

RIDUZIONE DEI SOLVENTI NEI FISSATIVI ALL'ACQUA, CON PARTICOLARE ATTENZIONE ALL'NMP

(¹) M. Arrigo

(¹) Responsabile Ricerca & Sviluppo, Letex spa, Via dell'Industria 15/16, Montebello Vic.no (VI)

INTRODUZIONE

Nel corso degli ultimi anni l'evolversi della sensibilità comune in tema di ambiente e sicurezza e l'intensificarsi dell'attenzione del legislatore hanno dato vita a normative sempre più restrittive volte a limitare l'impiego dei VOC ("composti organici volatili"). Tale classe di materiali – così duttili e provvidenziali dal punto di vista tecnico – ha purtroppo dimostrato di impattare fortemente tanto sull'ambiente quanto sulla salute dei lavoratori e dei consumatori. L'input quindi lanciato a tutte le industrie è chiaro: ridurre – dove non sia possibile eliminare del tutto – i VOC.

La situazione normativa internazionale risulta alquanto complessa. In Italia attualmente il testo di riferimento è il D.L. n° 152/06 art. 268, secondo cui viene definito COV un "*qualsiasi composto organico che abbia a 193,15K una pressione di vapore di 0,01 kPa o superiore, oppure che abbia una volatilità corrispondente in condizioni particolari d'uso.*"

1-Stato dell'arte dei fissativi all'acqua nel settore conciario.

I fissativi all'acqua, introdotti a suo tempo per motivi di rispetto ambientale, presentano comunque una quantità di co-solventi relativamente elevata, soprattutto nelle versioni opache. Non è caso raro infatti imbattersi in prodotti pronti per l'uso contenenti anche il 10 / 15% di solvente – gran parte del quale, di norma, costituito da N-metil-pirrolidone.

Negli ultimi anni si è assistito nel settore conciario ad un certo sforzo da parte dei produttori nel ricercare soluzioni alternative, ma l'aggravio economico che mostravano le nuove formulazioni ed i risultati tecnici non sempre all'altezza ne hanno frenato l'espansione.

Le recenti decisioni legislative, però, hanno dato nuovo impulso alla ricerca.

2-NMP: i perché del suo successo nel passato e della sua "messa al bando" nel presente.

La massiccia presenza di NMP (N-metil-2-pirrolidone) generalmente riscontrata nei finissaggi opachi all'acqua ha sostanzialmente due origini: le quantità apportate dalle emulsioni poliuretaniche utilizzate come componenti e la frazione aggiunta intenzionalmente dal formulatore del fissativo stesso.

La prima quantità è dovuta al fatto che l'NMP è sempre stato considerato il solvente d'elezione per i processi di miscelazione pre-polimerica per le sintesi delle dispersioni poliuretaniche. Tale solvente infatti unisce la solubilità in acqua ad una buona capacità solubilizzante nei confronti dei materiali organici, combinazione che lo rende molto valido nel ridurre la viscosità del pre-polimero durante la sua sintesi.

L'aggiunta intenzionale di NMP attuata invece dai produttori di fissativi costituisce in generale il sistema più conosciuto, semplice, versatile ed economico per ottenere una filmazione corretta del fissativo una volta applicato su pelle.

L'NMP però, a discapito di tanti vantaggi tecnici, comporta un tale grado di impatto sull'ambiente e sulla salute da renderne l'utilizzo sempre più sconsigliabile. Oltre infatti ad essere un VOC, la sua pesante ripercussione sulla sicurezza dei lavoratori e dei consumatori è ormai comprovata. L'aggiornamento del recente Regolamento CE 1272/2008 (previsto a breve) ne imporrà la modifica radicale dell'etichettatura, portandolo da semplice irritante a "tossico per la riproduzione".

3-Sostituzione dell’NMP

La via probabilmente più seguita per eliminare l’NMP è sostituirlo con un altro solvente tecnicamente adeguato ma meno pericoloso per la salute: così facendo però rimane il problema dell’impatto ambientale dei VOC. Secondo la normativa italiana sopra citata, infatti, prodotti interessanti come l’etil-pirrolidone o il dimetilsolfossido risultano essere VOC.

