

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA E INGENIERÍA DE ALIMENTOS



**EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE ANTICORROSIVO A BASE DE ÉSTERES
EPÓXICOS MONOCOMPONENTES EN SUPERFICIES METÁLICAS NO
FERROSAS**

PRESENTADO POR:
DIEGO FERNANDO MOREIRA RAMÍREZ
CARLOS ALFONSO RODRÍGUEZ PINEDA

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

CIUDAD UNIVERSITARIA, FEBRERO DE 2022

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR :

MSc. ROGER ARMANDO ARIAS ALVARADO

SECRETARIO GENERAL :

ING. FRANCISCO ANTONIO ALARCÓN SANDOVAL

FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

DECANO :

DR. EDGAR ARMANDO PEÑA FIGUEROA

SECRETARIO :

ING. JULIO ALBERTO PORTILLO

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA E INGENIERÍA DE ALIMENTOS

DIRECTORA :

ING. SARA ELISABETH ORELLANA BERRÍOS

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA E INGENIERÍA DE ALIMENTOS

Trabajo de Graduación previo a la opción al Grado de:

INGENIERO QUÍMICO
CURSO DE ESPECIALIZACIÓN EN

INTRODUCCIÓN AL CONTROL DE LA CORROSIÓN INDUSTRIAL

Título :

**EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE ANTICORROSIVO A BASE DE ÉSTERES
EPÓXICOS MONOCOMPONENTES EN SUPERFICIES METÁLICAS NO FERROSAS**

Presentado por :

DIEGO FERNANDO MOREIRA RAMÍREZ
CARLOS ALFONSO RODRÍGUEZ PINEDA

Docente Asesor :

ING. HÉCTOR MANUEL GUERRA PÉREZ

CIUDAD UNIVERSITARIA, FEBRERO DE 2022

Trabajo de Graduación Aprobado por:

Docente Director :

ING. HÉCTOR MANUEL GUERRA PÉREZ

DEDICATORIA

A mis padres Danny y Leyden quienes con su amor, paciencia y esfuerzo me han permitido llegar a cumplir hoy un sueño más, gracias por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo, valentía y perseverancia, de no temer las adversidades y siempre buscar una solución.

Mi tío Teodoro por su cariño y apoyo incondicional, durante todo este proceso, por estar conmigo en todo momento gracias.

A toda mi familia porque con sus oraciones, consejos y palabras de aliento hicieron de mí una mejor persona y de una u otra forma me acompañan en todos mis sueños y metas.

Finalmente quiero dedicar este trabajo a todos mis amigos, por apoyarme cuando más las necesito, por extender su mano en momentos difíciles y por el amor brindado cada día.

Diego Fernando Moreira Ramírez

DEDICATORIA

A mis padres Concepción y Carlos, quienes con un sacrificio supremo y mucho amor me llevaron al lugar en el que me encuentro.

A mis hermanos Laura y Miguel, por todo lo que hemos construido juntos con muchísimos esfuerzo y amor.

A Gabriela, Elliot y Vanessa por adoptarme como amigo y compañero cuando retomé mis estudios universitarios, noches de estudio que formaron amistades con los que mucha gente sueña.

A Pamela, quien, durante mucho tiempo me dio todo su apoyo abnegado, gracias por hacerme una mejor persona, me sobran las palabras para agradecerte todo lo que hiciste por mí.

Finalmente, a todos los compañeros y amigos que me brindaron su apoyo y cariño durante las diferentes etapas del camino, especialmente en los momentos más complicados.

Carlos Alfonso Rodríguez Pineda

AGRADECIMIENTOS

Nuestro profundo agradecimiento a todas las autoridades y personal de la empresa PINSAL S.A. DE C.V., por confiar en nosotros, abrirnos las puertas y permitirnos realizar todo el proceso investigativo en sus instalaciones.

De igual manera mis agradecimientos a la Universidad de El Salvador, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Escuela de Ingeniería Química e Ingeniería de Alimentos, a nuestros profesores en especial al Dr. Aníbal Erazo, Dra. Tania Torres, Ing. Delmy Rico y el Ing. Teodoro Ramírez quienes con la enseñanza de sus valiosos conocimientos nos ayudaron a crecer día a día como profesionales, gracias a cada uno de ustedes por su paciencia, dedicación, apoyo incondicional y con algunos, amistad.

Finalmente queremos expresar nuestro más grande y sincero agradecimiento al Ing. Héctor Guerra, principal colaborador durante todo este proceso, quien con su dirección, conocimiento, enseñanza y apoyo permitió el desarrollo de este trabajo.

RESUMEN

El presente estudio evalúa el desempeño de una formulación piloto de un recubrimiento anticorrosivo fabricado a base de una resina monocomponente éster epóxica para su uso como primer para metales. Las pruebas realizadas son estándares usuales en la industria de pinturas y se realizaron con el objetivo de confirmar el potencial de los ésteres epóxicos como recubrimiento anticorrosivo, especialmente en aplicaciones de alta carga de pigmentos. Los ésteres epóxicos no son usados comúnmente en América Latina para estos fines, siendo más populares otras químicas con otras características de aplicación.

En las siguientes páginas se explican las generalidades del proceso de formulación, componentes, proceso de fabricación, normas y equipo relacionado con parámetros de desempeño de interés y especialmente la forma en la que este tipo de recubrimientos anticorrosivos protege el sustrato pintado.

El estudio aprueba y demuestra el buen desempeño anticorrosivo de los ésteres epóxicos y afirma la gran resistencia mecánica del sistema, especialmente su dureza y adhesión al sustrato. Además de recomendar ampliamente su uso en otras aplicaciones, especialmente debido a su alta velocidad de secado, muy parecida al perfil de secado de los recubrimientos nitrocelulósicos.

TABLA DE CONTENIDO

| | Pág. |
|---|-------------|
| Introducción | 1 |
| Capítulo I: Marco Contextual Referencial | 2 |
| 1.1 Planteamiento del Problema | 2 |
| 1.2 Justificación del Trabajo de Aplicación | 3 |
| 1.3 Objetivos del Trabajo de Aplicación | 4 |
| Capítulo II: Marco Teórico | 5 |
| 2.1 Generalidades del Proceso de Fabricación de Pinturas | 5 |
| 2.2 Materias Primas del Proceso de Fabricación | 6 |
| 2.2.1 Resinas (Aglutinantes) | 6 |
| 2.2.2 Solventes | 13 |
| 2.2.3 Aditivos | 18 |
| 2.2.4 Pigmentos | 20 |
| 2.3 Conceptos Básicos de Formulación de Pinturas | 26 |
| 2.4 La Corrosión y su Control vía Recubrimientos | 29 |
| 2.4.1 Depolarización | 30 |
| 2.4.2 Pasivación | 31 |
| 2.4.3 Recubrimientos Anticorrosivos | 32 |
| 2.5 Métodos de Evaluación de Desempeño | 34 |
| 2.5.1 Curado | 35 |
| 2.5.2 Tipos de Substratos de Prueba | 37 |
| 2.5.3 Medición de Espesores de Película | 38 |
| 2.5.4 Dureza | 40 |
| 2.5.5 Brillo | 42 |
| 2.5.6 Tiempo de Secado | 45 |
| 2.5.7 Adhesión | 49 |
| Capítulo III: Metodología del Trabajo de Aplicación y Análisis | 55 |
| 3.1 Enfoque Metodológico | 55 |
| 3.2 Formulación del Recubrimiento | 57 |
| 3.3 Pruebas Físicoquímicas Básicas para aplicar al Recubrimiento | 58 |
| 3.4 Propiedades Ópticas del Recubrimiento | 59 |

| | | |
|-----|--|-----------|
| 3.5 | Pruebas de Estandarización de Aplicación | 61 |
| 3.6 | Propiedades Funcionales del Recubrimiento | 62 |
| 3.7 | Pruebas de Desempeño de Resistencia a la Corrosión | 63 |
| | Capítulo IV: Procedimiento Experimental | 64 |
| | Capítulo V: Discusión de Resultados | 65 |
| 5.1 | Aplicación de Recubrimiento | 67 |
| 5.2 | Medición de Secado | 69 |
| 5.3 | Pruebas de Adhesión y Dureza | 70 |
| 5.4 | Propiedades Fisicoquímicas del Recubrimiento | 72 |
| 5.5 | Propiedades Anticorrosivos | 72 |
| | Conclusiones | 75 |
| | Recomendaciones | 76 |
| | Referencias | 77 |
| | Anexos | 79 |
| | Anexo A: Fichas Técnicas de Aglutinantes Usados | 79 |
| A.1 | Ficha Técnica: Duroxyn VAX 6127 w/42 WA | 79 |
| A.2 | Ficha Técnica: Duroxyn EF 900/60X | 80 |
| | Anexo B: Compendio de Normas ASTM Usadas en la Evaluación | 81 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| Figura | Tema | Pág. |
|---------------|--|-------------|
| Figura 2.1 | Parámetros de Solubilidad de Hansen para solventes comunes usados en pinturas. | 15 |
| Figura 2.2 | Funcionamiento de la difusión de la luz del dióxido de titanio. | 21 |
| Figura 2.3 | Comparación de las variantes de rutilo y anatasa del dióxido de titanio. | 23 |
| Figura 2.4 | Distribución de partículas de pigmento en diferentes valores de PVC. | 29 |
| Figura 2.5 | Serie Galvánica. | 30 |
| Figura 2.6 | Mecanismo de secado/curado de un recubrimiento. | 37 |
| Figura 2.7 | Ejemplo de medidor de espesor de película húmeda graduada. | 40 |
| Figura 2.8 | Clasificación de la Apariencia. | 43 |
| Figura 2.9 | Geometría de medición del brillo especular. | 44 |
| Figura 2.10 | SEM de interfaz afilada. | 51 |
| Figura 2.11 | SEM de interfaz difusa. | 51 |
| Figura 2.12 | Pasos de las pruebas de adhesión con cinta adhesiva estándar en cortes cruzados. | 53 |
| Figura 3.1 | Viscosímetro Stormer Krebs de activación manual. | 58 |
| Figura 3.2: | Copa ISO de 100 ml. para la medición de densidad. | 59 |
| Figura 3.3 | Tarjetas especiales impresas para medir opacidad de una pintura. | 60 |
| Figura 3.4: | Las tres formas de reflexión. | 61 |
| Figura 5.1: | Diferentes cantidades de pigmento agregadas a cantidades cada vez menores de resina. | 65 |
| Figura 5.2: | Adhesión a diferentes tiempos de curado. | 69 |
| Figura 5.3 | Equipo de medición de dureza aplicado sobre el testigo. | 70 |
| Figura 5.4 | Opacidad de la película a 100 micrómetros de espesor. | 72 |
| Figura 5.5 | Daño concentrado en el centro de la marca. | 73 |
| Figura 5.6 | Daño avanzado en áreas de corte | 73 |

ÍNDICE DE TABLAS

| Tabla | Tema | Pág. |
|--------------|--|-------------|
| Tabla 2.1 | Principales pigmentos usados en la industria de pinturas. | 24 |
| Tabla 2.2 | Pigmentos inorgánicos usados comúnmente en la industria de pinturas. | 25 |
| Tabla 2.3 | Formulaciones para diferentes aplicaciones de pintura. | 28 |
| Tabla 2.4 | Comparativa de diferentes grados de dureza para minas de lápices comerciales. | 41 |
| Tabla 2.5 | Clasificación de resultados de prueba de adhesión en base a ASTM D3359. | 54 |
| Tabla 5.1 | Formulación de prueba para recubrimiento anticorrosivo a base de ésteres epóxicos. | 66 |
| Tabla 5.2 | Distribución de espesores de película de las muestras aplicados. | 67 |
| Tabla 5.3 | Resultados de tiempo de secado. | 68 |
| Tabla 5.4 | Propiedades del recubrimiento éster epóxico | 71 |
| Tabla 5.5 | Tabla resumen de resultados obtenidos en las diferentes pruebas realizadas. | 74 |

INTRODUCCIÓN

El mercado actual de recubrimientos anticorrosivos está lleno de alternativas comunes cuyo desarrollo se ha estancado durante las últimas décadas, la gran mayoría de estos alquídicos y algunos como los sistemas bicapa epoxi poliuretanos, que requieren de condiciones de aplicación profesionales.

Este estancamiento no es debido a la falta de inversión en investigación y desarrollo sino más bien a la falta de información y estudios explicativos. Actualmente en el mercado salvadoreño, ninguno de los fabricantes de pintura ofrece alternativas anticorrosivas a base de ésteres epóxicos, a pesar de que la tecnología tiene aproximadamente dos décadas de estar disponible para los departamentos de R&D de las pintureras.

Por supuesto, un estudio con una formulación piloto para comprobar características de desempeño es un buen punto de partida de investigación y desarrollo para poder implementar alternativas de recubrimientos anticorrosivos al mercado. La ausencia de información solo puede llenarse realizando estudios exploratorios, a prueba y error, como casi todos los productos desarrollados por la industria de pinturas.

El presente trabajo de aplicación pretende aclarar algunas de estas dudas, proponer formulaciones piloto y valorizar el desempeño del recubrimiento, para que pueda ser comparado a otras químicas de pinturas anticorrosivas y permitir valorar ventajas y desventajas.

CAPÍTULO I: MARCO CONTEXTUAL REFERENCIAL

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El tema de la protección de los metales siempre ha sido un tópico difícil de abordar en la industria, especialmente por lo necesario que es prevenir el fenómeno y los costos e ingeniería asociados a las soluciones. La tecnología de recubrimientos, a diferencia de otras industrias, se mueve relativamente más lento, especialmente en el tiempo que se tarda en llegar un avance al consumidor, por esta razón, cómo se podrá suponer, muchas de las químicas disponibles no han variado mucho en las últimas décadas. Los sistemas bicapa epoxi-poliuretanos, por ejemplo, siguen siendo el estándar de oro en protección anticorrosiva en exteriores, aun cuando el desarrollo del sistema ya está por acercarse a los 50 años desde su inducción al mercado de recubrimientos.

Los desarrollos tardan en llegar, debido a múltiples factores, disponibilidad de materia prima, costos de investigación y desarrollo, costumbre del mercado, costos de adopción o los alargados tiempos de desarrollo por producto, que en el caso de los anticorrosivos, puede alargarse varios años, especialmente debido al nivel de garantías en juego en el mercado industrial de protección metálica.

Los ésteres epóxicos, por ejemplo, tienen un par de décadas desde su introducción al mercado de recubrimientos, y desde el principio, se orientaron a protección anticorrosiva, debido a su alta capacidad de humectar pigmentos, adhesión y por favorecer la pasivación metálica. Sin embargo, la cantidad de productos en el mercado con dicho aglutinante es casi nula, la disponibilidad de estudios de aplicación especializados es extremadamente baja e incluso sus características químicas son normalmente omitidas por los libros de texto de la industria que de por si son escasos.

1.2 JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO DE APLICACIÓN

La marcada ausencia como química alternativa para la fabricación de recubrimientos, por supuesto, no debe provenir de su rendimiento en la protección anticorrosiva, ni su uso alternativo como recubrimiento tradicional de secado rápido, sino más bien a la falta de investigación y la marcada tendencia del mercado de recubrimientos a no aceptar nuevas químicas, tendencia que por supuesto afecta al fabricante y sus planificaciones e inversiones en Investigación y Desarrollo.

Por supuesto, el comprobar su desempeño como anticorrosivo ante la ausencia de información, con el fin de proponerlo como una alternativa viable para el desarrollo de recubrimientos nuevos se vuelve una aplicación especialmente útil, tomando en cuenta las características disponibles en la literatura, como su afamada adhesión, proveniente de uno de los dos componentes necesarios para la fabricación de ésteres epóxicos, el bisfenol-A coligado con la epiclorhidina; su corto tiempo de secado, proveniente de su excelente capacidad para auto-oxidación, heredada de las resinas alquídicas, el otro componente necesario para su fabricación como materia prima.

Es necesario, por ende, proponer y evaluar una formulación piloto que compruebe sus características de desempeño como recubrimiento anticorrosivo, especialmente tomando en cuenta su característica especial, su capacidad para sostener y ligar cantidad grandes de pigmento y formar películas altamente cohesivas, volviéndose candidato idóneo para formular recubrimientos ricos en zinc inorgánico, ya se elemental o en forma fosfatada.

1.3 OBJETIVOS DEL TRABAJO DE APLICACIÓN

Objetivo General

- a) Evaluar el desempeño de un primer anticorrosivo a base de ésteres epóxicos aplicado en metales no ferrosos.

Objetivos Específicos

- a) Evaluar la ventaja en adherencia de los ésteres epóxicos en superficies metálicas no ferrosas.
- b) Comprobar que el nivel de protección anticorrosivo que otorgan los ésteres epóxidos en superficies metálicas no ferrosas.
- c) Calcular el límite máximo de fosfato de zinc que puede humectar 1 kg de vehículo.
- d) Evaluar propiedades de desempeño relevantes para la aplicación en metales no ferrosos: brillo, dureza y tiempo de secado.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

Para poder hablar con claridad sobre el diseño del anticorrosivo de prueba y el desempeño del mismo, se tienen que explicar algunos términos primero y siguiendo un orden bastante popular en la industria de pinturas: generalizar el proceso de fabricación, entender las materias primas involucradas, aclarar los conceptos de formulación y entender los métodos de evaluación de desempeño para comprobar que la distribución de materias primas es la correcta para cumplir el objetivo del producto, en este caso, un DTM (directo a metal, por sus siglas en inglés), un tipo especial de pintura usado en metales en su mayoría para protección anticorrosiva.

