

LA COMPOSIZIONE



RUOLO E IMPORTANZA DELLE VERNICI NELLO SVILUPPO ECONOMICO

L'uso di pitture, vernici e smalti usati per la protezione o l'abbellimento risale ai tempi più antichi della storia; se ne ha testimonianza già a partire dall'epoca romana, nel periodo imperiale; i Bizantini, in particolare, usavano le vernici a base di oli essiccativi.

La composizione delle prime vernici era molto semplice: composta, di solito, da una resina unita a un solvente (l'alcool) e un pigmento. Il prodotto liquido veniva disteso sulla superficie da proteggere o da abbellire, l'evaporazione dell'alcool permetteva di fissare il pigmento sul supporto, completando la verniciatura.

Come in tutte le cose, anche il settore della verniciatura ha la sua linea del tempo. Intorno al 1790, vediamo la nascita della prima fabbrica di vernici, negli anni a seguire abbiamo un susseguirsi di un gran numero di innovazioni tecniche e tecnologiche, non solo a livello di produzione industriale, ma anche nella composizione della vernice.

L'industria di pitture e vernici costituisce uno dei rami più importanti della chimica e ricopre un ruolo importante nel campo industriale contribuendo in modo sensibile, anche se poco conosciuto, all'economia dei paesi industrializzati. L'importanza delle pitture e delle vernici si basa sul ruolo importante di protezione che hanno sui materiali metallici dalla corrosione, nell'allungamento della vita e dell'aspetto estetico di strutture quali: edifici, impianti industriali, automobili, elettrodomestici, oggetti per la casa e tanto altro ancora. Oggi è difficile trovare un materiale strutturale che non sia verniciato.

Oltre alla funzione protettiva, le vernici svolgono un'importante 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. Il colore stimola la fantasia, produce benessere, è parte fondamentale dei nostri più complessi meccanismi psicologici.



A COSA SERVONO I PRODOTTI VERNICIANTI?

A proteggere e decorare i supporti su cui vengono applicati. Lo sviluppo del sistema industriale nel secolo scorso, ha generato un radicale cambiamento dell'ambiente, che è diventato sempre più aggressivo nei confronti dei manufatti esposti all'esterno. Di conseguenza è diventato sempre più rilevante il ruolo del prodotto verniciante, nel proteggere i supporti dalle aggressioni chimiche dell'ambiente, oltre al fatto di mettere in risalto l'aspetto cromatico e l'estetica di ogni singola superficie.

CHE COSA È UN PRODOTTO VERNICIANTE?

La vernice è “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 uno strato solido, continuo e aderente quando sono applicati sulla superficie di un substrato.

Un prodotto verniciante è un prodotto in pasta, liquido o in polvere che, quando applicato ad un substrato, forma un film che possiede proprietà decorative e protettive o altre specifiche proprietà.

Di solito, nel linguaggio comune, i prodotti vernicianti sono detti “vernici”, ma tale definizione è tecnicamente errata. Varie sono le categorie di prodotti che vanno sotto il nome di prodotti vernicianti.

Una prima suddivisione può essere fatta a seconda che il prodotto verniciante si presenti trasparente o coprente.

In questo modo possiamo classificare i prodotti vernicianti in “Vernici” e “Pitture”.

A. VERNICI

La vernice si presenta normalmente come un liquido trasparente o semitrasparente incolore o colorato che una volta applicato su una superficie in uno strato sottile, forma un film attraverso un processo fisico o chimico-fisico; tale film lascia intravedere il supporto senza alterare le sue caratteristiche estetiche.

Le vernici sono principalmente costituite da resine naturali o sintetiche disciolte o disperse in un veicolo, che può essere acqua o solvente. Il loro campo d’impiego è soprattutto rivolto alla protezione del legno (storicamente chiamate “flatting”), con applicazioni anche su metalli, pietre naturali, laterizi.

B. PITTURE

Le pitture sono prodotti vernicianti che oltre all’elemento filmogeno (la resina in grado di formare il film) contengono anche i pigmenti e le cariche, le quali conferiscono al prodotto la proprietà di mascherare il supporto su cui viene applicato, modificandone l’estetica.

Le pitture vengono impiegate principalmente sulle superfici murali, sui serramenti in legno e per la protezione del Metallo.