La strada intrapresa da questo lavoro si propone di limitare sia la tossicità che l’”ecotossicità”, mettendo a punto un fissativo opaco all’acqua in cui l’NMP sia sostituito da un sistema formulativo completo che permetta di raggiungere i seguenti obiettivi:

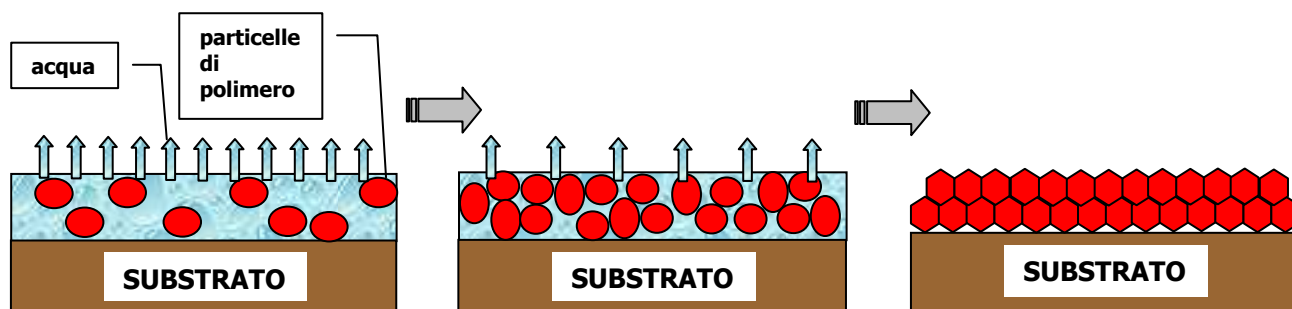
- buone caratteristiche tanto di sicurezza quanto ecologiche
- prestazioni tecniche non inferiori a quelle normalmente considerate standard per l’arredamento
- costo accettabile per l’industria conciaria.

LA FILMAZIONE DEI FINISSAGGI ALL’ACQUA.

1-Meccanismo

La filmazione di un emulsione polimerica in acqua avviene sostanzialmente attraverso le seguenti tre fasi:

FASE 1	FASE 2	FASE 3
l’acqua comincia ad evaporare	le particelle di polimero cominciano ad entrare in contatto e a deformarsi	le particelle si fondono tra loro



Il meccanismo sopra descritto è influenzato da moltissimi fattori, ma in ogni caso il passaggio critico risulta essere il secondo – la cosiddetta fase di “coalescenza”. In questo stadio la formulazione dell’emulsione deve essere bilanciata in modo che le particelle possano avvicinarsi, deformarsi, “appiccicarsi” e quindi fondere in modo perfetto. Qualora ciò avvenga in modo incompleto (ad esempio perché le particelle sono troppo “dure” per deformarsi), la pelle così trattata presenterà diversi difetti, tra cui:

- scarse solidità chimico-fisiche
- presenza di “sbiancamenti”
- imperfetta adesione tra lo strato del fissativo e quelli sottostanti
- distensione del film scadente.

2-Fattori che influenzano la filmazione

I parametri coinvolti nel processo sono i seguenti:

-evaporazione dell’acqua: dev’essere completa, onde evitare che alcune molecole rimangano “intrappolate” nel film finito. Il tempo necessario affinché ciò accada dipende da diversi fattori ed è correlato all’”open time” della miscela.

-open time (“tempo di ripresa”): con tale termine si indica il tempo entro cui uno strato di finitura bagnato può essere “sovraverniciato” senza che compaiano difetti quali segni di stratificazioni. Sebbene tale parametro non coincida quindi con la velocità d’asciugaggio, vi è

comunque strettamente legato. Riuscire a determinare un range di “open time” adeguato per un fissativo applicato a spruzzo, significa assicurarsi che il prodotto non venga depositato sulle pelli già parzialmente asciugato – con tutti i difetti conseguenti.