2.1 GENERALIDADES DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE PINTURAS

La mayoría de las fábricas industriales usan una miríada de materias primas, la industria de la pintura en contraste usa relativamente menos, esto debido a la práctica común de evitar manejar juntas diferentes materias primas que tienen muy variados grados de peligrosidad, a tal punto que las ampliaciones de catálogos de productos, usualmente vienen acompañadas de reorganización o construcción de nuevas áreas de fabricación para acomodarlos, no es lo mismo manejar resinas alquídicas de aceites naturales para esmaltes, que manejar derivados nitrocelulósicos para acabados de madera.

Los procesos se simplifican en cuatro etapas bien definidas que resumen a casi toda la pintura sin importar su uso final o sus materias primas:

- a) Mezcla de aditivos con una parte del vehículo y premezcla de materiales,
- b) Molido del pigmento en una parte del vehículo,
- c) Let-down o completado de la mezcla fabricada en la etapa 1 del proceso, y
- d) Entintado del completado de la etapa 3 con la dispersión pigmentaria creada en la etapa 2.

La fase de entintado puede saltarse por completo si en lugar de fabricación de pastas pigmentarias intermedias, se dispersa solo el pigmento necesario en la etapa 3.

2.2 MATERIAS PRIMAS DEL PROCESO DE FABRICACIÓN (Streitberger, H. J., & Goldschmidt, A., 2018)

Las materias primas que se requieren para la fabricación de pintura se pueden clasificar en cuatro tipos diferentes:

- a) Resinas (Aglutinantes),
- b) Solventes,
- c) Aditivos, y
- d) Pigmentos y Fillers.

Cada uno de estos grupos cumple diversas funciones en el recubrimiento, la mayoría de ellas orientadas a su aplicación por parte del consumidor y unas pocas orientadas a facilitar el manejo del producto y controlar el costo final de fabricación. Esta clasificación es normalmente válida para todo tipo de pintura, base agua o base aceite.

2.2.1 RESINAS (AGLUTINANTES)

La función del aglutinante en el recubrimiento es la más importante, forma la capa endurecida que mantiene a los pigmentos en su lugar una vez aplicada la pintura sobre la superficie. Las resinas usualmente están disueltas en un solvente adecuado. Una vez aplicada sobre la pared, la pintura se seca y cura, liberando los solventes y adhiriéndose a la pared. Hay una gran cantidad de resinas en el mercado, cada una enfocada a diferentes aplicaciones finales y superficies, en general, las resinas pueden ser agrupadas de dos diferentes formas:

1. Por el solvente en que están disueltas,
 - (a) Base agua,
 - (b) Base aceite, y
2. Por su naturaleza química.

La primera clasificación es demasiado simple como para agrupar tantos tipos diferentes de resinas, por lo que resulta más conveniente clasificarlas por su naturaleza química.

La selección del tipo de resina adecuado para el uso final del producto es extremadamente importante, es por mucho la decisión más importante del fabricante de recubrimientos, una selección incorrecta puede derivar en un producto incompatible con la superficie, que no logre los objetivos iniciales de la formulación, que sea incompatible con otros aditivos o que no llegue al nivel adecuado de calidad en relación con otros competidores.

La resina en la pintura es la responsable de la resistencia química, al agua y a la radiación de la pintura y aunque por muchos años la mayoría de las resinas usadas en recubrimientos provenían de fuentes naturales, actualmente, casi todas provienen de fuentes sintéticas, con propiedades fisicoquímicas mejoradas con respecto a sus contrapartes naturales.

La industria de fabricación de resinas ha ido desarrollándose en par con la industria petroquímica y plástica, muchos desarrollos terminan permeando eventualmente a la formulación de resinas nuevas que permiten desarrollar pinturas para nuevos sectores de mercado. Nunca la selección había sido tan grande y con la llegada de mayores regulaciones con respecto a los VOCs, nuevas tecnologías surgen cada año para responder a la demanda, actualmente, se pueden dividir las resinas en los siguientes grupos en función de su naturaleza química (ciertas categorías no se encuentran en la lista debido a su uso especializado):

- a) Resinas naturales (Oxidativas),
- b) Resinas alquídicas a base de aceites naturales (Oxidativas),
- c) Resinas alquídicas modificadas (Oxidativas),
- d) Emulsiones acrílicas,
- e) Epóxicas,
- f) Resinas uretanadas, y
- g) Resinas éster-epóxicas.

2.2.1.1 RESINAS NATURALES (OXIDATIVAS)

Las resinas naturales se derivan de las secreciones de árboles, remanentes de vegetales fosilizados o secreciones de insectos. Las resinas derivadas de secreciones de árboles son a veces nombradas dependiendo de la región en la que fueron extraídas; esto implica nombres sumamente exóticos como Kauri, Batu, Sandric y otros. Las resinas naturales usualmente se calientan con aceites secantes para fabricar barnices con altas velocidades de secado, alto nivel de brillo y dureza. Cuando se aplican a la superficie, el solvente se evapora dejando una película de resina sobre la superficie que se oxida al contacto con el aire. En general, este tipo de resinas tienen poca resistencia a la intemperie, por lo que, suelen usarse en interiores para acabado de madera. Entre las más usadas en el mercado actual se tienen:

- 1) Rosinas. Las rosinas se obtienen de las secreciones de árboles de pino. Las rosinas se destilan y fraccionan para extraer turpentina, dipenteno y aceite de pino. Las rosinas generalmente tienen un alto valor ácido y poca resistencia al agua y a los álcalis. Ellos también son sensibles al oxígeno en el aire y son pegajosas al tacto. Las rosinas se usan más comúnmente para producir ésteres maleicos, que luego se aducen (reaccionan parcialmente) con maleico anhídrido y luego esterificado con glicerol. Estos ésteres a veces se combinan con ricino o aceites de soya para reducir el amarillamiento y aumentar la dureza y el brillo de las pinturas.
- 2) Shellac. El Shellac es una secreción resinosa de un insecto cocido de la India y Tailandia que se usa para fabricar lacas. La secreción seca se recoge, tritura y lava. Luego, se funde y se seca en láminas que se rompen y se exportan para su uso como una resina de recubrimiento soluble en alcohol. La película de goma laca es dura y bastante elástica, y tiene una variedad de usos que incluyen selladores de nudos y selladores para madera y yeso.
- 3) Copales. Las resinas naturales llamadas copales se derivan de restos vegetales fosilizados o semi-fosilizados. Estas resinas tienen hidrocarburos con alto contenido de carboxilos con alto índice de acidez que, por lo tanto, las vuelve altamente reactivas. Las resinas fósiles con frecuencia se cocinan con aceites vegetales para dar como resultado una resina con un mejor tiempo de secado, dureza, brillo y

resistencia al agua o los álcalis. Debido a su flexibilidad, estas resinas se usan más comúnmente para recubrir papel.

2.2.1.2 RESINAS ALQUÍDICAS A BASE DE ACEITES (OXIDATIVAS)

Las resinas alquídicas son un producto de reacción de alcoholes polihídricos y ácidos polibásicos. Las resinas alquídicas usan un ácido polibásico derivado de un aceite semisecante o secante, por lo que la resina formada puede sufrir autooxidación a cualquier temperatura. Esta definición también incluye resinas de poliéster, de las cuales las resinas alquídicas son un tipo especial. Las propiedades de los recubrimientos alquídicos son principalmente el resultado de las propiedades del aceite secante utilizado en la fabricación de la resina alquídica. El tiempo de secado, la dureza, el color y la sensibilidad a la humedad dependen del aceite secante, su tipo y el grado de insaturación (sitios de reticulación disponibles). Se ha demostrado que el aceite de soya proporciona buenas tasas de secado y buena retención de color. Los aceites de linaza generalmente se secan más rápido, pero se oscurecen con la exposición a la luz. Los aceites de ricino y de coco tienen buenas propiedades de retención de color y se usan como resinas plastificantes debido a sus características no oxidantes y su secado rápido.

Una de las variantes más adecuadas para recubrimientos para metal es la reducción del tamaño de molécula de la resina o “chain-stopping”, esta modificación mejora los tiempos de secado considerablemente, al punto que la pintura puede secar al tacto en condiciones normales en un tiempo entre 15 y 20 minutos sin problemas y con tiempos de curado cercanos a las 2 horas, perfecto para aplicaciones en lugares donde el tráfico peatonal o vehicular no puede cerrarse por demasiado tiempo.

Todos los sistemas de revestimiento alquídico se secan inicialmente por evaporación del solvente y se curan por reticulación autooxidativa del aceite. Debido a la presencia del aceite secante, los sistemas de revestimiento alquídico tienen una resistencia química y a la humedad limitada, no se pueden usar en entornos altamente químicos (ácidos o alcalinos) y no son resistentes a la inmersión ni a condiciones de condensación cercanas a la inmersión. Sin embargo, su costo relativamente bajo, la

facilidad de mezcla y aplicación, y la excelente capacidad de penetrar y adherirse a superficies relativamente mal preparadas, ásperas, sucias o calcáreas, las convierten en el sistema de recubrimiento preferido en acero expuesto a servicios atmosféricos no químicos.

2.2.1.3 RESINAS ALQUÍDICAS MODIFICADAS (OXIDATIVAS)

Las resinas alquídicas son quizás el tipo de recubrimiento protector industrial más utilizado en virtud de su facilidad de aplicación, costo relativamente bajo, estabilidad del color y buena capacidad climática en la mayoría de los ambientes atmosféricos; por lo tanto, es razonable suponer que los formuladores de recubrimientos buscarían mejorar las propiedades de las resinas alquídicas mediante modificaciones con químicas de resinas mediante el concepto básico del entrecruzamiento, es decir la unión de polímeros para cambiar las propiedades originales de la resina. Aunque estas modificaciones aumentan el costo del sistema de recubrimiento, generalmente se obtienen propiedades mejoradas y hacen que la modificación sea rentable.

Existe una gran variedad de modificaciones disponibles en los mercados actuales, desde modificaciones siliconadas para mejorar la resistencia al calor y ambientes marinos hasta modificaciones vinílicas para primer en superficies metálicas, cada tipo de alquídica modificada tiene sus usos específicos, que no entraran en detalle en este estudio.

2.2.1.4 EMULSIONES ACRÍLICAS

Una emulsión es esencialmente una dispersión de partículas de un líquido o sólido en otro líquido, en el cual la primera sustancia no es completamente soluble; un buen ejemplo de emulsión es la leche y la mayonesa, en ambas, partículas de grasa están dispersas en agua. Para el mundo de los recubrimientos las emulsiones usualmente son prometedoras dado que todas cumplen hasta las más restrictivas de las normativas

reguladoras de VOCs, tomando en cuenta que el solvente es agua y otros solventes adicionales que se usan para mejorar la emulsión están presentes en cantidades extremadamente pequeñas en la formulación. Las formulaciones fabricadas con emulsiones acrílicas son extremadamente populares para el mercado arquitectónico, debido a su excelente retención de color y alta resistencia a las condiciones de intemperie. Las modificaciones y adiciones de otros componentes a la emulsión mejoran las características de las emulsiones acrílicas puras o reducen su costo, como ejemplo, el uso del monómero metilmetaacrilato produce los recubrimientos termoplásticos más duros, usados extensivamente en recubrimientos con alta resistencia al tráfico, los copolímeros estirenados se usan ampliamente para pintura en exterior y se caracteriza por su alto brillo, aunque con mala resistencia a la humedad a costa de un precios reducidos. Los copolímeros fabricados con vinil acetatos producen recubrimientos para interiores que son altamente económicos.

2.2.1.5 EPÓXICAS

La resina epoxi más comúnmente utilizada para recubrimientos protectores industriales es del tipo de éter glicidal, específicamente, el derivado del bisfenol-A y su entrecruzamiento con Epiclorhidrina. Esta combinación de materias primas produce una serie de compuestos relacionados que, antes de la reticulación, tienen un grupo epóxido en cada extremo de la molécula y un grupo hidroxilo como coligante de cadena media. La reticulación tiene lugar preferentemente a través de los grupos epoxi terminales y luego a través de los grupos hidroxilo de la cadena media. Se han desarrollado otras resinas epóxicas, incluidas las epóxicas cicloalifáticas, que ofrecen mejoras en la estabilidad de la luz y la degradación de la luz UV; pero estas resinas epóxicas no exhiben la adhesión, resistencia química y flexibilidad de las resinas derivadas de epiclorhidrina y bisfenol-A.

Las novolacas de epoxi cresol también se han desarrollado recientemente y proporcionan resistencia a altas temperaturas y gran resistencia química a expensas de la fragilidad y la falta de tenacidad y flexibilidad.

Las moléculas epóxicas, particularmente las del tipo bisfenol-A, son relativamente pequeñas y deben reaccionar juntamente con agentes de curado para lograr propiedades de reticulación suficientes para proporcionar un recubrimiento protector. El copolímero reticulante con frecuencia se denomina catalizador o agente de curado, y generalmente es un material que contiene usualmente poliaminas o poliamidas.

Para su uso en lugares de altísimo tráfico, las resinas epóxicas son extremadamente buenas, sin embargo, fallan en un solo factor, los tiempos de secado y curado, el secado ocurre entre 2 y 4 horas después de la aplicación, mientras que el curado dura entre 5 a 7 días, por lo que se recomienda no abrir la superficie al tráfico pesado hasta que la superficie alcance su máxima dureza. Además estas producen recubrimientos que son extremadamente sensibles a la luz por lo que su uso se recomienda para interiores o como primer bajo un topcoat adecuado.

2.2.1.6 RESINAS URETANADAS

Las reacciones de reticulación en revestimientos de uretano consisten en una reacción entre un material que contiene isocianato ($-N=C=O$) y un material con un reactivo que contiene polihidroxilados ($-OH$).

La reticulación se produce debido a la alta reactividad y afinidad del grupo isocianato por el hidrógeno activo del poliolhidroxilo o cualquier otro átomo de hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno u oxígeno. La velocidad de esta reacción de reticulación depende de varios factores, tales como el tipo y la configuración de los materiales de isocianato y poliol y la temperatura. Sin embargo, la reacción es tal que, con la mayoría de las formulaciones, la reticulación puede ocurrir a temperaturas tan bajas como $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos.

Los poliuretanos rara vez se usan solos, esto se debe a que no contienen muchas propiedades en una calidad que sean útiles para la industria de recubrimientos, en lugar

de esto, usualmente se modifican. Las modificaciones más populares son las acrílicas, que se usan en recubrimientos para exteriores con alto tráfico, las poliuretano poliéster, que tienen alta resistencia química y a la humedad; y los poliuretanos curados con humedad (auto catálisis), que solo son de un componente y se usan más que todo en acabados para madera.

2.2.1.7 ÉSTERES EPÓXICOS

La reacción de reticulación entre un aceite secante como el aceite de coco con Bisfenol-A y Epiclorhidrina son la base de la formación de un éster epóxico, por supuesto, las propiedades varían mucho dependiendo del tipo de aceite secante entrecruzado. La estructura, propiedades y características de secado son muy parecidas a otros tipos de recubrimientos alquídicos con algunas diferencias, el secado es extremadamente rápido, poseen una baja retención de brillo y son sensibles a la luz; sin embargo, la diferencia más grande radica en su gran resistencia química y propiedades pasivantes en metales, lo que lo convierte en el primer perfecto para metales. Los ésteres epóxicos son relativamente recientes y su química poco explorada, aunado a la baja velocidad con la que las innovaciones de pintura se mueven dentro del mercado.

2.2.2 SOLVENTES

En una definición estricta para recubrimientos, un solvente se define como una sustancia, usualmente un líquido, que disuelve un sólido y lo cambia a estado líquido. Los solventes son básicamente cualquier líquido volátil formulado dentro de la pintura, aun cuando estos tengan bajo poder de solvente, es decir, que no puedan reducir la viscosidad de la resina o de la pintura.

El objetivo del solvente en la formulación es disolver las partes constituyentes de la pintura, reducir viscosidad y dejarla lo suficientemente fluida como para aplicarla de forma correcta con el equipo seleccionado. El solvente es no deseado después de

aplicado y debe evaporarse completamente para dejar la capa seca de pintura. Adicionalmente, el solvente debe ser capaz de humectar la superficie sobre la que se aplica el recubrimiento y penetrar en los huecos, para ayudar a anclar el recubrimiento a la superficie y sellarla.

Sin embargo, un solvente que es demasiado volátil puede causar burbujas, pérdida de brillo, mala humectación, penetración de la superficie y un flujo de película pobre con la complicación adicional de inhibir el curado. Prácticamente todas las formulaciones de recubrimientos usan una mezcla de solventes para lograr propiedades óptimas. Algunos solventes dentro de la mezcla se evaporarán rápidamente, permitiendo que la pintura se estabilice y seque rápido al tacto. Otros solventes pueden secar más lentamente y proporcionar humectabilidad y penetrabilidad. Finalmente, todos los solventes deben evaporarse para permitir que el recubrimiento alcance la dureza, el curado y las propiedades finales. Los solventes se pueden clasificar de acuerdo con su composición química. La categorización más utilizada subdivide los solventes en clases llamadas trementinas, derivados del petróleo, cetonas, ésteres, alcoholes y éteres glicólicos.

