

# Le resine alchidiche

## 1. INTRODUZIONE

Il termine “alchidica” rappresenta una classe di resine ben diffusa nel mercato ormai da moltissimi anni. E’ sicuramente la famiglia di leganti di minor costo e di maggior consumo, rappresentando circa un terzo delle vernici organiche prodotte nel mondo. Proprio la larga diffusione di questi polimeri, sono applicabili su diverse superfici verniciabili e compatibili con la maggior parte delle materie prime, ha fatto sì che quando si parla di alchidiche, queste siano associate a “resine di bassa qualità”. In realtà la tecnologia e gli studi fatti su questi polimeri sono stati molteplici e hanno portato ai risultati odierni soltanto dopo anni e anni di lavoro. I primi tentativi di realizzare una resina alchidica risalgono al 1901, W.J.Smith. Le prime sostanziali modifiche di successo, su un polimero fatto da acido ftalico e glicerolo tramite acido oleico e olio ricino, risalgono al 1914. Tuttavia si deve a Kienle, 13 anni dopo, la messa a punto di una modifica basilare nel processo tramite l’introduzione di un acido grasso su una resina poliestere. Fu Kienle stesso a coniare il termine “alchidica”, che è da ricercarsi nella fusione di due vocaboli: **AL**Coli e ac**IDI**. Soltanto nel 1930 incominciarono le prime produzioni industriali, una volta definito e messo a punto il processo di transesterificazione. A questo punto le alchidiche cominciarono la loro larga diffusione, prevalendo sugli standoli, vista la loro elevata durabilità, resistenza all’esterno, maggiore brillantezza e corposità.

Le alchidiche sono a tutti gli effetti poliesteri (termine associato a prodotti più pregiati...), differenziandosi da questi unicamente per la “modifica olio” inserita all’interno del polimero finale. Tali resine possiedono una bassa temperatura di transizione vetrosa: tal quali sono materiali viscosi e appiccicosi, difficili da maneggiare a meno di indispensabili diluizioni in solvente.

Possiamo differenziare due classi di alchidiche: le siccative e le non siccative. Le prime asciugano attraverso un meccanismo ossidativo innescato da siccativi metallici, mentre le seconde attraverso materiali erroneamente detti “catalizzatori”, prodotti a base isocianica, melamminica o ureica. Un’altra differenziazione è operata in base alla percentuale di olio inserita nel polimero. In tal caso si ottengono quattro diverse classi, ossia:

resine corte olio	30-42
resine medie olio	43-54
resine lunghe olio	54-68
resine lunghissimo olio	> 68

essendo la lunghezza d’olio di una resina così calcolata:  
(peso dell’olio/(peso di tutti i reagenti-peso dell’acqua prodotta))\*100

Un’ultima classificazione può essere fatta distinguendo tra alchidiche modificate e non modificate, ossia tra resine contenenti monomeri vinilici, esempio stirene, uretaniche, fenoliche o esenti dagli stessi.

## 2. GLI OLI

Per capire le caratteristiche delle resine in oggetto, è fondamentale approfondire il discorso inerente gli oli. Questi materiali erano conosciuti sin dall’antichità, addirittura dalla preistoria. Il loro massiccio impiego si può riscontrare nella pittura nel periodo rinascimentale con Leonardo da Vinci, Rembrandt e altri: tutti questi pittori utilizzavano oli siccativi. La loro composizione chimica e il meccanismo di essiccazione costituiscono la base per comprendere il principio di funzionamento delle resine alchidiche. In natura gli oli sono presenti come trigliceridi, ossia tri-

esteri della glicerina. Molti di questi sono siccativi ma altrettanti non lo sono. L'essiccazione avviene attraverso la combinazione con l'ossigeno dell'aria, ma dipende dalla presenza o meno in catena di gruppi 1,4 dienici, diallilici (-CH=CHCH<sub>2</sub>CH=CH-), che includono doppi legami 1,3 coniugati. I trigliceridi sono composti da glicerina combinata con acidi grassi. Gli acidi grassi più diffusi in natura contengono 18 atomi di carbonio. I più importanti per la verniciatura sono di seguito illustrati:

CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH		acido stearico
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH		acido palmitico
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	(9cis)	acido oleico
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	(9cis,12cis)	acido linoleico
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	(9cis,12cis, 15cis)	acido linolenico
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	(5cis,9cis,12cis)	acido pinolenico
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH		acido ricinoleico
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CHCH=CHCH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	(9t,11c,13,t)	acido α-eleostearico

La caratterizzazione degli oli è fatta tramite HPLC, gas cromatografia dei metil esteri ottenuti per trans-esterificazione. Nella tabella sotto riportata si possono vedere le differenti composizioni degli oli più utilizzati nella verniciatura:

<i>Olio</i>	<i>Acid grassi</i>				
	<i>Saturi</i>	<i>Oleico</i>	<i>Linoleico</i>	<i>Linolenico</i>	<i>Altri</i>
Lino	10	22	16	52	
Cartamo	11	13	75	1	
Soia	15	25	51	9	
Girasole MN	13	26	61	tracce	
Girasole TX	11	51	38	tracce	
Legno	5	8	43	80*	
Tallolio Nord America	8	46	41	3	2**
Tallolio Europa	2,5	30	45	1	14****
Ricino	3	7	3		87*****
Cocco	91	7	2		

*=acido α-eleostearico
**=Colofonia
***=acido pinoleico
****=acido ricinoleico

Parametro fondamentale nella definizione di un olio è il numero di iodio ad esso associato, ossia la quantità di iodio necessaria a saturare i doppi legami di 100 gr di sostanza. Da questo valore si

deduce che oli con numero superiore a 140 sono siccativi, con valori tra 125 e 140 sono mediamente siccativi, mentre sono non siccativi quelli con numero inferiore a 125. Nonostante questo valore sia importante, soprattutto a livello qualitativo, altri parametri sono più accurati per predire la reattività finale del trigliceride. Anzitutto il cosiddetto “drying index” definito come :

$$\text{Drying index} = (\% \text{acido linoleico}) + 2(\% \text{acido linolenico})$$

Esempio:

Soia:  $51 + 2 \cdot 9 = 69$  ossia mediamente siccativo

Ancora più indicativo è il parametro legato al numero medio di gruppi diallilici per molecola ( $f_n$ ). Se questo numero è superiore a 2,2 allora l'olio è sicuramente siccativo, mentre lo è mediamente al di sotto di 2,2. Non si può invece stabilire con certezza un limite che divide i medio dai non siccativi. Tale parametro è associabile sia ad oli sintetici sia a quelli naturali. Dato che i gruppi diallilici sono responsabili del processo di essiccazione, è logico correlare il numero medio per molecola alla funzionalità media del trigliceride. Tali gruppi hanno due doppi legami risultando assai più reattivi dei gruppi metilenici che ne possiedono solo uno.

Considerando la trioleina, la trilinoleina e la trilinolenina, i corrispondenti valori di iodio, rispettivamente 86, 173 e 262, in paragone con i valori di funzionalità media ( $f_n$ ), ossia 0, 3 e 6, appare evidente che le velocità di essiccazione sono più correlate ai valori di  $f_n$  di quanto non lo siano ai valori di iodio. Questo è legato al fatto che il numero di iodio è proporzionale alla media dei doppi legami presenti per molecola, laddove la funzionalità è correlata direttamente ai gruppi più direttamente coinvolti nel processo di essiccazione.

Esempio di calcolo di  $f_n$ :

L'olio di soia contiene il 51% di linoleico e il 9% di linolenico. Considerando che il linolenico ha 1 gruppo diallilico per molecola, ciò significa che se ne hanno 3 nel trigliceride. Considerando poi che nel linolenico si hanno 2 gruppi diallilici, comporta che se ne hanno 6 nel trigliceride. Ora considerando le percentuali si ottiene:

$$3 \cdot 0,51 + 6 \cdot 0,09 = 2,07 \text{ olio semisiccativo}$$

Nella tabella seguente sono riportate le principali caratteristiche degli oli maggiormente utilizzati:

Oil	Iodine No.	Drying	Light resistance	Gloss retention
Tung oil	↑	↑	↓	↓
Linseed oil				
Dehydrated castor oil				
Tall oil				
Safflower oil				
Grapeseed oil	↓	↓		
Sunflower oil				
Soya bean oil				
Groundnut oil				
Castor oil				
Olive oil				
Coconut oil				

## 2.1 Oli sintetici

Diversi tipi di oli sintetici sono in uso.

