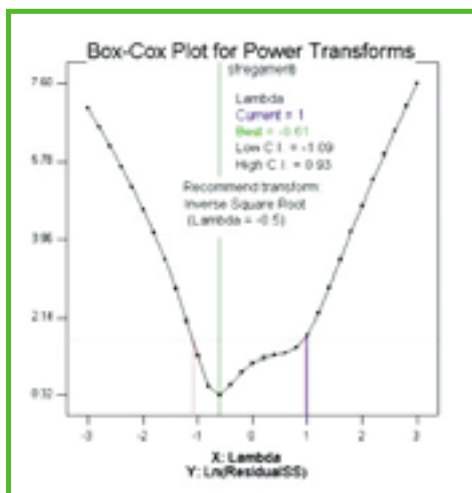


# MISCELE PER LA PRODUZIONE DI VERNICI ALL'ACQUA

Samia ha dato il via a un progetto che fa uso del Design of Experiments per lo sviluppo di una vernice all'acqua. Dopo i risultati favorevoli di un primo approccio a questa metodologia, che sta prendendo sempre più piede nel mondo industriale, la società si dice fiduciosa della possibilità di applicarla nel proprio laboratorio sviluppo prodotti.

**N**ell'ambito della razionalizzazione e del potenziamento dell'attività di sviluppo di processo e di prodotto, Samia, azienda che si occupa di produzione di prodotti chimici per la rifinitura del cuoio, ha avviato un progetto che prevede l'utilizzo del Doe (Design of Experiments) per lo sviluppo di una vernice all'acqua. Obiettivo del progetto è giungere a impostare il lavoro sperimentale in modo tale da valutare con precisione la qualità e il contenuto informativo degli esperimenti che si stanno per eseguire, ancor prima che essi vengano eseguiti. In questo modo viene quindi fornito al formulatore esperto un mezzo potente per aumentare l'efficienza e l'efficacia del suo lavoro, ma anche per indirizzare su solide basi scientifiche l'approccio a un problema formulativo di un operatore poco esperto. Meno

Figura 1 - Grafico di Box-Cox.



ambiziosamente, e di riflesso, ci si aspetta che con la teoria della pianificazione degli esperimenti si trovi un modo comune di procedere che renda più facile l'organizzazione di un lavoro d'equipe o, quanto meno, renda più accessibili le informazioni relative al lavoro del singolo ricercatore.

## Un'applicazione sperimentale

Per prima cosa è stata sviluppata la formulazione di un sistema legante a quattro componenti per le dispersioni di pigmento in base acquosa. Il modello utilizzato nella progettazione degli esperimenti è stato il Simplex Lattice. Le caratteristiche chimico-fisiche dei componenti sono le seguenti: poliuretano in dispersione acquosa da Ipd e poliolo a base poliester (successivamente nominato A, 30% residuo secco, 850% allungamento a rottura, 70 Shore A durezza); poliuretano in dispersione acquosa da Hd e poliolo a base poliester (successivamente nominato B, 30% residuo secco, 800% allungamento a rottura, 60 Shore A durezza); poliuretano in dispersione acquosa da Ipd e poliolo a base poliester (successivamente nominato C, 30% residuo secco, 300% allungamento a rottura, 95 Shore A durezza); Elastomero silconico ad alto peso molecolare in solvente idrofilo (successivamente nominato D, 56% residuo secco). Alla preparazione delle miscele è seguita l'applicazione con *roll-coater* su substrato poliuretano (finta pelle), quindi sono stati condotti test di resistenza alla flessione e allo strofinio a umido, misure di durezza e di spessore, valutazione di scorrevolezza e mano. Il componente D è stato inserito in formulazione in quantità costante prefissata (1% e 4%), mentre come *check point* sono state preparate tre ulteriori miscele. È stato poi

deciso di applicare le miscele a *roll-coat* su finta pelle (campioni di dimensioni 20 cm x 30 cm prelevati dalla stessa matassa), in modo da rendere più omogenea possibile l'influenza del substrato sulle misurazioni/valutazioni. Tutte le applicazioni sono state effettuate in un'unica giornata con lo stesso *roll-coater* e stessi parametri macchina. Si è proceduto alle misurazioni/valutazio-

