

## Nanocompositi UV/EB reticolabili di alta prestazione

## High Performance UV/EB Cured Nanocomposites

Nik Ghazali Nik Salleh, Mohd Firdaus Yahya, Azman Hassan, Hans/Jürgen Gläsel, Reiner Mehnert, Rosley Ismail  
Malaysian Nuclear Agency, Kajang, Selangor, Malaysia

### Riassunto

I poliacrilati rinforzati sono stati realizzati mediante reticolazione a UV o fascio di elettroni (EB) utilizzando le nanoparticelle di silice come riempitivi. La superficie della silice è stata modificata chimicamente per apportare miglie all'incorporazione del riempitivo nella matrice acrilica. La modificazione della superficie della silice con il silano è stata eseguita al fine di superare il problema dell'incompatibilità con gli acrilati con alti contenuti di silice. La natura delle nanoparticelle ora è cambiata da idrofila a organofila. E' possibile quindi preparare formulazioni utili ai processi di rivestimento. Questi materiali compositi presentano proprietà meccaniche molto avanzate, ad es. la resistenza alla scalfittura e all'abrasione rispetto ai polimeri puri. Essi forniscono anche un'elevata densità del reticolo, mentre il rivestimento rimane trasparente. Queste proprietà avanzate rendono i poliacrilati rinforzati, rivestimenti molto promettenti per applicazioni tecniche di alto livello.

### Introduzione

I p.v. protettivi sono indispensabili in molte applicazioni, ad esempio pavimenti e mobili d'arredamento. Tuttavia, alcuni di questi materiali di rivestimento non sono resistenti alla scalfittura e all'abrasione.

La reticolazione immediata dei materiali di rivestimento con l'irraggiamento degli ultravioletti (UV) o del fascio di elettroni (EB) e la facilità con cui questa tecnologia può essere applicata ai processi di produzione altamente automatizzati sono considerati un grande vantaggio sul piano commerciale<sup>[1,2]</sup>.

Attualmente, si utilizzano i materiali di rivestimento senza riempitivo (nanoparticelle) al fine di conferire ai mobili d'arredamento e alle pavimentazioni elevate proprietà di brillantezza e finiture di prestigio.

In questo lavoro di ricerca, l'incorporazione delle nanoparticelle nei materiali di rivestimento è finalizzata a migliorare la resistenza all'abrasione e alla scalfittura conservando la trasparenza e la brillantezza.

Le nanoparticelle sono definite particelle a dimensioni controllate nell'ordine dei nanometri (circa 1-100 nm). Le cariche minerali come le particelle di silice o le fibre vetrose possono essere introdotte nelle resine induribili per radiazioni per ottenere infine materiali duri, resistenti all'abrasione, utilizzabili come p.v. trasparenti e plastiche fibro rinforzate<sup>[3,4]</sup>.

Dal punto di vista strutturale, il ruolo dei riempitivi inorganici,

### Abstract

*Reinforced polyacrylates were obtained by curing with ultra-violet (UV) or electron beam (EB) using nano-sized silica particles as fillers. The surface of the silica was chemically modified to improve the embedding of the filler within the acrylate matrix. Modification of the silica surface using silane was done to overcome the problem of incompatibility with acrylates at high silica contents.*

*The nature of the nanoparticles is now changed from hydrophilic to organophilic. Formulations useful for technical coating processes can then be prepared. These composite materials exhibit highly improved mechanical properties, e.g. scratch and abrasion resistant, as compared to pure polymers. They also provide a high network density whilst the coatings remain transparent. These enhanced properties will make reinforced polyacrylates, a very promising coating for advanced technical applications.*

### Introduction

*Protective coatings are necessary in a large variety of items such as flooring and furniture. However, some of these coating materials are not resistant to scratch or abrasion. The instant cure of the coating materials by radiation either using ultra-violet (UV) light or electron beam (EB) and the ease with which the technology fits into highly automated production processes is seen as a great commercial advantage<sup>[1,2]</sup>.*

*At present, coating materials without reinforced filler (nanoparticles) are used to provide a highly glossy and luxurious finish to furniture, flooring etc. In this research work, the incorporation of nanoparticles in coating materials is aimed at improving abrasion resistance including scratch while retaining transparency and glossiness. Nanoparticles is defined as particles with controlled dimensions on the order of nanometres (range of approximately 1-100 nanometers). Mineral charges such as silica particles or glass fibers can be introduced into radiation curable resins to get hard and abrasion resistant materials, which can be used as clear coatings and fiber reinforced plastics<sup>[3,4]</sup>. From the structural point of view, the role of inorganic filler, usually as particles or fibers, is to provide intrinsic strength and stiffness while the polymer matrix can adhere to and bind the inorganic component so that forces applied to the composite are transmitted evenly to the filler.*