### Standoli o Bodied oils

Sono degli oli polimerizzati che sono prodotti sia da oli coniugati sia non coniugati. Sono utilizzati per migliorare le proprietà finali e applicative delle vernici. Si ottengono dimerizzando/polimerizzando gli oli di base ad alte temperature, più precisamente a 300°-320°C quando si utilizzano oli non coniugati, e 225°-240°C quando si usano oli coniugati, poiché tale processo avviene tramite reazione dei doppi legami presenti in catena. Ovviamente il processo è assai delicato, poiché si rischia la completa polimerizzazione dell'olio e conseguente gelificazione. In passato hanno avuto notevole impiego, ormai ridotto agli inchiostri da stampa ad oggi.

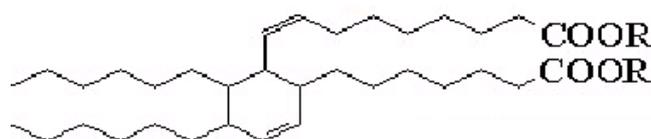
### Oli soffiati

Sono oli in cui si alza la viscosità passando aria nell'olio siccativo temperature tra i 140° e 150°C. Sono meno veloci degli standoli ma hanno la peculiarità di essere pseudo plastici.

### Acidi dimerici

Sono prodotti dalla dimerizzazione di acidi grassi ad alte temperature, seguita dall'estrazione dei residui acidi non reagiti. I più diffusi sono ottenuti per dimerizzazione degli acidi grassi estratti dal tallolio e dalla soia. Sono usati in qualche applicazione, can coating, perché donano corpo e brillantezza alla vernice finale.

Es di acido dimerico:



### Oli da cottura (“Vernici”)

La velocità di essiccazione degli oli può essere migliorata sciogliendo in essi una resina solida e diluendo con solventi organici, così da aumentare considerevolmente la Tg finale della miscela. (l'essiccazione ad essa associata è un fenomeno prettamente fisico). Tale soluzione era detta “vernice”, nome che si è esteso “impropriamente” nel mercato per i coating trasparenti. Per quanto riguarda le resine solide più utilizzate, si possono citare la colofonia e il coppale. La regola è che maggiore è il punto di fusione maggiore sarà la velocità finale della miscela ottenuta.

### Oli sintetici coniugati

L'esempio più classico è il ricino disidratato. Il principale componente è l'acido ricinoleico, acido 12 idrossi, 9 octa-decanoico, che, durante il processo disidratazione, isomerizza a 9,11 e 9,12 non coniugato. Il prodotto ottenuto essicca molto bene a T ambiente. E' più utilizzato per vernici da forno, poiché successive esposizioni all'aria generano una superficie appiccicosa, fenomeno dell'after tack, che non avviene nei processi a forno.

### Esteri da polioli a più alta funzionalità

Se si fanno polimerizzare acidi grassi di oli semisiccativi, vd soia, con polioli a più alta funzionalità (es. pentaeritrolo) si ottengono oli siccativi: nel caso della soia si passa da  $f_n$  di 2,07 a 2,76, ossia da semisiccativo a siccativo.

### Oli Maleati/maleinizzati

Sia oli coniugati sia non coniugati reagiscono con l'anidride maleica, dando vita a dei composti con velocità di essiccazione superiori rispetto agli oli non modificati. Il derivato dall'olio di lino può essere facilmente portato in acqua tramite ammoniaca. Il prodotto tal quale non ha trovato vasta applicazione, tuttavia il processo è stato utilizzato per realizzare alchidiche idrosolubili.

### Oli con modifica vinilica

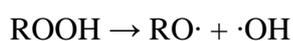
Gli oli reagiscono con monomeri insaturi quali stirene e vinil-tolueni. Da qui si ottengono prodotti con velocità di essiccazione superiore a quella dell'olio di lino. Tuttavia l'odore e il colore ad essi associati ne limitano considerevolmente il loro impiego.

## **3. MECCANISMI DI ESSICCAZIONE**

Non è ancora completamente chiaro il meccanismo che porta all'essiccazione degli oli e quindi, delle resine alchidiche, anche se molteplici studi sono stati condotti portando a comprenderne le linee essenziali. Possiamo individuare i seguenti passaggi:

- 1) Periodo di induzione, durante il quale antiossidanti naturali sono consumati (tocoferoli)
- 2) Periodo di cattura massiccia di ossigeno nel film, incremento di peso di circa il 10% (FTIR mostra diversi composti idroperossidici in via di formazione).
- 3) Periodo di reazioni auto catalitiche laddove gli idroperossidi sono consumati e un film compatto si è formato.

Schema delle reazioni:



Non appena consumati gli auto ossidanti, i perossidi reagiscono coi gruppi diallilici come segue:



Il radicale formatosi (1) reagisce con l'ossigeno dando un perossido stabilizzato dalla coniugazione interna, come segue:



Questo perossido può estrarre idrogeni da altri gruppi diallilici generando ulteriori radicali. Da qui si sviluppa una reazione di autossidazione che porta all'essiccazione del film di vernice, con formazione di legami C-C, C-O e C-O-O-R.

Studi condotti sull'etil-linoleato con ossigeno basati su spettroscopia NMR, hanno evidenziato che la maggioranza dei prodotti che si formano sono eteri o perossidi, mentre solo il 5% evolve verso legami carbonio-carbonio. Tuttavia studi base FTIR sembrano evidenziare prodotti base legame carbonio-carbonio e carbonio-ossigeno, come prodotti principali di reazione. Questo a evidenziare come sia complesso stabilire l'evolversi del meccanismo di reazione associato a tale tipologia di resine.

I film di vernice applicata possono sviluppare fenomeni d'ingiallimento. Questi sono tanto più marcati quanto più alta è la percentuale di gruppi coniugati presenti che, tuttavia, conferiscono rapidità di essiccazione. Tale fenomeno può divenire più accentuato quando il film non è direttamente esposto alla luce (es. olio di soia). Complesse reazioni, ancora sotto indagine, sono alla base di questo fenomeno.

#### **4.1 SICCATIVI**

E' noto ormai da più di cento anni che alcuni metalli catalizzano la reazione di essiccazione delle resine alchidiche. Come spesso è accaduto nella ricerca scientifica, casualmente tracce di piombo avevano inquinato dell'olio lino evidenziando un marcato incremento del processo di essiccazione dell'olio stesso. Da questo episodio nacque una ricerca scientifica che ancora prosegue e che ha portato ai prodotti oggi giorno disponibili sul mercato. La criticità è sempre stata quella di trovare dei composti che potessero permettere l'introduzione dei metalli nella formula. I primi storici furono i linoleati, che lasciarono poi il passo, a partire dal 1925, ai naftenati, che rivelarono un'ottima solubilità e stabilità allo stoccaggio, permettendo altresì che una quantità maggiore di metallo potesse essere introdotta. La seconda guerra mondiale portò tuttavia ad una carenza di acido naftenico, così che furono introdotti i tallati. Un passo rilevante fu poi approntato con l'avvento degli ottoati, tutti quanti derivati dall'acido 2-etilesoico, che assicurava e assicura uniformità di comportamento. Gli ottoati si diffusero anche per le migliorie che apportavano sia a livello di colore sia a livello dell'odore impartito, assai più contenuto rispetto ai precedenti composti. Ulteriori sviluppi sono stati fatti e sono tuttora in corso seguendo legislazioni e richieste del mercato, come l'avvento dei siccativi per prodotti all'acqua o il tentativo di trovare alternative al cobalto, ormai da tempo sotto indagine per sospetta cancerogenicità.

Di seguito riportiamo le principali caratteristiche associate ai metalli impiegati nell'essiccazione delle resine alchidiche.

