

Nota tecnica

I Polimeri Opachi e i Pigmenti Micro incapsulati : nuove opportunità nelle pitture murali

Migliori prestazioni ed economie grazie alla combinazione di diverse tecnologie (PET+OP)

Marie Bleuzen*

*(Autore- Dow Coating Materials – France - mbleuzen@dow.com)

Francine Signoret

Michel Lorenzo

Andrew Trapani

Questa tecnologia che impiega polimeri acrilici puri a base acqua migliora la durabilità delle pitture murali, indipendentemente dal tipo di supporto su cui sono applicate. Questo articolo descrive come l'uso della tecnologia di micro incapsulazione dei pigmenti (PET) nelle pitture murali, permetta una migliore adesione su materiali minerali, pur riducendo il consumo di legante. Altri vantaggi si ottengono sostituendo parte del TiO_2 con un polimero opaco (OP). La combinazione con un'altra tecnologia in cui si sostituisce parte del TiO_2 con un polimero opaco (OP)) consente ulteriori benefici. (PET + OP)

Negli ultimi anni le pitture murali a base acqua sono state oggetto di un grande sviluppo orientato a migliorare la durabilità su vari substrati. Il requisito più importante, oltre all'aspetto puramente estetico, è quello di proteggere il substrato stesso e mantenerne l'integrità. Per una protezione ottimale della superficie, il film deve aderire molto efficacemente, rimanere integro, essere resistente alla penetrazione dell'acqua, ma deve lasciar evaporare l'umidità dall'interno. Inoltre il film deve evitare che si accumulino dello sporco sulla superficie, mantenere il colore o la lucentezza, impedire che crescano alghe o muffe, affinché l'estetica iniziale sia mantenuta. La preparazione del supporto e il modo di applicazione della pittura sono molto importanti, ma soprattutto il legante è l'elemento principale affinché la tenuta e l'estetica della pittura murale per esterno siano mantenute.

L'INCAPSULAZIONE OTTIMIZZA LA DISTRIBUZIONE DEL PIGMENTO

L'esposizione in condizioni reali ha dimostrato che delle pitture murali a base acqua formulate con leganti acrilici puri hanno maggiore durabilità di altre contenenti differenti leganti all'acqua o a solvente (1).

La qualità e l'aspetto delle pitture all'acqua contenenti pigmenti dipendono soprattutto da come i pigmenti stessi e le cariche sono dispersi nel film una volta essiccatosi (2).

Idealmente tutte le particelle dovrebbero rimanere ben separate, senza mostrare fenomeni di flocculazione/agggregazione. Se il polimero legante, il pigmento e la carica non presentano una

dispersione ottimale, le qualità estetiche, nonché le proprietà meccaniche del film (di resistenza all'acqua, barriera agli elettroliti e permeabilità ai gas) saranno inevitabilmente compromesse.

Negli ultimi 2-3 anni sono stati presentati sul mercato dei leganti acrilici dotati di una nuova tecnologia, che consente di produrre un effetto legante ottimale sia sulle particelle minerali presenti nella pittura (pigmenti e cariche) che sul substrato. Grazie a questa tecnologia PET la qualità ottimale del film, sia come tenuta all'esterno che come aderenza al supporto, sono ottenute più facilmente .

Quando i pigmenti come il TiO_2 o anche le cariche, sono dispersi in modo ottimale, le proprietà quali la coprenza, la brillantezza del film, il colore e l'efficacia protettiva del substrato sono massimizzati.

Il meccanismo per ottenere una dispersione ottimale dei pigmenti e delle cariche consiste nell'incapsulare le particelle minerali con questo particolare tipo di legante organico (PET= pigment encapsulation technology), di fatto si aumentano le interazioni tra loro ed il polimero . Durante la fase di essiccamento e di formazione del film, il fatto che le particelle minerali siano "incapsulate" , evita la loro aggregazione, lasciandole ordinatamente distribuite nel film. Il film così ottenuto presenta un notevole miglioramento nella resistenza all'abrasione a umido, nell'effetto barriera alle macchie e allo sporco, nell'adesione al substrato, nella brillantezza del film e nell'impedire le efflorescenze. (3)

Le foto al microscopio riprodotte nell'articolo (3) mostrano che si forma un legame tra il polimero e la particella minerale (TiO_2 in questo caso) che permette di ottenere un film più sottile, più aderente , resistente e con ottime qualità estetiche, grazie al modo come il pigmento viene distribuito all'interno del film stesso.