## SIX SIGMA E DESIGN OF EXPERIMENTS

Il primo passo della metodologia divenuta poi nota come Six Sigma è stato compiuto nel 1979 da Motorola, quando, a seguito della necessità di migliorare la qualità, fu organizzato un gruppo di lavoro guidato da Mikel Harry. Sulla base delle ricerche condotte da Smith sui costi legati ai prodotti difettosi, questo team dimostrò che, contrariamente alle opinioni più radicate nel contesto operativo di quegli anni, migliorando la qualità del processo produttivo era possibile ridurre drasticamente l'incidenza dei costi (causati dalle non conformità). L'implementazione della metodologia in tutta l'azienda portò notevoli vantaggi economici per Motorola.

Questo approccio operativo fu subito emulato e migliorato da parte di GE. Ciò di fatto costituì il lancio a livello mondiale della metodologia stessa. Il Six Sigma si è sviluppato molto rapidamente nel mondo industriale, soprattutto se si considera la relativa giovinezza: infatti molte aziende fra le più importanti l'hanno adottato al loro interno, quali Allied Signal, Polaroid, So-

ni solo dopo completo asciugaggio a temperatura ambiente dei provini, una volta raggiunta la costanza di peso.

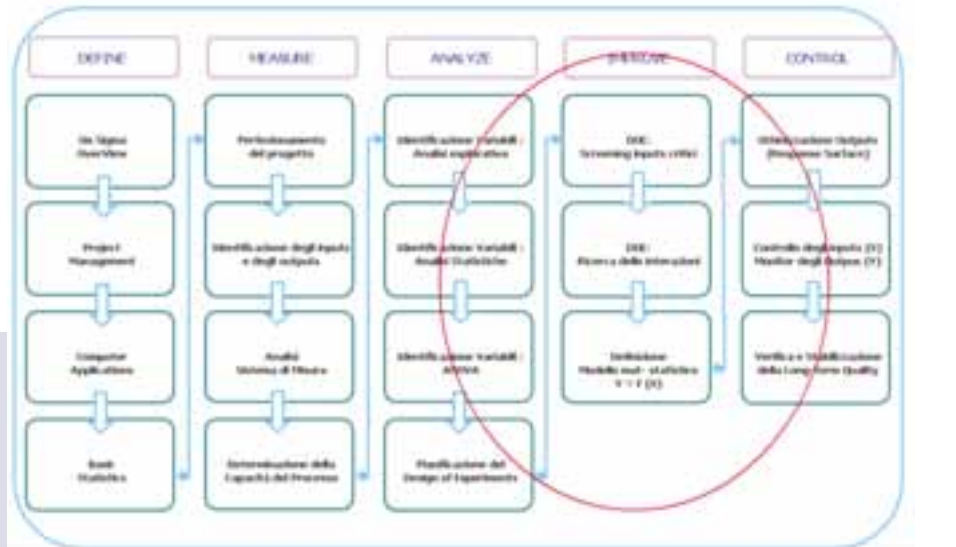
**Modalità operative e risposte**

Per ogni miscela campione sono stati pesati su disco in teflon 33,33 g di sostanza che sono stati poi lasciati essiccare a temperatura ambiente. Una volta giunti a costanza di peso, sui film così prodotti è stata determinata la durezza in Shore A mediante durometro. Il valore di durezza rappresenta la media della durezza rilevata su tre punti per ciascun provino campione. La resistenza alla flessione

è stata determinata grazie al metodo Iso DP 5402 "Misura della durata della flessione dei cuoi leggeri e dei loro appretti superficiali", opportunamente adattato, mentre gli sfregamenti sono stati rilevati con il metodo

Iso 11640 "Determinazione della solidità del colore del cuoio allo strofinio", anch'esso opportunamente adattato. Lo spessore per ogni provino è stato determinato con micrometro digitale, come media

sulle misurazioni effettuate in sei punti del provino stesso; si è inserita come risposta la differenza tra le medie degli spessori misurati dopo e prima l'applicazione. Per quanto riguarda invece la scorrevolezza, si sono



ny, Siemens, Honda, Texas Instruments, Canon, Hitachi, Lockheed Martin, Ericsson, Toshiba... Anche in Italia, dopo le prime implementazioni GE, realizzate a partire dalla seconda metà degli anni '90, e ad applicazioni in alcune multinazionali estere, da due-tre anni, questa metodologia sta cominciando seriamente a suscitare un vivo interesse ed ad avere utilizzi consolidati anche nella media realtà industriale (tipica del nostro contesto produttivo) che, operando sempre più in un mercato globale, prima delle altre si sta rendendo conto dei vantaggi competitivi intrinseci e conseguenti ad una corretta e compiuta implementazione della metodologia Six Sigma.

**COME ARRIVARE A UN PROGETTO SIX SIGMA**

Ci sono due strade maestre per portare a termine un progetto Six Sigma. La prima, più conosciuta e consolidata è relativa all'analisi e al miglioramento di prodotti, processi e servizi consolidati. È conosciuta con l'acronimo Dmaic ovvero Define, Measure, Analyze, Improve e Control. La seconda, più recente ed ancora in fase di consolidamento, è invece chiamata Design for Six Sigma o Dfss. L'obiettivo del Dfss è sviluppare nuovi

prodotti, processi, servizi direttamente defect-free. Alcuni utilizzano in alternativa altri acronimi per il Dfss quali IdoV (Verify, Design, Optimize e Validate) oppure Dmadv (Define, Measure Analyze Design e Verify). Six Sigma consiste nel capire e controllare la variazione dei parametri chiave di un processo al fine di ottenere il miglior risultato dell'output.

**UN PO' DI STORIA**

Da oltre '70 anni le tecniche statistiche del Doe hanno dato prova di essere il migliore e più consolidato metodo per la scoperta e validazione delle relazioni tra i fattori e le risposte, da quando cioè Fisher sviluppò in modo innovativo le tecniche dell'Anova (Analisi della Varianza) ed introdusse i concetti di ipotesi nulla (H0) e ipotesi alternativa (H1). Con "The Design of Experiments" (1935) introdusse la regola che gli esperimenti devono essere programmati (disegnati) prima di essere effettuati, affinché i test statistici possano avere una loro validità.

In questo primo periodo, la maggior parte del lavoro inerente al Doe fu relativo ad applicazioni nel campo dell'agricoltura. Ad esempio, i ricercatori dall'università del Minnesota usarono i metodi statistici sviluppati da Fisher per valutare la produzione di orzo. Applicando le tecniche del Doe in aziende agricole, identificarono vantaggi statisticamente significativi relativi alla produzione di determinati tipi di orzo. Il progetto usato per questo esperimento ad una variabile fu denominato Randomized Block Design. Durante la Seconda Guerra Mondiale, una forma più specializzata del Doe, denominata Factorial Design, si è trasformata in una grande arma per l'accelerazione dello sviluppo industriale delle forze alleate. George Box, che lavorava presso l'Imperial Chemical, introdusse i primi metodi di ottimizzazione del processo tramite il Response Surface Design. Il Doe non è quindi una novità (specie nell'ambito chimico). Sperimentazioni opera-

tive sono state fatte in Italia già negli anni '70. Ma la limitazione degli strumenti (informatici), la necessità di un approccio statistico, il suo utilizzo primario in un contesto esclusivamente di ricerca o di specializzazione ha fatto sì che in realtà non abbia avuto alcun utilizzo in ambito industriale. Il più ampio respiro dato dalla metodologia Six Sigma, i più precisi obiettivi economici, unitamente alla rivoluzione informatica degli ultimi anni, (con l'implementazione di software specifici che liberano l'utente dalla necessità dei calcoli statistici, ma non dalla responsabilità di un approccio metodologicamente corretto) fanno sì che il Doe sia ora uno strumento industriale in continua evoluzione ed implementazione, specie nel mondo anglosassone.