#### **COBALTO**

E' il metallo più importante e funzionando da ossidante, ha un ruolo fondamentale nell'essiccazione superficiale del film applicato (surface drier). E' usato sempre in combinazione con altri metalli, ottimo con lo Zirconio o con il Manganese, per evitare problemi di raggrinzimento che altrimenti

occorrerebbero (il fenomeno del raggrinzimento può essere associato ad una variazione della densità dello strato superficiale rispetto a quelli sottostanti). Data la sua efficacia, i quantitativi richiesti sono bassi e ciò impatta positivamente sul colore finale del prodotto. La sua sfumatura blu, lo rende poi molto indicato per i prodotti bianchi. Essendo assai efficace, occorre aggiungerlo quasi al termine del processo produttivo. La quantità richiesta è pari a 0,05-0,06% su 100gr di resina solida.

### ZIRCONIO

E' un metallo alquanto interessante che ha acquisito via via importanza con le restrizioni subite dal piombo negli anni. E' un siccativo ausiliario che aiuta la polimerizzazione in profondità. Ha scarse proprietà bagnanti e disperdenti e può rendersi utile l'impiego di Calcio o Zinco per meglio renderlo compatibile nel sistema. Concorre a migliorare sensibilmente la durezza, la flessibilità, il colore e la brillantezza finale del film di vernice.

### MANGANESE

Ha una funzione intermedia. Quando usato da solo ha tendenza a dare film troppo fragili e duri, col Piombo interagisce bene dando film molto tenaci e durevoli. Uno svantaggio è collegato al suo colore scuro, che altera sensibilmente le tinte chiare. La quantità richiesta è di solito 0,02-0,03% su 100 parti di resina solida.

### CALCIO

Possiede un effetto modesto, ma è molto utile come ausiliario. E' stato basilare nella sostituzione del piombo, soprattutto in applicazioni laddove la tossicità del Pb era assai pericolosa, vedi vernici per giocattoli. I siccativi base calcio sono inoltre ottimi agenti bagnanti, e aiutano a migliorare la durezza e la brillantezza finale del film di vernice. Contribuisce anche ad evitare la formazione delle pelli nel barattolo di stoccaggio. Quantità richiesta: 0,01% su 100 parti di resina solida.

### PIOMBO

E' stato il siccativo per eccellenza per parecchio tempo, fino a quando la sua pericolosità non è stata accertata e si è dovuto eliminarlo. A differenza del Cobalto, il Piombo fa sì che il film essicchi in tutto il suo spessore, migliorando la tenacia e la durata del film stesso. E' molto indicato per migliorare la resistenza alla nebbia salina, da qui il suo massiccio impiego negli antiruggini durato anni. Ha notevoli proprietà bagnanti ed è perciò assai utile anche nelle fasi di macinazione. Quantità richiesta: 0,5% su 100 parti di resina solida.

### TERRE RARE

Favoriscono l'essiccazione in profondità dei film di vernice. Talvolta sono più efficaci della combinazione Ca-Zr e si sono dimostrati più efficaci del Pb negli smalti a forno, negli esteri epossidici, nelle alchidiche stiremate o siliconiche. La quantità richiesta può essere addirittura metà di quella del Pb, dimostrando un'efficacia notevole.

### ZINCO

E' un siccativo ausiliario. La sua funzione primaria è quella di mantenere il film di vernice aperto, in modo da permettere l'indurimento in profondità evitando il raggrinzimento, soprattutto nei prodotti a forno o in quelli contenenti Cobalto. Ha un buon potere bagnante quindi aiuta anche ad

ottimizzare i tempi di macinazione. Altra importante caratteristica è legata al colore, assai chiaro, che ne permette l'utilizzo anche in grosse quantità. Aiuta a migliorare la brillantezza e la ritenzione del film, così pure a prevenire le muffe nel legno e nei tessuti.

### FERRO

E' un siccativo particolare, mostra limitata attività se usato a T ambiente diventando assai efficace ad alte temperature. I film ottenuti sono davvero tenaci, durevoli con buona flessibilità e brillantezza. Nei prodotti ad aria è utile per togliere l'appiccicosità residua frequente con pitture a base di ossidi o realizzate con olio di pesce. Possiede ottima bagnabilità e aiuta nelle fasi di macinazione. Dato il suo colore, è da utilizzarsi prevalentemente per smalti con colore scuro. E' ottimo con pitture a base alluminio, dove non influenza il leafing del pigmento.

### 5. LE RESINE ALCHIDICHE

Le alchidiche possono essere considerate a tutti gli effetti come oli sintetici. Sono poliesteri realizzati da sintesi tramite polioli (glicerina) in miscela con acidi difunzionali (anidride ftalica) e acidi grassi (soia).

Per capire se la resina ottenuta è siccativa o meno, si può facilmente calcolare la funzionalità del prodotto come segue.

Ipotizzando una reazione di 1 mole di ftalica 2 di glicerolo e 4 di acidi derivati dall'olio di soia la  $f_n$  sarà:

$(4 * 0,51 \text{ (percentuale di linoleico nella soia)} * 1 \text{ (funzionalità del linoleico)}) + (4 * 0,09 \text{ (percentuale di linolenico nella soia)} * 2 \text{ (funzionalità del linolenico)})$ , ossia  $f_n=2,76$ , resina siccativa.

E' importante dosare correttamente i reagenti al fine di evitare problemi di gelificazione. Occorre a tal punto tener presente che il glicerolo ha 3 siti funzionali mentre la ftalica soltanto due. Questo comporta che, operando in eccesso di glicerina, si hanno pochi siti carbossilici liberi ma molti idrossilici a disposizione, con ridotto rischio di gelificazione. La reattività dei gruppi idrossilici presenti nella glicerina è differente, avendo sia OH primari sia secondari. Occorre prestare attenzione affinché i polioli non copolimerizzino producendo eteri o aldeidi. Anche l'anidride mostra diversi gradi di reattività, poiché l'apertura dell'anello, e conseguente formazione del "primo" estere, è assai più veloce della formazione del "secondo" estere. In generale è sicuro che, per evitare gelificazioni delle resine in produzione, il rapporto acido/poliolo debba essere inferiore a 1. Per formulare resine a media lunghezza d'olio, partendo da una formulazione di resina a lungo olio, normalmente si varia di poco il rapporto poliolo/acido, con conseguente incremento dei gruppi OH liberi, che si tramuta in un tempo maggiore per avere un cross link finale completo. Le lunghe olio sono solubili in solventi alifatici, mentre le medio e corte necessitano di aromatici (rapporto anidride ftalica olio vicino a 1) e, in taluni casi, di solventi ossigenati. Per quanto riguarda le viscosità finali delle resine a parità di peso molecolare e lunghezza d'olio, dipendono dal tipo d'olio utilizzato. In modo particolare il lino darà viscosità più alte della soia, avendo più insaturazioni e quindi più prodotti dimeri in esso presenti. Nella produzione delle alchidiche talvolta si fa uso di acido benzoico, che possiede funzionalità pari a 1. Proprio in virtù di questo le resine da esso derivate sono erroneamente conosciute come "chain stopped" (il benzoico aiuta a prevenire la gelificazione della resina bloccando la polimerizzazione). Erroneamente perché in realtà l'utilizzo del benzoico introduce alcuni vantaggi nel polimero finale:

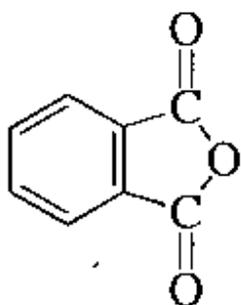
- $T_g$  del polimero più alta con conseguente aumentata velocità di essiccazione.
- Inferiore sensibilità all'acqua del polimero finale, ossia maggiore resistenza all'idrolisi.

Il benzoico non blocca la polimerizzazione di una resina, semplicemente esterifica gli ossidrili che sarebbero rimasti liberi nel caso non fosse stato introdotto in sintesi. L'effetto sul grado di polimerizzazione è, in realtà, trascurabile.

