in soluzione, in miscele di esteri e idrocarburi aromatici. La formazione del film avviene per semplice evaporazione del solvente. Il polimero è molto fragile per cui va impiegato in presenza di plastificanti costituiti da ftalato di butile o di otile oppure da resine alchidiche non siccative o resine amminiche. L'impiego della nitrocellulosa era molto diffuso nell'industria automobilistica fino agli anni '50 anche per la possibilità di ottenere manufatti verniciati, con essiccamento ad aria, non più appiccicosi in un intervallo di 15-20 minuti. Tuttavia ora, nel settore auto, essa è sostituita dalle resine acriliche che presentano maggiore resistenza all'invecchiamento, per cui l'impiego va sempre più riducendosi. La nitrocellulosa è un prodotto unico e non può essere sostituito da altri polimeri in certe applicazioni dove il suo spettro di proprietà, connesse con la struttura del polimero, è eccezionale. Tali proprietà comprendono: rapido essiccamento, durezza, facile applicazione e lucidabilità, facilità di sverniciatura. I settori di impiego attuali sono: finitura del legno per mobili, smalto per unghie, etc.

Resine alchidiche

Le resine alchidiche (il cui nome significa «derivate da alcoli e acidi» e pertanto sono resine poliesteri) sono prodotti di condensazione di acidi bicarbossilici con alcoli polifunzionali modificati per esterificazione con acidi grassi. Costituiscono il tipo di polimero largamente più impiegato nel campo delle pitture e vernici (ca. 35% del totale). Sono in realtà dei poliesteri modificati con acidi grassi. Venivano anche chiamate resine gliceroftaliche oppure oleogliceroftaliche perché ottenute una volta a partire da glicerina, anidride ftalica e acidi grassi o olii. Sono prodotti relativamente poco costosi ed estremamente versatili perché hanno un elevato grado di compatibilità con le altre resine cui sono spesso associate, talora in miscela con olii siccativi.

I polialcoli impiegati sono in genere: glicerina, trimetilol-propano e pentaeritrite. Gli acidi bicarbossilici sono: anidride ftalica, acido isoftalico, anidride tetraidro o tetra-cloroftalica, anidride trimellitica, acido adipico, acido «dimerico» (ottenuto per reazione di Diels-Alder dall'acido linoleico). Gli acidi grassi o olii impiegati sono di 3 tipi:

1. olii siccativi: lino, legno, oiticica, pesce, etc.;
2. olii semisiccativi: soia, ricino disidratato, tallolio, etc.;

3. olii non siccativi e quindi saturi: cocco, ricino, palma, etc.

Gli acidi grassi in essi contenuti variano da C_{12} a C_{18} , e il loro grado di siccatività è connesso al numero e al tipo di insaturazioni presenti nella molecola. La presenza di doppi legami coniugati aumenta la velocità di reticolazione (acido eleostearico, acido licanico).

Mentre la ftalica reagisce solo con gli ossidrili primari., gli acidi grassi reagiscono anche con l'ossidrile secondario della glicerina. Per reazione tra glicerina ed anidride ftalica, in rapporto molare 1 a 1, si ottengono resine dure, fragili, difficilmente solubili e incompatibili con gli olii naturali. Esterificando l'OH della glicerina, rimasto libero dall'esterificazione con anidride ftalica, con acidi grassi otteniamo resine solubili, compatibili con olii e con ottime caratteristiche filmogene.

La preparazione delle resine alchidiche avviene per riscaldamento di due moli di glicerina e tre moli di anidride ftalica, con formazione prima di un polimero lineare che poi reticola sino a trasformarsi in una massa insolubile ed infusibile. L'andamento della polimerizzazione è modificato inserendo un composto monofunzionale nel sistema. Si ha dapprima la reazione di un ossidrile primario della glicerina con l'anidride ftalica e poi quella dell'acido grasso con l'altro ossidrile primario della glicerina. Il secondo gruppo ftalico reagirà poi più lentamente ed a temperature più elevata (fino a 220°C) con l'ossidrile secondario della glicerina. Si regola così la viscosità ed il numero di acido della resina.

Un'altra via per la preparazione delle alchidiche è di far reagire una mole del trigliceride (olio) con due moli di glicerina in presenza di un catalizzatore basico a 230°C sino alla formazione di tre moli di monogliceride, evidenziata dalla solubilità in isopropanolo. Si aggiungono poi le restanti tre moli di anidride ftalica per la prosecuzione della reazione. In questo caso l'acido grasso è legato all'OH secondario della glicerina

Un concetto importante per classificare i vari tipi di resine alchidiche è espresso dalla loro «lunghezza in olio» cioè dalla percentuale di olio naturale presente nella resina.

Da questo punto di vista le resine alchidiche si distinguono in 4 tipi:

- alchidiche «lung-olio», contenenti dal 60 al 70% di olio.
- alchidiche «medio-olio», contenenti dal 40 al 60% di olio.
- alchidiche «corto-olio», contenenti dal 30 al 40% di olio.
- alchidiche senza olio.

Il loro peso molecolare in genere è dell'ordine di grandezza di alcune migliaia. I più importanti tipi di resine alchidiche sono:

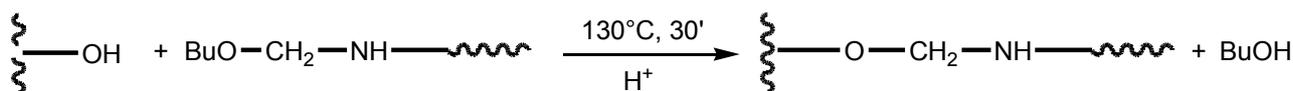
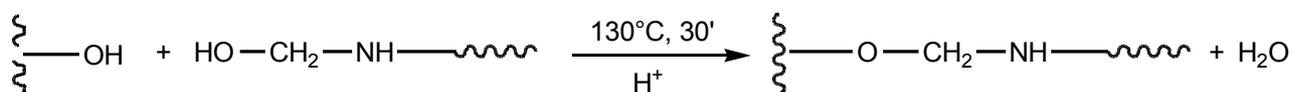
a) *Resine alchidiche siccative*

Sono costituite da resine alchidiche «lungolio» contenenti acidi grassi siccativi. Reticolano con l'ossigeno dell'aria con lo stesso meccanismo degli olii siccativi ma sono nettamente più veloci a causa della loro massa molecolare più elevato. La reazione è accelerata da sali solubili di Co, Ca, Zn

e Mn. Si usano sciolte in solventi idrocarburici alifatici in cui possono raggiungere una concentrazione anche del 70%. Costituiscono uno dei tipi più usati di vernici; si impiegano per smalti lucidi o opachi, nelle vernici antiruggine e come vernici di fondo essiccanti all'aria usate per la casa, l'artigianato e anche per l'industria quando non sia possibile o conveniente l'essiccamento in forno. Formano films flessibili ma poco duri; aumentando il contenuto di olio migliora la brillantezza e la distensione del film ma aumenta la tendenza ad ingiallire nel tempo.

b) Resine alchidiche non siccative

Impiegano acidi grassi saturi (ad es. olio di cocco) non suscettibili di reticolazione ossidativa. Si usano in genere resine medio o «cortolio». Possono essere impiegate come tali con azione plastificante (ad es. in miscela con le resine nitrocellulosiche) oppure esse vengono reticolate in forno insieme con resine melamminiche (tal quali o come eteri butilici) o ureiche a temperature comprese fra 120 e 140°C. Lo schema della reazione è il seguente:



La reazione è catalizzata dalla presenza di gruppi carbossilici nella resina alchidica o da acidi aggiunti (es. acido p-toluensolfonico) ed ha velocità trascurabile a temperatura ambiente per cui i due tipi di resina possono coesistere in barattolo.