Maria Pia D'Ambrosio  
*SixSigmaIn.It*

STD	RUN	BLOCK	COMP.1 A:A%	COMP.2 B:B%	COM.3 C:C%	RESP.1 PREZZO Euro	RESP.2 SPESSORE micron	RESP.3 SFREGAMENTI cicli	RESP.4 TATTO punteggio	RESP.5 DUREZZA ShA	RESP.6 FLESSIONI colpi
10	1	Block1	0,00	0,00	99,00	3,31	8,67	105	1.500	92	5.000
4	2	Block1	33,00	66,00	0,00	2,66	-11,50	14	1.091	52	45.000
11	3	Block1	66,00	16,50	16,50	2,88	1,67	32	1.500	73	20.000
9	4	Block1	0,00	33,00	66,00	3,06	6,33	8	1.700	90	10.000
3	5	Block1	66,00	0,00	33,00	3,01	-12,17	40	1.200	85	10.000
6	6	Block1	33,00	0,00	66,00	3,16	-4,00	25	1.400	91	5.000
1	7	Block1	99,00	0,00	0,00	2,86	-4,83	25	1.364	69	15.000
13	8	Block1	16,50	16,50	66,00	3,11	-9,17	12	1.400	89	5.000
2	9	Block1	66,00	33,00	0,00	2,76	-6,83	15	1.364	61	35.000
8	10	Block1	0,00	66,00	33,00	2,81	5,67	23	1.273	71	65.000
5	11	Block1	33,00	33,00	33,00	2,91	-1,67	23	1.600	76	15.000
12	12	Block1	16,50	66,00	16,50	2,74	-6,67	30	1.000	63	35.000
7	13	Block1	0,00	99,00	0,00	2,56	-14,67	13	1.000	51	60.000

calcolati dei punteggi in base a una serie di valutazioni sensoriali ripetute, effettuate da un gruppo di tecnici applicatori.

#### Analisi delle risposte

È stato costruito il modello matematico per ciascuna risposta e conseguentemente è stata individuata la miscela che meglio rispondeva alle caratteristiche tecniche preventivamente richieste, inserendo come costrizione anche il costo, che doveva essere minimizzato. Come unica variabile per il costo delle miscele è stato considerato il costo delle materie prime, in quanto non vi sono differenze nella lavorazione: miscela A=2,7 euro/kg; miscela B=2,4 euro/kg; miscela C=3,16 euro/kg; miscela D=18,5 euro/kg. Il primo passo operativo è stato quello di analizzare la superficie dell'errore standard (comunemente detto anche rumore di fondo) per i vari gradi dei polinomi possibili; l'analisi di ognuna delle sei risposte è stata eseguita seguendo due procedure. Una prima procedura ha portato a scegliere

il grado del polinomio suggerito dal software, cioè quello di grado più basso, che meglio approssimava le risposte corrispondenti ai punti sperimentali. Su tale polinomio è stata condotta l'analisi della varianza (Anova) per la verifica della bontà del fit del modello (in questa fase riveste particolare importanza il test F di Fisher-Snedecor). Successivamente il programma prevede un controllo diagnostico mirato a determinare l'outlier T (osservazioni anomale), il Leverage (effetto leva) e il grafico di Box-Cox.

La statistica degli outlier T fornisce, in unità scarto quadratico medio, la deviazione del valore sperimentale dal valore predetto, usando un modello basato su tutti i dati tranne il punto preso in esame. Solo valori estremi ( $T=3,5$  o più) vengono considerati osservazioni anomale. Il Leverage è invece il valore numerico tra zero e uno che indica la potenzialità di un punto del disegno di influenzare il fit del modello. Se assume il valore unitario, significa che il valore

Tabella 1  
Risposte  
misurate  
per i punti  
sperimentali.

predetto della risposta dovrà per forza essere esattamente uguale a quello sperimentale, con residuo pari a zero. Il massimo leverage che un esperimento può avere è  $1/k$ , dove  $k$  è il numero di volte che un esperimento è replicato. Il grafico di Box-Cox fornisce una guida per la scelta dell'eventuale trasformazione della risposta.