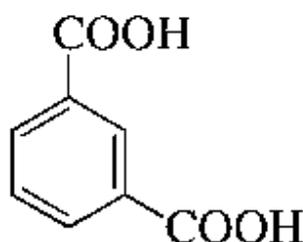
## **5.1 LE MATERIE PRIME**

### Gli acidi carbossilici aromatici

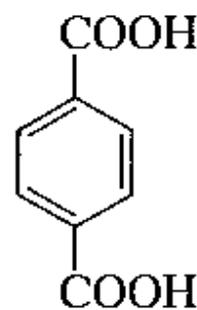
L'acido dicarbossilico di gran lunga più importante nella produzione delle alchidiche è l'anidride ftalica (1). Anche i corrispondenti isomeri, isoftalico (2) e tereftalico (3), sebbene in modo minore, hanno trovato un loro impiego nel campo delle alchidiche. Il tereftalico per prodotti ad isolamento elettrico, mentre l'isoftalico per prodotti con grande resistenza all'esterno e ottime proprietà meccaniche. Entrambi apportano alla resina una maggiore durezza, resistenza all'acqua e velocità di essiccazione.



(1)



(2)

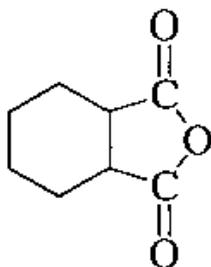
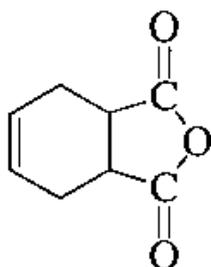


(3)

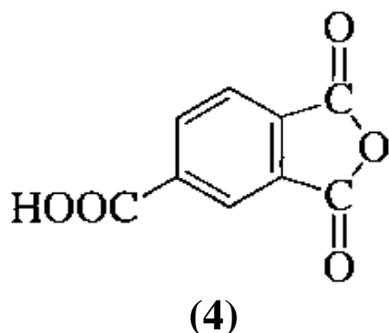
La maggiore diffusione dell'acido ftalico rispetto all'iso e al tere, è legata alla facilità di impiego. L'acido ftalico fonde a 131°C; quindi può essere introdotto a una temperatura relativamente bassa nella miscela di reazione. Viceversa l'isoftalico ha un punto di fusione vicino ai 330°C, comportando maggiori costi e più difficoltà nell'avere i prodotti desiderati: a più alte temperature si hanno più probabilità di dimerizzare gli acidi grassi, con conseguenti problemi di viscosità dei prodotti finali. Il tereftalico, invece, è altamente insolubile; quando si vuole introdurlo occorre inserirlo come dimetiltereftalato. Inoltre, le alte temperature richieste per questi due isomeri possono causare reazioni di copolimerizzazione dei polialcoli; la glicerina può produrre acroleina, tossica e, dunque, pericolosa. Tale composto porta poi ad avere specie con pochi ossidrili liberi, (reazioni collaterali) comportando rischi di gelificazioni o pesi molecolari finali più alti.

Per produrre prodotti con l'isoftalico occorre lavorare con un rapporto acido/poliolo inferiore così da ottenere una resina con viscosità simile.

Per prodotti a bassa viscosità trovano impiego le versioni idrogenate dell'anidride ftalica, impiegate anche per produrre resine in acqua:



Un altro prodotto utilizzato per prodotti all'acqua è l'anidride trimellitica (4), che, tuttavia, conferisce alte viscosità al polimero finale essendo trifunzionale:

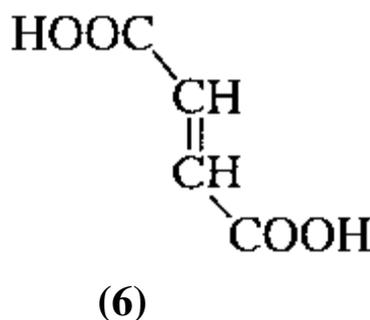
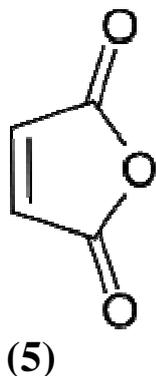


### Gli acidi carbossilici alifatici

Sono utilizzati in miscela con gli aromatici per impartire proprietà elastiche e di flessibilità. Non possono essere utilizzati da soli in virtù della loro scarsa resistenza all'idrolisi.

HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	acido adipico
HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	acido azelaico
HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOH	acido sebacico

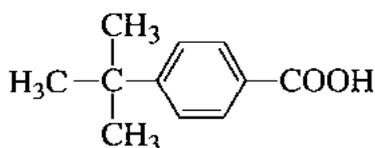
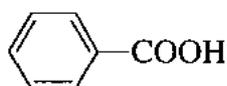
Acidi alifatici interessanti sono altresì il maleico(5), sotto forma di anidride, ed il fumarico (6)



La maleica è spesso utilizzata per migliorare la velocità di reazione in sintesi e della resina finita. Contribuisce a migliorare altresì il colore e la durezza finale del polimero ottenuto. Occorre tuttavia prestare molta attenzione alla quantità aggiunta data la sua spiccata reattività; di solito se ne impiega l'1% in formula.

### Gli acidi monocarbossilici

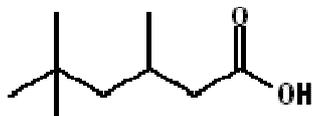
Abbiamo citato in precedenza l'acido benzoico (7), utilizzato col terbutilbenzoico (8) per prevenire la gelificazione della resina, introducendo anche dei vantaggi finali sul polimero formato, ossia maggiore durezza e velocità di essiccazione.



Acidi carbossilici aventi 18 atomi di C sono i più utilizzati come già detto. Tuttavia alcuni acidi a differente lunghezza di catena sono altresì impiegati, ad esempio:

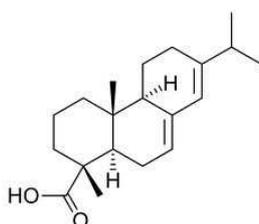
Acido isononoico

Il quale è di natura sintetica, sviluppato in Germania tra le 2 guerre, infatti questo acido grasso ha 9 carboni ed in natura esistono solo catene con un numero pari di carboni.



Impartisce pienezza alla resina formulata.

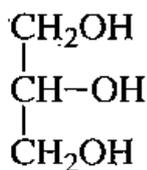
Acido abietico



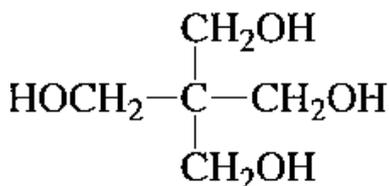
Conferisce rapidità di essiccazione al sistema ed è pertanto usato per resine per litografia e stampe di giornali.

I Polialcoli

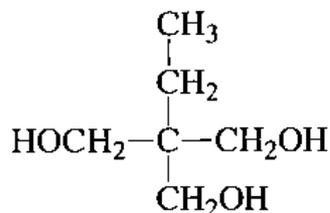
I più usati sono:



Glicerolo



Pentaeritrolo

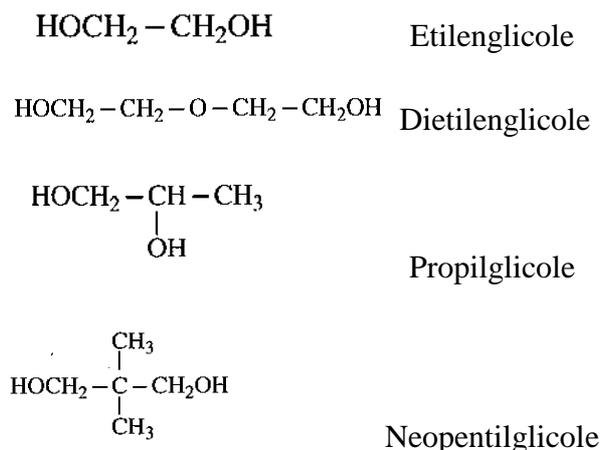


Trimetilolpropano

Il glicerolo è quello più diffuso in natura essendo la base negli oli. Il pentaeritrolo è un prodotto molto interessante che aiuta a migliorare le caratteristiche finali e la velocità di essiccazione del polimero, ma, essendo tetra funzionale, richiede attenzione nei rapporti di utilizzo nei confronti della ftalica. In modo particolare quando si vuole sostituire parte del glicerolo, occorre operare sul rapporto molare anziché su quello equivalente, per ridurre al minimo le probabilità di gelificazione del polimero. Come intuibile servirà meno pentaeritrolo di quanto glicerolo è inserito nella formula di partenza. Ovviamente allo stesso rapporto acido/poliolo più moli di olio potranno essere esterificate quando il pentaeritrolo è utilizzato. Questo comporterà una funzionalità maggiore della resina finale, con conseguente inferiore tempo di essiccazione e maggiore durezza finale.

