

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Miglioramento del processo di
miscelazione di sistemi poliuretanici
viscoelastici in BASF**



Relatore

Prof. Antonello Barresi

Candidato

Fabio Carlacchiani

Anno Accademico 2023-2024

Sommario

1. Poliuretano	2
1.1 Contesto storico.....	2
1.2 Componenti base.....	4
1.2.1 Isocianati.....	4
1.2.2 Polioli	6
1.2.3 Additivi	10
1.2.4 Struttura e applicazioni sul mercato	15
1.3 Obiettivo di ricerca	20
2. Processo produttivo	21
2.1 Stabilimento di Villanova d'Asti.....	21
2.1.1 Reparto A – Polioli	22
2.1.2 Reparto B – Prepolimero.....	24
2.1.3 Confronto tra le mescole.....	25
2.2 Cos'è il CosyPUR®	27
2.2.1 Caratteristiche chimiche, fisiche e sanitarie	27
2.2.2 Ricette e sequenze di carico.....	30
2.3 Strumentazioni e tecniche di Analisi	33
2.3.1 Prove fisiche.....	33
2.3.2 Analisi qualità	35
2.3.3 Strumenti per il controllo del processo produttivo.....	43
3. Studio delle problematiche ipotizzate	47
3.1 Approccio metodologico	47
3.2 Umidità	48
3.3 Temperatura.....	49
3.4 Sequenza e metodo di carico.....	49
3.5 Qualità della materia prima	52
3.6 Geometria dell'apparato	54
3.7 Impostazione dell'indagine	61
3.7.1 Classificazione mescole per gravità	61
3.7.2 Restringimento del campo di analisi	66
3.7.3 Similitudini tra batch di pari gravità	68
4. Sperimentazione	76
4.1 Ipotesi e piano sperimentale	76
4.2 Risultati degli esperimenti	81
Conclusione	86
Migliorie apportate e apportabili nel processo	86
Bibliografia	89
Appendice: Grafici, tabelle e informazioni supplementari	92

1. Poliuretano

1.1 Contesto storico

Il poliuretano (PU) si genera tramite la reazione chimica tra un polisocianato e un poliolo (più comunemente diisocianato e diolo), formando gruppi ripetuti di monomeri uretanici (Figura 2) che spesso si legano in presenza di catalizzatori, estensori di catena e/o altri additivi, con lo scopo di accelerare la reazione o introdurre modifiche nella struttura del materiale a seconda del fine per cui è progettato. La sintesi dell'uretano si riconduce al chimico Charles-Adolphe Wurtz, che nel 1849 produce in laboratorio il primo uretano (carbammato di etile) da etil isocianato e alcool etilico (Wurtz, 1849).

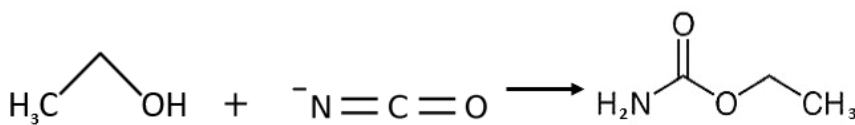


Figura 1 - Sintesi dell'uretano da etil isocianato ed etanolo

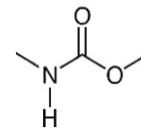


Figura 2 - Gruppo uretanico

Negli anni successivi il processo si evolve con la messa a punto di diverse sintesi per riarrangiamento molecolare che permettono di ottenere uretani partendo da acidi idrossammici (1872), da carbossammidi (1881), da reazione tra fosgene e ammine primarie (1884) e da azidi alliliche (1890) (Sala et al, 2023). Soltanto nel 1937, grazie al contributo di un team di chimici della IG Farben (Interessen-Gemeinschaft Farben Industrie), composto da Otto Bayer, Werner Siefken, Heinrich Rinke, L. Orthner e H. Schild, si ottengono per la prima volta in laboratorio molecole di poliuretano tramite una reazione mai vista prima: la poliaddizione (Bayer, 1947). Facendo reagire un diolo poliестere e un diisocianato, il gruppo identifica infatti una nuova classe di reazioni di polimerizzazione, nota anche come polimerizzazione a fasi (sulla quale registra il brevetto, DRP 728981), scoprendo così un metodo innovativo e rivoluzionario per la produzione della plastica, alternativo ai processi di polimerizzazione e policondensazione già conosciuti.

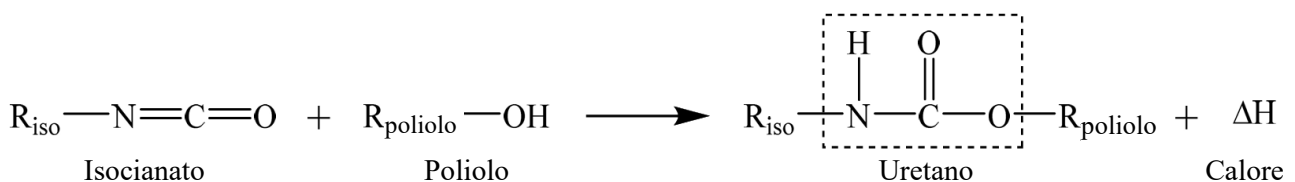


Figura 3 - Schema di reazione del poliuretano (Gama et al. 2017)

Nella polimerizzazione semplice si fanno reagire monomeri olefinici fino a produrre macromolecole lineari, mentre nella policondensazione è necessario lavorare in condizioni di vuoto e ad elevate temperature, per permettere la rimozione dell'acqua. Al contrario, la poliaddizione catalizzata si rivela estremamente efficace e sicura perché procede in condizioni non estreme e senza la formazione di sottoprodotti.

Tali ricerche nascono con l'obiettivo di ottenere un materiale che potesse competere a livello di costi e prestazioni con le innovative fibre poliammidiche di nylon 6,6 sviluppate dall'azienda chimica DuPont in

quegli anni (1937) e impiegate nel settore dell'abbigliamento. Tuttavia, le diverse combinazioni di isocianati alifatici con diammine (che portano alla formazione di poliurea) e di diisocianati alifatici con glicoli permettono invece di scoprire interessanti applicazioni dei poliuretani anche in molti altri settori, come ad esempio nell'industria manifatturiera durante gli anni '40, per via delle sue ottime proprietà adesive e isolanti, e nell'ambito dei trasporti, per i rivestimenti degli aerei e gli isolanti termici dei serbatoi navali, durante la Seconda Guerra Mondiale.

Nel 1952, grazie agli studi del chimico W. Brenschede, padre della prima fibra sintetica a base poliuretana (denominata inizialmente Vulkollan), vengono inseriti ufficialmente in commercio i polisocianati, i quali, da lì a breve, entrano a far parte della produzione su scala industriale del poliuretano, ottenuto principalmente partendo dalla reazione tra diisocianato di toluene (TDI) e polioli poliesteri (PESOL). Questi ultimi vengono gradualmente sostituiti nell'arco di pochi anni dai polioli polietere (PEOL) a causa dei loro numerosi vantaggi, quali i costi contenuti, la facilità di manipolazione e la migliore stabilità idrolitica rispetto ai poliesteri. Arriva così sul mercato, nel 1956, il politetrametilene etere glicole (PTMG), il primo polietere poliolo disponibile in commercio, sviluppato da DuPont polimerizzando il tetraidrofurano. Seguendo l'esempio di DuPont, da quell'anno BASF (al tempo nota come Wyandotte Chemical Co.) e Dow Chemical iniziano a produrre glicoli polialchilenici basati sul PTMG, ma l'azienda si distacca ancora una volta dai suoi concorrenti producendo la prima vera fibra elastica a base poliuretana, detta Elastam o Spandex, basata su PTMG, 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) ed etilendiammina, ma che sarà resa effettivamente disponibile sul mercato solo nel 1962 con il marchio Lycra®.

Contemporaneamente alla produzione di materiali poliuretani termoplastici, usate come fibre nell'industria tessile, nei tubi flessibili e nei dispositivi medici, vengono approfonditi anche gli studi sugli isocianati monomerici (MDI) e su specifici agenti espandenti, rendendo possibile lo sviluppo e la realizzazione di schiume flessibili (nel 1960) e successivamente di schiume rigide (nel 1967), entrambe molto importanti nel settore dell'automotive internal design e nella categoria "CASE's" (Coatings, Adhesives, Sealants, Elastomers). Le schiume poliuretane, infatti, grazie alla loro bassa densità e conduttività termica, combinate ad altre interessanti proprietà meccaniche, si rivelano essere ottimi isolanti termici e acustici, nonché materiali strutturali e di comfort.

Con la nascita nel 1967 del PU Reaction Injection Moulding (PU RIM), ovvero lo stampaggio termoplastico ad iniezione e reazione, e la seguente introduzione in campo industriale nel 1969 del RIM Rinforzato (R-RIM), la sua versione più avanzata, le performance dei poliuretani termoplastici cresce a dismisura, tanto da iniziare ad essere impiegati in molteplici nuovi campi, come quello automobilistico, elettronico, sportivo, aerospaziale e edile (Lee, 1996).

Con il passare degli anni l'interesse verso il poliuretano cresce esponenzialmente, sia per la semplicità di produzione, data dalla ridotta gamma di reagenti, che per la loro facilità di manipolazione, in quanto

questi materiali presentano diverse proprietà a seconda degli additivi introdotti, del tipo di catena (lineare, ramificata o reticolata), della funzionalità e dell'ordine sterico (amorfi o parzialmente cristallini).

Questo implica che attualmente nel termine *poliuretani* rientrano prodotti molto diversi tra loro per tipo di utilizzo e per tecnica di lavorazione.

1.2 Componenti base

1.2.1 Isocianati

Gli isocianati rappresentano le componenti chiave nella chimica dei poliuretani, e si distinguono per il loro gruppo $-N=C=O$, un gruppo altamente reattivo per via della parziale carica positiva sull'atomo di carbonio, stabilizzata per risonanza, che rende l'isocianato particolarmente suscettibile all'attacco nucleofilo. Inoltre, proprio a causa dell'elevata reattività dovuta alla distribuzione delle cariche e ai doppietti elettronici, la molecola ha anche la capacità di addizionarsi con sé stessa per reazione di oligomerizzazione, formando carboammidi e uretdioni (dimeri) o biuret e isocianurati (trimeri).

La reazione di sintesi degli isocianati è stata scoperta nel 1884 da Hentschel e avviene in due stadi: inizialmente, un'ammina primaria reagisce con il fosgene per formare un intermedio carbammato; successivamente, questo intermedio viene riscaldato per eliminare acido cloridrico e formare l'isocianato desiderato (Leppkes, 2012).

Infatti, a seconda delle specie che si lega al gruppo isocianato, si possono ottenere varie categorie di isocianati, suddivise in: isocianati alifatici, cicloalifatici, policiclici e aromatici.

Di quest'ultimo gruppo in particolare, i due isocianati aromatici più comunemente utilizzati nell'industria chimica, tanto da coprire la produzione di circa il 95% dei poliuretani globali, sono il toluene diisocianato (TDI) e il difenilmetano diisocianato (MDI) (Frick et al., 2004), sostanze così versatili da aver permesso lo sviluppo della vasta gamma di prodotti poliuretanicici presenti oggi, determinandone l'efficacia e la qualità. Quest'ultima si ottiene dalla distillazione frazionata di una miscela di molecole ad anello formata grazie alla fosgenazione di poliammine aromatiche (anilina). La distillazione permette infatti di ottenere come prodotto in testa alla colonna l'MDI monomero purificato, detto MMDI, come distillazione secondaria una miscela di isomeri para- e orto- del MMDI, precisamente il 2,2'-MDI, il 2,4'-MDI e il 4,4'-MDI, e sul fondo un residuo costituito da una miscela di MDI e MDI polimerico, anche noto come PMDI. Gli MDI monomerici sono isocianati "chiari" per via del loro aspetto e presentano due anelli fenilici con un legame $-NCO$ alle estremità, entrambi in posizione para- rispetto al gruppo metile, nel caso del 4,4'-MDI, entrambi in posizione orto-, nel caso del 2,2'-MDI, o uno in posizione orto- ed uno in posizione para- nel 2,4'-MDI.

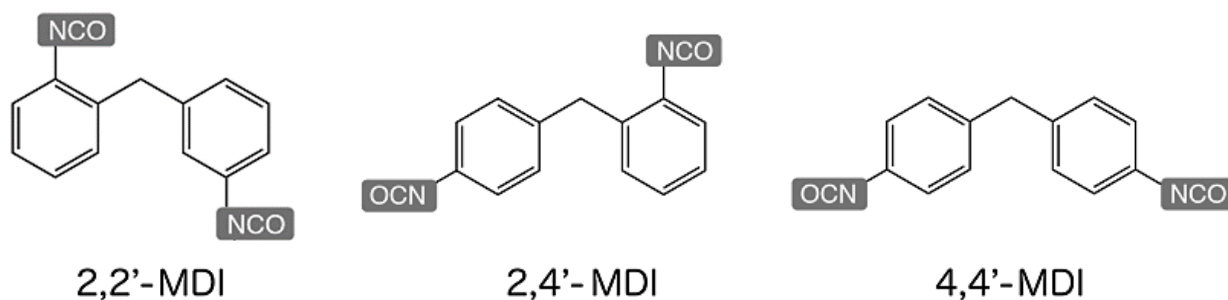


Figura 4 – Struttura molecolare dei diversi isomeri di difenilmetano diisocianato

Queste molecole si distinguono tra loro anche da un punto di vista visivo per via degli effetti dovuti alla simmetria o asimmetria dei gruppi isocianici. A temperatura ambiente, il 4,4'-MDI, ad esempio, si presenta come un solido cristallino bianco, con una temperatura di fusione di 38,5°C e la tendenza a dimerizzare, motivo per cui è mantenuto a 40-45°C, apparendo come un liquido incolore simile all'acqua, con bassa viscosità e alta mobilità. Il 2,4'-MDI, frequentemente utilizzato in miscela col 4,4'-MDI puro, appare invece a temperatura ambiente come un liquido di colore giallo, per via del disturbo che l'asimmetria dei suoi legami isocianati provoca nella struttura cristallina. Anche il 2,2'-MDI, infine, risulta più incline a esistere in forma liquida o amorfa per via della disposizione dei suoi gruppi isocianici, che accentuano ulteriormente l'instabilità cristallina e contribuiscono all'abbassamento della temperatura di fusione rispetto al 4,4'-MDI.

Il PMDI è invece il residuo sul fondo della colonna di distillazione e si presenta come un liquido viscoso dal tipico colorito marrone bruno, che gli è valso l'appellativo di “isocianato scuro”, ricco di isomeri e oligomeri, con differenti gradi di polimerizzazione, formati da anelli aromatici e gruppi isocianici reattivi. La presenza di numerosi gruppi -NCO che si possono formare per molecola, le conferiscono perciò un'elevata “funzionalità”, tra 2,5 e i 3, maggiore rispetto a quelle degli MMDI, pari a 2, e un alto valore percentuale di NCO. Questi ultimi, sono due parametri estremamente importanti per gli isocianati, in quanto largamente sfruttati nell'industria per caratterizzare i diversi composti poliuretanic. Infatti, L'MDI polimerico, grazie alla sua complessa struttura molecolare, è particolarmente utilizzato per la produzione di schiume rigide ad alta resistenza meccanica e termica.

Anche il TDI si sintetizza con un processo analogo al MDI, con la differenza che la fosgenazione viene condotta impiegando isomeri di toluendiammina come reagente al posto dell'anilina, producendo così un liquido con bassa viscosità che viene distillato in due isomeri: 2,4-TDI e 2,6-TDI,

Sebbene il processo per la sintesi dell'MDI appaia più complesso, esso viene di solito preferito rispetto al TDI, in quanto permette di ottenere una vasta gamma di prodotti (dalla miscela di PMDI) e risulta meno pericoloso da utilizzare, data la minore volatilità.

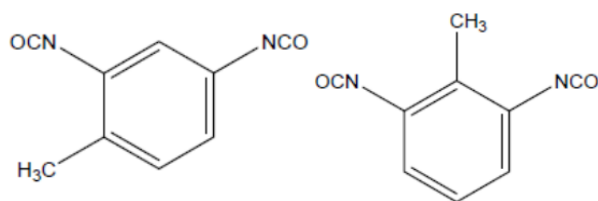


Figura 5 – Struttura molecolare isomeri 2,4-TDI e 2,6-TDI

Insieme a loro, risultano abbastanza noti anche altri isocianati aromatici come il naftalene diisocianato (NDI), meno usato perché più pericoloso per la salute, e gli isocianati alifatici come l'1,6-esametilene diisocianato (HDI) o l'isoforone diisocianato (IPDI), che, nonostante tendano a non essere molto diffusi sul mercato perché meno reattivi rispetto agli aromatici, offrono comunque una maggiore stabilità alla luce e agli agenti atmosferici, rivelandosi ideali per rivestimenti e adesivi con elevate prestazioni all'aperto.

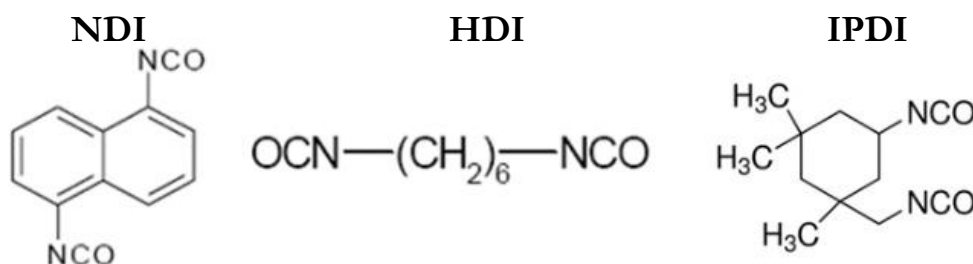


Figura 6 – Struttura molecolare di NDI, HDI e IPDI

1.2.2 Polioli

I polioli, anche detti polialcoli, svolgono un ruolo cruciale nella sintesi dei poliuretani in quanto, reagendo con l'isocianato, sono in grado di influenzare in modo significativo le proprietà finali del polimero. Con il termine polioli ci si riferisce generalmente a quei composti che contengono in una molecola molteplici gruppi (-OH) reattivi, e che, a seconda del peso molecolare, si classificano come polioli monomerici e polioli polimerici a basso peso molecolare (oligo-polioli). I polioli monomerici sono composti organici a basso peso molecolare, come ad esempio il glicerolo, il glicole etilenico (EG), propilenico (PEG) e dietilenico (DEG) e il 1,4-butandiolo (BD). Tra questi, i dioli sono spesso utili estensori di catena nella produzione dei poliuretani, mentre i trioli e i tetraoli, sono ampiamente utilizzati come iniziatori per la produzione di polioli polimerici o reticolanti (Yebo et al., 2015).

I polioli polimerici sono invece catene poliossidriliche reattive (oligomeri idrossi telechelici), caratterizzati da un peso molecolare medio relativamente basso, tipicamente compreso tra 400 e 6000 g/mol (fino a un massimo di 10^4 dalton) e da un numero di gruppi ossidrilici reattivi per molecola che varia tra 2 e 8, proprietà nota col nome di funzionalità. Quest'ultima, insieme alla struttura e al peso molecolare, rappresenta un elemento chiave all'interno dei polioli per condizionare il grado di reticolazione e le caratteristiche meccaniche e fisiche del poliuretano. In particolare, i polioli costituiscono la fase flessibile dei polimeri poliuretanicici (fase soft), collegando tra loro le parti rigide costituite da isocianati, e, in base al numero e la posizione dei gruppi ossidrilici, sono in grado di condizionare anche la velocità di polimerizzazione; infatti, i polioli alifatici con gruppi ossidrilici in posizione primaria reagiscono molto più velocemente rispetto ai gruppi ossidrilici secondari.

n = indica il numero di catene con gruppo OH terminale collegato al composto chimico centrale e va da 0 a 6.

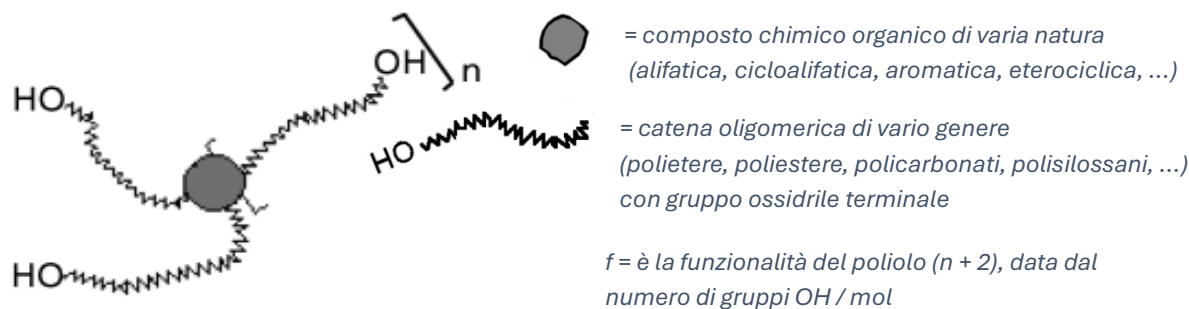


Figura 7 – Struttura generale di un oligo-poliolo per la sintesi di poliuretani (Ionescu, 2005)

Gli oligo-polioli possono essere prodotti seguendo processi completamente differenti, che permettono di classificarli principalmente in due categorie a seconda della loro struttura: polioli Poliesteri (poliesteroli) e polioli Polieteri (politeteteroli), i quali possono essere impiegati separatamente o in miscela tra loro. Per la produzione di poliuretani possono in realtà essere impiegati anche altre tipologie di polioli, come i polisilossani, usati per la sintesi di poliuretani flessibili, i policarbonati, caratterizzati da ottime proprietà di resistenza termica, ai raggi UV e all'idrolisi, o i poliacrilati, applicati principalmente per i rivestimenti poliuretanicici in ambito automobilistico, per via delle elevate proprietà di durabilità, resistenza ai solventi e stabilità alla luce che conferiscono ai materiali.

A causa però dei costi eccessivi e delle difficoltà di sintesi dovuti a problemi di tossicità, l'impiego di questi oligo-polioli è meno diffuso rispetto ai polieteteroli e poliesteroli, che ricoprono invece una buona fetta del mercato globale. Proprio in virtù della loro versatilità e largo impiego, la loro natura merita di essere approfondita.

- Polioli polieteri

Una percentuale compresa tra l'80 e il 90% degli oligo-polioli utilizzati oggi nell'industria chimica rientra nella categoria dei politeteteroli (Leppkes, 2012), i quali si ottengono mediante una reazione di polimerizzazione catalizzata tra un iniziatore OH terminato, e un ossirano (o epossido), ovvero un composto eterociclico derivante dall'ossidazione di un alchene, come l'ossido di etilene, di propilene o di butilene.

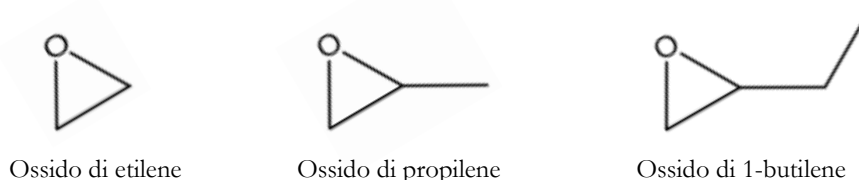


Figura 8 – Struttura molecolare (da sinistra a destra) di ossido di etilene, ossido di propilene, ossido di etil-etilene

La molecola di iniziatore è solitamente composta da alcoli, come i polioli monomerici illustrati in precedenza, da zuccheri, come sorbitolo e saccarosio, o da ammine polifunzionali, tutti in grado di aprire l'anello epossidico e attaccarsi per poliaddizione grazie alla presenza di un catalizzatore, che può essere

anionico, cationico o coordinativo. Il catalizzatore più utilizzato a livello industriale per la sintesi di polieteri ad alto peso molecolare è l'idrossido di potassio (KOH), molto importante nella reazione perché libera il nucleofilo anionico responsabile dell'apertura dell'anello, operazione conosciuta come Anionic Ring-Opening Polymerization, AROP), ma deve essere presente in bassissima quantità nel prodotto finito per evitare reazioni violente e molto esotermiche quando il poliolo viene fatto reagire con l'isocianato.

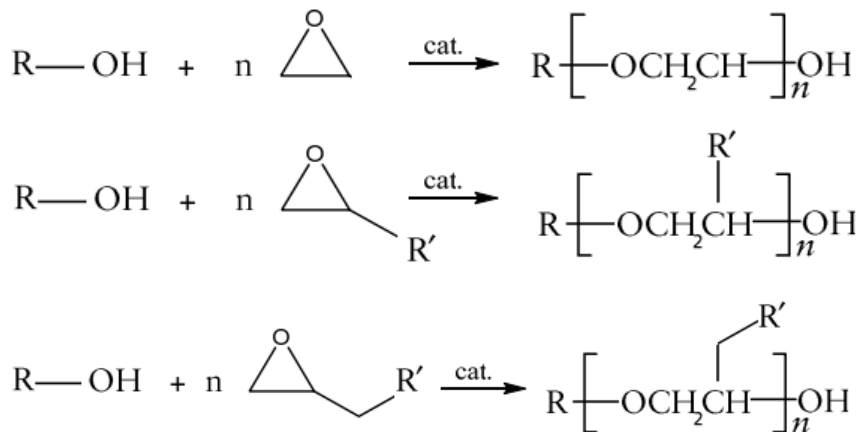


Figura 9 – Esempi di reazione di polimerizzazione tra epossidi e alcoli semplici.

Per ottenere oligo-polioli per PU elastici bisogna impiegare iniziatori con almeno 2-3 gruppi ossidrilici in modo da formare lunghe catene lineari. Infatti, la reazione di polimerizzazione degli epossidi avviata da starter bifunzionali, come l'acqua o i glicoli, porta alla formazione di dioli polieteri, ovvero due catene polimeriche terminate da un gruppo ossidrilico con al centro il gruppo funzionale dell'iniziatore. Proprio per via di questa forma lineare, i dioli polieteri sono utilizzati in particolare per elastomeri poliuretani, adesivi, rivestimenti e sigillanti. Iniziatori trifunzionali come il glicerolo o il trimetilpropano, sono invece impiegati per formare trioli polieteri, considerati la classe più importante tra i polioli grazie al loro largo impiego nelle schiume poliuretatiche flessibili.

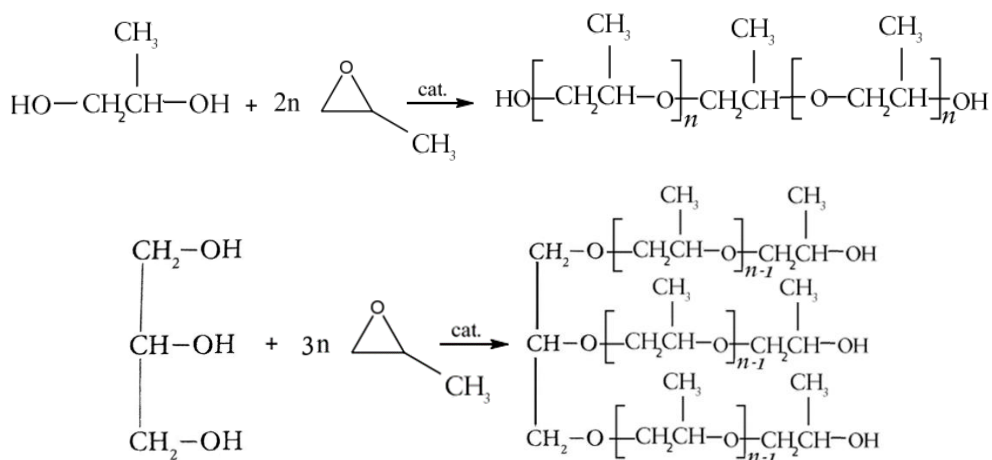


Figura 10 – Esempi di reazione di polimerizzazione tra dioli e trioli con epossidi:

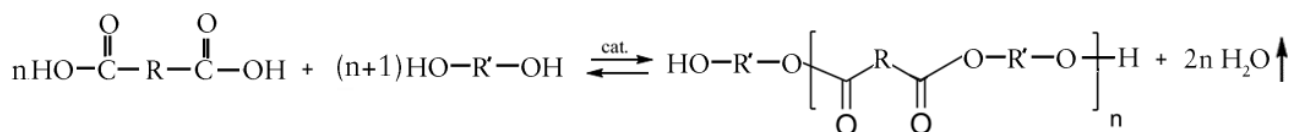
1,2 propilenglicole + propilossano in alto, glicerolo + propilossano in basso.

Poiché la funzionalità degli iniziatori condiziona la funzionalità dell'oligomero finale che si vuole produrre, per ottenere polieteroli più ramificati, impiegati in schiume rigide, suole e rivestimenti, si devono condurre reazioni tra ossirani e iniziatori con funzionalità maggiore di due. La flessibilità diminuirà dunque al diminuire del peso molecolare medio e all'aumentare della funzionalità.

- Polioli poliesteri

Tra i polioli polimerici, i poliesteroli rappresentano la seconda categoria di polioli più rilevante nella produzione di poliuretani. La loro sintesi si ottiene principalmente attraverso reazioni di policondensazione tra acidi dicarbossilici e dioli (glicoli), benché trovino largo impiego anche i derivati policarbossilici degli acidi, come esteri o aldeidi, nonché i polioli monomerici con una funzionalità maggiore di due (al posto dei glicoli).

Le più comuni reazioni di sintesi dei poliesteroli coinvolgono principalmente acidi carbossilici alifatici, come l'acido adipico e l'acido azelaico, ma spesso anche acidi carbossilici aromatici, come l'acido tereftalico e quello isoftalico, in quanto quest'ultimi, rispetto agli alifatici, conferiscono un maggior grado di rigidità e resistenza termica al poliestere finale. Per quanto riguarda i dioli invece, quelli maggiormente impiegati nell'industria chimica includono l'1,6-esandiolo, il glicole etilenico e il glicole dietilenico.



Tali reazioni di policondensazione tra acidi dicarbossilici e glicoli generano una quantità significativa di acqua come sottoprodotto, la quale deve essere continuamente rimossa per spostare l'equilibrio verso la formazione di polioli poliesteri. A tale scopo, è infatti prassi comune condurre il processo di policondensazione sottovuoto, consentendo così l'evaporazione dell'acqua o altri sottoprodotti, come gli alcoli, nel caso vengano impiegati esteri carbossilici al posto degli acidi. Questo approccio favorisce inoltre l'allungamento della catena polimerica e la formazione di oligomeri con gruppi terminali idrossilici, condizione ottenibile solo se la reazione avviene in presenza di un eccesso di glicole.

La reazione normalmente avviene in condizioni non catalizzate, in quanto i gruppi carbossilici acidi tendono svolgere autocatalisi, ma si possono comunque ottenere migliori prestazioni, come basso tempo di reazione e bassa acidità finale, se vengono impiegati specifici catalizzatori, come l'acido p-toluensolfonico, composti di stagno (octoato di stagno), titanio (tetrabutiltitanato), zinco (acetato di zinco) e manganese (acetato di manganese) oppure, più recentemente, catalizzatori enzimatici (lipasi).

Rispetto ai polioli polieteri, i poliesteroli si contraddistinguono perché donano ai poliuretani migliori proprietà di resistenza all'abrasione, agli agenti chimici e ai raggi UV, ed anche una migliore flessibilità alle basse temperature, ma al contempo, a causa della loro acidità finale dovuta alla poliesterificazione dei diacidi, sono meno resistenti all'idrolisi, il che può limitare il loro impiego in applicazioni esposte all'acqua

I catalizzatori sono un elemento fondamentale nelle reazioni di poliaddizione del poliuretano in quanto diminuiscono i tempi di reazione (e di conseguenza di processo), permettono di lavorare a temperature minori ed inibiscono le reazioni parassite. La reazione a temperatura ambiente senza l'ausilio di catalizzatori è infatti molto lenta, quasi impercettibile e penalizzata dalla presenza di altre molecole più reattive. Per questa ragione vengono introdotti nella miscelazione principalmente due tipi di catalizzatori: le ammine terziarie, anche dette basi organiche, i composti organometallici soprattutto a base di stagno o a base di sali alcalini provenienti da acidi carbossilici e fenoli.

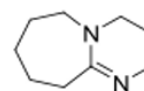
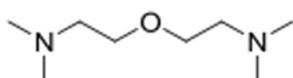
Le ammine terziarie, alifatiche e aromatiche, hanno la capacità di aumentare la velocità di reazione senza reagire direttamente con gli isocianati: ovvero accelerano la reazione tra isocianati e acqua nonché tra isocianati e gruppi ossidrilici, formando strutture che facilitano la reazione con composti contenenti atomi di idrogeno attivo. Per quanto riguarda i composti organometallici a base di stagno, essi sono spesso utilizzati per adesivi e sigillanti nell'industria delle vernici, ma risultano essere anche ottimi stabilizzanti per prodotti plastici ed eccellenti catalizzatore nella polimerizzazione degli isocianati. Il DBTDA, ad esempio, è un catalizzatore versatile per la transesterificazione, la condensazione di alcol silicico e la reticolazione poliuretanicca, mentre il DBTDL è sfruttato come accelerante nella produzione di schiume poliuretanicche, soprattutto per sistemi siliconici RTV (Room Temperature Vulcanization), ed accelerante nei sistemi poliuretanicci per vernici. (Liao and Zhu, 2021).

I catalizzatori metallici sono solitamente preferiti a quelli amminici, in determinate reazioni, per via della loro bassa volatilità e alta stabilità durante i processi di catalisi; tuttavia, data la loro maggiore tossicità, i catalizzatori amminici sono spesso impiegati come valida alternativa.

DABCO (1,4-diazobiscicloottano)

BDMAEE (Bis(2-dimetilamminoetil)etere)

DBU (1,8-diazabicycloundec-7-ene)



DBTDL (dibutilstagno dilaurato)

DBTDA (dibutilstagno diacetato)

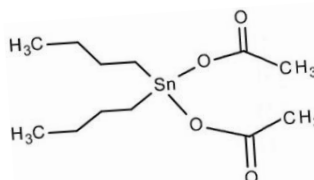
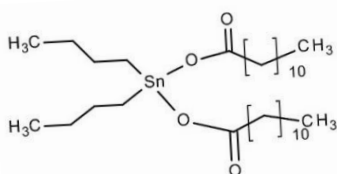


Figura 14 – Esempi di catalizzatori amminici e organometallici (Sala et al., 2023)

Anche gli estensori di catena e i reticolanti sono considerati additivi chiave nella produzione di poliuretano, in quanto influenzano la struttura del polimero. Gli estensori di catena più comunemente usati sono polioli e poliammine a basso peso molecolare, i quali, reagendo con il di-isocianato, sono in

grado di formare segmenti rigidi di poliuretano o poliurea all'interno del polimero poliuretano, incrementando così il modulo elastico e la temperatura di transizione vetrosa del materiale.

Dunque, anche se i materiali poliuretano sono formati principalmente da segmenti morbidi e isocianati, che costituiscono più del 95% del loro volume, l'aggiunta di una piccola quantità di chain extenders è sufficiente per rendere la struttura molto più resistente. Questo accade perché gli estensori di catena favoriscono la netta separazione tra la fase soft (costituita da oligo-polioli) e la fase hard (isocianati) del materiale e promuovono, in alcuni sistemi (si vedano gli elastomeri), la formazione di legami a idrogeno tra i gruppi uretanici, aumentando così la resistenza delle fasi rigide.

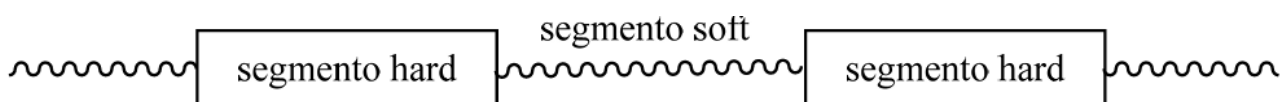


Figura 15 – Esempio di struttura lineare in sistema poliuretano (Vaccheri S., 2018)

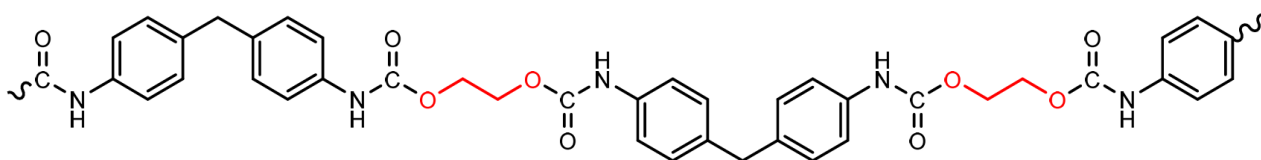


Figura 16 – Esempio di chain estensori di catena (rappresentati in rosso) in sistema poliuretano (Vaccheri S., 2018)

Un tipico esempio di molecole impiegate come estensori di catena sono l'etilenglicole, 1,4-butanediolo e l'etilendiammina, spesso utilizzati nella produzione degli elastomeri termoplastici per la loro capacità di formare polimeri lineari e separare i gruppi isocianati adiacenti. Anche l'acqua può essere usata come chain-extender, ma viene impiegata solitamente nella formazione di schiume rigide poiché è in grado di irrigidire la struttura formando legami ureici nella fase hard.

I reticolanti, costituiti principalmente da polioli e poliammine con funzionalità maggiore o uguale a tre, come la glicerina, incrementano invece il livello di legami covalenti (cross-linkers) nelle schiume rigide e semi-rigide, fornendo una maggiore resistenza meccanica e stabilità termica.

Essi sono spesso accoppiati agli agenti espandenti, i quali sfruttano l'espansione di un gas per conferire al poliuretano la sua caratteristica struttura cellulare "spugnosa", essenziale nella produzione delle schiume poliuretano. Per la produzione di gas esistono due tipi fondamentali di agenti espandenti distinti in espandenti chimici ed espandenti fisici. Gli agenti espandenti di tipo chimico sono basati sulla reazione tra due o più sostanze che, producendo gas, formano bolle nella schiuma, creando così il reticolo visibile in Figura 17.

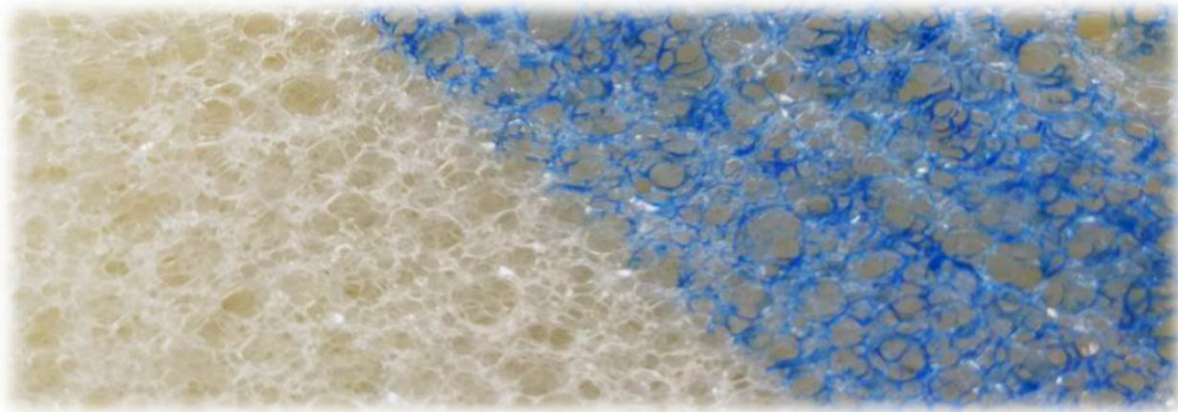


Figura 17 – Tipica struttura di una schiuma poliuretanic

Un classico esempio di espandente chimico è l'anidride carbonica, la quale viene generata dalla reazione dell'isocianato con acqua o con acidi carbossilici e risulta molto pratica e conveniente per schiume flessibili ma di scarsa utilità nelle schiume rigide a causa della sua conducibilità termica. Gli agenti espandenti fisici sono caratterizzati invece o da un gas che viene insufflato in miscela o da liquidi con basso punto di ebollizione, che, scaldandosi durante la miscelazione, evaporano formando cellule espanse. Gli esempi più comuni di espandenti fisici sono i freon, o idrofluorocarburi (HFC) basso bollenti, largamente usati sul mercato come gas isolanti o refrigeranti in alternativa ai passati clorofluorocarburi (CFC) e gli idroclorofluorocarburi (HCFC), noti per essere molto dannosi per l'ozono e per questo banditi nel 1987 in occasione del Protocollo di Montreal (Gama et al, 2017).