*In conventional composite materials, filler and the polymer are*

solitamente come particelle o fibre è quello di fornire una tenacità e una rigidità intrinseca, mentre la matrice polimerica può aderire e legarsi al componente inorganico in modo che le forze applicate al composito vengano trasmesse in modo uniforme al riempitivo.

Nei materiali compositi convenzionali, il riempitivo e il polimero sono combinati su scala nanometrica, che determina spesso un'adesione insufficiente fra la matrice organica e il riempitivo rinforzante.

I materiali compositi che presentano una variazione della struttura e della composizione sulla lunghezza in scala nanometrica (<100 nm) si sono rivelati idonei a impartire proprietà rimarchevoli per quanto concerne la rigidità e la tenacità, la termoresistenza e le proprietà barriera al gas<sup>[5]</sup>.

L'idea fondamentale a cui si è ispirato questo lavoro è stata quella di produrre materiali compositi mediante polimerizzazione indotta dall'irraggiamento partendo da un monomero e oligomero polifunzionale a base di un riempitivo nanometrico per trarre beneficio dal vantaggio unico offerto dalla tecnologia della reticolazione per radiazione<sup>[6,8]</sup>, come segue:

- Formulazione esente da solvente, senza emissioni di composti organici volatili (VOC) nell'ambiente, ecocompatibile.
- Reticolazione ultraveloce mediante polimerizzazione radicalica e utilizzo di resine acriliche ad alta reattività.
- Operazioni a temperatura ambiente, particolarmente adatte a substrati termosensibili come i prodotti a base di legno, plastiche ecc.
- Maggiore produttività e migliori prestazioni del prodotto.

## Parte sperimentale

### Materiali

Tutti i prodotti chimici sono stati impiegati così come allo stato di fornitura.

Il prepolimero come l'epossiacrilato (EB600) è stato fornito da Cytec Specialty Chemicals, Belgio e il monomero come il pentaeritritolo triacrilato e il tetraacrilato (PETIA) è stato anch'esso fornito dallo stesso produttore.

Il 4-idrossianisolo o 4-metossifenolo era di qualità del grado gascromatografico ed è stato utilizzato come stabilizzante. Nel contempo, l'anidride maleica era del grado analare ed è stata utilizzata come catalizzatore nella reazione di condensazione eterogenea.

Entrambi i prodotti chimici sono stati forniti da Sigma-Aldrich Chemical Company Limited, GB.

[Tab. 1] - Quantità percentuale dei materiali nelle formulazioni  
Percentage of materials in the formulations

Formulazione Formulation	Materiali (%) Materials (%)			
	PETIA	VTMOS	SiO <sub>2</sub>	EB600
Lack 1	30	25	-	45
Lack 2	30	25	5	40
Lack 3	30	25	10	35
Lack 4	30	25	15	30
Lack 5	30	25	20	25
Lack 6	30	25	25	20
Lack 7	30	25	30	15

combined on micronic scale, which often leads to insufficient adhesion between the organic matrix and the reinforcing filler. Composite materials that exhibit a change in structure and composition over nanometer length scale (<100nm) have been proven in imparting remarkable property enhancement with respect to stiffness and strength, heat resistance and gas barrier properties<sup>[5]</sup>.

The basic idea behind this work is to produce composite materials by radiation induced polymerization from multifunctional monomer and oligomer which consist of a nano-scale filler to benefit from the unique advantages of the radiation curing technology<sup>[6,8]</sup> as follow:

- A solvent free-formulation, with essentially no emission of volatile organic compounds (VOC) to the environment and user friendly.
- An ultra-fast curing by free radical polymerization reaction and using the highly reactive acrylate based resins.
- Operations at ambient temperature particularly suitable for heat sensitive substrates such as wood based products, plastics etc.
- Improved productivity and increased product performance.