Reazioni identiche sono usate con i sistemi acrilici-melamminici con cui questi sistemi sono in competizione. Essi sono molto usati in campo automobilistico e per vernici industriali su manufatti di grande serie dove è richiesto un alto livello estetico e un'elevata resistenza all'invecchiamento all'esterno e ai solventi.

c) Resine alchidiche modificate

Le resine alchidiche «cortolio» e «medio-olio» possono inoltre essere sottoposte a reazioni di modificazione. I tipi più importanti sono:

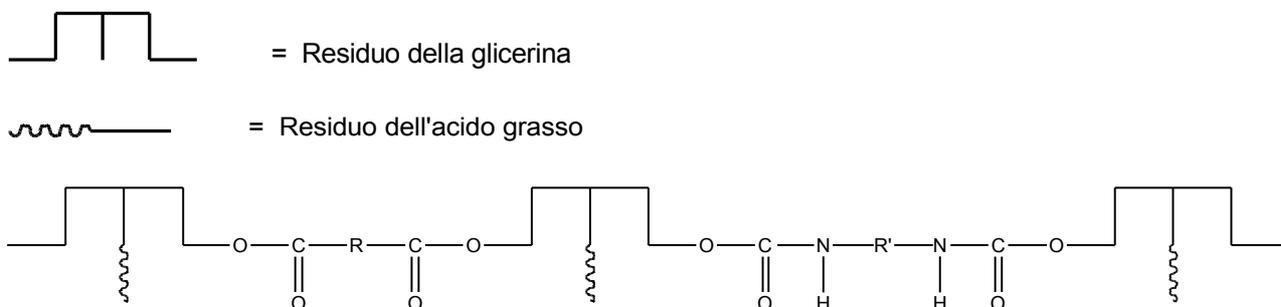
i) Resine alchidiche modificate con resine epossidiche.

Si usano resine epossidiche a base di bisfenolo A, che vengono considerate come polioli e fatte reagire con gli acidi carbossilici della resina alchidica: in altri termini si sostituisce una parte del poli-alcool con la resina epossidica nella preparazione della resina alchidica. Vengono usate come vernici di fondo con ottime caratteristiche di aderenza.

ii) Resine alchidiche uretunate.

Sono resine alchidiche in cui gli acidi bicarbossilici sono in tutto o in parte sostituiti da diisocianati. Quando tutto il diacido è sostituito dal diisocianato, il prodotto si chiama «olio uretanico».

La struttura di una resina alchidica uretanata può essere così schematizzata (R residuo dell'anidride ftalica; R' residuo del toluendiisocianato);



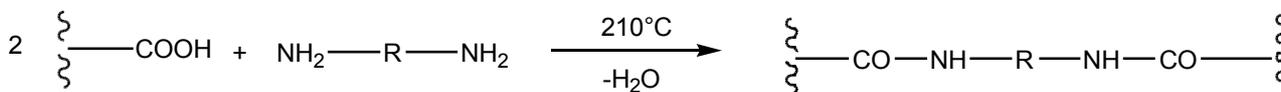
Questi prodotti hanno in genere una migliore solubilità e compatibilità delle resine alchidiche pure; migliorano parimenti la velocità di reticolazione, la durezza e la resistenza ai solventi del film ottenuto.

Le resine a base di toluendiisocianato tendono ad ingiallire e si usano pertanto per pitture di fondo, mentre quelle a base di isocianati alifatici (esameten- o isoforone-diisocianato) più stabili all'invecchiamento e per la loro resistenza all'idrolisi trovano impiego particolarmente nel settore nautico.

iii) Resine alchidiche modificate con poliammidi.

Si usano poliammidi speciali terminate con due gruppi amminici ed ottenute per reazione dell'acido dimero - (dimero dell'acido linoleico) con, ad es., etilendiammina in eccesso. Si chiamano anche «versammidi».

Le resine alchidiche impiegate contengono gruppi carbossilici liberi e la preparazione può essere così schematizzata (R = catena della poliammide):



Sono prodotti con spiccate caratteristiche tixotropiche dovute ai legami idrogeno presenti nella miscela. Sono usate in miscela con le resine alchidiche «lungolio» per migliorarne l'applicabilità e le caratteristiche reologiche.

iv) Resine alchidiche modificate con stirene.

Sono ottenute per graffaggio radicalico di stirene su resine alchidiche siccative sfruttando solo una parte dei doppi legami presenti. Contengono il 15-20% di stirene che conferisce alla resina rapidità di essiccamento e resistenza agli alcali.

Resine acriliche

Appartengono alla categoria dei polimeri di poliaddizione e sono ottenute per polimerizzazione radicalica di monomeri acrilici o metacrilici.

I monomeri più impiegati sono: metacrilato di metile, etile, n-butile, acrilato di etile. Le proprietà di queste resine si possono modificare copolimerizzando opportunamente i vari monomeri in modo da ottenere copolimeri con caratteristiche prefissate per le diverse applicazioni. La grande diffusione delle resine acriliche è dovuta sia alla loro versatilità che alle eccezionali caratteristiche di resistenza agli agenti chimici, alle radiazioni UV e all'acqua, superiore a quella delle resine alchidiche, per cui sono ampiamente usate nel settore automobilistico e degli elettrodomestici. Tale inerzia chimica è connessa sia con la stabilità della catena polimerica a base di legami C-C sia con la struttura specifica acrilica o metacrilica. Spesso le resine acriliche contengono quantità variabili (fino ad un massimo del 25%) di comonomeri contenenti funzioni reattive (OH, COOH, etc.) aventi lo scopo sia di migliorare l'adesione sul substrato che di permettere di reticolare il film della vernice dopo l'applicazione.

Le resine acriliche si possono suddividere in due grandi categorie: I) termoplastiche e II) termoindurenti.

1) Resine acriliche termoplastiche.

Sono impiegate in soluzione seccano all'aria per semplice evaporazione del solvente. Si impiegano in genere prodotti a base di copolimeri con metilmetacrilato con peso molecolare variabile da 0,5 a $1 \cdot 10^5$. I prodotti a più basso peso molecolare resistono meno all'invecchiamento, quelli a più alto peso molecolare presentano problemi di applicazione a causa dell'elevata viscosità delle soluzioni. Si ottengono per polimerizzazione radicalica in soluzione, in genere in solventi aromatici (xileni), in presenza di perossidi (ad es. perossido di benzoile). Il polimero può essere additivato di un plastificante, ad es. ftalato di butile, oppure, più spesso, si ricorre ad una plastificazione interna con un comonomero avente Tg più bassa. Spesso si introduce anche un terzo monomero per migliorare le proprietà meccaniche. La terna di monomeri più impiegati è costituita da: metacrilato di metile, acrilato di etile e metacrilato di etile. Il loro maggiore impiego è avvenuto nel settore automobilistico dove hanno in un primo tempo sostituito le resine nitrocellulosiche per le superiori caratteristiche di durezza, brillantezza, ritenzione del colore e resistenza all'invecchiamento. Il loro difetto è costituito dalla elevata viscosità e quindi dal basso contenuto in solido e basso potere coprente dei prodotti pigmentati; inoltre impiegano solventi costosi e inquinanti per cui il loro uso è attualmente limitato. Si è anche utilizzato come solvente e comonomero lo stirene, riducendo i costi di produzione.

II) Resine acriliche termoindurenti

Differiscono dalle resine termoplastiche per la loro composizione ed il loro peso molecolare. Infatti il peso molecolare è molto inferiore ed è compreso tra 5 e $10 \cdot 10^3$ mentre sono presenti nella

molecola monomeri funzionali che permettono la successiva reticolazione della miscela. I vantaggi delle resine acriliche termoindurenti sono:

- migliore compatibilità con gli altri tipi di resine: epossidiche, melamminiche, etc.;
- più elevato contenuto in solido;
- più elevata durezza, migliore brillantezza e aspetto del film dopo reticolazione;
- migliore resistenza agli agenti chimici, solventi, acidi, basi, etc.;
- minore rammollimento ad alta temperatura.

La resistenza all'invecchiamento e la flessibilità di queste resine opportunamente formulate possono raggiungere i valori ottenuti con le resine acriliche termoplastiche.

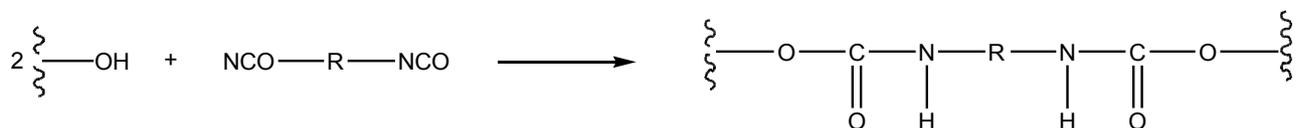
La maggior parte delle resine acriliche termoindurenti si prepara per polimerizzazione radicalica in soluzione operando in genere in solventi aromatici (xileni). Il peso molecolare è regolato variando la concentrazione del monomero, la temperatura e con agenti trasferitori di catena. La Tg del copolimero è variata opportunamente per copolimerizzazione tra metacrilato di metile con monomeri acrilici «molliti» quali acrilato di butile e di 2-etil-esile. In genere si usa dal 3 al 25% di monomero funzionale a seconda del peso molecolare della resina e del meccanismo di reticolazione.