LA COMPOSIZIONE

I componenti principali di un prodotto verniciante si possono classificare come segue:

VERNICI:

- Leganti
- Additivi
- Diluenti (solventi o acqua)
- Pigmenti semitrasparenti

PITTURE:

- Leganti
- Pigmenti
- Cariche
- Additivi
- Diluenti (acqua o solventi)

I LEGANTI

I leganti sono costituiti principalmente da resine in dispersione acquosa o in soluzione di solventi che da uno stato liquido, passano a quello solido durante il processo di essiccazione (evaporazione del veicolo liquido); essi assolvono alle seguenti proprietà:

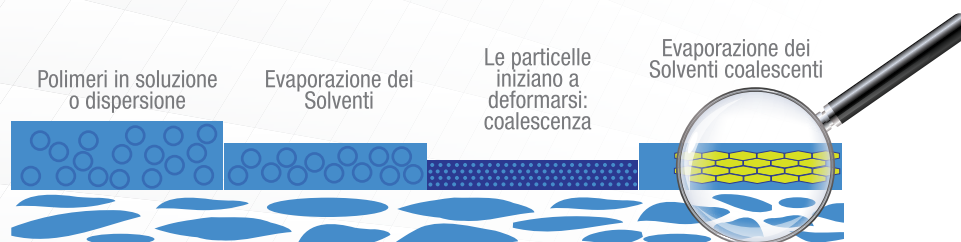
- Assicurare l'adesione del prodotto verniciante al supporto sul quale viene applicato.
- Legare i pigmenti e le cariche.
- Conferire specifiche proprietà al prodotto.
- Fornire un'adeguata durata nel tempo del prodotto verniciante.

I leganti possono essere classificati in vari modi, ad es. in base al meccanismo di filmazione, alla natura chimica del solvente, in base alla natura chimica degli stessi. In relazione al meccanismo di essiccazione e filmazione i leganti possono essere così suddivisi:

- Filmazione fisica
- Filmazione ossidativa
- Filmazione chimica

LEGANTI CON FILMAZIONE FISICA

Sono utilizzati principalmente nelle idropitture, smalti, impregnanti e fissativi murali all'acqua e al solvente. Se i prodotti sono a base solvente, il processo è di semplice evaporazione del solvente, senza ulteriori processi chimici o fisici; se al contrario il prodotto è a base acqua, oltre all'evaporazione della stessa vi è il fenomeno della coalescenza. (esempio sotto)



LEGANTI CON FILMAZIONE OSSIDATIVA

Sono principalmente usati negli smalti alchidici al solvente o in emulsione acquosa. In questo caso il polimero, caratterizzato da un peso molecolare non elevato, dopo l'evaporazione del solvente (fase sempre presente) polimerizza ulteriormente assorbendo ossigeno dall'ambiente per mezzo di specifici catalizzatori (essiccativi). L'aumento del peso molecolare costituisce la struttura finale del film.

LEGANTI AD INDURIMENTO CHIMICO

Sono principalmente usati nei prodotti bicomponenti di natura poliuretanica ed epossidica. Essi sono composti da polimeri sintetici con funzionalità chimiche che reagiscono a temperatura ambiente con altri polimeri, dando come risultato un nuovo polimero ad alto peso molecolare. Esistono inoltre leganti speciali come i termoindurenti, gli UV reticolabili, e altri che però trovano un impiego marginale nel settore dei prodotti per edilizia. Un capitolo a parte riguarda i leganti minerali a base calce e silicati. Volendo classificare i prodotti vernicianti utilizzati in edilizia possiamo distinguere due categorie:

- Prodotti a base acqua.
- Prodotti base solvente.

Sono utilizzati principalmente nelle idropitture, smalti, impregnanti e fissativi murali all'acqua e al solvente. Se i prodotti sono a base solvente, il processo è di semplice evaporazione del solvente, senza ulteriori processi chimici o fisici; se al contrario il prodotto è a base acqua, oltre all'evaporazione della stessa vi è il fenomeno della coalescenza.

PRODOTTI A BASE ACQUA

Sono i più utilizzati nel campo dei prodotti vernicianti per superfici murali; il loro meccanismo di essiccazione è principalmente di tipo fisico. I vantaggi dei prodotti vernicianti a base acqua:

- Sono diluibili con acqua
- Consentono una facile pulizia degli utensili
- Essiccano rapidamente
- Sono ininfiammabili
- Sono applicabili su supporti di diversa natura
- Emettono poco odore durante l'essiccazione
- Sono facili da applicare
- Sono molto meno pericolosi per l'uomo e l'ambiente

Gli svantaggi sono:

- Sono molto sensibili alle condizioni ambientali in applicazione, ad es. temperature sotto 5°C o sopra i 35°C e umidità relativa dell'aria superiore a 80%.
- In genere un inferiore potere di penetrazione del supporto rispetto ai prodotti a solvente.
- Necessità di conservare gli imballi al riparo dal gelo o da agenti atmosferici.

