

## LE NANOTECNOLOGIE

### *Nuove tecnologie nel pretrattamento: i silani*

*Relatrice: Dott.ssa Patrizia Angeli*

Negli ultimi anni, tutti i gestori delle linee di verniciatura hanno manifestato l'esigenza di incrementare gli standard qualitativi relativi alla loro produzione.

Pertanto, se prima il prodotto principe nel pretrattamento alla verniciatura era unicamente il fosfosgrassante o nei casi eccellenti la fosfatazione allo zinco, ad oggi esistono tutta una serie di prodotti innovativi che permettono di ottenere buoni risultati qualitativi con il minimo impatto ambientale e con un contenuto investimento impiantistico.

In tale ambito sicuramente i silani rappresentano una delle strade più facilmente percorribili in quanto costituiscono una soluzione tecnica versatile adatta cioè al pretrattamento contemporaneo di qualsiasi metallo.

Si adattano a qualsiasi linea di pretrattamento già esistente, o al massimo richiedono l'inserimento di un' unica vasca finale.

Permettono il miglioramento degli standard qualitativi dei manufatti verniciati se utilizzati sia come alternativa ai fosfatanti sia come sigillo a finire di superfici fosfatate.



Trovano, inoltre, un eccellente impiego come sostituti al processo di cromatazione anche nel caso di linee di pretrattamento di manufatti in leghe di alluminio e zama.



## PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DEI SILANI

I silani, grazie alle loro caratteristiche di promotori di adesione nei confronti del film di vernice, sono stati usati per molti decenni in vari ambiti industriali.

Il loro impiego più diffuso riguarda sicuramente tutte quelle applicazioni in cui si vuole migliorare l'adesione tra del materiale organico ed un substrato inorganico come ad esempio metallo o vetro.

Un piccolo quantitativo di silani permette una buona adesione tra le fibre di vetro e la matrice polimerica.

Vengono, inoltre, utilizzati nel settore delle plastiche rinforzate, oppure nel settore dei cavi elettrici ricoperti di polietilene.

Altri impieghi possono essere quelli che riguardano primers a base acquosa, sigillanti, vernici, adesivi, inchiostri di stampa, anti ossidanti per il rame.

La capacità dei silani di agire come promotori di adesione può essere attribuita alla loro struttura chimica caratteristica.

I silani organofunzionali hanno la seguente formula chimica:

X

X- Si – (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - Y

X



Dove Y rappresenta il gruppo organofunzionale reattivo

X un'estere idrolizzabile capace di reagire con i materiali inorganici

Il gruppo funzionale può essere vinilico, sulfureo, un gruppo amminico, acrilico, epossidico o qualsiasi altro che possa interagire con sostanze di natura organica quali i polimeri, cioè i componenti primari del film di vernice.

Il principio chimico con il quale una soluzione contenente silani può creare dei legami così forti tra substrato metallico e polimero organico può essere così descritta:

Il gruppo alcossi estere (X) viene idrolizzato a contatto con acqua a formare dei gruppi silanolo (Si – OH).

Questi gruppi vanno a formare dei forti legami covalenti con un materiale inorganico idratato.

Il gruppo silanolo tende a dare una reazione di condensazione a contatto con una superficie inorganica e formare una catena silossanica e quindi dei legami metallo – silossano all'interfaccia.

La presenza di più gruppi silanolo attivi è importante nella soluzione di silanolo idrolizzato in modo da ottenere una buona reattività e conseguentemente una maggior formazione di legami metallo – silossano.



La buona adesione del silano alla componente polimerica viene, invece, attribuita alla reazione che intercorre tra il gruppo funzionale del silano e il gruppo reattivo funzionale del polimero (vernice).

Inoltre, molti studi effettuati sulle proprietà anticorrosive dei silani mostrano delle buone caratteristiche di inibizione dei fenomeni di corrosione sottopellicolare dei manufatti verniciati quando sul substrato metallico viene applicato un prodotto a base silanica.