La selección de solventes depende muchísimo de la compatibilidad con la resina y la tendencia de las moléculas de formar puentes de hidrógeno, por lo que no es inusual encontrar que el formulador de pinturas use los parámetros de solubilidad de Hansen como método de selección.

Los parámetros de solubilidad de Hansen indican tres tipos de interacciones entre moléculas: las fuerzas de dispersión de London (δD), fuerzas polares (δP) y puentes de hidrógeno (δH). Las fuerzas de dispersión en solventes orgánicos no varían mucho, por lo que puede despreciarse sin problemas. El resto de los parámetros indica otras variables, como ejemplo, entre menor sea δP , mejor disolverá resinas no polares y entre mayor δH mayor habilidad de formar puentes de hidrógeno y mayor deberá ser su volatilidad para justificar su adición al recubrimiento.

2.2.2.1 TREMENTINAS O AGUARRÁS

Los solventes a base de trementinas son solventes hidrocarbonados, sin embargo, se clasifican de forma diferente debido a que se derivan de un árbol, el pino sureño y no de fracciones destiladas de petróleo. La trementina es usada muy poco en esta época en la industria de recubrimientos, con la sola excepción de su uso en barnices para casas y algunas pinturas decorativas antiguas. La trementina se destila de la goma de Rosina que se obtiene de los pinos sureños. La trementina tiene un buen poder de solvencia, pero su uso está limitado en la industria actual debido a su costo alto y su lenta velocidad de evaporación. Para hacer una comparación de la capacidad de rompimiento de enlaces, de los diferentes solventes, se utiliza el fundamento de Solubilidad de Hansen. (Ver Figura 2.1).

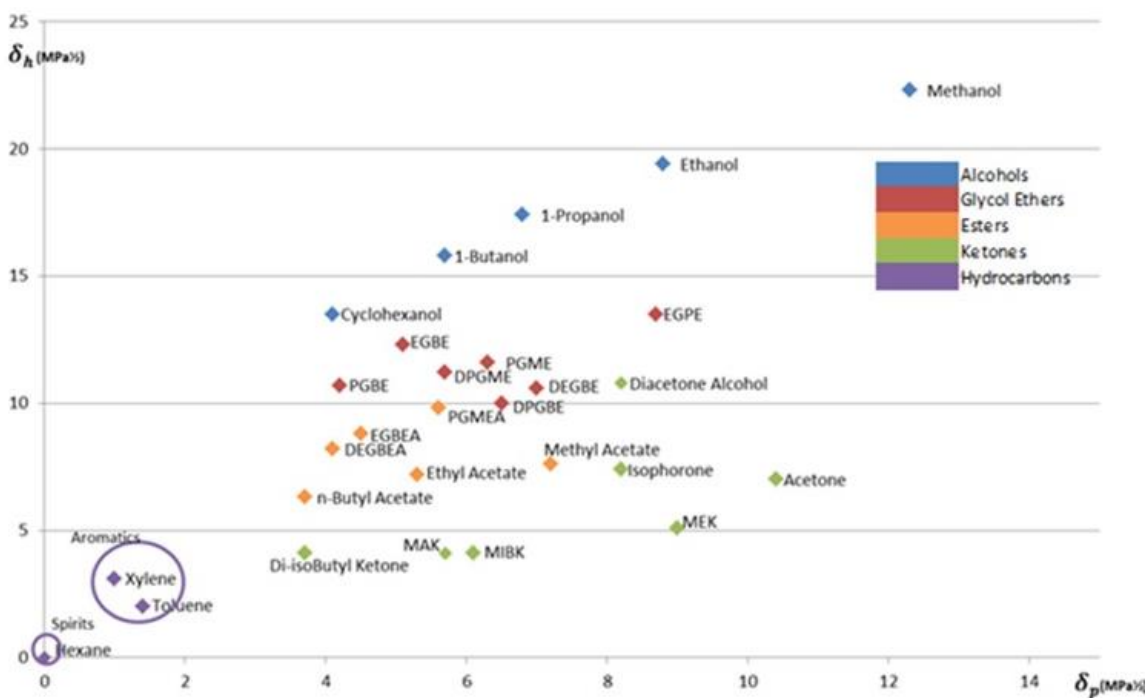


Figura 2.1: Parámetros de Solubilidad de Hansen para solventes comunes usados en Pinturas. (BASF Handbook Basics of Coating Technology, 2003)

2.2.2.2 SOLVENTES HIDROCARBONADOS

Los solventes hidrocarbonados de petróleo son las fracciones más ligeras del proceso de destilación del crudo. Estos solventes se pueden clasificar en dos tipos diferentes: alifáticos y aromáticos.

- Los solventes alifáticos son no polares, hidrocarburos lineales o cíclicos líquidos. Su ejemplo clásico son los mineral spirits, la nafta VM&P y otros materiales como el hexano o el heptano. Todos estos solventes son extremadamente buenos en pinturas alquídicas a base de aceites solamente, en el resto de las pinturas presentan un poder de solvencia demasiado bajo. Los solventes alifáticos se consideran los menos peligrosos de todos, aunque siempre requieren el uso de equipo de protección personal adecuado. Los solventes alifáticos también son los más económicos de todos y pueden obtenerse en un amplio nivel de velocidades de evaporación.
- Los solventes aromáticos provienen de hidrocarburos aromáticos con al menos un anillo de benceno. Los más comunes pertenecientes a esta familia son el tolueno, el xileno y la nafta de alta temperatura. Los solventes aromáticos tienen mucho más poder de solvencia con respecto a los alifáticos. Son buenos solventes para pinturas alquídicas de cualquier tipo y una buena parte de las resinas sintéticas descritas en la sección anterior. Son considerablemente más tóxicos y ligeramente más caros que los alifáticos.

2.2.2.3 SOLVENTES CETÓNICOS

Las cetonas como la acetona, la metil etil cetona, metil isobutil cetona y alcohol diacetónico tienen velocidades de evaporación amplias y niveles de solubilidad extremadamente altos. Estos solventes exhiben alta polaridad y cuando se retienen en las películas de pintura, pueden atraer humedad al recubrimiento. Las cetonas tienen amplio poder de solvencia con la gran mayoría de resinas usadas en recubrimientos y son usadas de forma extensa en epóxicas, uretanos, acrílicas y vinílicas. Las cetonas

son mucho más caras que otros tipos de solventes como los ésteres y los hidrocarbonados.

2.2.2.4 SOLVENTES A BASE DE ÉSTERES

Los ésteres contienen el grupo funcional acetato (-C-O-R). El étil acetato, el isobutil acetato, el etilen glicol y el monoetil éter acetato son ejemplos clásicos de este tipo de solventes. Tienen un poder de solvencia entre las cetonas y los hidrocarbonados aromáticos, pero tienen alta polaridad y alto índice de puente de hidrógeno, por lo que la atracción de humedad en el recubrimiento cuando no hay suficiente velocidad de evaporación es un problema que debe evitarse. Su uso está extendido en las lacas celulósicas, uretanos, epóxicas y vinílicas. Se usan también como solventes finales para mantener la solvencia y reducir la precipitación de resina sólida en algunos recubrimientos. Los solventes finales están diseñados para ser los últimos en evaporarse durante el proceso de formación del recubrimiento.

2.2.2.5 ALCOHOLES

Los alcoholes son miscibles en agua, por lo que si el recubrimiento no será base agua, deberá tenerse mucho cuidado de no introducir agua a la mezcla durante su fabricación. Los alcoholes tienen alta polaridad y afinidad por la molécula de agua. Son usados ampliamente para disolver materiales altamente polares y cuando se formulan en la pintura, el formulador debe asegurarse que todo el alcohol se va a volatilizar durante el proceso de secado. La miscibilidad en agua se va reduciendo conforme se van agregando más carbonos a la molécula, pocos alcoholes más largos que el butanol tienen buena miscibilidad en agua. El metanol también es usado en la industria de pinturas, aún con su alta toxicidad, donde es usado en removedores de pintura debido a su habilidad para penetrar a estructuras como consecuencia de su bajo peso molecular. Los alcoholes se usan en resinas de polivinil acetato, algunas epóxicas y en recubrimientos inorgánicos

a base de zinc con vehículos de etil silicato. Los alcoholes no pueden usarse en recubrimientos de poliuretano. Los solventes clorinados como el percloroetileno, tricloroetano o cloroformos son usados como removedores de pintura de bajo VOC, sin embargo, son extremadamente tóxicos para el humano y el medio ambiente.

2.2.2.6 SOLVENTES DE ÉTERES GLICÓLICOS

El monoetil etilenglicol éter y el monobutil etilenglicol éter son ejemplos clásicos de estos solventes. El más importante por mucho, el monoetil etilenglicol éter, conocido por su marca comercial Cellosolve. Estos solventes sin embargo se han ido reemplazando poco a poco por otros menos tóxicos, aunque su uso está extendido en epóxicas, vinílicos y uretanos. Los éteres glicólicos son excepcionalmente buenos en epóxicos.

2.2.3 ADITIVOS (Florio, John J., and Daniel J. Miller, 2004)

Un buen número de compuestos se añaden a la pintura durante su proceso de fabricación para mejorar las propiedades para ciertos usos especializados. Estos incluyen agentes anti-piel, fungicidas, tixotrópicos, secantes, protectores UV, modificadores reológicos, emulsificantes, reguladores de pH, entre otros.

2.2.3.1 SECANTES

Los secantes se usan casi exclusivamente en pinturas fabricadas con resinas alquídicas base aceite para acelerar el secado y curado. El secado de las pinturas alquídicas es un proceso de autooxidación que es afectado considerablemente por la temperatura y la presencia de ciertos catalizadores. Los secantes actúan como

catalizadores de este proceso de secado y son considerados componentes organometálicos. Los secantes se pueden clasificar en dos tipos básicos: los superficiales y los interiores. En el caso de los superficiales, el metal constituyente puede ser cobalto o manganeso, mientras que el radical orgánico es usualmente un naftenato derivado del ácido nafténico, estos materiales causan el secado rápido de la superficie pero no tienen ningún efecto en el resto de pintura más cercano al sustrato. Para poder secar esta pintura atrapada, es necesario usar el otro tipo de secante, el secante interior. Fabricado con iones de plomo, zinc, cadmio o zirconio este tipo de secantes actúan solamente en esta área entre la superficie seca del recubrimiento y el sustrato, completando así el ciclo de secado completo de las pinturas alquídicas, si no se usan secantes, el secado tradicional puede tardar meses o años (la razón por la que los lienzos al óleo hace un siglo se denominaban también Frescos, dado que la oxidación de la resina tardaba años en completarse).

2.2.3.2 AGENTES ANTI-PIEL

La mayoría de las pinturas base aceite forman una piel de pintura seca durante su almacenamiento, debido principalmente al uso de secantes superficiales. Cuando se usan en exceso, los secantes tienen la tendencia de producir piel gruesa. Para evitar esta formación de piel, antioxidantes como las oximas o fenoles pueden añadirse a la pintura. Las oximas, caracterizadas por su grupo funcional reactivo ($-C=N-OH$) son las más comúnmente usadas, especialmente la metil etil cetoxima o MEKO por sus siglas en inglés. La formación de piel es resultado del secante funcionando apropiadamente y usualmente no tiene que ver con problemas de mal cerrado de recipientes. Los agentes anti-piel son extremadamente volátiles por lo que terminan por escaparse si se dejan las latas abiertas.

2.2.3.3 MODIFICADORES REOLÓGICOS

Las propiedades reológicas de los recubrimientos, como el grosor de formación de película, el control de chorreo, la nivelación, el patrón de flujo y el control de sedimentación de los pigmentos pueden ser ajustados con el uso de agentes reológicos. Uno de los aditivos más comunes son los agentes tixotrópicos, la tixotropía permite un incremento rápido de viscosidad en ausencia de fuerzas de corte, lo que facilita su aplicación en gran medida y además al aplicársele una fuerza, la estructura se desploma y la viscosidad cae a un mínimo, lo que permite su manipulación correcta durante el proceso de fabricación o si el cliente requiere baja viscosidad para su tipo de aplicación. Hay una gran cantidad de agentes tixotrópicos que pueden ser aplicados a la pintura, pero su uso depende de la compatibilidad con la resina y cada uno trae sus ventajas y desventajas, en orden de importancia se pueden mencionar la sílice calcinada, derivados del aceite de castor, bentonitas, derivados del sulfonato de calcio, entre otras. En el caso de las pinturas base agua, es más común encontrar derivados de poliuretanos etoxilados a base de poli éteres.

2.2.4 PIGMENTOS (Koleske, J. V. ,1995)

Virtualmente, todas las pinturas sin importar su uso final contienen pigmentos. El uso principal del pigmento en la pintura es proporcionar opacidad y color a la mezcla transparente de la resina, el solvente y los aditivos. Los pigmentos para acabados anticorrosivos también tienen propiedades que resultan en la inhibición del substrato sobre el que se aplica el recubrimiento o por medio de protección galvánica anodizan la superficie a proteger. Otros pigmentos denominados funcionales mejoran otras propiedades importantes en ciertas aplicaciones, como la resistencia al calor, resistencia a la abrasión o resistencia a agentes químicos.

Para poder entender la función principal estética de los pigmentos en el recubrimiento, consideremos las interacciones de la luz visible con la materia o cerca de las superficies rígidas. Cuando la luz llega a una superficie hay dos mecanismos

involucrados: absorción de luz y difusión de luz. La apariencia blanca de una superficie y el ocultamiento del sustrato se lo consigue mediante la difusión de la luz en la capa de recubrimiento, este mecanismo óptico fuerza a la luz a rebotar en las moléculas del pigmento sin llegar nunca a al sustrato y obligando a la luz a salir nuevamente por la interfaz de la pintura (Ver figura 2.2).

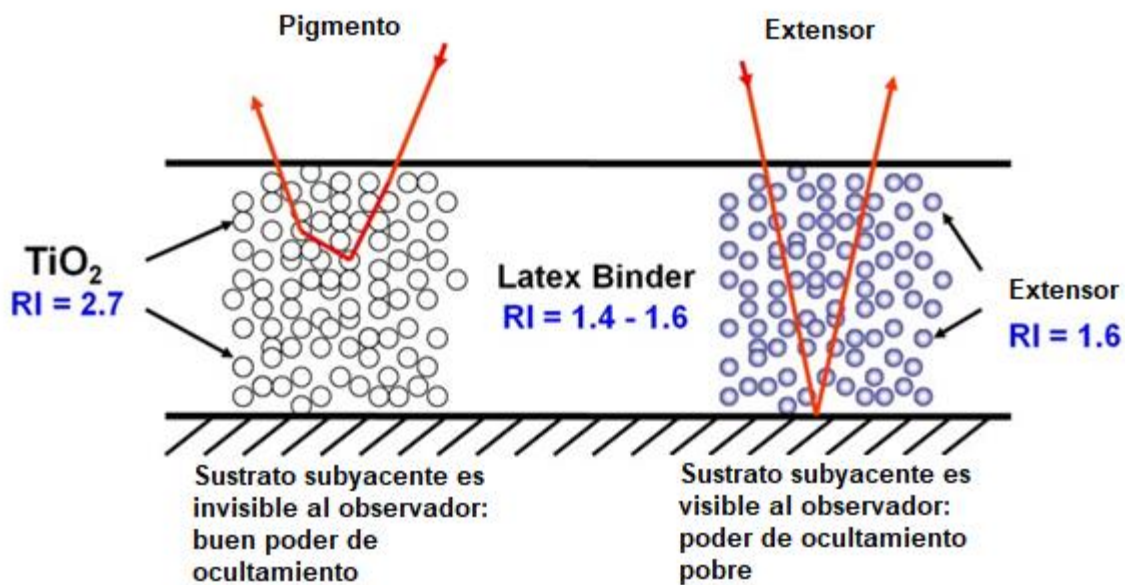


Figura 2.2: Funcionamiento de la difusión de la luz del dióxido de titanio. A la izquierda una superficie recubierta con pintura látex a base de dióxido de titanio, logrando “ocultar” el sustrato. A la derecha la misma pintura, pero sin dióxido de titanio, la luz (Adaptado de Kolaske, 1995)

Por su uso y propiedades dentro del recubrimiento se pueden clasificar de la siguiente manera:

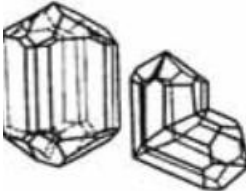
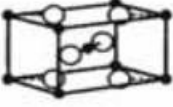
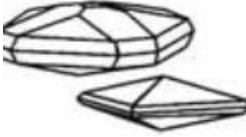
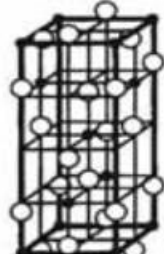
- a) Pigmentos Blancos,
- b) Pigmentos Negros,
- c) Pigmentos Orgánicos de Color,
- d) Pigmentos Inorgánicos de Color,
- e) Extendedores o Fillers, y
- f) Pigmentos Anticorrosivos.