In base al tipo di gruppo funzionale presente, possiamo così classificare i principali tipi di resine acriliche termoindurenti.

i) Resine acriliche a base ossidrilica

Sono ottenute per copolimerizzazione con monomeri idrossi-acrilici. La reticolazione può essere eseguita per reazione con resine melamminiche (tal quali o come eteri butilici) secondo lo schema riportato al par. precedente relativo alle resine alchidiche-melamminiche. Rappresentano le vernici acriliche più ampiamente usate specie nel settore automobilistico e delle vernici industriali.

Lo stesso tipo di resine acriliche può essere reticolato con diisocianati:

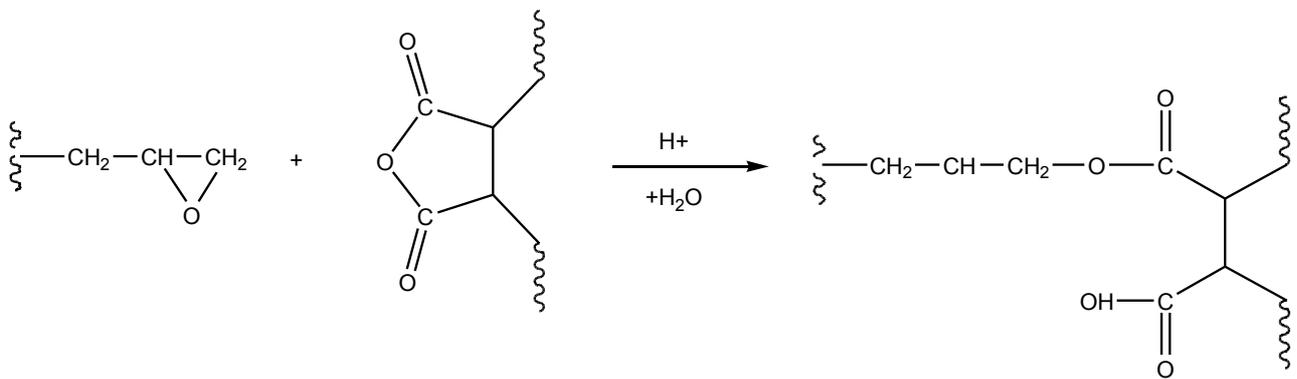


La reazione avviene a temperatura ambiente ed è impiegata nel settore finitura auto specie con isocianati alifatici.

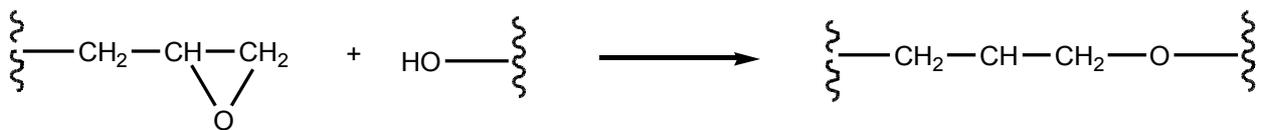
ii) Resine acriliche a base di acrilammide.

Si ottengono sia per copolimerizzazione di monomeri acrilici con acrilammide e successiva reazione con formaldeide che per copolimerizzazione di monomeri acrilici con metilol-acrilammide. In genere una parte dei gruppi metilolici è eterificata con butanolo.

Questi copolimeri sono autoreticolabili a temperatura elevata (ca. 200°C).



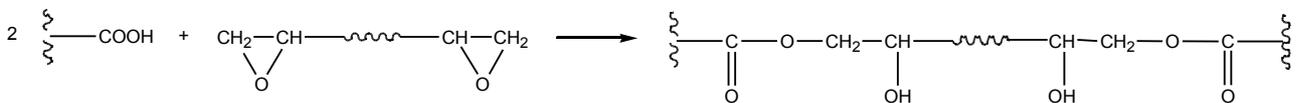
La reazione prosegue poi col gruppo carbossilico. Infine il gruppo epossidico può essere fatto reagire con polimeri ossidrili in presenza di ammine terziarie:



La reazione è più facile con i gruppi fenolici e pertanto è favorita impiegando come co-reticolanti le resine fenoliche.

iv) Resine acriliche contenenti la funzione carbossilica.

Sono ottenute per copolimerizzazione di (met)acrilati con acido acrilico o metacrilico. Vengono reticolate in genere per reazione catalizzata con resine epossidiche a base di bisfenolo A a 130°C:



Come catalizzatori si impiegano sali di tetraalchil-ammonio o ammine terziarie. La combinazione di queste resine conferisce al film un'ottima durezza e un'elevata resistenza chimica, oltre ad una eccellente adesione alle superfici metalliche, per cui si possono applicare direttamente come strato di fondo. Esse costituiscono pertanto uno dei sistemi più importanti di vernici industriali; se usate come strato di finitura presentano, dopo invecchiamento, l'ingiallimento tipico delle resine epossidiche.

v) Resine acriliche contenenti funzioni amminiche

Si esegue la copolimerizzazione di monomeri acrilici con monomeri contenenti la funzione amminica quali il metacrilato di dimetil-amminoetile. Questi copolimeri possono essere reticolati per reazione con funzioni epossidiche, sia inserite in sistemi acrilici che in resine epossidiche.

Resine epossidiche

Circa il 50% della produzione delle resine epossidiche trova impiego nel settore pitture e vernici per prestazioni di qualità che richiedono elevate caratteristiche di adesione, resistenza chimica e protezione dalla corrosione.

I prodotti impiegati sono generalmente a base di bisfenolo A - diglicidil etero con diverso valore del peso molecolare che viene spesso indicato attraverso il loro «equivalente epossidico» (g di resina che contengono un g equivalente di gruppo epossidico) tenendo presente che, in genere, sono presenti due gruppi epossidici alle estremità della molecola. L'eq. epossidico è importante in quanto definisce anche lo stato fisico e il tipo di reattività della molecola. Resine con eq. epossidico fino a 300 si presentano allo stato liquido e la loro reattività è essenzialmente connessa con la presenza in alta concentrazione dei gruppi epossidici. Le resine con eq. epossidico superiore sono solide e la loro reattività è connessa anche con la presenza dei gruppi ossidrilici secondari che diventano preponderanti con l'aumentare del peso molecolare.

Le vernici epossidiche si possono suddividere in due tipi:

- 1) reticolabili a temperatura ambiente
- 2) reticolabili ad alta temperatura.

Il primo tipo comprende le resine epossidiche «bicomponenti» che sono reticolate a temperatura ambiente per reazione della funzione epossidica con poliammine o poliammidi (prodotti di reazione di «acido dimero» con diammine). Hanno costituito il primo tipo di vernici commerciali reticolabili a temperatura ambiente con proprietà meccaniche e di resistenza chimica simili a quelle delle vernici a forno. Come implica il nome stesso, i due componenti sono mescolati al momento d'uso e, dopo miscelazione, hanno un limitato tempo di impiego («*pot life*») variabile da alcune ore a pochi giorni. Si usano resine epossidiche con «equivalente epossidico» compreso fra 180 e 400 che vengono reticolate con poliammine o poliammidi: le poliammine (ad es. tetraetilenpentammina) forniscono una migliore resistenza chimica, ma le poliammidi permettono di ottenere un film con migliore flessibilità e resistenza all'H₂O. Questi tipi di vernici sono ampiamente usati nell'industria pesante: impianti chimici, rivestimento di cisterne, vernici marine, etc. La flessibilizzazione di queste vernici si ottiene anche mescolandole con catrame per il rivestimento esterno di condutture, oleodotti, etc.