I leganti all'acqua si possono principalmente dividere in due categorie:

- Leganti organici
- Leganti inorganici (minerali)

PRODOTTI A BASE ACQUA – LEGANTI ORGANICI

Sono polimeri o copolimeri in emulsione acquosa. Essiccano per coalescenza, ossia per fusione delle particelle di polimero conseguente all'evaporazione dell'acqua. A film essiccato le molecole del legante sono unite da forze di attrazione chimico-fisiche e da legami chimici.

Le più comuni tipologie di leganti sono:

Acriliche: Combinazione di esteri dell'acido acrilico e metacrilico con alcoli quali metanolo, butanolo od alcoli più complessi (butil-acrilato, etil-acrilato, metil metacrilato)

Viniliche: Sono rappresentate dall'omopolimero (acetato di polivinile) o derivanti dalla combinazione fra l'estere vinilico con monomeri quali il versatato, cloruro o etilene (Vinil-acetato, Vinilversatato, Vinil-etileniche)

Stirolo-acriliche: Derivate dalla combinazione dello stirene con l'acido acrilico

Silossaniche: Derivanti dalla chimica del silicio, modificate con componenti organiche nella fase di polimerizzazione.

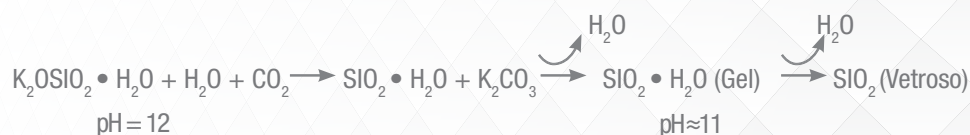
PRODOTTI A BASE ACQUA – LEGANTI MINERALI

Idrossido di calcio (Calce): è il più antico legante della storia, che può essere utilizzato sia in polvere (fiore di calce) o in pasta (grassello). La reazione chimica che porta alla formazione del carbonato di calcio è la seguente:



LEGANTI CON FILMAZIONE OSSIDATIVA

Silicato di potassio: Pitture a base di silicato venivano impiegate già nella seconda metà dell'ottocento, ed utilizzano come legante principale il silicato di potassio in soluzione acquosa. La reazione chimica che porta alla formazione del reticolo di silice (SiO₂) è di seguito riportata.



LEGANTI IN SISTEMI SOLVENTE

Resine alchidiche e glicero-ftaliche: essiccano a seguito dell'evaporazione del solvente (es. acqua ragia) e dalla ossidazione dei legami insaturi degli acidi grassi.

La percentuale e tipologia di oli determina le caratteristiche delle resine quali: elasticità, ingiallimento, tempi di essiccazione, resistenza meccanica. Sono classificate in:

- lungo olio, con la quantità di oli superiore al 55%
- medio olio, con la quantità di oli compresa fra il 45 e il 55%
- corto olio, con la quantità di oli compresa fra il 30 e il 45%

Le prime due sono utilizzate nel settore edile per la produzione di vernici, smalti e prodotti di fondo per legno e metalli, mentre la terza nel settore industriale per la produzione di prodotti a rapida essiccazione.

Resine Acriliche, Stirolo-Acriliche, Viniliche: sono resine sciolte in solventi aromatici o alifatici ed essiccano fisicamente per evaporazione del solvente; vengono impiegate in genere per la preparazione dei fondi consolidanti per supporti murali.

I PIGMENTI

L'insieme dei pigmenti di una pittura interagisce selettivamente con la luce: se la luce è riflessa interamente rende la pittura bianca, se non è riflessa per nulla è nera, se riflessa parzialmente la pittura risulta colorata con tonalità che dipendono dalle radiazioni assorbite. I pigmenti possono essere di natura minerale e inorganica od organica.