Dal momento che però, alcuni HFC sono ancora potenti gas serra e contribuiscono al riscaldamento globale, si identificano come validi sostituiti anche gli idrocarburi (HC), come il ciclopentano e il pentano, che seppur non rappresentino un rischio per l'ambiente, sono considerati pericolosi per via della loro infiammabilità, e le idrofluoroolefine (HFO), come l'Opteon 1100, data la loro natura non infiammabile e atossica, e la rapidità con la quale si degradano alla luce solare, che minimizza l'impatto ambientale. Questi agenti possono essere aggiunti separatamente durante la fase di reazione o più comunemente introdotti nella fase di miscelazione del prepolimero poliolico.

Nei prepolimeri è norma comune anche aggiungere tensioattivi, come gli alcol etossilati o i polimetilsilossani (ovvero siliconi), il cui ruolo è cruciale per stabilizzare la struttura della schiuma e permettere la miscelazione omogenea di componenti che altrimenti sarebbero normalmente incompatibili. Infatti, poiché polioli e isocianati non sono miscibili tra loro ed hanno la tendenza a separarsi, la presenza di tensioattivi riduce la tensione superficiale dei reagenti permettendo lo sviluppo di un'emulsione. L'impiego di tensioattivi nel processo di miscelazione è dunque essenziale per ottenere una struttura cellulare uniforme, in quanto aumenta la stabilità colloidale inibendo la coalescenza delle bolle. Ciò previene il collasso della struttura in fase di espansione e permette di controllare il grado di apertura cellulare, soprattutto all'interno delle schiume, dove questi fattori sono determinanti per le proprietà fisiche del prodotto finale, come isolamento, densità e resilienza. La grande maggioranza dei

tensioattivi utilizzati per la produzione di schiume poliuretaniche flessibili appartiene alla classe comunemente definita come tensioattivi silicici, sostanze costituite da scheletri di polidimetilsilossano (PDMS) ai quali sono innestati catene laterali di ossido di polietilene co-polimerizzato con ossido di polipropilene.

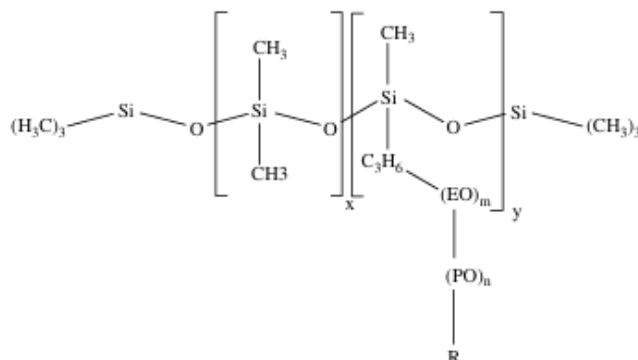


Figura 18 – Tipica struttura di un silicone surfattante impiegato nelle schiume poliuretaniche
(Sonnenschein M. F., 2021)

Essendo gli isocianati estremamente sensibili all'umidità e, in generale, all'acqua, sono solitamente aggiunti all'interno del prepolimero degli intercettatori di umidità con lo scopo di diminuire o eliminare la reazione di idrolisi durante la sintesi del poliuretano. Questo perché la reazione indesiderata tra isocianati ed acqua può degradare la struttura del polimero, causando formazione di CO₂ e diuree che andrebbero a ridurre le prestazioni e la durabilità del materiale finale. Alcuni intercettatori di umidità spesso impiegati sono la zeolite e il silica gel, che, se incorporati direttamente nel prepolimero poliolicco, garantiscono protezione dalla formazione di bolle o schiume e umidità e viscosità uniforme in tutto il polimero, a condizione che siano dosati correttamente, distribuiti omogeneamente e che non ci siano incompatibilità con altri componenti. Altrettanto importanti sono gli additivi noti come “ritardanti di fiamma”, introdotti nelle miscele poliuretaniche per ridurre l'infiammabilità e ostacolare la combustione, ed il cui uso è cruciale per rispettare gli standard di sicurezza e le normative sulla resistenza al fuoco, specialmente in applicazioni come l'edilizia, l'automobile e la produzione di mobili.

I ritardanti di fiamma nei poliuretani funzionano secondo diversi meccanismi di reazione: alcuni favoriscono la formazione di uno strato carbonizzato che agendo come barriera fisica impedisce all'ossigeno di raggiungere il materiale infiammabile sottostante, rallentando o arrestando il processo di combustione, come nel caso dell'acido borico e del tetraborato di sodio, che in presenza di fiamma generano uno strato vetroso protettivo che isola termicamente il materiale. Altri, come i ritardanti di fiamma non alogenati, rilasciano acqua durante la decomposizione termica, raffreddando il materiale e abbassando la temperatura sotto il punto di ignizione, come ad esempio l'idrossido di magnesio e l'idrossido di alluminio. Vi sono inoltre ritardanti che sono in grado di interrompere le reazioni chimiche responsabili della fiamma per mezzo della liberazione di radicali liberi, allo stesso modo dei fosfati alogenati TCPP e TCEP che la inibiscono rilasciando composti clorurati che ne ostacolano la

propagazione. Tra i più usati nell'industria sono però i composti a base di melamina, che emettendo gas inerti come azoto o anidride carbonica, diluiscono i gas combustibili nell'area della fiamma, riducendo la concentrazione di ossigeno disponibile.

Infine, altri additivi spesso impiegati all'interno delle miscele poliuretatiche sono: i riempitivi organici o inorganici, spesso sfruttati per influenzare l'uniformità della struttura cellulare, la resistenza a trazione e le proprietà meccaniche del poliuretano; gli stabilizzanti, che prevengono le micro rotture per idrolisi, per ossidazione e per radiazioni UV, rallentando così la degradazione del materiale ed aumentando la sua durabilità, e per ultimi i coloranti, usati unicamente per migliorare l'aspetto estetico del prodotto finale.

1.2.4 Struttura e applicazioni sul mercato

La versatilità del poliuretano deriva dalla sua capacità di esibire un'ampia gamma di proprietà meccaniche, passando da flessibile a rigido, da elastico a morbido, da solido a spugnoso, condizioni dovute alle caratteristiche strutturali ottenute attraverso una combinazione mirata dei materiali di partenza. In questo contesto, gli isocianati hanno una forte influenza sulla struttura arrivando a conferire al polimero proprietà termoplastiche o termoindurenti, ma quelli commercialmente rilevanti si limitano, come già accennato, a pochi esemplari, principalmente TDI e MDI, di cui pochi sono formulati su misura o presentano caratteristiche alifatiche particolari. Di conseguenza, il vasto repertorio di proprietà manifestate dai composti poliuretani deriva fundamentalmente dall'accurata selezione di polioli e additivi, in quanto permettono di variare fortemente la lunghezza della catena e il grado di ramificazione o reticolazione. (Leppkes, 2012)

Per rispondere dunque alle crescenti esigenze produttive del mercato globale, molte aziende chimiche forniscono alle industrie materiali di base, come miscele di polioli, isocianati e additivi in modo da consentire ai produttori di formulare poliuretani ad hoc per numerose applicazioni e direttamente nel proprio sito.

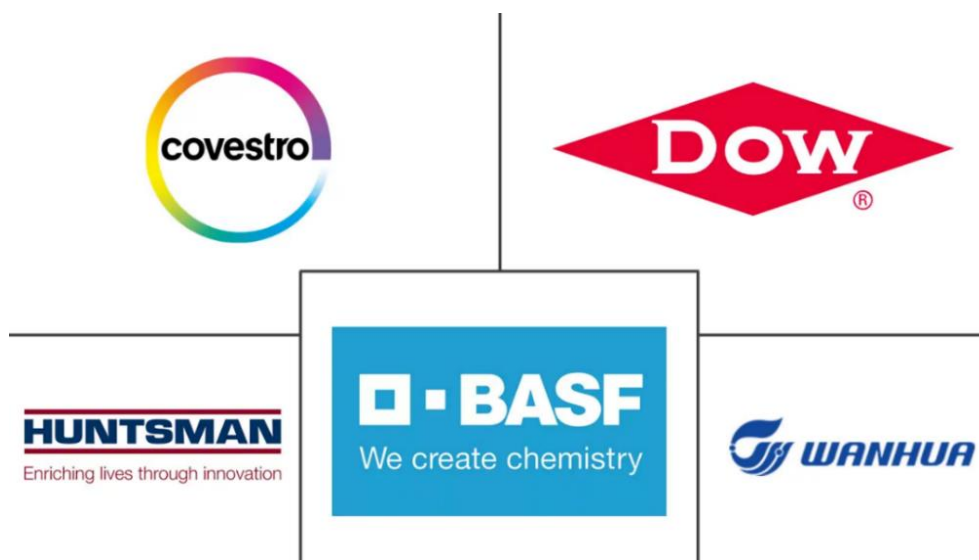


Figura 19 – Principali leaders nel mercato del poliuretano (Fonte: Mordorintelligence.com)

Tra alcune delle principali aziende specializzate in questo settore altamente competitivo vale la pena citare le multinazionali illustrate in *Figura 19*, in quanto segnalate come i più grandi fornitori di prodotti chimici per la produzione di poliuretano al mondo. Prima tra tutti BASF SE, azienda chimica prima al mondo per fatturato (secondo la rivista C&EN's Global Top 50, Tullio 2023), seguita da DOW Chemical Company, altamente qualificata in sistemi poliuretanicici per l'isolamento termico e per l'automotive, nonché per resine poliesteri e poliuretaniche speciali destinate al food packaging.

Spiccano anche aziende come Covestro AG, che successivamente alla scissione da Bayer (multinazionale farmaceutica nota a livello mondiale) è diventata velocemente uno dei principali attori nel settore dei materiali plastici avanzati; Wanhua Chemical, una compagnia cinese emergente in forte crescita, soprattutto sul mercato del poliuretano, ed infine Huntsman International LLC, fornitore mondiale specialmente di schiume poliuretaniche spray utilizzate per isolare strutture commerciali e residenziali.

Tra le varie configurazioni in cui si può presentare il poliuretano si distinguono: polimeri termoplastici, termoindurenti, flessibili, rigidi e schiume espanse, tutte proprietà che possono essere sfruttate per varie tipologie di impiego.

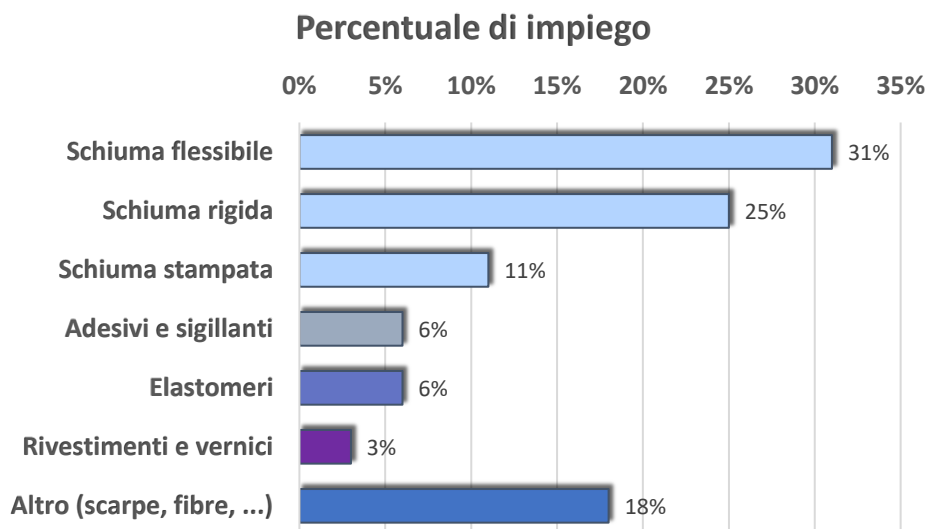


Figura 20 – Ripartizione delle tipologie di impiego del poliuretano a livello mondiale per uso finale (Fonte dati: Statista.com, 2016)

Come si evince dalla *Figura 20*, il mercato del poliuretano viene solitamente suddiviso in 5 sottogruppi abbastanza disomogenei: le schiume, che rappresentano il 67% del poliuretano in commercio (dato del 2016); gli adesivi e i sigillanti, che corrispondono ad una fetta uguale al 6%, a parità con il terzo sottogruppo, gli elastomeri; i rivestimenti per pavimenti e vernici, che raggiungono a malapena il 3%, ed infine tutte le altre combinazioni, difficilmente raggruppabili in un'unica categoria, che, includendo materiali del settore medicale, fibre poliuretaniche, calzature e quant'altro, arrivano a toccare un modesto 18% d'impiego. Questi valori derivano dal fatto che prodotti come le schiume flessibili sono ampiamente utilizzate nei settori dei mobili imbottiti, dei materassi e delle sedute automobilistiche, per via della loro elevata elasticità e capacità di assorbire gli urti, nonché per il loro comfort. Le schiume rigide sono

prevalentemente impiegate nell'isolamento termico e acustico, trovando ampio mercato in edifici e apparecchiature frigorifere. La schiuma stampata viene invece sfruttata per realizzare forme complesse e componenti su misura, trovando varie applicazioni nel campo industriale come imballaggi protettivi, componenti automobilistici, quali volanti e interni, o altre applicazioni tecniche. Gli adesivi e i sigillanti, insieme a rivestimenti e vernici, sono invece particolarmente apprezzati in campo edilizio, automobilistico e navale per l'eccellente resistenza all'acqua e ai prodotti chimici, che conferiscono protezione alle superfici su cui vengono applicate e ne prolungano la durabilità. Gli elastomeri in poliuretano invece, noti per il loro comportamento elastico a temperatura ambiente e la resistenza all'abrasione e ai solventi, sono un materiale ideale per le guaine di cavi e fibre ottiche, ma possono avere anche diversi utilizzi nell'industria meccanica, sottoforma di tappi, raccordi, nastri, rulli e ingranaggi, in quella automobilistica, nelle forme di paraurti, maniglie o ammortizzatori, e in ambito sportivo, come attrezzature da sci e da snowboard o soles per calzature.

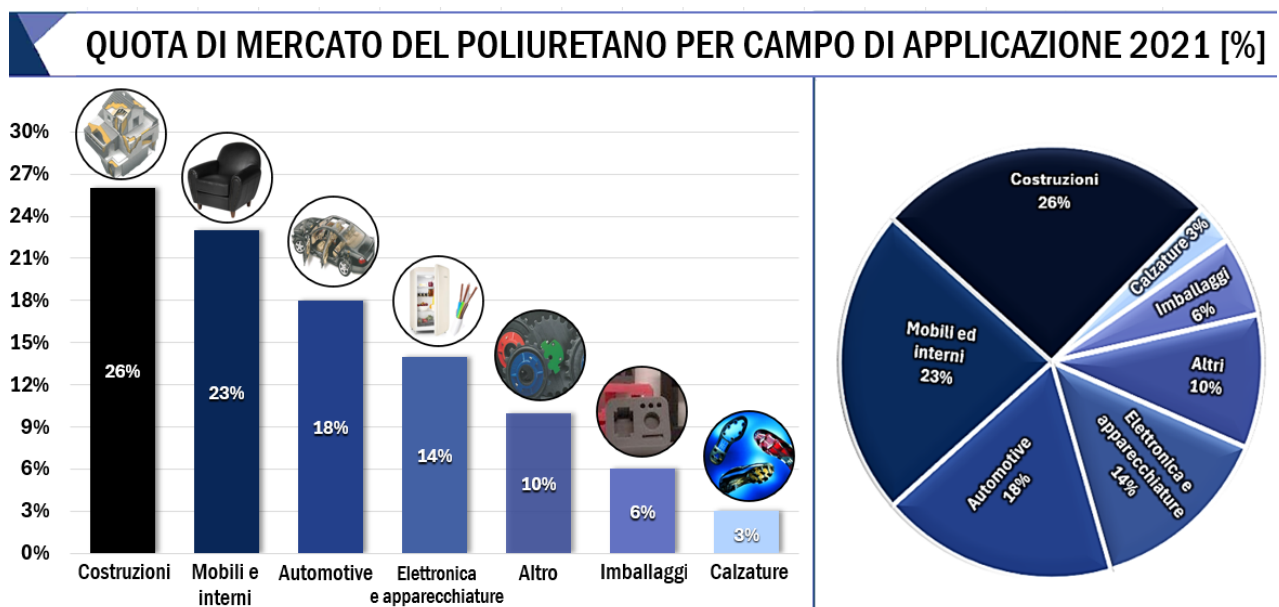


Figura 21 – Suddivisione per campo di applicazione del poliuretano sul mercato globale (Fonte dati: Mordorintelligence.com, 2021)

Considerato il largo impiego che viene fatto delle schiume poliuretaniche in tutto il globo, si ritiene che tale categoria debba essere meglio approfondita, anche ai fini di comprendere al meglio i successivi capitoli.

Le schiume espanse possono essere prodotte tramite due principali metodiche denominate “Slabstock Foam” (Figura 22, Sonnenschein, 2021) e “Molded Foams” (Figura 24), ovvero rispettivamente schiuma a blocchi e schiuma stampata, che vengono scelte in base all'applicazione finale che avrà la schiuma o alla disponibilità dell'azienda.



Figura 22 – Blocco di schiuma “Slabstock”

Il metodo Slabstock foam è un processo di reazione industriale che consente di produrre, come suggerisce il nome, schiume a blocchi di grandi dimensioni, che possono successivamente essere tagliate secondo necessità. In questo processo, rappresentato in *Figura 23*, polioli e additivi, adeguatamente combinati, vengono miscelati in continuo insieme all'isocianato e successivamente versati su un nastro trasportatore in movimento, che li conduce lungo la linea di produzione. Man mano che la reazione di polimerizzazione procede, la miscela inizia a espandersi sul nastro e a formare una schiuma da cui hanno origine larghi blocchi rettangolari, che vengono poi tagliati e messi a riposare in locali ben areati dove possono raffreddarsi e stabilizzare la loro struttura cellulare. Questo perché, durante la fase nota come "curing", la schiuma è molto calda, a causa della notevole esotermia della reazione, e continua a rilasciare discrete quantità di sostanze tossiche per via della bassa volatilità dei componenti poliuretanici, in particolare isocianati, ammine catalitiche e aldeidi.

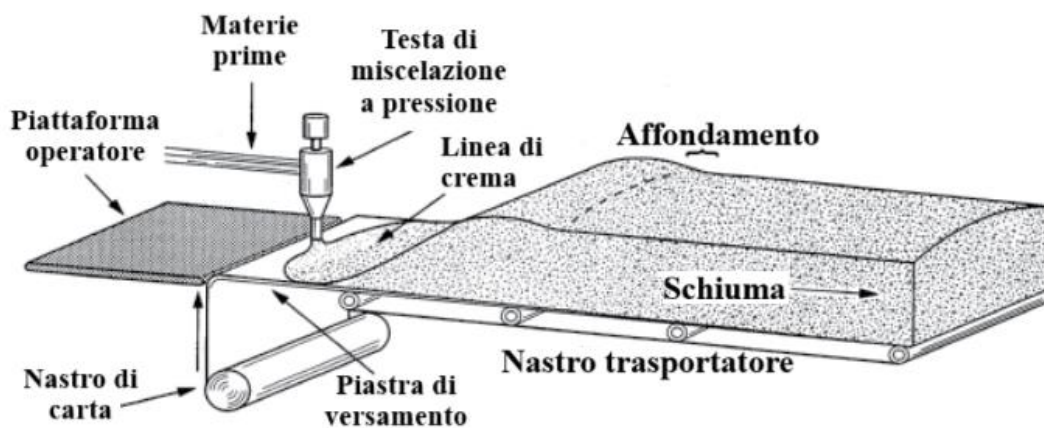


Figura 23 – Classica configurazione del processo di produzione di schiuma a blocchi (Sonnenschein, 2021)

Nel processo di produzione Molded foam invece, i componenti della schiuma vengono miscelati e iniettati (o versati) in uno stampo prefabbricato che la schiuma in formazione riempie fino ad occupare l'intero volume. La schiuma rimane nello stampo per un tempo di permanenza prestabilito, per poi venir rimossa e messa da parte per completare l'indurimento. A differenza della produzione di schiuma a blocchi, che deve essere tagliata per ottenere il pezzo desiderato, le schiume stampate presentano come grande vantaggio la produzione di una schiuma avente già l'aspetto finale del pezzo. Tuttavia, nonostante questo aspetto riduca effettivamente gli scarti ed elimini le operazioni di taglio, la produzione in massa di



Figura 24 – Processo per schiuma stampata

un impianto di schiuma stampata risulta spesso inferiore rispetto al processo Slabstock perché richiede la presenza di numerosi stampi, generalmente piuttosto costosi. Nelle tipiche operazioni di schiuma stampata, gli stampi vengono posizionati su giorate o attrezzature ovali da pista che ruotano, in modo tale che i tempi di residenza della schiuma corrispondano al tempo necessario alla giorata per eseguire un ciclo e riempire lo stampo.

Questi due processi permettono di ottenere sia schiume espanso flessibili che schiume rigide, ma variando opportunamente il rapporto tra gruppi isocianici e gruppi idrossili, e la funzionalità dei polioli, si possono produrre anche altre categorie di schiume altrettanto importanti quali le schiume integrali, le schiume semi-rigide e le schiume viscoelastiche.

Per realizzare schiume poliuretaniche flessibili è necessario formare una struttura abbastanza reticolata, che richiede l'impiego di PMDI (o TDI) e polioli almeno trifunzionali, di tipo PEOL o PESOL, con lunghe catene molecolari (numero di gruppi -OH tra 26 e 36), ed un elevato peso molecolare, di solito tra 2000 e 8000 g/mole. Tale combinazione dà origine a una struttura cellulare a maglie larghe detta a "celle aperte" che permette la permeabilità dell'aria e conferisce al materiale la sua capacità di deformarsi reversibilmente. Aumentando il grado di reticolazione tramite l'impiego di cross-linkers, isocianati scuri e polioli con più alta funzionalità e maggior peso molecolare, si ottengono invece i poliuretani rigidi, caratterizzati da una struttura a "celle chiuse" che gli conferiscono ottime proprietà isolanti, ma al contempo lo rendono fragile agli urti.

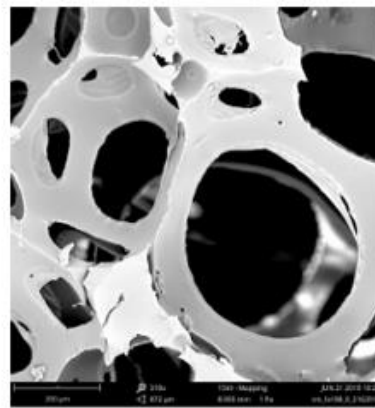
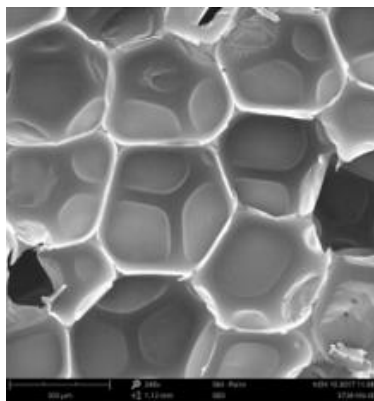
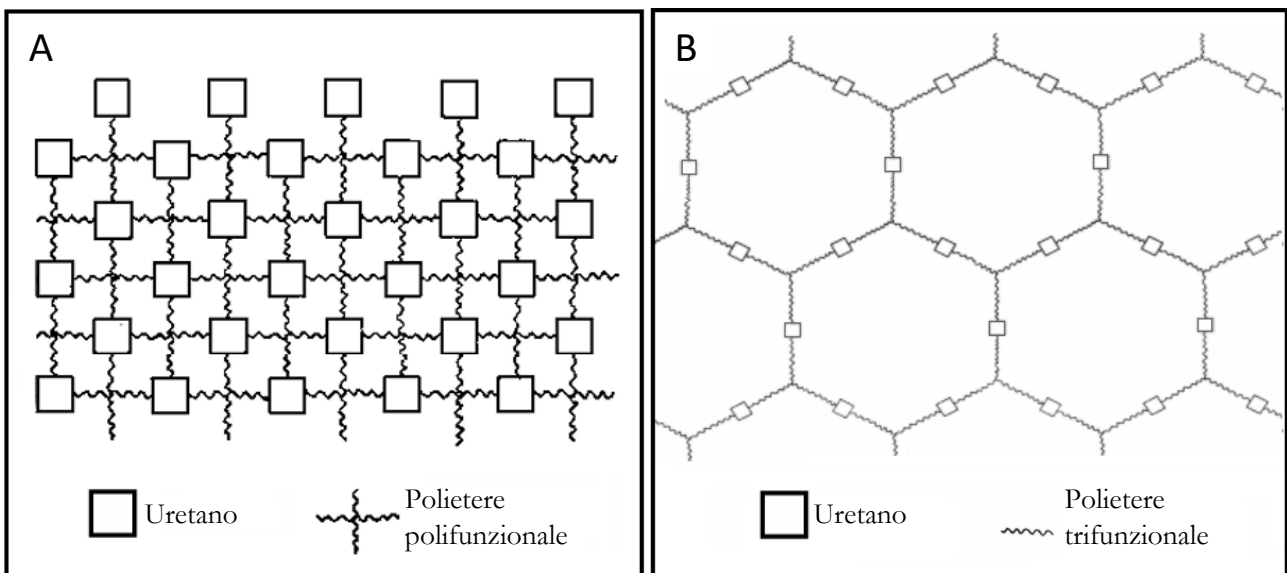


Figura 25 – Struttura cellulare di una schiuma poliuretaniche: confronto tra struttura disegnata ed acquisizioni da SEM di una schiuma espansa a celle chiuse (sinistra, A) e celle aperte (destra, B) (Conte, 2019)

1.3 Obiettivo di ricerca

L'applicazione principale su cui questo progetto di Tesi si vuole concentrare riguarda le proprietà viscoelastiche del materiale e sulle possibili migliorie che si possono introdurre in fase di miscelazione del composto. Tale studio è stato condotto presso l'azienda BASF Italia Spa, nella sede di Villanova d'Asti, il cui impianto è specializzato nella produzione di prepolimeri poliuretani (Componente B) e miscele polioliche (Componente A). Analizzando i dati di produzione dell'azienda e sperimentando in laboratorio le caratteristiche dei diversi prodotti viscoelastici, l'elaborato si pone lo scopo di ottimizzare il processo produttivo e ridurre i tempi di miscelazione del componente A alla base della schiuma a memoria di forma, anche nota come "Memory Foam", riconosciuta commercialmente con il marchio CosyPUR®. In questa famiglia sono racchiusi almeno un centinaio di prodotti, ognuno con formulazione chimica simile ma proprietà fisiche e meccaniche spesso molto diverse, ottenute mediante specifiche "ricette", ovvero combinazioni accurate di monomeri, catalizzatori e additivi dosati e miscelati secondo ben precise condizioni operative. Si premette, che per motivi di segreto aziendale, tutti i prodotti ed i componenti chimici menzionati sono espressi solo attraverso un codice identificativo numerico parziale in modo che non si possa né riprodurre la ricetta né risalire alla formula chimica degli stessi, ma nel testo sono comunque menzionate alcune sostanze coinvolte e le loro proprietà fisiche, in quanto potrebbero influire sul processo produttivo.

Il lavoro di ricerca prevede un'iniziale raccolta e riordinazione dati, ottenuti dall'archivio storico dell'azienda, al fine di operare un confronto tra le mescole dello stesso prodotto, con l'intenzione di ottenere una base di partenza utile a identificare possibili agenti, o procedure, responsabili del maggiore tempo di blending per il raggiungimento del livello di qualità richiesto. Una volta identificati i prodotti più problematici e verificate le differenze tra campioni "ottimali e non" dello stesso tipo, si procede operando delle modifiche sul processo produttivo finché non si individua la migliore sequenza di produzione, ovvero quella che permette di raggiungere i requisiti di qualità richiesti nel minor tempo possibile. Nei rari casi in cui non è possibile individuare nella fase di processo una condizione operativa responsabile del comportamento anomalo di una mescola, si analizza la ricetta, andando a verificare la qualità delle materie prime, il loro dosaggio o le condizioni in cui vengono conservate o caricate nell'impianto.

Si tenga conto che tale analisi è avvenuta in contemporanea alla produzione ordinaria e che dunque, per ragioni di tempi di processo, non è stato possibile effettuare verifiche o esperimenti che rischiassero di rallentare il ciclo produttivo.

Di conseguenza, i dati raccolti e processati non risultano sufficienti ed esaustivi per la risoluzione della problematica, tuttavia il presente elaborato di tesi definisce un metodo di analisi chiaro e strutturato per ulteriori studi futuri.

2. Processo produttivo

2.1 Stabilimento di Villanova d'Asti

La società per azioni Badische Anilin und Soda Fabrik, con acronimo BASF, viene fondata a Ludwigshafen nel 1865 da Friedrich Engelhorn come azienda produttiva di coloranti sintetici, ma nel giro di un secolo e mezzo si è ritagliata uno spazio sempre maggiore sul mercato ampliandosi e internazionalizzandosi fino a diventare l'azienda chimica più grande al mondo con oltre 114 mila dipendenti in 80 paesi e investimenti di Ricerca e Sviluppo per circa 2 miliardi di euro all'anno (Casiraghi, 2017).

Espandendosi in Italia intorno alla metà del '900, acquisisce nel 1975 lo stabilimento di Villanova d'Asti, fondato nel 1964 sotto il nome di Elastogran Italia Spa. Lo stabilimento piemontese rappresenta uno degli 8 siti produttivi di BASF in Italia e si è distinto negli anni, a partire dal 1969, per la produzione e la commercializzazione di poliesteri saturi e sistemi poliuretani, che trovano applicazioni in molteplici settori, in particolar modo quello immobiliare, con schiume di riempimento di cuscini e materassi, e nell'industria calzaturiera, dove è specializzata nella creazione di soles per scarpe e stivali.

Alla fine degli anni '80 l'azienda si espande, arrivando a diventare nel 1997 la responsabile a livello europeo della commercializzazione e dello sviluppo dei sistemi PUR, schiume viscoelastiche a base poliestere, e a ottenere il certificato di competenza a livello europeo (1996) per l'attività di sviluppo di sistemi poliuretani per l'industria calzaturiera, riscuotendo un successo tale da diventare nel 2002 un European Business Unit Footwear. È infatti sede del Technical Center Footwear, un vero e proprio centro di eccellenza nello sviluppo di nuovi sistemi per calzature, alla guida di progetti e ricerche innovative del poliuretano a livello EMEA. Vantando una posizione storicamente rilevante nel settore delle tecnologie delle schiume viscoelastiche, dal 2013 il sito di Villanova è diventato sede del Technical Center Visco, finendo così per rappresentare un riferimento europeo per tutto ciò che riguarda i sistemi poliuretani CosyPUR® per materassi, guanciali e altre tipologie di prodotti.

All'interno dell'impianto di Villanova l'attività produttiva è suddivisa in cinque macroaree che lavorano in sinergia per trasformare la materia prima nel prodotto finale: gli uffici, i laboratori, il Tecnicum, il magazzino e il reparto produzione.

Il Tecnicum, ovvero il reparto di Ricerca e Sviluppo (R&D), sviluppa le cosiddette "ricette" per la produzione di materiali polimerici innovativi. Questi materiali, prima di essere introdotti sul mercato, vengono sottoposti a rigorosi test nel Laboratorio Prove Fisiche (LPF) per verificare la conformità agli standard qualitativi, ambientali e di sicurezza. La ricerca del cliente a cui proporre il materiale viene affidata al reparto vendite che, una volta concordate le specifiche del prodotto con l'azienda, manda la richiesta al reparto di Pianificazione. Il reparto Pianificazione ha il ruolo di schedare la produzione quotidiana dei diversi prepolimeri e organizzare l'arrivo delle materie prime in impianto, collaborando col reparto Logistica che si occupa di assegnare loro un codice univoco, etichettarle e disporle secondo

criterio nel magazzino, in modo da essere trovate all'occorrenza dal reparto produzione. Il reparto produzione, coordinato dal corrispettivo ufficio, è suddiviso in:

- reparto A, dove si miscelano e confezionano polioli con o senza additivi/catalizzatori all'interno;
- reparto B, che si occupa dei prepolimeri poliuretanici a base polietere e/o poliestere;
- area miscelazione catalizzatori.

Una volta avviata la produzione, secondo una ricetta formulata dal settore Tecnicum, rigorosamente adattata al volume dell'impianto, essa viene mantenuta sotto osservazione dalla sala controllo e dall'Ufficio Produzione, i quali monitorano l'attività produttiva e possono intervenire sulle condizioni di processo. In caso di mal funzionamenti tecnici interviene l'ufficio manutenzione che, oltre ad occuparsi del mantenimento dei dispositivi dell'impianto, provvede anche alle manutenzioni straordinarie.

Una volta trascorso il tempo di miscelazione previsto, viene prelevato un campione di prodotto e provato in Laboratorio Controllo Produzione (LCP) per accertarsi che raggiunga gli standard di qualità richiesti dal piano di collaudo e pattuiti con l'acquirente. Una volta superati i test di qualità, si procede col confezionamento della miscela, il caricamento su un mezzo e la spedizione al cliente.

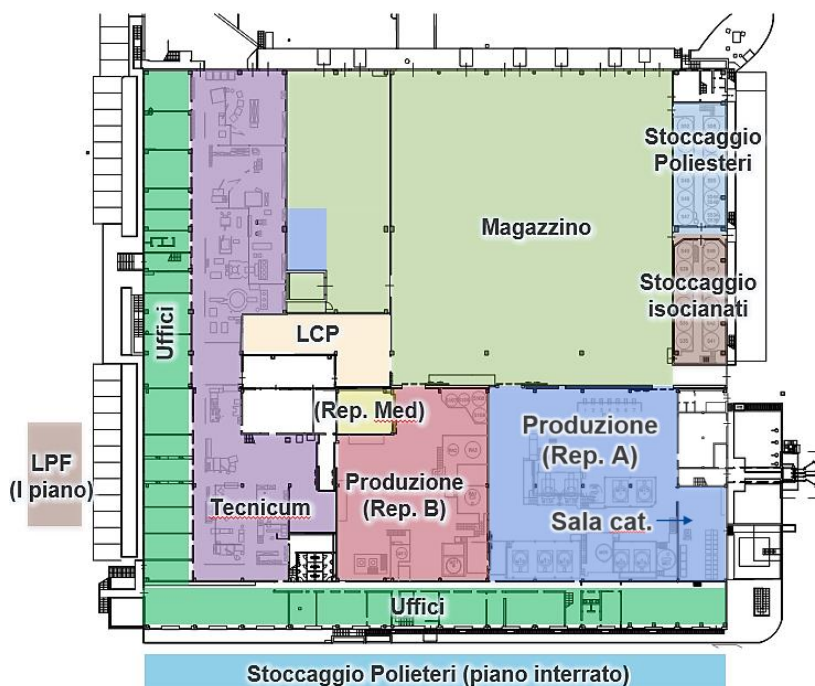


Figura 26 – Suddivisione in reparti del sito BASF di Villanova d'Asti

2.1.1 Reparto A – Polioli

Il reparto A è un'area della produzione dotata di circa venti batch industriali di diversi volumi, dedicata alla miscelazione dei PEOL e dei PESOL con catalizzatori e additivi per andare a formare il componente A da impiegare nella reazione di sintesi del poliuretano. I miscelatori funzionano quindi secondo un processo discontinuo, nel quale i vari componenti possono essere caricati attraverso collettori collegati direttamente ai serbatoi di stoccaggi, oppure prelevando la materia prima tramite pompe di aspirazione

da fusti metallici, cubi o cisternette in polietilene (PE). Ogni miscelatore è costruito in acciaio inox, in modo da garantire una buona resistenza alla corrosione, e opera generalmente a pressione atmosferica, con la possibilità di regolare la pressione interna a seconda delle necessità. Per eseguire le operazioni di miscelazione, tutti i sistemi sono equipaggiati con agitatori meccanici che rientrano in una delle seguenti categorie: turbine a quattro pale inclinate di 45 gradi (PBT), turbine radiali a quattro pale piatte (FBT), agitatori multipli con giranti viscoprop a due pale o eliche Cowless per la dispersione di solidi. Tutti i miscelatori sono rivestiti di materiale isolante, per evitare la dispersione di calore e termostatati ad acqua mediante una camicia half-pipe coil. Il fluido termovettore all'interno della camicia è l'acqua, la quale scambia calore con l'olio diatermico proveniente dalla centrale termica e con l'acqua glicolata dalla centrale frigorifera, quest'ultima raffreddata a sua volta mediante scambiatori a piastre. Questo sistema consente così sia il riscaldamento sia il raffreddamento del miscelatore e garantisce un controllo preciso della temperatura durante il processo di miscelazione.

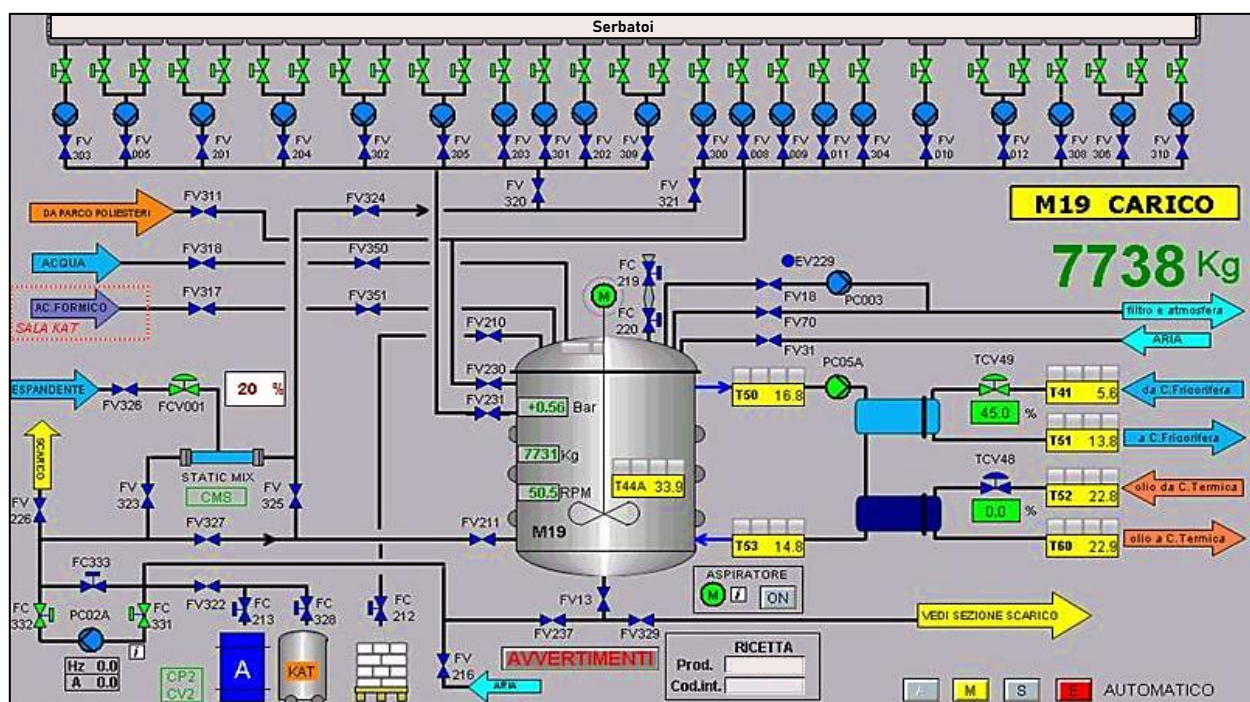


Figura 27 – Schema impianto miscelatore reparto A

In cima ai miscelatori sono presenti apparecchiature di protezione, con sistemi di scarico di emergenza per sovrappressione, quali valvole di sicurezza e dischi di rottura, e sensori di temperatura e pressione, che comunicano con il sistema di controllo (PCS7) in modo da permettere un monitoraggio continuo del processo. Presentano inoltre un piccolo oblò per ispezioni visive all'interno, due valvole di dosaggio in serie per introdurre piccoli carichi tramite imbuto, quali additivi o catalizzatori, e un boccaporto passo d'uomo per dosaggi e/o interventi di pulizia, sebbene la maggioranza dei miscelatori permetta di semplificare questa operazione tramite il sollevamento della calotta superiore. Al fondo del reparto sono anche presenti postazioni, note col nome "AK200", impiegate per effettuare operazioni di mixing

direttamente all'interno di cubi o fusti. Tali impianti possono anche essere utilizzati durante le operazioni di premixing, descritte in seguito, che prevedono la pre-dispersione di additivi e catalizzatori all'interno di un fusto prima di caricarlo in un miscelatore di maggior volume. Nel reparto è anche presente un'area denominata "Sala catalizzatori", dove sono stoccati catalizzatori e additivi, a disposizione degli operatori per l'uso nelle mescole.