Il secondo tipo di prodotti comprende le resine epossidiche reticolate termicamente per reazione anche dei gruppi -OH secondari con composti contenenti gruppi carbossilici o anidridi acide, oppure con resine melamminiche, ureiche o fenoliche. Si impiegano resine epossidiche solide con equivalente epossidico da 900, le quali contengono un forte eccesso di gruppi -OH secondari rispetto ai gruppi epossidici. Le reazioni di reticolazione sono già state riportate nei paragrafi precedenti: esse avvengono a T di 120°C.

La reticolazione con le resine fenoliche è impiegata per la verniciatura di contenitori di bevande e alimentari, verniciatura interna di condotte, tubazioni, etc.

La reticolazione con le resine amminiche (sia ureiche che melamminiche) presentano minore resistenza chimica ma un migliore aspetto e reticolano a temperature inferiori; sono usate per la verniciatura di elettrodomestici, barattoli, mobili per laboratori e ospedali. Solventi per queste resine sono i chetoni, gli eteri e gli esteri.

Possiamo citare ancora due altri tipi di resine epossidiche del tipo «essiccanti all'aria». Il primo tipo è costituito da eposs-esteri, ottenuti per reazione di resine, con «equivalente epossidico» uguale a circa 700, con acidi grassi insaturi siccativi quali ad esempio l'acido ottenuto dall'olio di ricino disidratato. L'acido grasso reagisce con l'anello epossidico e, a temperatura più alta, con i gruppi -OH presenti che vengono esterificati. I prodotti che si ottengono reticolano all'aria per ossidazione dell'acido grasso insaturo con lo stesso meccanismo degli olii siccativi; sono usati per vernici per pavimento, decorazione di metalli e manutenzione d'impianti, verniciatura di tubetti in alluminio per dentifricio.

L'altro tipo di resine epossidiche impiega prodotti con PM molto elevato ($> 5 \cdot 10^4$) che non sono reticolati chimicamente ma formano un film flessibile, termoplastico per semplice evaporazione del solvente.

Presentano buona adesione e resistenza chimica e sono impiegate come vernici di fondo per metalli.

Le resine epossidiche sotto l'azione combinata delle radiazioni UV e dell'ossigeno atmosferico tendono ad ingiallire ed opacizzare, e, in condizioni spinte, si può avere infragilimento e successivo «sfarinamento» del film. Per questo non sono consigliate per vernici di finitura all'esterno, dove sia richiesto il mantenimento del colore e brillantezza.

Resine poliuretaniche

Questo tipo di resine sta assumendo crescente importanza nel campo delle pitture e vernici. Trovano largo impiego per la loro capacità di fornire film flessibili, tenaci, con buona resistenza all'attacco chimico ed alla abrasione. La reazione avviene generalmente tra polieteri o poliesteri terminati con gruppi-OH e poliisocianati. I sistemi poliuretaniche sono classificabili in monocomponenti e bicomponenti.

a) Sistemi monocomponenti.

i) Sistemi non reticolabili. sono privi di gruppi isocianici liberi. Sono preparati per reazione tra poliesteri o polieteri lineari ($MM\ 1-2 \cdot 10^2$) ed un eccesso di diisocianato; gli oligomeri ottenuti vengono poi estesi, mediante un glicole o una diammina, fino a $MM = 6-12 \cdot 10^4$.

Vengono impiegati per verniciare pelletterie e supporti elastici. La reazione avviene con le modalità impiegate nella produzione degli elastomeri poliuretaniche .

ii) Sistemi siccativi. Si tratta delle resine alchidiche uretaniche e degli olii uretanici già discussi nel par. relativo alle resine alchidiche.

iii) Sistemi bloccati: sono ottenuti per reazione di un poliisocianato con un composto ossidrilato mono-funzionale (ossima, fenolo). Il prodotto risultante è stabile a temperatura ambiente, ma a $160-180^\circ\text{C}$ si decompone rigenerando il poliisocianato di partenza che può reagire con un composto reticolante. Sono impiegati nelle pitture in polvere e nelle vernici elettroisolanti e come agente

reticolante viene impiegato il caprolattame. Sono anche impiegati gli uretodioni (isocianati sotto forma di dimeri) che si sbloccano a circa 150°C

b) Sistemi bicomponenti

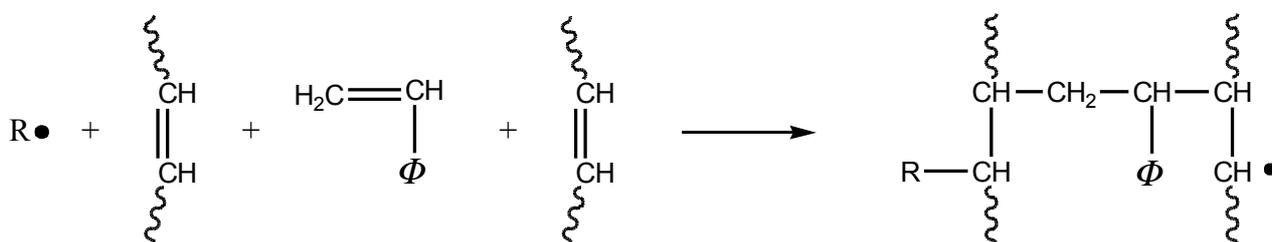
I sistemi bicomponenti sono costituiti da un poliisocianato e da una resina poliossidrilica; la loro miscelazione innesca la reazione di reticolazione che porta alla formazione di uretani. Si impiegano generalmente dei triisocianati, addotti del toluendiisocianato con trimetilolpropano, o biuretati dell'esametilendiisocianato con acqua e poliesteri o polieteri polifunzionali con un MM di circa 5-6 · 10³ e numero di -OH (che rappresenta i mg. di KOH necessari per neutralizzare l'acido che ha esterificato i gruppi -OH presenti in 1 g di sostanza) fra 80-140. Poiché la componente poliuretanica non viene quasi mai modificata nella formulazione della pittura, la relazione proprietà-struttura viene ottenuta variando la funzionalità e la Tg della resina ossidrilata.

Per abbreviare il tempo di polimerizzazione si impiegano quantità catalitiche di ammine terziarie con i poliisocianati aromatici e di sali metallici (naftenato di zinco, dibutilstagno-dilaurato) con gli alifatici. In queste condizioni la reticolazione avviene tra la temperatura ambiente e i 70°C. A questa categoria appartengono gran parte delle vernici per la finitura di mobili in legno, degli smalti per macchine utensili e per la carrozzeria di veicoli industriali.

Caratteristica comune a tutti i prodotti vernicianti a base uretanica è quella di fornire film con elevate proprietà di adesione, durezza e brillantezza. La loro resistenza agli agenti chimici è paragonabile solo a quella delle resine epossidiche, rispetto alle quali hanno il vantaggio di mantenere a lungo invariate le caratteristiche estetiche (non ingialliscono), specie impiegando i diisocianati alifatici. Esse sono probabilmente le più flessibili fra le resine per vernici per l'ampio spettro di proprietà e la capacità di essere formulate per i vari impieghi specifici e con diverse tecnologie di applicazione.

Resine poliesteri insature.

Si ottengono per policondensazione di un glicole con un acido bicarbossilico saturo e uno insaturo (ad es. acido maleico) e vengono usate disciolte in un monomero reattivo, quale lo stirene. La reticolazione è una reazione di tipo radicalico che coinvolge sia i doppi legami presenti nel poliesteri che il monomero reattivo il quale entra a far parte del reticolo tridimensionale:



Come iniziatore della polimerizzazione si usa un sistema redox costituito da un perossido e un sale, in genere di Co. La vernice contiene anche una piccola percentuale di cera paraffinica, che durante la polimerizzazione, per incompatibilità solidifica, affiora in superficie in strato sottile e protegge il prodotto dall'azione inibitrice dell'ossigeno dell'aria. La reazione è rapida anche a temperatura ambiente e in 1 o 2 ore il film è sufficientemente duro da sopportare l'impilamento dei pannelli verniciati. Una variante del sistema impiega, come iniziatore della polimerizzazione, radiazioni UV in presenza di opportuni fotoiniziatori costituiti da molecole (eteri del benzoino, etc.) che, in presenza di radiazioni, si decompongono generando radicali liberi i quali iniziano la polimerizzazione. In tal modo la reticolazione del film è estremamente rapida. Per questo fatto e per le caratteristiche estetiche e meccaniche che si ottengono, le resine poliesteri insature sono particolarmente adatte per la verniciatura industriale del legno.