## Experimental

### Materials

All chemicals were used as received. The prepolymer such as epoxy acrylate (EB600) was obtained from Cytec Specialty Chemicals, Belgium. The monomer such as pentaerythritol triacrylate and tetraacrylate (PETIA) was also obtained from the same manufacturer as above. 4-hydroxyanisole or 4-methoxyphenol was of gas chromatography (GC) grade quality and used as a stabilizer. Meanwhile, maleic anhydride was of analar grade quality and used as a catalyst in the heterogeneous condensation reaction. Both chemicals were obtained from Sigma-Aldrich Chemical Company Limited, UK.

All the nanoparticles of silicium dioxide such as AEROSIL OX50 used in this work were obtained from Degussa-Hüls AG, Germany. They were normally used as fillers for polymer reinforcement and scratch resistant coatings. Meanwhile, the silane such as VTMOS was obtained from the same manufacturer and used as coupling agent.

Finally, most of the photoinitiators such as DC1173 and IC500 used in the ultraviolet (UV) curing were obtained from Ciba Specialty Chemicals Inc., Switzerland.

### Preparation of silico-organic nanoparticles

Siloxane methacrylate nanoparticles from the silica/acrylate systems were synthesized in a small batch reactor. Maleic anhydride, dissolved in water, was introduced in a mixture of several acrylates and 4-methoxyphenol.

The coupling agent such as VTMOS was added within 30 minutes. Finally, nano-sized silica particles were dispersed under intensive stirring during 1-2 hours using a Dispermat dissolver. The process for preparing these nanoparticles is proton catalyzed and efficiently proceeds at 60-65°C. Thereafter, the product was immediately cooled to room temperature.

### Preparation of polymeric nanocomposites by radiation curing

The polymeric nanocomposite materials were prepared basically from several acrylates and AEROSIL OX50 [tab. 1]. These materials were coated on different types of substrates

## COATINGS BIOCIDES



ROHM AND HAAS

imagine the possibilities™

Tutte le nanoparticelle di biossido di silicio come Aerosil OX50 utilizzate in questo lavoro sono state fornite da Degussa-Huls AG, Germania.

Esse sono utilizzate normalmente come riempitivi per il rinforzo del polimero e per p.v. resistenti alla scalfittura.

Nello stesso tempo, il silano quale VTMO5 è stato fornito dallo stesso produttore e usato come agente accoppiante.

Infine, molti fotoiniziatori quali DC1173 e IC500 usati per la reticolazione ad ultravioletti (UV) sono stati forniti da Ciba Specialty Chemicals Inc., Svizzera.

### Preparazione delle nanoparticelle silico-organiche

Le nanoparticelle silossano-metacrilate dai sistemi silice/acrilati sono state sintetizzate in un reattore in discontinuo di dimensioni limitate.

L'anidride maleica, disciolta in acqua, è stata introdotta in una miscela di vari acrilati e 4-metossifenolo.

L'agente accoppiante, quale VTMO5 è stato aggiunto durante 30 minuti.

Infine, le particelle di nanosilice sono state disperse in condizioni di forte agitazione per 1-2 ore utilizzando il dispersore Dispermat.

Il processo di preparazione di queste nanoparticelle è a catalizzazione protonica e procede efficacemente a 60-65°C. Da ciò deriva che il prodotto è stato raffreddato immediatamente a temperatura ambiente.

such as lamination paper, polyvinyl chloride (PVC) and glass panel using automatic film applicator. They were cured using a low energy electron beam (EB) accelerator.

Furthermore, in spite of relatively high nanopowder content in the nanodispersions, UV induced polymerization with the aid of conventional mercury lamps proved to be an efficient alternative to EB curing. During irradiation, the chambers were degassed by inert gas such as nitrogen.

Films of these radiation cured nanocomposite materials were characterized by several methods such as scratch test and Taber abrasion test.

### Results and discussion

Silico-organic nanoparticles have relatively large surface areas than microparticles, therefore modification effects from the polymerization activity should have a great influence to the properties of the composites.

In these investigations, we use radiation such as ultraviolet and electron beam to initiate polymerization and interaction at the interface between the nanoparticles and the monomeric materials. These polymerization active nanoparticles were obtained by heterogeneous hydrolytic condensation of the silane to the silanol groups of the AEROSIL particles.

The above reaction could be verified by the application of FT-Raman spectroscopy (intensity measurements of the C=C vibration band at 1640  $\text{cm}^{-1}$ ) and gel permeation chromatography to show that the polymerization activity of the nanoparticles imparts to the silico/acrylate dispersion<sup>[9]</sup>.