Durante la produzione di pentaeritrolo si generano dimeri o trimeri dello stesso, che hanno rispettivamente funzionalità 6 e 8. E' quindi conveniente prestare attenzione se si cambia fornitore, dato che i rapporti di questi monomeri possono essere diversi inficiando sia sul prodotto finale sia, soprattutto, sulla produzione. Questi due monomeri sono molto interessanti per formulare alchidiche corto olio con alte velocità di essiccazione.

Molto utilizzati sono anche i glicoli per conferire differenti proprietà (elasticità per es.) al polimero finale:



Molto utilizzato è il TMP, anche se la sua velocità di esterificazione è inferiore a quella del glicerolo. Questo dipende dal fatto che, sebbene i tre OH siano primari, l'ingombro sterico della molecola ne inficia la reattività. Il TMP tuttavia è utile per ottenere alchidiche con curve di distribuzione di peso molecolari più strette, con conseguente inferiore viscosità finale.

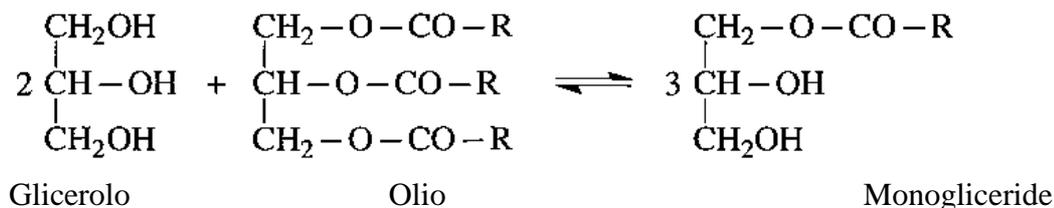
## 5.2 I PROCESSI PRODUTTIVI

Come menzionato nella parte introduttiva, uno dei passaggi fondamentali che ha portato all'industrializzazione delle resine alchidiche, e che ha richiesto diversi anni di studio, è legato alla transesterificazione degli oli. Questa reazione è necessaria perché se si mescolassero acido dicarbossilico, polioli e olio, si otterrebbe un poliesteri mescolato ad un olio non reagito. Questo perché l'acido andrebbe a reagire soltanto con il poliolo, essendo insolubile nell'olio stesso. Per realizzare le resine alchidiche sono quindi stati messi a punto dei processi di "attivazione" dell'olio:

- 1) Transesterificazione dell'olio con polialcol
- 2) Processo di acidolisi
- 3) Processo degli acidi grassi

### TRANSESTERIFICAZIONE (PROCESSO MONOGLICERIDE)

E' il processo mediante cui l'olio è fatto pre-reagire con un polialcol, così da avere un prodotto, monogliceride, capace di prendere parte alla reazione di policondensazione.

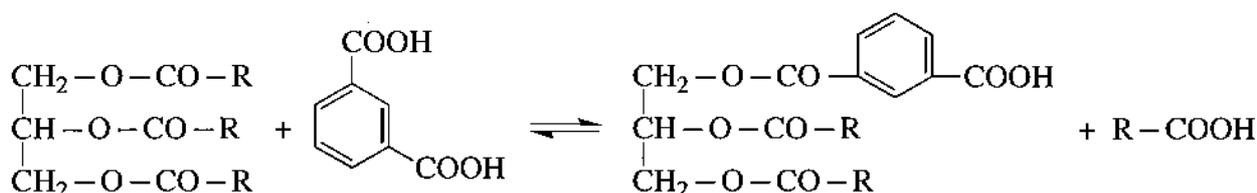


Tale reazione è solo ideale, poiché, in realtà, non si ha la formazione di un monogliceride, bensì di digliceridi, trigliceridi e glicerina. Il processo avviene tra i 240°-260°C ed è accelerata da catalizzatori basici; in passato l'ossido di Pb era il più utilizzato, poi rimpiazzato da acetato di Pb e, più recentemente, dall'idrossido di Na o Li, molto efficace (0,01-0,03% sull'olio aggiunto vs 0,03

0,05% del PbO). La reazione è condotta in atmosfera di azoto per evitare che l'ossigeno intervenga nella reazione alterando il colore finale del prodotto e inficiare la viscosità finale del prodotto, vd processo standoli. L'andamento della reazione è monitorato tramite il test di diluizione con metanolo. Infatti, la miscela polialcol trigliceride è quasi insolubile nell'alcol, mentre lo diventa sempre più, non appena la formazione del monogliceride aumenta. Può anche essere monitorata con misure di conduttività e resistività. Se la reazione non andasse a completezza, la miscela ottenuta conterrebbe degli esteri insolubili all'aggiunta di acidi carbossilici e, quindi, sarebbe inutilizzabile. Una volta completata la reazione, si può aggiungere l'acido e iniziare la seconda fase del processo di sintesi dell'alchidica, con temperature comprese tra i 220° e i 255°C.

### PROCESSO DI ACIDOLISI

E' il processo mediante il quale l'olio è fatto pre-reagire con l'acido dicarbossilico.



Questa reazione necessita temperature superiori ai 260°C e, nonostante catalizzatori a base di Sn siano normalmente impiegati, richiede molto più tempo rispetto al processo descritto in precedenza. Tale reazione comporta il rischio sia di avere un forte ingiallimento finale della miscela sia di polimerizzare l'olio date le alte temperature richieste. Questo metodo, non utilizzabile con l'anidride ftalica, si rende necessario solo in casi particolari, come ad esempio le resine da acido isoftalico, monomero altamente insolubile e con alto punto di fusione.

### IL PROCESSO ACIDI GRASSI

Come suggerisce il nome, questo processo utilizza gli acidi grassi derivati dagli oli sostituendo gli oli stessi. Il gruppo carbossilico dell'acido reagisce direttamente con gli idrossili dell'alcol, così che acido grasso, dicarbossilico e polioli possono essere caricati insieme nel reattore per produrre la resina. Il vantaggio del processo è che permette di evitare l'impiego della glicerina, e fare alchidiche direttamente da polialcoli, come da pentaeritrolo. Lo svantaggio è correlato al costo degli acidi grassi, sicuramente più costosi degli oli (gli acidi grassi più economici sono quelli ricavati dal tallolio, la cui composizione è simile a quella della soia). Tuttavia le temperature di reazione ridotte e la velocità del processo possono compensare il costo aggiuntivo. Spesso si utilizzano miscele di oli e acidi grassi per evitare il processo di transesterificazione. Questo è fattibile a patto che il rapporto acido/olio sia vicino o uguale a 1, così da evitare che il processo di policondensazione sia troppo rapido e prevenga il riassetamento delle molecole d'olio.

Nella tabella sotto riportata si evidenziano i vantaggi e gli svantaggi dell'utilizzo degli acidi grassi nel processo di sintesi delle resine alchidiche. Gli acidi grassi garantiscono una migliore qualità, selezione e purezza unitamente ad una migliore standardizzazione della qualità delle materie prime

<u><i>Vantaggi</i></u>	<u><i>Svantaggi</i></u>
Prodotti con colore più chiaro	Più costosi
Tempi di reazione più brevi	Separazione di acidi saturi. Per questo lo stoccaggio richiede cisterne riscaldate.
No transesterificazione	
Libertà di scelta del poliolo	

### 5.3 POLICONDENSAZIONE

#### IL PROCESSO FUSIONE

Dopo il processo di transesterificazione, i reagenti sono scaldati insieme ad una temperatura compresa tra i 180° e i 260°C. Questo intervallo è necessario perché al di sotto di 180°C i processi di esterificazione sarebbero troppo lenti e al di sopra dei 260°C la velocità di reazione sarebbe eccessiva e il processo non controllabile. Durante la lavorazione un flusso di gas inerte, o N<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>, è mantenuto costantemente nel reattore. Nel corso del processo grosse quantità di materiali volatili vanno perse, quantità di cui occorre tener conto quando si carica il reattore stesso. Normalmente questo processo si utilizza per resine lungo olio, laddove perdite di materiali volatili non previste hanno un impatto contenuto e non creano problemi col gel point della resina. Acqua e altri reagenti volatili sono eliminati dal reattore attraverso un condotto di filtrazione prima di essere rilasciate nell'aria. E' di cruciale importanza, per il corretto andamento della reazione e per accelerarne la velocità, la rimozione dell'acqua che via via va formandosi, rimozione che è facilitata dal vuoto esercitato nel condotto di estrazione.