2.1.2 Reparto B – Prepolimero

Il Reparto B del sito di Villanova d'Asti è invece dedicato alla produzione di prepolimeri a base isocianato, utilizzati nei sistemi poliuretani, e di miscele polioliche destinate al settore biomedicale. Con il termine prepolimero si intende essenzialmente un intermedio della poliaddizione fra isocianati e polioli, in cui l'isocianato (generalmente 4,4'-MDI) è sempre presente in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica al fine di garantire la completa reazione dei polioli. La reazione tra l'isocianato e il poliolo produce così catene polimeriche parzialmente avanzate, che però possono essere ulteriormente polimerizzate dal cliente addizionando il composto prodotto da BASF ad una miscela poliolica per formare il poliuretano finale all'interno del proprio impianto. Miscelando infatti il prepolimero insieme ad altri additivi come catalizzatori, stabilizzanti e altri agenti in grado di influenzare le proprietà del prodotto finale, si ottiene una miscela pronta all'uso nota come "componente B". Tale prodotto di reazione, che presenta viscosità e peso molecolare medio maggiori rispetto alle materie prime utilizzate, rimane quindi sottoforma liquida, caratteristica che lo rende estremamente pratico al trasporto rispetto al prodotto finale solido e molto versatile nella produzione di poliuretani di vario genere.

Questo reparto opera con processi discontinui, utilizzando quattro reattori denominati RA1, RA2, RA3 e RA4, con capacità rispettive di 19.2, 14.5, 5.4 e 3.4 m³. Il reattore RA1, con una capacità produttiva di 22 tonnellate, rappresenta il fiore all'occhiello dell'impianto essendo il più grande della divisione poliuretani di BASF a livello europeo per il settore calzature. Inoltre, vi sono due reattori pilota, denominati PR01 e PR02, ciascuno con una capacità di 0.3 m³, impiegati principalmente per fini sperimentali. Tutti i reattori in questione, pur essendo costruttivamente simili ai miscelatori descritti, presentano differenze significative in termini di strumentazione di sicurezza, linee degli isocianati e modalità di termostatazione. Al loro interno, infatti, avvengono delle reazioni esotermiche che, in assenza di un controllo di processo adeguato, possono potenzialmente portare ad una runaway, ragione per cui i reattori richiedono un monitoraggio più attento durante il processo di polimerizzazione rispetto ai miscelatori. Il fluido termovettore impiegato in questo caso è l'olio diatermico e non l'acqua come nel caso dei miscelatori) sia perché in grado di raggiungere maggiori temperature necessarie ai fini del processo sia perché impedisce l'involontario contatto tra isocianato e acqua in caso di guasto (ingresso di acqua nel reattore). Una simile situazione va infatti assolutamente prevenuta perché tale contatto comporterebbe l'aumento di gruppi (-OH) nella miscela sino alle condizioni stechiometriche (ovvero quando i polioli sono in quantità equimolare con gli isocianati), causando reazioni di polimerizzazione

indesiderate che possono portare alla formazione di poliuretano solido nel reattore, fenomeno noto come “schiumatura”.

Anche questi sistemi hanno una camicia half-pipe coil che avvolge tutto il corpo del reattore e la parte inferiore, il tutto rivestito di materiale isolante per evitare la dispersione di calore.

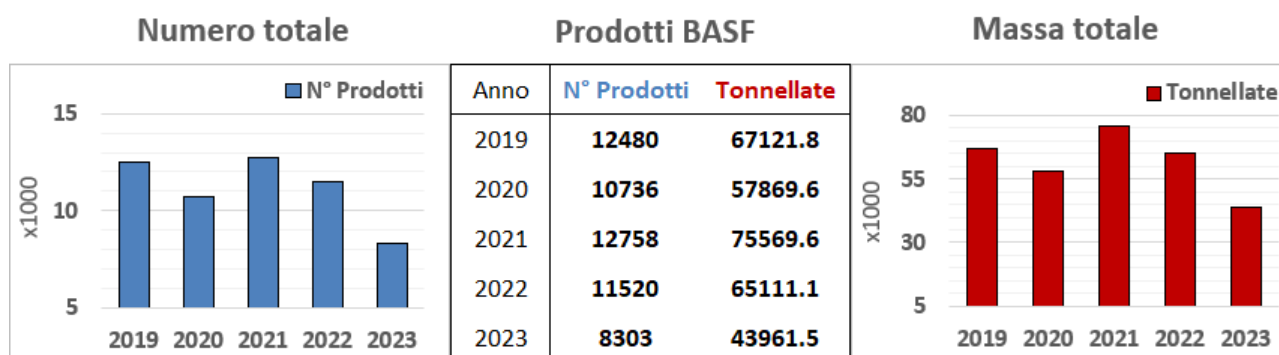
La movimentazione della massa reagente è garantita da un agitatore meccanico a 4-8 pale disposte su più livelli, assicurando una miscelazione omogenea. Inoltre, i reattori possono operare in pressione, con la termostatazione gestita da un sistema di valvole che regola la portata dell'olio attraverso lo scambiatore e la frazione di olio miscelata dalla centrale termica.

2.1.3 Confronto tra le mescole

Il sito produttivo di Villanova d'Asti, rinomato per la qualità dei prepolimeri, dei polioli e dei catalizzatori che fornisce alle industrie della grande distribuzione, si distingue per la sua ampia gamma di prodotti, suddivisi in circa una dozzina di famiglie, e per la sua alta competitività sul mercato. Sfruttando una ventina di miscelatori e appena quattro reattori, il sito deve infatti soddisfare una produzione giornaliera di circa una trentina di prodotti, con la particolare attenzione ad evitare contaminazioni tra loro e limitare gli sprechi.

Per avere un'idea generale sul volume di produzione del sito e soprattutto su quanto siano diversificate le soluzioni polioliche e polimeriche trattate, si è creato a titolo di esempio una tabella ed i rispettivi grafici sull'andamento produttivo degli ultimi 5 anni (2019 – 2023). I valori riportati in *Tabella 1.1* evidenziano quindi che l'impianto tratta in media più di centomila mescole l'anno, corrispondente ad una produzione media annuale di circa sessantamila tonnellate.

Tabella 1.1 – Andamento produttivo del sito di Villanova d'Asti nel periodo 2019 - 2023



Ogni batch, sebbene in larga parte intercambiabile e connesso alle stesse linee di carico delle materie prime, presenta specifiche caratteristiche di volume e sicurezza che vanno accuratamente rispettate per garantire una gestione efficiente e responsabile delle continue richieste del mercato.

Tuttavia, per evitare contaminazioni o tempi morti legati alla pulizia dei vessel e dei tubi di carico, è considerato più conveniente impiegare, per prodotti compatibili, sempre gli stessi miscelatori, anche

quando il volume da produrre è inferiore a quello richiesto dal cliente. Questo implica che, ad esempio, se è necessario produrre 12 tonnellate di un particolare materiale, ma il miscelatore adibito alla lavorazione di quel prodotto ha una capacità massima di 5 tonnellate, è preferibile effettuare tre cicli di miscelazione utilizzando lo stesso miscelatore da 5 tonnellate, piuttosto che impiegare un miscelatore con maggior volume ma che richiederebbe di essere pulito all'inizio e al termine dell'operazione. Nonostante questa scelta appaia poco efficiente, in verità risulta la più pratica perché evita il fermo impianto, diminuisce il rischio di contaminazione tra prodotti non compatibili, che andrebbe a ripercuotersi sulla qualità del materiale finale, e diminuisce anche il rischio di esposizione a sostanze chimiche da parte degli operatori che devono effettuare la pulizia all'interno del miscelatore.

Di conseguenza, a ciascun gruppo di miscelatori è generalmente associata una specifica famiglia di materiali compatibili, consentendo la produzione in serie dei vari prodotti con un minimo numero di interruzioni.

La famiglia delle schiume poliuretaniche viscoelastiche, oggetto del presente studio, nasce da una soluzione poliolica generalmente trattata all'interno dei medesimi tre miscelatori, identificati con le sigle M14, M19 e M20, aventi rispettivamente una capacità di 8, 11 e 11 metri cubi. Nel caso di sistemi viscoelastici melamminici, non trattati nel presente elaborato, la produzione avviene invece all'interno del miscelatore M13A da 3,2 m³.

Estrapolando dal software PUR-MES i dati di produzione dei tre miscelatori nel periodo compreso tra il 2021 e il 2023, si è voluto evidenziare come è suddivisa la produzione delle schiume poliuretaniche nei tre impianti.

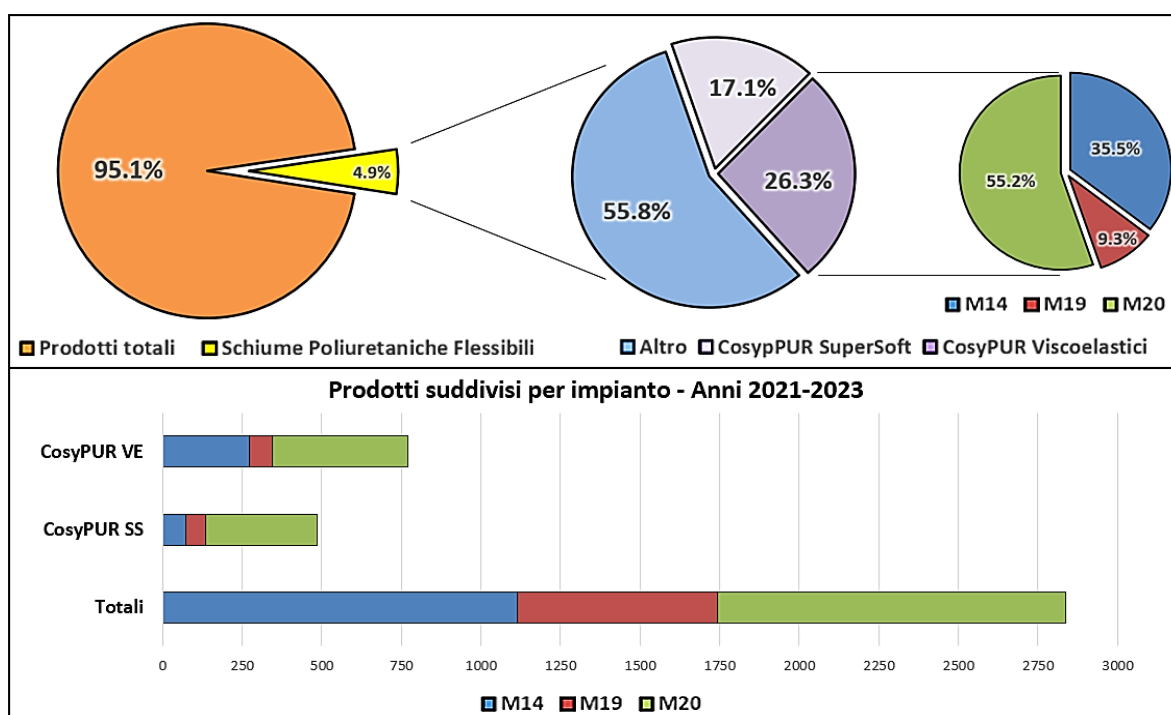


Figura 28 – Suddivisione per impianto delle schiume poliuretantiche prodotte nel periodo dal 2021 al 2023

Come illustrato in *Figura 28*, il componente A delle schiume poliuretaniche flessibili, prodotte negli ultimi 3 anni dal sito, corrispondono a circa il 5% della produzione totale dell'azienda (6,2% se rapportato alle tonnellate prodotte), e più di un quarto di esse sono destinate alla produzione dei CosyPUR[®] viscoelastici. Nonostante i miscelatori M19 e M20 siano sostanzialmente identici sia per dimensioni sia per proprietà di miscelazione, la maggior parte dei composti polioliici viene trattata all'interno del M20, unitamente a un'altra specifica famiglia di prodotti, gli Elastoflex, una schiuma semi-rigida utilizzata nell'industria automobilistica. Al contrario, i miscelatori M14 e M19 sono impiegati per processare una gamma più ampia di prodotti, fornendo dunque un contributo meno significativo nella produzione dei CosyPUR[®]. Questa osservazione suggerisce l'opportunità di valutare quale tra i miscelatori precedentemente menzionati abbia registrato la più alta percentuale di CosyPUR[®] fuori specifica al primo campionamento, dunque con maggiori tempi di miscelazione.

2.2 Cos'è il CosyPUR[®]

2.2.1 Caratteristiche chimiche, fisiche e sanitarie

Nel panorama dei materiali tecnici per il comfort quotidiano, il CosyPUR[®] si distingue tra i poliuretani espansi modellabili di nuova generazione per la sua capacità di adattarsi specificamente alle esigenze del mercato grazie alla sua morfologia cellulare personalizzabile. Questa tecnologia avanzata, nata nel 2012, viene classificata come una schiuma flessibile capace di passare da ultra-morbida a viscoelastica, ampliando significativamente le applicazioni possibili del poliuretano modellabile e rivelandosi un materiale ideale per ottenere materassi, cuscini, sedili, schienali e molti altri prodotti ortopedici e non.

Uno degli aspetti chiave di CosyPUR[®] è la sua densità personalizzabile, che varia da 35 a 120 kg/m³ per la versione CosyPUR[®] Visco e da 50 a 150 kg/m³ per la versione CosyPUR[®] Supersoft.

La versione Supersoft di CosyPUR[®] si distingue per la sua eccezionale permeabilità all'aria e traspirabilità dovute alla struttura cellulare aperta che gli conferisce un comfort superiore, elevata elasticità e una resilienza duratura.

Per quanto riguarda il CosyPUR[®] Visco, questa variante si adatta perfettamente alle forme del corpo, fornendo un sostegno ottimale e migliorando la qualità del riposo grazie alle sue proprietà viscoelastiche, che possono essere variate all'occorrenza in fase di miscelazione per regolare la durezza e le capacità di recupero del materiale.



Figura 29 – Esempi di poliuretani viscoelastici marca CosyPUR[®]

L'elemento che distingue maggiormente questi due prodotti è proprio la struttura cellulare, che va a condizionare proprietà come la permeabilità all'aria, la lavabilità, l'elasticità e soprattutto il tempo di recupero post compressione (Recovery), ovvero la caratteristica capacità di deformarsi sotto pressione e tornare lentamente alla forma originale quando la pressione viene rimossa.

Il reticolo cellulare del cuscino Supersoft mostra, infatti, celle più aperte rispetto al suo compagno viscoelastico, presentando così tempi di compressione e di recovery minori, dell'ordine di 1 secondo, proprio per la facilità con cui passa l'aria. Il CosyPUR® Viscoelastico invece, a causa della struttura cellulare più chiusa, mostra particolare resistenza alla compressione e un maggior tempo a riacquistare la sua forma originaria. Questo comportamento è anche legato al fatto che il polimero raggiunge la sua fase di transizione vetrosa intorno ai 20 gradi e di conseguenza a temperatura ambiente è molto malleabile, proprietà che si intensifica ulteriormente al crescere della temperatura.

Per gestire l'ampia e variegata produzione di schiume flessibili, il sito BASF di Villanova d'Asti adotta per ciascuna di esse un codice numerico identificativo che fornisce istantaneamente al personale interno informazioni sul tipo di materiale e la destinazione d'uso, ma tutela al contempo il segreto aziendale, essendo indecifrabile per il personale non addetto. Le schiume analizzate nei capitoli successivi saranno codificate secondo lo schema riportato in *Figura 30*. Tuttavia, per garantire la riservatezza e prevenire l'identificazione del prodotto attualmente in commercio, il codice è stato opportunamente modificato.

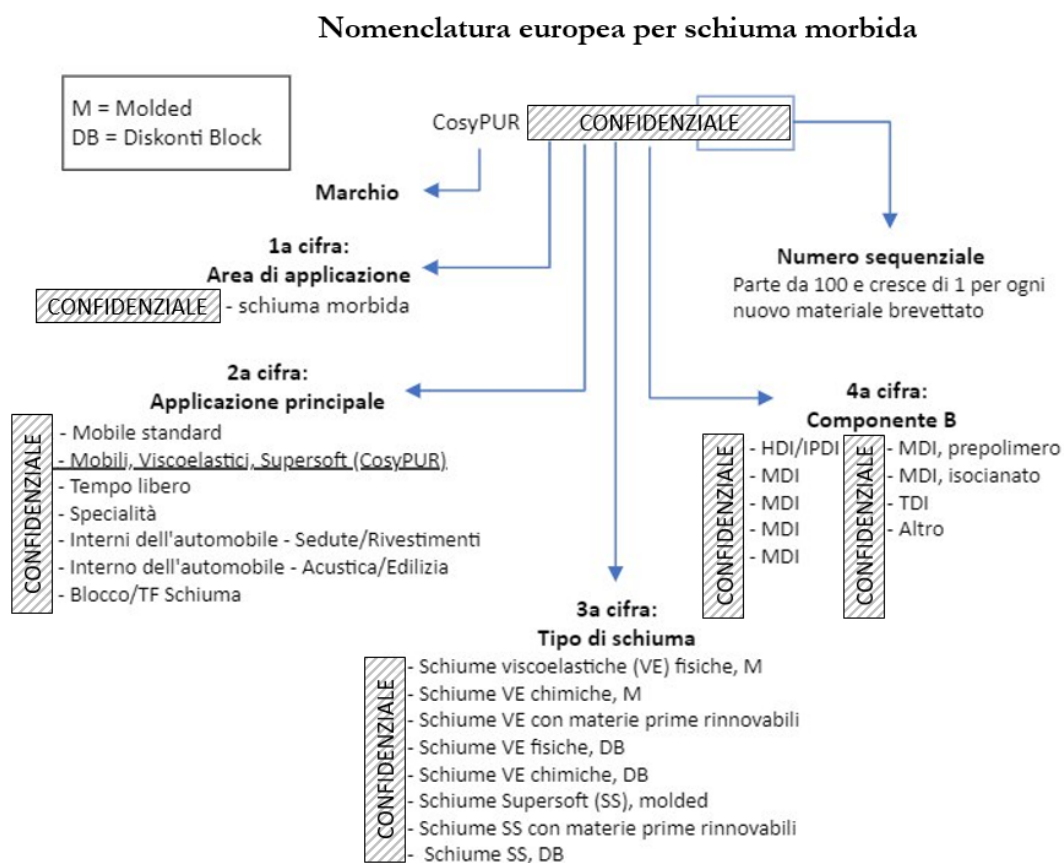


Figura 30 – Distinzione dei CosyPUR® in base al nome

Un aspetto molto importante da considerare per questi prodotti, oltre alla loro competitività a livello commerciale, è il loro impatto ambientale e sulla salute umana. I diisocianati, come il MDI e il TDI, sono infatti notoriamente sostanze inquinanti, tossiche e potenzialmente cancerogene, motivi che hanno portato l'ECHA (European Chemicals Agency) a stabilire limiti di esposizione massima rispettivamente a $29 \mu\text{g m}^{-3}$ e $32 \mu\text{g m}^{-3}$ (Rother & Schlüter, 2021). Di conseguenza anche i prodotti poliuretanicici devono rispettare determinati vincoli tossicologici, soprattutto se sono materiali largamente impiegati in prodotti come materassi e cuscini e quindi a stretto contatto con la pelle o con le vie aeree. Dal punto di vista della sicurezza sanitaria, le schiume viscoelastiche possono infatti emettere composti organici volatili (VOC) durante il processo di produzione e utilizzo, la maggior parte dei quali hanno effetti nocivi sulla salute umana, come irritazioni respiratorie, mal di testa e altri sintomi associati alla qualità dell'aria interna. Alcuni dei VOC comunemente emessi includono formaldeide, benzene e toluene, sostanze estremamente pericolose, soprattutto se inalate per periodi prolungati.

In questo contesto le aziende, per garantire la qualità, la sostenibilità ambientale e la salubrità delle schiume viscoelastiche di loro produzione, si possono dotare di due certificazioni:

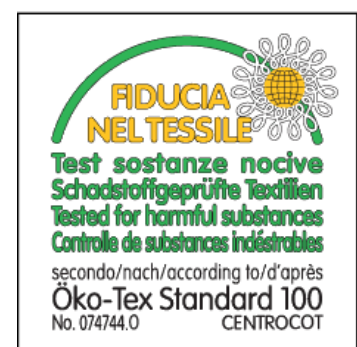
- Certificazione CertiPUR® o CertiPUR-US®

Un programma volontario di verifica, analisi e certificazione per le schiume poliuretaniche impiegate in materassi ed elementi di arredo imbottiti, che assicura che il prodotto abbia basse emissioni di VOC e non contenga sostanze nocive, come metalli pesanti (mercurio, piombo o cadmio), plastificanti ftalati, formaldeide, ritardanti di fiamma tossici (PBD2) e altre sostanze chimiche dannose.



- Certificazione Oeko-Tex® Standard 100

Un'altra importante certificazione che valuta la sicurezza dei tessuti e dei materiali utilizzati nei prodotti finiti, e attesta che tali materiali non contengano sostanze nocive in concentrazioni che possano nuocere alla salute umana. I prodotti certificati Oeko-Tex® richiedono dunque il raggiungimento dei livelli standard di sicurezza per 28 parametri chiave, che coprono un'ampia gamma di sostanze pericolose, inclusi pesticidi, coloranti e metalli pesanti, garantendo che i prodotti siano idonei per l'uso a contatto con la pelle. (Ibrahim, 2022)



Gran parte dei CosyPUR® detengono entrambe le certificazioni, che impongono loro il rispetto di rigidi criteri di salubrità ed ecosostenibilità, talvolta a scapito della qualità del prodotto. Un esempio significativo è rappresentato dai silossani, il cui uso industriale e l'immissione sul mercato sono vietati in Unione

Europea dal regolamento (UE) 2024/1328 del 16 maggio 2024, nonostante siano componenti fondamentali di alcune materie prime del CosyPUR®.

I silossani sono infatti un gruppo di composti utilizzati nelle schiume viscoelastiche per migliorare proprietà come di flessibilità e recovery, tuttavia, alcuni studi da parte dell'ECHA e dei suoi comitati hanno sollevato preoccupazioni circa la possibile migrazione di questi composti dalla schiuma ai tessuti umani, con potenziali effetti negativi sulla salute. In particolare, l'ottametilciclotetrasilossano («D4»), il decametilciclopentasilossano («D5») e il dodecimetilcicloesasilossano («D6»), noti come metilsilossani volatili ciclici (cVMS), sono classificati come sostanze PBT, ovvero persistenti, facilmente bioaccumulabili nell'organismo umano e negli altri organismi viventi, e tossiche, con impatti dannosi anche per l'ambiente, soprattutto in acqua e in aria.

Questa limitazione sarà successivamente analizzata come potenziale causa di difetti nel prodotto finale. Una scarsa presenza di silossani limita infatti la dispersione dei siliconi durante la miscelazione e riduce la loro efficacia nel processo di formazione della struttura cellulare della schiuma poliuretanic, influenzando negativamente la qualità del cuscino.

2.2.2 Ricette e sequenze di carico

Nel reparto R&D del sito di Villanova d'Asti, conosciuto col nome di Tecnicum, viene svolta un'attività continua di ricerca e sperimentazione di nuovi materiali poliuretanic, basata sulla formulazione di ricette polimeriche innovative e sul miglioramento di quelle esistenti. Il personale del Tecnicum ha infatti la missione di avvicinare le proprietà finali di un prodotto a quelle desiderate dal mercato, studiando e perfezionando gli articoli della concorrenza e prestando consulenza ai clienti in fase di produzione.

Le ricette vengono prima testate tramite miscelatori di laboratorio, ed una volta collaudate e brevettate, è responsabilità del tecnico effettuare lo scale-up, calcolando le proporzioni delle materie prime e suggerendo gli step di carico che verranno adottati in seguito nel processo di produzione. È poi compito dell'Ufficio Produzione scegliere gli step e i parametri di funzionamento più indicati a mantenere le operazioni efficienti e sicure per l'impianto.

Ogni volta che ha inizio una nuova miscelazione, viene redatto un documento denominato "ordine di processo", il quale contiene la ricetta con le quantità di materie prime da introdurre e gli step di carico da eseguire. Tuttavia, solo in seguito all'approvazione del documento da parte del laboratorio controllo qualità, la produzione può avviarsi.

Le *Figure 20, 21 e 22* illustrano come appare una ricetta nel software gestionale di produzione.

La colonna "Key" elenca la sequenza di carico in cui ogni step è rappresentato da una sigla specifica; accanto ad essa vengono riportate la descrizione delle materie prime (in forma generica per motivi di riservatezza), le quantità teoriche, le massime e minime sulla base della tolleranza di carico, e quelle effettive dosate; sono riportati in aggiunta i tempi di esecuzione previsti ed effettivi di ciascun step.

Resource	Status	Start	Time	Ende	Sample 1								
M14	Finished	13/03/2024	12:48	20:01									
Pos	Δ	P	S	Key	M	Text	Quantity	Max	Min	Quantity Act.	Unit	PT [min]	AT [min]
1	0	D	PR			Preparazione e approvaz						1	1
1	0	F	CLC	5		Polyol	200,000	200,0	200,0	197,041	kg	13	25
2	0	F	SLA	5		Polyol	,000	,000	,000	188,989	kg	30	9
3	0	F	CDT	5		Polyol	2223,70	2268,	2179,	2224,874	kg	30	13
4	0	F	CP2	5		Polyol	781,300	796,9	765,6	535,034	kg	16	39
5	0	F	CP2	5			245,995	250,9	241,0	247,400	kg	16	7
6	0	F	CDT	5		Acqua	159,000	162,1	155,8	158,517	kg	3	5
7	0	F	CP2	5		Polyol	522,870	533,3	512,4	463,495	kg	12	33
8	0	F	CP2	5		Polyol	59,000	60,18	57,82	58,941	kg	9	10
9	0	F	CP2	M		Premixing	,000	,000	,000	82,389	kg	30	8
10	0	F	CV2	M		Premixing	,000	,000	,000	24,998	kg	3	9
11	0	D	MAN	5		Catalyst	6,011	6,131	5,891		kg	10	10
11	0	F	CDT	5		Polyol	2211,68	2255,	2167,	2213,360	kg	12	14
12	0	F	MI			Agitation				,000		20	28
13	0	D	QC			Test secondo la procedu						60	60
13	0	F	SLA	1		Scarico lavaggio INA	,000	,000	,000	118,421	kg	41	4
14	0	F	CLC	1		Lavaggio CP2	,000	,000	,000	124,141	kg	30	6
15	0	F	MI				,000	,000	,000	,000	kg	5	150
16	0	F	FIDA	1		FIDA	,000	,000	,000	5998,421	kg	30	69

Figura 31 – Ricetta produzione di un CosyPUR® su miscelatore M14

Resource	Status	Start	Time	Ende									
PMX2	Finished	13/03/2024	04:00	04:20									
Pos	Δ	P	S	Key	M	Text	Quantity	Max	Min	Quantity Act.	Unit	PT [min]	AT [min]
1	0	F	MAN	5		Additive	45,075	45,97	44,17	45,075	kg	10	10
2	0	F	MAN	5		Additive	39,066	39,84	38,28	39,066	kg	10	10

Figura 32 – Ricetta premixing di additivi

Resource	Status	Start	Time	Ende	Sample 1									
PMXV	Finished	13/03/2024	04:01	04:41										
Pos	Δ	P	S	Key	M	Text	Quantity	Max	Min	Quantity Act.	Unit	PT [min]	AT [min]	Storage
1	0	F	MAN	5		Catalyst	18,031	18,39	17,67	18,031	kg	10	10	0011
2	0	F	MAN	5		Catalyst	6,011	6,131	5,891	6,011	kg	30	30	0011

Figura 33 – Ricetta premixing di catalizzatori

Come evidenziato nella *Figura 31*, ogni nuovo ciclo produttivo inizia quasi sempre con un lavaggio, che consiste nel far passare una quantità di polieterolo (PEOL), solitamente 200 kg, per pulire le tubazioni e il vessel dai residui della miscelazione precedente, nel caso in cui questa sia diversa dalla nuova miscela. Questo step è denominato CLC (Carico Parziale) ed è accompagnato da uno SLA (Scarico Parziale), durante il quale il vessel viene svuotato dal materiale poliolicco contenente catalizzatori e additivi rimasti dalla miscela precedente. In linea con l'approccio di economia circolare adottato da BASF, la miscela

estratta viene conservata e riutilizzata in altre miscele compatibili, al fine di ridurre i costi di smaltimento e l'impiego di materie prime.

Una volta che il vessel è stato svuotato e adeguatamente "lavato", si procede con il caricamento delle materie prime. I primi e gli ultimi componenti a essere introdotti sono i cosiddetti "regolatori di porosità", comunemente noti come "apricelle", i quali vengono aggiunti alle schiume poliuretatiche per garantire una struttura a celle prevalentemente aperte.

Gli apricelle, infatti, aumentando la pressione all'interno della struttura cellulare durante la formazione della schiuma poliuretatica, danneggiano le pareti cellulari nei punti più deboli e generano così pori nel materiale. L'effetto degli apricelle può essere modulato mediante l'aggiunta di sostanze tensioattive che hanno la capacità di modificare la resistenza delle pareti cellulari e dunque influire sulla formazione dei pori e le loro dimensioni. In base al loro effetto sulla struttura, le sostanze tensioattive verranno distinte perciò in siliconi apricelle e in siliconi chiudicelle.

Considerato l'importanza di tali sostanze, è stato sviluppato un metodo per garantirne una miscelazione ottimale, che consiste nel carico delle materie prime in ordine di densità crescente e in soluzioni premiscelate (premixing), nel caso dei catalizzatori e dei siliconi, essendo questi ultimi delle sostanze particolarmente viscosi e più complesse da disperdere.

Le modalità di carico si distinguono in quattro tipi:

- Carichi da tubo (CDT): La materia prima, proveniente dai serbatoi di stoccaggio, viene introdotta nel miscelatore tramite un collettore. L'operazione è completamente automatizzata.
- Carichi da pompa (CP): L'operatore inserisce un pescante di aspirazione nel contenitore della materia prima, solitamente in fusto o in cubo, o del premixing degli additivi siliconici (PMX2), e aziona manualmente l'apertura della valvola di aspirazione.
- Carichi con vuoto (CV): L'operazione prevede l'impiego di un flessibile abbinato a una pompa a vuoto, che assicura un'aspirazione estremamente efficace. Proprio per via di questa elevata efficienza di aspirazione, questo step viene utilizzato prevalentemente durante il carico del premixing dei catalizzatori (PMXV), in quanto sono elementi talmente influenti nella reazione che, per garantire la qualità del prodotto finale, è fondamentale evitarne qualsiasi perdita durante la fase di carico.
- Carichi da boccaporto (CDB) o imbuto (CDI): È una tipologia di carico che prevede l'introduzione manuale di materie prime nel vessel durante la miscelazione direttamente dalla sommità del reattore, tramite boccaporto o tramite valvola di dosaggio.

Tutte le operazioni manuali avvengono sotto la supervisione di un software descritto in seguito che verifica la corrispondenza tra il codice batch registrato in ricetta e quello presente sull'imballo, che verrà digitato dall'operatore sul pannello di comando posizionato in prossimità dei punti di carico.

In caso la corrispondenza sia verificata, le pompe entrano in azione e si arrestano al raggiungimento del

quantitativo previsto, pur richiedendo conferma all'operatore mediante pannello di comando e chiusura della valvola manuale.

Sebbene la girante continui a mescolare durante tutte le operazioni di carico delle materie prime, il vero e proprio processo di miscelazione (MI) o di reazione (RZN), nel caso dei reattori, ha inizio solo quando tutti i componenti della ricetta sono stati introdotti nel vessel.

A seguito della miscelazione o della reazione, se il prodotto è approvato dal laboratorio qualità, allora si procede con il confezionamento. In questa fase, il miscelatore viene svuotato completamente e il prodotto viene suddiviso in vari contenitori in base alla richiesta del cliente.

Tale step è identificato in ricetta sempre con la sigla SLA oppure come INA o INM, a seconda che l'infustaggio avvenga in modalità automatica o manuale.

Prima di procedere all'infustaggio, si rivela a volte necessario aggiungere altre due operazioni al processo. Queste sono il "riciclo interno", registrato in ricetta come RIC, e il "riciclo esterno".

Il RIC è uno step automatico configurabile direttamente dal software gestionale, che prevede il prelievo del prodotto dal fondo del vessel e la sua reintroduzione all'altezza della girante, favorendo così la miscelazione verticale (si veda la *Figura 27*, da FV13 a FV211). Diversamente, il riciclo esterno è un'operazione manuale eseguita dall'operatore, che consiste nello scarico parziale del prodotto in un fusto, seguito dalla sua reintroduzione tramite pompa d'aspirazione. Con questo metodo è possibile recuperare eventuali residui di materia prima o resti della miscela precedente rimasti nella sezione di scarico ed impedire che vadano ad inquinare il prodotto finito durante il confezionamento. Reintegrando infatti i residui nella miscela di componente A contenuta nel vessel si diluisce l'impurità dovuta al diverso materiale su un volume considerevole, lasciando al loro posto componente A più recente, che verrà successivamente recuperato tramite lavaggio.

2.3 Strumentazioni e tecniche di Analisi

2.3.1 Prove fisiche

All'interno del Laboratorio Prove Fisiche (LPF) del Sito di Villanova si svolgono quotidianamente dei test volti a misurare le caratterizzazioni chimico-meccaniche del CosyPUR[®] formulato dal Tecnicum.

Le prove effettuate sono cinque:

- Test d'invecchiamento: prevede una serie di compressioni a diversa scala d'intensità, 50%, 75%, 90%, per 22 ore a 70 °C, con lo scopo di simulare delle condizioni di packaging e trasporto estreme e valutarne gli effetti sul materiale.
- Tempo di ritorno: importante caratteristica dei viscoelastici è proprio il suo lento tempo di ritorno alla forma iniziale. Per determinarlo si può impiegare un misuratore a ultrasuoni che, grazie al suo elevato grado di sensibilità, riesce a registrare con precisione anche tempi di ritorno molto piccoli,

dell'ordine dei centesimi di secondo, sebbene il range dei viscoelastici sia quasi sempre compreso tra 1 secondo e circa 4 secondi.

- Test di affondamento: questo è uno dei test più comune svolto sulle schiume viscoelastiche per analizzare le proprietà meccaniche del cuscino e per questo viene spesso impiegato come parametro di qualità per misurare la “morbidezza” del cuscino. All'interno del laboratorio di controllo qualità la prova prevede di misurare la resistenza del cuscino alla compressione tramite pressa, mentre, nel laboratorio prove fisiche, sebbene il macchinario impiegato sia il medesimo, le prove si suddividono in:
 - o Test d'isteresi: nel quale un campione di materiale, di misure 10x10x5cm, viene dapprima compresso fino al 70% del suo volume da una pressa da laboratorio e poi lasciato espandere, registrando man mano che il materiale riprende forma i valori d'isteresi al 65%, al 40% e al 25% del suo volume.
 - o Test di Compressione o Compression Load Deflection (CLD): nel quale il campione di materiale, di misure 10x10x5cm, viene compresso da una pressa per tre volte al 70%, al fine di togliere più aria possibile, ed infine una quarta e ultima volta al 40% prima del rilascio. In questo modo si ottiene una curva che restituisce a grafico la forza esercitata dal campione in newton dopo i 3 affondi.



Figura 34 – Test CLD presso il laboratorio prove fisiche

- Test di trazione: è una prova che prevede di ritagliare i CosyPUR® da analizzare a forma di provini standardizzati e si valuta la loro resistenza alla trazione finché non si spezzano. Normalmente, maggiore è la loro densità, maggiore sarà anche la loro resistenza, ma al contempo, per contro, il prodotto potrebbe risultare meno confortevole perché al crescere della densità aumenta anche il CLD, rendendo perciò il cuscino più “duro” resistente alla compressione. Tale prova è tuttavia puramente informativa e poco rilevante a livello tecnico essendo la resistenza a trazione una caratteristica non richiesta per dei prodotti destinati a oggetti di confort. La resistenza a trazione misurata nei CosyPUR® risulta infatti spesso molto bassa.

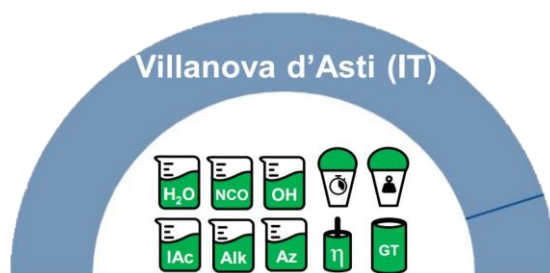
- Prova a fuoco: per i CosyPUR® che contengono antifiamma è essenziale che i prodotti superino la prova a fuoco, sia che il loro utilizzo finale sia destinato a locali pubblici sia che vengano impiegati ad uso domestico. Si crea dunque un banco di prova nel quale la schiuma poliuretanicca è sottoposta a diverse fonti di accensione, ognuna con diverse intensità di calore. Le prove a fuoco più comuni si prevedono tre test a diversa intensità:
 - o Test della sigaretta: Una sigaretta accesa viene posizionata lungo la fessura del banco di prova e lasciata bruciare per tutta la sua lunghezza. Se non si osserva fiamma o combustione progressiva sia sul materiale della copertura che su quello interno, il test viene registrato come assenza di accensione e il materiale supera il test.
 - o Match test: Un bunsen viene acceso e tenuto lungo la fessura del banco di prova per 20 secondi prima di essere rimosso. Se dopo 2 minuti non si osserva alcuna fiamma o combustione progressiva sia sul materiale della copertura che su quello interno, il test viene registrato come assenza di accensione e il materiale supera il test.
 - o Test CRIB 5 o “prova Inglese”: Una catasta di assi di legno incollate insieme e con della lanugine attaccata al fondo impregnata di propandiolo, viene posizionata sul banco di prova e accesa con un fiammifero. Anche in questo caso, se non vi è fiamma o combustione progressiva né sulla copertura né sul materiale interno, il materiale supera il test.



Figura 35
Prova al fuoco CRIB

2.3.2 Analisi qualità

Prima di confezionare la miscela poliolicca o il prepolimero ottenuto in reparto produzione, è essenziale verificarne la qualità seguendo delle procedure sperimentali all'interno del LCP, allo scopo di valutare che le proprietà intrinseche del prodotto finale e delle materie prime rientrino all'interno dell'intervallo di tolleranza espresso nel Piano Analitico del Controllo Qualità fissato dal Tecnicum. Il laboratorio, basandosi su un'istruzione operativa nota come “Piano di Reazione”, svolge dunque analisi chimiche e test fisici su materie prime in ingresso e sui campioni prelevati in campo applicando le procedure richieste dal foglio di collaudo del prodotto.



Nel caso i valori emersi dall'analisi si discostino da quelli indicati sul foglio di collaudo, in eccesso o in difetto rispetto al range di validità, il personale del LCP, dopo aver verificato la correttezza delle misure tramite prelievi supplementari, è tenuto a intervenire sulle mescole della produzione decidendo se correggerle, cambiando le condizioni operative di miscelazione o i rapporti tra le materie prime, o se bloccarle e mandarle in smaltimento, qualora fossero irrecuperabili. I prodotti con valori al di fuori del range sono classificati come “out of spec”, fuori specifica.

Figura 36 - Test svolti nel sito di Villanova d'Asti

Le modalità operative di correzione non sono riassumibili in formule ben definite che possano essere applicate universalmente in quanto ogni parametro fuori specifica appartiene a formulazioni differenti tali per cui è necessario studiare di volta in volta le specificità del sistema in questione.

Le prove effettuate dal laboratorio su isocianati, polioli e prepolimeri prodotti in sito consistono in:

– **Misura del tenore d'acqua**

Le materie prime e i prepolimeri finali vengono sempre sottoposti alla misura della quantità d'acqua. Determinare il contenuto d'acqua delle materie prime ad esempio è molto importante, in quanto la minima presenza può condurre a reazioni indesiderate, anche violente, all'interno del reattore. L'analisi viene in genere eseguita sui polioli ma può essere estesa anche ad additivi e catalizzatori, i quali possono assorbire una significativa quantità d'acqua nel caso vengano stoccati per lungo periodo in contenitori non sigillati.

Per la formazione di schiume poliuretatiche, come il CosyPUR® tale analisi è di vitale importanza in quanto la quantità d'acqua contenuta nella miscela poliolica è in grado di influenzare profondamente la struttura del cuscino e consentirgli una maggiore o minore espansione.

