



QUALITAL®

ASSOCIAZIONE DI CERTIFICAZIONE INDUSTRIALE DELL'ALLUMINIO

Sede legale: Via Dei Missaglia 97 20142 Milano tel. 02/89303679

Direzione e segreteria: Via Pacinotti 1F 28100 Novara tel 0321/691523 fax 0321/692601

Laboratorio di prova : Via Pacinotti 1F 28100 Novara Tel. 0321/691523 fax 0321/692601

E-mail : qualital@tin.it



IL PROBLEMA DELLA COMPARSA DI MACCHIE DI DIVERSO

COLORE SU SUPERFICI VERNICIATE.

Relatori: Barbato Rossella (Responsabile Laboratorio QUALITAL)
Boi Riccardo (Direttore QUALITAL)

Il problema della comparsa di macchie di diverso colore su superfici verniciate.

1. INTRODUZIONE

La crescita continua dell'alluminio verniciato abbinata alla ricerca di nuovi effetti speciali (raggrinzito, strutturato, metallizzato, legno, marmo, etc.), a cui si è ultimamente aggiunta l'esigenza di ottemperare a nuove disposizioni di legge (prodotti senza TGIC), se da un lato ampliano la gamma di possibili impieghi, dall'altro possono porre o evidenziare la nascita di nuovi tipi di problematiche. Un caso interessante in questo senso è la comparsa di un nuovo tipo d'inconveniente su profilati in lega d'alluminio verniciato.

Esso consiste nella presenza di macchie di diverso colore rispetto al colore originale, molto evidenti soprattutto sul colore verde (tipo RAL 6005) o sul colore marrone (tipo RAL 8014), che compaiono sui profilati imballati con nastri plastici di politene; nella foto 1 si può osservare come si presenta il difetto. Il difetto è stato segnalato il mese di luglio-agosto.



Foto 1

La sua improvvisa apparizione è stata da taluni messa in relazione all'utilizzo dei nuovi tipi di prodotti vernicianti formulati senza TGIC in sostituzione di quelli contenenti TGIC, i quali, a livello europeo sono stati etichettati come prodotti pericolosi. Da parte di altri, invece, poiché il difetto appare solo sul materiale imballato con politene, la comparsa viene attribuita alla presenza di sostanze volatili presenti nel politene che vengono inglobate nello strato di vernice.

Il difetto nella maggior parte dei casi scompare se si riscalda il profilato ad una temperatura superiore ai 50 °C.

Questo difetto molto visibile, talvolta, si accompagna ad un altro inconveniente, molto meno evidente ed appariscente; ossia la comparsa di macchie a diversa riflettività; in una superficie brillante appaiono macchie più opache (v. foto 2 seguente) mentre, in una superficie opaca le macchie appaiono più brillanti. Anche questo tipo di difetto scompare se si riscalda la superficie verniciata.



Foto 2

E' pertanto comprensibile lo sconcerto da parte degli utilizzatori che all'atto del disimballo del materiale verniciato si trovano di fronte ad una superficie verniciata con macchie di diverso colore.

In realtà, a voler essere precisi, questo tipo di problema non è nuovo giacché aveva fatto la sua comparsa ben prima dell'arrivo dei nuovi tipi di prodotti vernicianti. Il fenomeno era abbastanza conosciuto dagli addetti ai lavori, tuttavia la sua apparizione sporadica non aveva allarmato gli utilizzatori.

Trattandosi di un problema di carattere generale, le associazioni QUALITAL ed AITAL decisero di indagare più a fondo sul problema al fine di trovare una risposta sulle origini del difetto. I risultati di seguito riportati rappresentano soltanto una sintesi del lavoro svolto su questo argomento.

2. PROGRAMMA DI LAVORO

Il problema è stato approfondito nel gruppo di lavoro AITAL costituito dai produttori di polveri e di materie prime che aderiscono all'associazione AITAL (nell'allegato 1 si possono leggere i componenti del gruppo di lavoro). Sono state organizzate diverse riunioni specifiche per studiare i risultati delle prove condotte nel laboratorio di prove QUALITAL. Il programma di lavoro sostanzialmente è stato diviso in due parti.

Nella prima parte, una volta messa a punto una metodologia di prova per poter ripetere il difetto e capirne l'origine, si è verificato se l'inconveniente era correlabile a qualche specifico componente. Nella seconda parte sono state approfondite alcune indicazioni emerse nel corso della prima parte.

2.1 Prima parte del programma di prove

Per questa parte del programma si disponeva di vari campioni difettosi e di diversi tipi di imballaggi di politene.

Inizialmente si è voluto accertare se il semplice riscaldamento in forno a temperature di 50°C eliminava il difetto dalla superficie verniciata. A questo scopo, alcuni provini prelevati dal profilato RAL 6005, affetti da viraggio di colore, sono stati inseriti in una stufetta e, dopo 3-4 minuti, durante i quali la temperatura massima raggiunta dal metallo era di 135°C (misurazione mediante centralina termometrica a sonde GRANT), il difetto scompariva.

La stessa prova è stata effettuata su un altro campione di colore RAL 8014, che presentava entrambi i difetti del tipo viraggio del colore e diversa riflettività.

Anche in questo caso, in 3 minuti, il campione recuperava il colore e la brillantezza originali. Si confermava pertanto che il riscaldamento era in grado di far scomparire il difetto superficiale.

2.1.1 Prove iniziali

Allo scopo di riprodurre il tipo di difetto in esame, si è cercato di simulare le condizioni di imballaggio ed immagazzinamento in presenza di umidità e luce.

Per questa prova sono stati impiegati alcuni campioni prelevati da profilati di colore verde (RAL 6005), che sono stati imballati con diversi tipi di politene, all'interno del quale è stata introdotta dell'acqua, e quindi sottoposti ad esposizione a luce UV per 24 ore.