LE PITTURE FORMULATE CON TECNOLOGIA PET DANNO MIGLIORI RISULTATI NEI TEST DI ESPOSIZIONE ALL'ESTERNO

La tenuta all'esterno di una tipica pittura murale a base di un legante stirolo/acrilico (con CPV totale del 54%), confrontata con quella della medesima formulazione, ma con legante acrilico puro tipo PET, con CPV del 58%, dimostra la superiore capacità legante della tecnica PET, che permette una riduzione della concentrazione del polimero legante, pur mantenendo inalterate le proprietà meccaniche del film.

Su pannelli di fibro-cemento sono state applicate a rullo due mani delle due pitture: su un terzo della superficie è stato applicato una base acrilica trasparente come sigillante . I pannelli sono stati esposti inclinati a 45°, rivolti verso sud, in un luogo delle Alpi Marittime Francesi a circa 500 m sul livello del mare , questo luogo dispone di circa 200 giorni all'anno di sole, con una variazione di temperatura giornaliera da -8°C/-10°C a +18°C/+20°C in inverno e da +8°C/+10°C a +35°C/+40°C in estate, con una media di pioggia di 900 mm /anno. Le pitture sottoposte a queste condizioni climatiche subiscono un "invecchiamento" più rapido che in qualsiasi altra regione dell'Europa Occidentale.

Dopo una esposizione sul sito di circa due anni (Figura 1) la pittura N.8 a base stirolo acrilica ha sviluppato delle efflorescenze (deposito di cristalli biancastri in basso sulla parte non "sigillata" ed alcuni anche nella parte superiore "sigillata") mentre nessuna efflorescenza appariva sulla pittura a base PET N.9. Dopo 23 mesi la pittura stirolo acrilica era completamente ricoperta da uno strato gessoso su tutta la superficie con significativa perdita di colore. Ambedue le pitture bianche erano ancora molto pulite anche dopo quasi due anni di esposizione. Le stesse formulazioni N. 8 e N.9 sono state applicate su pannelli di alluminio ed i valori di L, a,b sono stati misurati ad intervalli di tempo regolari.

Figura 1

La Figura N.1 mostra che la pittura a base di legante stirolo/ acrilico mostra una perdita di colore molto più pronunciata che con la pittura a base PET. Dal momento che lo sbiancamento non può essere dovuto all'efflorescenza, non essendo un substrato cementizio, l'effetto "gesso", è spiegato dalla perdita d'integrità del film che permette l'affioramento delle particelle minerali di TiO_2 e delle cariche, dando luogo a un effetto sbiancante delle superfici blu. Questo conferma le osservazioni fatte anche a proposito dei pannelli di fibro-cemento.

In un'altra serie di prove, una pittura murale a base di legante stirolo/acrilico (T_g ca $14^\circ C$) è stata formulata con un CPV totale di 49%. Sono state pure preparate due varianti con lo stesso potere coprente con legante tecnologia PET acrilico puro (T_g ca. $6^\circ C$) con circa 54% CVP. Anche in questo caso la superiore dispersione del pigmento ottenuta col legante PET ha permesso di diminuire sia il livello di TiO_2 che la concentrazione del legante senza compromettere la resistenza del film. Le due formulazioni differivano leggermente in termini di riduzione di TiO_2 (17% o 20% in peso meno che nella pittura iniziale) e di adeguamento del livello delle cariche. Come in precedenza, sono state applicate due mani, delle formulazioni blu e bianco, su dei pannelli in fibro-cemento parzialmente sigillati con uno strato di acrilico puro trasparente. I risultati dell'esposizione, dopo 23 mesi nel medesimo luogo nelle Alpi Marittime Francesi, dimostrano la miglior prestazione della pittura a più alta CPV a base PET. La Figura N.2 mostra il valore ΔL misurato per le pitture blu applicate su pannello di alluminio. I valori negativi di ΔL indicano lo sbiancamento della pittura a causa dell'effetto "gesso".