## Preparazione dei nanocompositi polimerici mediante essiccamento per radiazione

I materiali nanocompositi polimerici sono stati preparati fondamentalmente utilizzando diversi acrilati e AEROSIL OX50 [tab. 1].

Questi materiali sono stati rivestiti su vari tipi di substrati come la carta di laminazione, il polivinil cloruro (PVC) e su lastre di vetro con l'ausilio di un applicatore dei film automatico.

Essi sono stati poi sottoposti a reticolazione utilizzando un accelerante a fascio di elettroni e a bassa energia (EB).

Inoltre, nonostante il contenuto relativamente alto di nanopolveri nelle nanodispersioni, la polimerizzazione indotta dagli UV con l'ausilio delle lampade al mercurio ha dimostrato di essere un'alternativa valida alla reticolazione con EB.

Durante l'irraggiamento, le camere sono state degassate con gas inerte come l'azoto.

I film di questi materiali nanocompositi reticolati per radiazione sono stati caratterizzati con vari metodi come il test della scalfittura e dell'abrasione Taber.

## Risultati e discussione

Le nanoparticelle silico organiche hanno aree superficiali relativamente ampie rispetto alle microparticelle, quindi gli ef-

[Tab. 4] - Resistenza all'abrasione dei materiali reticolati per radiazione / Abrasion resistant of radiation cured materials

Formulazione Formulation	Perdita di peso (mg) Weight loss (mg)	
	UV	EB
Lack 1	44.4	44.1
Lack 2	28.2	30.0
Lack 3	19.9	22.0
Lack 4	14.2	15.9
Lack 5	12.0	13.2
Lack 6	9.4	10.9
Lack 7	6.7	8.5

fetti indotti dal processo di polimerizzazione dovrebbe influire molto sulle proprietà dei compositi.

In queste indagini si è utilizzato l'irraggiamento di ultravioletti e fascio di elettroni per dare avvio al processo di polimerizzazione e di interazione nell'interfaccia fra le nanoparticelle e i materiali monomerici.

Queste nanoparticelle attive nella polimerizzazione sono state ottenute mediante condensazione idrolitica eterogenea del silano nei gruppi silanolo delle particelle di Aerosil.

La reazione sopramenzionata potrebbe essere verificata con l'applicazione della spettroscopia FT-Raman (misure dell'intensità della banda di vibrazione C=C a 1640 cm<sup>-1</sup>) e con la gascromatografia a permeazione di gel per dimostrare che il processo di polimerizzazione delle nanoparticelle ha effetto

[Tab. 2] - Contenuto di gel dei materiali reticolati a UV

Formulazione Formulation	Contenuto gel (%) Gel content (%)
Lack 1	96.4
Lack 2	96.7
Lack 3	97.3
Lack 4	97.5
Lack 5	98.3
Lack 6	98.4
Lack 7	98.6

Gel content of radiation (UV) cured materials

In the curing process, the nanoparticles form cross-linkages to produce radiation-cured polymeric composites with improved scratch and abrasion resistance. From Soxhlet extraction, all the coating materials show very high gel content as shown in [tab. 2].

Furthermore, the pendulum hardness of the materials decreases as the amount of nanoparticles in the coating materials increases especially by curing with EB [tab. 3].

The weight loss of the radiation cured materials significantly reduced when

[Tab. 3] - Durezza al pendolo dei materiali reticolati per radiazione / Pendulum hardness of radiation cured materials

Formulazione Formulation	Durezza al pendolo (%) Pendulum hardness (%)	
	UV	EB
Lack 1	70.1	74.0
Lack 2	74.0	80.3
Lack 3	73.6	73.7
Lack 4	72.3	76.0
Lack 5	73.7	73.1
Lack 6	74.0	65.3
Lack 7	72.9	65.1

the amount of silica particles increases i.e. up to 30% of SiO<sub>2</sub> [tab. 4].

The nanoparticles improve the abrasion property of the coating materials.

Finally, the performance of these composites is also related to other factors such as resistance to scratch.

Two types of needles were used for determining the resistance of a single coat system of the composites to penetration by scratching either with a diamond tip or a steel ball (spherically tipped needle).

The method used was by applying increasing loads to the needle to determine the minimum load at which the coating was penetrated.