PIGMENTI INORGANICI

Si trovano in natura come terre colorate, oppure si possono riprodurre sinteticamente in laboratorio. Possono essere ossidi metallici come ferro o nichel oppure molecole costituite da metalli differenti (spinelli, spinelli inversi ecc.). Nel passato i più famosi erano l'ossido di piombo e i sali di cromo esavalente, poi banditi dal mercato per la loro pericolosità nei confronti dell'uomo e dell'ambiente. I principali pigmenti inorganici utilizzati nelle pitture sono:

BIANCHI

ossido di titanio anatasio (non resiste all'esterno, sfarina)

ossido di titanio (rutilo, resiste all'esterno)

biacca (carbonato basico di piombo, non più utilizzato)

litopone (miscuglio di solfuro di zinco e solfato di bario, non più utilizzato)

NERI

ossidi di ferro

COLORATI

giallo (nicel-titanato, bismuto-vanadato, ossidi di ferro)

blu oltremare (silicato complesso di alluminio)

rossi (ossidi di ferro) etc.

ossidi di ferro

Sempre nel campo dei pigmenti inorganici rientrano anche le cosiddette Terre Naturali. A questa categoria appartengono le numerose ocre, gialle o rosse, estremamente stabili e resistenti alla luce. Alle terre naturali appartengono anche alcuni composti chimicamente diversi, come silicati o miscele di ossidi ed idrossidi. Tra questi ultimi troviamo le terre d'ombra e le terre verdi, meno coprenti rispetto alla maggior parte delle ocre, ma sufficientemente stabili.

PIGMENTI ORGANICI

Sono dei complessi chimici derivati dal carbonio ed ottenuti per sintesi chimica. Rispetto agli ossidi solitamente hanno toni più brillanti con una scelta cromatica più ampia; per contro sono meno coprenti, con ridotta resistenza agli alcali e con resistenza alla radiazione UV molto condizionata dalla loro tipologia.

Gialli: tipicamente derivati azoici

Rossi: coloranti azoici insolubili, diossazine, chinacridoni, toluidine etc.

Blu: ftalocianine

Verdi: ftalocianine

Neri: grafite/nerofumo



LE CARICHE

Le loro caratteristiche determinano le proprietà fisiche, meccaniche, gli spessori, il riempimento e l'aspetto superficiale di una pittura o rivestimento. Le cariche più frequentemente impiegate sono le seguenti:

CARBONATO DI CALCIO	È il prodotto più antico usato come carica minerale, è insolubile in acqua e inerte alla maggior parte dei veicoli oleoresinosi, ma è sensibile agli acidi diluiti. Il carbonato di calcio si trova in natura sotto diverse forme: calcite, marmo, bianco Meudon etc.
BARITE	È solfato di bario, è una delle cariche chimicamente inerti per eccellenza, con alto peso specifico (circa 4 kg/l)
TALCO	È un silicato di magnesio di forma lamellare, è una delle cariche più tenere tra tutte quelle utilizzate. Ha una buona resistenza agli agenti chimici e aumenta la plasticità dei prodotti
CAOLINO	È un silicato di alluminio, in combinazione con l'ossido di titanio aumenta il potere coprente nei prodotti vernicianti.
OSSIDO DI SILICIO	È una carica inerte, trasparente, principalmente utilizzata sotto forma di quarzo per conferire riempimento e doti di durezza
MICA	È un silicato di alluminio e potassio, di forma lamellare, molto utilizzata nei prodotti per esterno per la sua resistenza agli agenti atmosferici
FELDSPATO	Chimicamente è un silicato di alluminio e sodio, è impiegato nel settore dei prodotti vernicianti in sostituzione delle farine fossili per la sua elevata resistenza agli agenti atmosferici

SOLVENTI E DILUENTI

I solventi sono sostanze organiche volatili, in forma liquida, che hanno la funzione di tenere in soluzione/dispersione/emulsione i vari componenti dei prodotti vernicianti e sono utilizzati in formulazione per facilitare il processo produttivo. I diluenti sono in genere miscele di diversi solventi, aventi la funzione di ottimizzare la viscosità dei prodotti per renderne agevole l'applicazione. Nei prodotti a base acqua, la stessa ha funzioni sia di solvente che di diluente. I solventi fluidificano i prodotti vernicianti per:

1) soluzione: la miscela liquido-solido forma una fase omogenea, si ha una vera soluzione della resina nei solventi prescelti (ad es. silicato di potassio + acqua).

2) emulsione: la resina è insolubile nella fase disperdente e si presenta sotto forma di particelle fini estremamente suddivise (ad es. polimero acrilico + acqua).