Per aumentare il “tempo di ripresa” di solito si regolano alcuni parametri fisici e si aggiungono quantità anche importanti di additivi.

-Tg (“temperatura di transizione vetrosa”) dei polimeri: qualora sia superiore alla temperatura di asciugaggio, non è possibile ottenere un film compatto – a causa della non plasticità delle resine che non riescono quindi a fondere perfettamente durante la fase di coalescenza. Questo è un parametro decisamente critico, e va calibrato con cura. Polimeri infatti con Tg basse (che quindi filmano bene) a temperatura ambiente sono morbidi e flessibili, ma generalmente non posseggono quelle solidità chimico-fisiche tipiche di polimeri con Tg elevate (che però hanno difficoltà a creare film continui).

È a tale scopo che si utilizzano i cosiddetti “coalescenti”, ossia agenti in grado di abbassare la Tg del legante senza però influire sulle sue caratteristiche tecniche. Il coalescente infatti agisce “solvatando” le particelle di polimero e rendendone la superficie sufficientemente “appiccicosa” da favorirne l’aggregazione, onde poi evaporare una volta che l’acqua sia stata completamente allontanata dal film. Il prodotto storicamente più utilizzato nel settore conciario è sicuramente l’NMP. La scelta risulta estremamente efficace anche perché permette di sopperire ad altre eventuali carenze formulative, quali ad esempio un bilanciamento non perfetto del tensioattivo (vedi avanti).

La sostituzione dell’NMP in tale funzione può essere eseguita sostanzialmente in due modi:

1-rimpiazzare tale prodotto con un altro coalescente. Ciò significa trovare un materiale dotato delle caratteristiche seguenti: elevato potere coalescente (che dipende dalla sua solubilità e dal meccanismo di ripartizione nelle tre fasi che compongono una dispersione), volatilità sufficientemente bassa da rimanere fino alla totale formazione del film per poi però evaporare, adeguata influenza sull’“open time”, alta resistenza all’idrolisi alcalina, alta solidità all’abrasione ad umido (per la frazione che eventualmente dovesse rimanere nel film finito), non tossico, non pericoloso, non VOC e per finire economicamente sostenibile.

2-rimpiazzare l’NMP con un plastificante. A tale categoria appartengono quei prodotti che a filmazione avvenuta rimangono nella pellicola, a differenza dei coalescenti. Se si persegue tale strada bisogna tener conto di due aspetti: il primo è che il film così ottenuto risente quindi anche della presenza del plastificante (che spesso impatta negativamente sulle solidità chimico-fisiche), il secondo è che tale prodotto non essendo chimicamente legato può presentare problemi di migrazione verso l’interno od alla superficie della pelle.

-tensione superficiale del liquido: considerato che l’acqua possiede una tensione superficiale superiore a quella del substrato su cui il fissativo viene applicato, se non si interviene correttamente su tale parametro ne consegue una scadente distensione del fissativo stesso ed una sua insufficiente adesione.

La scelta del tensioattivo da impiegare deve essere effettuata tenendo conto anche di un’altra considerazione: la tensione superficiale in condizioni statiche è diversa da quella in condizioni dinamiche (quali quelle che si presentano durante l’applicazione a spruzzo): è necessario quindi selezionare un additivo che abbia un buon effetto in entrambe le situazioni. I comuni etossilati, ad esempio, non sono molto efficaci perché presentano una buona prestazione statica ma una scarsa efficacia dinamica. Un’accurata analisi comunque non può limitarsi a considerare tale aspetto, dal momento che le sostanze tensioattive influiscono pesantemente anche su altre caratteristiche del prodotto finito. Ad esempio: il solfosuccinato di sodio – che possiede buona capacità tensioattiva in entrambe le condizioni – risulta altamente schiumogeno e peggiora le solidità all’acqua, per cui si dimostra ugualmente poco idoneo.