Figura 2

VANTAGGI NELL'USO DEI POLIMERI OPACHI, SPECIALMENTE IN COMBINAZIONE CON PET

I polimeri a sfera cava, ovvero i polimeri opachi (OP), sono da molto tempo considerati come ingredienti standard delle pitture decorative. Le sfere di cui il polimero è costituito, sono formate da un involucro esterno insolubile e semipermeabile e da un "interno" ripieno di acqua, finché la pittura si asciuga. Man mano che il film essicca, mentre l'acqua viene sostituita dall'aria, la membrana esterna diventa impermeabile. Per effetto della differenza dell'indice di rifrazione tra la membrana del polimero OP e quella dell'aria all'interno ($n = 1$), la luce viene diffratta in tutte le direzioni, andando così a investire in modo uniforme un numero superiore di particelle di TiO_2 e, di fatto, aumentandone l'opacità e la capacità rifrattiva del pigmento, le cui particelle, sono disperse in modo ottimale grazie all'azione del polimero PET e anche poiché le particelle di OP si intercalano con esse, ulteriormente migliorandone la dispersione nel film. Dal momento in cui il TiO_2 contribuisce più di ogni altro ingrediente al costo della pittura, uno dei maggiori benefici nell'usare OP è sempre stato considerato quello di sostituire il TiO_2 a parità di potere coprente. Questa proprietà, pur di grandissima importanza, ha però spesso fatto sottostimare gli altri benefici che derivano dall'uso di OP nelle pitture decorative.

- 1) **RIDUZIONE DEL LEGANTE**-La superficie liscia e non porosa delle sfere di OP consente la riduzione della concentrazione di legante rispetto alle pitture con pigmenti e cariche tradizionali: di fatto, il valore della CPV critica è aumentata, e di fatto più legante è disponibile per assicurare una buona coesione del film ad alta CPV. Pitture riformulate con OP in modo da avere lo stesso potere coprente e brillantezza della pittura originale risultano avere una CPV leggermente più alta da 3 a 5 unità. Questo consente di ottenere una superficie più dura, liscia e brillante, dal

momento che parte del TiO_2 e delle cariche é stata sostituita da sferette organiche con minore richiesta di legante.

- 2) **MINORE RITENZIONE DELLO SPORCO**- Un altro beneficio che deriva dall'uso degli OP è il minore accumulo di sporco o di crescita di muffe, dovuti al fatto che si sostituiscono, nel film della pittura, una scabra superficie minerale con quella liscia e non porosa delle sfere di polimero opaco.
- 3) **MIGLIORI CARATTERISTICHE APPLICATIVE**- Quando OP viene aggiunto ad una pittura murale, oltre a produrre gli altri benefici di cui sopra, é stato osservato che si possono ottenere anche delle migliori caratteristiche applicative. Ciò si spiega considerando il fatto che le particelle di pigmento, anche se di granulometria fine e ben disperse, hanno una forma irregolare, mentre OP le sostituisce con particelle sferiche aventi una superficie perfettamente liscia. Il vantaggio che si ottiene è che , durante l'applicazione, il pennello o il rullo scorrono più velocemente e con minore fatica sulla superficie, proprio perché le sferette di OP aiutano il movimento, più di quanto lo facciano le particelle irregolari del pigmento. Il lavoro risulta meno faticoso ed una superficie più grande viene pitturata in tempi più brevi. Questo tipo di beneficio non è di per se quantificabile perché non esistono dei test ufficiali e molto dipende dalla sensazione dell'applicatore: tuttavia molti applicatori hanno espresso un significativo apprezzamento di questa insolita caratteristica.

MINORE RITENZIONE DELLO SPORCO

Negli ultimi 25 anni sono stati fatti numerosi studi di esposizione con pitture contenenti OP, in condizioni ambientali e climatiche differenti. La maggior parte degli studi hanno dimostrato che l'uso di OP migliora la resistenza alla presa di sporco (DPUR) ed il mantenimento del colore. Il vantaggio intrinseco di OP nel DPUR è stato dimostrato sostituendo la quantità totale di $CaCO_3$ con OP come descritto nella tabella 1. La CPV del TiO_2 (17%) ed il totale della CPV (54%) sono stati mantenuti costanti. Questa formulazione non corrisponde a una tipica riformulazione che permetta lo stesso potere coprente con risparmi sul costo: Di fatto l'obiettivo era di sostituire il 30% della CPV del $CaCO_3$ con il 39% di CPV dell'OP e confrontare l'integrità e la pulizia del film dopo il periodo di esposizione all' esterno.