A queste due interazioni tra solvente e legante corrispondono due distinti meccanismi di formazione del film. Nel primo caso (soluzione) man mano che il solvente evapora aumenta la viscosità del prodotto fino alla formazione dello strato indurito. Nel secondo caso il film si forma per coalescenza, ossia con la completa evaporazione del mezzo disperdente le particelle disperse vengono a contatto le une con le altre formando uno strato continuo più o meno poroso; la loro fusione reciproca avviene sovente con l'aiuto del coalescente, il quale abbandona il prodotto per ultimo consentendo l'intimo contatto delle particelle disperse.

Le varie tipologie di solventi organici sono:

IDROCARBURI ALIFATICI	ragia minerale, kerosene, ragia vegetale, olio di pino, dipentene, etc. Sono buoni solventi, specialmente per le resine alchidiche
IDROCARBURI AROMATICI	sono da considerarsi generalmente dei buoni solventi per tutti i tipi di leganti (tipo le nafte pesanti).
GLICOLI	In genere buoni solventi, miscibili anche con l'acqua (riducono il punto di congelamento) data la loro elevata polarità (glicoli e glicol-eteri).

ADDITIVI

Sono generalmente utilizzati in piccole quantità, ma il loro utilizzo può risultare fondamentale. Alcuni hanno lo scopo di conferire specifiche prestazioni ai prodotti, altri servono ad ottimizzare i processi produttivi e la stabilità dei prodotti stessi.

I più comuni sono:

AGENTI ADDENSANTI	aumentano la viscosità, possono dare anche proprietà tixotropiche, alcuni esempi sono gli eteri di cellulosa o le bentoniti.
ADDITIVI REOLOGICI	vengono impiegati per migliorare le proprietà applicative o per conferire proprietà specifiche come l'antischizzo, generalmente sono di natura sintetica (acrilica o poliuretanica).
AGENTI BAGNANTI	rendono la superficie delle particelle del pigmento e delle cariche più affini alla natura del solvente che le deve disperdere; normalmente sono tensioattivi.
AGENTI DISPERDENTI	stabilizzano la dispersione ottenuta tenendo separate le parti solide tra loro con forze repulsive, impediscono così la riagglomerazione di queste.
AGENTI ANTISEDIMENTANTI	si oppongono alla forza di gravità tenendo in sospensione i pigmenti e le cariche. Evitano la formazione di depositi duri o effetti di sineresi.
AGENTI ANTISCHIUMA	agiscono sulla tensione superficiale e abbattano la schiuma che si forma durante il processo di dispersione.
CONSERVANTI	proteggono la pittura in barattolo dall'aggressione di batteri, lieviti e muffe.
ANTIMUFFA E ANTIALGA	proteggono la pittura in barattolo dall'aggressione di batteri, lieviti e muffe.
AGENTI IDROREPELLENTI	conferiscono proprietà idrorepellenti al prodotto applicato disponendosi sulla superficie del film. Sono generalmente paraffine o derivati siliconici.
INIBITORI DI CORROSIONE	servono a impedire l'ossidazione del supporto ferroso evitando la formazione di ruggine nelle fasi immediatamente successive all'applicazione.
ESSICCATIVI	si utilizzano nei prodotti alchidici a solvente o all'acqua, per accelerare il processo di essiccazione.

APPROFONDIMENTO TECNICO

La formulazione di una pittura o smalto viene sviluppata e studiata in relazione alle caratteristiche e proprietà che deve mantenere nel tempo. Nella correlazione fra proprietà del film e concentrazione dei singoli componenti, i volumi di questi sono molto più importanti dei loro pesi, a causa delle differenze di densità esistenti tra loro.

Per esprimere la quantità (in volume) in un pigmento contenuto nel film secco di pittura, è stato adottato il concetto di concentrazione in volume delle cariche e del pigmento (Pigment Volume Concentration) che viene definito in percentuale, dalla formula sotto riportata: A PVC abbastanza basso (es. 20%), vi è una prevalenza di polimero e quindi le particelle di pigmento sono tutte circondate dal legante, formando uno strato continuo e densamente reticolato.

Al crescere del PVC diventa più difficile la formazione di una pellicola continua ed omogenea, perchè aumenta il rapporto pigmento/legante per unità di volume.

Generalmente smalti lucidi o satinati, protettivi per calcestruzzo e rivestimenti elastomerici sono caratterizzati da un valore di PVC basso, mentre pitture per interno, traspiranti, tempere, cementiti etc. hanno valori di PVC più elevati.

$$\% \text{ PVC} = \frac{\text{Volume (Pigmento + Cariche)}}{\text{Volume (Pigmento + Cariche + Contenuto secco del legante)}} \times 100$$