## APPLICAZIONI INDUSTRIALI DEI SILANI

Le attuali linee di verniciatura di manufatti metallici lavorano con i seguenti cicli operativi:

Se gli standard qualitativi richiesti sono medi si utilizzano normalmente prodotti fosfosgrassanti trimetallici che possono essere preceduti o meno da una vasca di sgrassaggio a seconda che i materiali da trattare siano più o meno sporchi.

A seguire le linee prevedono normalmente un risciacquo con acqua di rete ed uno finale con acqua demineralizzata prima dell'asciugatura, nel caso della successiva applicazione del film di vernice a polveri.

Con pretrattamenti di questo genere i risultati qualitativi dei manufatti verniciati possono essere genericamente riassunti in:

Materiali ferrosi circa 250 – 300 ore

Alluminio circa 350 – 400 ore

Ferro zincato circa 400 ore

Nelle linee, nelle quali sono necessari standard qualitativi maggiori, vengono inseriti al posto del fosfosgrassante tradizionale prodotti fosfatanti che permettono di deporre strati maggiori di fosfato di ferro (chiamati quindi fosfatanti al ferro



pesante) che permettono l'incremento della resistenza in nebbia salina di circa 100 - 150 ore di per tutti i materiali trattati.

Infine, quando si desidera un'elevata qualità, normalmente si utilizza uno sgrassante alcalino in testa, i vari risciacqui successivi, quindi un processo di fosfatazione allo zinco per raggiungere standard minimi su ferro e zincato di almeno 500 ore.

Tale risultato può essere ottimizzato fino all'ottenimento delle 1000 ore se viene fatto seguire un processo di passivazione a base di cromo esavalente.

In tutte queste linee l'applicazione di prodotti a base silani rappresenta senz'altro un'ottima soluzione tecnica.

Nel primo caso, laddove viene utilizzato un solo bagno di fosfosgrassaggio, i silani possono essere applicati sostituendo al fosfosgrassante uno sgrassante alcalino tamponato in primo stadio, adatto a trattare sia ferro che alluminio e sue leghe, quindi introdurre due risciacqui successivi di cui uno demineralizzato, ed infine applicare il silano.

I risultati ottenibili possono essere così riassunti:



Materiali ferrosi = 500 ore

Alluminio = 800 ore

Ferro zincato = 600 ore

Nelle linee dove è presente un fosfatante al ferro pesante o una fosfatazione allo zinco, l'applicazione di un prodotto a base silanica, come sigillante finale, permette l'ottenimento di elevate resistenze in nebbia salina ed un netto miglioramento dell'adesione tra substrato e film di vernice.

E' possibile, così, rimpiazzare l'impiego di prodotti passivanti a base di cromo esavalente con tutti i vantaggi che ne derivano dal punto di vista della salubrità delle soluzioni utilizzati e dei costi coinvolti nella depurazione dei reflui.

Sono, inoltre, stati condotti diversi test aventi come fine quello di individuare una valida alternativa al processo di cromatazione, su tutti quei manufatti in lega di alluminio quali per esempio pressofusioni o zama che riguardano soprattutto il settore dell'illuminotecnica, della maniglieria per serramenti e delle cerniere lampo.

Anche in questo senso alcuni prodotti a base silanica hanno dato risultati soddisfacenti se applicati dopo uno sgrassaggio alcalino e/o una mordenzatura acida.



Gli obiettivi raggiunti, in termini di ore di resistenza in nebbia salina sono stati i seguenti:

Per le pressofusioni (dopo applicazione di un film di poliestere) = 400 ore

Per i manufatti in zama(dopo applicazione di un film di poliestere)= 900 ore



## **PRODOTTI CONDOROIL A BASE SILANICA**

In questo settore Condoroil propone alcuni prodotti di cui elenchiamo qui di seguito le caratteristiche principali:

I prodotti della serie E-CLPS sono distribuiti su licenza di un'azienda statunitense la BulK Chemical che da anni lavora con successo, e con grande attenzione alle problematiche ambientali, nel settore del pretrattamento alla verniciatura di manufatti metallici.