2.2.4.1 PIGMENTOS BLANCOS

Casi todo lo fabricado por el hombre que es de color blanco contiene pigmento blanco en su superficie: las paredes de las casas, artículos industriales, plásticos, caucho, muchos productos de papel e incluso algunos alimentos. Solo algunos textiles y papel pueden ser blancos sin necesidad de pigmentos.

Casi toda esta pigmentación blanca es proporcionada por un solo compuesto, el dióxido de titanio. Los pigmentos clásicos blancos como el sulfuro de zinc y los plomos blancos han desaparecido completamente debido a que los pigmentos fabricados con dióxido de titanio son más económicos, se desempeñan mejor, no son tóxicos y son fabricados mundialmente en muchísimas regiones. Más de la mitad del pigmento blanco fabricado mundialmente con dióxido de titanio se usa en la industria de pinturas y en la gran mayoría de los productos fabricados, el dióxido de titanio es el ingrediente más caro, por lo que seleccionar la clase de pigmento blanco adecuado y su grado es uno de los desafíos más grandes del formulador de pinturas.

El dióxido de titanio tiene dos estructuras cristalinas marcadas y por supuesto, debido a su uso como pigmento, la estructura cristalina más pequeña, el rutilo, es el que se usa más en la industria de pinturas dada su efectividad en relación con el costo, al tener un índice refractivo más grande y por ende poder ocultar más el substrato que la otra estructura común, la anatasa (Ver figura 2.3).

| <u>Typical Crystals</u> | <u>Crystal Structures</u> | <u>Density, g/ml</u> | <u>Refractive Index*</u> |
|---|--|----------------------|--------------------------|
| <p>Rutile</p>  |  <p>• Titanium ○ Oxygen</p> | 4.3 | 2.7 |
| <p>Anatase</p>  |  | 3.8 | 2.5 |

* Weighted Average of \bar{n} and w Refractive Indices

Figura 2.3: Comparación de las variantes de rutilo y anatasa del dióxido de titanio. (Kolaske, 1995)

2.2.4.2 PIGMENTOS NEGROS

Los pigmentos negros provienen principalmente de tres fuentes diferentes dependiendo de su origen, las primeras dos clases obtienen sus características de color del elemento Carbono mientras que la tercera clase proviene del óxido ferroso Fe_3O_4 . Los pigmentos negros de la clase I están compuestos en más del 90% por carbono elemental, mientras que la clase II, comúnmente conocidos como pigmentos carbonáceos contienen entre 8 y 89% de carbono elemental.

Los carbonos de clase I también llamados negros de carbón son los pigmentos negros más usados en la industria de pinturas. Los negros de carbono no son naturales y su proceso de formación varía dependiendo de la materia prima inicial, ya sea gas o petróleo. Los carbonos de clase II provienen de carbón mineral o huesos de animales sometidos a procesos de calcinación para eliminar los restos de material orgánicos o volátiles. Los carbonos de clase III ocurren naturalmente y tienen una buena resistencia química, son conocidos como “negros óxidos” debido a su tono ligeramente rojizo y su bajo poder tintorio en comparación con el negro de carbono.

2.2.4.3 PIGMENTOS ORGÁNICOS DE COLOR

En cualquier publicación referida a pigmentos ya sea orgánicos o inorgánicos, cada autor hace referencia a un sistema de codificación que es publicado en conjunto por la Sociedad Bradford de Coloristas y Tintores del Reino Unido y la Asociación de Químicos Textileros y Coloristas de los Estados Unidos. El sistema es conocido como Colour Index (CI). A cada pigmento se le asigna un nombre y un código característico de la siguiente manera:

- a) PB – Pigmento Azul,
- b) PBk – Pigmento Negro,
- c) PBr – Pigmento Café,
- d) PG – Pigmento Verde,
- e) PM – Pigmento Metálico,
- f) PO – Pigmento Naranja,
- g) PV – Pigmento Violeta,
- h) PR – Pigmento Rojo,
- i) PW – Pigmento Blanco, y
- j) PY – Pigmento Amarillo.

Para la clasificación de los pigmentos orgánicos, es mucho más fácil agruparlos por sus Colour Index (ver, tabla 2.1).

Tabla 2.1
Principales pigmentos usados en la industria de pinturas.

| Familia de Pigmentos | Ejemplos Importantes | Usos |
|------------------------|---|--|
| Rojos Azo metálicos | PR 63:1 BON Maroon | Aplicación alta en textiles. Bajo rendimiento en Pinturas. |
| Rojos Azo no metálicos | PR 40:1 Lithol Red PR 3 Rojo Toluidina | Pintura de interiores Principalmente en pinturas para exteriores e interiores |
| Rojos Quinacridona | PR 122 Magenta Quinocridona | Acabados automotrices y pintura exterior |
| Azules | PB 15 Azul Ftalocianina de Cobre | Todo tipo de pintura. Tiene tres diferentes tonos. |

(Continua...)

Tabla 2.1*Principales pigmentos usados en la industria de pinturas. (Continuación)*

| Familia de Pigmentos | Ejemplos Importantes | Usos |
|---------------------------------|--------------------------------|---|
| Amarillos Monoarilidos Hansa | PY 73 Hansa 73 | Alta durabilidad para pinturas arquitectónicas en exteriores |
| | PY 74 Hansa 74 | Mucha más alta durabilidad que el PY73. No apto para sistemas base aceite |
| Naranjas Azo | PO 5 Naranja Dinitroanilina | Alta resistencia a exteriores. Baja resistencia a temperaturas alta. |
| | PO 36 | Alternativa al PR104 más caro, pero sin plomo. Pigmento orgánico. |
| Verdes | PG7 Verde | Alto uso en pinturas. Buena resistencia a exteriores. |
| | Ftalocianina de Cobre | |

2.2.4.4 PIGMENTOS INORGÁNICOS DE COLOR

Al igual que los pigmentos orgánicos de color, estos son demasiado extensos como para abordarlos en un estudio de viabilidad como el presente, basta con destacar los más importantes para la industria incluyendo las menciones de los pigmentos que se usaran en la formulación del producto.

Nuevamente, los pigmentos están agrupados por su Colour Index como se muestra en la Tabla 2.2:

Tabla 1.2*Pigmentos inorgánicos usados comúnmente en la industria de pinturas. (Autoría propia)*

| Familia de Pigmentos | Ejemplos Importantes | Usos |
|----------------------|----------------------|---|
| Rojos Óxido | PR 101 | Rojo óxido a base de óxido de hierro. Alto uso en pinturas. |
| Naranjas Molibdato | PR 104 | Molibdato de plomo. Alto uso en américa latina y áfrica. |
| Amarillos Cromo | PY 34 | Co-precipitado de sulfato de plomo y cromato de plomo. Aun ampliamente usado en exteriores alrededor del mundo. |
| | PY 36 | Cromato de Zinc. Inhibidor de Corrosión. |
| Amarillos Cromados | no PY 42 | Amarillo Óxido de Hierro. Ampliamente usado en la industria de pinturas. |
| | | |
| Verdes | PG 15 | Cromo verde. Alto contenido plomo, restringido a pinturas industriales. |

2.2.4.5 EXTENDEDORES DE TITANIO O FILLERS

Los formuladores de pinturas utilizan los extendedores para reducir el costo de la materia prima de la pintura y para mejorar ciertas características de rendimiento del recubrimiento. Los extendedores son relativamente más baratos que otros pigmentos y usualmente se incorporan más rápido en la pintura. La mayoría de estos son blancos e inorgánicos.

Los extendedores incluyen minerales comunes como el carbonato de calcio, que se usa normalmente para mejorar el volumen del recubrimiento sin quitarle mucho rendimiento, también incluyen otros materiales más procesados como el talco, la mica o el caolín, cuyo efecto en la pintura varía dependiendo del tamaño de partícula y condiciones de pretratamiento, permitiendo mejorar la durabilidad, estabilidad y reología de la pintura.

Los extendedores suelen usarse con mayor frecuencia en pinturas arquitectónicas base agua que en otros tipos de pintura base aceite para aplicaciones especializadas y esto está usualmente relacionado con la durabilidad, el recubrimiento durará más y tendrá más brillo entre menor sea la cantidad de extendedores en la formulación final.

2.2.4.6 PIGMENTOS ANTICORROSIVOS

Esta última categoría de importancia agrupa algunos pigmentos que entran en al menos una de las familias anteriores y otras cuyo único fin es la protección del metal ante el ataque de la corrosión. Los pigmentos anticorrosivos utilizan un efecto de moderación especial que reduce la velocidad de la expansión de la corrosión en el metal, efecto conocido como inhibición. Muchos metales tienen estas propiedades, los óxidos de hierro, plomo, cromo y zinc se usan en diferentes formulaciones para maximizar la duración de los recubrimientos sobre metal y asegurar que se minimice el daño a la estructura original. Otro tipo de protección especial que no está basado en la inhibición del metal es la protección catódica, en recubrimientos esto se obtiene mediante el uso

de polvo de zinc elemental en grandes cantidades evitando la corrosión del sustrato metálico recubierto.

2.3 CONCEPTOS BÁSICOS DE FORMULACIÓN DE PINTURAS (Winkelaar, A., 2014).

La base de todas las formulaciones de pintura es el aglutinante, el porcentaje peso dentro de la fórmula y su química determina hasta cierto punto las propiedades finales de cualquier pintura. Como se explicó en secciones anteriores, la química de los aglutinantes es extremadamente variada y su selección depende enteramente del uso final de la pintura a formular. Para el caso del presente estudio, la selección del aglutinante principal (una resina a base de ésteres epóxicos) está ligada completamente a la pintura a formular, un directo a metal anticorrosivo.

Para poder entender de forma general la formulación básica de una pintura es necesario entender la influencia de la cantidad de aglutinante en la formulación, representada por un concepto supremo, el PVC (concentración de volumen de pigmento, por sus siglas en inglés).

Para poder calcular el valor, es necesario conocer las densidades de pigmentos y resinas y su valor determina muchas de las propiedades básicas de la pintura; por ejemplo, una fórmula con alto contenido de sólidos de pigmento y resina (ver, tabla 3 fórmula 1) es usualmente una formulación altamente resistente, con alto brillo, dureza, flexibilidad, propiedades que usualmente están ligadas a un alto contenido de aglutinante.

Tabla 2.2*Formulaciones para diferentes aplicaciones de pinturas. (Adaptado de Winkelaar, 2014)*

| Componente | Fórmula 1: Recubrimiento resistente (% p/p) | Fórmula 2: Recubrimiento medio (% p/p) | Fórmula 3: Recubrimiento poroso (% p/p) | Fórmula 4: Recubrimiento débil (% p/p) |
|----------------------------------|--|---|--|---|
| Aglutinante (al 100% de sólidos) | 50% | 25% | 10% | 5% |
| Pigmentos/Extendedor | 20% | 5% | 60% | 25% |
| Solventes/Aditivos | 30% | 70% | 30% | 70% |
| Total de Fórmula | 100% | 100% | 100% | 100% |
| Contenido de Sólidos | 70% | 30% | 70% | 30% |
| PVC | 14% | 7% | 71% | 66% |

La forma en la que el PVC proporciona información está basada en la forma en la que el aglutinante encierra los sólidos de la fórmula (pigmentos y extendedores) para formar una película homogénea estable, entre más aglutinante disponible en fórmula, mucho más se amplifican sus propiedades de protección. Usualmente valores de PVC bajos representan esta alta disponibilidad de aglutinante. Formulaciones con PVCs más altos (ver, tabla 3 fórmula 3) son extremadamente porosos, por lo que una formulación similar podría usarse en el interior de una casa, donde la porosidad es una característica deseada (la porosidad ayuda a controlar la humedad y temperatura dentro de una casa).

Diferentes químicas de aglutinantes proporcionan diferentes efectos a diferentes valores de PVC, esto ligado principalmente a otra propiedad del aglutinante, el CPVC (concentración crítica de volumen de pigmento, por sus siglas en inglés). El CPVC es una propiedad intrínseca de la química del aglutinante, la distribución de tamaños de partícula de pigmentos y extendedores y su forma cristalina, por lo que su valor varía entre cada formulación y en términos generales, podría definirse como la concentración del aglutinante en la que apenas es suficiente para humectar completamente los pigmentos y extendedores de la fórmula. El aglutinante y los pigmentos están empacados extremadamente cerca sin ningún vacío entre partículas. Arriba del CPVC la porosidad del recubrimiento incrementa rápidamente (ver, tabla 3 fórmula 3).

El uso final de la pintura determina el PVC al que deberá formularse. Por ejemplo, en el caso de una pintura anticorrosiva, diferentes valores de PVC determinan el tipo de protección al que estará sujeto el substrato metálico (ver, figura 4). Valores de PVC bajos son propios de recubrimientos de barrera, mientras que valores altos (más a la derecha

en la figura 2.4) son normales en recubrimientos ricos en zinc inorgánico y usualmente están formulados arriba del CPVC, por lo que son extremadamente porosos con espacios intersticiales usualmente vacíos con la suficiente resina para ligar el pigmento y formar una película continua.

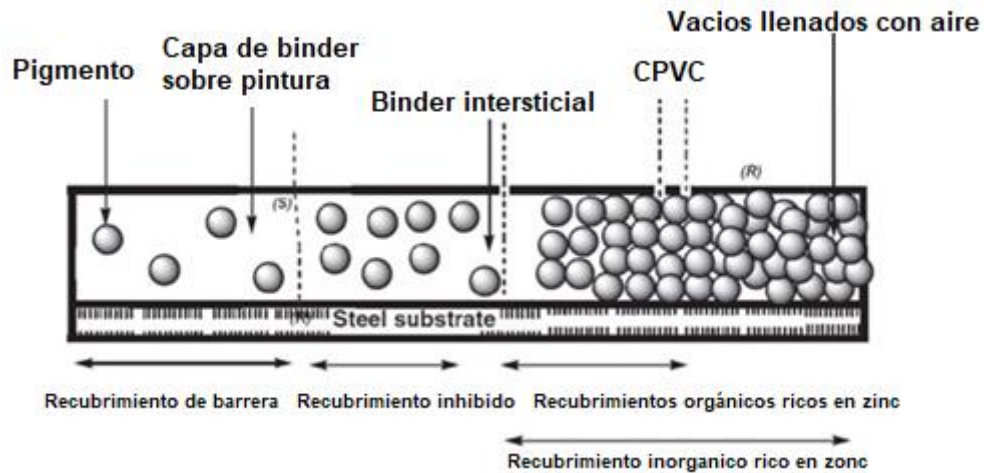


Figura 2.3: Distribución de partículas de pigmento en diferentes valores de PVC en relación con el uso final de la pintura. (Adaptado de Kolaske, 1995)

Por supuesto, hay otras consideraciones que deben tomarse dentro la formulación que no dependen del aglutinante, las propiedades anticorrosivas del recubrimiento por ejemplo dependen en buena parte de la selección del pigmento.

Para poder entender de mejor manera las posibles opciones de formulación, es necesario comprender, primero, la corrosión, su naturaleza y sus formas de control disponibles mediante recubrimientos.

2.4 LA CORROSIÓN Y SU CONTROL VÍA RECUBRIMIENTOS (Brock, T., Groteklaes, M., & Mischke, P., 2014)

Los estados metálicos puros en la gran mayoría de metales es usualmente la forma más inestable, cuando se exponen a las condiciones normales atmosféricas muchos metales comienzan a sufrir un proceso de deterioración gradual de vuelta a un estado más estable, que al reaccionar con algunos elementos abundantes en nuestra

atmósfera, forman óxidos o sulfuros, este cambio energético reactivo es un proceso conocido químicamente como corrosión.

La corrosión usualmente está potenciada por el grado de ausencia de homogeneidad electroquímica entre los metales y su ambiente. Diferentes áreas en un metal pueden tener diferentes valores de energía libre y por ende diferencias de potencial, que, al entrar en contacto con un electrolito común, crean una celda electroquímica con ánodos y cátodos claramente marcados por áreas más activas y pasivas respectivamente. La corrosión tiene lugar en los ánodos donde el metal se disuelve en el electrolito de forma iónica, donde quedan libres para reaccionar con elementos presentes en el ambiente, como el oxígeno, para formar óxidos.

Diferentes metales poseen diferentes potenciales cuando forman una celda electroquímica, donde los materiales más propensos a corroerse (metales más activos) son aquellos que presentan un menor potencial electroquímico (ver, figura 2.5), esto se conoce como Serie Galvánica y sus valores y relaciones son la base para la protección anticorrosiva de metales.



Figura 2.4: Serie galvánica. (Salazar-Jiménez, 2015)

El proceso de corrosión ocasiona que se acumule una gran cantidad de iones cerca del ánodo en espera de reaccionar en solución con los elementos del ambiente. A veces este proceso es tan influyente que se reduce efectivamente la cantidad de iones que quedan en solución, esta acumulación forma un film que ocasiona un incremento de resistencia dentro de la celda electroquímica, hasta que la celda se considera

anódicamente polarizada. La presencia de estos films en los electrodos (también es posible su formación en el cátodo) tiene un gran efecto en la velocidad de corrosión en metales, tomando en cuenta que, al ser un efecto electroquímico, el incremento de la intensidad de corriente es inversamente proporcional a la resistencia, siguiendo la Ley de Ohm.