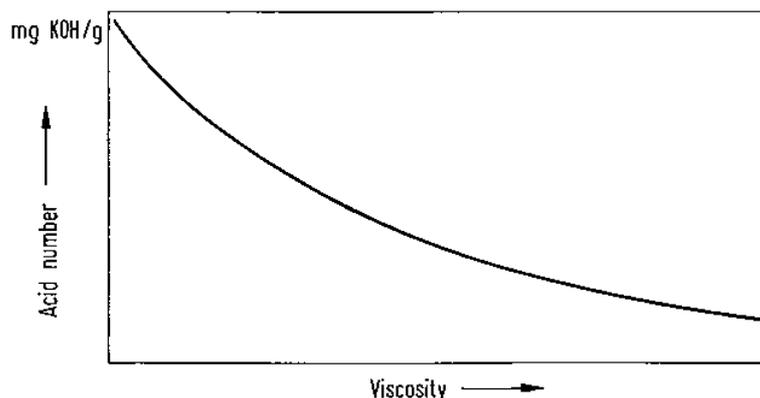
#### IL PROCESSO SOLVENTE

I reagenti sono messi in miscela in combinazione con un solvente, solitamente xilolo, che aiuta la rimozione dell'acqua di reazione (azeotropo a 99°C). Il solvente e l'acqua sono distillati insieme, condensati e passati dentro un separatore. Questa tecnica è la via più seguita e utilizzata quando si vogliono conferire precisi requisiti alla resina. Essa permette di operare a temperature più basse, 200°-240°C, e di ottenere resine con colori chiari, tramite una "coperta vapore" che non permette il passaggio dell'aria all'interno del reattore, evitando di operare in grosse quantità di gas inerte. Date le temperature decisamente sopra il punto di ebollizione dello xilolo (140°C circa), solo piccole percentuali di solvente sono richieste, circa 5%.

La maggior parte dei componenti volatili ritorna nel reattore col solvente. Questo comporta un processo più facile da gestire e la produzione di resine con curve di distribuzione di pesi molecolari più controllate, con maggiore controllo sull'eventuale gelificazione della resina.

La reazione di policondensazione si mantiene viva fino a raggiungere il grado di esterificazione desiderato. Dopodiché si raffredda la miscela di reazione a 180°C e si diluisce il prodotto finito.

All'inizio della reazione c'è un'alta concentrazione di gruppi COOH e OH che sono liberi di muoversi e reagire insieme. Questo comporta alti valori di acidità e bassa viscosità di partenza. Man mano che si procede, l'acidità tenderà a scendere laddove la viscosità a salire. Questi due saranno i parametri di riferimento da utilizzarsi per monitorare l'andamento della reazione. Sotto è mostrato un tipico grafico del rapporto tra acidità e viscosità durante la produzione di una resina alchidica:



Un punto chiave nella produzione della resina è capire quando cominciare a scaricare il prodotto finito, dato che occorre considerare che gran parte del polimero resta nella cisterna, con la reazione ancora in evoluzione, mentre altra ne fuoriesce. Stabilire quindi l'esatto punto di acidità e viscosità del polimero formato diventa cruciale. In taluni casi si rende necessario anche monitorare il MW del polimero che va formandosi per avere la certezza della buona riuscita della sintesi.

Calcolo dei valori di acidità "critica":

Se la reazione di partenza è la seguente:



Questa avrà una funzionalità media dalla seguente formula:

$$f(\text{media}) = \frac{\text{Numero totale di equivalenti presenti}}{\text{Numero totale di moli presenti all'inizio}}$$

Nel caso sopra si avrebbe:

$$F(\text{media}) = \frac{4n}{2n} = 2$$

Da lavori svolti (Carothers e altri), si è arrivati a stabilire che il punto di gel di una reazione si può calcolare come segue:

$$P(\text{gel}) = \frac{2}{f(\text{media})}$$

Ipotizzando una funzionalità di 2,04, si avrebbe  $P(\text{gel}) = 0,98$ , ossia la reazione gelifica quando il 98% delle specie hanno reagito. Da qui si può calcolare il valore di acidità limite. Ipotizzando che l'acidità di partenza sia di 200mg KOH/g, si avrebbe che l'acidità "critica" è:

$$200 - (0,98 * 200) = 4 \text{ mg KOH/g}$$

Ossia occorre evitare di raggiungere questo valore affinché la resina non gelifichi.

Questo valore non è preciso in quanto si basa sul peso molecolare medio, mentre va considerato che il peso del peso molecolare medio è più grande all'inizio del processo di gelificazione.

Per questo è stata proposta questa formula per calcolare il punto di gel:

$$\sqrt{\frac{\Sigma}{2(1-\vartheta)}}$$

Dove:

$$\Sigma = (\text{Totale di equivalenti di OH}) / (\text{totale di equivalenti di COOH})$$

e

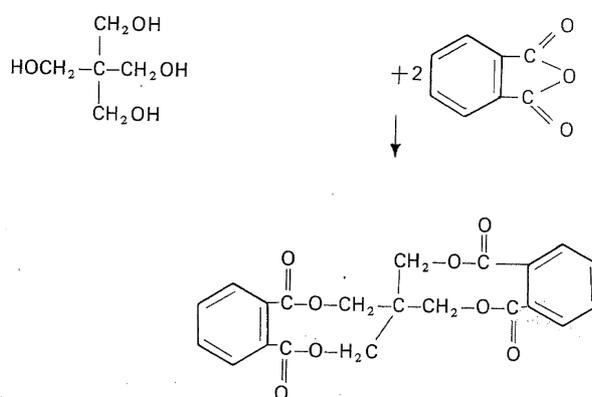
$$\vartheta = (\text{equivalenti di COOH dall'acido monofunzionale}) / (\text{totale equivalenti COOH})$$

Sebbene questa equazione sia più precisa, anch'essa non porta a risultati accurati per tre motivi:

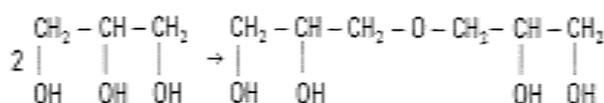
- 1) Materiali volatili si possono perdere durante la reazione alterando la funzionalità media del sistema
- 2) La funzionalità calcolata è solo una media, dato che reazioni collaterali possono avvenire contemporaneamente a quelle desiderate:

Esempi:

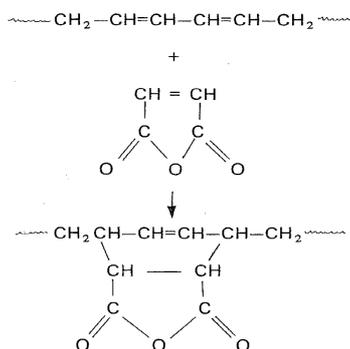
a) chiusura ad anello



b) polimerizzazione tra molecole della stessa specie



c) Reazioni di specie che non coinvolgono gruppi OH e COOH:



- 3) A tutti i gruppi funzionali è assegnata la stessa reattività, fattore che non è da considerarsi attendibile, basti pensare che la glicerina ha 2 ossidrili primari e uno secondario.

Tutto ciò non significa che i valori che si possono ricavare dai due metodi debbano essere completamente ignorati, ma che vanno solo utilizzati come guida e non come assoluti.

## **6. LE TIPOLOGIE DI ALCHIDICHE**

In precedenza si è ampiamente discusso delle alchidiche siccative, laddove in quest'ultima parte si affronteranno gli altri tipi che si possono incontrare sul mercato.