Per effettuare la prova ci si avvale di uno strumento conosciuto come



*Figura 37
Titolatore Karl Fisher*

Titolatore Karl Fisher, che coinvolge l'acqua presente nel campione in una reazione quantitativa e irreversibile con una miscela composta da metanolo (il solvente), biossido di zolfo, iodio e piridina, che viene seguita per via amperometrica. Infatti, l'acqua del campione, trovandosi in una soluzione reattiva in agitazione all'interno di una cella elettrochimica, reagisce per ossido-riduzione con lo iodio finché non si consuma completamente, ottenendo così che le moli di H₂O consumate siano proporzionali alle moli di elettroni fornite dall'elettrodo. Seguendo dunque la legge di Faraday:

$$Q = n * N_A * e * z$$

dove Q è la quantità totale di carica (Coulomb) che passa per l'elettrodo, n le moli di sostanza coinvolte, e la carica elementare dell'elettrone, N_A il numero di Avogadro e z il valore assoluto della carica dello ione, si può calcolare la quantità d'acqua presente nel campione moltiplicando Q per il peso molecolare dell'acqua. Per standardizzare il risultato è infine possibile esprimerlo in percentuale dividendo il valore ottenuto per il peso del campione registrato a inizio prova.

Prima di iniziare la titolazione è indispensabile ricordarsi di portare la miscela in condizioni quasi anidre, ovvero con una deriva interna inferiore ai 20 $\mu\text{L}/\text{min}$.

– Misura dell'indice di acidità

La misura dell'acidità è una prova basata sulla titolazione diretta con una soluzione di KOH in metanolo, seguita per via potenziometrica, che viene eseguita sugli isocianati per determinare la loro tendenza a reagire con i polioli. Per titolare isocianati di tipo monomero è necessario sciogliere il campione di isocianato in una miscela di toluene ed etanolo, mentre con gli isocianati polimerici si esegue una prima solubilizzazione con THF e successivamente si aggiunge metanolo. In seguito alla titolazione è possibile calcolare l'acidità dell'isocianato con la seguente formula:

$$\text{Acidità} = \frac{PM_{\text{KOH}} * [T] * (V_{\text{titolazione}} - V_{\text{bianco}})}{W}$$

Dove l'acidità viene espressa come mg di idrossido di potassio necessari a neutralizzare la soluzione acida. M_{KOH} corrisponde al peso molecolare dell'idrossido di potassio, pari a 56,1 mg/mol, $[T]$ indica la concentrazione della soluzione titolante, W il peso del campione in grammi, $V_{\text{titolazione}}$ il volume in mL di soluzione titolante utilizzata per neutralizzare il campione acetilato, V_{bianco} il volume in mL utilizzato per determinare il "bianco", ovvero la soluzione priva di isocianato, in maniera tale da garantire che l'acidità dei solventi non condizioni il valore ottenuto.



Figura 38
Titolatore Karl Fisher per
calcolo acidità

– Misura del NCO

Questa tecnica è impiegata allo scopo di rilevare il contenuto residuo di gruppi isocianato all'interno dei prepolimeri prodotti per verificare che rientrino nelle specifiche richieste ed è espresso come percentuale sul peso totale. L'analisi sfrutta una titolazione potenziometrica e prevede di sciogliere un campione di massa nota in un opportuno solvente, di solito THF o toluene, a cui successivamente si addiziona un eccesso di n-butilammina. Siccome il reagente è in eccesso, solo una parte dell'ammina reagisce con l'isocianato a formare urea, mentre la restante parte viene titolata con una soluzione standard (1 M) di HCl.

Questa prova permette dunque di calcolare la percentuale di NCO secondo la formula:

$$\%NCO = \frac{PM_{iso} * [HCl] * (V_{bianco} - V_{titolazione}) * 100\%}{1000 * W}$$

dove PM_{iso} è la massa molecolare dell'isocianato utilizzato, $[HCl]$ è la concentrazione di titolante, 1000 il fattore di conversione da grammi a milligrammi e W la massa totale del campione.

– **Misura del numero di ossidrilie (OH)**

Misurare il numero di OH in un campione, normalmente poliolico, permette di ricavare indirettamente la concentrazione dei gruppi ossidrilie per unità di massa in grado di reagire con l'isocianato. Tale concentrazione viene calcolata come milligrammi di KOH necessari per neutralizzare l'acido acetico (o ftalico), liberato in soluzione dopo acetilazione di 1 grammo di campione con il corrispettivo anidride.

Inizialmente il campione viene pesato, sciolto in piridina e viene addizionata anidride ftalica in eccesso, per poi successivamente venire scaldato in un forno a microonde (compatibilmente con la temperatura di degradazione del campione) per favorire la cinetica della reazione tra l'anidride e gli OH liberi nella soluzione. Infine, eseguendo la titolazione con una soluzione a titolo noto di KOH, tracciandone l'andamento per via potenziometrica, si ottiene il numero di OH utilizzando la seguente formula:

$$N^{\circ} OH = \frac{PM_{KOH} * [HCl] * (V_{bianco} - V_{titolazione})}{W} + AV$$

dove PM_{KOH} è il peso molecolare dell'idrossido di potassio, $[HCl]$ la concentrazione della soluzione titolante, W il peso del campione in grammi e AV il valore di acidità del campione.

– **Determinazione del numero di Ammina e dell'Alcalinità**

Queste prove sperimentali sono eseguite su gran parte delle miscele che passano dalla produzione al LCP, ma per testare la qualità delle schiume espanse, i dati ricavati dal prepolimero non sono sufficienti e si rivela dunque necessario svolgere la reazione completa e valutare le proprietà del materiale direttamente sulla schiuma stessa.

Nel caso del CosyPUR[®] si svolgono dunque delle prove standard note come "Prove di reattività", valide anche per la maggior parte delle schiume espanse, così suddivise:

– **Cup test e Densità in libera:**

In questa prova si vuole ottenere una schiuma poliuretanicca all'interno di un bicchiere di 75cL, seguendo una sequenza formata da tre step: dosaggio, miscelazione, polimerizzazione ed

espansione (Figura 36). Il campione viene messo in prima istanza a raffreddare in un abbattitore termico in modo da raggiungere in pochi minuti una temperatura compresa tra i 20 e i 23 °C.



Figura 39 – Step di reazione tra isocianato e poliolo con produzione di schiuma poliuretanica (Fonte: Materiale BASF)

Con questa azione si vuole standardizzare la prova ad una temperatura fissata e ridurre l'effetto che avrebbe sul processo di espansione, poiché una maggiore temperatura porta ad una maggiore dilatazione volumetrica, ulteriormente avvantaggiata dal calore prodotto durante la polimerizzazione. Raggiunti i venti gradi si uniscono componente A e componente B e si miscelano per 20 secondi in modo che il composto inglobi più aria possibile prima dell'inizio della reazione. A questo punto si osserva il bicchiere per venti minuti e si registrano tre importanti parametri: il tempo di crema, di solito nell'ordine di una dozzina di secondi, che rappresenta l'istante in cui la massa di reazione passa da un colore bruno ad un colore crema, segnalando l'inizio crescita, il tempo di fine espansione, ovvero il momento in cui la schiuma cessa di gonfiarsi e il tempo di filo, detto anche tempo di gel, un punto intermedio tra questi due che segnala la completa formazione della struttura polimerica.

Durante la reazione, infatti, la viscosità della schiuma incrementa esponenzialmente fino a raggiungere delle caratteristiche più simili ad un solido e in questa condizione il tempo di filo rappresenta il momento in cui, poggiando sulla cima della schiuma bagnata uno stuzzicadenti e sollevandolo di una decina di centimetri, si forma un filo elastico di poliuretano.

Il tempo di filo e il tempo d'impronta, il quale identifica il punto in cui la schiuma risulta meno "appiccicosa" e in una condizione simile a quella del prodotto finito, dipendono dal grado di reattività dei reagenti e dei catalizzatori scelti, ovvero dalla composizione della miscela.

Per rendere più semplice e oggettiva l'analisi, che normalmente viene svolta a vista dall'operatore del laboratorio LCP, è possibile adottare un misuratore ad ultrasuoni, che in automatico traccia la curva di crescita della schiuma espansa e pone il tempo di filo ad una distanza prestabilita dal punto di flesso.

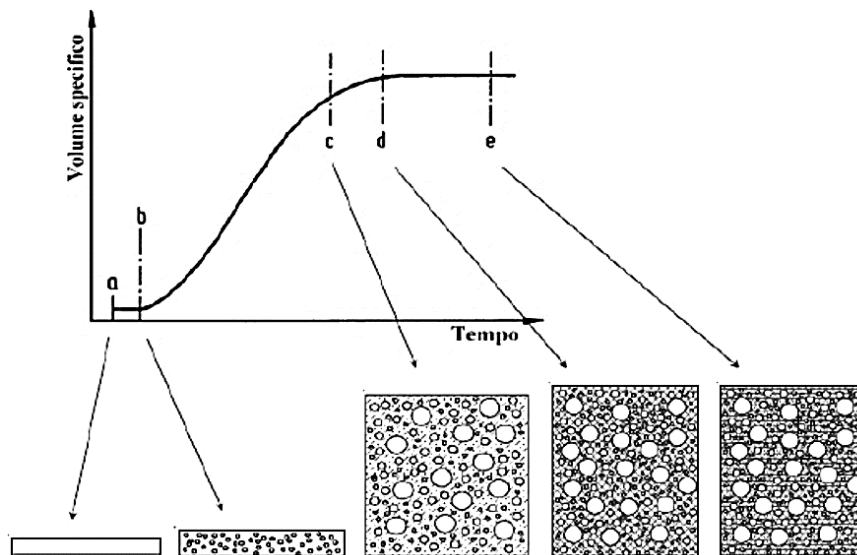


Figura 40 – Curva di crescita di un poliuretano espanso: (a) tempo di fine miscelazione; (b) tempo di crema; (c) tempo di filo; (d) tempo di fine crescita; (e) tempo di impronta (Camesasca S., 2010)

In questo frangente, una volta che la struttura poliuretanicica è stabile e completamente formata, si procede al calcolo della densità. Questa si calcola con un semplice rapporto tra massa e volume tagliando l'eccesso di schiuma sporgente dal bicchiere, di cui il volume è noto, e pesando il campione ottenuto. Analisi di questo tipo vengono anche condotte su CosyPUR® SuperSoft, schiume rigide e semirigide.



Figura 41
Densità in libera

– **Prova di affondamento:**

Anche in questa prova, il campione poliolicico viene in prima istanza messo a raffreddare in un abbattitore termico, miscelato per 20 secondi con isocianato per mezzo di un agitatore verticale da laboratorio e, una volta cominciata la reazione, versato all'interno di uno stampo con pressa riscaldata. La schiuma viene lasciata espandere all'interno dello stampo per 5 minuti, in modo da ottenere un cuscino con una caratteristica forma da test, come riportato in *Figura 40*, e dopo un minuto lo si sottopone ad una compressione nella quale il dinamometro affonda fino al 40% della



Figura 42
Prova di affondamento

sua altezza. Il metodo di prova si basa sulla teoria che le celle chiuse all'interno della schiuma poliuretanicica generino una contropressione maggiore rispetto alle celle aperte, ottenendo dunque che, quando il timbro di indentazione comprime la parte stampata, si registri un minore grado di affondamento.

Di conseguenza, misurando la reazione vincolare del cuscino sul timbro e riportando il valore in newton, si riesce ad avere una stima della "morbidezza" del prodotto. Tuttavia, per quanto il

metodo segua una procedura rigorosa, la sua precisione risulta scarsa, in quanto ripetendo l'esperimento su due campioni presi nello stesso momento, i valori ottenuti possono differire di diverse unità. È inoltre da considerare il fatto che la struttura è ancora in continua formazione e che impiega almeno 72 ore prima di completare del tutto il processo di reticolazione, il che significa che effettuare la prova in anticipo o in ritardo di anche solo un minuto, condiziona notevolmente il risultato.

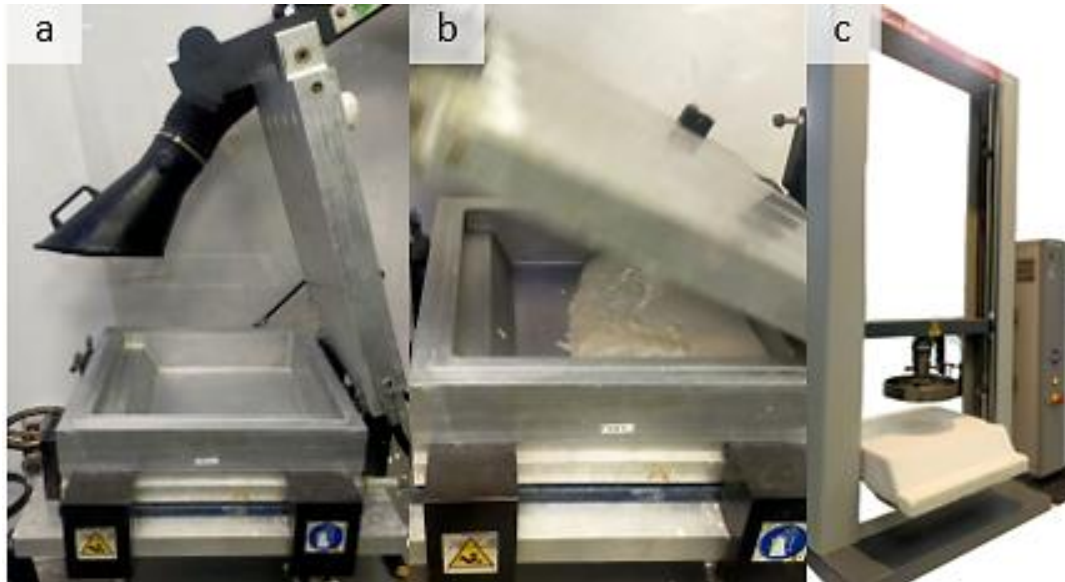


Figura 43 – Prova affondamento: (a) Pressa riscaldata; (b) Inserimento della schiuma; (c) Collaudo con dinamometro

– Reattività in libera (Test del sacchetto)

Per la prova di reattività in libera, si eseguono gli stessi passaggi eseguiti nel Cup test, con la differenza che si impiega un sacchetto trasparente anziché un bicchiere per osservare lo sviluppo della reazione, come in *Figura 41*. In questo processo infatti è possibile visionare con maggior precisione l'effetto della catalisi sulla schiuma, la quale, non condizionata dalle pareti del bicchiere, ha la possibilità di espandersi liberamente e fornire così informazioni sull'efficacia dei catalizzatori e sulla forma finale che acquisirà il prodotto finito. Vengono infatti presi anche in questa circostanza i tempi di inizio reazione e fine crescita, ma in più viene considerato come parametro di valutazione anche il profilo finale della schiuma, la quale deve risultare gonfio e non presentare segni di fori o bolle, superficiali, o effetti di “sigh back”, ovvero di collasso. Con questa prova si intende perciò simulare il comportamento che la miscela di componente A e di componente B può sviluppare presso il



Figura 44 – Test del sacchetto: Esempi di cuscini con qualità decrescente da sinistra a destra

la schiuma, la quale deve risultare gonfio e non presentare segni di fori o bolle, superficiali, o effetti di “sigh back”, ovvero di collasso. Con questa prova si intende perciò simulare il comportamento che la miscela di componente A e di componente B può sviluppare presso il

cliente, ed evitare così ripercussioni su volumi maggiori. Per questa ragione anche l'analisi estetica rappresenta un parametro chiave della valutazione.

Questa analisi viene condotta solo su CosyPUR® SuperSoft, i quali non sono oggetto di studio.



Figura 45 – Prova di reattività in libera: schiuma in espansione nel sacchetto

– **Cellulazione con taglio:**

Successivamente alla prova di reattività in libera o allo stampo del cuscino tramite RIM, si procede con la dissezione del prodotto e con la valutazione della struttura cellulare, usando come confronto un campione considerato conforme ai requisiti minimi di qualità. Questa procedura è abbastanza soggettiva e connessa all'esperienza degli operatori, ma si rivela comunque molto efficace per riconoscere a prima vista un campione non in specifica.

In *Figura 43* sono riportate come esempio la sezione di un CosyPUR® Viscoelastico, con le sue caratteristiche celle chiuse, e di un CosyPUR® Supersoft, con le sue caratteristiche celle aperte.

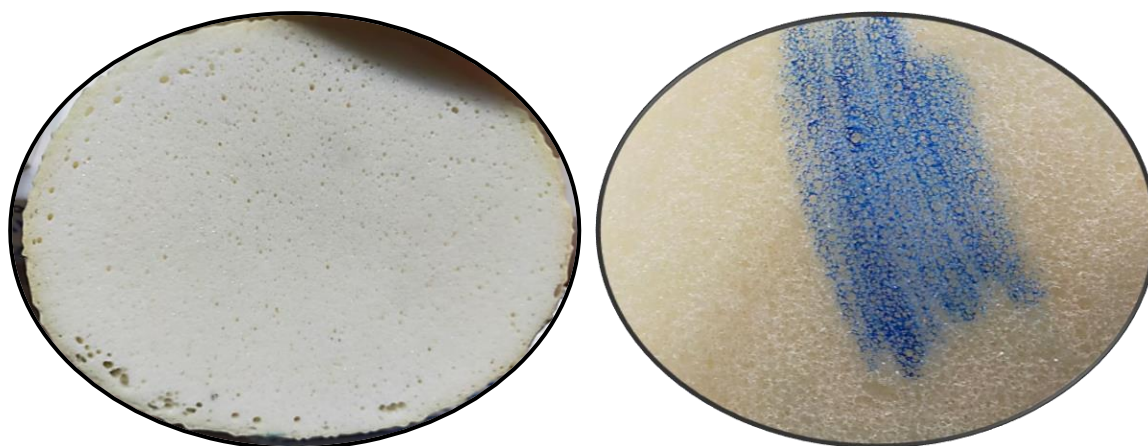


Figura 46 – Apertura cellulare CosyPUR® Viscoelastico Vs CosyPUR® Supersoft

2.3.3 Strumenti per il controllo del processo produttivo

Per monitorare l'attività dei miscelatori e per organizzare la produzione quotidiana, l'azienda dispone di un insieme di software professionali altamente specializzati, il cui principale compito è quello di garantire un elevato grado di sicurezza dell'impianto e l'automazione efficace del processo produttivo.

Nel dettaglio, il sito impiega quattro tipi di software, tra loro interconnessi attraverso una comunicazione tra più livelli network, che sono:

- SAP, un sistema software ERP (Enterprise Resource Planning) gestionale, ampiamente utilizzato dal reparto marketing, logistica e pianificazione per registrare, programmare e catalogare gli ordini di produzione. Al suo interno sono contenuti tutti i dettagli riguardanti le ricette dei prodotti e la loro composizione chimica, nonché i codici delle materie prime, degli ordini da evadere e i clienti a cui sono destinati. Tramite questo programma è infatti possibile attribuire a tutte le materie prime in ingresso e ai prodotti in uscita un codice univoco cifrato che verrà poi riportato sulle relative etichette. Ad ogni prodotto ordinato al reparto commerciale viene assegnato un numero di batch che verrà poi comunicato al PUR-MES e stampato sull'ordine di processo.
- PUR-MES (Manufacturing Execution System), o middleware, ovvero un software per la gestione della produzione che viene impiegato per preparare le ricette, assegnarle ad un particolare impianto di miscelazione o reazione e per impostare gli step di carico delle materie prime, i tempi e le condizioni operative del processo. Al numero di batch ricevuto da SAP il middleware attribuisce dunque automaticamente la ricetta e l'insieme di step standard da seguire per ottenere un determinato prodotto, consentendo comunque allo staff dell'Ufficio Produzione di correggere le condizioni operative del processo da terminale. Tali istruzioni verranno poi eseguite automaticamente in linea o manualmente dagli operatori sul campo attraverso l'interfaccia di PCS7.
- SIMATIC PCS 7, un software SCADA (Supervisory Control And Data Acquisition) che permette la gestione automatica e manuale dell'impianto produttivo applicando le istruzioni provenienti da PUR-MES tramite l'esecuzione di funzioni logiche registrate e comparate dai PLC (Programmable Logic Controller). Infatti, la quasi totalità dei reattori e dei miscelatori presenti in reparto sono gestiti da un proprio PLC, cioè un computer che elabora i segnali digitali ed analogici provenienti dai sensori montati sugli impianti e che invia agli attuatori l'istruzione da eseguire quando si raggiunge un determinato valore limite. I PLC registrano dunque tutti i dati degli strumenti collegati all'impiantistica di processo (come pompe, sensori di pressione e temperatura, sensori di livello dei serbatoi, ...) e li trasmettono in tempo reale all'interfaccia software PCS 7, all'Ufficio Produzione e alla sala controllo, ubicata in posizione sopraelevata tra i reparti A e B. Uno dei vantaggi di questi DCS (Distributed Control Systems), oltre alla visualizzazione dello stato del processo in tempo reale, è la segnalazione di eventuali anomalie su PCS 7 tramite avvisi

acustici e la comparsa di finestre riepilogative sul monitor che descrivono all'operatore il genere di inconveniente riscontrato.

- Microsoft ACCESS, usato come principale database di gestione qualità per registrare in modo sistematico i risultati delle prove sperimentali condotte all'interno del LCP. Tramite questo programma, collegato ad un apposito scanner, è possibile monitorare in tempo reale lo stato di avanzamento del test di qualità del prodotto, visualizzare le schede di sicurezza e le proprietà chimiche e fisiche delle materie prime e dei prodotti impiegati.

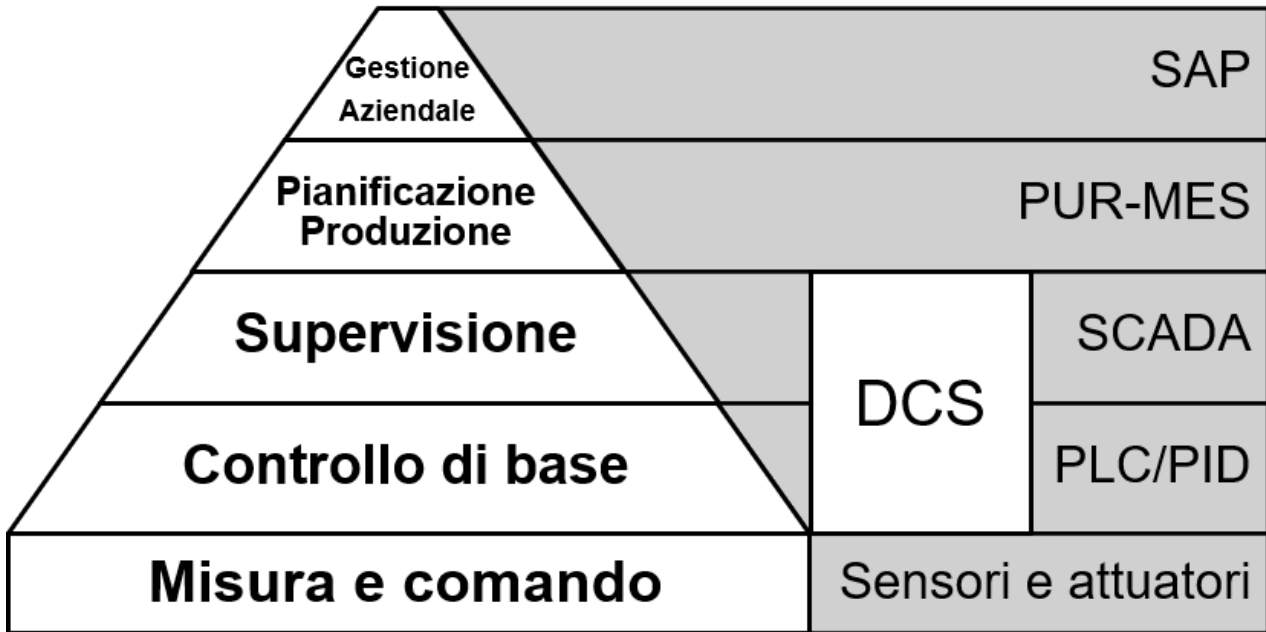


Figura 47– Schema di gestione dell'impianto secondo una strategia di integrazione verticale

La caratteristica più interessante di questi software è la raccolta minuziosa dei principali parametri di processo (pressione, temperature prodotto e camicia, velocità agitatore, etc.), i quali vengono registrati ad intervalli di tempo regolari e archiviati dal sistema su più server ridondanti, in modo che si possa sempre risalire ai dati passati di una specifica produzione. Questa peculiarità si è rivelata particolarmente importante in fase di studio dei prodotti e per l'analisi dati delle mescole.

Il sito BASF raccoglie i dati dei sensori e li presenta in tempo reale sotto forma di grafici denominati "Trend", di cui si può osservare un esempio in *Figura 45*, che consentono di visualizzare aggiornamenti dei dati ogni 6 secondi, evidenziando variazioni e tendenze significative. In caso di anomalie in una mescola, è pratica comune stampare il relativo trend e confrontarlo con quello di una mescola analoga prodotta precedentemente, al fine di individuare eventuali difformità nel processo. Questi grafici si distinguono per la loro precisione e affidabilità; tuttavia, a causa dell'elevata quantità di memoria che occupano sui server, i dati vengono trasferiti in modo riassuntivo su fogli Excel, con intervalli regolari di un minuto, e vengono raccolti nella cartella "Archives".



Figura 48 – Trend operativo di due prodotti realizzati nel medesimo miscelatore

I parametri più importanti osservabili in questi grafici sono essenzialmente sei: la temperatura in ingresso alla camicia del reattore, la temperatura in uscita dalla camicia, la temperatura interna al reattore (misurate mediante termoresistenze), la velocità della girante in numero di giri al minuto, il peso del prodotto in chilogrammi (misurato dalle celle di carico delle bilance alla base del vessel) e gli step di processo, a ciascun dei quali viene assegnato un numero secondo la legenda di Figura 49.

LEGENDA STEP (#)
 01-CHK, 02-CDT, 03-CP1, 04-CP2, 05-CV1, 06-CV2, 07-CSV, 08-CDI, 09-CDB,
 10-RZN, 11-INA, 12-INM, 13-SIS, 14-SAB, 17-RIC, 18-CMS, 19-CPV, 22-KAT

Figura 49 – Rappresentazione degli step di processo sui Trend

Siccome nella ricetta di uno specifico materiale le condizioni operative vengono mantenute quasi sempre identiche tra un batch e l'altro, salvo anomalie o errori in fase di associazione tra ricetta e batch, i due parametri che tendono ad avere il comportamento più variabile e dunque più interessante da esaminare sono la variazione della massa e la sequenza degli step, rappresentati rispettivamente da una linea nera il primo e da una linea viola tratto punto il secondo. Dalla sequenza di carico e dalla variazione di massa è infatti facile valutare l'intervallo di tempo tra l'inizio di un ciclo e quello successivo e al contempo verificare se gli step hanno subito variazioni nell'ordine o nella durata.

Ad esempio, consultando la Figura 48, è possibile notare due cicli produttivi molto simili ma distinti, informazione evidenziata dal fatto che la massa si azzerava intorno alle 5:00 del mattino, segno che il miscelatore è stato completamente svuotato. È inoltre possibile osservare che nel secondo processo è stato aggiunto un riciclo, suggerendo che la miscela non aveva raggiunto la qualità prevista.

Come facilmente intuibile dalla Figura 48, il grande limite di questi grafici risiede però nella mancanza di un codice identificativo del batch esaminato, elemento che complica notevolmente il confronto tra i

diversi prodotti. Infatti, l'unico parametro che permette di identificare una determinata miscela è solo la data e l'orario di produzione.

Sfruttando questa informazione si intende associare ai vari prodotti registrati sul PUR-MES il corrispettivo trend, in modo da individuare somiglianze o difformità.

Un altro strumento altrettanto valido, che ha già questa operazione integrata al suo interno, è rappresentato dai cosiddetti file LOG, i quali documentano i dati riportati sui buoni d'ordine in formato di testo. A differenza degli Archives, i file LOG non tracciano l'evoluzione dei parametri operativi minuto per minuto, ma registrano esclusivamente l'avvio di nuove operazioni sul PCS 7, estraendo le informazioni dai PLC collegati ai miscelatori. Essi riportano quindi solo le operazioni eseguite sui pannelli di comando associati ai miscelatori nel momento in cui vengono approvate o sospese, permettendo dunque di avere un'associazione diretta con tutti i codici delle materie prime utilizzate e soprattutto una corrispondenza temporale affidabile.

Tutti questi tools si rivelano estremamente preziosi nella bad actor analysis e vengono perciò consultati regolarmente dall'azienda quando si presentano anomalie in fase di processo produttivo o durante le verifiche di qualità, al fine di individuare le principali cause dei problemi riscontrati e quindi, o implementare le correzioni necessarie nella miscela analizzata o evitare il ripetersi dell'errore in quelle successive.

3. Studio delle problematiche ipotizzate

3.1 Approccio metodologico

Per analizzare il problema seguendo un approccio metodico e scientifico ed individuare così le principali ragioni alla base di una miscelazione non ottimale si è fatto ricorso ad un'analisi RCA (Root Cause Analysis), un approccio sistematico che consente di identificare le cause fondamentali di un problema, anziché trattare solo i sintomi. In questa analisi è necessario definire la bassa qualità del prodotto come "Top Event", ovvero come evento principale, per poi indagare in modo dettagliato i fattori possibilmente responsabili del risultato e i loro specifici effetti.

Il primo passo da compiere prevede la comprensione minuziosa dell'intero processo produttivo, per poi raccogliere dati e informazioni pertinenti attraverso osservazioni dirette e testimonianze degli operatori e dei tecnici coinvolti nella produzione del materiale studiato.

Come riportato nel libro *Root Cause Analysis* (Allison e Peters, 2022), una volta raccolte tutte le possibili interferenze nel processo, è possibile categorizzarle sfruttando tre metodi:

- **Analisi dei cinque Perché:**
una tecnica semplice ma molto utile che consiste nel chiedersi ripetutamente "Perché?" (generalmente cinque volte) per risalire dalla manifestazione del problema fino alla sua radice.
- **Albero delle Cause:**
Un metodo di analisi che consente di rappresentare l'evento indesiderato al centro di un albero logico, con l'elenco degli effetti che esso genera distribuiti sui rami e l'insieme delle cause, dirette e indirette da cui dipende, suddivise in radici, dove ogni radice rappresenta un percorso causale che può essere approfondito ulteriormente fino a giungere alla causa principale (*Figura A1*).
- **Diagramma di Ishikawa, o Fishbone Diagram** (ovvero diagramma a lisca di pesce, in *Figura A2*):
uno strumento grafico che aiuta a suddividere le potenziali cause del Top Event in diverse categorie, solitamente secondo la regola delle 4M (macchinari, metodi, materiali, manodopera).

Traendo spunto da questi tre metodi, i cui schemi sono riportati in appendice, si è dedotto che la bassa qualità del prodotto può dipendere essenzialmente da cinque possibili fattori chiave in grado di influenzare la miscelazione, che sono: umidità, temperatura, sequenza e metodo di carico, geometria del miscelatore, qualità delle materie prime.

Le prime cause si definiscono IAT (Inside Asset Control), mentre l'ultima è considerata OAT (Outside Asset Control), per indicare che è una variabile esterna che dipende dal fornitore e non può essere prevenuta dal sito BASF, in quanto le prove che vengono svolte in fase di accettazione della materia prima, permettono di confermare solo le specifiche fisiche dei materiali, ma non di prevederne gli effetti in fase di reazione. Come verrà spiegato successivamente, esiste in realtà la possibilità di eseguire dei test di reazione preliminari sulle materie prime per verificarne la qualità prima dell'utilizzo su larga scala, ma tali sperimentazioni non sono pratiche ordinarie perché richiedono un notevole dispendio di tempo e

interferiscono con le attività dei tecnici, distogliendoli da altre mansioni.

Avendo dunque identificato le cause più probabili ed impattanti, il resto dello studio presenterà un'analisi dei dati ed eventuali esperimenti al fine di escludere le cause ipotizzate o trovare eventuali rimedi.

3.2 Umidità

L'umidità riveste un ruolo significativo poiché, come già affermato, l'acqua presente nella miscela agisce come espandente fisico producendo in fase di reazione anidride carbonica, elemento che caratterizza la struttura cellulare della schiuma e la sua densità. Si ipotizza di conseguenza che un quantitativo d'acqua elevato, dovuto a un'eccessiva umidità dell'aria o delle materie prime, possa causare un'espansione maggiore del previsto, portando come effetti o il discostamento della schiuma dai valori standard desiderati, a causa dell'elevata produzione di bolle, o addirittura il collasso della stessa. Tuttavia, durante il calcolo delle proporzioni, il LCP adotta sempre dei valori cautelativi rispetto a quelli teorici, considerando nei conti anche l'umidità naturale contenuta nelle materie prime, e applica eventuali correzioni al fine di mantenere la frazione massica dell'acqua nella miscela entro i limiti accettabili di idoneità, che generalmente variano di 0.2 punti percentuali tra il limite inferiore e quello superiore. Nonostante l'intervallo sembri ristretto, esso rappresenta in verità una differenza di decine di chilogrammi d'acqua dato il grande volume delle miscele in produzione e, poiché l'acqua totale contenuta nelle materie prime corrisponde ad un valore non superiore allo 0.08% della miscela totale, è più probabile supporre che eventuali anomalie nel prodotto finito siano attribuibili a errori di dosaggio piuttosto che a variazioni dell'umidità ambientale. In questo contesto, due fenomeni da tenere particolarmente sotto controllo sono l'errata regolazione delle "code", ovvero i rimasugli di materiale rimasti nel flessibile durante il carico con pompa, e "l'effetto onda", ossia l'oscillazione del peso registrato dalla bilancia a causa dell'azione della girante. Nel primo caso, infatti, l'errata regolazione delle code comporta che una certa quantità di materiale rimanga all'interno del tubo d'aspirazione invece che finire in miscela, andando così a scombinare i rapporti in massa tra l'acqua e gli altri elementi della ricetta.

Nel secondo caso, invece, l'oscillazione del peso durante la miscelazione, inizialmente considerato normale, si è poi rivelato problematico durante l'introduzione di materiali come acqua e apricelle tramite carico automatico, in quanto il sensore della bilancia, ingannato dalle fluttuazioni, può interrompere il processo prematuramente prima di raggiungere il reale valore riportato in ricetta.

Sebbene un errato quantitativo d'acqua sia potenzialmente in grado di compromettere la struttura del prodotto finale, è comunque abbastanza improbabile che il materiale sottoposto ai test di laboratorio sia condizionato da questo aspetto, dato che la quantità d'acqua del campione viene sempre verificata prima di procedere con le prove di reazione. Infatti, se la quantità d'acqua nel campione da 100 cc non è in specifica, si interviene a regolarizzarla prima di procedere con test di espansione. Nonostante ciò, si è voluto studiare comunque il fenomeno nella sezione di analisi dati per escludere ogni possibile correlazione tra l'umidità dell'ambiente e i prodotti fallati.

3.3 Temperatura

Analizzando le possibili cause di una miscelazione inefficiente, si è considerato tra queste anche l'effetto della viscosità, in quanto la maggiore resistenza di un fluido allo scorrimento può complicare notevolmente la miscelazione, rallentando la distribuzione uniforme delle sostanze presenti in mescola, e le operazioni di carico, causando un accumulo indesiderato di materiale residuo nei tubi e nei flessibili. Tuttavia, siccome la viscosità è una variabile strettamente dipendente dalla temperatura si ipotizza che condurre il processo a temperature maggiori possa comportare dei miglioramenti nella miscelazione.

Attualmente, infatti, nei miscelatori del reparto A, le operazioni di mixing e la conservazione delle materie prime avvengono a temperatura ambiente, a differenza di quanto capita nei reattori del reparto B, dove invece la temperatura è mantenuta sotto controllo in un range tra i 50 e i 90°C, sia per rallentare le reazioni di auto-addizione e oligomerizzazione indesiderate degli isocianati (dimerizzazione e trimerizzazione), sia per facilitare le reazioni primarie.

In questo contesto, condurre il processo di miscelazione a temperatura ambiente rappresenta una scelta vantaggiosa sia dal punto di vista energetico che economico, poiché non richiede né preriscaldamento delle materie prime né riscaldamento del vessel, però è un approccio che si rivela efficace solo in presenza di componenti a bassa viscosità, come apricelle e polioli destinati a schiume in blocco, stampate o di tipo CASE (esempio Lupranol[®]), che generalmente presentano viscosità moderate a temperature intorno ai 25 °C (400 ± 200 mPa·s secondo la UNI EN ISO 3219:1996). Diversa è invece la questione per le miscele che comprendono polioli poliesteri, polioli a base amminica o polioli polimerici (Graft polyols), che nonostante possano venire impiegati per gli stessi prodotti finali, hanno viscosità che possono superare i 5000 mPa·s (vedesi Lupraphen[®]).

Anche nel caso di materie prime come catalizzatori e siliconi la miscelazione a temperatura ambiente potrebbe risultare potenzialmente problematica, in quanto avendo valori di viscosità relativamente elevati, intorno ai 2000 ± 200 mPa·s (UNI EN ISO 3219:1996), potrebbero avere una maggiore difficoltà a distribuirsi uniformemente, aumentando la probabilità di segregazione delle fasi.

Per mitigare questi problemi, prendendo spunto dagli studi di Oppon et al. (2015), è stato ipotizzato che un preriscaldamento delle materie prime e un innalzamento della temperatura di miscelazione potrebbe portare benefici significativi in quanto, operare a temperature superiori, intorno ai 50°C, potrebbe ridurre la viscosità dei catalizzatori e dei siliconi e facilitare la loro omogeneizzazione all'interno della miscela. Ciò non solo migliorerebbe l'efficacia della miscelazione, riducendo il rischio di formazione di difetti nel prodotto finale, ma potrebbe anche diminuire il tempo di blending.

3.4 Sequenza e metodo di carico

La sequenza di carico delle materie prime può impattare molto sul mixing, in quanto i materiali impiegati nella ricetta non sono del tutto miscibili tra loro a causa delle specifiche proprietà chimiche dei componenti coinvolti. Infatti, sostanze come i polioli, essendo polimeri a base di eteri o esteri con gruppi

ossidrilici (-OH), presentano una miscibilità con gli altri componenti che dipende fortemente dalla polarità e dalla struttura chimica del poliolo utilizzato. Analogamente, alcuni additivi, come i ritardanti di fiamma, possono essere polari e idrofili, e quindi miscibili con polioli e acqua, mentre altri possono essere non polari, risultando miscibili con i siliconi. Additivi come l'acqua, infatti, essendo composti polari, tendono a miscelarsi efficacemente con i polioli, e molto difficilmente con apricelle, catalizzatori e siliconi. La miscelazione tra acqua e silicone è perciò spesso sconsigliata poiché produce un gel particolarmente denso e difficile da separare, rendendo complesso ottenere una distribuzione uniforme nel volume per via dei forti legami che si creano tra silicone e acqua, comportando così un allungamento dei tempi di miscelazione e dispendio di risorse. Infatti, nelle situazioni in cui si verifica erroneamente questo fenomeno, seppur rare, l'unico modo per aggiungere il gel generatosi alla mescola, senza sprecare il materiale, è quello di versarlo a piccole dosi attraverso il boccaporto, in quanto troppo denso per essere aspirato mediante vuoto.

Per questa ragione, la sequenza di carico prevista nella ricetta è strutturata in modo specifico: inizialmente vengono dosati e premiscelati polioli a diversa densità, seguiti dall'acqua che è miscibile con essi. Successivamente, dopo un adeguato tempo di miscelazione, vengono aggiunti i premixing di siliconi e catalizzatori, accompagnati dal secondo carico di polioli, completando così la ricetta (vedi Figura 31). Eseguendo i passaggi in quest'ordine, si ottiene una miscelazione controllata, che permette a tutti gli elementi di disperdersi, evitando la complessa situazione che si creerebbe se i componenti fossero invece caricati contemporaneamente.

Alla luce di ciò, l'analisi delle sequenze di carico tramite i Trend risulta essere uno strumento molto valido per identificare se eventuali difetti nel prodotto finito possano dipendere in qualche modo dall'ordine con cui si sono caricate le materie prime o dalle quantità introdotte. Nonostante il software PCS 7 renda improbabile sbagliare la sequenza, poiché funziona con un sistema automatizzato che segnala errore quando il codice a barre del materiale da caricare non corrisponde alla partita inserita nella sequenza, i carichi con peso inferiore ai 100 kg rimangono però manuali, come ad esempio la fase di premixing degli



Figura 50 – “Premixing” di catalizzatori (immagine sinistra) e siliconi (immagine destra) in due fusti distinti

additivi e dei catalizzatori, e possono quindi essere soggetti ad errori. Per giustificare le quantità di premixing caricato nel vessel, gli operatori svolgono quindi tutta la fase di dispersione di catalizzatori e additivi su apposite bilance in sala catalizzatori e stampano un'etichetta che allegano all'ordine di processo. In questo contesto, il termine “premixing” è di per sé usato in modo inesatto, in quanto questo step prevede in verità solo una dispersione approssimativa dei siliconi e dei catalizzatori tramite una grossolana colatura in fusti rispettivamente separati, come illustrato in *Figura 50*.