Los valores de las sumas de las resistencias pueden llegar a ser lo suficientemente altos como para reducir en gran medida la corrosión.

2.4.1 DEPOLARIZACIÓN

La permanencia de dichos films tiene una gran importancia en muchos metales, como el aluminio, que bajo condiciones normales forma naturalmente una película de óxido anodizado altamente denso e insoluble, la corrosión en este metal se detiene extremadamente rápido, dado que los óxidos de aluminio tienen una alta resistencia al paso de corriente.

Sin embargo, en condiciones alcalinas o ácidas, los óxidos de aluminio se disuelven extremadamente rápido, dejando el metal desprotegido de su película polarizada efectivamente reiniciando la corrosión.

Otros metales como el hierro, forman películas de óxido en el ánodo que no tienen tanta adherencia y pueden ser fácilmente removibles, la remoción de dicho óxido por cualquier medio mecánico (como el paso de agua o una gotera) reinicia la corrosión rápidamente, el hierro es famoso por tener acceso difícil a condiciones de polarización anódica.

Sin embargo, si el proceso de formación de la película de óxido puede realizarse con mayor velocidad y más cerca del ánodo, se puede formar una barrera de óxidos de hierro hidratados que se adhieren mejor, son más densos y efectivamente más difíciles de remover. Bajo estas condiciones, un metal más activo puede actuar como un metal más noble de lo que su naturaleza química normal le permite. Este proceso se conoce como Pasivación.

2.4.2 PASIVACIÓN

Ciertos materiales como los cromatos, fosfatos y molibdatos son conocidos por inducir pasivaciones artificiales. Estos materiales se conocen como inhibidores de la corrosión, y si se encuentran presentes en la superficie de un metal, se disuelven en el electrolito, se adsorben en la superficie del metal y fomentan la pasivación. Otros materiales como los cloruros o sulfatos efectivamente compiten contra los iones inhibidores (por reacción química) previniendo la pasivación, por lo que deben ser removidos de la superficie del metal si se usan agentes de pasivación.

Los materiales más comunes para pasivación son los cromatos y fosfatos de zinc, estos compuestos son especialmente útiles dado que los productos de solución son dos iones con funciones completamente diferentes, el ion fosfato que como se explicó fomenta la pasivación artificial y el zinc metálico que al encontrarse en el electrolito y al ser uno de los materiales más activos en la serie galvánica, efectivamente se convierte en el cátodo de la celda de cualquier otro metal menos activo en la serie (como el hierro).

2.4.3 RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS

Los recubrimientos juegan un papel importantísimo en el control de la corrosión, ya sea usados por si solos o como parte de una estrategia completa de control de la corrosión. Aunque teóricamente pueden usarse múltiples estrategias de uso de recubrimientos para controlar la corrosión, solo tres son efectivas y con aplicaciones prácticas: recubrimientos de barrera, que funcionan previniendo la entrada de agua y oxígeno al substrato; recubrimientos inhibidores, que funcionan cambiando el ambiente electroquímico en la superficie del metal y recubrimientos de zinc metálico, que previenen la formación de celdas electroquímicas evitando el paso de corriente entre el metal y el ambiente usando un metal menos activo que el metal a proteger (exclusivamente zinc) como pigmento a cargas extremadamente altas, para asegurar la continuidad eléctrica con el substrato y generar valores grandes de resistencia.

2.4.3.1 RECUBRIMIENTOS DE BARRERA

Es prácticamente imposible prevenir la permeación de humedad incluso a través de las películas más densas para controlar el cátodo por eliminación de humedad. Sin embargo, es enteramente posible el uso de una barrera impermeable para evitar la transferencia directa de soluciones y oxígeno directamente al sustrato, de forma que cualquier forma de corrosión se pueda evitar. Evitar que el oxígeno entre en contacto con el sustrato elimina uno de los combustibles necesarios para la generación de corrosión. La gran mayoría de estos recubrimientos son densos y usualmente se formulan con pigmentos lamelares (como los aluminios funcionales o el talco) para maximizar la adhesión, la resistencia eléctrica y la reducción de intersticios. Los recubrimientos alquídicos y epóxicos son ejemplos populares de recubrimientos de barrera.

2.4.3.2 RECUBRIMIENTOS INHIBIDORES

La pintura inhibidora para metales reduce la corrosión modificando las condiciones en el límite entre la superficie del metal y el recubrimiento para maximizar la liberación de iones pasivantes e inhibir artificialmente el metal. Para poder proveer de suficientes iones para mantener la pasivación estable, la selección del aglutinante es especialmente crítica, además, la inhibición requiere de la formación de una capa de electrolito en la superficie del metal, para la formación de esta capa (que permite disolver los iones pasivantes), el recubrimiento debe ser lo suficientemente permeable para que se transfiera suficiente humedad del ambiente, propiedad que depende enteramente de la formulación del recubrimiento y la relación de PVC y CPVC, de modo que el recubrimiento sea lo suficientemente poroso como para tener acceso a humedad adecuada, pero no tan excesivo que permita la entrada de iones cloruro y sulfato que inhiban la acción de los pasivantes (formulaciones usualmente arriba del CPVC).

Resinas que por su naturaleza química son pasivantes se prefieren por sobre otras naturalezas, por ejemplo, el éster epóxico seleccionado para el estudio actual.

Muchos otros tipos de resinas se usan para este tipo de recubrimientos, especialmente alquídicos.

Los pigmentos pasivantes usualmente están limitados a los cromatos y fosfatos de zinc, por su efecto doble en solución que ya se mencionó en apartados anteriores.

2.4.3.3 RECUBRIMIENTOS DE ZINC METÁLICO

Los recubrimientos de zinc metálico contienen altas cargas de zinc metálico como pigmento que sirven básicamente para proteger el metal mediante efecto galvánico, el zinc al ser uno de los materiales menos activos de la serie galvánica, actúa como el ánodo en la celda electroquímica, mientras que el metal a proteger actúa como cátodo, efectivamente oxidando el zinc. El mecanismo funciona por la extrema proximidad del zinc con el metal a proteger, básicamente funcionando como ánodo de sacrificio, aunque eventualmente, se forma una cuasi-barrera de óxido de zinc que reduce la velocidad de corrosión. Este tipo de recubrimientos también es extremadamente sensible a los cambios de PVC/CPVC en la formulación, un recubrimiento con PVC demasiado alto resultaría con pobre adhesión y baja protección mecánica, mientras que uno demasiado bajo reduciría la efectividad de la protección catódica, que depende exclusivamente de la saturación del pigmento y la continuidad eléctrica entre la superficie del metal y el exterior. Los recubrimientos ricos en zinc se usan ampliamente como base en sistemas duales que usualmente pintan una capa adicional (de cauchos clorados o poliuretanos bicomponentes) para asegurar la estabilidad del zinc y evitar la formación innecesaria de óxidos.

2.5 MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO (Koleske, J. V. ,1995)

La evaluación del desempeño de los recubrimientos está enteramente basada en la función primaria final del recubrimiento: decorativo o protección del substrato. En el caso de los recubrimientos anticorrosivos, muchas de las propiedades de interés son

medidas debido al impacto que estas tienen en los aspectos económicos del recubrimiento, el tiempo de curado por ejemplo afecta el tiempo de reposo de la superficie pintada, que usualmente involucra evitar el paso de maquinaria pesada o fricción, usos bastante comunes en áreas industriales; otras propiedades como la dureza o la adhesión al substrato resultan importantes porque representan la resistencia mecánica del recubrimiento, se requieren acabados con dureza alta por ejemplo para recubrimientos anticorrosivos usados en el sector agrícola, donde los niveles de abrasión son altos; otras propiedades como los espesores de película se requieren para evitar acabados defectuosos, en la siguiente sección se explican los relevantes, información necesaria para interpretar datos posteriores del presente estudio.

2.5.1 CURADO

Dentro de las propiedades de un recubrimiento las más críticas y menos comprendidas es el curado y su medición. Aún si se examina la tecnología estándar ASTM no se encuentra ninguna lista para el curado, debido a que puede tener diferentes significados para los diferentes casos. En el campo de estudio de revestimiento y pintura, el curado es usualmente la reacción química entre grupos funcionales que resulta en la reticulación de un sistema por uno o más de una variedad de esquemas que incluyen la polimerización de monómeros, reordenamiento, condensación o eliminación, reacción con la humedad o el oxígeno, así como otros.

Las propiedades de un recubrimiento dependen de las adecuadas condiciones de curado: tiempo, temperatura y humedad.

El desarrollo de curado completo o esencialmente completo es un factor muy importante para cumplir con las especificaciones de recubrimiento y/o para determinar las características de desempeño final de cualquier recubrimiento en particular. Por lo tanto, es muy importante para el desarrollador y el usuario de recubrimientos saber cómo se lleva a cabo el proceso de curado y si el recubrimiento final está curado adecuadamente o no. A medida que se desarrollan los enlaces cruzados y los aumentos de peso en un recubrimiento, las características de rendimiento como la adhesión, la

resistencia a los disolventes, la tenacidad, la dureza, el brillo y similares se acercan a un valor óptimo, que es cerca de un valor establecido, deseado o de especificación. Los recubrimientos poco curados tenderán a ser blandos (carecerán de dureza), tendrán poca resistencia a los disolventes y probablemente tendrán poca adherencia.

Los recubrimientos sobrecurados pueden ser duros y quebradizos, adquirir un color oscuro, indeseable, tener poco brillo o no cumplir con otros criterios. La medición del curado se puede determinar mediante pruebas cualitativas simples o mediante técnicas analíticas que requieren instrumentación sofisticada.

A menudo, se pueden utilizar pruebas sencillas para proporcionar al investigador un punto de referencia rápido y saber si se está desarrollando correctamente. Luego, se pueden utilizar técnicas sofisticadas para comprender completamente el sistema de recubrimiento y las propiedades finales del recubrimiento. Finalmente, los investigadores intentan correlacionar pruebas simples y sofisticadas para que las características de rendimiento se puedan determinar con seguridad durante la producción, que a menudo se lleva a cabo a altas velocidades de línea, con pruebas relativamente simples. También es importante tener en cuenta que las propiedades del recubrimiento pueden cambiar después de salir de un horno de curado térmico, una fuente de radiación u otro dispositivo de curado y se deben considerar las propiedades después de un período de envejecimiento prolongado. Los métodos de prueba rápidos son deseables debido a las limitaciones de tiempo y el costo, pero a veces no muestran con exactitud lo que está pasando, pero proporcionan mucha información de utilidad.

La mayoría de los recubrimientos termoplásticos curan o "secan" por simple evaporación del solvente. Esto es cierto para la nitrocelulosa, celulosa acetato y lacas acrílicas solubles en disolventes en las que no se produce reticulación. Para medir la cura de tales sistemas, el tiempo para una condición sin impresión o sin huella está determinado a medida que tiene lugar el proceso de evaporación (ver figura 2.6), la naturaleza del recubrimiento va de pegajosa a firme al tacto para virar libremente. Al secar más, el revestimiento se imprime libre en el que una huella digital no será visible en la superficie del recubrimiento. A veces, el efecto de una huella de pulgar torcida se observará bajo presión moderada de la mano. Otro método de prueba consiste en dejar

caer bolas de algodón en la superficie y anotando el tiempo después del cual no se adhiera al revestimiento. Los recubrimientos termoplásticos o termoendurecible sobre sustratos metálicos se pueden probar rápidamente con una moneda de cinco centavos (moneda estadounidense de cinco centavos) de mano, bastante nueva aplicando un rasguño rápido con el borde de la moneda al recubrimiento y observando los resultados.



Figura 2.5: Mecanismo de secado/curado de un recubrimiento. (BASF Handbook Basics of Coating Technology, 2003)

2.5.2 TIPOS DE SUBSTRATOS DE PRUEBA

Los revestimientos de prueba sobre un sustrato se aplican generalmente para una amplia variedad de pruebas de apariencia y propiedades físicas. El color y la opacidad se evalúan habitualmente en tablas de papel recubierto, aunque también existen tablas de papel sin sellar con una superficie porosa. El recubrimiento de sustratos para simular el uso real es habitual, por lo que el laboratorio de pintura debe tener en existencia muchos tipos de acero, aluminio, madera u otros sustratos, según la demanda del cliente o empresa. Los paneles de plástico son más raros, pero pueden estar disponibles cuando se necesiten. Varias empresas ofrecen ahora este tipo de productos. Los paneles de plástico pueden necesitar técnicas especiales de preparación de la superficie para asegurar la humectación y la adherencia (lavados con solvente, grabado químico con álcali o ácido, plasma a baja temperatura plasma, descarga de corona u oxidación química, etc.). A medida que el pintado de plásticos adquiere mayor importancia para las industrias del automóvil, la informática, la señalización y otras, los fabricantes están poniendo los paneles a disposición de los posibles proveedores de pintura.

Los paneles de metal son un caso especial para la preparación de películas de prueba para la pintura. Puede ser necesario hacer una preparación de la superficie de pre-recubrimiento en el metal, y puede ser necesario consultar con las agencias de especificación apropiadas. La Sociedad de Recubrimientos de Protección (SSPC, por sus siglas en inglés) dispone de muchas técnicas de preparación del acero laminado en caliente que varían desde el cepillado con alambre hasta el chorreado con arena para preparar las películas de prueba para la pintura cepillado de alambre hasta el chorro de arena para exponer el "metal blanco". Otras preparaciones, como el fosfatado, el galvanizado, el anodizado, etc., son exclusivas de industrias o segmentos industriales específicos y requerirán la preparación en laboratorio de paneles o de paneles recién tratados por el cliente o por una fuente comercial. Un manual anual contiene descripciones de algunas de estas técnicas para su uso en el laboratorio. Los paneles de acero preordenados que se almacenan posteriormente en de acero preordenados que se almacenan posteriormente en embalajes especiales tratados con inhibidores de la corrosión, pueden sesgar los ensayos de exposición si no se limpian rigurosamente del inhibidor de corrosión justo antes de los pasos de recubrimiento. Los procedimientos de limpieza pueden requerir el enjuague con disolvente de hidrocarburos o acetona y secado con aire caliente justo antes de aplicar las pinturas. Exposición Los paneles metálicos también deben tener una protección especial de los bordes para garantizar que sólo la cara revestida tenga la exposición de la exposición.

2.5.3 MEDICIÓN DE ESPESORES DE PELÍCULA

Uno de los principales requisitos de las pruebas de pintura y recubrimientos, es la medición y el control del espesor de la película. Garantizar que se consigue una especificación de espesor es importante en las pruebas de laboratorio, en la aplicación manual de pintura, en la pulverización automática y en otros métodos de aplicación de recubrimientos, ya sean basados en disolventes o en polvo.

Existen varios métodos de ensayo, y la elección depende de: la ubicación, el material revestido (metal ferroso o no ferroso), el estado del recubrimiento (húmedo o seco, curado o sin curar), y el estado de la superficie (rugosa o lisa).

2.5.3.1 MEDICIÓN DE ESPESOR DE PELÍCULA HÚMEDA

La medición del espesor de la película húmeda proporciona la primera oportunidad en el proceso de aplicación del revestimiento para comprobar el espesor del revestimiento. También ofrece una evaluación de la de la velocidad de propagación de las pinturas. Es muy importante que las mediciones de la película húmeda se realicen tan pronto como se aplique el recubrimiento para evitar errores debidos a la pérdida de disolvente durante el proceso de curado. Es necesario consultar los datos técnicos sobre el volumen de sólidos para establecer la relación húmeda y seca, para que los valores de espesor de la película húmeda puedan convertirse en equivalentes de la película seca. Los medidores de película húmeda se fabrican en una gama de materiales, aluminio, acero inoxidable, etc., y en la mayoría de los casos, los medidores de espesor de película húmeda pueden limpiarse con disolventes y reutilizarse. La principal excepción son los medidores con muescas (peines de película húmeda) moldeados en plástico. Aunque los materiales utilizados, como el ABS cargado, son resistentes a muchos a muchos disolventes, se recomienda que los peines de película húmeda de plástico se utilicen sólo una vez.

La medición de la película húmeda puede llevarse a cabo en la mayoría de los materiales de sustratos, tanto metálicos como no metálicos. Sin embargo, el sustrato debe ser rígido y no debe distorsionarse cuando se utilice el dispositivo de medición como se muestra en Figura 2.7.

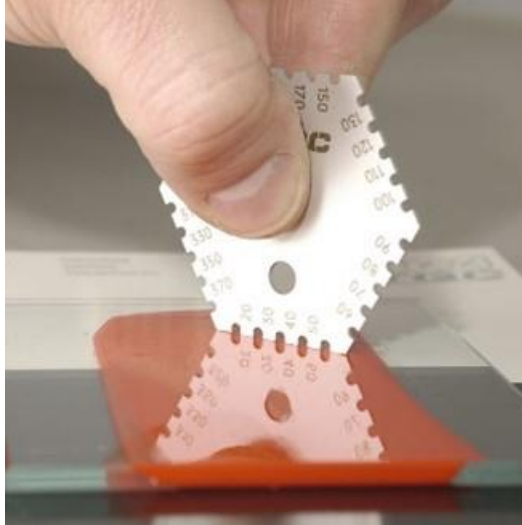


Figura 2.6: Ejemplo de medidor de espesor de película húmeda graduada.