### **LE RESINE AD ALTO SOLIDO**

Considerate le ultime leggi europee sulle emissioni a partire dalla 1999/13/CE, seguita dalla 2004/42/CE, dal più restrittivo D.Lgs 161/2006 fino al più recente 2010/79/CE, sta considerevolmente aumentando la richiesta sul mercato di resine ad alto solido rispetto quelle tradizionali, anche se in generale l'utilizzo di alchidiche a solvente è in diminuzione a favore dei prodotti all'acqua. Non c'è una percentuale definita che determini se una resina è o meno ad alto solido, tuttavia al di sotto del 75% difficilmente vengono trattate come tali; infatti il loro utilizzo dipende dalla possibilità di formulare smalti con viscosità adatta all'applicazione con meno di 300 grammi/litro di solvente. Tali resine hanno la peculiarità di avere pesi molecolari più bassi, minor rapporto acido/polialcol con maggiore lunghezza d'olio. Sono altresì realizzate restringendo al massimo la curva di distribuzione dei pesi molecolari. Questa tipologia di resine ha tempi di essiccazione più lunghi e caratteristiche finali leggermente inferiori rispetto alle convenzionali. Il maggiore tempo di essiccazione è anche da correlarsi ai solventi alifatici usati prevalentemente per diluire tali resine e al fatto che queste resine hanno maggiore funzionalità; ciò comporta una veloce essiccazione superficiale che fa da barriera all'ossigeno rallentandone l'essiccazione in profondità. Per risolvere questo problema talvolta sono stati proposti i così detti diluenti reattivi, ossia prodotti che permettono una maggiore reattività al sistema durante la fase di essiccazione, laddove invece di evaporare restano legati al polimero. In altri casi sono stati proposti polimeri di basso peso molecolare ma altamente ramificati, i così detti iper-branched.

In generale l'introduzione di questi prodotti è assai più complicata di quanto non si possa pensare. Infatti il loro sviluppo non è solo da indirizzarsi verso un'ottimizzazione della velocità di essiccazione, ma anche verso una compatibilità estesa nei confronti delle altre materie prime, così da permetterne l'introduzione nei sistemi tintometrici diffusi nel mercato, senza particolari problemi.

## LE ALCHIDICHE IDRODILUIBILI

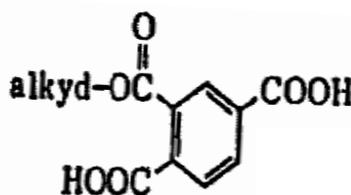
Diversi lavori son stati fatti per riuscire a portare resine alchidiche in acqua, creando le così dette "idrodiluibili". Queste resine si differenziano moltissimo per il tipo di produzione, per il tipo di materie prime usate, per i costi e, infine, per il loro utilizzo. Sul mercato ne esistono svariati tipi: resine con alte o basse quantità di cosolvente e tipologie totalmente prive. La stabilità di questi prodotti può risultare estremamente limitata o, al contrario, ottima, fattore che ne pregiudica o meno il loro impiego e la loro diffusione sul mercato.

La stabilità è, essenzialmente, collegata alla resistenza all'idrolisi, reazione che va evitata. A tal proposito diversi metodi son stati sviluppati. Quello più semplice prevede l'aggancio di siti idrofilici alle molecole del polimero, neutralizzando i gruppi carbossilici con ammoniaca o ammine. Un' altro prevede l'impiego di anidride trimellitica, come segue:

Trimetilol propano + acidi grassi di tallolio + acido isoftalico  $\longrightarrow$

Alchidica + H<sub>2</sub>O

Alchidica + anidride trimellitica  $\longrightarrow$



Per attivare selettivamente l'anidride occorre operare a temperature ridotte nel secondo stadio. E' importante ottenere valori di acidità vicino a 45, così da aver una miscela trasparente quando neutralizzata e portata in acqua. Sotto il 45, si ottengono dispersioni lattiginose, che stanno acquistando importanza data la loro buona resistenza alla corrosione (minore acidità, minori siti aggredibili dall'acqua).

Per migliorare la resistenza all'idrolisi di questi prodotti sono state prospettate varie soluzioni: una di queste è quella di combinare le alchidiche con resine acriliche, creando ibridi alchidici-acrilici. Questi son preparati attraverso un processo di polimerizzazione in emulsione. Il risultato finale è una resina alquanto veloce nell'essicare che si auto-reticola a dare film compatti.

Un altro sistema di combinare le due resine, è quello di creare dispersioni core-shell, laddove il core è dato dall'alchidica e lo shell dalla parte acrilica. Questo permette di stabilizzare la parte alchidica dall'idrolisi, essendo protetta dall'acqua dalla parte esterna acrilica, non soggetta a questo problema. Queste resine sono fatte polimerizzando acidi grassi insaturi con monomeri acrilici, facendo reagire il prodotto con alchidiche idrossilate e neutralizzando con NH<sub>4</sub>OH. Normalmente queste dispersioni sono esenti da cosolventi.

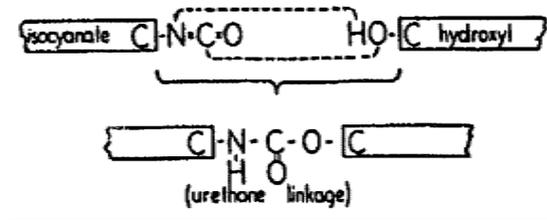
Altra interessante soluzione è di sfruttare l'anidride maleica. Come già detto, questa reagisce con gli acidi grassi dando reazioni di Diels Alder, creando all'interno legami C-C, che non vanno soggetti all'idrolisi. Una volta ottenuti, si neutralizza l'anidride con ammina. C'è ancora un problema di idrolisi legato alla parte COOH terminale dell'acido, ma questa non comporta un'instabilità della dispersione.

Un' ultima possibilità di correggere il problema dell'idrolisi è quello di introdurre degli acidi grassi nelle dispersioni poliuteraniche garantendo un' ottima stabilità, rapidità di essicazione ed ottime prestazione del sistema verniciante ottenuto.

Infine alchidiche in emulsione possono essere prodotte tramite l'inserimento nel processo produttivo di emulsionanti, post aggiunti o direttamente inseriti nel polimero, così da ottenere migliori stabilità e prestazioni finali.

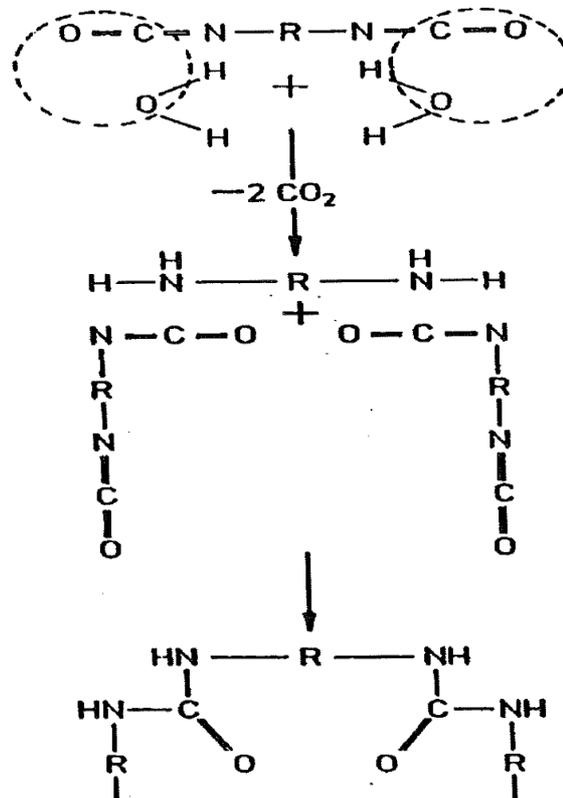
## LE URETANICHE

In queste resine una parte dell'acido polibacico è rimpiazzato da un isocianato, normalmente TDI (Toluendiisocianato). Sono normalmente prodotte in due fasi, con l'aggiunta dell'isocianato fatta nel secondo stadio a basse temperature, circa 80°C, creando un legame uretanico interno al polimero:



Si lavora sempre in eccesso di gruppi OH così che l'isocianato reagisce completamente in miscela. Il prodotto poi essicca tramite autossidazione, come nelle alchidiche convenzionali, ma il legame uretanico interno che si è formato conferisce un'eccezionale durezza al polimero, resistenza all'acqua e all'abrasione. In virtù di ciò, queste resine sono utilizzate per produrre vernici per parquet o per esterno (legno e metallo). Gli unici problemi di questa classe di resine sono legati alla resistenza all'ingiallimento ed allo sfarinamento derivati dall'utilizzo in sintesi di TDI; questi possono essere ovviati, con costi maggiori, utilizzando isocianati alifatici, così da accentuare al massimo le prestazioni finali del prodotto ottenuto.