Non è ancora dimostrata una differenza nella qualità del prodotto finito legata all'ordine con cui i materiali vengono versati nel fusto, in quanto le rispettive densità di siliconi e catalizzatori sono simili tra loro; tuttavia, si ipotizza che effettuare una reale pre-miscelazione di tali sostanze insieme al poliolo prima dell'introduzione nel vessel, possa portare ad una soluzione totalmente omogenea in minor tempo. A riprova di ciò, si è voluto verificare la fattibilità di tale ipotesi in laboratorio osservando la differenza tra un campione di silicone miscelato con poliolo ed uno non miscelato.

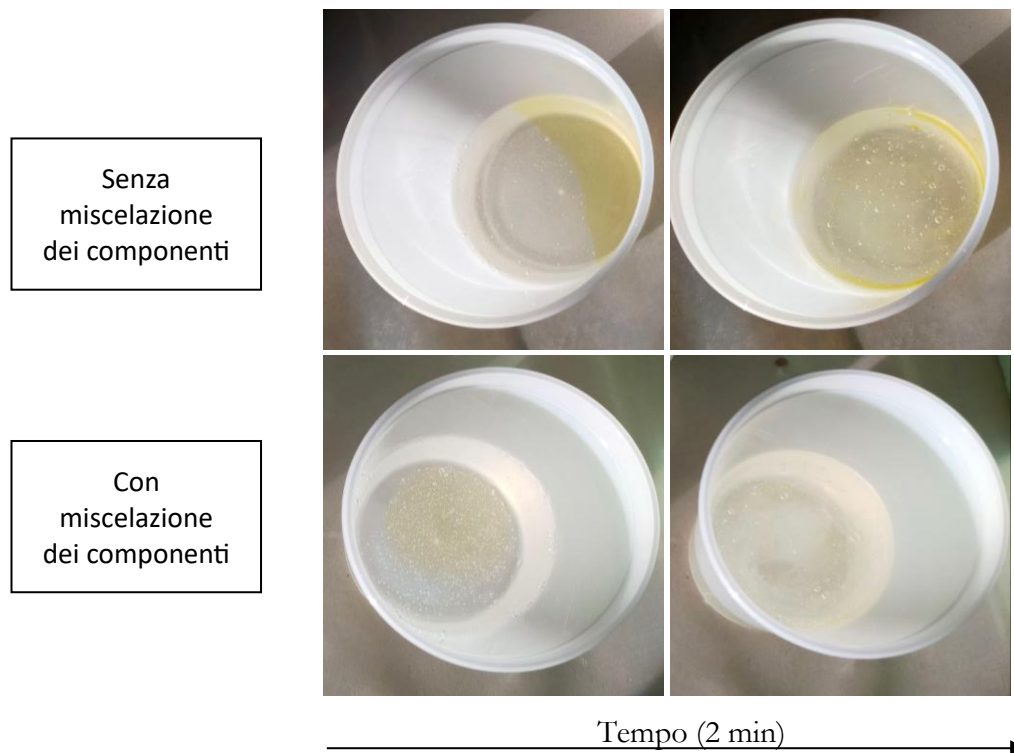


Figura 51 – Confronto in laboratorio tra miscelazione e non miscelazione di silicone e poliolo

Nelle immagini in alto i due materiali che sono stati semplicemente uniti senza essere miscelati, mostrano un'evidente separazione tra le due fasi, con il silicone (di colore giallognolo) che tende a formare una pellicola sulla superficie del poliolo a causa delle loro differenze di densità e polarità. Nelle immagini in basso, dopo la miscelazione, si osserva invece un'emulsione, con il silicone disperso nel poliolo, suggerendo un certo grado di omogeneità nel campione. Anche a distanza di tempo si nota, nel caso di componenti non miscelati, una distinzione delle fasi ancora abbastanza visibile; ciò indica che, sebbene la miscelazione avverrà nel vessel insieme alle altre materie prime, ci si aspetta una distribuzione più lenta in assenza di pre-miscelazione. Anche in una simile situazione, dove è possibile non solo che il fluido rimanga segregato, ma che addirittura stratifichi per differenza di densità, è comunque possibile intervenire sul processo di miscelazione azionando un riciclo interno.

Un'altra caratteristica da segnalare riguardo al metodo di carico riguarda la quantità residua di catalizzatore che rimane nel fusto del premixing invece di essere caricata nel miscelatore. Per come è progettato il pescante di aspirazione, non è infatti possibile risucchiare tutto il materiale presente in fusto ma rimane sempre una minima parte sul fondo. I catalizzatori sono però elementi molto rilevanti nel processo, a tal

punto che è sufficiente anche un solo chilo di differenza su una mescola da 6 tonnellate, per alterare la velocità di reazione tra componente A e isocianato e fare uscire la mescola fuori specifica. Tuttavia, è importante sottolineare che eventuali mancanze o eccedenze nei catalizzatori possono essere rilevate attraverso test di reazione, e di conseguenza si è riscontrato che, in generale, difficilmente l'esigua quantità rimasta nei fusti possa influenzare l'esito della miscelazione, ancor meno se il residuo fosse costituito da siliconi.

Un caso più impattante, già accennato, si verifica invece quando una parte del materiale rimane intrappolata all'interno del flessibile di aspirazione a causa della sua elevata viscosità, sottraendo così materiale utile a rafforzare la struttura della schiuma. In tale frangente, la quantità di silicone o catalizzatore bloccata nel flessibile è di gran lunga superiore a quella che potrebbe rimanere sul fondo del fusto, rappresentando una fonte più concreta di alterazione della mescola. Per mitigare l'impatto di questo fenomeno, una delle soluzioni praticate consiste nel ripulire il flessibile da gran parte del materiale residuo tramite l'impiego di una pompa a vuoto durante la fase di aspirazione dei catalizzatori.

In aggiunta, lo step di riciclo esterno previsto garantisce il recupero completo del materiale bloccato nel flessibile ed esclude la sua influenza sul prodotto finale.



Figura 52 – Residui di materiale nel flessibile di aspirazione

3.5 Qualità della materia prima

Tra le problematiche esaminate, quella indubbiamente più impattante è la qualità della materia prima, specialmente se riferita agli additivi silicnici, i quali hanno il ruolo di regolare l'apertura cellulare.

I fattori che possono alterare la qualità della materia prima possono essere molteplici: i materiali possono infatti degradare durante il trasporto o durante il periodo di stoccaggio, essere inquinati da altre sostanze durante la miscelazione o addirittura partire fallate già dalla fonte, ovvero dal fornitore.

I trasporti delle materie prime avvengono principalmente su strada, tramite autobotti, e seguono in linea teorica una precisa sequenza di istruzioni volte a garantire un trasporto in totale sicurezza e a preservare la qualità del materiale. Le autocisterne devono dunque essere sempre mantenute in pressione, chiuse ermeticamente, per evitare la fuoriuscita di vapori o l'ingresso di contaminanti esterni, coibentate e dotate di un sistema di controllo e mantenimento della temperatura.

È superfluo dire che nella pratica non sempre le procedure vengono severamente rispettate e che quindi non è da escludere che l'umidità e la temperatura esterna, unitamente ad un lungo tragitto su strada, possano comportare cambiamenti nelle proprietà della materia prima. Per ovviare a questa eventualità, le

materie che arrivano tramite autobotte devono essere sempre esaminate in laboratorio e rispettare i parametri concordati col fornitore nella scheda tecnica, prima di essere scaricate e stoccate.

Anche durante la fase di conservazione è importante rispettare alcuni accorgimenti: infatti, materiali come gli isocianati, piuttosto sensibili alla temperatura per via della loro tendenza a cristallizzare, vanno spesso conservati in camera calda o riscaldati prima di procedere con la miscelazione nel reattore. D'altra parte, i polioli e i siliconi sono invece generalmente stoccati in magazzino, senza un preciso controllo sull'umidità o la temperatura dell'ambiente interno, anche se, trovandosi in un ambiente al chiuso, difficilmente rischiano di essere esposti a condizioni estreme. Esaminando il periodo di conservazione delle materie prime, si è osservato che, nonostante quest'ultime tendano a degradarsi lentamente, sono comunque soggette a stratificare per densità, soprattutto le miscele di componente A. Nondimeno, si ritiene che tale caratteristica influisca in modo marginale sul prodotto finito, in quanto sia il campione prelevato sia il batch finale inviato al cliente, verranno adeguatamente miscelati per avviare la reazione. Altro aspetto da non sottovalutare è il tempo di stoccaggio dell'isocianato, perché col passare del tempo, si abbassa il numero di NCO, fattore che può compromettere la reazione di formazione del poliuretano. Anche in questo caso è però improbabile che la qualità dell'isocianato sia causa di difetti nella schiuma poiché i vari componenti B vengono utilizzati in numerosi prodotti diversi, permettendo di individuare rapidamente l'isocianato come elemento comune in caso di problemi.

Per quanto riguarda l'inquinamento del materiale, ci si riferisce a quelle situazioni in cui la mescola è stata avviata senza un preventivo lavaggio, mischiandosi così con i materiali della mescola precedente ancora presenti nel vessel o nel flessibile. Tale situazione normalmente si verifica solo con mescole affini o con batch diversi dello stesso prodotto, dove le materie prime sono essenzialmente le stesse e non rappresentano perciò un problema per la miscelazione. Ciò è confermato dalle analisi condotte, che hanno evidenziato come il mancato lavaggio di un batch con risultati del test di qualità scadenti e un lungo tempo di blending, non abbia condizionato la mescola successiva dello stesso materiale, generando un prodotto finito perfettamente negli standard. Nel caso in cui invece non venisse effettuato il lavaggio tra due mescole con materie prime differenti, è probabile aspettarsi un prodotto fuori specifica, sebbene anche la quantità di materiale inquinante rispetto al volume totale ricopra una certa importanza. Infatti, trattandosi spesso di una contaminazione di pochi chili rispetto ad una mescola di tonnellate, non sempre gli effetti del materiale inquinanti sono visibili.

Proprio per questa ragione, in alcune aziende è pratica comune riutilizzare una piccola parte di materiali difettosi o di scarto come diluenti di mescole di maggiore qualità, in modo da non dover ricorrere allo smaltimento. Prendendo spunto da ciò si è dunque ipotizzato se la condizione di prodotto fuori specifica potesse anche dipendere dalla qualità delle materie prime provenienti dal fornitore. Normalmente, il LCP controlla il 100% delle materie prime in ingresso presso lo stabilimento, sulla base dei parametri riportati sul certificato di analisi inviato dal fornitore (ad esempio contenuto d'acqua, acidità, alcalinità etc.), e assicura la qualità della materia prima nella quasi totalità dei casi, ma alcuni materiali possono presentare

comunque anomalie riscontrabili solo tramite test addizionali più specifici in grado di valutare gli effetti sul prodotto finito. Tali prove aggiuntive non sono tuttavia pratiche ordinarie perché richiedono un notevole dispendio di tempo e interferiscono con le attività degli addetti LCP, distogliendoli da altre mansioni. Per questo motivo le suddette verifiche sono poco frequenti e riservate a situazioni particolari, come in caso di reclamo sulla qualità del prodotto da parte di un cliente o in caso si stia collaudando un nuovo materiale. La verifica sperimentale di tale ipotesi verrà affrontata nel capitolo 4.

3.6 Geometria dell'apparato

La miscelazione dei liquidi costituisce un'operazione fondamentale in numerosi processi industriali, poiché l'assenza di omogeneità può compromettere fortemente la qualità del prodotto finale, creando zone non reagite o innescando reazioni competitive indesiderate. Infatti, quando i reagenti sono uniformemente distribuiti, la loro dispersione reciproca garantisce un'ampia superficie di contatto tra le fasi, favorendo una rapida diffusione e una reazione regolare. Al contrario, una miscelazione inadeguata può portare a una reazione più veloce della diffusione, causando la segregazione tra le fasi e la formazione di sottoprodotti indesiderati a causa dell'interazione incompleta dei reagenti principali.

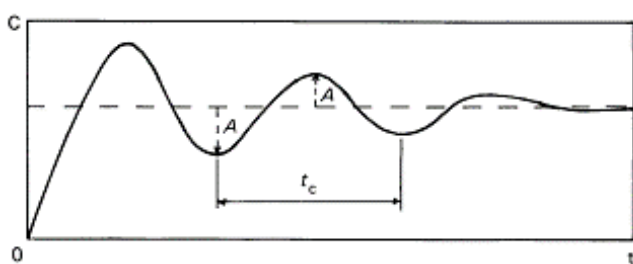


Figura 53 – Concentrazione di tracciante nel tempo, registrata via sonda in un determinato punto di un reattore agitato.

Proprio per via dell'interesse crescente verso una miscelazione ottimale e conveniente dei fluidi all'interno di reattori agitati, a partire dalla seconda metà del XIX secolo, numerosi sono stati gli studi sull'argomento, con contributi significativi da parte di Levenspiel (1962), Grenville (1992), Fogler (1999), e Baldyga e Bourne (1999). Partendo da queste ricerche, è stato possibile nel corso del

tempo sviluppare concetti teorici e modelli sperimentali adatti a spiegare il comportamento dei fluidi e a progettare reattori più efficienti. A questo scopo vennero introdotti tre tempi caratteristici: il tempo di blending, il tempo locale di miscelazione (local mixing time) e il tempo di reazione.

Patterson et al. (2003), e altri autori precedenti, definiscono il blending time come il tempo necessario, in seguito ad una modifica al flusso in ingresso di un recipiente agitato di tipo batch, affinché la variazione spaziale della concentrazione media scenda al di sotto del 5% della variazione originale; ovvero indica il tempo sufficiente a raggiungere un certo grado di omogeneità nell'intero volume del miscelatore.

Il local mixing time (tempo di miscelazione locale) invece è definito come la misura della rapidità con cui un volume casuale di tracciante (noto come "blob") viene miscelato all'interno di un reattore, fino a raggiungere dimensioni dell'ordine di grandezza delle scale di turbolenza più piccole, in cui l'energia turbolenta viene dissipata dalla viscosità del fluido. Poiché questo termine si riferisce al tempo necessario a ridurre le fluttuazioni di concentrazione di un componente a un livello accettabile di omogeneità locale,

viene generalmente misurato in termini di deviazione standard della concentrazione puntuale rispetto alla concentrazione media desiderata.

Infine, il tempo di reazione indica l'intervallo temporale necessario affinché una reazione converta una parte significativa di reagenti in prodotti, e dipende da parametri quali l'ordine di reazione, le costanti cinetiche e le condizioni operative (concentrazione, temperatura e presenza di catalizzatori, etc.).

La competitività tra il tempo di reazione e il tempo di diffusione del fluido nella fase continua, ad opera dei fenomeni di trasporto che si sviluppano nel sistema, hanno portato a suddividere la miscelazione in tre principali regimi: macromixing, che riguarda la distribuzione globale dei componenti nel miscelatore a livello macroscopico; mesomixing, che elimina le zone di concentrazione locale; e micromixing, che garantisce l'omogeneità a livello molecolare.

In base all'efficienza e al livello di miscelazione ricercati, è dunque necessario valutare come parametri chiave:

- La distribuzione della velocità:
Per eliminare le zone stagnanti all'interno del vessel e a garantire uniformità alla miscela, è fondamentale il ruolo dell'agitatore, in termini di velocità di rotazione, di dimensioni della girante e di forma delle pale.
- L'efficienza energetica:
Si definisce ottimale quando si ottiene una miscelazione completa impiegando la minima quantità di energia e ciò si può valutare attraverso il numero di potenza o considerando la dissipazione di energia dell'agitatore.
- Il tempo di miscelazione (Blending Time):
È il tempo necessario per raggiungere un livello desiderato di omogeneità nella miscelazione, e per questa ragione può essere utilizzato come elemento di confronto tra diversi reattori poiché, se a parità di condizioni operative come velocità di agitazione, geometria del vessel e proprietà del fluido, una modifica a un singolo parametro del reattore permette di ridurre il tempo di miscelazione, ciò rappresenta un miglioramento dell'efficienza del miscelatore, in quanto significa che si è raggiunta la stessa qualità desiderata in un periodo di tempo minore.
- La portata e il flusso:
Sono parametri strettamente legati al numero di pompaggio, un valore che esprime l'efficienza con cui l'impeller riesce a generare la portata e il flusso necessari per garantire che tutti i componenti della miscela vengano uniformemente distribuiti.
- Le proprietà reologiche del fluido:
Durante la miscelazione è indispensabile considerare le proprietà fisiche del fluido come la densità, la viscosità, la polarità dei suoi composti e il loro frazionamento della fase dispersa, nonché eventuali variazioni durante il processo dovute ad alterazioni della temperatura, della pressione o del gradiente di velocità.

- La geometria del vessel:

La forma e le dimensioni del vessel combinate con la posizione e il tipo di impeller, influenzano significativamente la miscelazione, in quanto una geometria ben progettata minimizza le zone morte e migliora l'efficacia del miscelatore.

Focalizzando l'attenzione su quest'ultimo punto, studi come quelli condotti da Grenville (1992), da Patterson et al. (2003), Rewatkar e Joshi (1988) hanno evidenziato come l'efficienza del processo di miscelazione dipenda da diversi parametri interni, tra cui la velocità di agitazione, il tipo di impeller e la geometria del serbatoio, descritta attraverso i rapporti geometrici adimensionali D/T , con D corrispondente al diametro dell'agitatore e T al diametro del serbatoio, C/T , dove C indica la "clearance", ovvero la distanza tra il fondo del tank e l'agitatore, e H/D , con H riferito all'altezza del liquido.

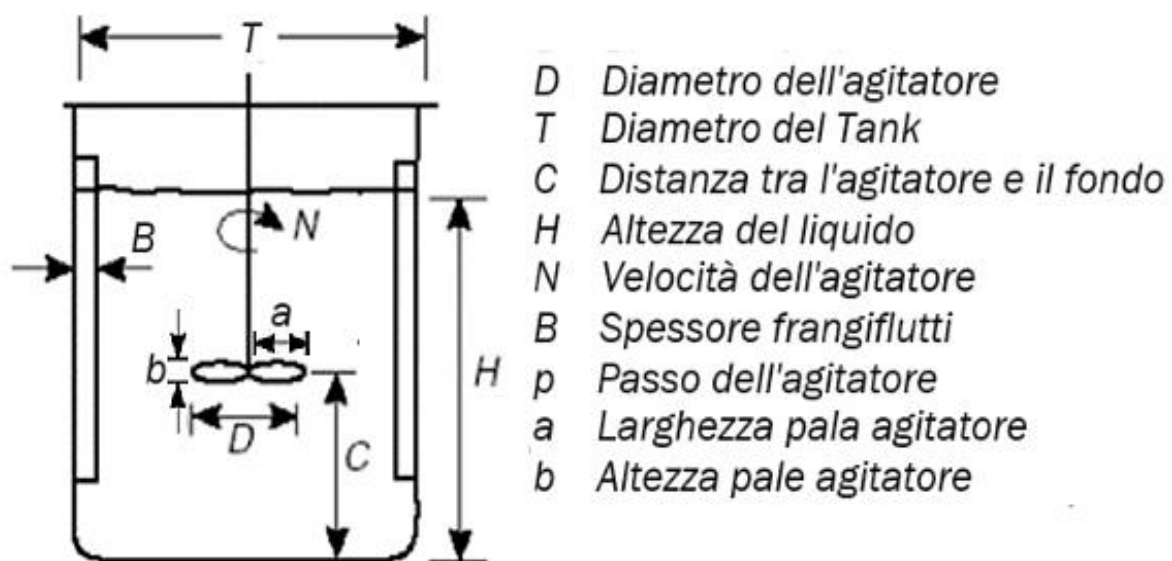


Figura 54– Schema di miscelatore batch con le relative grandezze e la loro definizione

Esprimere la geometria attraverso rapporti adimensionali è un sistema estremamente efficace per svolgere il confronto tra reattori di diverse dimensioni e permettere lo scale up dell'impianto.

L'interessante risultato ottenuto da questi ed altri numerosi studi mostra come qualsiasi piccola variazione nelle geometrie del vessel e della girante abbia effetti considerevoli sul consumo energetico, sul flusso, sulla distribuzione delle dimensioni delle gocce e soprattutto sul tempo di miscelazione.

Per questa ragione, tra le cause connesse ai problemi di miscelazione, si è ipotizzato potesse avere un certo peso anche la geometria del miscelatore. I miscelatori esaminati in questo frangente sono quelli maggiormente utilizzati per la miscelazione dei CosyPUR[®] viscoelastici, ovvero M14, M19, M20.

Le caratteristiche dei miscelatori sono riportate in *Tabella 3.1*:

Tabella 3.1 – Misure di progetto dei miscelatori M14, M19, M20

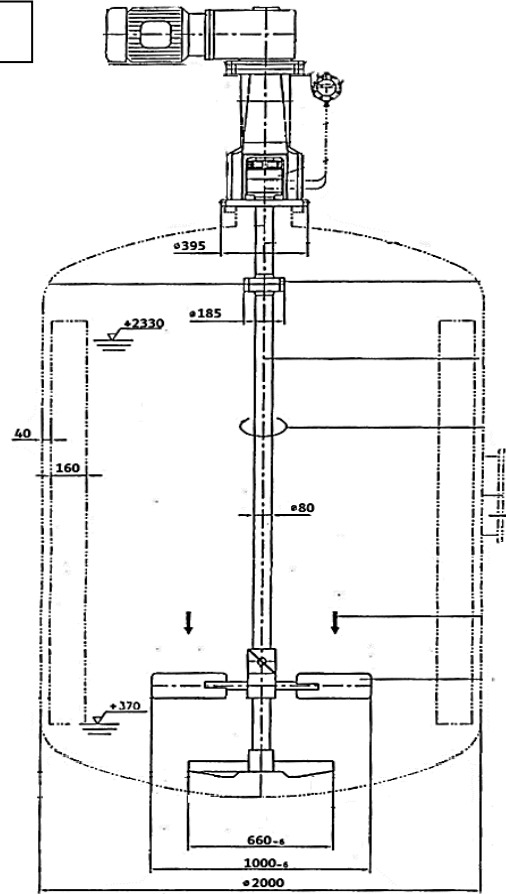
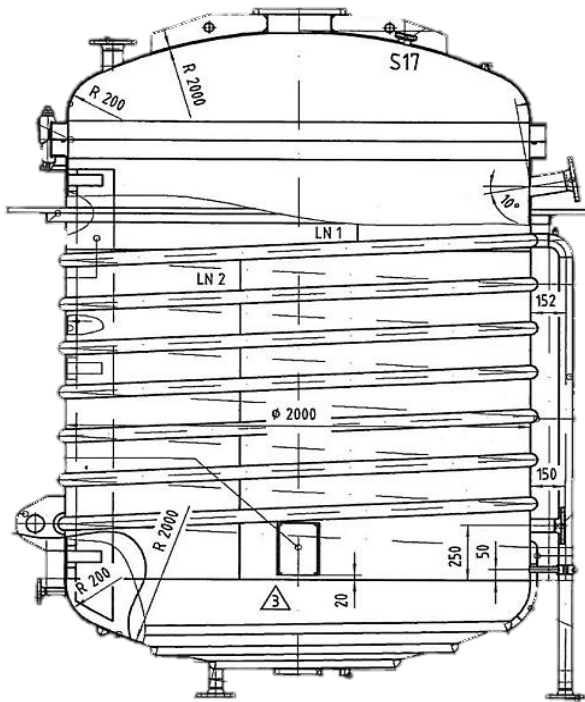
<i>Miscelatore</i>	<i>M14</i>	<i>M19 – M20</i>
Tipo Serbatoio (marca)	Keil-Ludwing	Keil-Ludwing
Capacità	8.156 m ³	10.97 m ³
Diametro interno	2000 mm	2200 mm
Altezza flangia-flangia / totale	2085 / 2910 mm	2325 / 3430 mm
Tipo di fondo	ASME F&D (10%)	ASME F&D (10%)
Altezza flangia - flangia	2000 mm	2400 mm
Altezza/Spessore baffles	2000/160+40 mm	2475/180+40 mm
Tipo agitatore	EKATO	EKATO
Numero giranti	2	2
Diametro girante	1000 / 660 mm	1000 / 660 mm
Tipo girante	PBT 45° a 4 pale / 2 pale 90°	PBT 45° a 4 pale / 2 pale 90°
Clearance turbina fondo	127 mm	201 mm
Clearance turbina	400 mm	501 mm
Potenza motore	11 kW	30 kW



Figura 55 –Ekato Pitched Blade Turbine 45° di M14, M19 e M20

Nella pagina seguente sono illustrati i disegni tecnici (semplificati) dei due miscelatori, per una maggiore chiarezza.

M14



M19 / M20

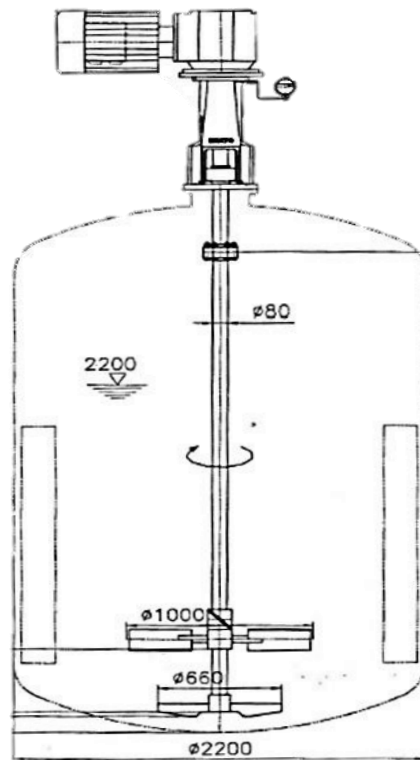
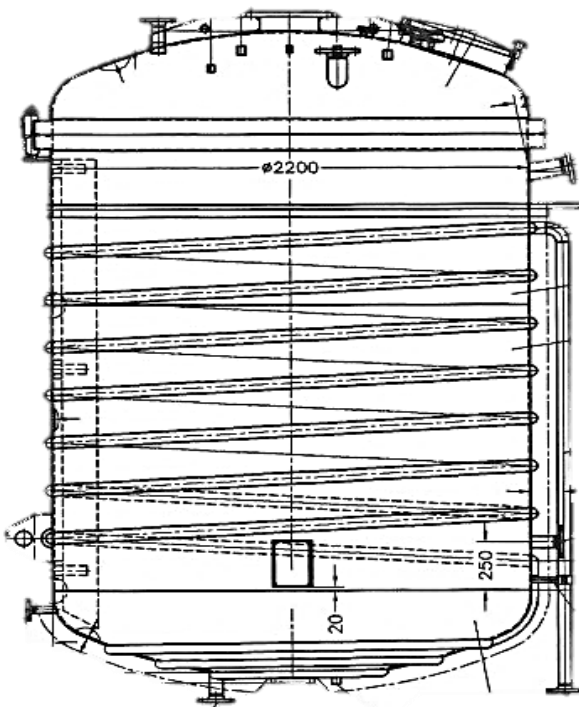


Figura 56 – Disegno tecnico del miscelatore M14 con vessel e annesso agitatore EKATO a pale inclinate 45° (In alto),
Disegno tecnico dei miscelatori M19 e M20 con vessel e annesso agitatore EKATO a pale inclinate 45° (in basso)

Come ricapitolato in *Tabella 3.1* i miscelatori M14, M19 e M20 sono caratterizzati da serbatoio in acciaio inossidabile con fondo torosferico decinormale, ovvero con il raggio della parte sferica del fondo pari al 10% del diametro del serbatoio, e dotato di due baffles, di larghezza 160 mm nel M14 (con distanza di 40 millimetri dal bordo del vessel) e 180 mm nel M19 e M20 (distanti sempre 40 mm dalla parete).

Tutti e tre i miscelatori sono dotati di un agitatore Ekato formata da due coppie di pale inclinate di 45 gradi, disposte in modo da ricoprire un'ampia area di taglio, e di un impeller di fondo, che ha più lo scopo di facilitare la fuoriuscita del liquido durante la fase di scarico piuttosto che la miscelazione.

Da questi dati possiamo ricavare i parametri adimensionali dei tre miscelatori illustrati in *Tabella 3.2*:

Tabella 3.2 – Misure di progetto dei miscelatori M14, M19, M20

Geometria Standard	M14	M19- M20
D/T	0.500	0.455
H/T	1.043	1.559
Lunghezza pala (a)	0.380 m	0.380 m
Altezza pala (b)	0.18 m	0.18 m
C/T	0.200	0.227
B/T	0.100	0.100

Poiché nelle miscele condotte in questi apparati non avviene reazione chimica, è possibile ignorare la competitività tra quest'ultima ed il tempo di diffusione. Questo significa che il processo può svolgersi anche a regime laminare ($Re = \rho ND^2 / \mu < 10$), in quanto una miscelazione lenta non comporta il rischio di formazione di prodotti indesiderati e previene lo sviluppo di schiuma, fortemente stimolata dalla presenza di tensioattivi in miscela. Condurre la miscelazione a regime laminare non permette tuttavia una miscelazione ottimale e comporta un allungamento dei tempi di processo.

Anche disponendo dei rapporti adimensionali, determinare l'efficienza dell'attuale geometria degli apparati non è intuitivo, non essendo possibile fare un confronto sperimentale diretto. Tuttavia, prendendo come riferimento diversi studi bibliografici, si possono fare alcune considerazioni. Ad esempio, negli articoli di Raghav Rao e Joshi (1988) e Zhao et al (2011), viene osservato come, facendo un confronto tra turbine pitched blade e turbine a disco di tipo half circle blade e Rushtone, la turbina assiale a pale inclinate 45° con flusso discendente sia quella che presenta il minor tempo di miscelazione e la minor dissipazione di energia, valore calcolabile o in funzione del momento di forza, tramite la correlazione [E.1] o con il numero di potenza dell'agitatore, equazione [E.2].

[E. 1] $P = 2\pi NT_q$ Dove: N è la velocità dell'agitatore in giri al minuto, T_q il momento di forza, ρ la densità del

[E. 2] $P = P_o \rho N^3 D^5$ P_o il numero di potenza della girante e D il diametro della girante in metri.

Da questo punto di vista, la turbina a pale inclinate risulta quindi essere la migliore scelta tra le classiche tipologie di agitatore, se impiegate in miscele con una viscosità media non superiore ai 2000 mPa·s.

Gli studi proseguono inoltre con la comparazione dei diversi diametri delle giranti rispetto al vessel e di differenti livelli di clearance, arrivando a dimostrare come il tempo di miscelazione aumenti all'aumentare dell'affondamento. Una clearance inferiore a $T/3$ tende, infatti, a disturbare il flusso regolare prodotto dalla girante che finisce per dissiparsi sulle pareti del vessel invece di contribuire alla miscelazione. Ciò evidenzia dunque come una clearance di $T/3$ sia considerata la più ottimale per turbine a pale inclinate in quanto offre un basso consumo energetico e minimizza il tempo di miscelazione. Le ricerche di Hemrajani e Tatterson (2003) promuovono inoltre la PBT come la girante più efficiente in termini di numero di pompaggio, ricavabile dalla relazione [E.3], sebbene segnalino che per ottenere un'elevata capacità di pompaggio, sia necessario avere rapporti D/T minori di 0.5.

$$[E. 3] \quad F = \frac{Q}{ND^3} \quad \text{Dove: } N \text{ è la velocità dell'agitatore in giri al minuto, } Q \text{ il flusso volumetrico in metri cubi al secondo e } D \text{ il diametro della girante in metri.}$$

Considerando nell'analisi anche la larghezza dei deflettori (baffles), si osserva come essi risultino perfettamente in linea con la geometria standard adottata nei miscelatori per liquidi, avendo una larghezza pari a un decimo del diametro del vessel ($T/10$). Nel presente caso, tuttavia, la geometria dei deflettori differisce in termini di numero, in quanto ne sono usati soltanto due, nonostante la maggior parte dei miscelatori destinati a queste applicazioni (o a miscele solidi-liquido e gas-liquido) siano tipicamente equipaggiati con quattro frangiflutti. È importante sottolineare però che, nel contesto in esame, la cui miscelazione si svolge generalmente a velocità molto basse e con un fluido mediamente viscoso, il rischio di formazione di un vortice centrale è piuttosto improbabile; motivo per cui anche la presenza di solo due deflettori può rappresentare una soluzione sufficiente ed anzi preferibile, in quanto un numero maggiore genererebbe una dissipazione di energia superflua.

Secondo questi risultati la geometria attuale dei miscelatori M14, M19 e M20, seppur funzionale, non appare comunque del tutto ottimale, in quanto la girante presenta una dimensione di circa $T/2$ ed una clearance intorno ai $T/4$. Tuttavia, è importante notare che questo posizionamento è stato scelto dall'azienda in modo da avere la girante collocata davanti al canale di ingresso del materiale, se non poco più sopra, configurazione che dal punto di vista della miscelazione rappresenta una scelta intelligente in quanto favorisce il mesomixing.

Alla luce di tutti questi elementi la geometria dei 3 apparati sembra efficace, con un rendimento leggermente superiore nel caso del M14, ma eventuali miglioramenti sono comunque implementabili, come discusso nel capitolo 4.

3.7 Impostazione dell'indagine

3.7.1 Classificazione mescole per gravità

Per poter far fronte alle numerose richieste dei clienti, l'azienda deve pianificare in modo molto meticoloso le mescole giornaliere e le relative quantità da produrre, tenendo sempre in considerazione la disponibilità dell'impianto, delle materie prime e della manodopera. Poiché parte dei processi sono ancora svolti manualmente è necessario avere sempre un numero minimo di operatori di processo attivi sull'impianto, oltre ad una produzione connessa ai turni di lavoro. Di conseguenza, poter prevedere con precisione i tempi necessari di preparazione dei vari composti è un'attività indispensabile.

Quando vengono compilati i buoni d'ordine sul PURMES sono infatti inclusi, oltre agli ingredienti della ricetta, anche i tempi teorici relativi a ciascuna fase del processo, al fine di stimare una durata indicativa complessiva della miscelazione sufficiente a raggiungere gli standard qualitativi richiesti.

Tuttavia, la durata teorica attesa si discosta spesso da quella effettiva, per ragioni legate a problemi impiantistici e di manutenzione, o per necessità di pulizia, operazione indispensabile tra un prodotto e l'altro per prevenire contaminazioni, o per variabili connesse all'attività degli operatori.

Visto e constatato il grande impatto che un ritardo nella produzione possa avere sull'azienda e i suoi clienti, minimizzare i ritardi nella produzione di materiali poliuretanici viscoelastici, particolarmente complessi e imprevedibili, si rivela un obiettivo estremamente utile e importante.

Per affrontare questa sfida, è stato innanzitutto identificato un metodo per individuare i prodotti con criticità maggiore basandosi sull'analisi dei dati relativi alla produzione degli ultimi tre anni e mezzo, dal 1° gennaio 2021 al 30 aprile 2024. Un parametro chiave per valutare la conformità dei tempi di produzione è stato il numero di campionamenti eseguiti dal laboratorio qualità.

Al termine della miscelazione, prima che il prodotto venga approvato e confezionato per la spedizione al cliente, è regola prelevare dei campioni da inviare al LCP, il quale procede testarli e a valutarne la composizione.

Il primo campionamento prevede la raccolta di 100cc di prodotto e viene analizzato tramite titolatore Karl Fisher per rilevare la quantità d'acqua interna alla miscela, essendo un parametro influente sulla struttura del prodotto finito. Se la quantità d'acqua rientra nei livelli di specifica del prodotto, si procede con il prelievo di un campione da un litro che verrà impiegato per effettuare i test visti in precedenza.

Solo se il campione supera i test, il prodotto viene considerato conforme, rilasciato su SAP e confezionato; altrimenti, la miscelazione viene prolungata e il prodotto ricampionato successivamente.

Ogni passaggio dei campioni tra produzione e laboratorio è registrato su Access tramite la scansione del codice prodotto da terminale, consentendo di monitorare lo stato e l'avanzamento del prodotto in tempo reale dall'Ufficio Produzione. Ogni campione deve essere sempre necessariamente accompagnato dal



Figura 57 – Dimensione dei campioni

rispettivo ordine di processo, che oltre a presentare tutte le informazioni legate al processo e alle materie prime impiegate, riporta anche i risultati dei test svolti in laboratorio.

Facendo riferimento alla *Tabella 3.3* di Access si ha quindi per ciascun prodotto la successione degli step da cui è passato:

- **Consegna LCP:** indica che il campione (e l'ordine di processo) è stato fisicamente lasciato dall'operatore allo sportello di consegna del laboratorio.
- **Accettazione campione:** indica il momento in cui il tecnico del laboratorio acquisisce il campione, prelevandolo dalla finestra di produzione e iniziando a svolgere i test. Come sollecitazione per i tecnici a procedere all'acquisizione del campione nel minor tempo possibile, il sistema invia un segnale acustico al laboratorio ogni venti secondi di ritardo nella registrazione e continua finché non è completata. Questa procedura garantisce che il processo di "Accettazione campione", sia sempre registrato a pochi minuti dallo step precedente.
- **Provare/Ricampionare:** Una volta che si è effettuata la misura della quantità d'acqua nel campione acquisito, se risulta in specifica, il tecnico LCP richiede all'operatore un campione da 1000cc dello stesso materiale da provare. Tale avviso viene riportato sia fisicamente sull'ordine di processo cartaceo sia in automatico sulla tabella Access successivamente alla scansione dello stesso. In molti casi, quando la dicitura "provare" precede la voce "Acqua finale", si intende indicare che l'acqua iniziale contenuta nella miscela è teoricamente corretta ma fuori specifica a causa di una miscelazione non completa. In tal frangente, prima di procedere a correggere il quantitativo d'acqua all'interno del prodotto è preferibile allungare il tempo di miscelazione ed effettuare un nuovo prelievo, per verificare il rientro nei limiti di conformità. In maniera analoga, se i test di qualità discostano solo leggermente dallo standard previsto, è spesso richiesto un ulteriore prelievo a distanza di almeno venti minuti piuttosto che una correzione, confidando nell'idea che il mancato raggiungimento della specifica non dipenda dalle materie prime o dalle fasi di carico, bensì da una bassa omogeneità del campione esaminato dovuta a un tempo di miscelazione insufficiente.
- **Ricezione buono:** quando l'operatore ritira l'ordine di processo dallo sportello di consegna del laboratorio, scansiona il codice del buono per attestare che è tornato in reparto produzione ed esegue le disposizioni richieste dal tecnico del laboratorio qualità.
- **Correzione acqua iniziale:** se la prova tramite Karl Fisher restituisce una quantità d'acqua presente in miscela inferiore a quella prevista, il tecnico LCP calcola la quantità d'acqua mancante e la aggiunge al batch tramite uno step automatico inserito da PCS7. Nel qual caso la quantità d'acqua presente in miscela fosse invece superiore a quella prevista, la procedura di correzione si allunga perché tutte le materie prime dovranno essere reintrodotte alla miscela in proporzione al fine di diminuire la concentrazione dell'acqua.

Tale dicitura viene quindi registrata al posto di “Provare” quando il buono viene scansionato prima della restituzione al reparto produzione, e in tal caso l’operatore ha il compito di prelevare un secondo campione da 100cc dopo un’attesa di almeno 15 minuti prima di rieffettuare nuove analisi.

- **Acqua finale:** indica che l’acqua è in specifica e che l’operatore può procedere con il prelievo di un litro di materiale al fine di svolgere i test sulla qualità.
- **Rilascio su SAP:** serve a segnalare che il prodotto ha raggiunto gli standard previsti dal foglio di collaudo e che quindi il tecnico LCP ha proceduto a registrare i valori ottenuti dalle analisi sul software gestionale. Se fosse pratica comune registrare i valori non appena terminate le analisi, questa dicitura si potrebbe ritenere un valido indicatore del completamento del processo, tuttavia, lo studio della tabella Access, ha rivelato che tale procedura tende ad avere durate molto variabili a seconda del tecnico che se ne occupa, in quanto le tempistiche registrate spaziano dai 20 minuti a più di un’ora.
- **Ricezione buono timbrato:** Il timbro sull’ordine di processo da parte del LCP indica il completamento della procedura di controllo qualità. Quando l’operatore riceve questo ordine di processo è richiesto che, prima di procedere al confezionamento, prelevi un contro campione da tenere in magazzino per tutta la vita utile del prodotto in caso di reclami da parte del cliente.
- **La registrazione su PUR-MES** è un’operazione automatica che si attiva quando l’operatore approva il messaggio visualizzato sui monitor dell’Ufficio Produzione, costituendo così l’ultimo step del processo di controllo qualità. Tuttavia, data la poca praticità per gli operatori di spostarsi ripetutamente tra il reparto e l’Ufficio Produzione, è prassi frequente accumulare i messaggi per approvarli tutti insieme a fine giornata o in momenti più opportuni. Tale pratica compromette però inevitabilmente un riepilogo temporale accurato dei vari step, poiché spesso capita che i messaggi vengano approvati con ritardi anche di diversi giorni.