Tabella 1 : Formulazioni impiegate per verificare l'effetto di OP sulla resistenza alla presa di sporco		
	Pittura N. 4	Pittura N. 5
Usato lo stesso legante acrilico puro		
CPV totale , %	55	55
TiO_2 CPV, %	17	17
OP CPV %	30	0
$CaCO_3$ CPV, %	8	38

La Figura N. 3 mostra i valori di ΔL delle pitture con OP (N.4) e senza OP(N.5) esposte come di consueto. Il grafico dimostra chiaramente l'influenza positiva dell' OP nella resistenza allo sporco. Dopo 12 mesi di esposizione il valore del ΔL è più alto nella pittura con OP che non in quella senza: tuttavia il valore diventa inferiore dopo 24 mesi e questo si spiega col fatto che la misura dei valori di ΔL dopo 12 mesi è stata effettuata dopo una caduta di pioggia contenente sabbia. Tutte le pitture erano molto sporche, ma la sabbia e lo sporco sono stati rimossi da ulteriori piogge dalla pittura contenente OP: Questo si spiega col fatto che le sue sferette lisce, impediscono l'adesione dello sporco al film o ne facilitano la rimozione. Il medesimo fenomeno è stato osservato più volte.

Figura 3

MIGLIORE MANTENIMENTO DEL COLORE

Nei test di esposizione all' esterno sono stati usati i pannelli bianchi per valutare la resistenza allo sporco, mentre quelli blu per verificare il mantenimento del colore e l'efflorescenza. Le pitture sono state applicate su pannelli di alluminio per verificare la qualità del film su un supporto inerte. L'orientazione dei pannelli è stata scelta secondo il dato che si voleva osservare: nord-verticale per accelerare la crescita di alghe e muffe, sud-verticali per osservare la resistenza allo sporco (normalmente su pitture bianche) e sud-45° per il controllo del mantenimento del colore e della brillantezza. Le serie descritte qui di seguito hanno messo a confronto la durabilità all'esterno di pitture a base acrilica pura formulate senza e con due livelli di OP. La CPV totale è stata aumentata dal 55% al 61%, in base al rispettivo valore di opacizzante organico usato . Questo ha cambiato la frazione della CPV critica teorica da 0,85 a 0,96. Le pitture bianche sono state colorate in blu usando il pigmento organico blu di ftalocianina. I valori di L,a e b delle pitture sia bianche che colorate, applicate su pannelli inerti di alluminio, ed esposti sud-verticale nelle Alpi Marittime Francesi, sono stati misurati a regolari intervalli di tempo.

Figura 4

La Figura N.4 dimostra che il ΔL delle tre pitture bianche evolve in maniera simile durante i 19 mesi di esposizione (una differenza di 0,5 unità non è visibile all'occhio). La presa allo sporco risulta quindi simile per le tre pitture. Ne consegue che l'uso di OP permette di aumentare la CPV di una pittura fino al limite inferiore della CPVC senza ridurre la resistenza alla presa dello sporco.

E' stata anche studiata l'evoluzione dei valori L,a e b nelle pitture blu in funzione del tempo :la Figura N. 5 ne mostra l'andamento.

Figura 5

Dal momento che queste pitture, tutte a base dello stesso legante acrilico puro (no effetto gesso) sono state applicate su un substrato inerte (no efflorescenza) e che hanno mostrato la stessa presa dello sporco (cioè simile delta L delle pitture bianche), il confronto del loro ΔL rappresenta la variazione del colore del film: maggiore è il ΔL , maggiore è l'incurimento. Man mano che una pittura contenente OP invecchia, alcune particelle del polimero cavo collassano ed il vuoto interno scompare. Tuttavia il numero di "vuoti" perduti è relativamente modesto e non ha alcun impatto sulle proprietà coprenti della pittura anche se fa diminuire la capacità di diffrazione della luce, provocando un modesto incurimento, anche se solo sulle pitture colorate, mentre nelle pitture bianche non si osserva alcun cambiamento. ΔL negativi indicano invece una perdita di colore. Il grafico qui sopra indica che più alta è la concentrazione di OP, maggiore è l'incurimento del colore, che in realtà significa che il colore non si perde e che l'estetica ottenuta con la pittura dura effettivamente più a lungo.

Come precedentemente sottolineato, quando una pittura viene riformulata con un opacizzante organico (OP), e parte del pigmento e delle cariche sono rimosse, si ottiene un film più liscio. Più alto è il livello di OP, maggiore sarà la concentrazione di polimero in superficie: per cui ne deriva che le particelle

idrorepellenti sulla superficie della pittura preserveranno maggiormente la medesima dallo sporco che normalmente si accumula col tempo. Delle pitture con CPV totale 35/37% contenenti rispettivamente 0% e 15% CV di OP sono state esposte per tre anni nelle Alpi Marittime Francesi. Si sono notati dei punti più scuri sulla superficie che sono risultati essere delle colonie di un fungo (*Aspergillus Niger*). La loro presenza sulla pittura senza OP è giustificata dal fatto che la superficie è meno liscia e più soggetta a raccogliere sporco e a favorire la crescita di funghi. La stessa osservazione è stata fatta su pitture con e senza OP applicate su stucco: anche in questo caso è stata riscontrata la presenza di colonie di *Aspergillus Niger* responsabili delle macchie nere.

IL POLIMERO OPACO (OP) PERMETTE DI FORMULARE AD UNA CPV PIU ALTA

Lo sviluppo della tecnologia PET ha permesso di ottenere una più forte adesione sui substrati, come per esempio su fibro-cemento. Pitture acriliche a base acqua formulate con leganti PET sono molto indicate nelle pitture per esterno. Un livello ottimale di OP in queste formulazioni permette di ottenere dei consistenti vantaggi di tenuta all'esterno. Di fatto, la combinazione delle due tecnologie (legante PET e OP), che permette di sostituire parte del pigmento e delle cariche, migliorerà le prestazioni della pittura per esterno applicata a supporti minerali, come la resistenza all'efflorescenza e il mantenimento del colore.

Figura 6

Per dimostrare quest'ultima caratteristica ottenuta dalla combinazione PET+OP, rispetto a una pittura formulata con un legante acrilico convenzionale, una pittura con PET+OP è stata riformulata in modo da dare lo stesso potere coprente di quella di riferimento. Il risultato è un incremento in CPV dal 61% al 65% , corrispondenti alle rispettive frazioni della CPV critica calcolata di 0,91 e 0,98. Le pitture blu applicate su pannello di alluminio, sono state esposte verso Sud a 45° e i valori di L,a e b. sono stati misurati in funzione del tempo. Anche come si vede dalla Figura N.6, il valore Delta L risulta più elevato per le pitture contenenti OP, indicando un effetto di scurimento. Dopo 16 mesi di esposizione , la pittura senza OP indica una perdita di colore (cioè valori ΔL negativi). Questo, ancora una volta, dimostra che l'uso di OP permette formulazioni a CPV più elevate, permettendo eventualmente dei risparmi sul costo materie prime, con innegabile vantaggio .

RIASSUNTO DEI RISULTATI

- La tenuta all'esterno delle pitture edilizie per esterno viene migliorata con l'uso di leganti acrilici a base acqua, qualsiasi sia il supporto su cui sono applicate
- La tecnologia di incapsulazione dei pigmenti (PET) conferisce alle pitture murali migliore aderenza e resistenza all'efflorescenza sui supporti minerali.
- La tecnologia PET, grazie alla efficacia legante, consente di ridurre la quantità di polimero e di pigmento, e sostituirlo con cariche e acqua, senza perdere in qualità della pittura (migliore aderenza sul supporto, resistenza all'acqua e all'abrasione) ma risparmiando sui costi
- Per gli stessi motivi, a parità di costo, si ottengono pitture murali con superiori qualità di adesione e durata
- Il legante a base di tecnologia PET incapsula il pigmento e lo distribuisce in maniera uniforme e ordinata nel film dalla pittura essiccata.

- Se alla pittura a base di legante con tecnologia PET si aggiunge il polimero opaco OP a sfere cave, sia come componente aggiuntivo o come in sostituzione di parte del pigmento TiO_2 , si ottengono ulteriori benefici tali :
- a) riduzione della presa dello sporco grazie alla superficie del film più liscia
 - b) possibilità di formulare a CPV più elevata
 - c) mantenimento del colore
 - d) migliori caratteristiche applicative

BIBLIOGRAFIA

1] Johnson J.R., Hill W.H., Stauffer J.G., *Paint and Coatings Industry*, 20 (2004) 9

[2] Larson G., Procopio L. and Rosano W., 2001 Proceedings of the International Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium.

[3] Rosano W., Bleuzen M., Garzon A., Gebhard M., Larson G. and Procopio L., "Improved Performance of Waterborne Coatings through Polymer-Pigment Composite Particle Formation," Proc. of the 28th FATIPEC Congress, 2006.