Una classe particolare di uretaniche, è quella in cui parte dell'isocianato non viene fatta reagire all'interno della reazione, così che, una volta applicata, l'essiccazione avviene con formazione di un legame ureico tra l'isocianato e l'umidità dell'aria, come segue:



Il prodotto ottenuto ha ottime caratteristiche di flessibilità e durezza. Tale classe è diffusa per la verniciatura di parquet.

Se si paragona questa categoria di prodotti con le alchidiche standard, si notano vantaggi indiscutibili sia a livello di film applicato sia a livello produttivo. Nel primo caso si possono notare durezza, resistenze all'acqua e allo scratch decisamente superiori, di poco inferiori a sistemi bi componenti. Nel secondo caso, le minori temperature richieste permettono di avere un prodotto a minor costo produttivo e con minor rischi di polimerizzazione dei prodotti insaturi in esso contenuti.

Nel campo delle uretaniche occorre dividere due specie: le oleo uretaniche e le alchidico uretaniche. Nel primo caso l'olio utilizzato subisce il processo di transesterificazione, monogliceride, e poi viene uretanizzato, laddove nel secondo caso è proprio la resina che viene fatta reagire con l'uretano. Ovviamente le prime saranno più rapide, meno piene e più facili da opacizzare delle seconde.

### **EPOSSI ESTERE**

Le resine epossidiche ottenute dal BPA (Bis fenolo A) possono essere convertite nei così detti "epossi esteri", in cui sono fatte reagire con oli semi o siccativi. I gruppi carbossilici degli acidi in essi contenuti, vanno a reagire con gli anelli epossidici, causandone l'apertura e generando un estere e gruppi idrossilici liberi, che, in seguito, reagiscono con gli acidi grassi. Il processo prevede l'aggiunta di acidi grassi alla resina fusa con il processo di esterificazione che continua fino a raggiungere bassi valori di acidità. Normalmente si utilizzano acidi di tallolio per il basso costo, tuttavia quelli di lino portano ad ottenere migliori velocità di essiccazione, ma altresì a problemi di viscosità per le dimerizzazioni che subirebbero. Per questo si preferiscono quelli derivati dall'olio di legno, che tuttavia non abbassano la viscosità e il costo. Sia il lino sia il legno portano ad avere colori scuri finali del polimero. Interessanti sono quelli di ricino, che portano ad avere epossi esteri molto rapidi da usarsi a forno.

Tali resine sono utilizzate per migliorare l'adesione sui metalli: anche se le ragioni non sono ben chiare, permettono un ottimo aggancio sul metallo che è mantenuto in condizioni critiche di umidità. Esse hanno il grosso vantaggio, rispetto alle alchidiche, di avere ottima resistenza all'idrolisi, poiché lo scheletro che regge gli acidi legati è basato su legami C-C. Purtroppo la durabilità esterna di questi prodotti non è elevata, come tutte le resine fatte da BPA. Per questo motivo il loro impiego principale è come primer per metalli sia nel coil sia nel can coating (tappi per es). Nei prodotti a forno si reticolano con melammina così da far reagire i gruppi OH liberi. Per migliorarne la resistenza all'esterno, possono essere combinate con polimeri acrilici, così da avere un'acrilica con acidi grassi e gruppi esteri in catena. Se tali prodotti sono applicati su carrozzerie, è consigliabile, non introdurre i siccativi per la parte oleosa, così che il tempo di essiccazione diviene più lungo a vantaggio una migliore durabilità della vernice nel tempo.

Come nel caso delle alchidiche si possono creare le equivalenti resine in ambiente acquoso utilizzando per esempio anidride maleica ed epossi esteri derivati da acidi grassi di ricino. Un loro impiego è quello dei prodotti ad immersione, laddove maneggiare un prodotto non infiammabile costituisce un indubbio vantaggio.

### **LE NON SICCATIVE**

Sono alchidiche in cui alte percentuali di gruppi OH sono lasciate libere così da poter reagire con isocianati e resine melamminiche. Sono altresì usate come plastificanti per la nitrocellulosa, che fornisce prodotti di pregio ma duri e fragili.

Per ovviare al problema di ingiallimento dei tradizionali oli si utilizzano acidi grassi non siccativi come ad esempio il cocco per prodotti lucidi a forno. Nel passato tali prodotti hanno trovato massiccia diffusione in svariate applicazioni dalla verniciatura del metallo, al Can coating, fino ai

più svariati manufatti. Anche i sistemi nitro hanno segnato un'importante fase della industrializzazione. Tuttavia, allo stato attuale, tutti questi sistemi sono stati in grossa parte soppiantati dalle vernici in polvere e dalle resine acriliche nei sistemi liquidi.

Unica eccezione sono le alchidiche (2 K) per sistemi poliuretanici a due componenti la cui produzione indubbiamente in Italia supera quella delle alchidiche essiccatrici.

In letteratura non si trova molto a questo proposito, probabilmente poiché lo sviluppo di questi prodotti è un fenomeno prettamente italiano in quanto legato all'industria del mobile di cui siamo stati indiscussi leader per i quantitativi ed lo siamo tuttora per la qualità, il design e la moda.

Durante il boom economico il mercato ha richiesto vernici per mobili con maggiori resistenze rispetto ai sistemi nitro o a catalisi acida. I poliesteri insaturi, sia paraffinati da lucidare che a lucido diretto, introdotti in quegli anni avevano il pregio di un'ottima durezza e resistenza all'acqua, ma avevano un eccessivo effetto "plastificante del legno" non sempre apprezzato.

Questo era lo scenario alla prima metà degli anni '60 che ha portato le aziende italiane legate alle resine e alle vernici per mobili a prodigarsi per sviluppare il sistema bi-componente. Tale tecnologia sembrava molto promettente, ma, basandosi sui tradizionali poliesteri, portava ad ottenere prodotti con notevoli resistenze chimiche, ma con ben definiti limiti in fase applicativa sia in termini di rapidità e sia in termini di bolle intrappolate nel film di vernice. L'idea di introdurre l'olio di ricino, che presenta un ossidrile lungo la catena e che favorisce la fuoriuscita dei gas (CO<sub>2</sub>) prodotti durante la reazione NCO – OH, è stata determinante per lo sviluppo di questa industria che negli anni si è imposta in tutto il mondo.

Indubbiamente in un sistema dinamico ed in forte sviluppo con la presenza di numerosissime aziende che lavoravano in collaborazione ed in concorrenza, non è facile dare un'univoca paternità di questa tecnologia, ma indubbiamente la Benasol RC 45 (ricino con il 45% di lunghezza d'olio) sviluppata da Valerio Scocco, è stata una resina che ha rappresentato il punto di riferimento per il mercato per molti anni.

Questa tecnologia essendo a diretto contatto con un prodotto naturale come il legno, si è sempre basata sulle prove pratiche piuttosto che sulla teoria, rivoluzionando l'idea che bisognasse catalizzare il 100% degli ossidrili della resina. Essa ha consentito lo sviluppo di un'enorme quantità di isolanti, di fondi carteggiabili, applicati anche bagnato su bagnato, di finiture opache e lucide che ben si sono adattate alle svariate linee di verniciatura di essenze legnose o simili, che venivano modificate per le diverse esigenze di rapidità, di applicazione e di condizioni climatiche.

### **Bibliografia**

*"Organic Coatings science and technology"* Third edition di Zeno e Douglas Wicks, Peter Pappas e Frank Jones 1999

*"Resins for surface Coatings"* di P. Oldring e G. Hayward Volume 1 1987

*"Surface Coating resins"* Unichema 1992

*"Stoye Freitag"* di Dieter Stoye e Werner Freitag 2007

*"Gli essiccativi"* Mooney Chemicals Notiziario 1983