Resine amminiche e fenoliche

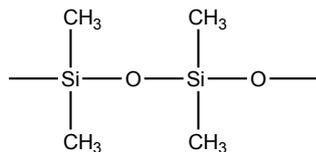
Comprendono le resine urea-formaldeide, melammina-formaldeide e fenolo-formaldeide. Si impiegano i prodotti che parzialmente eterificati (ad es. con alcool metilico). Quando sono reticolate da sole formano prodotti duri, fragili, con scarse proprietà adesive e quindi non accettabili come leganti per vernici. Sono invece impiegate estesamente in miscela con le resine alchidiche e acriliche termoindurenti con le quali coreticolano secondo lo schema di reazioni riportato nei paragrafi precedenti. Si ottengono così vernici a forno con elevate proprietà di durezza e lucentezza.

Le resine ureiche conferiscono migliore adesione al supporto, ma le resine melamminiche, per la maggior densità di reticolazione e per la mancanza dell'atomo di ossigeno polare, conferiscono una maggiore resistenza chimica e ritenzione della brillantezza. Le resine fenoliche, in miscela con resine epossidiche, formano vernici stabili sino a temperature di 480°C e film caratterizzati da elevata durezza e resistenza alla corrosione e sono impiegate nella verniciatura interna dei contenitori per sostanze alimentari.

Altri tipi di resine.

Tra i numerosi tipi di resine meno importanti, impiegate nel settore vernici, possiamo citare le seguenti.

- *Resine viniliche*: Sono costituite da copolimeri cloruro di vinile e acetato di vinile sciolti in opportuni solventi. Per semplice evaporazione del solvente formano film con notevole resistenza agli agenti atmosferici e agli agenti chimici, per cui sono usate per proteggere impianti industriali.
- *Clorocaucciù*: si ottiene per clorurazione della gomma naturale ed è commercializzato in soluzione. Forma film. fragili e poco aderenti per cui deve essere additivato di plastificanti, ad es. diottilftalato. In tali condizioni, dopo evaporazione del solvente si ottengono rivestimenti resistenti agli acidi e all'idrolisi, per cui il prodotto è impiegato per la verniciatura protettiva di impianti industriali, in campo navale e nelle vernici stradali.
- *Resine siliconiche*: contengono la struttura polidimetilsilossanica tipica:



sono estremamente stabili alla temperatura, all'acqua e agli agenti chimici, ma molto costose.

- *Polibutadieni liquidi*.- sono oligomeri del butadiene ottenuti per via anionica con struttura 1,2 oppure 1,4, impiegati tal quali o dopo reazione con anidride maleica (maleinizzazione).
- *Resine idrocarburiche e resine cumaroniche*.- si ottengono per oligomerizzazione cationica della frazione C₅ e di frazioni di distillazione del catrame di carbon fossile ricche in cumarone e indene. Sono impiegate le prime nel settore adesivi, le seconde nel settore adesivi e, in miscela con olii siccativi e altri tipi di resine, nel campo delle vernici per la protezione contro la corrosione.
- *Resine fluorurate*. I legami C-F presenti nella resina sono estremamente stabili alla temperatura ($E_{\text{leg C-F}}=485 \text{ kJ/mol}$) ed impartiscono al materiale una eccezionale resistenza chimica. Il coefficiente di attrito è estremamente basso e le superfici preparate con questo materiale appaiono levigate e scorrevoli al tatto. Questo conferisce alla superficie ottime caratteristiche autolubrificanti, antiadesive ed un'ottima resistenza all'abrasione. La forma commerciale dei prodotti a base di PTFE (Teflon) per l'industria delle vernici è in polvere secca o in dispersione acquosa. I prodotti in dispersione in particolare vengono forniti al 60% in solidi con un dimensioni delle particelle di circa 250 nm. I prodotti più pregiati possono presentare anche una distribuzione bimodale delle particelle che agevola la formazione del film migliorandone le proprietà. Un limite delle vernici clorurate derivante dalle proprietà dei fluoro polimeri è che difficilmente aderiscono direttamente ai substrati, a causa della loro

bassa tensione superficiale, è richiesta quindi l'ingegnerizzazione dei coatings che combinino le proprietà di adesione al substrato con quelle di antiaderenza verso l'esterno. |

Capitolo 5. Pitture a polveri.

I PV in polvere hanno avuto un grande sviluppo ed occupano oggi una quota considerevole del mercato.

Per l'applicazione ci si avvale di un sistema non molto dissimile da quello utilizzato nelle applicazioni "misto aria" dei PV liquidi, almeno per quel che concerne la veicolazione delle polveri all'estremità del dispositivo di spruzzo. Le polveri termoplastiche vengono per lo più applicate a letto fluido su supporto riscaldato. Le polveri termoindurenti sono caricate mediante una pistola dotata di un elettrodo a punta che per scariche di 70-80 kV genera un campo elettrico fortemente ionizzante, ed un campo elettrostatico ha poi la funzione di attirare le particelle nella direzione dell'oggetto da verniciare e di farle convergere ed aderire sulla sua superficie. Il manufatto così ricoperto entrerà poi in un forno dove la polvere fonderà e per successivo raffreddamento darà luogo ad un film solido e continuo. Nei confronti dei PV liquidi il sistema presenta molti vantaggi: si lavora in assenza di solventi, si riducono gli sfridi (attraverso il recupero e riciclaggio delle polveri over-spray), i consumi energetici sono ridotti, si possono raggiungere spessori molto elevati, le prestazioni protettive sono eccellenti.

Tuttavia la verniciatura con polveri, per le temperature di reticolazione richieste, è limitata a manufatti di piccole dimensioni o lamierati leggeri.

Sono costituite da granuli con dimensioni da 20 a 120 μm che contengono miscelati i vari componenti (resine, pigmenti, cariche).

Una vernice in polvere è costituita da un 50-60% di legante (resina con reticolante) di un 40-50% di pigmento e carica ed un 1-2% di additivi. Sono ottenute in genere attraverso estrusione della miscela dei vari componenti ad una temperatura di ca. 100°C; si ottiene un prodotto granulare che viene poi macinato, ridotto in polvere e setacciato.

La tecnologia produttiva comprende le seguenti fasi:

1. miscelazione dei vari componenti (tutti allo stato solido)
2. fusione delle resine solide, che costituiranno la fase legante, con miscelazione a caldo con pigmenti e cariche
3. raffreddamento della massa e scagliettatura del solido ottenuto
4. micronizzazione delle scaglie e formazione di granuli molto fini.
5. vagliatura e classificazione dei granuli.

Le caratteristiche elettriche di una polvere sono indicate dalla resistività superficiale (RDS) misurata in Ohm, e dalla resistività volumetrica (RV) misurata in Ohm X cm.

Le vernici in polvere sono caratterizzate da un ampio spettro di applicazioni: trovano impiego in settori industriali diversificati come pannelli e scaffalature in metallo, elettrodomestici, etc..

Tutti i materiali elettricamente conduttori e resistenti alle alte temperature possono essere verniciati con le pitture in polvere

Le vernici a polveri vengono spruzzate elettrostaticamente sia con pistole a ionizzazione (tensione 40-100Kv/volt) sia con pistole triboelettriche, oppure con la tecnica del letto fluido tecnologia questa impiegata per le polveri termoplastiche.

Questa ultima tecnica consiste nell'immergere, per alcuni secondi, l'oggetto da verniciare, scaldato ad una temperatura superiore alla temperatura di rammollimento della resina, nella polvere mantenuta in sospensione con un getto d'aria con la tecnica del letto fluido.

Le vernici in polvere sono materiali eco-efficienti, ossia riuniscono caratteristiche di economia ed ecologia di prodotto e di processo. Applicate elettrostaticamente producono film con spessori da 40 a 100 µm ed anche più in una singola operazione.

Le polveri, comunque applicate, aderiscono all'oggetto e fondono su di esso formando un film continuo. L'oggetto passa direttamente nel forno dove viene completata la fusione e la reticolazione del film. Durante la cottura, per l'assenza di miscele solventi infiammabili/aria, si può operare con solo 1/10 del riciclo d'aria richiesto con le pitture liquide., il che corrisponde ad un risparmio di energia notevole.