Non è infrequente che per sopperire a mancanze nel sistema bagnante si utilizzino dei solventi, in modo da assicurare il necessario grado di distensione ed adesione. Come accennato in precedenza, la pratica comune di utilizzare l’NMP come coalescente risulta particolarmente adatta anche per coprire una scelta del tensioattivo non del tutto soddisfacente.

-viscosità del finissaggio: se è troppo bassa, il prodotto si distende a “goccioline” (a causa dell’elevata tensione superficiale dell’acqua); inoltre diversi studi indicano che il tipo di reologia del preparato influenza moltissimo il suo comportamento a spruzzo. La natura dell’addensante scelto,

quindi, ha il suo peso anche sulle solidità chimico-fisiche, sulla distensione e sull'angolo d'apertura della rosa dello spruzzo.

3-Finissaggi opachi.

In questo caso la presenza di silice complica ulteriormente il sistema rispetto alle versioni lucide. Le particelle di opacizzante, infatti, tendono ad "assorbire" l'emulsionante della dispersione polimerica minacciandone l'integrità – e vanno quindi adeguatamente "stabilizzate". Inoltre avendo basso peso specifico tendono a concentrarsi alla superficie del film, micro-interrompendone la continuità e rendendolo attaccabile nei punti di frattura.

PARTE SPERIMENTALE

Il nuovo finissaggio opaco messo a punto nel corso del presente lavoro – indicato con la sigla "NEW" (1) - è stato valutato per confronto con due prodotti analoghi, così denominati:

"A": fissativo tradizionale formulato con gli stessi polimeri del prodotto nuovo e con la stessa quantità di silice opacizzante, ma col 5% di NMP come coalescente e con un sistema tensioattivo differente

"B": fissativo tradizionale contenente il 10% di NMP, dotato di elevate caratteristiche tecniche e considerato un prodotto di riferimento nel settore.

I prodotti sono stati testati sia tal quali sia miscelandoli con diversi catalizzatori, ma ove non diversamente indicato ci si riferisce al prodotto non reticolato. Ogni prova è stata ripetuta un certo numero di volte variando i parametri operativi: i risultati sotto riportati quindi costituiscono una media.

Tabella 1- Test chimico-fisici e risultati

caratteristica	metodo	NEW	A	B
OPACO	<i>Il prodotto viene applicato su cartoncino nero, spessore 100 µ, e la lettura è effettuata con Glossmetro ELCOMETER</i>	2,8 GU	4,4 GU	4,9 GU
VELOCITA' D'ASCIUGAGGIO	<i>Il prodotto viene applicato su vetro, spessore 50 µ, quindi lasciato asciugare a temperatura ambiente</i>	11' 10''	9' 51''	10' 05''
INTEGRITA' DEL FILM A BASSA TEMPERATURA	<i>Il prodotto viene steso su vetro ed il provino viene posto ad asciugare per 48 ore a 5 +/- 1°C</i>	ottima	presenza di qualche fessurazione	ottima
BLOCKING	<i>Si accoppiano le due metà di un film di prodotto ed il provino viene lasciato per 48 ore sotto un peso di 2 kg; si valuta quindi la tendenza del film a saldarsi (blocking)</i>	praticamente nullo	medio	basso

caratteristica	metodo																					
TRASPIRABILITA'	<i>Il prodotto viene depositato su un disco di carta da filtro con cui si sigilla un recipiente contenente acqua distillata; si valuta quindi la quantità d'acqua che riesce ad evaporare in un tempo definito</i>	<table border="1"> <caption>Data for Traspirabilità Graph</caption> <thead> <tr> <th>Tempo</th> <th>NEW (%)</th> <th>A (%)</th> <th>B (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1 giorno</td> <td>~10</td> <td>~15</td> <td>~10</td> </tr> <tr> <td>2 giorni</td> <td>~25</td> <td>~30</td> <td>~25</td> </tr> <tr> <td>5 giorni</td> <td>~65</td> <td>~80</td> <td>~70</td> </tr> <tr> <td>6 giorni</td> <td>~75</td> <td>~95</td> <td>~80</td> </tr> </tbody> </table>	Tempo	NEW (%)	A (%)	B (%)	1 giorno	~10	~15	~10	2 giorni	~25	~30	~25	5 giorni	~65	~80	~70	6 giorni	~75	~95	~80
Tempo	NEW (%)	A (%)	B (%)																			
1 giorno	~10	~15	~10																			
2 giorni	~25	~30	~25																			
5 giorni	~65	~80	~70																			
6 giorni	~75	~95	~80																			

caratteristica	metodo	NEW	A	B
SVILUPPO DI COLORE VARIAZIONI CROMATICHE	Il prodotto viene pigmentato quindi applicato su cartoncino; si esegue lettura con spettrofotometro UV COLOR EYE 3100 (Gretag Macbeth), con illuminante D65, prendendo come riferimento il campione A	con blu ftalocianina:		
		$\Delta E = 1,68$ $\Delta L^* = 0,95$; + chiaro $\Delta a^* = - 0,4$; - rosso $\Delta b^* = - 1,32$; + blu	riferimento	$\Delta E = 4,13$ $\Delta L^* = 1,77$; + chiaro $\Delta a^* = - 2,03$; - rosso $\Delta b^* = - 3,12$; + blu
		con rosso monoazoico:		
		$\Delta E = 1,14$ $\Delta L^* = 0,04$ $\Delta a^* = - 0,96$; - rosso $\Delta b^* = - 0,62$; - giallo	riferimento	$\Delta E = 0,67$ $\Delta L^* = 0,44$; + chiaro $\Delta a^* = 0,44$; + rosso $\Delta b^* = - 0,25$; - giallo
		con carbon black:		
		$\Delta E = 0,65$ $\Delta L^* = 0,49$; + chiaro $\Delta a^* = 0,06$ $\Delta b^* = - 0,42$; - giallo	riferimento	$\Delta E = 1,20$ $\Delta L^* = 1,17$; + chiaro $\Delta a^* = - 0,23$; - rosso $\Delta b^* = 0,12$; + giallo

caratteristica	metodo	NEW	A	B
TABER TEST	Il prodotto viene applicato su pelle e testato con Abrasimetro 5131 (Taber); mola CS-10, peso 1 kg; punteggio in scala da 1 a 5	500 (3/4)	500 (2)	500 (3/4)
ADESIONE	Il prodotto viene applicato su pelle e testato con dinamometro Lloyd	6,8 N/cm	7,2 N/cm	7,1 N/cm
SOLIDITA' AGLI SFREGAMENTI AD UMIDO	Il prodotto viene applicato su pelle e testato con apparecchio Veslic; punteggio in scala da 1 a 5	senza reticolante:		
		100 (4/5)	80 (4/5)	90 (4/5)
		con 5% isocianato al 70%:		
		330 (4/5)	210 (4/5)	250 (4/5)
		con 2% poliaziridina:		
		550 (4/5)	430 (4/5)	500 (4/5)
ESTRAIBILITA' DELLE ANILINE DA BOTTE	Su vetro si applica un fondo arredamento tinto con dell'anilina da botte, quindi si procede con un secondo strato del fondo non tinto e pigmentato bianco; in ultima si applica il campione di fissativo; il provino viene valutato dopo una permanenza di 72 ore a 70°C.	bassissima	media	media

CONCLUSIONE.

I risultati ottenuti col nuovo finissaggio opaco mostrano come tale prodotto risponda ai requisiti stabiliti all'inizio del progetto. Ossia:

-elevate prestazioni tecniche per gli standard del settore arredamento; rimarchevoli, in particolare, la solidità agli sfregamenti ad umido e la scarsissima tendenza ad estrarre le aniline da botte

-ridotta quantità di NMP (< 0,7%) e di altri VOC (< 1,8%)

-costo contenuto.

NOTE:

(1) "NEW": HYDROGRADE M 6069 ECO, Letex spa