La temperatura raggiunta dal metallo, misurata mediante centralina termometrica a sonde GRANT, era di 50°C.

Riportiamo di seguito i risultati ottenuti:

n° prova	campione	condizioni di prova	risultati
1	profilato (RAL 6005)	politene trasparente 1 + H ₂ O	▪ zone a diversa riflettività
2	profilato (RAL 6005)	politene trasparente 1 + H ₂ O	▪ zone di viraggio del colore e piccole zone a diversa riflettività
3	profilato (RAL 6005)	politene trasparente 2 + H ₂ O	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sulla parte del profilato esposta direttamente alla luce si notano zone a diversa riflettività ▪ Nella parte del profilato rivolta verso il basso, non esposta ai raggi UV, si notano zone di forte viraggio del colore (l'acqua è passata nella parte inferiore del pannello e scaldandosi ha dato luogo al viraggio) (foto 3)



Foto 3

Questa prova iniziale forniva dunque una serie di utili indicazioni, in particolare si poteva affermare che:

- La luce non aveva alcuna influenza sulla comparsa del difetto;
- l'acqua calda poteva essere la causa del viraggio del colore;
- il politene sembrava svolgere la funzione di intrappolare l'acqua all'interno dei profilati, di agire come una sorta di effetto serra.

Per dare una risposta ai precedenti punti, si decideva di procedere con prove d'immersione in acqua, alla temperatura di $50 \pm 5^\circ\text{C}$, per tempi variabili da 7 a 24 ore. I

campioni erano immersi per metà al fine di rendere immediatamente visibili le differenze di colore.

Le prove sono state effettuate innanzi tutto sui campioni difettosi ricevuti direttamente dalle ditte.

La prova di immersione di 24 ore confermava che la parte immersa in acqua dei campioni subiva un forte viraggio del colore, di entità analoga a quello presente sul campione difettoso ($\Delta E = 6.63$).

2.1.2 Prove su pannelli verniciati

Stabilito il metodo di prova, si decideva di estendere le prove ad una serie di pannelli verniciati con vernici a polveri di diverso tipo e colore; si voleva in questa maniera conoscere l'influenza dei diversi termoindurenti (TGIC, PRIMID, PT 910) contenuti nei prodotti vernicianti e dei diversi colori sull'andamento delle prove.

Per la prova, sono stati scelti soprattutto campioni di colore verde e marrone, sui quali più di frequente si sono riscontrati i difetti in esame .

Nella tabella seguente sono riportati i risultati ottenuti sui campioni sottoposti alla prova per quanto riguarda:

- viraggio del colore ΔE (i risultati sono riportati in tabella con valore di ΔE crescente)
- brillantezza residua.

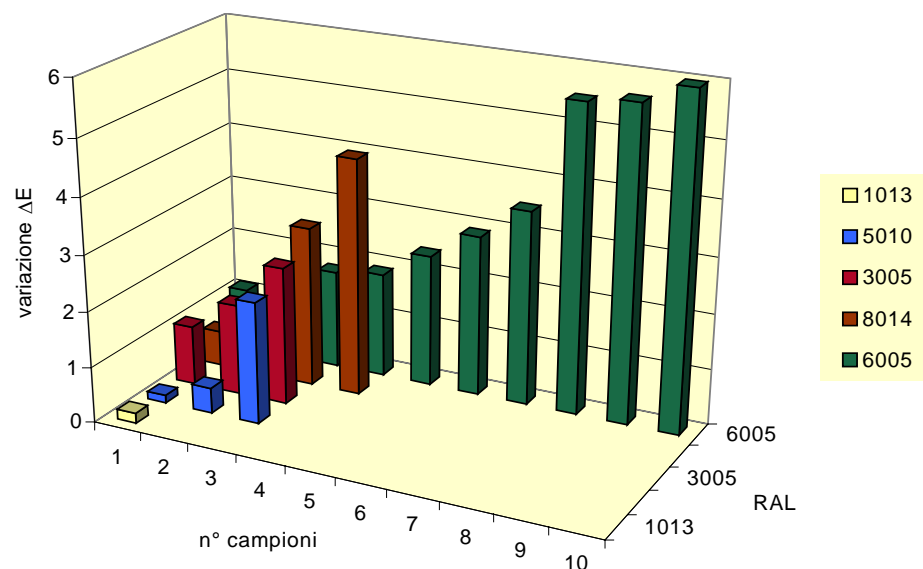
TABELLA. Prova di immersione in acqua a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ per 24 ore – generale

RAL	CAT	INDURENTE	BRILL RES	ΔE
5010	3	TGIC FREE	88%	0,14
1013	3	TGIC FREE	96%	0,18
5010	2	TGIC FREE	106%	0,46
8014	3	TGIC FREE	100%	0,64
3005	2	TGIC FREE	107%	1,07
6005	3	TGIC	90%	1,11
6012	2	TGIC FREE	99%	1,23
8014	1	TGIC FREE	117%	1,28
6005	3	TGIC FREE	101%	1,32
3003	3	TGIC FREE	103%	1,43
7037	3	TGIC FREE	101%	1,6
7016	3	TGIC FREE	94%	1,63

3005	2	TGIC FREE	105%	1,64
6005	2	TGIC	100%	1,77
6005	3	TGIC FREE	98%	1,89
5010	3	TGIC FREE	100%	2,19
6005	1	TGIC	112%	2,39
3005	3	TGIC FREE	98%	2,48
8014	3	TGIC FREE	100%	2,89
6005	2	TGIC	106%	2,9
6005	3	TGIC FREE	95%	3,5
8014	3	TGIC FREE	98%	4,27
grigio metall	3	TGIC FREE	86%	4,84
6005	3	TGIC	100%	5,51
6005	1	TGIC	112%	5,62
6005	3	TGIC FREE	89%	5,98

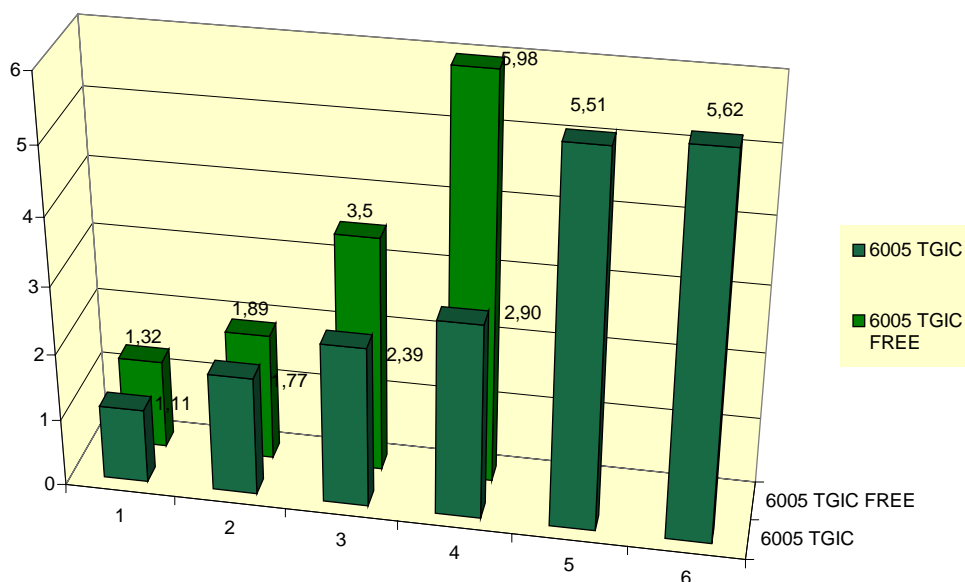
I risultati delle prove eseguite mostravano che dopo la prova, la brillantezza manteneva un ottimo valore residuo, mentre il colore subiva un viraggio che oscillava da valori minimi a valori piuttosto elevati, indipendentemente dal tipo di termoindurente impiegato, come si può evidenziare nei grafici seguenti. Il colore più sensibile a questo fenomeno è il verde RAL 6005

Andamento del ΔE in funzione del RAL- prova di immersione in acqua a $50 \pm 5^\circ\text{C}$



Nel grafico seguente è riportata la variazione di colore ΔE in funzione del termoindurente contenuto nel prodotto verniciante per i campioni con RAL 6005.

Andamento del ΔE in funzione del termoindurente contenuto nel prodotto verniciante - prova di immersione in acqua a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ per i campioni con RAL 6005



2.1.3 Campioni verniciati polimerizzati a diversa temperatura

Allo scopo di valutare l'influenza della temperatura di polimerizzazione nella prova di immersione in acqua demineralizzata, sono stati sottoposti a prova anche due pannelli verniciati con lo stesso prodotto verniciante, di colore RAL 3005, e polimerizzati uno a 170°C (A) e l'altro a 200°C (B).

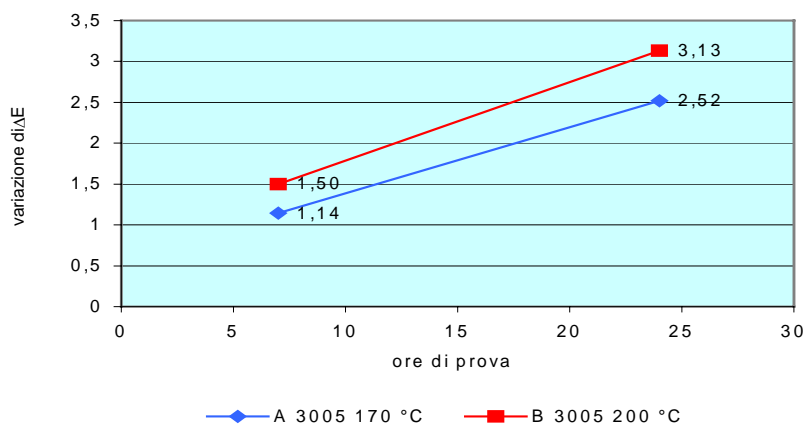
I due campioni hanno mostrato un andamento anomalo in quanto un eccesso di temperatura di polimerizzazione porta ad un effetto opposto, come si può vedere nella tabella e nel grafico seguente.

TABELLA: Prova di immersione in H_2O a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ per 24 ore – diversa T polimerizzazione

campione	ore di prova	RAL	T cottura	ΔE
A	7	3005	170°C	1,14
B	7	3005	200°C	1,50
A	24	3005	170°C	2,52
B	24	3005	200°C	3,13

Nel grafico seguente è riportata la variazione di ΔE in funzione delle ore di prova

Andamento del ΔE in funzione delle ore di prova per la prova di immersione dei campioni A e B polimerizzati a diversa temperatura



2.1.4 Campioni verniciati con diversa composizione del prodotto verniciante

La prova è stata eseguita su 4 campioni che avevano una diversa composizione della polvere verniciante di colore RAL 9010 (v. tabella). La variazione di colore misurata, è stata maggiore nel caso della polvere con maggiore quantità di additivi.

TABELLA: Comportamento in H₂O a 50 ± 5°C per 24 ore - diversa composizione della polvere verniciante

RAL	ΔE	NOTE
9010	0,42	bianco 30 % titanio
9010	0,8	bianco 25% titanio + 10% bianco fisso
9010	0,82	bianco 25% titanio + 15% bianco fisso

2.1.5 Prova di esposizione al calore

I campioni che avevano subito viraggio di colore dopo prova di immersione in acqua a $50 \pm 5^\circ\text{C}$, sono stati esposti al calore per 3-4 minuti con massima temperatura raggiunta dal metallo, misurata mediante centralina termometrica a sonde GRANT, di 135°C .

Il difetto scompariva in tutti i casi ed i campioni recuperavano il colore originale.

2.1.6 Prova di esposizione a luce UV per 24 ore

Queste prove sono state condotte seguendo le seguenti due diverse modalità:

- a) esposizione a luce UV + imballaggio con diversi tipi di politene in presenza di acqua;
- b) esposizione a luce UV + piccolo quantitativo di acqua, schermato con un vetro d'orologio.

La parte a) confermava che in presenza di politene, si ottenevano entrambi i tipi di difetti, con la particolarità che il viraggio di colore avveniva nelle zone dove il politene non era a diretto contatto con la superficie del pannello verniciato, mentre nei punti di diretto contatto politene/film di vernice avveniva il viraggio della brillantezza.

La prova con il vetrino di orologio, in assenza di politene, dava luogo al solo viraggio di colore. Tuttavia, a causa della scarsa aderenza del vetrino al pannello in prova, l'acqua depositata sulla superficie di quest'ultimo, esposta alla lampada UV tendeva ad evaporare, e pertanto il viraggio del colore, che generalmente si aveva già dopo poche ore di esposizione a luce UV, tendeva a scomparire durante l'esposizione ai raggi UV (effetto riscaldamento).

CONCLUSIONI PRELIMINARI

Queste prove preliminari fornivano una serie di informazioni estremamente interessanti, ma in qualche caso incomplete. Per tale ragione si decideva di completare il programma con ulteriori prove. Tuttavia si potevano già trarre alcune conclusioni:

- il **viraggio di colore** ottenuto nelle prove di esposizione a luce UV è stato riscontrato sia in assenza che in presenza di politene (con vetro d'orologio e acqua). Ciò evidenzia che il difetto è dovuto all'interazione acqua/vernice in presenza di calore e non all'azione dei raggi ultravioletti o alla presenza del politene;

- le macchie a **diversa riflettività** sono dovute all'interazione politene/acqua/vernice/calore, infatti, questa alterazione non si è mai verificata nelle prove di esposizione a luce UV in cui l'acqua era schermata da un vetro d'orologio, né nelle prove di immersione in acqua calda;
- la vernice sembra avere qualche influenza sulla comparsa dei difetti superficiali nella simulazione di imballaggio;
- Il riscaldamento provoca la scomparsa di entrambi i difetti superficiali;
- La metodologia di prova utilizzata era in grado di fornire utili indicazioni.

2.2 Seconda parte del programma di prove

Come abbiamo visto in precedenza, la prima parte del programma ha permesso di dare una prima serie di indicazioni sulle origini del difetto, tuttavia si rendeva necessario approfondire alcuni aspetti per poter arrivare a conclusioni che potessero essere di valido aiuto per risolvere il problema.

Insieme ai componenti del gruppo di lavoro, sono stati preparati diversi altri tipi di campioni realizzati da ciascun fornitore in condizioni differenti.

Vediamo meglio in dettaglio i vari aspetti:

2.2.1 Definizione del metodo di prova

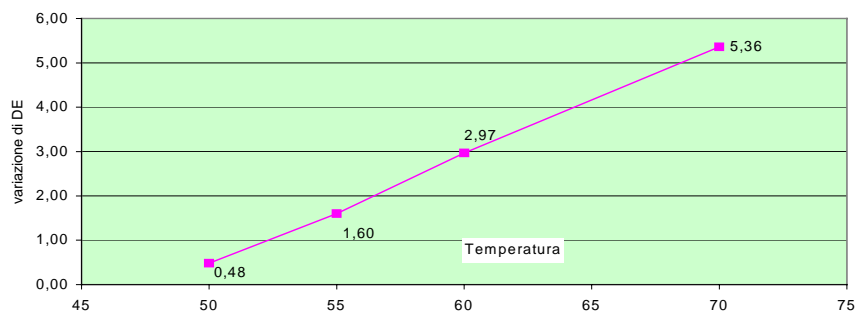
Durante le prove eseguite nel corso della prima parte si era riscontrato che il valore di temperatura di 50 ± 5 °C poteva essere eccessivo ai fini della ripetibilità della prova. Si rendeva pertanto necessario definire in maniera più precisa la metodologia di prova da adottare.

A questo scopo sono state eseguite una serie di prove di immersione al variare della temperatura, ottenendo i risultati riportati nel seguente grafico.

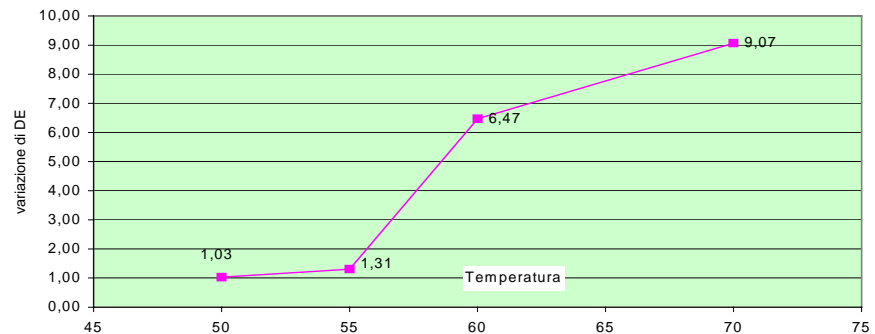
2.2.1.a Influenza della temperatura

Le prove sono state condotte in acqua demineralizzata ad un pH di 5,8 ed una conducibilità inferiore a $10 \mu\text{S}$ mentre la temperatura è variata da 50 a 70°C. Dal grafico seguente si nota che l'influenza della temperatura è fondamentale ai fini della variazione del colore.

campione A



campione B



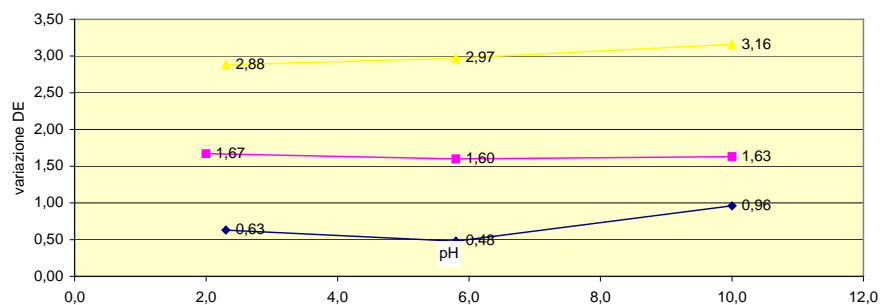
2.2.1.b Influenza del pH

I campioni in questo caso sono stati immersi in tre diverse condizioni di pH: a 2 - 5,8 e 10.

I risultati sono riportati nel grafico seguente

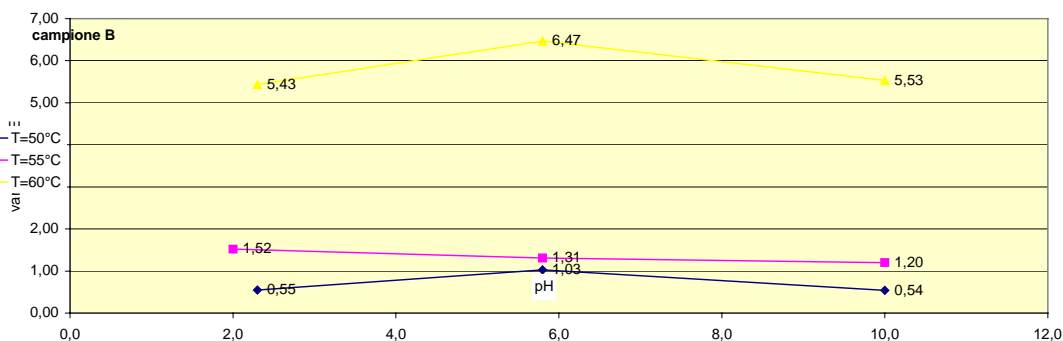
campione A

- ◆ T=50°C
- T=55°C
- ▲ T=60°C



campione B

- ◆ T=50°C
- T=55°C
- ▲ T=60°C



In questo caso l'influenza del pH può essere considerata trascurabile, mentre viene confermata l'influenza della temperatura.

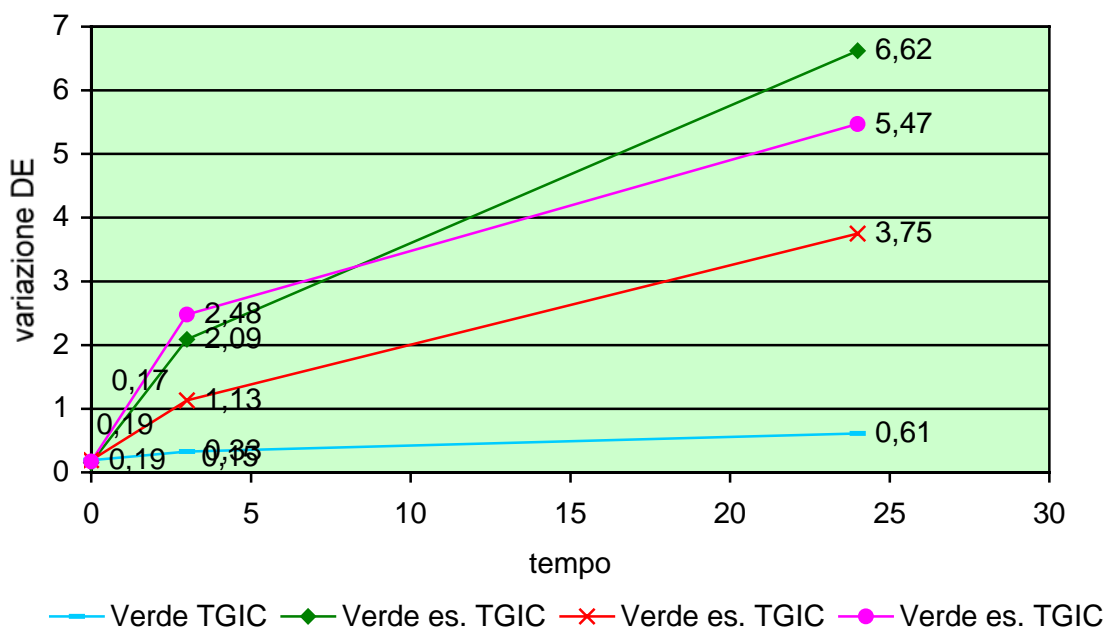
Sulla base di questi risultati è stato definito un metodo di prova che è stato chiamato AITAL A-001, riportato nell'allegato 2.

2.2.2 Prove con campioni verniciati forniti dai produttori di polveri

Definito il metodo, si è proseguito con le prove sui campioni preparati con differenti formulazioni. Diversi fornitori hanno preparato una serie di campioni variando alcuni aspetti della formulazione. Di seguito si riportano i risultati giudicati più significativi

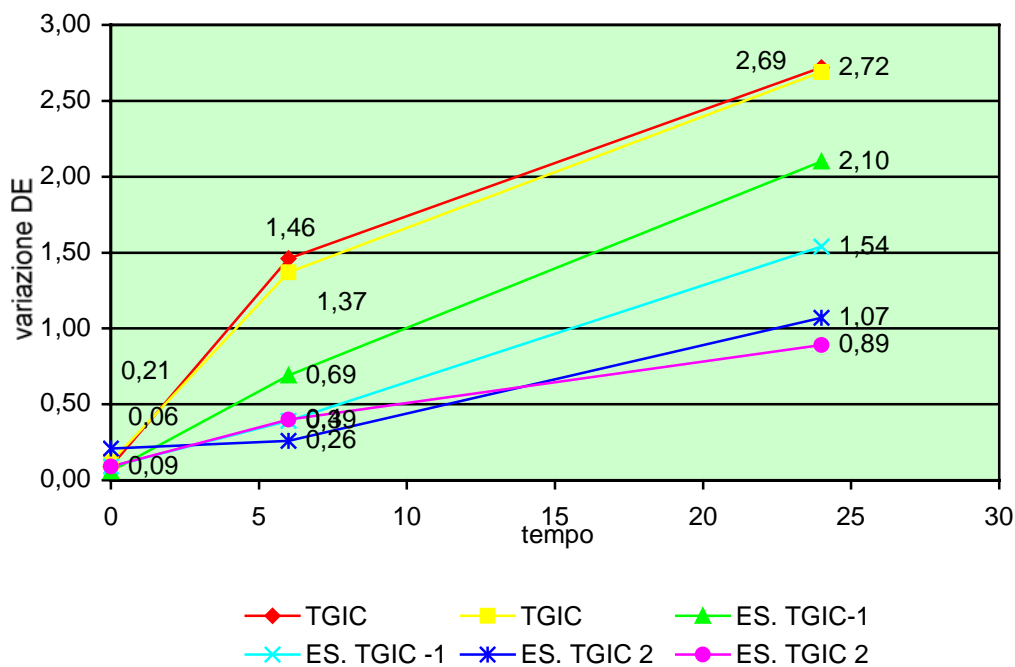
2.2.2. a Fornitore A

Il grafico seguente mostra la differenza di comportamento alla prova di immersione all'acqua tra campioni con TGIC e campioni senza TGIC preparati dal fornitore di polveri A. Il risultato in questo caso evidenzia che il campione con TGIC fornisce il miglior risultato, mentre tra i campioni esenti da TGIC esiste una variabilità abbastanza ampia pur fornendo risultati peggiori.



Fornitore B

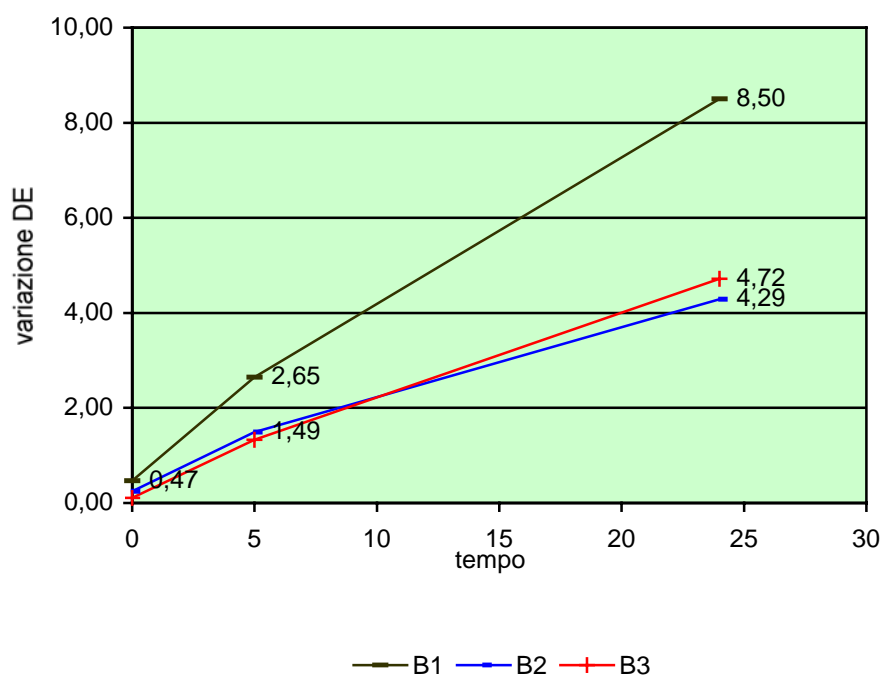
I precedenti risultati sono ribaltati con un altro fornitore di polveri, dove si ottengono valori peggiori con il prodotto a base di TGIC, come si può vedere nel grafico successivo.



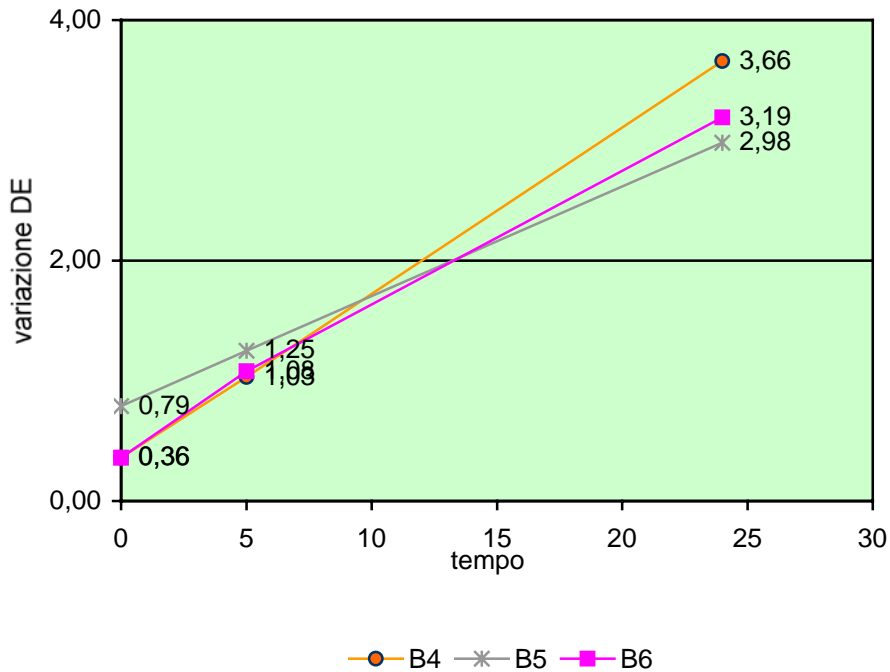
Una particolarità di questi campioni è che sono stati preparati in due differenti condizioni di polimerizzazione.