La norma ASTM D1212, “Standard Test Methods for Measurement of Wet Film Thickness of Organic Coatings”, describe el calibrador de película húmeda Inmont (formalmente conocido como calibrador interquímico y comúnmente conocido como rueda de película húmeda) y el calibrador de película húmeda Pfund.

2.5.4 DUREZA

La dureza y la resistencia al rayado proporcionan otro método para obtener información sobre el grado de reticulación y curado. Existe una variedad de pruebas que brindan información sobre esta característica.

Dureza de lápiz: Una prueba muy simple, pero compleja, para medir la dureza de los recubrimientos es la dureza del lápiz, que se lleva a cabo de acuerdo con ASTM D3363, método de prueba para la dureza de la película por dureza del lápiz. La prueba se originó con los fabricantes de lápices que intentaron desarrollar un medio consistente para verificar la calidad de los lápices. A lo largo del proceso de desarrollo, luego de diferentes pruebas, se sugirió rayar una película de pintura y se notó que las diferentes

durezas de los lápices podían penetrar el recubrimiento hasta el sustrato o rayar el recubrimiento en diferentes grados.

La prueba fue utilizada más tarde por los tecnólogos de recubrimientos y actualmente se usa ampliamente en la industria para determinar la dureza del recubrimiento. En esta técnica, se utilizan varios lápices de dureza conocida, generalmente de un fabricante específico. Los lápices se recortan de modo que queden expuestos 5 mm de "mina". El diámetro de la mina es de 1.8 mm y se afila frotándolo perpendicularmente a la superficie del papel de lija de carburo de silicio N° 400. El lápiz afilado se sostiene en un ángulo de 45° con respecto al recubrimiento y se empuja a lo largo de la superficie con la presión de la mano para intentar despegar el recubrimiento.

El lápiz que no raya o corta el revestimiento se considera el "Valor de dureza del lápiz". El método es simple, el equipo es de bajo costo y los resultados se obtienen rápidamente. Sin embargo, los valores obtenidos pueden depender del operador y también del método de afilado de la punta de mina, las variaciones de la dureza de la mina de diferentes lotes de lápices y diferentes fabricantes como se puede observar en la Tabla 2.4. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la prueba se usa ampliamente y proporciona información útil.

Tabla 2.3

Comparativa de diferentes grados de dureza para minas de lápices comerciales. (Adaptada de Kolaske, 1995)

| TABLE 1—Hardness test comparisons [13] | | | | | | | |
|--|------|--------------------|-----------------|----|----|----|----|
| Sample | KHN | Sward ^a | Pencil (Brands) | | | | |
| | | | A | B | C | D | E |
| 1 | 3.09 | 24 | 5B | 6B | 5B | 6B | 4B |
| 2 | 4.33 | 28 | 4B | 6B | 6B | 6B | 4B |
| 3 | 2.77 | 24 | 5B | 6B | 5B | 4B | 3B |
| 4 | 2.61 | 22 | 3B | 4B | 5B | 4B | 3B |
| 5 | 5.81 | 38 | 2B | 2B | 2B | 2B | HB |
| 10 | 25.7 | 54 | H | H | H | H | 2H |
| 12 | 39.1 | 40 | 3H | 2H | 2H | 4H | 3H |
| 14 | — | 40 | 8H | 9H | 7H | 7H | 9H |

2.5.5 BRILLO

El aspecto de la superficie de un material u objeto puede describirse por sus características de color y brillo. Al igual que el color, el brillo puede subdividirse en varios aspectos en función de las condiciones de observación. En 1937, Hunter identificó cinco aspectos del brillo y las funciones de reflectancia con las que podían evaluarse. Estudios posteriores de Lex ampliaron los términos de brillo de Hunter y los dividieron en dos grupos. Un grupo se basa en la observación visual con el ojo enfocado en la superficie del material.

En el otro grupo, el ojo se centra en la imagen del objeto reflejada por el material. Sin embargo, las investigaciones han demostrado que ninguna medición objetiva del brillo proporcionará una correlación perfecta con la apreciación subjetiva integrada del brillo que el ojo emite tan rápidamente. Por este motivo, primero hay que examinar los requisitos de evaluación del brillo de un objeto o material y, a continuación, seleccionar los aspectos de medición del brillo más útil.

2.5.5.1 ASPECTOS DEL BRILLO Y DEFINICIÓN

El término simple "brillo" se define en la norma ASTM E284, terminología de la apariencia, como "selectividad angular de reflectancia, que implica la luz reflejada en la superficie, responsable del grado en que los reflejos o las imágenes de los objetos pueden verse como superpuestos en una superficie".

Para indicar tipos específicos de "selectividad angular" se pueden clasificar en dos grandes grupos, centrado en la superficie o enfocado en la imagen reflejada, los dos tipos de brillo medido tienen su influencia en el color percibido instrumentalmente y tienen diferentes variables que afectan su medición (ver, figura 2.8).

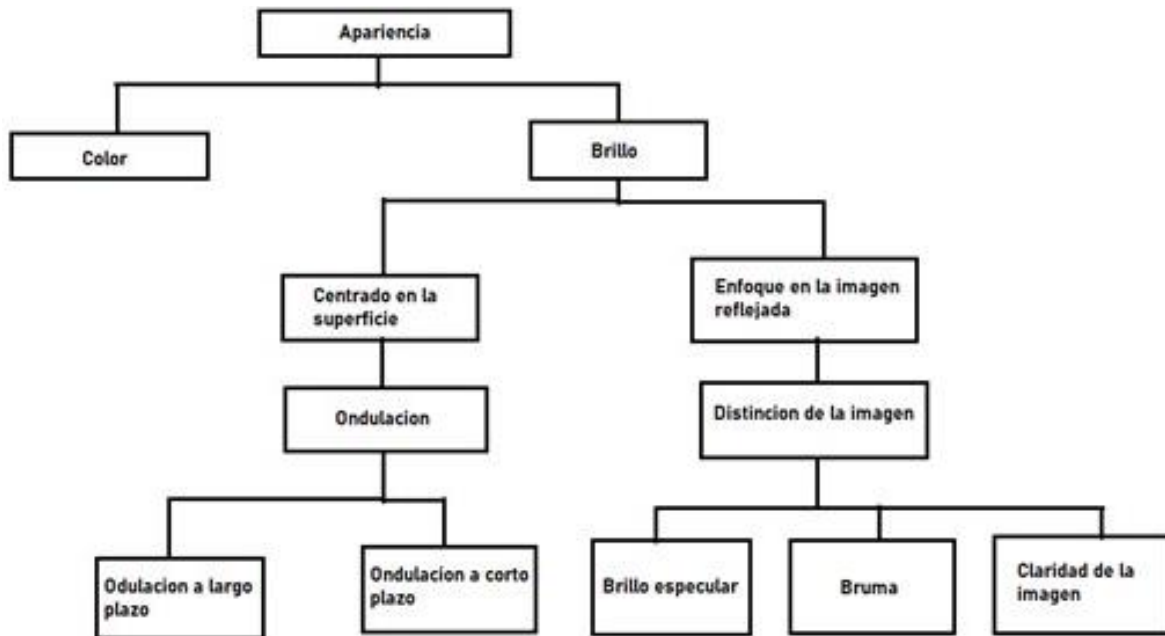


Figura 2.7: Clasificación de la apariencia.

Al enfocar la imagen reflejada de un objeto, un observador obtiene información sobre la capacidad de formación de imágenes de la superficie. Una fuente de luz reflejada puede aparecer brillante o difusa en función del brillo especular de la superficie. El contorno de un objeto reflejado puede aparecer nítido o borroso en función de la nitidez de la imagen.

Un halo que rodea la imagen del objeto reflejado es una indicación de bruma, “haze” en inglés. Enfocar la superficie de un objeto proporciona información sobre el tamaño, la profundidad y la forma de las estructuras de la superficie estructuras de la superficie que contribuyen a cosas como la ondulación o la direccionalidad de las marcas de una brocha, por ejemplo.

2.5.5.2 BRILLO ESPECULAR

El brillo especular se define en la norma ASTM E284 como la "relación entre el flujo reflejado en dirección especular y el flujo incidente para un ángulo de incidencia y unas aperturas angulares de la fuente y el receptor especificados".

Este aspecto del brillo se ha medido con mayor frecuencia porque es el que permite construir un instrumento con mayor facilidad. En la práctica, los ángulos de divergencia de la fuente y el receptor se especifican con precisión en el método de ensayo ASTM para el brillo especular, D523, al igual que los ángulos direccionales de incidencia y reflexión. Las tolerancias se especifican para todos los ángulos. Para simplificar, las geometrías de los medidores de brillo se identifican por referencia a los ángulos de incidencia, que suelen ser de 20° , 60° y 85° . Sin embargo, los ángulos de apertura de la fuente y del receptor asociados y sus tolerancias desempeñan un papel vital en la determinación de la reproducibilidad de las lecturas del instrumento (Ver geometría de medición del instrumento en figura 2.9). El resultado de la medición depende de la cantidad de luz reflejada en la dirección especular y del índice de refracción de la superficie como se observa de manera general en la Figura 10. La norma ASTM D523 método de prueba para brillo especular enumera los valores de brillo en función del índice de refracción. Un vidrio pulido con un índice de refracción de $n = 1,550$ tiene un valor de brillo máximo a 20° de 95.4. Si el índice de refracción cambia a $n = 1,510$, el valor del brillo a 20° disminuirá a 84.7. Por lo tanto, las lecturas de brillo de materiales con diferentes índices de refracción, como los sistemas de capa transparente de 1 y 2 K, no se correlacionarán con la percepción visual. Mientras el índice de refracción del material no cambie, un medidor de brillo dará resultados de medición objetivos.

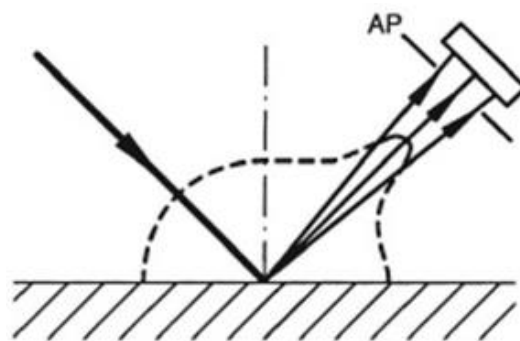


Figura 2.8: Geometría de medición del brillo especular (Kolaske, 1995)

2.5.5.3 EVALUACIÓN VISUAL DEL BRILLO

Las primeras investigaciones sobre el brillo se realizaron observando las diferencias en las características de las imágenes reflejadas en las superficies de las muestras. En 1932, el Club de Producción de Pinturas y Barnices de Detroit informó sobre las investigaciones realizadas con su comparador de brillo de imágenes distintas. En 1936, Hunter informó de una investigación en la que se observaban las imágenes reflejadas de un patrón objetivo.

Sólo en tiempos relativamente recientes se ha hecho un esfuerzo importante para investigar la escala visual del brillo y para tratar de desarrollar una correlación entre las mediciones visuales e instrumentales.

O'Donnell realizó una tesis doctoral sobre la escalada visual del brillo en el Instituto Politécnico Rensselaer, Troy, Nueva York. Los resultados se presentaron por primera vez, en parte, en un simposio de la ASTM en 1984, y de forma más completa en un artículo de revista en 1987. En 1997, la DFO (Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung) puso en marcha un proyecto de investigación para averiguar qué parámetros físicamente medibles influyen en la evaluación visual del brillo. La conclusión de este estudio que la percepción visual se ve influida por la luz dispersa que reduce el contraste y las microestructuras que distorsionan los contornos de un objeto, lo que se traduce en una menor nitidez. La medición del brillo especular depende del índice de refracción del material y de la curvatura de la muestra.

2.5.6 TIEMPO DE SECADO

El proceso de secado indica varios cambios físicos y/o químicos, como la evaporación del disolvente, la oxidación y la polimerización, todos ellos dependientes del tiempo. Las distintas etapas de secado que se producen en las películas orgánicas pueden ser subjetivas, difíciles de medir de forma reproducible, y están influidas por muchos factores como el espesor de la película, el sustrato, la temperatura, la humedad,

la luz y la circulación del aire. Por lo tanto, es esencial que la mayoría de estas variables se minimicen para que las determinaciones del tiempo de secado sean más cuantitativas.

Es esencial que el sustrato a utilizar y el espesor de la película húmeda aplicada espesor de la película húmeda aplicada se acuerden de antemano, preferiblemente para para ajustarse al uso previsto del revestimiento. Los paneles de vidrio plano suelen ser el sustrato elegido. Las placas de vidrio esmerilado y pulido de vidrio esmerilado y pulido son más adecuadas para los revestimientos de baja viscosidad que pueden tender a arrastrarse. Todos los paneles deben limpiarse a fondo secarse y colocarse en posición horizontal sobre una superficie plana.

El revestimiento de prueba debe filtrarse para eliminar cualquier suciedad o contaminación. Las películas de prueba se preparan normalmente, por duplicado, utilizando una barra de reducción o una cuchilla ajustada para obtener un espesor de película uniforme. Las películas deben ser esparcidas uniformemente para evitar el arrastre del revestimiento. Se recomienda que las películas de prueba sean preparadas y probadas por el método utilizado en operación y que se ejecute un revestimiento de control (con características conocidas) junto con el revestimiento de prueba. Todas las pruebas deben realizarse dentro de un área cuyo punto no sea inferior a 1/2 pulg (~15 mm) del borde de la película de prueba.

A la hora de determinar el tiempo de secado, es esencial contar con un entorno controlado. Las variaciones en la temperatura, la humedad relativa, la circulación del aire y la luz tendrán un efecto en el tiempo de secado de un revestimiento. El entorno estándar típico utilizado para determinar el tiempo de secado de los revestimientos de secado al aire es una temperatura de 23 ± 2 °C (73.4 ± 3.6 °F) y una humedad relativa del $50 \% \pm 5$ % bajo luz diurna difusa (unos 25 fc). La humedad relativa debe controlarse estrictamente para los revestimientos de uretano de curado por humedad y de dos paquetes, ya que su curado se ve muy afectado por la humedad relativa existente. El efecto de la variación de la temperatura fue analizado por Algeo y Jones, quienes observaron una diferencia de 4 h para una pintura concreta secada a 22.7 y 25 °C (73 y 77 °F), ambas con una humedad relativa del 50%.

Todas las pruebas deben realizarse en una sala bien ventilada, sin corrientes de aire directas ni polvo. El flujo de aire es importante para determinar el tiempo de secado.

Para las películas que se secan por oxidación la velocidad de secado es una función de la concentración de oxígeno en la interfaz. Dado que el oxígeno sólo puede llegar a la superficie por difusión, la velocidad de secado depende del grosor de la capa de aire estacionaria. En el caso de las películas que se secan por evaporación del disolvente, la eliminación continua del aire cargado de disolvente acelera el secado.

2.5.6.1 MÉTODOS DE PRUEBA DE SECADO

El método estándar de prueba para secado, curado o formación de película para recubrimientos orgánicos a temperatura ambiente es el más utilizado para determinar las distintas etapas y velocidades de formación de la película en el secado de los recubrimientos orgánicos utilizados normalmente en condiciones de temperatura ambiente.

El método describe ocho etapas del proceso de secado:

1) Tiempo de contacto

La película de prueba se toca ligeramente con la punta de un dedo limpio, y la punta del dedo se inmediatamente contra un trozo de vidrio limpio y transparente para determinar cuándo la película no se adhiere al dedo ni se transfiere al cristal.

2) Tiempo sin polvo

Esta prueba se realiza generalmente para determinar cuándo el polvo o fibras de algodón que caen ligeramente sobre la película de prueba se pueden eliminar soplando sobre la película de prueba.

Las fibras de algodón absorbentes individuales se dejan caer desde una altura de 1 pulg (25 mm). Se considera que la película está libre de polvo cuando las fibras de algodón se pueden retirar soplando ligeramente sobre la película de prueba.

3) Tiempo libre de pegajosidad

Se considera que la película de prueba está libre de pegajosidad cuando no se observa ninguna pegajosidad bajo una presión moderada. Esto puede medirse por cualquiera de los dos métodos siguientes

a) Método de prueba con papel

Se coloca un papel especial (K-4 Power Cable Paper) [3] sobre la película de prueba bajo un peso de 2 psi (13.8 kPa). Después de 5 s, se retira el peso y se invierte la película de prueba. Si el papel se desprende en 10 s, se considera que la película no tiene pegajosidad. Una variación del método anterior se utiliza para comprobar el tiempo de ausencia de pegajosidad de los barnices aislantes. Se considera que el barniz está libre de pegajosidad cuando el papel se coloca sobre la película de prueba bajo un peso de 454 g (1 lb) durante 1 minuto y se comprueba como se ha indicado anteriormente.

4) Tiempo de secado al tacto

Se considera que la película de prueba está seca al tacto cuando se hace contacto con la película y no queda ninguna marca en el dedo o herramienta utilizada. Dependiendo de la naturaleza del recubrimiento se pueden tener variaciones como:

a) Aceites de secado. La película se considera seca al tacto cuando se frota ligeramente la superficie con el dedo, y no queda ninguna traza del recubrimiento.