Tabella 3.3 – Tabella Access di esempio per il controllo qualità

Impianto	Ordine	Prodotto	Cod. Partita	Fase di controllo	Data	Ora	Durata
M20	1xxxxx78	CosyPUR x/xx2	00xxxxxx08	Consegna LCP	02/01/2024	14:59:30	
M20	1xxxxx78	CosyPUR x/xx2	00xxxxxx08	Accettazione campione	02/01/2024	14:59:51	
M20	1xxxxx78	CosyPUR x/xx2	00xxxxxx08	Provare	02/01/2024	15:03:45	
M20	1xxxxx78	CosyPUR x/xx2	00xxxxxx08	Ricezione buono	02/01/2024	15:50:59	
M20	1xxxxx78	CosyPUR x/xx2	00xxxxxx08	Consegna LCP	02/01/2024	16:46:54	
M20	1xxxxx78	CosyPUR x/xx2	00xxxxxx08	Accettazione campione	02/01/2024	16:50:42	
M20	1xxxxx78	CosyPUR x/xx2	00xxxxxx08	Rilascio su SAP	02/01/2024	17:36:43	02:37:13
M20	1xxxxx78	CosyPUR x/xx2	00xxxxxx08	Registrazione PUR-MES	04/01/2024	11:46:58	
M19	1xxxxx76	CosyPUR x/xx9	00xxxxxx71	Consegna LCP	03/01/2024	01:58:07	
M19	1xxxxx76	CosyPUR x/xx9	00xxxxxx71	Accettazione campione	03/01/2024	02:00:00	
M19	1xxxxx76	CosyPUR x/xx9	00xxxxxx71	Rilascio su SAP	03/01/2024	03:14:12	01:16:05
M19	1xxxxx76	CosyPUR x/xx9	00xxxxxx71	Ricezione Buono Timbrato	03/01/2024	03:29:43	
M19	1xxxxx76	CosyPUR x/xx9	00xxxxxx71	Registrazione PUR-MES	04/01/2024	11:47:00	
M14	1xxxxx40	CosyPUR x/xx7	00xxxxxx92	Consegna LCP	04/01/2024	11:37:17	
M14	1xxxxx40	CosyPUR x/xx7	00xxxxxx92	Accettazione campione	04/01/2024	11:39:00	
M14	1xxxxx40	CosyPUR x/xx7	00xxxxxx92	Provare	04/01/2024	11:46:15	
M14	1xxxxx40	CosyPUR x/xx7	00xxxxxx92	Ricezione buono	04/01/2024	12:58:17	
M14	1xxxxx40	CosyPUR x/xx7	00xxxxxx92	Consegna LCP	04/01/2024	13:15:02	
M14	1xxxxx40	CosyPUR x/xx7	00xxxxxx92	Accettazione campione	04/01/2024	13:28:05	
M14	1xxxxx40	CosyPUR x/xx7	00xxxxxx92	Acqua finale	04/01/2024	14:22:56	
M14	1xxxxx40	CosyPUR x/xx7	00xxxxxx92	Ricezione buono	04/01/2024	14:43:13	
M14	1xxxxx40	CosyPUR x/xx7	00xxxxxx92	Accettazione campione	04/01/2024	14:46:17	
M14	1xxxxx40	CosyPUR x/xx7	00xxxxxx92	Rilascio su SAP	04/01/2024	15:06:18	03:29:01
M14	1xxxxx40	CosyPUR x/xx7	00xxxxxx92	Registrazione PUR-MES	04/01/2024	17:52:55	
M20	1xxxxx99	CosyPUR x/xx6	00xxxxxx15	Consegna LCP	09/04/2024	15:45:55	
M20	1xxxxx99	CosyPUR x/xx6	00xxxxxx15	Accettazione campione	09/04/2024	15:47:17	
M20	1xxxxx99	CosyPUR x/xx6	00xxxxxx15	Correzione Acqua iniziale	09/04/2024	16:06:49	
M20	1xxxxx99	CosyPUR x/xx6	00xxxxxx15	Ricezione buono	09/04/2024	16:21:30	
M20	1xxxxx99	CosyPUR x/xx6	00xxxxxx15	Consegna LCP	09/04/2024	17:15:07	
M20	1xxxxx99	CosyPUR x/xx6	00xxxxxx15	Accettazione campione	09/04/2024	17:15:59	
M20	1xxxxx99	CosyPUR x/xx6	00xxxxxx15	Acqua finale	09/04/2024	18:41:38	
M20	1xxxxx99	CosyPUR x/xx6	00xxxxxx15	Ricezione buono	09/04/2024	19:15:02	
M20	1xxxxx99	CosyPUR x/xx6	00xxxxxx15	Consegna LCP	09/04/2024	19:15:06	
M20	1xxxxx99	CosyPUR x/xx6	00xxxxxx15	Accettazione campione	09/04/2024	19:15:30	
M20	1xxxxx99	CosyPUR x/xx6	00xxxxxx15	Rilascio su SAP	09/04/2024	19:19:41	03:33:46
M20	1xxxxx99	CosyPUR x/xx6	00xxxxxx15	Ricezione Buono Timbrato	09/04/2024	20:43:32	
M20	1xxxxx99	CosyPUR x/xx6	00xxxxxx15	Consegna Controcampione	09/04/2024	20:43:36	
M20	1xxxxx99	CosyPUR x/xx6	00xxxxxx15	Registrazione PUR-MES	09/04/2024	21:31:10	

Ordinando accuratamente i vari step in una tabella e raggruppando i diversi prodotti tramite codice partita, è stato possibile filtrare e visualizzare i prodotti di interesse di questo lavoro di tesi insieme ai relativi orari di registrazione.

Basandosi su questa tabella, è stato possibile ricavare una linea guida indicativa dei batch più problematici, sfruttando come parametro chiave il numero di campionamenti eseguiti, identificati nella voce "Accettazione campione", ritenendo le durate del processo non particolarmente affidabili a fini statistici. Infatti, la colonna "Durata" a lato della tabella è stata aggiunta solo a scopo illustrativo per evidenziare di

quanto si prolungasse la procedura di controllo all'aumentare delle acquisizioni campione, ma il tempo riportato, ricavato dalla differenza oraria tra la consegna al laboratorio controllo prodotto e il rilascio su SAP, è solo una parte della durata complessiva del processo.

La durata reale del processo verrà meglio esaminata in *Tabella 3.4* avvalendosi di misure più precise riportate in automatico dai software di controllo produzione descritti in precedenza.

È infatti importante premettere che conteggiare il numero di volte in cui appare la dicitura “Accettazione campione” o misurare il tempo intercorso tra i vari step, non garantisce di distinguere in modo certo le miscele risultate idonee al primo tentativo da quelle che hanno invece comportato dei ritardi nella produzione. La ragione è che all'interno della tabella Access del controllo qualità, a causa di errore umano, non sempre tutti gli step vengono registrati in modo corretto:

- È possibile che l'ordine di processo non venga scansionato. Ciò comporta che l'aggiornamento del suo stato non appaia registrato in tabella e che quindi il prodotto abbia compiuto più passaggi di quelli riportati. Tenendo conto di ciò, se nei dati esaminati fossero ad esempio assenti le registrazioni di una o più acquisizioni campione da parte del laboratorio, tale mancanza impatterebbe notevolmente sull'analisi, facendo risultare perfette mescole in realtà problematiche. Questa incertezza è ben evidenziata dal fatto che un prodotto, per ritenersi “in specifica al primo tentativo”, deve presentare due “Accettazione campione”, la prima riferita al campione da 100cc per la misura della quantità d'acqua e la seconda riferita al campione da 1 litro per i test di qualità; eppure, in alcune partite tale terminologia appare una sola volta.
- È possibile che tra una scansione e l'altra trascorra un intervallo di tempo molto più lungo rispetto a quello realmente richiesto dal processo. Per gestire la produzione in modo efficiente, è raro che l'operatore o il tecnico LCP si occupino di un'unica miscela per volta e di conseguenza è inevitabile che non sempre il buono possa essere ritirato e scansionato subito dopo lo step precedente. Questo comporta che tra un aggiornamento e l'altro passi diverso tempo, anche ore, e che quindi un materiale in teoria già adeguatamente miscelato per andare in spedizione, risulti aver impiegato nella tabella Access un tempo di miscelazione superiore alla norma. Una chiara dimostrazione di questa casistica avviene ad esempio durante la pausa pranzo o nelle ore notturne, momenti in cui la presenza di personale è tipicamente ridotta.

Si è comunque ipotizzata la correttezza dei dati registrati come primo approccio all'analisi delle mescole. Tramite un codice macro programmato in Visual Basic si è quindi riportato su una tabella Excel tutti i prodotti CosyPUR® processati negli ultimi tre anni e mezzo, distinti per partita, con a fianco, nella colonna “Gravità”, un contatore che segnalasse per ciascun prodotto il numero di volte in cui è stato prelevato un campione. Se il numero di prelievi è minore o uguale a due, la partita è considerata regolare, se invece il numero di campionamenti risulta più alto, significa che in fase di controllo qualità sono stati misurati dei valori fuori standard e quindi possibilmente correlati ad un difetto di miscelazione. Le partite sono presentate in ordine di data e gravità, in quanto un maggiore numero di campionamenti eseguiti

indica anche indirettamente una miscelazione più lunga e complessa, che merita quindi di essere osservata più nel dettaglio.

Tabella 3.4 – Tabella per il conteggio campionamenti

Impianto	Prodotto	Partita	Gravità	Data	Impianto	Prodotto	Partita	Gravità	Data
M20	CosyPUR x/xx9	2xxxxx47	7	17/04/2024	M20	CosyPUR x/xx9	2xxxxx71	1	04/01/2024
M14	CosyPUR x/xx7	2xxxxx34	6	12/01/2024	M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx91	1	12/01/2024
M14	CosyPUR x/xx0	2xxxxx78	4	15/01/2024	M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx65	1	15/01/2024
M19	CosyPUR x/xx0	2xxxxx26	4	16/01/2024	M20	CosyPUR x/xx2	2xxxxx78	1	15/01/2024
M14	CosyPUR x/xx0	2xxxxx70	4	14/02/2024	M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx37	1	09/02/2024
M14	CosyPUR x/xx8	2xxxxx37	4	21/02/2024	M19	CosyPUR x/xx9	2xxxxx38	1	15/02/2024
M20	CosyPUR x/xx4	2xxxxx44	4	23/02/2024	M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx21	1	15/02/2024
M14	CosyPUR x/xx0	2xxxxx46	4	22/02/2024	M19	CosyPUR x/xx9	2xxxxx61	1	15/02/2024
M14	CosyPUR x/xx0	2xxxxx66	4	07/03/2024	M20	CosyPUR x/xx7	2xxxxx63	1	16/02/2024
M20	CosyPUR x/xx4	2xxxxx04	4	04/03/2024	M19	CosyPUR x/xx9	2xxxxx97	1	16/02/2024
M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx12	4	07/03/2024	M19	CosyPUR x/xx4	2xxxxx11	1	07/03/2024
M19	CosyPUR x/xx0	2xxxxx64	4	12/03/2024	M14	CosyPUR x/xx7	2xxxxx69	1	07/03/2024
M14	CosyPUR x/xx8	2xxxxx43	4	11/04/2024	M19	CosyPUR x/xx2	2xxxxx80	1	07/03/2024
M20	CosyPUR x/xx9	2xxxxx04	4	12/04/2024	M20	CosyPUR x/xx4	2xxxxx43	1	08/03/2024
M14	CosyPUR x/xx0	2xxxxx09	4	11/04/2024	M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx13	1	12/03/2024
M20	CosyPUR x/xx4	2xxxxx08	3	04/01/2024	M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx17	1	15/03/2024
M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx96	3	18/01/2024	M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx27	1	15/03/2024
M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx45	3	12/02/2024	M14	CosyPUR x/xx4	2xxxxx82	1	15/03/2024
M14	CosyPUR x/xx0	2xxxxx69	3	14/02/2024	M20	CosyPUR x/xx7	2xxxxx68	1	20/03/2024
M19	CosyPUR x/xx2	2xxxxx60	3	16/02/2024	M20	CosyPUR x/xx2	2xxxxx04	1	26/03/2024
M20	CosyPUR x/xx7	2xxxxx80	3	04/03/2024	M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx40	1	29/03/2024
M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx70	3	04/03/2024	M20	CosyPUR x/xx2	2xxxxx08	2	04/01/2024
M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx36	3	07/03/2024	M20	CosyPUR x/xx7	2xxxxx82	2	04/01/2024
M14	CosyPUR x/xx0	2xxxxx95	3	15/03/2024	M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx39	2	12/01/2024
M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx52	3	08/04/2024	M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx70	2	12/01/2024
M14	CosyPUR x/xx0	2xxxxx77	3	08/04/2024	M20	CosyPUR x/xx2	2xxxxx77	2	15/01/2024
M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx15	3	09/04/2024	M20	CosyPUR x/xx4	2xxxxx65	2	16/01/2024
M20	CosyPUR x/xx6	2xxxxx40	3	15/04/2024	M19	CosyPUR x/xx7	2xxxxx23	2	18/01/2024
M20	CosyPUR x/xx2	2xxxxx75	3	30/04/2024	M20	CosyPUR x/xx8	2xxxxx62	2	19/01/2024
M14	CosyPUR x/xx0	2xxxxx81	3	29/04/2024	M14	CosyPUR x/xx4	2xxxxx87	2	19/01/2024

Sfruttando tabelle e grafici pivot si è inizialmente ottenuta una classifica che illustrasse in modo chiaro i materiali prodotti con maggior frequenza, in modo da concentrarsi su un database più ristretto e mirato. Per finalità pratiche, ai prodotti in questione è stato assegnato un codice univoco, differente rispetto alla sequenza aziendale, per tutelare il segreto d'ufficio del sito BASF.

3.7.2 Restringimento del campo di analisi

Dal grafico della *Figura 58* emergono così sei miscele prodotte regolarmente nel corso dei tre anni analizzati, di cui cinque impiegate come poliolo base delle schiume viscoelastiche ed una come poliolo per le schiume SuperSoft. Tuttavia, per un'analisi accurata, si è ritenuto non sufficiente valutare la frequenza con cui il materiale venisse prodotto, ma altresì considerare anche la percentuale di successo ed insuccesso delle mescole, definendo come successi le partite qualitativamente idonee dopo massimo due campionamenti (*first time conformance*), e insuccessi le partite che sono risultate in specifica dopo più di due campionamenti (*no firsttime conformance*).

Numero partite CosyPUR® prodotte tra 2021 - 2023

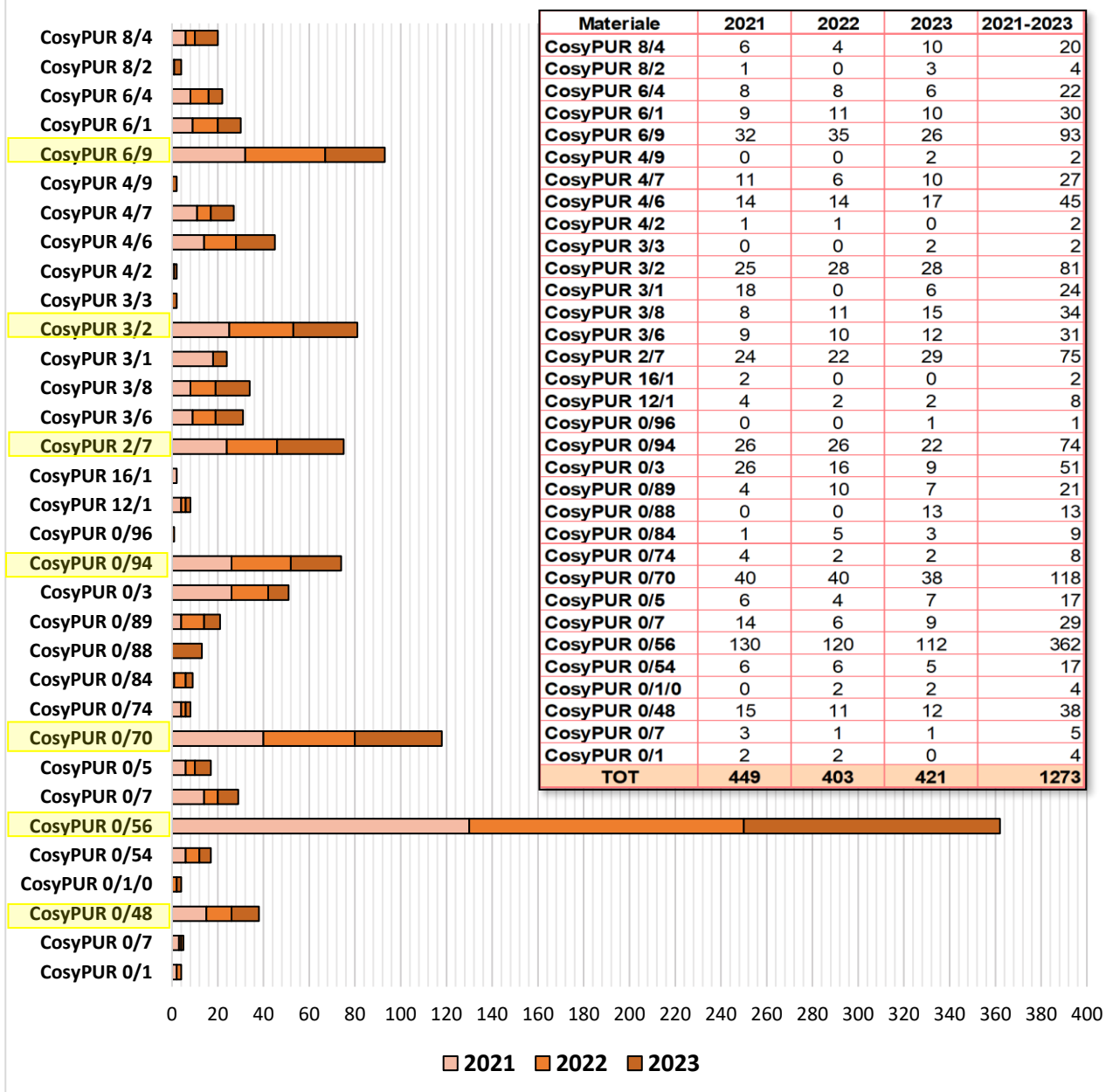


Figura 58 – Numero di partite CosyPUR® prodotte nel periodo 2021 - 2023

Tabella 3.5 – Successi e insuccessi dei CosyPUR® prodotti con maggior frequenza nel periodo 2021 - 2023

Prodotto	2021		2022		2023	
CosyPUR 6/9	31	1	34	1	26	0
CosyPUR 3/2	24	1	26	2	27	1
CosyPUR 2/7	23	1	18	4	22	7
CosyPUR 0/94	10	16	12	14	15	7
CosyPUR 0/70	32	8	25	15	21	17
CosyPUR 0/56	96	34	74	46	50	62
	Successi	Insuccessi	Successi	Insuccessi	Successi	Insuccessi

Classificare l'efficacia delle mescole in base a un valore percentuale non si è rivelato un metodo particolarmente valido, in quanto questo approccio mostrava elevate percentuali di insuccesso anche per

quei materiali che, pur essendo prodotti un numero esiguo di volte, presentavano qualche partita non idonea, nonostante tali insuccessi non risultassero particolarmente rilevanti per il processo produttivo. Al contrario, mescole con una percentuale di insuccessi relativamente bassa ma con una frequenza produttiva elevata rappresentano una significativa fonte di disagio e rallentamenti per il sito.

Pertanto, partendo dalla *Tabella 3.4*, in *Tabella 3.5* è stato estrapolato il numero di successi e insuccessi delle mescole prodotte con maggiore frequenza. Da questa analisi emerge chiaramente che esaminare i CosyPUR® 6/9, 3/2 e 2/7 non risulta particolarmente utile poiché, nonostante vengano prodotti in grande quantità ogni anno, i loro insuccessi sono così limitati da avere un impatto trascurabile sulla produzione. Al contrario, i CosyPUR® viscoelastici 0/94, 0/70 e 0/56 sembrano influenzare significativamente il processo produttivo, in particolare il CosyPUR® 0/56, che ha una frequenza produttiva quasi settimanale.

Individuati i tre CosyPUR® più instabili, si è proceduto allo studio approfondito degli stessi, analizzando in primo luogo i dati forniti dal sistema PUR-MES, che hanno consentito di smentire alcune ipotesi formulate inizialmente. Ad esempio, una delle teorie proposte per spiegare gli insuccessi nella miscelazione di un materiale ipotizzava una possibile contaminazione della mescola a opera del batch precedente. Questa supposizione, sebbene plausibile, è stata invalidata dalla presenza di sequenze di tre mescole consecutive dello stesso prodotto, in cui la prima e l'ultima sono risultate conformi dopo solo due campionamenti, mentre quella intermedia ha richiesto almeno cinque campionamenti per risultare in specifica. Non si esclude che in alcuni casi una pulizia non accurata del vessel prima dell'introduzione di un nuovo batch possa influenzare la qualità finale del materiale ma, alla luce dei dati acquisiti, ciò risulta improbabile se i prodotti trattati nel medesimo miscelatore sono tra loro compatibili.

3.7.3 Similitudini tra batch di pari gravità

Si è deciso dunque di proseguire l'analisi esaminando i dati dei miscelatori M14, M19 e M20 contenuti negli Archives, che riportano minuto per minuto le misure relative a temperature, velocità di rotazione dell'agitatore e potenza dissipata durante la miscelazione. Fin da subito è stato notato come questo approccio sia però poco conveniente e molto dispersivo in quanto analizzare i dati di processo presi a distanza di un minuto su un arco temporale di tre anni obbligava a lavorare con milioni di dati. Per ottenere l'ambizioso obiettivo, si è pensato inizialmente di automatizzare e semplificare il processo di analisi impiegando codici macro e power query, per poi creare infine una tabella Pivot che mettesse in evidenza incongruenze e valori atipici, in modo da rilevare un pattern comune tra le mescole considerate insuccessi. L'altro elemento che si desiderava osservare nelle partite non in specifica è un'eventuale variazione nell'ordine della sequenza di carico della materia prima o nella durata degli step, per comprendere se tali differenze possano effettivamente comportare delle criticità nella miscelazione. Tale operazione presenta però alcune complicazioni in parte risolte:

- Presenza di zeri:

La moltitudine di dati contenuta nei fogli Excel complica notevolmente l'analisi e rende molto lenta l'esecuzione delle macro e delle query, sebbene queste ultime si siano rivelate più performanti. Si è notata però, in concomitanza di date festive e tra i diversi cicli del processo, la presenza di numerose righe di dati nulli o di celle vuote, corrispondenti a periodi in cui l'impianto è inattivo. Di conseguenza, un primo lavoro di semplificazione è stato dunque quello di ripulire i fogli Excel dagli "zero" attraverso l'uso di filtri e codici query, operazione che ha ridotto di più di un quarto il volume di dati da analizzare.

- Dati ridondanti:

La registrazione dei dati a intervalli di un minuto offre un quadro molto preciso e dettagliato sul comportamento del processo di miscelazione, ma al contempo può generare dati ridondanti se le condizioni operative di uno stesso step rimangono costanti per periodi prolungati. Per risolvere il problema della ridondanza e ridurre significativamente la quantità di dati per ogni step, si è adottata come soluzione quella di considerare solo l'istante iniziale di ogni step, in modo da ridurre cicli produttivi di ore (pari a centinaia di righe) a cicli di al massimo una decina di righe, in cui lo step zero indica l'inizio di un nuovo ciclo. Tuttavia, è emerso che questo approccio introduceva un errore di precisione poiché le prime misure di ogni step, essendo registrate durante la transizione tra uno step e l'altro, risultavano essere i valori più divergenti dalla condizione operativa impostata. Pertanto, è stato ritenuto più corretto sostituire i valori dell'istante iniziale dello step con la media di tutte le misure registrate dal minuto iniziale a quello finale dello step, garantendo così una maggiore accuratezza nella rappresentazione dei dati operativi.

DATA-ORA	M20/STEP/.t	MIN PER STEP	M20/TEMPO_BATCH/MIN	M20/MEDIA_TT44A	M20/MEDIA/ASSORB_AG.U	M20/MEDIA_RPM-AGT
29/01/2021 00:20	0	-	0	27.66	0.	0.
29/01/2021 00:36	2	16	16	31.951	4.385	44.933
29/01/2021 01:21	4	45	61	31.143	10.042	49.614
29/01/2021 01:30	6	9	70	28.588	9.181	48.5
29/01/2021 02:11	2	41	111	29.364	12.702	49.375
29/01/2021 04:06	10	115	226	31.293	23.546	70.325
29/01/2021 04:13	11	7	233	31.	4.372	24.167
29/01/2021 04:19	4	6	239	31.044	13.838	54.4
29/01/2021 08:10	10	231	470	31.23	23.397	70.587
29/01/2021 10:16	11	126	596	30.304	3.772	19.04
29/01/2021 10:17	0	-	0	ERR	ERR	ERR
29/01/2021 10:33	2	15	15	32.206	4.302	47.267
29/01/2021 14:13	4	220	235	29.742	9.504	45.11
29/01/2021 14:14	6	1	236	ERR	ERR	ERR
29/01/2021 14:49	2	35	271	28.782	12.389	49.029
29/01/2021 15:18	10	29	300	30.953	23.591	67.25
29/01/2021 15:22	11	4	304	30.71	4.567	23.667
29/01/2021 15:33	4	11	315	30.857	12.947	50.6
29/01/2021 20:06	10	273	588	30.102	13.979	50.555
29/01/2021 21:57	11	111	699	28.924	3.849	18.682
30/01/2021 00:00	0	-	0	26.131	0.	0.
01/02/2021 00:07	4	115	115	28.618	11.048	44.833
01/02/2021 00:23	6	16	131	28.468	12.02	49.4
01/02/2021 01:05	2	42	173	29.451	12.98	49.39
01/02/2021 01:35	10	30	203	31.534	24.048	69.172
01/02/2021 01:56	11	21	224	31.077	4.648	20.
01/02/2021 02:04	4	8	232	31.127	14.111	50.286
01/02/2021 03:16	10	72	304	30.953	14.07	50.183
01/02/2021 06:12	11	176	480	29.22	3.019	14.286

Figura 59 – Parametri medi di processo del miscelatore M20 nel periodo 2021 – 2023 (Legenda step -> Figura 49)

- Mancata corrispondenza tra batch e date:

Il maggior ostacolo riscontrato nell'utilizzo di questa modalità di analisi è l'impossibilità di capire a quale batch o a quale prodotto facciano riferimento i dati misurati, essendo dati provenienti dai Trend. Poiché l'unico riferimento in grado di collegare i parametri di processo registrati ad una determinata partita sono solo le date e gli orari, è stata programmata una macro che mettesse in relazione i dati della tabella derivata dagli Archives con quelli del PUR-MES.

Questo sistema non è stato facile da implementare poiché sul PUR-MES risulta poco chiaro a quale orario fare riferimento. Nonostante infatti siano presenti due colonne collegate all'orario di inizio processo, soprannominate "Process Start" e "Actual Start", gli orari non combaciano mai perfettamente con quelli riportati nei file Archives, e nel migliore dei casi sono sfasati di circa un'ora, salvo alcune eccezioni. Per chiarezza, sono riportati in *Figura 60* gli orari di processo presenti sul middleware riferiti ai cicli produttivi della *Figura 59*.

Process Start	Process End	Product	Batch	Quantit	Actual Start	Actual End	Scheduled
28/01/2021 23:18	29/01/2021 09:13	CosyPUR 5206/156	23993399	9990	29/01/2021 00:14	29/01/2021 09:13	29/01/2021 12:00
29/01/2021 09:15	29/01/2021 20:55	CosyPUR 5206/156	23993404	9990	29/01/2021 02:00	29/01/2021 20:55	29/01/2021 02:00
31/01/2021 21:10	01/02/2021 10:48	CosyPUR 5206/156	23999682	9990	31/01/2021 22:07	01/02/2021 01:13	01/02/2021 06:00

Figura 60 – Processi nel miscelatore M20 su PUR-MES nel periodo 2021 - 2023

Tale discrepanza temporale dipende dal fatto che il software di controllo registra le fasi del processo facendo riferimento al fuso orario di Greenwich (GMT, Greenwich Mean Time), mentre le operazioni riportate sul PUR-MES seguono l'orario locale del sito produttivo, basato sul fuso orario di Roma (CET, Central European Time), comportando una differenza oraria di circa un'ora che si amplifica ulteriormente in concomitanza dell'ora legale.

Il problema è stato parzialmente risolto integrando nell'algoritmo in Visual Basic delle macro un comando condizionale che verifica la corrispondenza tra gli orari degli step iniziali ricavati dagli Archives e quelli presenti nel sistema PUR-MES, consentendo una tolleranza di sfasamento temporale di ± 4 ore. Sebbene questa soluzione abbia ridotto gli errori dovuti alle discrepanze temporali tra i diversi sistemi di registrazione e garantito una maggiore coerenza delle informazioni processate, non si può comunque ritenere del tutto affidabile.

Gran parte di queste problematiche sono state superate attraverso l'impiego dei file LOG, dei documenti di testo che, oltre a collegare direttamente il numero di batch al processo in corso, riporta anche le date e gli orari precisi di inizio di ciascuno step, associando inoltre in automatico l'operazione di carico con la materia prima caricata. Malgrado questi file comportino una perdita di precisione, non riportando la variazione dei parametri di processo minuto per minuto, risultano però estremamente utili per analizzare le sequenze di carico e i tempi impiegati da ciascuna mescola. Basandosi dunque su tali dati si è scelto di rappresentare in formato grafico i Trend dei prodotti campionati più volte con quelli dei prodotti

campionati meno volte al fine di osservare eventuali differenze sospette e risalire così alle cause dei lunghi tempi di miscelazione.

Tuttavia, a causa della complessità nel confrontare centinaia di mescole tra loro, nonché la difficoltà di lettura di un grafico così ricco di elementi, si è scelto come metodo finale di analisi quello di identificare tra i prodotti considerati più critici (0/94, 0/70 e 0/56), 6 partite, 3 considerate successi e 3 insuccessi e visualizzare i loro rispettivi valori sui Trend.

Con tale analisi è stato possibile individuare situazioni come quelle rappresentate in *Figura 61* dove uno stesso prodotto (in questo caso il CosyPUR® 0/56) mostrava prevedibilmente una diminuzione del tempo produttivo di pari passo alla riduzione del numero campionamenti.

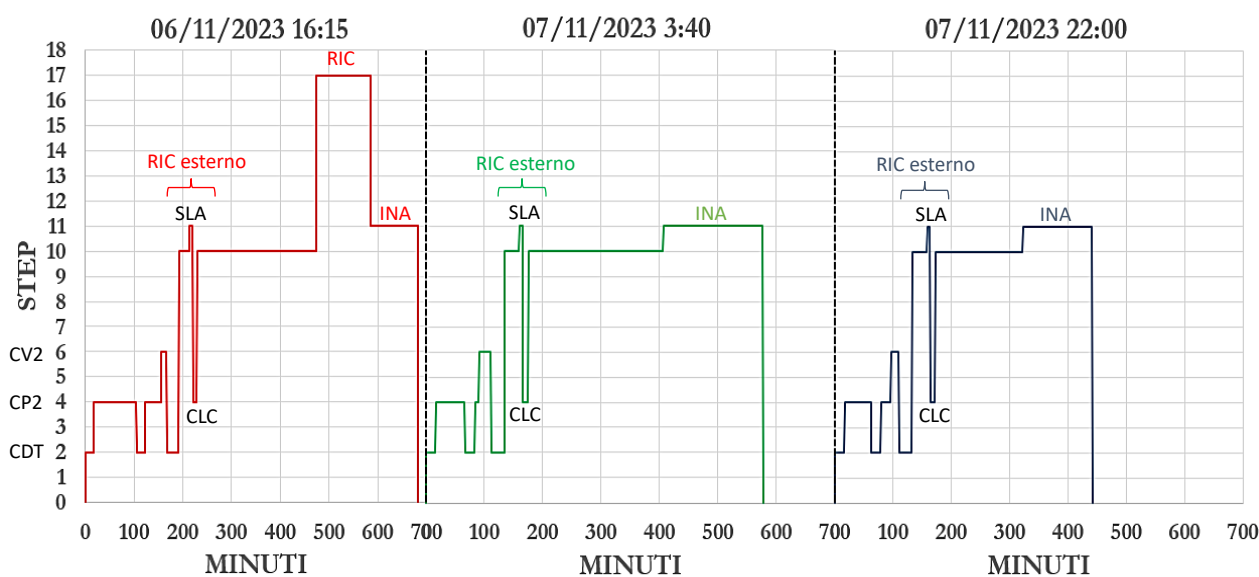


Figura 61 – Trend di processo di tre CosyPUR® 0/56 consecutivi,

con 3 campionamenti (sinistra), 2 campionamenti (centro), 1 campionamento (destra).

Il numero di step fa riferimento alla legenda di Figura 49. Le sigle sono spiegate al paragrafo 2.2.2

Dalla rappresentazione temporale di queste sequenze emerge che in nessuna delle tre mescole in esame sia stato eseguito il ciclo di lavaggio tipicamente previsto ad inizio processo, riconoscibile dall'assenza del gradino che collega lo step 4 (carico con pompa) allo step 11 (operazione di scarico), come si può vedere in *Figura 62*. Il mancato passaggio non risulta comunque frutto di una dimenticanza, in quanto, nelle mescole consecutive come quelle del 7 novembre, effettuare il lavaggio tra una mescola e l'altra sembra in effetti superfluo, essendoci minori rischi di contaminazione, trattandosi dello stesso prodotto. Nel caso della mescola del 6/11/2023, il prodotto trattato precedentemente è infatti sempre un CosyPUR® 0/56 che però aveva impiegato un tempo di processo addirittura superiore agli 800 minuti (*Figura A3* in appendice). È importante però non confondere il tempo totale di processo con un problema di disomogeneità della mescola, in quanto nell'analisi non va tenuto in conto il tempo di infustaggio (INA). Questa fase è infatti successiva al raggiungimento dell'idoneità del materiale e rappresenta il periodo

dedicato al confezionamento del prodotto finito, che può avere durata variabile a seconda del tipo e del numero di confezionamenti desiderati dal cliente. Un indicatore più affidabile per individuare una miscela fuori specifica può essere invece il tempo della seconda miscelazione (step 10), ovvero quello compreso tra il ricircolo esterno e il confezionamento, parzialmente espresso in *Tabella 3.3* come l'intervallo di tempo tra l'accettazione campione e la ricezione del buono timbrato.

Se tale step si presenta particolarmente esteso, si deduce che la durata dei test ha richiesto un maggior tempo e che, intuitivamente, siano stati svolti diversi campionamenti, indice della difficoltà della miscela di raggiungere la completa omogeneità. In un simile frangente, anche in presenza di due batch consecutivi dello stesso prodotto, applicare un lavaggio di poliolo è spesso consigliabile, in modo che le basse caratteristiche qualitative della miscela precedente non influiscano sulla conformità della nuova produzione.

Dato che la prova campione richiede un tempo massimo di 10 minuti per l'analisi del contenuto d'acqua e un intervallo di almeno 30-40 minuti per la prova di reazione, considerando nel conteggio anche il tempo necessario a raffreddare il campione e a ripulire lo stampo ed eventuali altri strumenti, prima e dopo la prova, è ragionevole pensare che una miscela conforme al primo campionamento presenti un tempo di seconda miscelazione pari ad un massimo di 60 minuti (calcolando anche il tempo di registrazione dei risultati su SAP). Tuttavia, questi tempi sono solo indicativi, perché nella pratica, si è misurato che il tempo complessivo che intercorre tra l'accettazione campione da parte del laboratorio e il ritiro fisico dell'ordine di processo da parte degli operatori, può variare da pochi minuti fino oltre l'ora, raggiungendo picchi anche di due ore in prossimità dei pasti o nelle ore notturne. In quest'ultimo caso gli operatori sono in numero inferiore rispetto al giorno e hanno più mansioni da svolgere contemporaneamente seguendo precise priorità fornite loro dall'Ufficio Produzione. Il verificarsi di tali scenari, variabili in base al fattore umano, rende molto difficile l'interpretazione corretta dei Trend, in quanto, senza un minuzioso lavoro di riscontro con il database del LCP, non è possibile distinguere con certezza le mescole che hanno raggiunto gli standard al primo tentativo da quelle che hanno richiesto ulteriori campionamenti.

In *Figura 62* sono riportati a titolo di esempio i Trend di 4 differenti batch di CosyPUR[®] 0/56, risultate in specifica al primo campionamento.

Per ridurre al minimo l'influenza di eventuali variazioni impiantistiche o nel processo, e svolgere quindi un confronto a parità di condizioni, si sono scelte mescole prodotte nel corso dello stesso mese.

Ciò che si vuole far notare da questa comparazione è la mancanza di un tempo di riferimento univoco che permetta di classificare la miscelazione come un successo. Infatti, nonostante gran parte dei batch che raggiungono gli standard di qualità al primo tentativo sembrano richiedere un tempo totale di mixing di 2 ore, dalla *Figura 62* emerge come in realtà lo stesso prodotto possa risultare in specifica dopo intervalli di processo molto diversi, con differenze orarie anche superiori alle 5 ore.

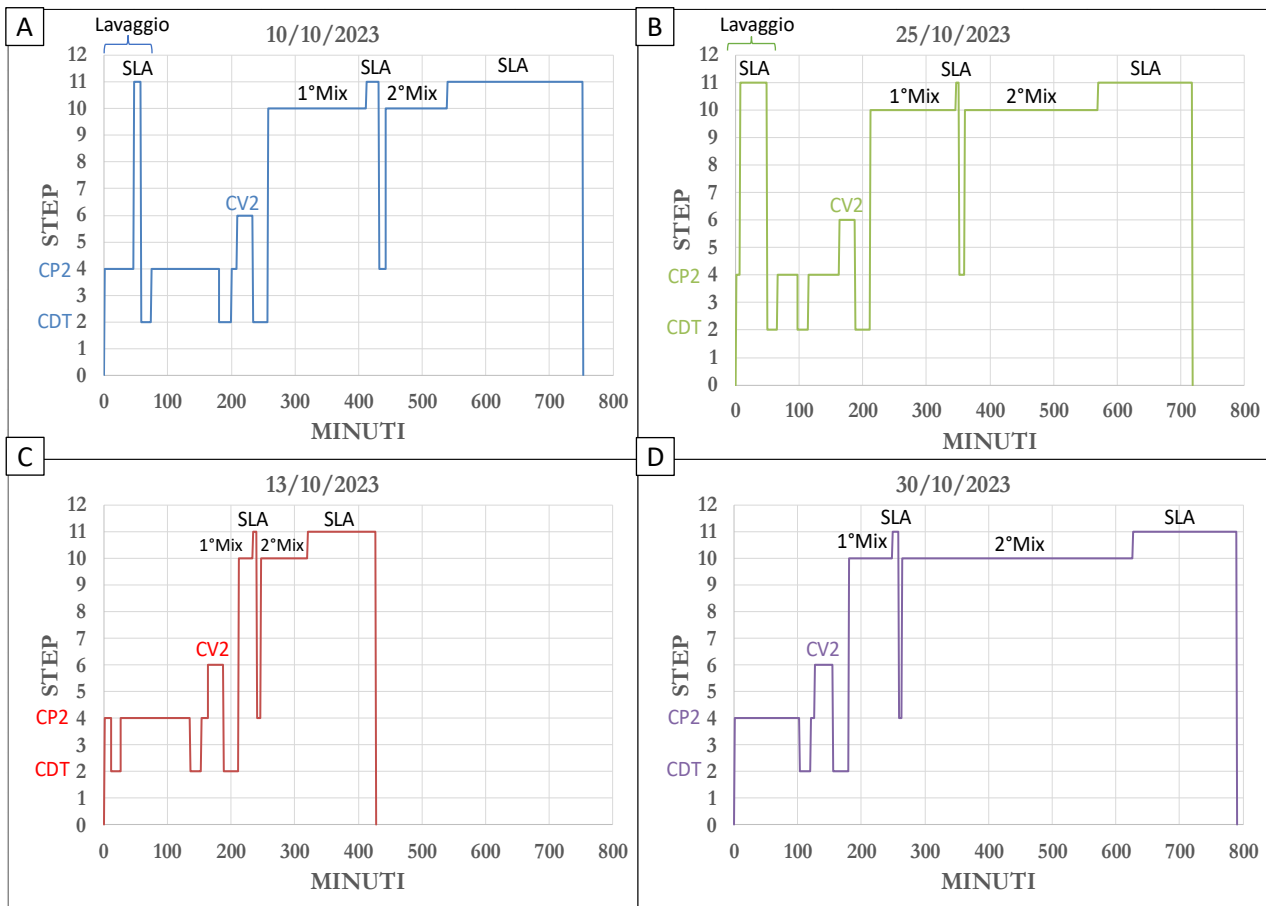


Figura 62 – Trend di processo per la produzione di quattro differenti partite di CosyPUR® 0/56, prese in esame nello stesso mese, con idoneità al primo campionamento. Il numero di step fa riferimento alla legenda di Figura 49. Le sigle sono spiegate al paragrafo 2.2.2

L'elemento che però crea maggior perplessità è dato dall'accostamento di questi grafici con quelli di Figura 61 poiché appare evidente quanto i tempi delle mescole considerate un successo, siano paragonabili, o addirittura maggiori, di quelle che hanno richiesto più test (6/11/23 16:15).