I vantaggi che presenta questa tecnologia sono: largo spettro di applicazione ed eco-efficienza, utilizzazione completa del materiale senza perdite (è possibile un utilizzo del 98%, considerando il riutilizzo dell'over-spray recuperato, setacciato e nuovamente applicato); possibilità di verniciare oggetti con forma irregolare; assenza di inquinamento da solvente; consumo di energia ridotto in quanto non vi è la fase di evaporazione del solvente; alto grado di automazione.

Gli svantaggi sono: elevato costo dell'impianto; impossibilità di correggere il colore senza ristrutturazione e quindi rigidità nei colori da usare.

Il campo di applicazione è determinante per le proprietà che deve possedere la pittura e quindi per la scelta del tipo di resina .

Per gli spessori del film ottenuto con le polveri, onde evitare le cosiddette "bruciature" per evaporazione di prodotti volatili, vengono sfruttate per la reticolazione delle reazioni di poliaddizione senza generazione di prodotti volatili.

Le cariche influenzano particolarmente le proprietà meccaniche e con i pigmenti l'aspetto decorativo e le proprietà anticorrosive.

Gli additivi controllano l'aspetto della superficie, possono influenzare la reattività della polvere e la sua applicazione triboelettrica. In caso di eccessiva temperatura di cottura impediscono l'ingiallimento del film.

Attualmente le resine più impiegate sono: epossidiche, epossi-poliesteri, poliesteri /poliisocianati, acrilati /poliisocianati

Polveri epossidiche.

Formano film molto aderenti, con buone proprietà meccaniche ed anticorrosive. Possono essere reticolate a temperature tra i 130 °C - 230°C .

Svantaggiosa è la tendenza ad ingiallire durante la cottura e nell' esposizione alla luce ove tendono anche ad opacizzarsi. Sconsigliata ne è quindi l'applicazione, come strato a finire per scopi decorativi. La scelta dell'indurente, determinante per le condizioni di cottura, dipende dalle caratteristiche specifiche richieste. Indurenti delle le resine epossidiche sono le ammine, le anidridi, fenoli ed acidi..

Polveri epossi -poliestere.

Sono polveri ibride che contengono una miscela delle due resine e che ne mediano le caratteristiche. La quantità del poliestere nella miscela può variare da 40 a 90%. Il rapporto è sempre determinato dalle esigenze del cliente. Vengono indurite tra i 150°C - 220°C per tempi tra 20 min – 5 min.

I gruppi acidi della resina poliestere reagiscono con l'eossido, non è necessario l'impiego di un induritore.

Per il ridotto contenuto in resina epossidica, la tendenza all'ingiallimento ed allo sfarinamento è per queste polveri molto ridotto e vengono adottate per impieghi generalizzati, ad esclusione di quelli in cui viene richiesta una specifica resistenza o chimica o agli agenti atmosferici.

Polveri poliestere.

Impiegano resine poliesteri ad alto numero acido che vengono reticolate con triglicidil-isocianurato o con idrossialchilamidi. Sono resistenti all'ingiallimento ed allo sfarinamento. Vengono impiegate per applicazioni resistenti all'esterno. Sono stabili alla sopraccottura e vengono indurite a temperature tra 150 °C e 250°C. Per raggiungere queste alte temperatura vengono impiegati pannelli radianti ad IR con potenze anche di 120kW/m².

Polveri poliuretatiche.

Vengono principalmente impiegate per la loro resistenza agli agenti atmosferici. La reticolazione è ottenuta per reazione di un poliisocianato bloccato con una resina poliestere ossidrilata. Gli isocianati essendo molto reattivi vengono stoppati da una prematura reazione mediante un agente bloccante (generalmente caprolattame o uretodione), che si sblocca a temperatura > 150°C. Conseguentemente per reticolare queste polveri sono necessarie temperature > 160°C .

Polveri acriliche.

Sono estremamente stabili all'esterno ed alla cottura, vengono impiegate alternativamente alle polveri poliuretatiche, sfruttano per la reticolazione le reazioni di addizione epossidi/carbossilici o poliisocianato/ossidrilici.

Nelle vernici a polvere è importante non solo il materiale polimerico utilizzato, ma anche la granulometria media della particelle, che influenza lo spessore dello strato depositato e la distensione del film.

La polvere troppo fine deve essere eliminata in quanto produce impaccamenti all'iniettore della pistola, e riduce l'efficienza di trasferimento. Polveri troppo spesse non permettono l'ottenimento di film sottili.

Anche la temperatura di stoccaggio deve essere controllata ($< 35^{\circ}\text{C}$) onde evitare una prematura polimerizzazione (pre- reazione), che viene evidenziata come una riduzione del tempo di gel ed una diminuzione del livellamento del film. La miscelazione di una polvere già pre-reagita con una fresca, porta a due diverse velocità di reazione e quindi a opacizzazione del film.

Le proprietà adesive e anticorrosive delle pitture in polvere dipendono molto dal pretrattamento, più che per le normali pitture liquide in quanto per la loro viscosità e tensione superficiale bagnano molto meno il supporto. Sono impiegati pretrattamenti con fosfati di ferro e zinco e su supporti zincati a caldo è bene eseguire un pretrattamento di sgrassaggio.

Per l'indurimento, la temperatura deve essere raggiunta nel minor tempo possibile, per poter ottenere la dilatazione del film fuso, prima che inizi la reticolazione. Si impiegando come sorgente di riscaldamento radiazioni nel vicino IR (NIR) tra $0,8 - 1,5 \mu$. La densità di radiazioni che può essere ottenuta in questo campo è maggiore che con le radiazioni del normale IR porta all'indurimento in pochi secondi. Variazioni nella temperatura del forno portano a variazioni di brillantezza.

Capitolo 6. Pitture all'acqua.

Le pitture all'acqua si possono suddividere in tre gruppi in funzione della caratteristica fisica della pittura (soluzione, dispersione colloidale ed emulsione). Le pitture acqua possono anche essere classificate in funzione della matrice polimerica utilizzata o della metodologia di sintesi.

Le pitture all'acqua possono essere formulate, come tutte le pitture con polimeri termoplastici o con materiale termoplastico che poi a temperatura ambiente o in forno reticola. In questo ultimo campo lo sviluppo industriale è notevole.

Pitture acqua idrosolubili: Sono costituite da polimeri ricchi in gruppi carbossilici che si sciolgono in H₂O per neutralizzazione con ammine e riprecipitano per evaporazione delle stesse. Non sono molte.

Le resine possono essere idrosolubilizzate mediante l'aggiunta di un agente coalescente solubile in acqua (ad es. glicole etilenico eterificato) in cui la resina è solubile in acqua. Sono normalmente resine alchiliche modificate con resine ureiche o poliestere/poliisocianiche, parzialmente salificate.

Pitture all'acqua idrodiluibili: le particelle di polimero non solubile in acqua, sono disperse in acqua in presenza di solventi organici polari. Sono indicate come dispersioni o emulsioni in funzione delle dimensioni delle particelle di polimero e possono essere monocomposte o bicomposte.

Le dispersioni colloidali contengono il polimero nella pittura sotto forma di particelle colloidali con dimensioni inferiori a 0,1 µm, le emulsioni sono costituite da particelle con dimensioni maggiori di 0,1 µm.

Ricordiamo che, a causa delle dimensioni delle particelle, è difficile, partendo da questi prodotti, ottenere finiture lucide e brillanti.

Le pitture all'acqua sono pitture con limitata quantità di solvente, inodori ed ininfiammabili. Hanno veloce essiccamento, lungo pot-life, buona flessibilità e le caratteristiche applicative dei film a basso spessore. Hanno la limitazione di una difficoltosa applicabilità alle basse temperature e forte umidità (cattiva evaporazione dell'acqua). Le formulazioni sono più complesse perché richiedono l'impiego di regolatori della tensione superficiale, di agenti antischiume. Anche con queste limitazioni offrono interessanti vantaggi.

Pur con i vari limiti e problemi connessi al loro impiego, le vernici all'acqua trovano ampio e crescente impiego nel settore edile e anche in alcuni tipi di vernici industriali.

Nel formulare o nell'utilizzare le pitture all'acqua occorre considerare tre cose:

- perché l'acqua si comporta come un solvente ?
- cosa rende le pitture solubili o disperdibili in acqua
- quali sono le caratteristiche di una pittura all'acqua ?