5) Tiempo de endurecimiento en seco

Se considera que la película de prueba está seca después de la máxima presión del pulgar hacia abajo (sin torcer) aplicada la película de prueba no deja ninguna marca cuando la zona de contacto se pule ligeramente con un paño suave.

6) Tiempo de secado (Dry-To-Handle)

El panel de prueba se coloca en posición horizontal a una altura que permita colocar el pulgar sobre la película, manteniendo el brazo del operador en una línea vertical desde el hombro hasta la muñeca. El operador presiona la película con el pulgar, ejerciendo una presión moderada y al mismo tiempo girando el pulgar en un ángulo de 90°. Se considera que la película de prueba está seca cuando la película no se distorsiona al presionar con el pulgar de forma moderada y girar 90°.

7) Tiempo de secado y recubrimiento

La película de prueba cumple este requisito cuando se puede aplicar una segunda capa sin que se produzcan irregularidades en la película, por ejemplo, que se levante o se arrugue.

8) Tiempo sin impresión

La película de prueba cumple este requisito cuando se imprime de tejido bajo una presión de 1/2 o 1 lb/pulg² (3.5 o 7.0 kPa) muestra que el recubrimiento está libre de impresión. Este procedimiento es similar al de la norma ASTM D2091, Método de prueba para la resistencia a la impresión de las lacas.

2.5.7 ADHESIÓN

Aunque la propia definición de "adhesión" es controvertida, la adhesión puede definirse vagamente como la atracción entre cuerpos diferentes. La norma ASTM D907 sobre Terminología de los Adhesivos define la adhesión como "el estado en el que dos superficies se mantienen unidas por fuerzas interfaciales que pueden consistir en fuerzas de valencia o en una acción de enclavamiento, o en ambas". Al hablar de la evaluación de la adhesión, se puede considerar la cuestión desde dos aspectos diferentes: la adhesión básica y la adhesión práctica. La adhesión básica significa la suma de todas las fuerzas interfaciales, intermoleculares, mientras que la adhesión práctica se utiliza para representar las fuerzas o el trabajo necesario para interrumpir el sistema adherido.

2.5.7.1 TRABAJO DE LA ADHESIÓN

La unión entre los revestimientos poliméricos y los sustratos puede considerarse como la unión de dos fases poliméricas contiguas, una sólida y otra líquida que se solidifica para formar una película fina.

2.5.7.2 ADHESIÓN MECÁNICA

En la adhesión mecánica se piensa que la rugosidad del sustrato proporciona un bloqueo mecánico del recubrimiento al sustrato. Sin embargo, si no hay un contacto

íntimo entre el recubrimiento y el sustrato, el aumento de la rugosidad debería conducir a una disminución de la adhesión al producirse vacíos sin recubrimiento. En la aplicación práctica de los metales electrolíticos sobre sustratos poliméricos, se utilizan grabadores que crean canales profundos, aumentando la adhesión. Otros ejemplos son las capas de anclaje para el politetrafluoroetileno, la adhesión a películas anódicas porosas sobre aluminio, y los revestimientos de poliolefina fundida en caliente sobre metales. La adhesión mecánica también es importante para los sustratos porosos como la madera, la tela y el papel. Dado que se puede obtener una buena adherencia en superficies lisas como el vidrio, se puede cuestionar la validez general del mecanismo de adhesión mecánica. También hay que tener en cuenta que el tratamiento mecánico abrasivo de una superficie sólida también puede producir macrorradicales y productos químicos secundarios activos, que, si no entran en contacto con el oxígeno atmosférico, pueden interactuar con los componentes del recubrimiento. Esto se ha demostrado en el caso de ciertos adhesivos. Los radicales activos o la funcionalidad darían lugar a una adhesión, mejor descrita como adhesión mecánico-química que sólo mecánica.

2.5.7.3 EFECTO DE LOS SUBSTRATOS

La adhesión de los revestimientos orgánicos a los metales se encuentra en un alto nivel de desarrollo en el sentido práctico. La contribución de la energía superficial, la funcionalidad química, las irregularidades de la superficie y los contaminantes (óxidos, agua adsorbida, etc.) han se ha identificado.

Por otra parte, la adhesión del revestimiento a los sustratos de plástico ha presentado complejidades adicionales. Las superficies de polímeros suelen ser más difíciles de mojar y adherir debido a de la baja energía superficial, la incompatibilidad, la inercia química o la presencia de contaminantes (aceites, lubricantes, plastificantes, etc.), y capas límite débiles. La modificación de la superficie se han desarrollado técnicas de modificación de la superficie para mejorar la adhesión. En ausencia de preparación de la superficie, se considera que la adhesión del revestimiento se considera una función

principalmente de las fuerzas de atracción de Van der Waals y/o fuerzas de atracción polar-dipolar, la adhesión mecánica (por irregularidades de la superficie) y la interdifusión.

Esta última contribución a la adhesión se ha estudiado mediante SEM (Scanning Electron Microscopy). En las figuras que se presenta una micrografía electrónica de barrido de un revestimiento acrílico termoplástico acrílico aplicado al óxido de polifenileno modificado (una mezcla de PPO y poliestireno), un importante termoplástico de ingeniería. El primer recubrimiento (Figura 2.10) contiene un 60 % de la cantidad recomendada de disolvente. La interfaz formada es nítida y bien definida. En este caso, la adhesión parece deberse en gran medida a fuerzas mecánicas y de atracción. La segunda figura (Figura 2.11) muestra el mismo sustrato y recubrimiento, que en este caso contiene el 100 % de la cantidad recomendada de disolvente. La interfaz nítida observada en la primera figura ya no está presente, habiéndose formado en su lugar una zona intermedia o interfase. La formación de una interfaz difusa de esta magnitud es, sin duda, exclusiva de los recubrimientos aplicados a los plásticos. La fuerza de adhesión será una función de la formulación, el contenido de solventes y el tiempo de secado.

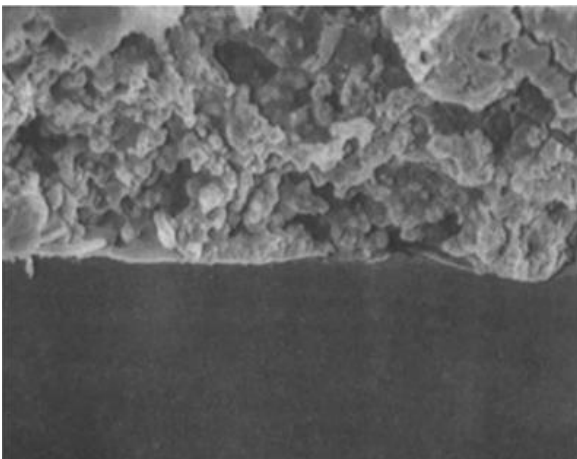


Figura 2.9: SEM de interfaz afilada. (Kolaske, 1995)

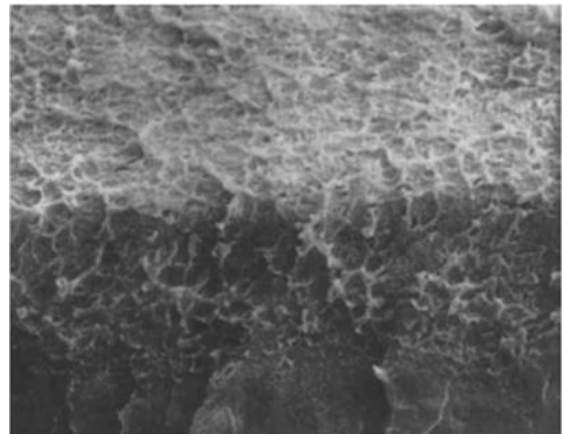


Figura 2.10: SEM de interfaz difusa. (Kolaske, 1995)

2.5.7.4 MÉTODOS DE PRUEBA

En la práctica, se utiliza una batería de pruebas para evaluar la adhesión induciendo la ruptura de la unión por diferentes modos. Los criterios que se consideran esenciales para que un ensayo se acepte a gran escala son: el uso de un procedimiento sencillo e inequívoco, la relevancia para su aplicación prevista, la reproducibilidad y la cuantificación, incluida una escala de clasificación significativa para evaluar el rendimiento. Los métodos de ensayo utilizados para los revestimientos sobre metales son la adhesión por pelado o "ensayo de cinta", el ensayo de flexibilidad por impacto de Gardner y el ensayo de juntas adhesivas, incluyendo el ensayo de cizallamiento (junta solapada) y de tracción directa (junta a tope). En realidad, estos ensayos no cumplen estrictamente los criterios mencionados, pero un aspecto atractivo de los ensayos anteriores es que en la mayoría de los casos el equipo/instrumentación está fácilmente disponible o puede obtenerse a un coste razonable.

La prueba más utilizada para acceder a la "adhesión" del revestimiento es, con mucho, la prueba de pelado. En uso desde la década de 1930, en su versión más sencilla se presiona un trozo de cinta adhesiva contra la película de pintura.

La prueba consiste en observar si la película se despega cuando se retira la cinta. El método se puede perfeccionar para medir la fuerza necesaria para la retirada de la película. En otras pruebas se cortan cruces o un patrón de rayas en el revestimiento, se aplica y se retira una cinta, y se evalúa la eliminación del revestimiento y se evalúa la eliminación del revestimiento en función de una escala de puntuación establecida. La versión actual La versión actual, ampliamente utilizada, se publicó por primera vez en 1974 con el nombre de ASTM D3359, Adhesión por medio de la prueba de la cinta (ver Figura 2.12). Se contemplan dos métodos de ensayo. Este es uno de los métodos de ensayo ASTM más vendidos, independientemente del campo. Estos métodos de ensayo cubren los procedimientos para evaluar la adhesión de películas de revestimiento a sustratos metálicos únicamente, mediante el proceso de aplicado y retirado de la cinta sensible a la presión, sobre los cortes realizados en la película. El método A está pensado

principalmente para su uso en las obras, mientras que el método B es más adecuado para su uso en el laboratorio.

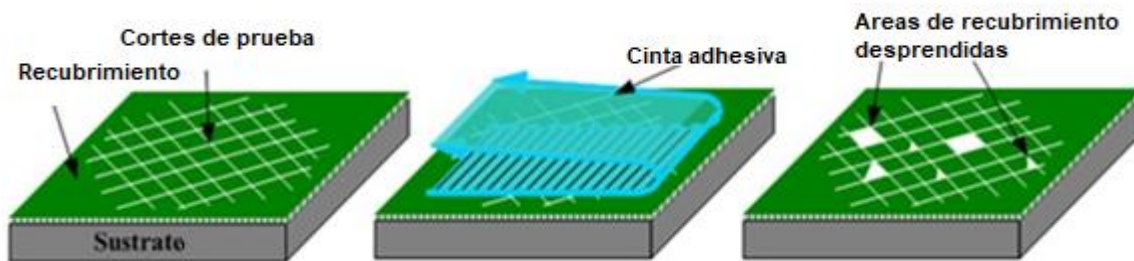
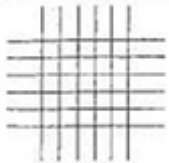
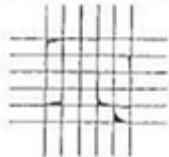
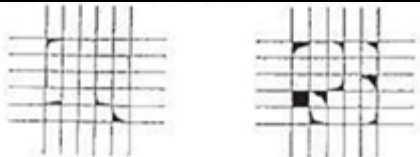
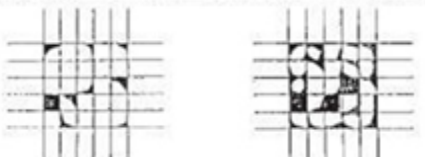
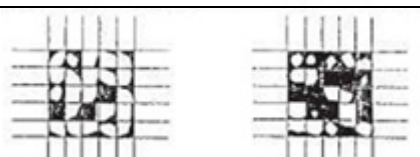
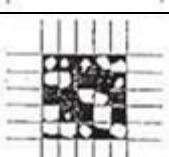


Figura 2.11: Pasos de las pruebas de adhesión con cinta adhesiva estándar en cortes cruzados. (Kolaske, 1995)

El ensayo de rayado transversal, método B, no se considera adecuado para películas de más de 5 mils (125 μm , 5 milésimas de pulgada) de grosor. Ambos métodos de ensayo se utilizan para establecer si la adhesión de un revestimiento a un sustrato está en un nivel generalmente adecuado. No distinguen entre niveles de adhesión más altos, para los que se requieren métodos de medición más sofisticados. En los sistemas multicapa, pueden producirse fallos de adherencia entre las capas, de modo que no se determina la adherencia del sistema de recubrimiento al sustrato. En el método de ensayo A se realiza un corte en X de 3.8 cm (3.8 cm) en la película (al sustrato) con un dispositivo de corte afilado. Se aplica una cinta sensible a la presión de 2.5 cm (1 pulgada) de ancho sobre el corte y se adhiere firmemente con un borrador de lápiz y luego se retira, y la adhesión se evalúa cualitativamente en una escala de 0 a 5 como se muestra en la Tabla 2.5 con sus respectivos ejemplos guía.

Tabla 2.4

Clasificación de resultados de prueba de adhesión en base a ASTM D3359. (Adaptado de Kolaske, 1995)

| Clasificación de adhesión según resultado | Porcentaje de área de recubrimiento removida | Ejemplo guía de resultado para su respectiva clasificación |
|---|--|---|
| 5B | 0% Ninguno |  |
| 4B | Menos del 5% |  |
| 3B | 5 – 15% |  |
| 2B | 15 – 35% |  |
| 1B | 35 – 65% |  |
| 0B | Mayor a 65% |  |

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA DEL TRABAJO DE APLICACIÓN Y ANÁLISIS

Para poder evaluar de forma consistente la formulación piloto, se aplicaron diversas normas ASTM compatibles y comúnmente usadas en la industria de pinturas, algunas de las cuales ya se mencionaron en apartados anteriores. Una parte esencial para poder obtener resultados válidos está relacionado a la aplicación de la formulación piloto sobre la superficie de prueba, en este caso siguiendo una serie de pasos necesarios para asegurar su uniformidad, siempre aplicando las normativas relacionadas.

3.1 ENFOQUE METODOLOGICO

Para poder evaluar de forma objetiva que el recubrimiento formulado tiene las propiedades requeridas para uso como anticorrosivo industrial en superficies no ferrosas, es necesario evaluarlo contra una serie de normas usadas en la industria de recubrimientos; estas normas se clasifican en este estudio de acuerdo al uso dentro del proceso de evaluación:

1. Propiedades fisicoquímicas básicas
 - a. Viscosidad en rango de viscosidades con fuerzas de corte de mediana intensidad mediante la ASTM D562-10 (2018): Método estándar para la medición de la consistencia de pinturas en unidades Krebs (KU) usando un viscosímetro Stormer-Krebs
 - b. Densidad mediante la ASTM D1475-13: Método estándar para el cálculo de la densidad de recubrimientos líquidos, tintas y productos relacionados.
2. Propiedades ópticas del recubrimiento
 - a. Cubrimiento (Hiding Power) mediante la ASTM 2805-11 (2018): Método estándar para el cálculo del cubrimiento de pinturas usando reflectometría.

- b. Determinación del brillo del recubrimiento mediante la ASTM D523-14 (2018): Método estándar para la determinación del brillo especular.
- 3. Pruebas de estandarización de aplicación
 - a. Espesor de película seca mediante la ASTM D1005-95 (2013): Prueba Estándar para la medición del espesor de película seca de recubrimientos orgánicos usando medidores digitales de micronaje.
 - b. Espesor de película húmeda mediante la ASTM D1212-91 (2013): Prueba Estándar para la medición del espesor de película húmeda para recubrimientos orgánicos.
- 4. Propiedades funcionales del recubrimiento
 - a. Adhesión de película mediante la ASTM D3395-17: Prueba Estándar para la calificación de la adhesión mediante la prueba de la cinta adhesiva.
 - b. Dureza de la película mediante la ASTM D3363-05 (2011) e2: Prueba Estándar para la medición de la dureza de película mediante la prueba del lápiz.
 - c. Tiempo de secado mediante la ASTM D1640: Métodos estándar para la medición del secado, curado o formación de película de recubrimientos orgánicos.
- 5. Pruebas de desempeño de resistencia a la corrosión
 - a. Formación de corrosión mediante la ASTM D610-08 (2019): Práctica estándar para la evaluación del grado de corrosión en superficies de acero pintadas.

Cada una de estas propiedades y pruebas están dirigidas a comprobar su utilidad para el uso final del recubrimiento. Cada una de ellas se explica con detalle en su subsección correspondiente.

3.2 FORMULACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

El proceso de formulación del recubrimiento consiste en dos fases marcadas:

- Evaluación de la cantidad máxima de pigmento, y
- Prueba escalada con la cantidad de pigmento seleccionada en la sección anterior.

La evaluación de la cantidad máxima de pigmento consiste en una prueba empírica en la que se deja en reposo dentro de una probeta una cantidad fija de 50 g de mezcla de resina éster epóxica y fosfato de zinc (el pigmento funcional anticorrosivo). La relación de cantidad de pigmento por gramos de resina se realizará de forma escalada, tomando como punto de partida una cantidad relativamente baja para recubrimientos industriales ricos en zinc: 80%. Luego se continuará en incrementos de 5%. La prueba se considera exitosa si alguna de las muestras no presenta ningún tipo de separación de fases, por el contrario, se considera fallida si presenta cualquier tipo de sedimentación parcial o total del pigmento. La mezcla de resina y pigmento deben dispersarse a por lo menos 1400 rpm para obtener resultados consistentes.

Se seleccionará la proporción de resina máxima que pueda ligar la resina sin presentar evidencias de sedimentación.

Una vez seleccionada la máxima cantidad posible de pigmento, se procederá a formular el recubrimiento tomando como punto de partida la proporción seleccionada de resina y pigmento. El proceso de desarrollo de la pintura es básicamente un sistema de prueba y error, tomando como base algunos conceptos de formulación que, por lo extenso de su química, no fueron incluidos en este estudio de aplicación. La filosofía de formulación únicamente debe seguir una línea, tratar de conservar fija la cantidad de resina dentro del sistema, por lo que, si deben existir ajustes dentro de la fórmula en peso, esta debe compensarse del pigmento, para evitar problemas de estabilidad o sedimentación.

3.3 PRUEBAS FISICOQUÍMICAS BÁSICAS PARA APLICAR AL RECUBRIMIENTO

La mayor parte de las propiedades mencionadas en esta sección son propiedades básicas de los recubrimientos, que afectan principalmente su manejo y aplicación independiente del sustrato o uso final.

Viscosidad en rango de viscosidades con fuerzas de corte de mediana intensidad mediante la ASTM D562-10 (2014): Método estándar para la medición de la consistencia de pinturas en unidades Krebs (KU) usando un viscosímetro Stormer-Krebs (ver figura 15).



Figura 3.1: Viscosímetro Stormer Krebs de activación manual.

La viscosidad en el rango de fuerzas de corte media es esencial para la industria de pinturas en general, dado que su valor representa la viscosidad a la que responderá la pintura al momento de aplicarlo con la mayoría de los métodos tradicionales. Esta prueba se realiza usando un viscosímetro Stormer-Krebs, que consiste en una paleta con una velocidad rotacional constante anclada a un pequeño motor con un sensor especial que mide la resistencia del fluido.

Densidad mediante la ASTM D1475-13 (2020): Método estándar para el cálculo de la densidad de recubrimientos líquidos, tintas y productos relacionados.

Una propiedad esencial para verificar la estandarización de producto terminado y los pesos que deberán soportar los envases de productos terminados. La densidad se calcula usando copas ISO de acero inoxidable con un volumen y peso calibrados (ver Figura 16).



Figura 3.2: Copa ISO de 100 ml (Picnómetro) para la medición de densidad.

3.4 PROPIEADES ÓPTICAS DEL RECUBRIMIENTO

Las propiedades mencionadas en esta sección cubren aspectos relacionados al desempeño óptico del recubrimiento, Hiding Power para comparar la opacidad (que tan bien el recubrimiento oculta el color original del sustrato subyacente) y Brillo.

Cubrimiento (Hiding Power) mediante la ASTM 2805-11 (2018): Método estándar para el cálculo del cubrimiento de pinturas usando reflectometría.

Usando un espectrofotómetro adecuado, se puede calcular el cubrimiento de la pintura, es decir, la capacidad para ocultar el sustrato sobre el que se aplicó a un espesor de película de grosor estándar. La medición usa el sistema de color CIEXYZ y utiliza la coordenada Y para verificar los cambios de opacidad en función del cambio de la medición de la coordenada sobre una superficie negra y luego sobre una superficie

blanca. La medición requiere el uso de tarjetas impresas especiales, sobre las que se aplica la pintura como las que se observan en la Figura 17.

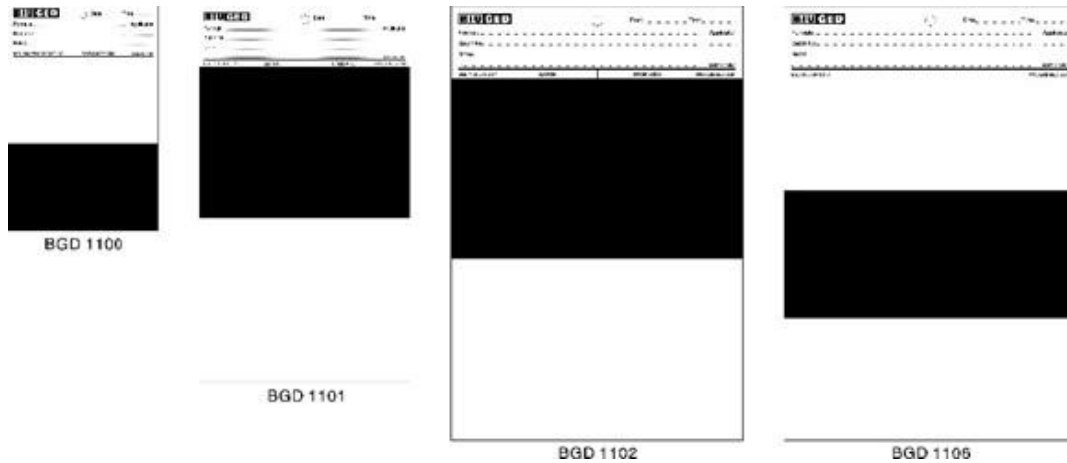


Figura 3.3: Tarjetas especiales impresas para medir opacidad (hiding power) de una pintura.

Determinación del brillo del recubrimiento mediante la ASTM D523-08 (2014): Método estándar para la determinación del brillo especular.

El brillo es otra característica del recubrimiento que deben estar lo más cerca al estándar entre producciones, el brillo de la pintura de seguridad debe colocarse arriba de 80% para poder calificar como tal. Estas mediciones se realizan mediante la emisión de luz sobre una superficie pintada con el recubrimiento, la luz se refleja en la superficie del recubrimiento y regresa al espectrofotómetro, donde es medido a un ángulo estándar con una reflexión especular, por lo que, si se tiene una reflexión diferente sea mixta o difusa, no presentara mediciones representativas.

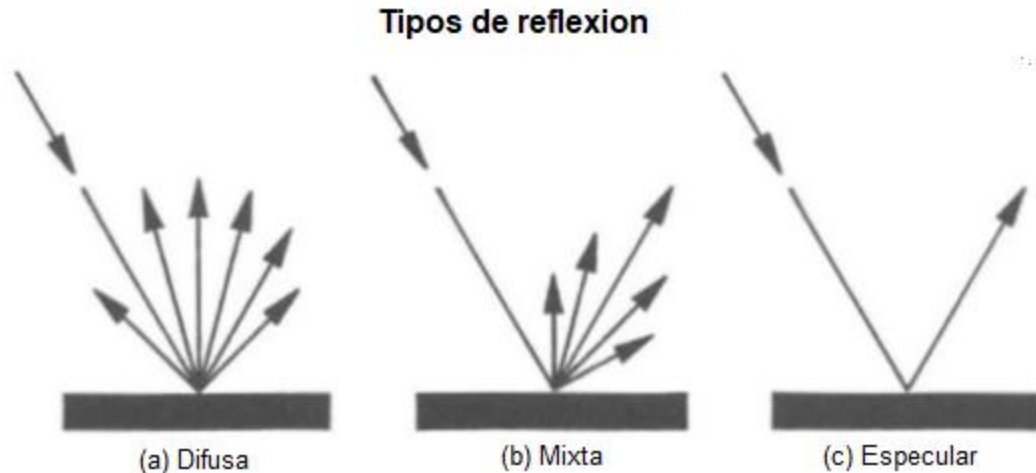


Figura 3.4: Las tres formas de reflexión: (a) difusa, (b) mixta y (c) especular. El espectrofotómetro posee diversos sensores internos a un ángulo específico para poder detectar el nivel de reflexión especular de la superficie. (Adaptado de Kolaske, 1995)

3.5 PRUEBAS DE ESTANDARIZACIÓN DE APLICACIÓN

Para asegurar que la aplicación sea consistente entre todas las ocho muestras, la pintura deberá aplicarse a un espesor de película seca específico, en este caso, al menos 5 milésimas de pulgada de espesor o aproximadamente 127 micrómetros. La superficie de aplicación, es decir, la lámina metálica deberá limpiarse previamente siguiendo los estándares de limpieza SSPC-SP1 y SSPC-SP3 que cubren respectivamente, limpieza con solvente y limpieza con herramientas de poder, en este caso una pulidora eléctrica.

Para poder asegurar el espesor de película, se deben seguir los siguientes estándares de aplicación:

Espesor de película seca mediante la ASTM D1005-95 (2013): Prueba Estándar para la medición del espesor de película seca de recubrimientos orgánicos usando medidores digitales de micronaje.

Se usan medidores digitales de micronaje que por medio de pulsos magnéticos aproximan el espesor de película seca. La medición de película seca es importante porque entre otros factores, permite calcular la cantidad de sólidos por volumen y aproximar el rendimiento teórico de la pintura. Ambas mediciones son importantes como

factores de comercialización y competitividad de la pintura. Las mediciones de película seca y película húmeda deben ser lo suficientemente similares entre cada muestra para evitar que el espesor añada ruido a las propiedades mecánicas como la dureza o la adhesión.

Espesor de película húmeda mediante la ASTM D1212-91 (2013): Prueba Estándar para la medición del espesor de película húmeda para recubrimientos orgánicos.

Se usan medidores metálicos dentados para poder aproximar el espesor de película húmeda de pintura recién aplicada, esta medición se usa para inferir el rendimiento real de la pintura con diferentes tipos de aplicadores y como dato necesario para el cálculo de los sólidos por volumen del recubrimiento.

3.6 PROPIEDADES FUNCIONALES DEL RECUBRIMIENTO

Adhesión de película mediante la ASTM D3359-09 (2020): Prueba Estándar para la calificación de la adhesión mediante la prueba de la cinta adhesiva.

Usando un trozo de cinta adhesiva con características estándar sobre una pieza de prueba sobre la que se ha aplicado la pintura y se ha dejado curar por completo, se puede verificar el nivel relativo de adhesión al retirar la cinta adhesiva luego de un tiempo predeterminado de espera. La verificación del éxito de la prueba se hace por medio de una guía visual cualitativa. La adherencia es una característica de calidad deseada.

Dureza de la película mediante la ASTM D3363-05 (2011) e2: Prueba Estándar para la medición de la dureza de película mediante la prueba del lápiz.

Usando sets de lápices montados sobre un aplicador estándar, se hace pasar sobre la película de recubrimiento debidamente curada para verificar la dureza de este, si el lápiz no raya la película se repite la prueba con el siguiente lápiz en la escala de dureza del grafito. El último lápiz que no rayó la película se convierte en el rating de

dureza de la pintura, una característica deseada para la pintura de seguridad, debido al alto tráfico que debe resistir.

Tiempo de secado mediante la ASTM D1640: Métodos estándar para la medición del secado, curado o formación de película de recubrimientos orgánicos.

Usando el procedimiento indicado, se determinan los tiempos de secado al tacto, secado para manejo, secado para reaplicación y tiempo de curación.

3.7 PRUEBAS DE DESEMPEÑO DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Formación de corrosión mediante la ASTM D610-08 (2019): Práctica estándar para la evaluación del grado de corrosión en superficies de acero pintadas.

Usando la guía de estándares visuales se clasifica de forma cualitativa el grado de corrosión sufrido por las muestras después de haber estado sumergidas en una solución de agua salada al 5% durante un tiempo previamente definido.

CAPÍTULO IV: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para poder fabricar las probetas de prueba necesarias para evaluar de forma estandarizada las características de desempeño, una vez formulada la pintura se deberá aplicar siguiendo estos pasos:

- 1) Realizar una dilución al 25% de pintura con 75% de xileno. Mezclar vigorosamente hasta uniformizar.
- 2) Aplicar la dilución del paso 1, usando una pistola de aire comprimido, aplicando una capa cada 30 minutos, hasta alcanzar el espesor de película húmeda de aproximadamente 6.5 milésimas de pulgada.
 - a) Medir el espesor de película húmeda usando el procedimiento válido de la ASTM D1212.
 - b) Una vez las láminas estén secas al tacto, medir el espesor de película seca usando un medidor digital compatible con la ASTM D1005.
- 3) Repetir en las nueve láminas de prueba, ocho de estas nueve láminas se moverán a la prueba de corrosión acelerada usando una cámara salina.
- 4) Preparar la solución salina para la cámara de prueba, pesar 10 kg de agua limpia en una cubeta, mezclar con 500 g de sal pura. Agitar hasta disolver.
- 5) Las ocho láminas que ingresarán a la cámara salina deberán dejarse en reposo por no menos de 7 días.
- 6) Realizar el procedimiento de la ASTM D1640 para verificar los tiempos de secado del recubrimiento en la lámina testigo sobrante.
- 7) Dejar en reposo la novena lámina por no menos de 7 días.
- 8) Realizar las mediciones de dureza, adhesión y brillo en el testigo.
- 9) Sumergir las ocho muestras curadas a la cámara salina. Anotar el tiempo de inicio para poder llevar el tiempo total en un ambiente corrosivo acelerado.
- 10) Ejecutar las pruebas de opacidad, densidad y viscosidad sobre la muestra líquida pura del recubrimiento.
- 11) Remover de la cámara salina las láminas pasadas como mínimo 400 h. Verificar el efecto del ambiente corrosivo agresivo usando la ASTM D610.

CAPÍTULO V: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los primeros resultados obtenidos están directamente relacionados a la cantidad máxima de pigmento permitida por el éster epóxico de prueba, cuya prueba en escalera inició en un valor alto de 80% y luego continuó a incrementos de 5%.

Como se podrá notar en la figura 5.1, la concentración de 90% es demasiado para la fuerza ligante de la resina de prueba, 85% es relativamente más estable con una pequeña sedimentación en el fondo, mientras que 80% resultó no tener ningún tipo de sedimentación fuerte. Por lo que la formulación de prueba se calculó tomando como base una carga inicial del 80% de pigmento en peso.

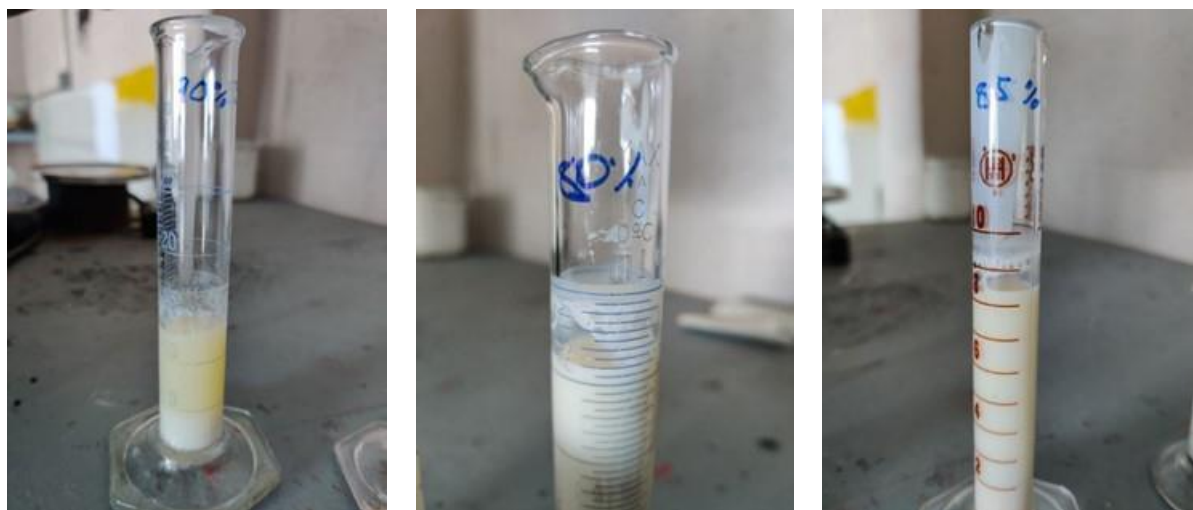


Figura 5.1: Diferentes cantidades de pigmento agregadas a cantidades cada vez menores de resina. La de mayor cantidad de pigmento (izq.) con una concentración de 90% se ve considerablemente sedimentada.

La formulación piloto (ver, tabla 5.1) se formó tomando en cuenta algunos principios de formulación cuya explicación de selección está fuera del alcance de este estudio, sin embargo, se pueden listar de forma simplificada de esta manera:

- 1) Selección y dosificación del dispersante de acuerdo con la cantidad de pigmento seleccionado en la prueba anterior.
- 2) Selección y dosificación de secantes (aditivos) en base a lo recomendado en la hoja técnica (sobre los sólidos de resina).

- 3) Selección y dosificación del solvente en base a las necesidades de reducción de viscosidad, perfil de secado y mecanismo de formación de película.
- 4) Dosificación del aditivo anti-piel en base a la dosificación de secantes.

Tabla 5.1

Formulación de prueba para recubrimiento anticorrosivo a base de ésteres epóxicos.

| Componente | (% p/p) | Función | Comentarios |
|----------------------|---------|--|--|
| Resina Éster Epóxica | 20 | Aglutinante | DUROXYN EF 900/60X |
| