

VERNICI CATAFORETICHE TRASPARENTI E LORO CARATTERIZZAZIONE

di

Giorgio Lazzerini

Tecnocolor - Trezzano sul Naviglio (MI)

Introduzione

L'elettroforesi è un metodo di finitura organica che usa la corrente elettrica per depositare la vernice.

Il processo lavora sul principio che le "cariche elettriche opposte si attraggono".

Tale processo prevede una vasca di immersione il cui prodotto verniciante è diluito con acqua e costituisce il cosiddetto bagno.

La deposizione del prodotto verniciante sul pezzo da trattare è realizzata per effetto di un campo elettrico continuo.

A seconda che il pezzo da verniciare sia collegato all'anodo (*carica positiva*) o al catodo (*carica negativa*), l'elettroforesi prende rispettivamente il nome di anaforesi o cataforesi.

Chimica dell'elettrodeposizione

Nel bagno di elettroforesi sono presenti due fasi: una solida e una liquida.

A seconda che una delle due fasi sia mobile rispetto all'altra, si hanno i seguenti effetti elettrocinetici:

□ se la fase solida è mobile, i colloidali in sospensione migrano all'anodo o al catodo a seconda della loro carica elettrica.

Tale fenomeno è chiamato elettroforesi

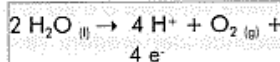
□ se la fase solida non è mobile, ma è presente sotto forma di massa porosa o di film di prodotto verniciante permeabile all'acqua, non può migrare sotto l'azione del campo elettrico. Succede allora che la fase acquosa, sotto l'influenza del campo elettrico, fuoriesce dai capillari della massa solida. Questo effetto è chiamato elettro-osmosi. I due processi di elettroforesi e di elettro-osmosi sono inseparabili. Le dispersioni colloidali sono sospensioni elettrolitiche con ioni di grandi dimensioni ($10^{-1} - 10^{-3}$) aventi una elevata carica elettrica. La velocità di migrazione delle particelle colloidali è dell'ordine dei

$10^{-3} - 10^{-2}$ cm/s. La bassa velocità di migrazione richiede pertanto l'agitazione del bagno in modo da rifornire rapidamente le particelle di prodotto verniciante che sono precipitate agli elettrodi. Inoltre le particelle colloidali non hanno tutte la stessa grandezza e non portano quindi lo stesso numero di cariche. Da ciò deriva una diversa velocità di migrazione per particelle costituenti la resina. La situazione è anche complicata dalla presenza in dispersione acquosa di pigmenti, tensioattivi, emulsionanti e solventi che possono influire e alterare la grandezza e la carica delle particelle. I processi elettrochimici sono pertanto molto complicati. L'elettrolisi dell'acqua rappresenta la reazione più importante che sta alla base della formazione del film di prodotto verniciante. L'elettrolisi avviene in acqua contenente ioni provenienti dalla dissociazione di alcali, acidi o sali: la quantità di prodotti dell'elettrolisi dipende dalla densità di corrente che

attraversa il bagno e dal tempo. Limitiamo ora la nostra attenzione unicamente al processo cataforetico. In questo processo i prodotti vernicianti sono carichi positivamente e vengono solubilizzati in acqua con acidi che portano cariche negative. La parte positiva migra al catodo (-) mentre l'acido migra all'anodo (+).

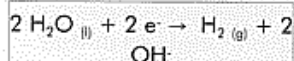
Reazioni che avvengono agli elettrodi

Reazioni anodiche (ossidazioni):



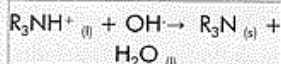
Si scarica il neutralizzante acido che ritorna però immediatamente nel bagno. Quindi, in definitiva, si produce solo l'elettrolisi dell'acqua. Solo l'impiego di celle di dialisi sull'anodo permette di eliminare il neutralizzante durante la scarica.

Reazioni catodiche (riduzioni)



A seguito dello sviluppo di OH^- si ha un aumento del pH della soluzione fino a 10 - 13, che causa la coagulazione del prodotto verniciante catodico.

Il prodotto verniciante catodico però è solubile solo tra pH 4 e 6, secondo la seguente reazione di elettrodeposizione del film verniciante:



Si hanno quindi i seguenti fenomeni, al **catodo**:

- concentrazione del prodotto verniciante e degli alcali
- rarefazione dell'acido
- aumento del pH fino a 10 - 13 per l'elettrolisi dell'acqua
- coagulazione del prodotto verniciante non più

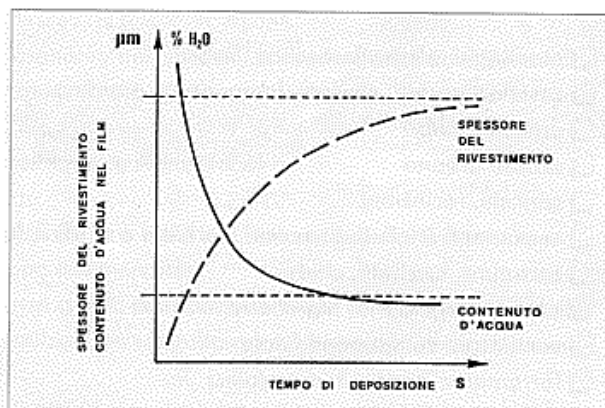


Fig. 1 - Schematizzazione del rapporto tra spessore del rivestimento e contenuto di acqua nel film

A causa dell'aumento della resistenza del film depositato per elettro-osmosi, la velocità di formazione del film diminuisce nel tempo così come il contenuto di acqua nel film. Nella fig. 1 è schematizzato questo andamento.

Caratterizzazione del bagno

Il mantenimento ad un valore costante dei parametri chimico-fisici del bagno costituisce una condizione indispensabile per una buona verniciatura. I parametri più importanti da controllare sono:

- il residuo secco
- il valore di pH
- la conducibilità
- il contenuto di solventi
- il contenuto di coalescente.

Residuo secco

Il residuo secco esprime il contenuto di solidi presenti nel bagno. Il suo valore ottimale varia tra 8 e 20 % a seconda dei prodotti (8 - 10 % per i trasparenti e 12 - 18 % per i pigmentati). Al

solubile passando da valori di pH 4 - 6 a 10 - 14

- sviluppo di idrogeno.

All'**anodo**:

- rarefazione del prodotto verniciante

- concentrazione dell'acido

- elettrolisi dell'acqua con produzione di acidità a pH 1 - 3

- sviluppo di ossigeno.

Occorre aggiungere che, mentre nell'anafesi il contaminante più pericoloso è di tipo acido (perché diretto concorrente del legante nella deposizione), nella cataforesi gli inquinanti più pericolosi sono gli alcali e i metalli facilmente solubilizzabili dall'ambiente acido del bagno.

La continua deposizione del film di prodotto verniciante sul manufatto determina un aumento progressivo dello spessore del rivestimento.

A questo punto il film di prodotto verniciante pre-

senta una elevata resistività specifica ($\sim 4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$), per cui praticamente non riesce più a condurre la corrente elettrica. A seguito di ciò, l'elevata tensione applicata genera all'interno del film un processo secondario chiamato elettro-osmosi, che consiste in una disidratazione del film depositato attraverso i suoi pori. Il fenomeno è accompagnato dall'espulsione di ioni acidi e si genera, attraverso i pori del film, un flusso di acqua e di ioni, con direzione contraria a quella in cui si muovono le particelle di prodotto verniciante.

A seguito dell'elettro-osmosi un film di prodotto verniciante fresco ha un contenuto d'acqua limitato al 2 - 5 %, mentre il contenuto d'acqua nel bagno è circa del 90 %. A questo punto il film fresco di prodotto verniciante può essere risciacquato ed essiccato senza difficoltà.

TABELLA I - Vantaggi e svantaggi del processo di cataforesi

Vantaggi	Svantaggi
Caratteristiche del film	Investimento iniziale
Uniformità degli spessori	Numero di tinte
Controllo degli spessori	
Aspetto estetico	
Costi di mano d'opera (automazione)	
Rese elevate della vernice (98%)	
Inquinamento ambientale	
Condizioni dell'ambiente di lavoro	

fine di garantire sempre le stesse condizioni applicative, il valore scelto per il residuo secco va mantenuto costante mediante rabbocco di materiale fresco. Il rabbocco viene effettuato in maniera discontinua sulla base di controlli di residuo secco (essiccazione e pesata oppure Brix, che è una misura di indice di rifrazione).

Valori troppo bassi (<8 %) non sono accettabili, perché accentuerebbero eccessive formazioni di gas, schiuma, ruvidità del film e sua ridissoluzione. Dai consumi di residuo secco si deduce il tempo di "turn-over", cioè il tempo necessario al consumo del materiale secco originario della

vasca.

Valore del pH

La resina è salificata con acidi organici (formico, acetico, lattico, altro) anche in miscele e il pH è normalmente compreso tra 4 e 6. Tale pH viene controllato mediante piaccametro ed è mantenuto costante con rabbocchi di neutralizzante. Per avere un pH costante bisogna controllare la quantità di milliequivalenti di neutralizzante da aggiungere, che dipende dai seguenti parametri:

- forza del neutralizzante
- quantità di milliequivalenti di residuo secco da neutralizzare.

In pratica si fa riferimento

TABELLA II - Esempificazioni di applicazioni di vernice trasparente cataforetica per vari settori merceologici

Settori merceologici	
Accessori per finestre e porte	Accessori per auto
Parti di biciclette	Estrusi in alluminio
Montature per occhiali	Articoli elettrici
Lavastoviglie	Espositori
Vasellame	Bottoni metallici
Trofei	Giocattoli
Accessori per bagno	Articoli da regalo
Recinzioni	Orologi
Oggetti in ferro battuto	Bigiotteria
Attrezzi da giardino	Prodotti per illuminazione
Utensili vari	Prodotti decorativi
Cerchi in lega per autoveicoli	Metalli preziosi

al milliequivalente su solido (meq/s) che esprime il livello di neutralizzante riferito a 100 g di residuo secco e se ne fissa un intervallo ottimale di valori entro i quali lavorare. Le variazioni di meq/s rispetto al valore ottimale influenzano:

- il pH
- la solubilità e la stabilità della vernice in acqua
- la conducibilità del bagno
- l'elettrolisi in deposizione
- lo spessore del film depositato

la ridissoluzione del film depositato per effetto del drenaggio

la lavabilità del film depositato.

Dato che i bagni dei prodotti vernicianti sono soluzioni fortemente tamponate, la determinazione del meq/s è necessaria, poiché il valore di pH preso singolarmente non è indice sicuro del contenuto di neutralizzante.

Conducibilità del bagno

Il valore della conducibilità

TABELLA III - Risultati qualitativi del trasparente catodico a bassa temperatura, applicato direttamente ai supporti di ottone e leghe dopo cromatazione

Caratteristiche meccaniche		
Caratteristiche	Metodo	Risultato
Durezza	Matita	5-6 H
Adesione	ASTM D3359-78	5A
Resistenza alla nebbia salina	ASTM B117	1000 h senza taglio
Caratteristiche chimico-fisiche		
Caratteristiche	Metodo	Risultato
Resistenza ai solventi	AICC 23	MEK: 100 doppi sfregamenti
QUV Test	ASTM G53	250 h: nessuna alterazione
Resistenza agli acidi	5 % H ₂ SO ₄ 20 °C	300 h superato
Resistenza agli acidi	1 % H ₂ SO ₄ 20 °C	500 h superato
Resistenza agli alcali	5 % NaOH 20 °C	300 h superato
Resistenza agli alcali	1 % NaOH 20 °C	500 h superato
Impatto	ASTM D3281-73 mod	Passa
Mandrino conico	ASTM 0522-73	Passa
Resistenza all'umidità	ASTM D1748	500 h
Kesternich (SO ₂)	DIN 50018	8 h perfetto

nei bagni è mediamente 600 - 700 µS (microsiemens) e dipende da:

- acidità
- residuo secco
- temperatura del bagno
- presenza di vari inquinanti organici e inorganici provenienti dal pretrattamento chimico o contenuti nell'acqua.

Una conducibilità elettrica costante è requisito essen-

ziale per mantenere uniforme la qualità della verniciatura ed è quindi necessario effettuarne la determinazione almeno una volta al giorno con un conduttimetro.

Contenuto di solventi nel bagno

Il contenuto di solventi nel

bagno e la loro qualità possono regolare alcune proprietà della deposizione.

Favoriscono in particolare la bagnabilità dei supporti metallici immersi nell'acqua.

Tale presenza tuttavia, in base alla nostra esperienza, non è auspicabile per i seguenti motivi:

il contenuto di solventi è difficilmente controllabile nelle vasche a causa delle condizioni di lavoro dei bagni (temperature di esercizio di circa 28 - 32 °C)

l'evaporazione dei solventi è discontinua e funzione delle condizioni ambientali

il solvente intrappolato nel film depositato consente un ridiscioglimento della resina durante la fase di lavaggio

i solventi tendono a fare scoprire gli spigoli in cottura e sono particolarmente attivi nell'abbassare la viscosità e la resistività dei film

i solventi, evaporando, inquinano l'ambiente di lavoro.

Contenuto di coalescente nel bagno

Il coalescente, contenuto nel bagno cataforetico che lavora con vernice trasparente (Tecnoforesi 89108), ha un valore ottimale di circa il 2 % ed è uno dei parametri più importanti per la regolazione della deposizione stessa.

Esso determina:

- spessore
- distensione
- aspetto estetico.

Il suo contenuto va monitorato con precisione per gascromatografia.

Dato che tale composto è poco solubile in acqua ed ha una bassissima tensione di vapore, in ogni caso le sue variazioni durante la lavorazione sono trascurabili.

Quantità di elettricità richiesta dalla elettrodeposizione

La quantità di elettricità richiesta per la elettrodeposizione dell'unità di peso di prodotto verniciante è misurata in Coulomb/g (in teoria basterebbero 96500 C, cioè 1 F, per depositare 1 g equivalente di sostanza).

Per la sua determinazione si misura il peso di vernice essiccata depositata su un pannello in condizioni standard e la quantità di elettricità espressa in Coulomb necessaria alla sua deposizione. Normalmente l'energia assorbita per la sola operazione di verniciatura è compresa tra 0.1 - 0.2 kWh/m², calcolata valutando la corrente continua in uscita dal raddrizzatore.

Inquinanti nei bagni elettroforetici

Nei bagni elettroforetici sono presenti due tipi di in-

quinanti: inorganici e organici.

Inquinanti inorganici:

sali solubili provenienti dalla pigmentazione della vernice (se questa è colorata)

sali di trascinarsi del pretrattamento (Fe, Zn e altro)

cloruri, ioni sodio e così via, derivanti da acqua deionizzata insufficientemente.

Quando questi inquinanti sono presenti nei bagni, si mischiano con la resina formando composti poco solubili ad alta resistività.

Gli alcali in particolare provocano lo sviluppo di gas.

Inquinanti organici:

passivanti quando usati nei lavaggi

tensioattivi dalle fasi di sgrassaggio.

Sicurezza e igiene ambientale

Una soddisfacente sicurezza e adeguata igiene ambientale costituiscono oggi, per tutte le attività industriali, un obiettivo da raggiungere. I vari aspetti della problematica sono:

prevenzione di incendi (impiego di prodotti all'acqua)

inquinamento ambientale e atmosferico

inquinamento idrico

rifiuti.

In merito all'inquinamento ambientale e atmosferico sono dei valori di esposizione tollerabile per le varie condizioni (MAC-TLV-VOC).

Sotto questo aspetto il trasparente cataforetico citato, polimerizzando a bassa temperatura e non necessitando della presenza di solventi in condizioni di lavoro, offre molti vantaggi. Nella tabella I sono schematizzati i vantaggi e gli svantaggi della cataforesi. Analizziamo ora nella tabella II, le applicazioni che possono essere effettuate dai rivestimenti cataforetici (trasparenti e pigmentati).

I supporti devono naturalmente essere conduttivi (ottone, nichel, zinco, argento, alluminio e così via).

Tecnoforesi trasparente

Vediamo infine in tabella III la "performance" del trasparente catodico a bassa temperatura di cui stiamo trattando.

Per ottenere tali resistenze occorre pretrattare i vari materiali mediante cromatizzazione.

➤ Segnare 7 su cartolina informazioni