2.2.2. c Fornitore C

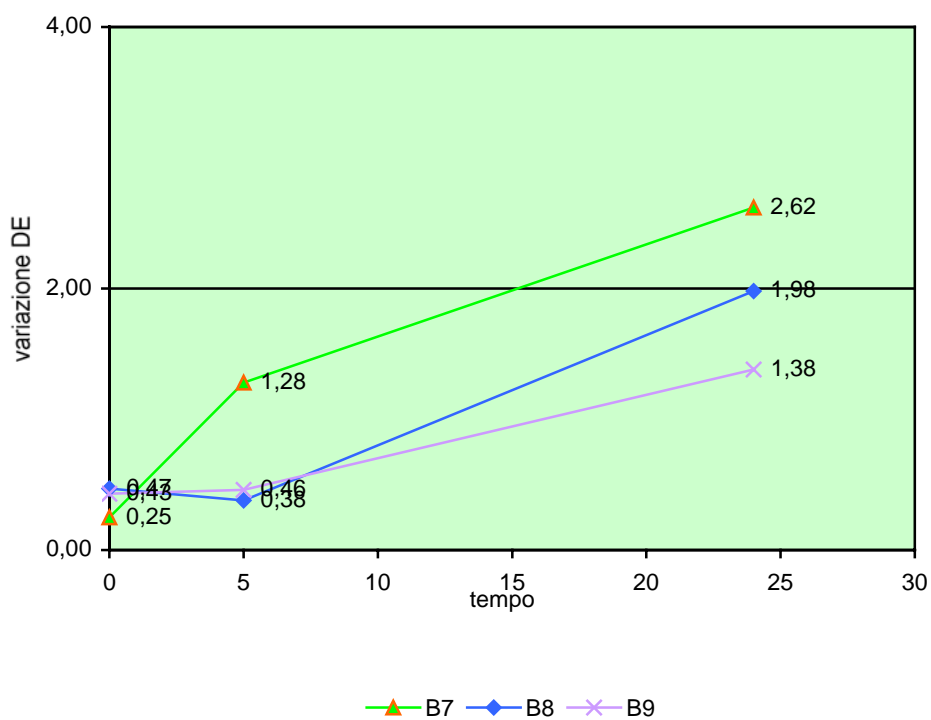
Un'altra serie di campioni mostra che le condizioni di polimerizzazione possono influire sul risultato finale. I grafici seguenti mostrano che a seconda del termoindurente le condizioni di polimerizzazione possono essere importanti ai fini del risultato.



Campione	T pol (°C)	t pol (min)	termoindurente
B1	180	10	SENZA TGIC-1
B2	180	15	SENZA TGIC-1
B3	180	20	SENZA TGIC-1



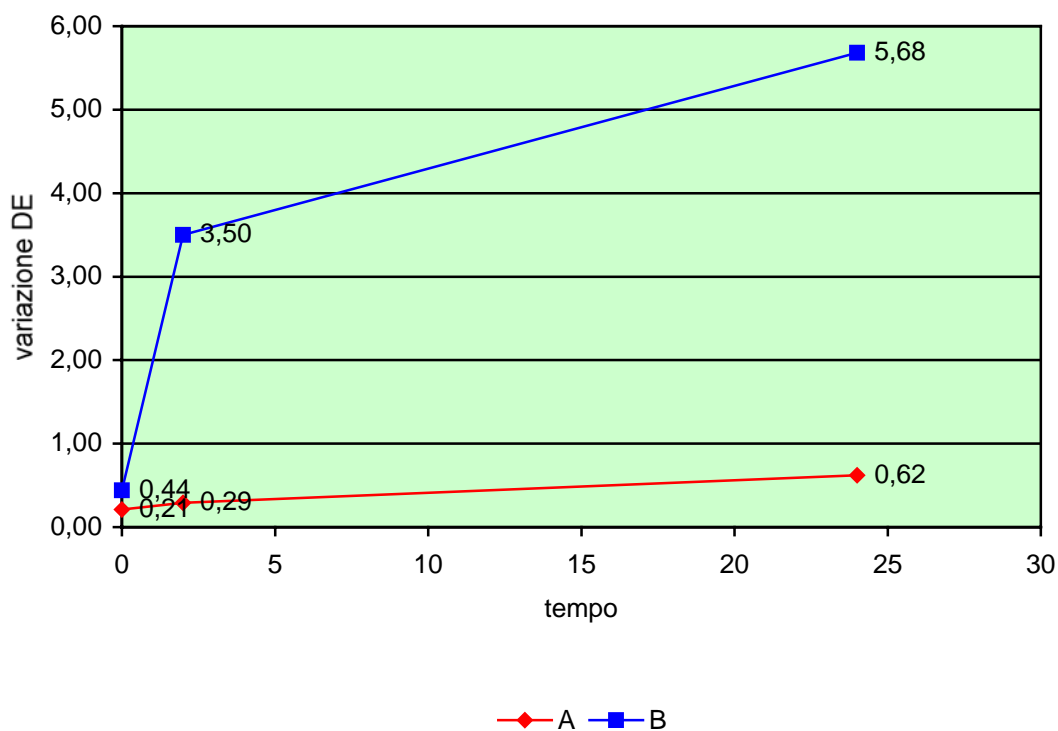
Campione	T pol (°C)	t pol (min)	termoindurente
B4	200	7	PT910
B5	200	10	PT910
B6	200	15	PT910



Campione	T pol (°C)	t pol (min)	termoindurente
B7	200	7	TGIC
B8	200	10	TGIC
B9	200	15	TGIC

2.2.2. d Fornitore D

Infine l'ultimo grafico mostra la variazione della prova d'immersione in funzione della variazione della formulazione di un prodotto a base di TGIC.



Il campione A ha una concentrazione di TGIC del 10% (superiore al normale) mentre quello B ha un tenore normale. Si vede chiaramente che il campione A fornisce un risultato migliore rispetto al B.

3 Conclusioni Finali

Le conclusioni che possono essere tratte sulla base dei risultati dello studio realizzato dalle associazioni AITAL e QUALITAL possono essere le seguenti:

- La comparsa delle cosiddette “macchie d’acqua” è da attribuire al riscaldamento dell’acqua che rimane a contatto con la superficie verniciata.
- Il polietilene non svolge un ruolo diretto se non quello di mantenere l’acqua a contatto con la superficie. Una conferma indiretta di ciò è che l’uso della carta come imballaggio evita la comparsa del difetto in quanto impedisce all’acqua di rimanere a contatto con la superficie
- Il tipo di termoindurente non ha una influenza diretta sulla comparsa del difetto.
- La maggiore o minore sensibilità all’acqua deriva dalla formulazione del prodotto verniciante, che può contenere additivi più o meno reattivi nei confronti dell’acqua calda.
- Anche le condizioni di polimerizzazione, possono svolgere un ruolo su cui è necessario indagare più a fondo.

Possiamo aggiungere un altro importante indiretto aspetto che emerge da queste prove: le prove d’immersione in acqua sono state condotte per la maggior parte su campioni che in precedenza erano stati sottoposti alle prove di qualificazione QUALICOAT, superando tutte le prove previste. Ciò significa che ci troviamo davanti ad un nuovo tipo d’inconveniente che le prove standard internazionali e nazionali non sono in grado di prevedere.

Per questo motivo, per ovviare all’inconveniente, possono essere scelte una o più delle diverse strade che di seguito elenchiamo.

- 1) Immagazzinare il materiale verniciato non all’esterno a contatto con gli agenti atmosferici, ma evitando che si possano formare condense e la diretta esposizione al sole.
- 2) Utilizzare materiale d’imballaggio non plastico.
- 3) Inserire il metodo di prova AITAL tra i controlli di routine del produttore di polveri, in maniera tale da prevenire il fenomeno.

4) Controlli di routine anche da parte del QUALITAL con l'intento di stabilire un limite d'accettabilità e di introdurre questo metodo come prova di qualificazione standard.

Per il momento raccomandiamo a tutti i produttori di polveri di eseguire le prove di immersione per qualificare la propria produzione. Da parte QUALITAL vi è l'impegno a verificare l'attendibilità del metodo e a proporre un limite di accettabilità

ALLEGATO 1

COMPOSIZIONE GRUPPO DI LAVORO POLVERI

Nome partecipante	Ditta
Barbarossa	AITAL
D'Argenio	AKZO NOBEL COATINGS
Dori	ARSONSISI
Ferrari	BELLARIA
Colombo	ECOTECH
Pege	EUROPOLVERI
Casati	HERBERTS POLVERI
Schenato	I.P.T.
Perin	INTERN. MINERVA
Tirapelle	IVER
Buono	KROMOSS
Macchi	PROGETTO DUE
Montesano	PULVERIT
Vendramin	PULVERLAC
Gallinotti	TORRISI

ALLEGATO 2

METODO AITAL A-001

VALUTAZIONE DEL VIRAGGIO DI COLORE SUBITO DA SUPERFICI VERNICIATE A CONTATTO CON ACQUA CALDA

Scopo

Valutare il viraggio di colore che può subire una superficie verniciata a contatto con acqua calda. Un viraggio del colore eccessivo è indice che nella formulazione del prodotto verniciante sono stati utilizzati componenti sensibili all'azione dell'acqua calda. Questa prova viene inserita ad integrazione delle prove d'omologazione a marchio QUALICOAT dei prodotti vernicianti.

Apparecchiature e materiali

- *Campioni d'alluminio verniciati di dimensioni tali da permettere un'agevole lettura della differenza di colore con lo spettrofotometro;*
- *Agitatore con termoregolatore di temperatura*
- *Acqua demi con conducibilità inferiore a 10 μ S;*
- *Spettrofotometro*

Modalità d'esecuzione della prova

Portare alla temperatura di 60°C l'acqua demineralizzata mantenendola in leggera agitazione per uniformare la temperatura. Immergere per metà i campioni verniciati, senza appoggiarli sul fondo e lasciarli per 24 ore alla temperatura di 60 °C \pm 1°C (è opportuno coprire il contenitore per limitare la quantità d'acqua evaporata).

Al termine della prova, asciugare la superficie dei campioni con carta assorbente senza strofinare e valutare la differenza di colore Delta E, come indicato nelle specifiche QUALICOAT

Valutazione dei risultati

I risultati della prova vengono espressi in differenza di colore Delta E tra la superficie immersa e quella non immersa. Devono essere riportate tutte le altre eventuali osservazioni inerenti una variazione d'aspetto superficiali (come per esempio la brillantezza).