L'acqua ha molti vantaggi: è economica, facilmente reperibile, non tossica, non infiammabile.

Tabella 1: Confronto caratteristiche pitture all'acqua.

Caratteristica Polimero/pittura	Emulsioni	Dispersioni colloidali	Idrosolubili
Massa Molecolare	0,1-10*10 ⁶	10-50*10 ³	5-10*10 ³
Dimensioni particelle	0.1-1 µm	0.01-0.1 µm	< 0.01 µm
Aspetto pittura	Latteo	Tralucente	Trasparente
Viscosità della pittura	Dipende dimensioni delle particelle, non da MM	In alcuni casi dipendente da MM	Dipendente da MM
Residuo secco	Alto	Intermedio	Basso
Brillantezza	Bassa	Buona	Eccellente
Proprietà meccaniche	Ottime	Intermedie	Basse
Controllo viscosità	Richiede ispessenti	Ispessenti con cosolvente	Dipende da MM
Dispersione pigmenti	Cattiva	Buona	Eccellente
Stabilità Pittura	Buona	Dipende da pigmento	Dipende da pigmento
Formazione film	Può richiedere coalescente	Può richiedere coalescente	

Di contro ha i seguenti svantaggi: le vernici essiccate hanno tendenza a rimanere acquasensibili e l'umidità influenza la loro essiccazione. In condizioni di forte umidità l'essiccazione è ovviamente rallentata, e viceversa in condizioni di scarsa umidità l'essiccazione è più veloce ed è causa di deformazioni nel film.

In Tabella 2 sono riportate le proprietà fisiche dell'acqua a paragone d'altri solventi utilizzati nelle pitture.

Tabella 2: Confronto proprietà solventi

PROPRIETA'	ACQUA	RAGIA MINERALE	XILENE
Massa molare	18	170	106
Temp. di ebollizione °C	100	214	144
Tensione superficiale dine/cm	73	18	30
Cal. lat .evaporazione Cal.g ⁻¹	540	115	94

Si evidenzia come l'acqua, a confronto degli altri solventi, ha degli alti valori di tensione superficiale, di calore latente d'evaporazione. La molecola d'acqua è molto polare, in grado di sciogliere polimeri derivanti da monomeri polari come l'alcool vinilico, l'acido acrilico etc. La salificazione dei gruppi acidi mediante ammina aumenta la polarità del polimero e quindi la loro solubilità in acqua.

Se i monomeri polari non sono contenuti in quantità sufficiente nella resina per conferire la necessaria polarità per la sua solubilità, le resine sono disperse in acqua ed in genere possiedono a causa della buona polarità un buon bagnamento dei pigmenti ed ancoraggio sulla superficie da verniciare.

Per agire come precursori di film, le pitture all'acqua devono formare film coerenti, esenti da "vuoti", aderenti alla superficie. Le soluzioni acquose di polimeri facilmente formano film per semplice

evaporazione dell'acqua. Il processo di formazione ed essiccamento del film sono più difficoltosi per le pitture in emulsione e dispersioni colloidali che per quelle in soluzione.

Inizialmente l'essiccazione è controllata dalla diffusione dell'acqua in fase vapore e dipende quindi dall'umidità relativa dell'ambiente. Man-mano che questa fase si completa, le particelle del polimero, i pigmenti e gli altri componenti della pittura vengono a contatto tra loro.

Per formare un film continuo le particelle del polimero devono deformarsi dalla loro forma sferica, coalescere ed avvolgere le particelle del pigmento.

Perché questo avvenga il polimero deve deformarsi facilmente, questo dipende dalla sua viscosità intrinseca in particolare al momento del processo di coalescenza, e quindi dalla formulazione iniziale della pittura, ed in particolare se sono o non presenti solventi coalescenti. Poiché sia la viscosità del polimero, sia l'efficacia dei solventi sono temperatura dipendenti, ne consegue che la filmazione delle emulsioni è funzione della temperatura e che vi è una temperatura minima (MFFT= Minimum film formation temperature) a cui avviene la formazione del film, sotto la quale le particelle del polimero non coalescono e non inglobano il pigmento.

Si può assumere con buona approssimazione che la MFFT, si approssimi alla Tg. del polimero.

I fattori che riducono la Tg riducono pure la MFFT, ad esempio l'inclusione di monomeri con Tg basse nel polimero. Occorre però tenere sempre presente che mentre la Tg è una proprietà del polimero e dell'eventuale plastificante, la MFFT è una proprietà dell'intera formulazione.

La MFFT viene determinata applicando la vernice su una lastra di metallo che può essere gradualmente riscaldata o raffreddata per la sua lunghezza. La vernice è lasciata essiccare ed il film è ispezionato. La temperatura della zona della lastra in cui il film di vernice inizia ad essere regolare è determinata come MFFT.

Solubilizzazione della resina ed effetto ammina.

L'idrosolubilizzazione di una vernice all'acqua è normalmente ottenuta per salificazione di gruppi acidi con ammine.

Quattro parametri sono da prendere in considerazione:

- La massa molecolare della resina il cui aumento porta a migliori proprietà del film finale (vedi tabella 1).
- La quantità di cosolvente, in genere costoso, che determina il costo finale della vernice.
- Il numero d'acido della resina. Resine con minor numero d'acido possiedono migliore resistenza all'acqua.
- Efficienza dell'ammina, cioè la sua basicità, che permette la possibilità di ridurre il numero d'acido e la quantità di cosolvente.

I parametri sono quindi tra loro interdipendenti. Le ammine utilizzate nell'industria sono riportate in Tabella 3.

Tabella 3: Ammine utilizzate nella preparazione delle vernici all'acqua.

Ammina	MM	T _{eb} °C	Pka/20°c	(1)	LS50	(2)	Efficienza
TEA	101	90	10,78	7,46	460	91	20
DMAMP	117	160	10,20	9,05	1000	72	18
AMP	89	165	9,82	10,91	2900	74	11
DMAE	89	135	9,31	9,78	2340	86	16
Ammoniaca	17		9,24	18,08	350	100	19
Morfolina	87	128	8.42	10,72	1050	94	19

TEA=Trietile ammina; DMAMP=Dimetilamino-2 metil, 1 propanolo; AMP=2 ammino 2 metil 1 propanolo; DMAE =N,N Dimetil Etanol ammina. (1) Parametro di solubilità (2) % Ammina persa in 20' a 175°C

L'aumento della massa molecolare della resina porta ad una sua minore solubilità, per questo occorre aumentare il n° di gruppi acidi da neutralizzare con l'ammina e la quantità di cosolvente. E' altresì importante che durante la fase d'evaporazione del solvente, il rapporto acqua, cosolvente ed ammina non varino di molto. Un'evaporazione eccessiva d'ammina porta ad una diminuzione del PH, con possibilità di attacco acido al substrato. Se l'ammina resta in quantità eccessiva nel film, lo rende sensibile all'acqua. Una eccessiva volatilità del cosolvente provoca un calo di brillantezza e sbiancamento del film per precipitazione della resina. Diminuendo la quantità di cosolvente, per mantenere la stessa idrosolubilità occorre aumentare il numero di acido e quindi si diminuisce così la resistenza all'acqua del film. Utilizzando una ammina più efficiente cioè una ammina che a parità di quantità addizionata, favorisca di più la solubilizzazione, si diminuisce il numero di acido della resina e/o la quantità di cosolvente da utilizzare.

L'efficienza dell'ammina è quindi data:

dalla sua massa molecolare; minore è la MM minore è la quantità in grammi utilizzata

dalla forza basica, maggiore è la basicità dell'ammina più è la ionizzazione del rispettivo sale e quindi maggiore risulta la sua solubilità. In conclusione un'ammina con maggiore forza basica ci permette di aumentare la MM della resina e quindi avere migliori proprietà meccaniche del film, diminuire il N° di acido della resina e favorire la sua stabilità all'acqua, diminuire la quantità di cosolvente a parità di viscosità e stabilità dell'emulsione con una diminuzione dei costi.

Il confronto fra le vernici tradizionali a basso contenuto di solido e le vernici all'acqua si può così riassumere:

VERNICI	tradizionali (basso solido)	all'acqua
VOC	>	<
MM	>	<
Tg.	>	<
pot-life (per le pitture bicomponente)	>	<

tempo essiccazione	<	>
durezza	<	>

Diminuendo la viscosità della resina, diminuiscono le lunghezze dei segmenti delle catene, e le reazioni di reticolazione producono reticoli più densi e stretti che portano ad una struttura più rigida e tesa ed a un film più fragile.

Pitture all'acqua in emulsione e dispersione.

Pitture monocomposte.

Le pitture all'acqua in emulsione comprendono i prodotti di omo- e co-polimerizzazione in emulsione acquosa di monomeri vinilici. I principali tipi di polimeri impiegati in questo tipo di dispersione acquosa sono: omopolimeri dell'acetato di vinile, additivati di plastificanti opportuni, copolimeri dell'acetato di vinile con acrilati, maleati, estere vinilico dell'acido versatico, o etilene, copolimeri di esteri acrilici o metacrilici fra di loro o con stirene. - copolimeri stirene-butadiene.

I prodotti a base di poliacetato di vinile e suoi copolimeri sono molto impiegati nel settore vernici per edilizia e costituiscono i leganti primari per vernici all'acqua per ambienti interni. Sono in espansione anche nel settore del legno e dei metalli. Presentano proprietà superiori ai lattici a base di stirene e butadiene usati precedentemente; il film è flessibile, durevole, aderisce bene, secca rapidamente e conserva il colore.

I prodotti a base di sospensioni di polimeri acrilici presentano proprietà superiori di resistenza alle radiazioni UV e all'idrolisi e sono preferiti in impieghi per ambienti esterni.

Le resine a base poliuretaniche ed epossidiche in emulsione sono le pitture con maggior impiego e verranno trattate dettagliatamente nelle prossime pagine.

Pitture bicomposte.

Sono generalmente del tipo epossidico (con impiego nei fondi anticorrosivi) o poliuretaniche (con impiego nelle finiture), costituite da due componenti che reagiscono tra di loro con una reazione di condensazione per formare il film.

Sia le pitture epossidiche che le poliuretaniche alto solido hanno un minor VOC a causa della più bassa viscosità della resina dovuta a bassa massa molecolare. Nell'applicazione queste pitture riscontrano però delle difficoltà, in quanto eliminando il solvente acquoso aumenta la concentrazione dei reagenti e di conseguenza la loro reattività aumenta ed il pot-life risulta breve. Anche lo spessore del film di vernice risulta di più difficile controllo nell'applicazione. Di contro si ha un aumento nei tempi di essiccazione.

Le pitture poliuretatiche sono costituite da:

1)-Polioli (R'). Emulsioni di tipo poliuretano ossidrilato, poliacrilico o poliestere con contenuto di OH ~ 4% (sul secco della resina)

-Poliisocianati- autoemulsionabili, generalmente alifatici, con contenuto in -NCO del 18 -20% (sul secco della resina)

Le reazioni chimiche che possono avvenire sono sotto riportate. La reazione 1 è la principale e porta alla formazione del film con le migliori proprietà.



La reazione secondaria 2, porta alla formazione di poliurea e CO₂.



Le caratteristiche di questi film sono:

-elevata resistenza chimica, durezza superficiale, brillantezza

Le proprietà del film dipendono da:

-rapporto di catalisi (1:1,1)

-tempo di applicazione dalla catalisi

Le dispersioni poliuretatiche, sistemi di dispersione colloidali sono molto impiegate per le loro buone caratteristiche. Hanno eccellente resistenza ai solventi, all'abrasione, sono tenaci e flessibili.

Una dispersione acquosa poliuretatica è un sistema colloidale binario in cui le particelle di poliuretano sono disperse in una fase continua acquosa..

Il diametro delle particelle può variare da circa 10 a 1000 μm . Le dispersioni di diametro > 1000μ possono facilmente sedimentare. Le emulsioni con particelle di diametro < 500μ sono molto stabili allo stoccaggio e la loro alta energia di superficie facilita la formazione del film..

Le dispersioni poliuretatiche possono filmare a temperatura ambiente contenendo poco o nessun cosolvente.

Il classico PUR (poliuretano) all'acqua è un polimero poliuretano - poliurea, terminato -OH, caratterizzato dalla presenza nella catena di gruppi uretano (-NH-CO-O) e ureici (-NH-CO-NH).

Questi gruppi sono formati dalle reazioni di poliaddizione tra poliisocianati e polioli che portano a segmenti poliuretatici e tra polisocianati e poliammine che portano a segmenti di poliurea .

Quando si forma la dispersione in fase acquosa, una terza reazione (il più delle volte non desiderata) è possibile tra l'isocianato (-NCO) e acqua (HOH). L'acqua idrolizza i gruppi isocianici con formazione di ammine , mediante l'instabile acido carbammico con sviluppo di anidride carbonica



Le amine gruppi così originate possono reagire con i rimanenti gruppi isocianici , formando legami urea e così contribuire all'estensione della catena macromolecolare.



Le pitture epossidiche in genere sempre ricomposte sono di due tipi:

1° - Basato su resine epossidiche liquide ed indurente amminico in soluzione acquosa ,che serve da emulsionante per la resina. Quando i due componenti si mescolano si emulsionano e la micella contiene la resina e l'indurente .

Le pitture possono essere formulate senza solvente perché le resine sono già in fase liquida ed aumentano la loro viscosità per reazione chimica con l'indurente a contatto nella particella.

Il termine del pot-life è evidente ed è indicato da un netto e marcato aumento della viscosità con variazione del comportamento reologico. I film originati sono duri rigidi con bassa resistenza all'impatto. L'impiego di queste pitture è idoneo per supporti cementizi

2° Basato su resine epossidiche solide predisperse a circa il 50% in acqua con l'impiego di cosolventi (glicolietere al 5-10%) e tensioattivi, e quindi senza possibilità di formulazioni a zero VOC .

L'indurimento avviene quando l'agente indurente migra dalla fase acquosa alla particella di epossidica dispersa.

Questi sistemi offrono i benefici che si associano alle normali pitture epossidiche. I tempi di essiccazione, dovuti all'evaporazione dell'acqua e del cosolvente, sono veloci.

La flessibilità è aumentata, rispetto alle pitture del tipo 1°, per l'aumentato equivalente di reazione della epossidica solida.

Il pot-life è più lungo, per la minor concentrazione dei reagenti e perché l'indurente amminico, affinché la reazione avvenga, deve migrare dalla fase acquosa alla particella della epossidica.

La principale limitazione di questo sistema è la tendenza ad originare film eterogenei, poco brillanti, dovuti all'incompleta coalescenza e miscelazione dei componenti. Cosolventi e plastificanti vengono aggiunti a livello di pochi % ,per migliorare la formazione del film.

Un'altra lacuna è la mancanza di un netto ed evidente tempo di pot-life ,ed è riscontrabile come perdita di brillantezza del film e delle sue proprietà barriera

.Durante la reazione la tg. e la "temperatura minima di filmazione " aumentano fino a che la coalescenza resta bloccata. Anche l'aumento di viscosità è difficilmente rilevabile perché è confinata all'interno delle particelle disperse

Nella formulazione delle pitture epossidiche la completa coalescenza è critica per ottenere uniformità del film e buone proprietà barriera. Gli indurenti amminici offrono un a varietà di proprietà, come il permettere di ottenere lo zero VOC, un film molto brillante e resistente alla corrosione. In generale buone proprietà si ottengono con un rapporto di miscela nel range stechiometrico da 0,8-1 a 1,2-1 (equivalente.epossidico -equivalente amminico). Per le pitture epossidiche è desiderabile un eccesso di induritore.

Ad alti livelli di pigmentazione è necessario impiegare un agente disperdente onde evitare agglomerazioni nella diluizione. Quando la pigmentazione è contenuta nel componente induritore

conviene aggiungere piccole quantità di acido acetico (0,2-0,5% sull'indurente) per aumentare la solubilità e la stabilità in acqua. Si impiegano antischiuma e bagnanti per diminuire l'alta tensione superficiale dell'acqua.

Le pitture epossidiche applicate allo spessore di 75-100 micron, dopo 14 gg. dall'applicazione, esposte nella camera umidostatica hanno buona resistenza per oltre 500 ore e per oltre 1000 ore alla nebbia salina