The nanoparticles added into the coating materials improve

[Tab. 5] - Resistenza all'abrasione dei materiali reticolati per radiazione utilizzando la punta di diamante a 90° / Scratch resistant of radiation cured materials using diamond tip with 90°

Formulazione Formulation	Resistenza alla scalfittura (N) Resistant to scratch (N)	
	UV	EB
Lack 1	0.7	0.9
Lack 2	0.8	1.0
Lack 3	1.0	1.5
Lack 4	1.5	2.5
Lack 5	2.0	3.5
Lack 6	2.5	4.0
Lack 7	2.5	4.5

## COATINGS BIOCIDES

Backed by 50 years of coatings industry expertise, Rohm and Haas continues to strive ahead. Offering more than the highest-quality biocides of today, we're also working for a brighter tomorrow. A tomorrow with safer materials and better working conditions. A tomorrow that preserves your products and the environment. And most of all, a tomorrow that protects your reputation.

\*Use biocides safely. Always read the label and product information before use.\*



...It's what's behind them

Tradition of innovation  
Reputation for compliance  
Passion for detail  
Cost-effectiveness  
Global supply and support



To find out more about Rohm and Haas biocides, visit us at: [www.rohmhaas.com](http://www.rohmhaas.com)

protecting your reputation



ROHM AND HAAS

imagine the possibilities™

sulla dispersione silico/acrilata<sup>[9]</sup>. Nel processo di reticolazione, le nanoparticelle formano legami reticolari producendo composti polimerici reticolati per radiazione, dotati di migliore resistenza alla scalfittura e all'abrasione.

Dall'estrazione Soxhlet, tutti i materiali di rivestimento presentano un contenuto gel molto elevato come indicato in [tab. 2]. Inoltre, la durezza al pendolo dei materiali diminuisce con l'aumentare della quantità di nanoparticelle nei materiali di rivestimento, specialmente se si esegue la reticolazione a EB [tab. 3].

La perdita di peso dei materiali reticolati per radiazione è diminuita in modo significativo con l'aumentare della quantità di particelle di silice, ad es. fino al 30% di SiO<sub>2</sub> [tab. 4].

Le nanoparticelle migliorano le proprietà antiabrasione dei materiali di rivestimento.

Infine, la prestazione di questi composti è correlata ad altri fattori come la resistenza alla scalfittura.

Per determinare la resistenza di un singolo sistema di rivestimento di composti alla penetrazione, sono stati utilizzati due tipi di aghi per la scalfittura sia con la punta di un diamante o con una sfera d'acciaio (ago a punta sferica).

Il metodo utilizzato è consistito nell'applicare carichi progressivamente più elevati sull'ago per determinare infine il carico minimo a cui il rivestimento veniva penetrato.

Le nanoparticelle aggiunte ai materiali di rivestimento migliorano le proprietà di scalfittura dei materiali composti come mostrato in [tab. 5], mentre in [tab. 6] si osserva che la mag-

[Tab. 6] - Resistenza alla scalfittura dei materiali fotoreticolati usando la punta a sfera d'acciaio con diametro di 1 mm / Scratch resistant of radiation cured materials using steel ball tip with diameter 1 mm

Formulazione Formulation	Resistenza alla scalfittura (N) Resistant to scratch (N)	
	UV	EB
Lack 1	>10	9
Lack 2	>10	>10
Lack 3	>10	>10
Lack 4	>10	>10
Lack 5	>10	>10
Lack 6	>10	>10
Lack 7	>10	>10

the scratch property of the composite materials as shown in [tab. 5] whereas in [tab. 6], most of the composites exhibit excellent resistance to scratch property including Lack 1.

### Conclusion

Polymerization active silico-organic nanoparticles could be prepared by heterogeneous condensation (in situ reaction) and formed crosslinks in the polymeric substrates.

These polymeric nanocomposites were cured by the low energy EB accelerator and UV light.

However, with a relatively high nanopowder content of the nanodispersions, these materials show excellent resistances

gior parte dei compositi mostra una resistenza eccellente alla scalfittura, compresa Lack 1.

## Conclusioni

Le nanoparticelle silico-organiche attive nel processo di polimerizzazione possono essere preparate mediante condensazione eterogenea (reazione in situ) formando reticoli sui substrati polimerici.

Questi nanocompositi polimerici sono stati reticolati con un accelerante EB a bassa energia e con l'irraggiamento a UV. Tuttavia, con un contenuto di nanopolveri relativamente alto di nanodispersioni, questi materiali presentano un'eccellente resistenza all'abrasione compresa la resistenza alla scalfittura rispetto alle acriliche pure.