La trasformazione raccomandata, segnalata dal valore di lambda, è individuata dal punto di minimo della curva generata dal logaritmo naturale della somma dei quadrati dei residui. Se l'intervallo di confidenza del 95% intorno a lambda include anche il valore di lambda pari a uno, allora nessuna trasformazione naturale della risposta è suggerita. L'ultimo passo previsto è la visualizzazione grafica delle superfici di risposta ottenute per ognuna delle sei risposte. Seguendo la seconda procedura, invece, è stato scelto il polinomio con il grado più basso tra quelli ove si è potuta condurre l'analisi statistica.

Ovvero se l'Anova forniva risultati accettabili si procedeva come mostrato nella precedente procedura, altrimenti si individuava un nuovo polinomio attraverso l'eliminazione/sostituzione di termini di interazione, finché l'analisi della varianza, effettuata dopo ogni modifica del polinomio, non garantiva la bontà del fit del modello ottenuto. Nello step successivo è stata eseguita la diagnostica e si è proceduto alla visualizzazione grafica delle superfici di risposta.

Figura 2 - Superficie di risposta.

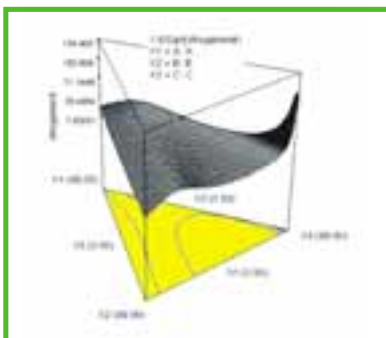
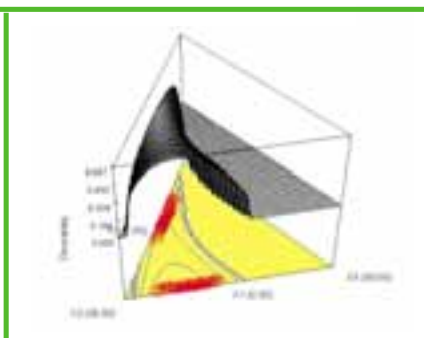


Figura 3 - Desiderabilità.



SOURCE	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F-VALU	PROB > F
Model	7.401.30	9	822,37	483,97	0,0002
Linear Mixture	2.383.42	2	1191,71	636,12	0,0001
AB	20,58	1	20,58	10,98	0,0452
AC	1.093,62	1	1.093,62	583,76	0,0002
BC	1.906,48	1	1.906,48	1.017,65	<0,0001
ABC	198,12	1	198,12	105,75	0,0020
AB(A-B)	14,13	1	14,13	7,54	0,0710
AC(A-C)	1.044,46	1	1.044,46	557,52	0,0002
BC(B-C)	1.359,16	1	1.359,16	725,50	0,0001
Residual	5,62	3	1,87		
Cor Total	7.406,92	12			

Tabella 2  
Test F per il  
modello scelto.

SOURCE	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F-VALUE	PROB > F
Model	0,053	9	5.847E-003	516,86	0,0001
Linear Mixture	9.198E-003	2	9.198E-003	406,51	0,0002
AB	5.579E-004	1	5.579E-004	49,31	0,0059
AC	9.286E-004	1	9.286E-004	82,09	0,0028
BC	8.992E-003	1	8.992E-003	794,79	<0,0001
ABC	2.986E-003	1	2.986E-003	263,91	0,0005
AB(A-B)	1.404E-004	1	1.404E-004	12,41	0,0388
AC(A-C)	3.975E-003	1	3.975E-003	351,35	0,0003
BC(B-C)	0,027	1	0,027	2.364,06	<0,0001
Residual	3.394E-005	3	1,131E-005		
Cor Total	0,053	12			

Tabella 3  
Analisi  
della varianza  
sulla risposta  
trasformata.

lizzato il grafico residui contro elevamento a potenza della trasformata della risposta (Box-Cox). È stata poi eseguita la trasformazione che prevede l'elevamento della risposta a un valore pari a -0,5 unità logaritmiche, valore compreso nei limiti dell'intervallo di confidenza e molto vicino al valore minimo; dopodiché si è eseguito nuovamente il test F. Questo è significativo anche per il modello cubico, che si è perciò provato a prendere in considerazione. Successivamente è stata fatta l'analisi della varianza, il calcolo dei coefficienti e la diagnostica. Dopo che tutti gli outlier sono rientrati, si può procedere alla verifica della bontà del modello, attraverso l'uso di un *check point*. Dal momento che la rispondenza tra valore predetto e valore sperimentale è ottima, si è accettata la superficie di risposta precedentemente generata.

NUMERO	A	B	C	COSTO (EURO)	SPESSORE (?)	SFREGAMENTI (COLPI)	TATTO (PUNTEGGIO)	DUREZZA (SHA)	FLESSIONI (CICLI)	DESIDERABILITÀ
2	0,00	79,86	19,14	2,71	0,988	36,25	1,22598	62,3	72,951	0,634
3	61,45	37,55	0,00	2,74	-7,16	16,54	1,22170	58,5	31,018	0,434
4	67,65	31,35	0,00	2,76	-6,33	17,13	1,25019	60,0	28,554	0,424
5	81,36	17,64	0,00	2,81	-4,49	18,56	1,31313	63,9	23,471	0,370

Tabella 4  
Soluzioni ottenute  
nell'ottimizzazione.

Una volta ottenute le superfici di risposta si sono posti dei vincoli per l'ottimizzazione.

**Conclusioni**  
Samia si è affidata alle tecniche Doe, al fine di verificare l'applicabilità, nel settore pitture e vernici per il settore cuoio, di talune tecniche riportate nel Manuale Unichim n.180 (edizione 1996) "Programmazione degli esperimenti ed ottimizzazione dei processi". Dopo questo primo approccio, Samia è convinta dell'utilità di avviare alcuni progetti pilota, atti a proseguire e approfondire questa prima preliminare esperienza. I risultati ottenuti consentono infatti alla società di essere fiduciosa nella possibilità di applicare tali metodologie nella propria realtà di laboratorio sviluppo prodotti.

www.readerservice.it n°121

**Uso dei check point**  
Una volta ricavati i polinomi relativi alle risposte, sia con la prima sia con la seconda procedura, tali polinomi sono stati sottoposti a controllo attraverso l'utilizzo dei *check point*: è stato calcolato lo scostamento percentuale tra il valore atteso dal modello e quello effettivamente rilevato per tutte le risposte nei tre punti di controllo, utilizzando entrambe le procedure. È stato poi calcolato lo scostamento percentuale medio dei tre *check point* per ognuna delle risposte. Infine si è cercato di ottimizzare i modelli ottenuti, partendo dalle risposte che presentavano maggior scostamento percentuale: la procedura seguita è stata quella di aumentare il grado del polinomio, aggiungendo i termini di interazione che, a gradi inferiori, consentivano un buon fit, eseguendo a ogni passo l'Anova e la diagnostica,

fino ad avvicinare il risultato previsto dal modello con quello ottenuto mediante i *check point*.

#### Ottimizzazione delle miscele

L'ottimizzazione della formulazione è stata condotta dopo aver stabilito una serie di costrizioni e dopo aver assegnato un indice di importanza alle funzioni risposta. Attraverso il grafico della superficie di risposta desiderabilità sono quindi emerse chiaramente le zone del dominio sperimentale che maggiormente soddisfacevano le costrizioni imposte. La prima fase del lavoro è consistita nella raccolta dei dati relativi agli esperimenti effettuati. Relativamente al disegno sperimentale e al grado di polinomio scelto, si è quindi giunti al calcolo dei coefficienti della matrice di correlazione. Il passo successivo è stato quello di esaminare le singole risposte, procedendo se-

condo il seguente ordine: scelta del modello matematico; ottimizzazione in base alla diagnostica effettuata; verifica - eventuale ulteriore ottimizzazione in base ai risultati ottenuti con l'utilizzo dei *check point*. Non sempre si è reso necessario "affinare" il modello proseguendo sino a quest'ultimo punto. Nel caso della risposta relativa agli sfregamenti, è suggerito un polinomio di terzo grado (cubic); il Test F per il modello scelto è risultato significativo. È stato evidenziato un punto che figura come sospetto *outlier* (l'esperimento numero 2); tale esperimento cade quasi a quattro scarti quadratici medi dal suo valore previsto. Si è quindi ana-