La ragione dei lunghi tempi di miscelazione è principalmente legata alla fase di confezionamento in quanto la mescola non può essere confezionata fintanto che la stazione di scarico (che ospita più linee di confezionamento) rimane occupata da un altro miscelatore. La mancanza di bilance dedicate per ciascun impianto, principalmente per motivi di spazio, rappresenta dunque un significativo collo di bottiglia in grado di prolungare notevolmente lo step di miscelazione. Se si analizza ad esempio il batch del 30 ottobre 2023, sapendo dai dati del LCP che il prodotto ha raggiunto la first time conformance, si può intuire che la sua lunga fase di miscelazione (step 10) proseguita per più di 350 minuti, non sia dovuta ad una mancata idoneità della mescola, bensì alla non disponibilità della stazione di confezionamento. Esiste comunque un minimo rischio, più comune in passato che nelle mescole recenti, che un batch richieda più campionamenti, o un susseguirsi di correzioni, che potrebbero essere inavvertitamente non sempre registrate, rendendo quindi meno affidabile la classificazione rispetto all'accettazione campione e più complicata la comprensione dei lunghi tempi di processo riferiti ad una particolare mescola.

Proprio a causa del discreto numero di eventi di questo tipo, si ritiene che questo metodo di analisi sia inconcludente se non si è seguita la mescola in prima persona. Questo suggerisce, ricapitolando, che non sia possibile comprendere le ragioni alla base dei lunghi tempi di processo esclusivamente dai Trend, in quanto il fattore umano e impiantistico giocano un ruolo decisivo.

Per valutare invece la veridicità dell'ipotesi riguardante l'impatto che l'umidità e la temperatura possano avere sulle materie prime durante il trasporto e lo stoccaggio, si è svolta una comparazione tra i risultati dei campionamenti del prodotto 0/56 e le condizioni metereologiche della città di Villanova d'Asti. Grazie infatti all'elevata frequenza di campioni del materiale 0/56, più di uno alla settimana, è stato possibile svolgere un'analisi temporale dettagliata sull'influenza esercitata sui campionamenti di laboratorio dalle temperature massime e minime e dagli eventi temporaleschi (usati come indicatori di umidità in base ai mm di pioggia caduti). Estrapolando infatti i dati dell'archivio storico di "3bmeteo", del periodo compreso tra inizio 2021 e fine 2023, ci si aspettava di ricavare un profilo meteorologico in linea con la tendenza di partite di successo, correlato a picchi di temperatura o valori minimi di umidità. I grafici di *Figura 63* hanno rivelato tuttavia che, ad eccezione di qualche caso isolato, non esiste un evidente collegamento tra i campionamenti e le condizioni metereologiche, suggerendo che la temperatura e l'umidità non influenzino significativamente la qualità del prodotto.

Si segnala inoltre che, per incorporare la vasta mole di dati in un grafico sufficientemente compatto da poter essere contenuto in una pagina rimanendo leggibile, è stato necessario riportare i valori di temperatura e precipitazioni riferite alle sole date in cui sono state processate le mescole, in modo da filtrare i giorni in cui non apparivano campionamenti.

Visionando i grafici nella loro interezza, risulta che tale scelta non abbia comunque costituito una perdita di dati rilevante.

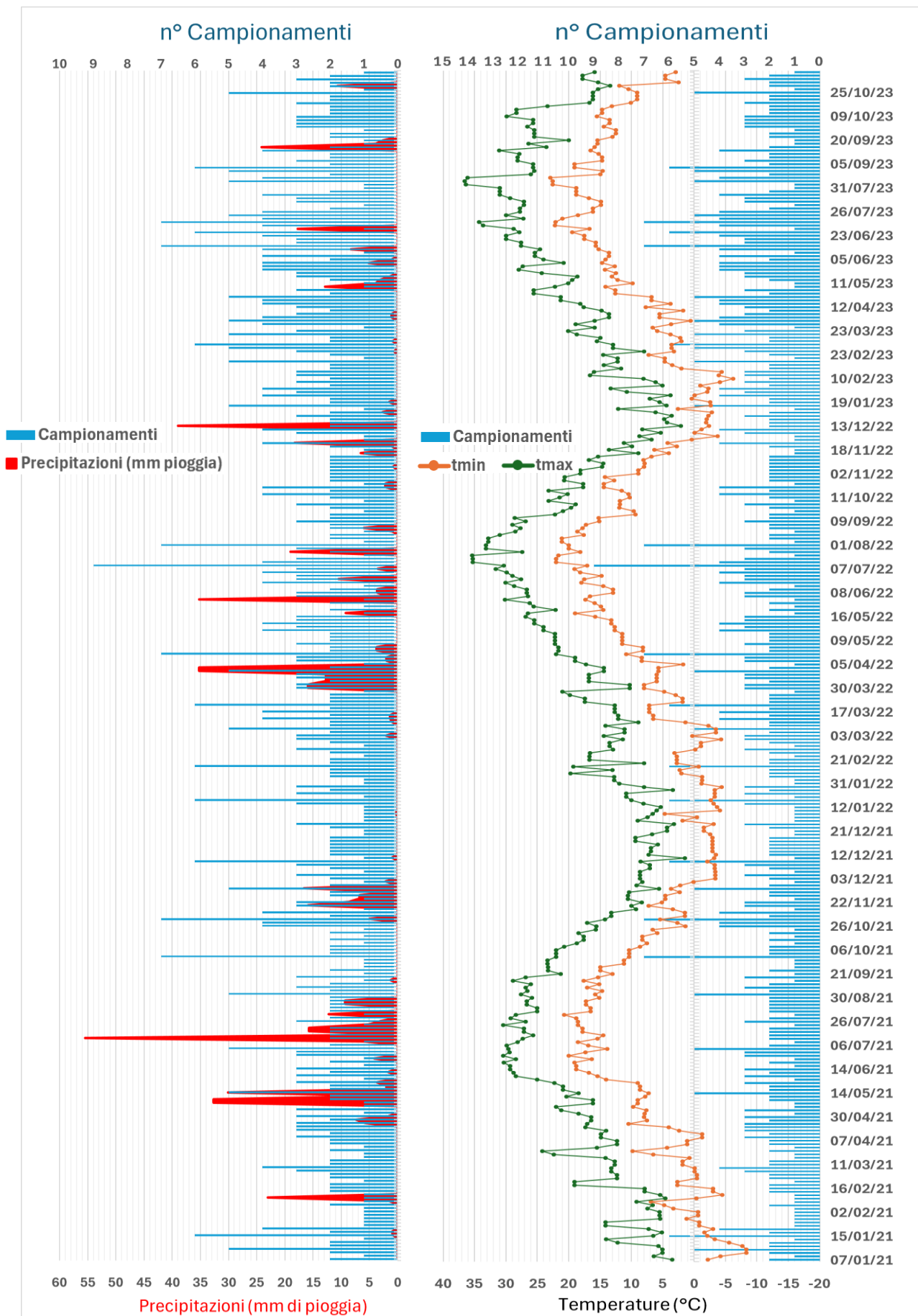


Figura 63 – Condizioni meteorologiche Villanova d'Asti dal 2021 al 2023

4. Sperimentazione

4.1 Ipotesi e piano sperimentale

In base alle premesse esposte, si è presa infine la decisione di avviare una sperimentazione finalizzata alla ricerca del principale fattore maggiormente incidente sulla qualità del prodotto finale, anche se non è da escludere che il tempo di miscelazione abbia una dipendenza multifattoriale condizione in verità piuttosto probabile e verosimile.

L'ordine di processo dei CosyPUR[®], successivamente al caricamento completo di tutte le materie prime, prevede di regola una fase di miscelazione di 20 minuti a 70 rpm, dopo la quale viene prelevato il campione da 100 cc per valutare l'acqua. In seguito all'approvazione del LCP, se l'acqua è in specifica, si procede con un riciclo esterno per ripulire la linea di scarico e si svolge una nuova fase di miscelazione da 5 minuti a 70 rpm. L'acqua viene campionata sempre prima del riciclo esterno in modo che, se risultasse fuori specifica, sarebbe possibile correggerla tramite il carico con pompa previsto in questo step, evitando così di dover aggiungere un ulteriore comando apposito.

Dopo i 5 minuti di miscelazione, si preleva il campione da 1 litro per valutare la qualità del prodotto finito. La durata di quest'ultima miscelazione non è molto significativa, dato che la mescola ha continuato la miscelazione per ore durante il carico delle materie prime e i test di laboratorio, ma ha un ruolo comunque preventivo per assicurare l'omogenizzazione del materiale rimasto nei tubi di aspirazione. Nel caso in cui il campione prelevato non risultasse tuttavia in specifica, si procede solitamente effettuando un nuovo campionamento dopo un intervallo di tempo di almeno 15 minuti, in modo da prolungare la miscelazione. Se non fosse ancora sufficiente, e anche dopo l'acquisizione del secondo campione il prodotto non raggiungesse ancora gli standard previsti, è pratica spesso suggerita quella di inserire un RIC e ricampionare a distanza di tempo sempre maggiore finché la mescola non supera i test di qualità. L'indagine che si è condotta consiste dunque nell'acquisizione di tre campioni di una mescola in momenti distinti della prima fase di miscelazione, a 5, 12 e 20 minuti, al fine di verificare tramite le analisi di laboratorio l'esistenza di un trend di miglioramento o peggioramento della qualità del prodotto finale, valutata considerando come parametri significativi il contenuto d'acqua, la portanza, l'affondamento e la densità volumica.

Variando le proprietà fisiche delle materie prime e gli step di processo, l'obiettivo è quindi quello di osservare un qualche effetto sui parametri elencati, al fine di identificare se i valori misurati seguano un andamento che rientri o esca dall'intervallo di accettabilità stabilito dai valori soglia della scheda tecnica del prodotto.

Di conseguenza sono stati simulati tre scenari, che prevedono come condizionamenti:

- il riscaldamento della materia prima a base siliconica,
- l'aggiunta di uno step di ricircolo del materiale all'interno del miscelatore,
- la pre-dispersione dei siliconi con il poliolo.

Come già discusso in precedenza, la scelta di modificare tali parametri è motivata dal presupposto che l'aumento di temperatura possa ridurre la viscosità dei siliconi facilitando la miscelazione, la pre-dispersione porti a una miscela più uniforme garantendo una diffusione omogenea dei silossani, e il riciclo interno impedisca la stratificazione dei componenti a differente densità, prelevandoli dal fondo e reintroducendoli all'altezza della girante.

Siccome tramite questi campionamenti si intende osservare eventuali variazioni nelle proprietà del prodotto finale rispetto a quello di riferimento, è essenziale che i precedenti parametri siano modificati singolarmente, cercando di mantenere tutti gli altri elementi costanti, in modo da limitare il più possibile il condizionamento della qualità del prodotto da più fattori.

In linea di principio i tre scenari devono infatti mantenere costante: il prodotto, il vessel di lavoro, la ricetta e la sequenza di carico, l'operatore che si occupa delle fasi di caricamento, scarico e campionamento della mescola, il personale di laboratorio responsabile delle prove di qualità e la materia prima, selezionando cioè solo materiali con il medesimo lotto e imballo per le diverse produzioni.

Per rispettare quest'ultimo punto è importante pianificare meticolosamente le mescole e mettere da parte un quantitativo sufficiente di materia prima in modo da attingere dalla stessa partita anche in caso le prove si svolgessero in date differenti.

Nonostante i prodotti individuati dall'analisi dati come i più critici risultino essere tre, per difficoltà legate alla gestione dei tempi di produzione e alle necessità individuali dei singoli collaboratori e del sito produttivo, si è deciso di condurre la sperimentazione solo su due di essi: lo 0/56 e lo 0/94, prodotti rispettivamente su M20 e M14.

I tre scenari hanno previsto quindi le seguenti operazioni:

- Pre-dispersione:

Per quanto riguarda il prodotto 0/56, la prova è stata svolta su una mescola da 10 tonnellate, la quale prevedeva l'introduzione di 65 kg di un silicone, denominato Silicone A, insieme a 85 kg di un altro silicone, denominato Silicone B. Normalmente la procedura prevede che questi due siliconi vengano versati nello stesso fusto da 200 kg e caricati assieme nel vessel tramite pompa.

La novità di questo esperimento consiste nel dividere le quantità dei due siliconi in due fusti, come mostrato in *Tabella 4.1*, e miscelarli rispettivamente insieme a 100 kg di poliolo, sottraendolo ai 1400kg che si dovrebbero invece introdurre mediante carico da tubo.

La miscelazione può essere effettuata tramite turbina cowles presso le postazioni dei miscelatori AK 200, predisposte espressamente per le miscelazioni in cubo o in fusto, e richiede una durata minima di 5 minuti a 530 RPM, in modo



Figura 64 – Miscelazione in fusto presso impianti AK 200

da assicurare la completa dispersione degli additivi silicici nel poliolo.

Nel caso del prodotto 0/94, la ricetta prevede l'impiego di tre silicici distinti, denominati L, M e N, in quantità pari rispettivamente a 30 kg, 81 kg e 90 kg. La modalità di ripartizione inizialmente considerata prevedeva una suddivisione esattamente a metà di ciascun silicone in due fusti, miscelando la somma con 100 kg di poliolo. Tuttavia, come riassunto in *Tabella 4.2*, per semplificare le operazioni degli operatori, si è optato per un caricamento differente, versando interamente i silicici L e M in un unico fusto (30 kg di L e 81 kg di M, insieme a 90 kg di poliolo), e il silicone N nell'altro fusto (90 kg), insieme a 100 kg di poliolo.

- Pre-riscaldamento:

Questa simulazione ha come scopo quello di verificare se il riscaldamento delle materie prime e il controllo della temperatura durante il processo siano in grado di favorire la miscelazione, garantendo una più alta percentuale di successo nella qualità del prodotto finale. Mediante una sonda di temperatura a termoresistenza, immersa di circa 20 cm (rispetto al pelo libero del liquido) all'interno dei fusti contenenti i silicici impiegati durante le simulazioni, sono state registrate le temperature iniziali delle materie prime, che come confermano i dati di *Tabella 4.1*, si aggirano intorno ai 25 °C. Nel caso del preriscaldamento invece, condotto solo sulla produzione del CosyPUR® 0/56 a causa di imprevisti di carattere logistico-organizzativo, i silicici A e B, sono stati versati in un unico fusto come da procedura, senza miscelazione, e lasciati in forno per circa 10 ore, dalla sera prima alla mattina. Una volta estratto il fusto dal forno, è stata misurata la temperatura, pari a circa 56.7 °C, e si è proseguito col carico con pompa. Durante lo svolgimento dell'intero processo, che considera tutte le fasi di carico, scarico e miscelazione, la temperatura della camicia è stata mantenuta costante a 40 °C, ritenendo che temperature più alte non fossero consigliabili in quanto avrebbero potuto comportare un discreto rischio di degradazione termica dei catalizzatori.

- Aggiunta step di Ricircolo Interno:

Grazie all'analisi dati condotta nel capitolo precedente, è stato possibile osservare, dal mese di dicembre, in poi che l'aggiunta di un ricircolo interno, coincideva con una sostanziale diminuzione delle mescole fuori specifica, ragione che ha portato a introdurlo come parte integrante del processo di produzione dei CosyPUR® viscoelastici.

Sebbene fosse noto che l'aggiunta di questo step avrebbe prolungato il processo di produzione di qualche minuto, si riteneva che tale compromesso fosse ragionevole, considerando l'aumento delle probabilità di ottenere un prodotto conforme al primo tentativo. Tuttavia, poiché il cambiamento è avvenuto contemporaneamente a una variazione nella composizione della ricetta, che ha visto rimpiazzare il silicone M con il silicone A, a partire da dicembre, è sorto il sospetto

che l'effettivo miglioramento non fosse strettamente legato all'introduzione del ricircolo interno. Per verificare questa ipotesi, è stato dunque deciso di condurre un test senza l'impiego del riciclo interno e col precedente silicone, al fine di confrontare i risultati con quelli delle mescole quotidianamente prodotte e determinare se vi fossero cambiamenti sostanziali in grado di confermare o smentire l'efficacia di tale step nel miglioramento del processo.

Tabella 4.1 – Dati simulazione CosyPUR® 0/56 su M20

Data batch	Lunedì 20/05	Martedì 21/05	Martedì 21/05
RIC interno	NO	NO	NO
Pre-dispersione con Poliolo	NO	NO	SI 2 fusti con 100kg Poliolo - Premixing1: 30kg + 45kg + 100kg - Premixing2: 35kg + 40kg + 100kg
Pre-riscaldamento in forni	NO	SI	NO
Temperatura camicia	T ambiente	40 °C	T ambiente
Operatore Produzione	Operatore C.	Operatore F.	Operatore C.
Operatore LCP	Operatore A.	Operatore A.	Operatore V.
Additivi	65 kg A, 85 kg B	65 kg A, 85 kg B	65 kg A, 85 kg B
T (°C) Additivo A	24,6 °C	A+B 56,7 °C	24,4 °C
T (°C) Additivo B	23,9 °C		23,5 °C

Tabella 4.2 – Dati simulazione CosyPUR® 0/94 su M14

Data batch	Mercoledì 15/05/2024	Giovedì 16/05/2024
RIC interno	NO	NO
Pre-dispersione con Poliolo	NO	SI 2 fusti con Poliolo - Premixing1: 30kg + 81kg + 90kg - Premixing2: 90kg + 100kg
Pre-riscaldamento in forni	NO	NO
Temperatura camicia	T ambiente	T ambiente
Operatore Produzione	Operatore F.	Operatore F.
Operatore LCP	Operatore C.	Operatore C.
Additivi	30 kg L, 81 kg M, 90 kg N	30 kg L, 81 kg M, 90 kg N

- Sostituzione silicone

La sostituzione del silicone M col silicone A rappresenta senza dubbio un possibile scenario in grado di influenzare la qualità finale della miscela ma si è deciso di non considerarlo tra gli scenari

proposti, in quanto la procedura sperimentale che lo coinvolge si è svolta esclusivamente su scala di laboratorio e non su larga scala, come avvenuto per le altre prove.

Questa sostituzione si è verificata in risposta ai requisiti imposti dallo standard Oeko-Tex (descritto nel capitolo 2.2), di cui i CosyPUR[®] hanno la certificazione, spingendo l'azienda a ricercare alternative che rimpiazzassero nella catena produttiva delle schiume viscoelastiche quelle materie prime contenenti silossani D4, D5 e D6 sopra i livelli limite. A tal fine, il team di ricerca e sviluppo ha quindi sostituito gli additivi non conformi agli standard con soluzioni equipollenti aventi minor quantità di silossani, ma in grado comunque di garantire lo stesso grado di apertura cellulare nella schiuma poliuretanic.

Nei primi mesi successivi alla sostituzione questa modifica non ha sollevato alcuna preoccupazione: dopo una fase iniziale di assestamento e un adeguamento delle schede di collaudo, le mescole raggiungevano la qualità desiderata già dal primo campionamento, suggerendo che la variante introdotta non avesse impatti significativi sul prodotto finale. Tuttavia, quando a partire dal mese di maggio, è emerso un peggioramento nei test di qualità, la cui causa appariva ignota, si è iniziato a considerare un possibile cambiamento nella qualità del silicone tra le possibili cause di alterazione della miscela. Poiché infatti i due siliconi presentano similarità a livello chimico e proprietà quasi equivalenti a livello fisico, con una viscosità di 2000 mPa·s per il silicone M e 2200 mPa·s per il silicone A, non si sospetta che sia la scelta del silicone impiegato la diretta responsabile del peggioramento osservato, bensì una variazione delle proprietà intrinseche del silicone tra un lotto e quello successivo.

Si è dunque deciso di verificare tale ipotesi conducendo dei test mirati sui due siliconi per determinare se l'efficacia del materiale abbia subito mutamenti significativi nel tempo.

Per questa prova si è quindi svolto un confronto tra i nuovi lotti di silicone A ed M con partite di buona qualità conservate in laboratorio come contro campioni. I test prevedevano la preparazione di una miscela base del componente A con tutti gli ingredienti della ricetta, eccetto il silicone, da suddividere in egual peso su diversi contenitori. Successivamente si aggiunge in ognuno una stessa quantità di silicone proveniente da lotti diversi, e si miscela il tutto con lo stesso componente B, monitorando la reazione, il tempo di espansione della schiuma e osservando l'apertura cellulare finale, come descritto nel capitolo 2.3.2.

Per velocizzare la visibilità dei risultati, il test è stato eseguito su CosyPUR[®] di tipo Supersoft, poiché queste varianti tendono a gonfiarsi maggiormente rispetto a quelle viscoelastiche, (contenendo una maggiore percentuale d'acqua), permettendo una valutazione qualitativa immediata che evita test aggiuntivi come quello di affondamento.

Se si ritiene necessario, questo genere di confronto può essere tuttavia condotto anche sulle varianti viscoelastiche in futuro.

I risultati di questi esperimenti e dei tre scenari precedenti sono presentati e analizzati nel paragrafo successivo.

4.2 Risultati degli esperimenti

Come precedentemente esposto, per ogni scenario sono stati acquisiti durante la fase di prima miscelazione tre campioni a diversi istanti di tempo. I risultati degli esperimenti svolti sui tre campioni dai tecnici di laboratorio sono riportati, nel caso del prodotto 0/56, in *Tabella 4.3* e rappresentati graficamente in *Figura 65*, mentre nel caso del prodotto 0/94, sono raccolti in *Tabella 4.4* e illustrati in *Figura 66*.

Tabella 4.3 – Risultati delle prove condotte su CosyPUR® 0/56

CosyPUR 0/56									
Data	20/05/2024			21/05/2024			21/05/2024		
Prova	1)			2)			3)		
Impianto	M20			M20			M20		
Peso batch [kg]	9993			9996			9997		
Operatore produzione	C.			C.			F.		
Operatore LCP	A.			V.			A.		
SEQ	NO RIC			NO RIC			NO RIC		
Predisposizione	NO			SI			NO		
Preriscaldamento	NO			NO			SI (56,7 °C)		
Tempo Prova	T1 = 5 MIN	T2 = 12 MIN	T3 = 20 MIN	T1 = 5 MIN	T2 = 12 MIN	T3 = 20 MIN	T1 = 5 MIN	T2 = 12 MIN	T3 = 20 MIN
Contenuto H2O [kg/kg]	3.508%	3.491%	3.517%	3.461%	3.477%	3.462%	3.466%	3.471%	3.474%
Densità Cup Test 20 min [kg/m ³]	40	42.3	46.6	45	47	49.1	38	39.2	40.1
Portanza [N]	99	91	101	83	90	87	93	105	103
Affondamento [mm]	96.58	96.31	96.62	96.33	96.54	96.41	96.61	96.73	96.45
T crema [s]	\	\	15	\	\	15	\	\	14
T fine crescita [s]	\	\	145	\	\	148	\	\	136

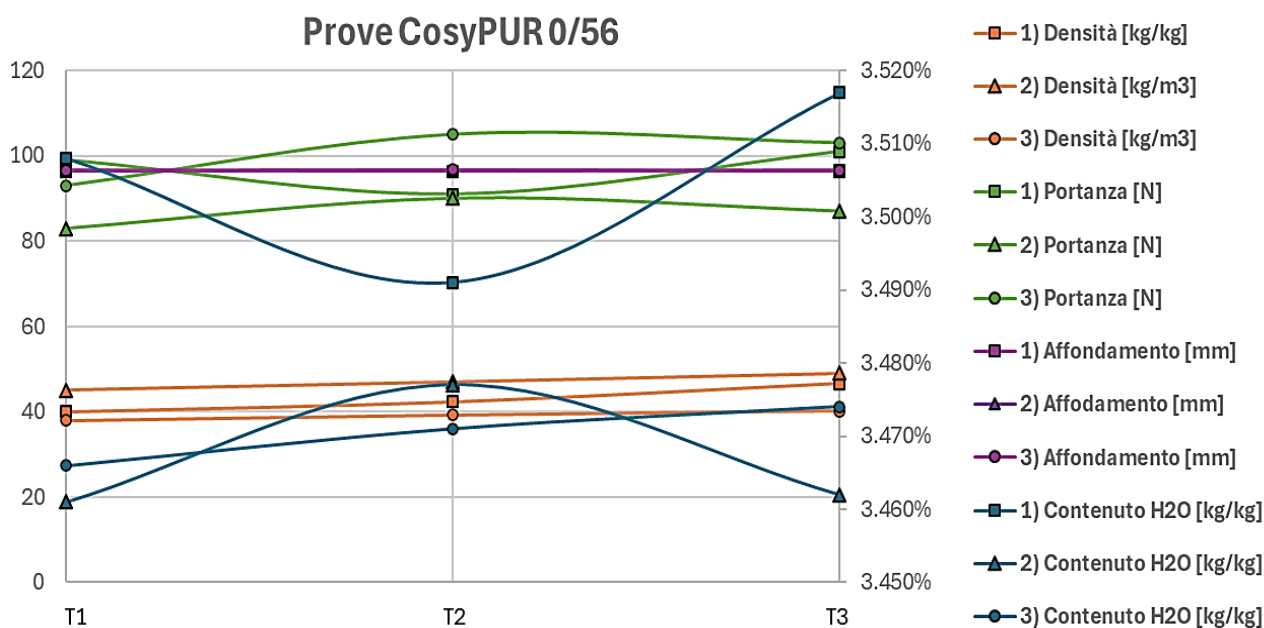


Figura 65 – Grafico dei risultati delle prove condotte su CosyPUR® 0/56. Contenuto d'acqua su asse secondario

Tabella 4.4 – Risultati delle prove condotte su CosyPUR® 0/94

CosyPUR 0/94						
Data	15/05/2024			16/05/2024		
Prova	1)			2)		
Impianto	M14			M14		
Peso batch	5994			5996		
Operatore produzione	F.			F.		
Operatore LCP	C.			C.		
SEQ	NO RIC			NO RIC		
Predispersione	NO			SI		
Preriscaldamento	NO			NO		
Tempo Prova	T1 = 5 MIN	T2 = 12 MIN	T3= 20 MIN	T1 = 5 MIN	T2 = 12 MIN	T3= 20 MIN
Contenuto H2O [kg/kg]	3.240%	3.262%	3.257%	3.282%	3.225%	3.258%
Densità Cup Test 20 min [kg/m ³]	41.5	39.2	37.6	39.0	38.6	39.2
Portanza [N]	46	62	48	50	43	41
Affondamento [mm]	95.71	93.91	95.74	94.86	95.49	95.66
T crema [s]	12	13	13	13	13	13
T fine crescita [s]	228	227	225	228	228	227

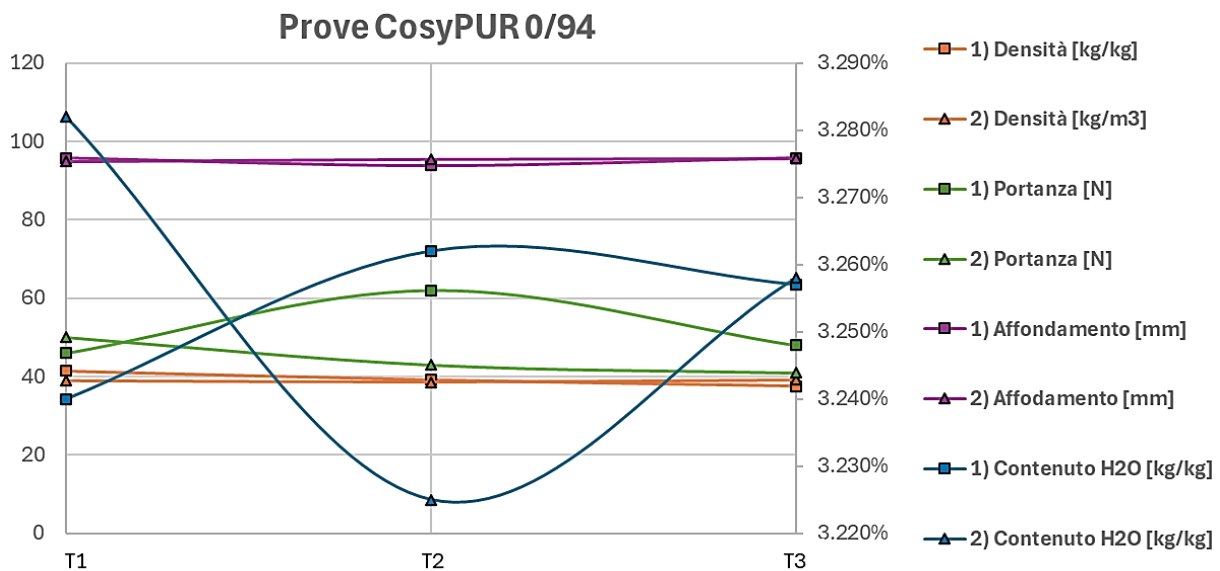


Figura 66 – Grafico dei risultati delle prove condotte su CosyPUR® 0/94. Contenuto d'acqua su asse secondario

Tabella 4.5 – Intervalli di idoneità qualitativa dei prodotti finali

	Range di accettabilità									
	CosyPUR 0/56					CosyPUR 0/94				
	LIE	LI	T	LS	LSE	LIE	LI	T	LS	LSE
Contenuto H2O [%m]	3.2	3.4	3.5	3.6	3.8	3.0	3.2	3.3	3.4	3.6
Densità Cup Test 20 min [kg/m ³]	40	42	45	48	50	33	36	38	40	43
Portanza [N]	-	90	100	110	-	-	45	60	75	-
T crema [s]	11	13	15	17	19	9	11	13	15	17
T fine crescita [s]	106	113	125	137	144	185	200	215	230	245

LIE = Limite Inferiore Esterno

T = Teorico

LSE = Limite Superiore Esterno

LI = Limite Inferiore

LS = Limite Superiore

Dall'osservazione dei dati relativi alle prove CosyPUR® 0/56, in *Figura 65*, si nota che la densità della schiuma poliuretanicica presenta una crescita direttamente proporzionale al tempo di miscelazione in tutte e tre le prove, suggerendo che una miscelazione prolungata comporti probabilmente una distribuzione più performante dei reagenti che, riducendo la presenza di possibili imperfezioni e sacche d'aria nella schiuma, portano alla formazione di una struttura delle celle più fitta e ordinata, avente dunque maggiore densità.

Contrariamente a quanto appena osservato, i risultati delle prove svolte sul CosyPUR® 0/94 riportati in *Tabella 4.4* mostrano come i valori tendano a diminuire o a rimanere costanti, anziché crescere con il tempo di miscelazione, comportamento che potrebbe essere attribuibile alle differenze di formulazione del componente A o a errori in fase di reazione.

Al contempo, è molto interessante osservare come la terza prova del prodotto 0/56, che includeva il preriscaldamento degli additivi siliconici, non abbia restituito densità in specifica come si supponeva inizialmente, ma è anzi risultata essere la prova con i valori di densità più bassi. Questo risultato appare tuttavia in linea con altri lavori di ricerca, tra cui l'articolo di Oppon et al (2015), nel quale è stato dimostrato sperimentalmente che la densità delle schiume poliuretaniciche decresce con l'aumento della temperatura di preriscaldamento fino a 60 °C, per poi aumentare oltre questa soglia, in modo inversamente proporzionale alla porosità. Un altro aspetto che sembra confermato da tale studio sono i risultati delle prove di stress alla compressione, che, similmente a quanto riportato nel grafico di *Figura 65* sotto il nome di “portanza”, mostrano come le schiume che hanno subito un preriscaldamento abbiano valori di resistenza alla compressione minori rispetto alle schiume le cui materie prime sono miscelate a temperatura ambiente.

Nei test di portanza svolti sulle cinque prove si nota prevalentemente un incremento della resistenza a compressione nei campionamenti prelevati al tempo T2, con poi un successivo assestamento ad un valore in T3 simile o leggermente superiore rispetto a quello registrato in T1, quasi ad indicare che la schiuma prodotta dai tre campioni abbia raggiunto un picco di resistenza al dodicesimo minuto per poi stabilizzarsi ad un valore inferiore con l'aumento del tempo di miscelazione. Tale andamento non viene però evidenziato dalle prove di portanza 1) del prodotto 0/56 e 2) del prodotto 0/94, che però presentano come elemento comune una diminuzione nel contenuto d'acqua. Questo dato potrebbe spiegare il diverso andamento, poiché una minore percentuale d'acqua può comportare una minore produzione di CO₂ e dunque una struttura meno densa e resistente. I risultati delle due prove appaiono tuttavia difficilmente confrontabili, in quanto nonostante entrambe le prove presentino una diminuzione nella frazione massica d'acqua, i valori della prova 1) del CosyPUR® 0/56 risultano comunque superiori rispetto a quelli misurati nelle altre due prove. Infine, l'affondamento, inserito come parametro complementare alla portanza, non presenta comportamenti degni di nota, mantenendo una variazione tra un campione e l'altro dell'ordine dei decimi di millimetro.

I tempi di crema e di fine reazione, misurati per valutare la corretta dispersione dei catalizzatori, non sono stati considerati rilevanti ai fini dell'esperimento poiché sono procedure che richiedono un tempo di verifica prolungato e che risultano poco precise per la valutazione di un trend essendo misurati visivamente dagli operatori, motivo per cui nel prodotto 0/56 sono state registrate solo al tempo T3.

I risultati ottenuti non hanno però pienamente soddisfatto le aspettative, poiché gli esperimenti erano pensati per dimostrare che una minore miscelazione, senza alcun trattamento, avrebbe portato a prodotti finali fuori dagli standard qualitativi illustrati in *Tabella 4.5*. Invece, i dati non supportano questa ipotesi in tutti gli esperimenti, essendoci valori, come quelli di densità e portanza, che in alcuni campioni appaiano conformi agli standard già nel primo campionamento per poi peggiorare di qualità nei campionamenti successivi, con risultati sempre più prossimi ai limiti esterni di accettabilità.

Sebbene agli occhi di un osservatore esperto possa risultare illogico aver continuato le misurazioni dopo aver ottenuto risultati conformi agli standard già al tempo T1, si sottolinea che i test e il processo di acquisizione dei risultati è iniziato dai campioni prelevati al ventesimo minuto, per rispetto del piano di collaudo, per poi spostarsi in un secondo momento all'analisi dei campioni T2 e T1.

Inoltre, tali esperimenti, si erano posti l'obiettivo di dimostrare come la pre-dispersione degli additivi silicnici permettesse al prodotto esaminato di raggiungere la qualità desiderata in minor tempo, ma in entrambi i prodotti le prove con i silicni premiscelati hanno dato invece valori di portanza sotto gli standard qualitativi e densità maggiori di quelle desiderate, quasi a indicare che questa operazione sia svantaggiosa per il processo sia in termini di dispendio di tempo sia di risultati.

È inutile dire tuttavia che, anche se queste prove avessero mostrato i risultati sperati, non sarebbero comunque sufficienti per elaborare un'ipotesi autorevole su quali fattori siano effettivamente in grado di condizionare la qualità finale della schiuma. Se tale studio venisse portato avanti, per osservare un trend valido negli esperimenti sarebbe consigliabile aumentare il numero di prelievi dei campioni e il numero di prove confrontate, sebbene risulti molto complesso svolgere una ricerca di questo genere contemporaneamente alla produzione quotidiana.

Per quanto riguarda invece il confronto tra silicni, attraverso l'analisi comparativa delle schiume poliuretatiche descritta nel precedente capitolo, si sono ottenuti dai lotti testati cinque cuscini che dovrebbero avere aspetto e apertura cellulare rassomigliante. Tuttavia, allineandoli ed effettuando un confronto visivo da destra a sinistra, è stato possibile registrare una progressiva diminuzione della convessità del lato superiore dei cuscini, sebbene dalla *Figura 67* non appaia molto evidente. Questo elemento rivela dunque che vi è una graduale perdita della forma gonfia e piena che ci si aspetterebbe, che culmina nel chiaro effetto di "sigh back" (affondamento superficiale) al centro del cuscino numero 1, segnale tangibile di un collasso strutturale dovuto alla scarsa qualità del silicne impiegato nella miscela. Nonostante solo quest'ultimo presenti un simile comportamento, è importante sottolineare però che in prove effettuate con volumi di piccola scala, come in questo esperimento, il collasso superficiale negli altri campioni potrebbe non essere immediatamente visibile. Il motivo risiede nel fatto che, su piccoli

volumi confinati, la spinta data dalle pareti aiuta l'espansione della schiuma verso l'alto, permettendo la formazione di un menisco convesso che non mostra segni di cedimento. Siccome però i prodotti testati sono destinati a produzioni su larga scala, dove le schiume espanse a blocchi raggiungono volumi anche superiori ai due metri cubi, l'impiego di un silicone di bassa qualità, ovvero non sufficientemente efficace a prevenire la coalescenza delle bolle e mantenere stabile la struttura cellulare, rende il fenomeno di siph back ancora più accentuato. Dopo aver appurato visivamente la diminuzione delle prestazioni del silicone A nel tempo, si è voluto confermare quanto osservato attraverso la misura della densità e dell'apertura cellulare, tagliando una fetta orizzontale standard alta 10 cm da ogni cuscino prodotto. Da questa misura si è ottenuto che la densità dei cuscini 3 e 4 fosse molto simile a quella del cuscino 5, ovvero il modello di riferimento ottenuto dalla partita di silicone A di comprovata qualità, diversamente dai cuscini 1 e 2, che invece presentavano valori inferiori e struttura cellulare meno ordinata.

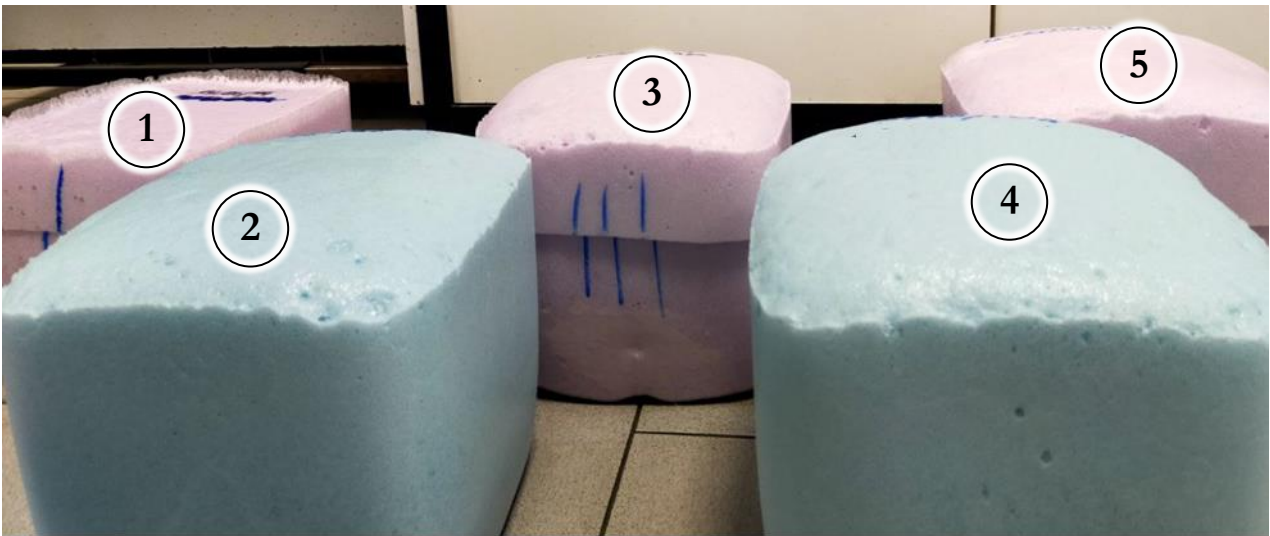


Figura 67 – Prove dei siliconi: cuscini dello stesso materiale disposti in ordine da sinistra a destra, dal più recente al meno recente, mostrano come i cuscini più recenti risultino meno gonfi. Il diverso colore è dovuto al fatto che nelle due date in cui sono stati prodotti i cuscini si è usato un diverso colorante

Conclusione

Migliorie apportate e apportabili nel processo

Durante il periodo di osservazione presso l'azienda BASF, durato circa sei mesi, è stato possibile valutare in prima persona le problematiche quotidiane che possono accompagnare il processo produttivo e causare rallentamenti, quali guasti, assenze del personale, supervisioni di stabilimento, e altre interferenze operative. Il sito di Villanova, adoperandosi sia nel tenere frequentemente corsi di formazione e sicurezza, che a svolgere continue manutenzioni degli apparati meccanici e software, si distingue per il suo impegno nel ricercare un continuo miglioramento. La conseguenza di questo comportamento virtuoso permette spesso la risoluzione rapida di imprevisti e anomalie, mentre per i problemi che non possono essere risolti immediatamente, si adotta una strategia “learning by doing”, guidato dall'esperienza del personale.

Per quanto riguarda i problemi di mal conformità del CosyPUR[®] non ci si è dunque limitati al solo studio teorico, ma anche all'implementazioni di modifiche sul processo produttivo che consentissero di valutare eventuali miglioramenti o peggioramenti nel processo.

Una delle prime soluzioni applicate nella produzione dei cuscini viscoelastici si poneva l'obiettivo di risolvere “l'effetto onda”, in quanto si riteneva che l'introduzione di una quantità di materiale diversa da quella prevista in ricetta, seppur minima, a causa dell'oscillazione del peso, potesse essere sufficiente a compromettere la qualità della miscela, essendo il CosyPUR[®] un prodotto considerato estremamente “delicato”.

Sebbene questo effetto non comporti problemi rilevanti per gli altri prodotti BASF, si è scelto di adottare, per la miscelazione dei CosyPUR[®] più problematici, un rimedio molto semplice, che consiste nel ridurre la velocità della girante durante la fase di carico dei materiali, in modo da attenuare le oscillazioni e limitare gli errori di dosaggio. Un epilogo analogo si poteva ottenere anche aggiungendo degli ammortizzatori ai piedi degli impianti di miscelazione o rafforzando quelli esistenti, ma poiché un simile intervento avrebbe comportato dei costi aggiuntivi, sia

di installazione che di manutenzione, si è ritenuta preferibile la soluzione precedente. Un'altra modifica implementata al processo produttivo, come già anticipato nel capitolo precedente, riguarda invece l'introduzione del ricircolo interno come parte integrante del processo produttivo delle schiume viscoelastiche. Nonostante non si sia riusciti a provare la sua reale efficacia tramite gli esperimenti svolti, l'analisi dati ha comunque fornito diversi esempi di come il ricircolo abbia condizionato efficacemente

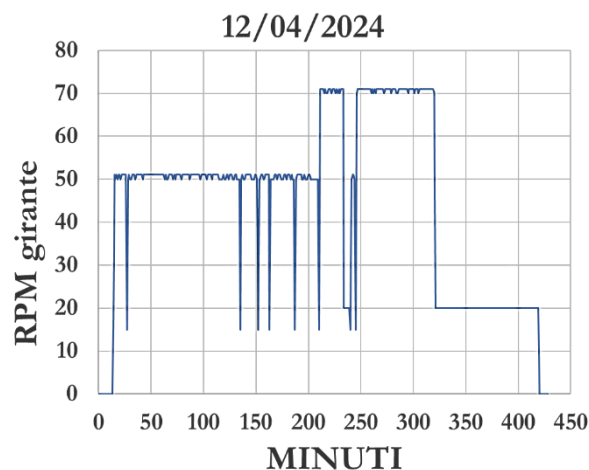


Figura 68 – Variazione della velocità di agitazione durante i carichi nel CosyPUR[®] 0/56

delle mescole problematiche, portandole al livello di qualità desiderato in un tempo inferiore rispetto alla variante senza ricircolo.

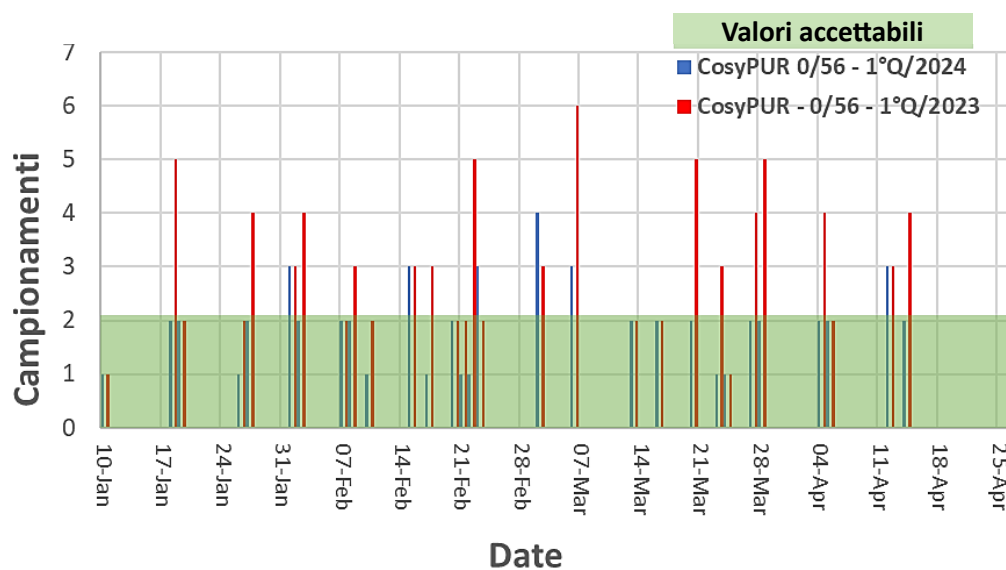


Figura 69 – Confronto tra numero di acquisizioni campione del CosyPUR® 0/56: primo quadrimestre del 2023 vs il primo quadrimestre del 2024

Per valutare gli effetti che tali modifiche potrebbero aver apportato al processo, si è voluto usare nuovamente il CosyPUR® 0/56 come modello di confronto (per via della prevalenza di mescole di questo tipo durante l'anno). Comparando in *Figura 69* il numero di campionamenti dei batch prodotti nel primo quadrimestre del 2023 con quelli prodotti nello stesso periodo dell'anno 2024, si può notare come le misure introdotte, unite al cambiamento del silicone, abbiano comportato, almeno in questo breve arco di tempo, una diminuzione delle mescole non conformi agli standard qualitativi.

Siccome non è stato possibile provare sperimentalmente quale sia la vera ragione alla base di questo miglioramento, sarebbe consigliabile svolgere ulteriori studi che possano fare maggiore chiarezza.

A tal proposito, si vuole suggerire alcune migliorie che si potrebbero introdurre, non tanto nel processo quanto nella modalità di analisi, essendo ragionevole supporre che una lettura più agevole dei dati operativi possa condurre ad una più veloce comprensione dei fattori più impattanti sulla produzione. Si ritiene infatti che l'attuale procedura di confronto tra le sequenze registrate dai Trend, i campionamenti svolti dal laboratorio e gli ordini programmati da PUR-MES, sia al quanto macchinoso, in quanto limita la visione di insieme e allunga i tempi di ricerca dei batch che si vuole analizzare. Lo sviluppo di un programma che riuscisse quindi a riunire assieme tutte le informazioni contenute nei diversi database e che uniformasse gli orari delle varie operazioni di processo, rappresenterebbe un'ottima base di partenza per effettuare ulteriori confronti e valutazioni. Se ad esempio fosse possibile assegnare un simbolo univoco ai vari step di verifica previsti dal LCP e vederli comparire direttamente sul Trend in corrispondenza dell'orario di registrazione delle singole voci, sarebbe molto più semplice determinare il numero di campionamenti acquisiti da una specifica mescola. La comparsa, infatti, di simboli collegati

alle voci “correggere” o “provare” permetterebbero di etichettare immediatamente la partita come conforme o non conforme. Vedere inoltre sul Trend gli orari di “accettazione campione” e “ricezione buono” darebbe modo di identificare con maggiore efficacia gli eccessi di tempo non legati al processo ma al fattore umano, e scorporarli dal tempo totale di lavorazione. In questa maniera sarebbe così anche possibile misurare con maggior precisione il tempo di blending ed effettuare eventuali analisi di ottimizzazione.

Tra queste, uno studio condotto dalla compagnia Ekato, azienda conosciuta nell’industria di processo per la sua vasta gamma di agitatori avanzati, ha individuato come il processo di mixing del miscelatore M14 sarebbe ulteriormente migliorabile sostituendo l’attuale girante a pale inclinate 45° con una versione chiamata Viscoprop, descritta come una girante universale in grado di colmare il divario tra i sistemi di pompaggio assiale per regimi turbolenti a bassa viscosità e i sistemi di miscelazione volumetrica per regimi laminari ad alta viscosità. Questa caratteristica lo rende un prodotto particolarmente interessante nelle apparecchiature multiuso, ossia soggette a frequenti cambi di prodotto, come nel caso del M14. Infatti, a seconda dell’angolo delle pale, che nelle versioni standard è di 25° e 53°, è possibile produrre rispettivamente un maggior componente di pompaggio assiale, utile per attività di miscelazione e sospensione a bassa viscosità, o un maggior effetto radiale, che, grazie all’elevata velocità di taglio in prossimità delle pale, garantisce anche l’omogeneizzazione di prodotti con viscosità più elevate.

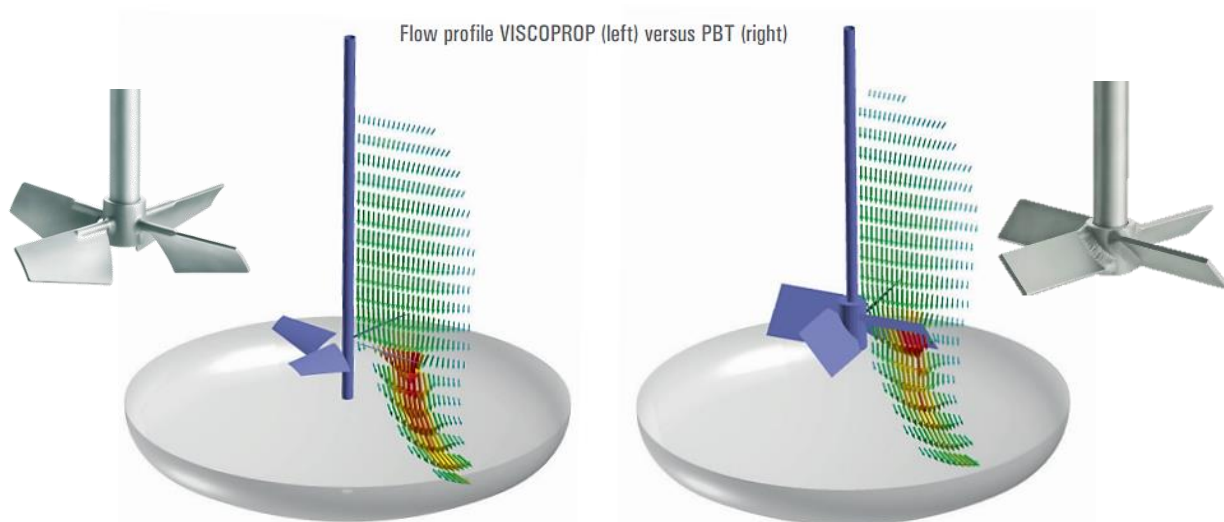


Figura 70 - Diagramma comparativo del profilo di flusso di una Ekato Viscoprop rispetto ad una tradizionale girante a pale inclinate (PBT)

Tale soluzione, vista la somiglianza presente tra i miscelatori in questione, sarebbe eventualmente anche estendibile al M19 e M20 e potrebbe rappresentare un notevole avanzamento tecnologico nel processo di miscelazione e incrementare significativamente l’efficienza complessiva del processo produttivo.

Bibliografia

- Allison D. B. e Peters H., 2022, “Root cause analysis (RCA) for the improvement of healthcare systems and patient safety”, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 3-60. [DOI: 10.1201/9781003188162]
- Baldyga J. e Bourne J. R., 1992, “Interactions Between Mixing on Various Scales in Stirred Tank Reactors”, *Chemical Engineering Science*, **47**(8), pp. 1839–1848. [DOI: 10.1016/0009-2509(92)80302-S]
- Bayer O., 1947, “Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane)”, *Angewandte Chemie*, **59**(9), pp. 257-272, [DOI: 10.1002/ange.19470590901]
- Camesasca S., 2010, “Espansi Poliuretanic Biodegradabili: Applicazioni per Ingegneria dei Tessuti”, Tesi magistrale Politecnico di Milano, pp. 28-47.
- Casiraghi S., 2017, “Chimica: Il DNA Della Crescita”, Supplemento all'Eco di Bergamo, Sesaab spa, Bergamo, **1**(2), pp. 38-41.
- Conte F., 2019, “Sviluppo e Applicazione di un Reattore di Prepolimerizzazione in Continuo”, Tesi magistrale Università di Bologna, pp. 3-22.
- DelBono V., 2002, “Report Interni Elastogran”, Elastogran Italia Spa: Villanova D'Asti, pp. 3-10.
- Fink J. K., 2018, “2 - Poly(urethane)s”, in “Reactive Polymers: Fundamentals and Applications”, 3rd ed., (Fink J. K., ed.), William Andrew Publishing, pp. 71-138 [DOI: 10.1016/B978-0-12-814509-8.00002-6]
- Fink J. K., 2018, “8 - Silicones”, in “Reactive Polymers: Fundamentals and Applications”, 3rd ed., (Fink J. K., ed.), William Andrew Publishing, pp. 303–323. [DOI: 10.1016/B978-0-12-814509-8.00008-7]
- Fogler H. S., 1999, “Elements of Chemical Reaction Engineering”, 3rd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, pp. 284-313.
- Frick M., Zimerson E., Karlsson D., Marand Å., Skarping G., Isaksson M. e Bruze M., 2004, “Poor Correlation Between Stated and Found Concentrations of Diphenylmethane-4,4'-Diisocyanate (4,4'-MDI) in Petrolatum Patch-Test Preparations”, *Contact Dermatitis*, **51**(2), pp. 73-78. [DOI: 10.1111/j.0105-1873.2004.00404.x]
- Gama N. V., Ferreira A. e Barros-Timmons A., 2017, “Polyurethane Foams: Past, Present, and Future”, *Materials (Basel)*, **11**(10), 1841, pp. 1-5. [DOI: 10.3390/ma11101841].
- Gharehbagh A. e Ahmadi Z., 2012, “Polyurethane Flexible Foam Fire Behavior”, in “Polyurethane” (Sharmin E. e Zafar F., eds.), InTech d.o.o., pp. 101-120. [DOI: 10.5772/47965]
- Ghotli R. A., Shafeeyan M. S., Abbasi M. R., Aziz A.R.A. e Ibrahim S., 2019, “Macromixing Study for Various Designs of Impellers in a Stirred Vessel”, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, **148**, pp. 2-25. [DOI: 10.1016/j.cep.2019.107794].
- Grenville R.K., 1992, “Blending of Viscous Newtonian and Pseudo-Plastic Fluids” (Doctoral dissertation, Cranfield University) pp 4-57.
- Grenville K. R. e Nienow A. W., 2003, “9 - Blending of Miscible Liquids”, in “Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice” (Paul E. L., Atiemo-Obeng V. A. e Kresta S. M., eds.), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp. 507-530. [DOI: 10.1002/0471451452.ch9]
- Hemrajani R. R. e Tatterson G. B., 2003, “6 - Mechanically Stirred Vessels”, in “Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice” (Paul E. L., Atiemo-Obeng V. A. e Kresta S. M., eds.), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp. 345-389. [DOI: 10.1002/0471451452.ch6]
- Ibrahim F. S., 2022, “The Eco-Legalization and Quality Requirements for Textiles, State of the Art and Current Developments”, *Journal of Measurement Science and Application (JMSA)*, **2**(1), pp. 97-120. [DOI: 10.21608/jmsa.2022.219870]

- Ionescu M., 2005, “Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes”, Rapra Technology, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK, 1(1), pp. 13-289.
- Kresta S. M. e Brodkey R. S., 2003, “2 - Turbulence in Mixing Applications”, in “Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice” (Paul E. L., Atiemo-Obeng V. A. e Kresta S. M., eds.), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp. 20-81. [DOI: 10.1002/0471451452.ch2]
- Lee L. J., 1996, “Reaction Injection Molding”, *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, **12**, pp. 379–426. [DOI:10.1016/b978-0-08-096701-1.00215-9]
- Leng D. E. e Calabrese R. V., 2003, “12 - Immiscible Liquid–Liquid”, in “Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice” (Paul E. L., Atiemo-Obeng V. A. e Kresta S. M., eds.), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp. 639-746. [DOI: 10.1002/0471451452.ch12]
- Leppkes R., 2012, “Polyurethanes: A Versatile Speciality Plastic”, 6th revised ed., Süddeutscher Verlag Moderne Industrie GmbH, 81677 Munich, Germany, ISBN 978-3-86236-039-0, pp. 10-35.
- Levenspiel O., 1962, “Chemical Reaction Engineering: An Introduction to the Design of Chemical Reactors”, Wiley, New York, pp. 158-335.
- Oppon C. E., Hackney P., Shyha I. e Birkett M., 2015, “Effect of Varying Mixing Ratios and Pre-Heat Temperature on the Mechanical Properties of Polyurethane (PU) Foam”, *Procedia Engineering*, **132**, pp. 701-708. [DOI:10.1016/j.proeng.2015.12.550]
- Patterson G.K., Paul E. L., 2003, Kresta S. M. e Etchells III A.W., “13 - Mixing and Chemical Reactions”, in “Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice” (Paul E. L., Atiemo-Obeng V. A. e Kresta S. M., eds.), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp. 755-861. [DOI: 10.1002/0471451452.ch13]
- Raghav Rao K.S.M.S. e Joshi, J. B., 1988, “Liquid Phase Mixing in Mechanically Agitated Vessels”, *Chemical Engineering Communications*, **74**(1), pp. 1-25. [DOI: 10.1080/00986448808940445].
- Rewatkar V.B. e Joshi J.B., 1991, “Effect of impeller design on liquid phase mixing in mechanically agitated reactors”, *Chemical Engineering Communications*, **102**, pp.1-33
- Rother D. e Schlüter U., 2021, “Occupational Exposure to Diisocyanates in the European Union”, *Ann Work Expo Health*, **65**(8), pp. 893-907. [DOI: 10.1093/annweh/wxab021]
- Sala C. et al., 2023, “Diisocianati e Poliuretani”, Gruppo di Lavoro CIIP (Consulta Interassociativa Italiana per la Prevenzione) Rischio Chimico, pp. 3-62. Fonte: <https://www.ciip-consulta.it/attachments/article/1568/Documento%20Diisocianati%20e%20Poliuretani.pdf>
- Sergi T., 2019, “Monitoraggio della fase di pre-polimerizzazione di un processo per la produzione di poliuretano”, Tesi magistrale Politecnico di Torino, pp. 1-19.
- Sharmin E. e Zafar F., 2012, “Polyurethane: An Introduction”, in “Polyurethane” (Sharmin E. e Zafar F., eds.), InTech d.o.o., pp. 3-14 [DOI: 10.5772/51663]
- Skleničková K., Abbrent S., Halecký M., Kočí V. e Beneš H., 2020, “Biodegradability and ecotoxicity of polyurethane foams: A review”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. [DOI: 10.1080/10643389.2020.1818496]
- Sonnenschein M. F., 2021, “Polyurethanes (Science, Technology, Markets, and Trends)”, 2nd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp. 219–247. [DOI: 10.1002/9781119669401.ch6]
- “Testing Methods: OEKO-TEX® STANDARD 100” - International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology, Edition 01/2023
- Tullo A., 2023, “C&EN’s Global Top 50”, *American Chemical Society*, C&EN Global Enterprise. [DOI: 10.1021/cen-10124-cover]

- Vaccheri S., 2018, “Sviluppo di nuove tecnologie per la produzione di fondelli da ciclista in TPU”, Tesi magistrale dell'Università di Bologna, pp. 5-18.
- Van de Vusse J.G., 1955, “Mixing by agitation of miscible liquids Part I”, *Chemical Engineering Science*, **4**(4), pp. 178-200. [DOI: 10.1016/0009-2509(55)85020-8]
- Wurtz, A., 1849, “Sui composti dell'acido cianurico e dell'acido cianoico con ossido di etile, ossido di metile, ossido di amile e sui prodotti da essi derivanti; Acetil e metacetilurea, metilammina, etilammina, valerammia”, *Annali di chimica e farmacia*, **71**(3), pp. 326–342. [DOI: 10.1002/jlac.18490710308]
- Yebo L., Xiaolan L. e Shengjun H., 2015, “Bio-based Polyols and Polyurethanes”, SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, pp 1-13. [DOI: 10.1007/978-3-319-21539-6]
- Zhao Y., Li X., Cheng J., Yang C. e Mao Z., 2011, “Experimental Study on Liquid–Liquid Macromixing in a Stirred Tank”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**(11), pp. 5952–5958. [DOI: 10.1021/ie102270p]
- Zlokarnik M., 1991, “Dimensional Analysis and Scale-Up in Chemical Engineering”, Springer Berlin, Heidelberg, pp. 63-69. [DOI: 10.1007/978-3-642-76673-2]

Appendice: Grafici, tabelle e informazioni supplementari

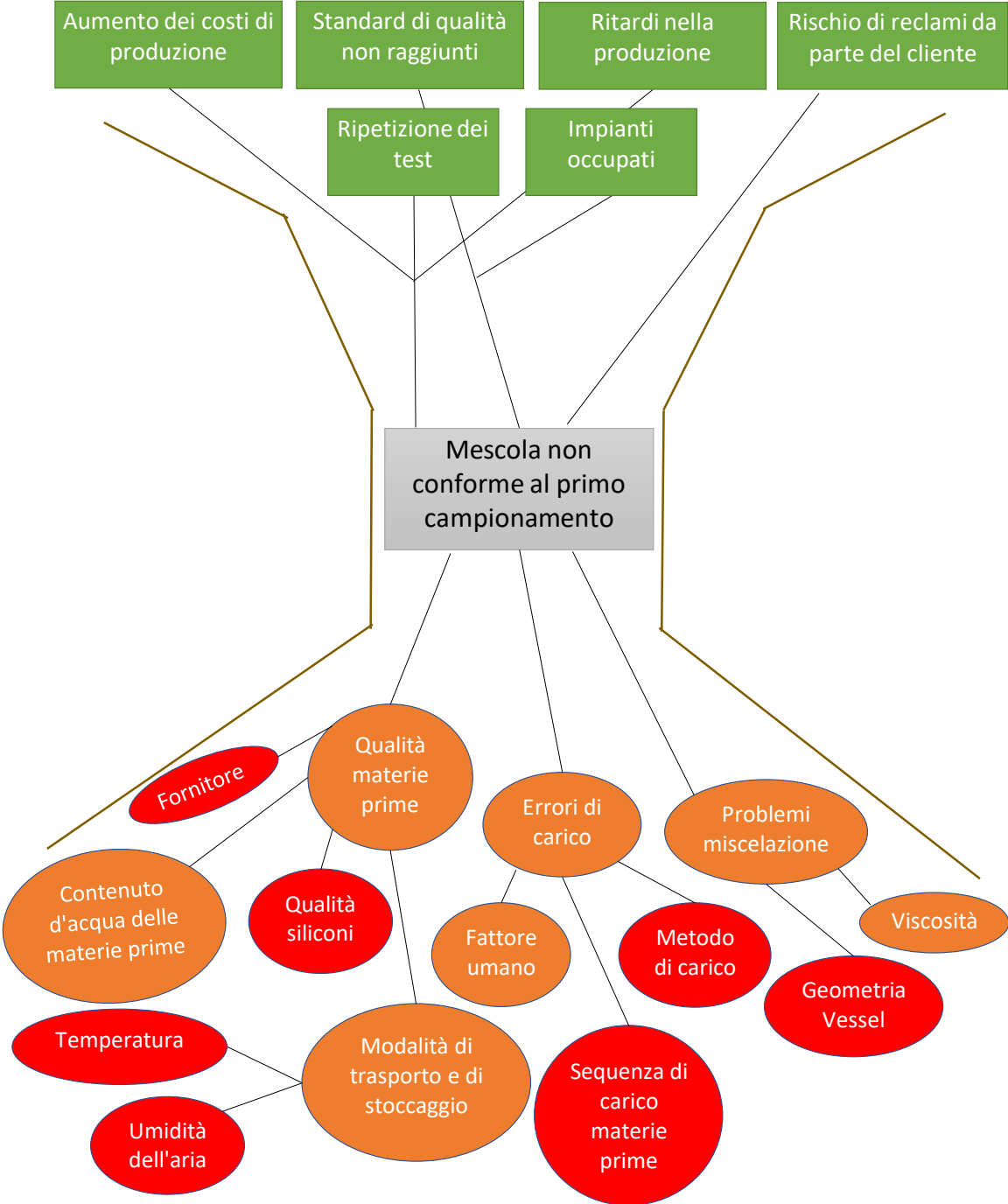


Figura A1 – Root Cause Analysis - Problem Tree
 Effetti: in verde sui rami

Top Event: in grigio al centro dell'albero

Cause: poste alle radici e distinte in rosso se sono cause primarie e in arancione se sono cause derivate

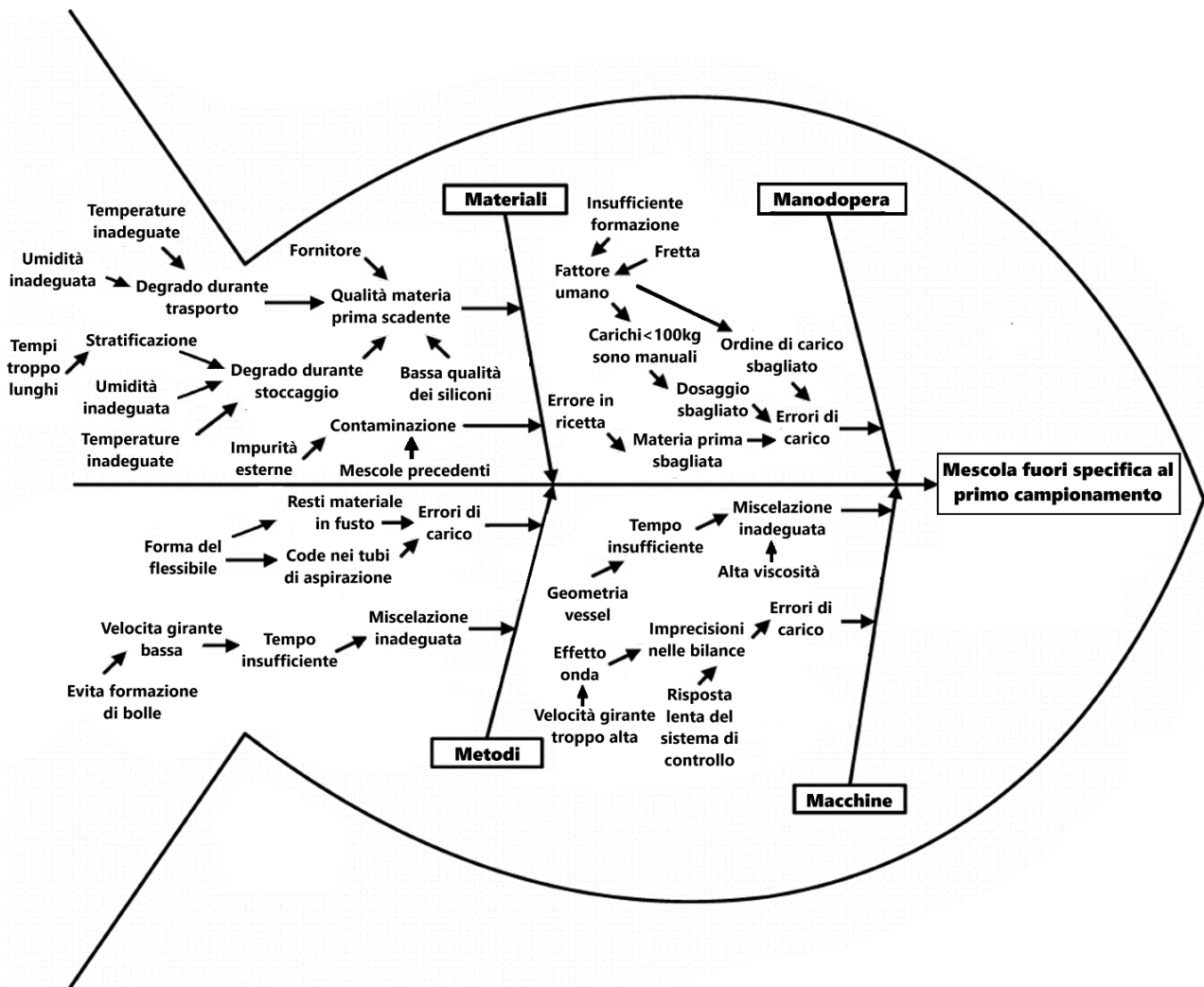


Figura A2 – Root Cause Analysis - Fishbone Diagram

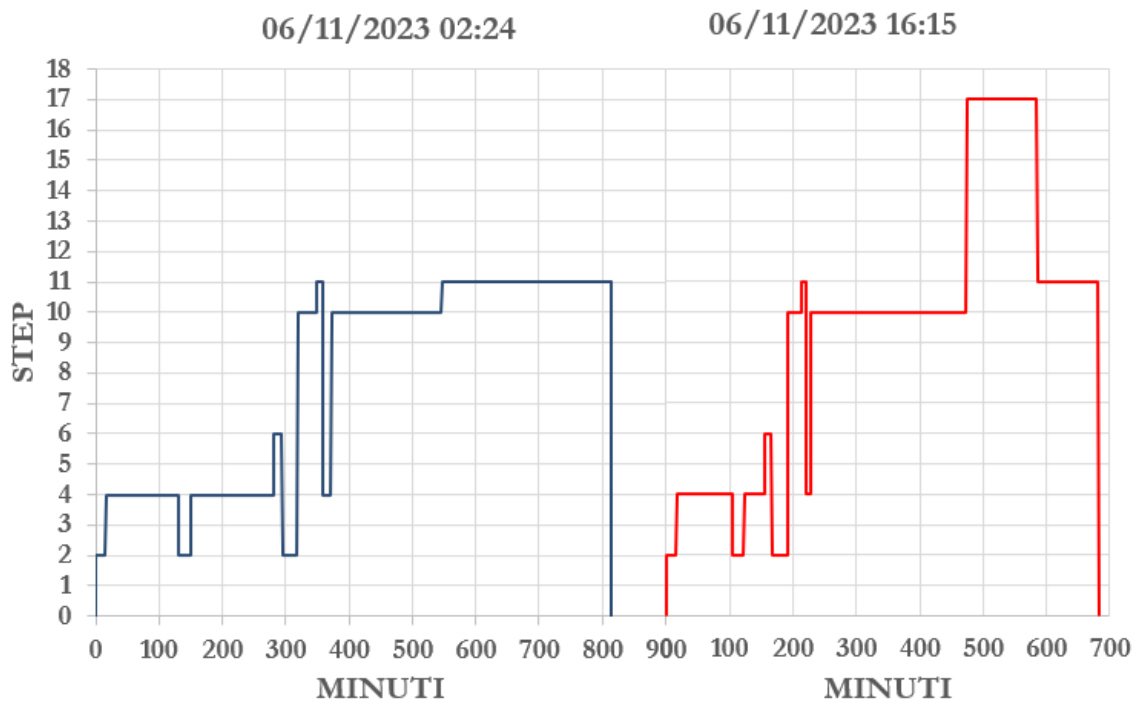


Figura A3 – Trend di confronto tra processo con riciclo e senza riciclo di due CosyPUR® 0/56 consecutivi

Tabella A1 - RCA per le variazioni di qualità nel processo di produzione del CosyPUR®, Parte 1

PARAMETRI IN GRADO DI INFLUENZARE MESCOLE DEI COSYPUR

TOP event -> Mescola fuori specifica

Parametri	Eventi	Effetti	Cause	Modifiche
TEMPERATURA (LA CAMICIA VIENE MANTENUTA TRA I 25-30°C)	ALTA TEMPERATURA materiale	DIMINUISCE VISCOSITA'	SBAGLIATA REGOLAZIONE DELL'OLIO DIATERMICO	Provare a regolare la temperatura con acqua glicolata
		AUMENTA VELOCITA' DI REAZIONE (Nei miscelatori non c'è reazione)	PERDITA ISOLAMENTO DELLA COIBENTAZIONE	Nota: Celle in giallo = effetti che non si verificano durante la miscelazione ma durante il test di qualità
		SE MAGGIORE DI 80 °C SI DEGRADANO CATALIZZATORI	TEMPERATURA INIZIALE MATERIA PRIMA	
	BASSA TEMPERATURA materiale	AUMENTA VISCOSITA'	SBAGLIATA REGOLAZIONE DELL'ACQUA GLICOLATA DI RAFFREDDAMENTO	Provare ad aumentare temperatura con olio diatermico
		DIMINUISCE VELOCITA' DI REAZIONE	PERDITA ISOLAMENTO DELLA COIBENTAZIONE	
	VISCOSITA'	ALTA VISCOSITA'	DIFFICOLTA' DI MISCELAZIONE	BASSA TEMPERATURA
RISCHIO DI SEGREGAZIONE				
PARTE DELLA MISCELA RIMANE NEI TUBI				
BASSA VISCOSITA'		MIGLIORE MISCELAZIONE		
UMIDITA'	ALTA CONCENTRAZIONE D'ACQUA	MAGGIORE PRODUZIONE DI CO2	DOSAGGIO ERRATO ACQUA (Effetto Onda)	Rallentare la girante mentre si introduce acqua per contrastare l'effetto onda, ovvero le vibrazioni sul peso
		MAGGIORE ESPANSIONE ->RISCHIO COLLASSO	ALTA UMIDITA' MATERIE PRIME	Test del contenuto d'acqua
		CAMBIO DELLA DENSITA' DELLA SCHIUMA RISPETTO A STANDARD	SBAGLIATA REGOLAZIONE CODE	Ricircolo esterno
	BASSA CONCENTRAZIONE D'ACQUA	MINIORE PRODUZIONE DI CO2	LUNGO TEMPO DI MISCELAZIONE -> AUMENTO TEMPERATURA PRODUCE VAPORE IN TESTA	Si abbassa la temperatura in camicia perché si tiene conto del calore di miscelazione
		MINORE ESPANSIONE		
		CAMBIO DELLA DENSITA' DELLA SCHIUMA RISPETTO A STANDARD		
ORDINE SEQUENZA DI CARICO MATERIE PRIME	NON RISPETTANDO LA RICETTA	FORMAZIONE DI STRATI MOLTO DENSI DIFFICILI DA SEPARARE	ERRORE NEGLI STEP DI CARICO	Individuare l'errore. Procedere se è possibile, altrimenti bloccare mescola
			SILICONI PREMISCELATI CON ACQUA: Crea un gel denso difficile da separare	Non si può usare la pompa questo caso, quindi bisogna introdurre il materiale da boccaporto
	SECONDO RICETTA	POLIOLI, ADDITIVI, CATALIZZATORI	Catalizzatori per ultimi perché sono caricati con il vuoto	

Tabella A2 - RCA per le variazioni di qualità nel processo di produzione del CosyPUR®, Parte 2

Parametri	Eventi	Effetti	Cause	Modifiche	
MATERIE PRIME	MATERIE PRIME SBAGLIATE	INQUINAMENTO DELLA MESCOLO	ERRORE IN RICETTA	Bloccare mescola	
			ERRORE DI CARICAMENTO	Individuare l'errore e inserire una quantità di materie prime sufficienti a ripristinare le proporzioni, altrimenti bloccare mescola	
			PRESENZA DI RIMASUGLI DI UNA MESCOLO PRECEDENTE NEL VESSEL O NEL FLESSIBILE		
			LAVAGGIO CON MATERIALE NON COMPATIBILE CON LA MESCOLO (es PRESENZA DI UN APRICELLE IN UN PRODOTTO FINITO CON STRUTTURA MOLTO CHIUSA)		
	MATERIE GIUSTE MA QUALITA' SCADENTE	INTERAZIONE IMPREVEDIBILE TRA LE MATERIE PRIME	MINORE UNIFORMITA' DELLA MISCELA	FORNITORE	Segnalare al fornitore o cambiarlo
				ALTERAZIONE NEL TRASPORTO (ALTO TEMPO DI CONSERVAZIONE)	La qualità delle materie acquistate viene sempre verificata all'arrivo dell'autobotte prima di essere scaricata.
				ALTERAZIONE NELLA CONSERVAZIONE (ALTO TEMPO DI CONSERVAZIONE)	Usare sempre partite abbastanza recenti e non in stoccaggio da troppo tempo--> Rischio di stratificazione In tal caso sarebbe consigliabile premiscelare l'avanzo prima dell'utilizzo. Se una partita si è rivelata particolarmente impegnativa da miscelare, potrebbe essere meglio smaltire l'avanzo piuttosto che riutilizzarlo in una nuova mescola, a meno che quantità utilizzata non rappresenti una minima percentuale della mescola
				UTILIZZO DI AVANZI DI PARTITE SCADENTI	
	MATERIE DI QUALITA'				
	SBAGLIATA QUANTITA' SILICONE APRICELLE	LA STRUTTURA DELLA SCHIUMA RISCHIA DI COLLASSARE	EFFETTO SCALE UP	Correggere la ricetta	
L'ESPANSIONE DELLA SCHIUMA NON è SUFFICIENTE		DIFETTO DI MISCELAZIONE	Aumentare tempo di miscelazione o aggiungere il silicone complementare. (In alcune ricette non è possibile perché c'è un solo tipo di silicone)		
CELLE TROPPO APERTE O TROPPO CHIUSE					
SBAGLIATA QUANTITA' SILICONE CHIUDICELLE	LA STRUTTURA DELLA SCHIUMA RISCHIA DI COLLASSARE	Effetto Scale Up	Correggere la ricetta		
	L'ESPANSIONE DELLA SCHIUMA NON è SUFFICIENTE	DIFETTO DI MISCELAZIONE	Aumentare tempo di miscelazione o aggiungere il silicone complementare (In alcune ricette non è possibile perché c'è un solo tipo di silicone)		
	CELLE TROPPO CHIUSE O TROPPO CHIUSE				
TEMPO MISCELAZIONE	ALTO TEMPO DI MISCELAZIONE	ALTA SEGREGAZIONE MATERIE PRIME	SCARSA VELOCITA' MISCELAZIONE AGITATORE	AUMENTARE RPM -> rischio formazione Bolle	
			ERRORE NELLA SEQUENZA DI CARICO	PREMIXING -> da testare	
			ALTA VISCOSITA'	RISCALDAMENTO -> da testare	
	BASSO TEMPO DI MISCELAZIONE	BASSA SEGREGAZIONE MATERIE PRIME	ALTA VELOCITA' MISCELAZIONE AGITATORE		
			PREMIXING		
		BASSA VISCOSITA'			

Tabella A3 - RCA per le variazioni di qualità nel processo di produzione del CosyPUR®, Parte 3

Parametri	Eventi	Effetti	Cause	Modifiche
CONSERVAZIONE	ALTO TEMPO DI CONSERVAZIONE	ALTO RISCHIO DI STRATIFICAZIONE	CONTIENE MOLTI ADDITIVI DI DIVERSA DENSITA': FENOMENO ACCENTUATO SOPRATTUTTO A BASSE TEMPERATURE	Test qualità materia prima Usare materie prime più recenti possibile
	BASSO TEMPO DI CONSERVAZIONE			
METODO DI CARICO	METODO DI CARICAMENTO MANUALE	DIVERSA REATTIVITÀ ATTESA	CARICHI CON PESATURA INFERIORI AI 100KG SONO MANUALI (RISCHIO DI ECCESSO/DIFETTO CATALIZZATORI O ADDITIVI)	Individuare l'errore e inserire una quantità di materie prime sufficienti a ripristinare le proporzioni, altrimenti bloccare mescola
			PARTE DELLA MATERIA RIMANE IN POMPA	Riciclo esterno: con il riciclo si svuota il serbatoio dalla pompa con cui si è aspirata la materia prima e poi la si ripompa nuovamente nel serbatoio. in questo modo si recupera la materia prima rimasta in pompa e rimane al suo posto un po' del prepolimero finale.
	METODO DI CARICAMENTO AUTOMATICO			