*This paper was first published at PRA's "Nano & Hybrid Coatings - Developments of the Minute", Brussels, 7-8 March 2007*

*toward abrasion properties including scratch property as compared to pure acrylates.*

## References

1. An Overview of the Global Radiation Curing Market 2002-2007, IAL Consultants, October 2003.
2. Mehnert R., Pincus A., Janorsky I., Stowe R. and Berejka A. (1998), *UV & EB Curing Technology and Equipment, Volume 1*, John Wiley & Sons, SITA Technology Limited.
3. Fei Hu, Qiyuan Chen, and Daoxing Wu (2005), *Study on Improving Weatherability of UV Curable Clearcoats, Proceeding of RadTech Asia Conference 2005*, pp283-286.
4. Linden L.A. (1993), in *Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol 4*, Fouassier J.P. and Rabek J.P. (Eds) Elsevier Applied Science, London.
5. Alexandre M. and Dubois P. (2000), *Material Science Eng.*, 28,1.
6. Decker C. (1996), *Progr. Polymer Science*, 21, 593.
7. Allen, N.S., Edge M. (1990), *Journal of the Oil, Colour Chemicals Association*, 11, 438.
8. Holman R., Oldring P., (1988), *UV and EB Curing Formulation for Printing Inks, Coatings and Paints*, SITA Technology Publisher, London.
9. Gläsel H.J., Hartmann E., Mehnert R., Hirsch D., Bötcher R., Hormes J. (1999), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B151, 200.



## Curriculum vitae Nik Ghazali Nik Salleh

Dr. Nik Ghazali Nik Salleh opera nel campo dei p.v. reticolati a UV/EB da più di 15 anni. Attualmente riveste la carica di manager presso la Malaysian Nuclear Agency (Nuclear Malaysia) e di segretario dell'organizzazione RadTech Malaysia. Ha conseguito il dottorato di ricerca in Chimica applicata presso la Manchester Metropolitan University, Gran Bretagna. Ha ricevuto la medaglia d'oro in occasione del concorso Ricerca e Innovazione, National University of Malaysia Expo nel 2005. Nel 2005 è stato inoltre nominato per tre anni ricercatore associato presso l'Institute of Tropical Biocomposite, University Putra Malaysia.

*Dr Nik Ghazali Nik Salleh has worked with UV/EB coatings for more than 15 years. He is currently Manager at the Malaysian Nuclear Agency (Nuclear Malaysia) and is also Secretary of the RadTech Malaysia Organization. He received a PhD in Applied Chemistry at the Manchester Metropolitan University, United Kingdom. He received gold medal at the Research and Innovation Competition, National University of Malaysia Expo 2005. He was appointed as the visiting scientist at the Institute of Tropical Biocomposite, Universiti Putra Malaysia (UPM) in 2005 for 3 years.*

*Nik\_Ghazali@mint.gov.my*



**MAFFEI**

Natural Resources



E-mail: [commerciale@maffei.it](mailto:commerciale@maffei.it) Sito Internet: [www.maffei.it](http://www.maffei.it)

**CARICHE MINERALI E MATERIE PRIME PER TUTTE LE INDUSTRIE**  
**MINERAL FILLERS AND RAW MATERIALS FOR ALL INDUSTRIES**



**Gruppo Teknoquarz S.r.l.**

Via G. Reni, 2/L. 42014 Castellarano (RE)  
Tel. +39 0536 877111 Fax +39 0536 877113

- Quarzi ventilati  
*Ventilated Quartzes*
- Microsabbie, graniglie e granelle di quarzo  
*Microsands; granular quartzes with various grain sizes*
- Sabbie di quarzo selezionate e quarzi sferoidali  
*Selected quartz sands and spherical sands*
- Sabbie silicee naturali  
*Natural silica sands*
- Quarzi micronizzati P3 e P30  
*Micronized quartzes P3 and P30*
- Wollastonite micronizzata WM3-Extender del TiO<sub>2</sub>  
*Micronized wollastonite WM3- TiO<sub>2</sub> Extender*
- Feldspati micronizzati e ventilati  
*Micronized and ventilated feldspars*
- Olivina (micronizzata, microsabbie, sabbie e granelle)  
*Olivine (micronized, microsands, sands, grains)*