### **E-CLPS 2400**

Il prodotto è un ammino silano e viene utilizzato con successo da aziende quali la YKK che applica il prodotto sulle cerniere a lampo in zama per permettere alla successiva verniciatura a liquido di aderire maggiormente al substrato.

### **E – CLPS 1900**

La caratteristica del prodotto, oltre a quella di essere costituito da una base silanica, è quella di contenere un elemento passivante quali lo zirconio. L'azione



di quest'ultimo è quella di migliorare le proprietà di resistenza alla corrosione del substrato metallico.

L'applicazione principe del prodotto riguarda il trattamento sigillante post fosfatazione di manufatti in ferro, ferro zincato e alluminio.

Viene utilizzato con successo nel pretrattamento di zama e pressofusioni di alluminio; rispetto all'ECLPS 2400 è decisamente un prodotto più evoluto poiché oltre a migliorare le prestazioni in termini di protezione del substrato permette una maggior stabilità del bagno in esercizio. E quindi una più lunga durata.

### **CONDORCOAT S 3000**

Il prodotto è un formulato Condoroil, ed è anch'esso un silano di natura amminica.

Il suo impiego è diffuso nelle linee di pretrattamento di maniglie e serramenti.

Viene, infatti, utilizzato come passivante finale di pressofusioni di alluminio e zama in sostituzione alla tradizionale cromatazione.



## **PREGI E DIFETTI DEI SILANI**

Il mondo dei silani è decisamente immenso poiché ne esistono un'infinità e le possibilità di scelta sono vastissime.

Va però detto che a monte di prestazioni eccellenti, soprattutto per quanto riguarda l'alternativa a processi di cromatazione su superfici ferrose, zincate ed in lega di alluminio, c'è sicuramente da valutare il prezzo dei prodotti che è decisamente elevato.

In genere si può variare da un minimo di 5 ad un massimo di 10 Euro/Kg.

Questo fattore è però compensato da basse concentrazioni di impiego che variano dai 10 ai 40 g/l con consumi ridottissimi di circa 200 – 800 mg/m<sup>2</sup> contro i 3 – 4 g/m<sup>2</sup> dei prodotti fosfatanti o di cromatazione.

Tra gli svantaggi sottolineiamo la scarsa durata di alcuni bagni a base silanica (quali ad esempio gli ammino silani). Tali prodotti, infatti, per loro natura tendono a dar luogo a fenomeni di idrolisi spontanea a contatto con acqua. Il risultato è quello di una degradazione progressiva del bagno e quindi di un invecchiamento irreversibile che comporta una frequente sostituzione dello stesso con scadenza mensile.



A questo proposito l'ultimo nato, ovvero l' E-CLPS 1900 tende decisamente a risolvere gli inconvenienti menzionati in precedenza.

Garantisce, infatti, prestazioni eccellenti ed una lunga stabilità in acqua.

Indiscutibile vantaggio dei prodotti a base silanica è il contenuto impatto ambientale.

I prodotti hanno un'etichettatura di pericolo che li rende nei casi peggiori irritanti, non contengono metalli pesanti e neppure composti organici volatili (COV).

Il trattamento degli esausti è decisamente meno oneroso se paragonato ai bagni di cromatazione o a quelli di fosfatazione.

Tutti i prodotti a base silanica non richiedono un risciacquo finale, poiché definiti no rinse.

Questo comporta uno snellimento notevole del numero di stadi necessari al pretrattamento e di conseguenza una drastica riduzione dei consumi di acqua destinati al risciacquo, come accade nel caso di impiego di passivanti tradizionali.

Infine, grazie al volume ridotto di acqua da trattare o da smaltire, l'impiego dei silani permette di diminuire i costi necessari alla depurazione dei reflui.



## CONCLUSIONI





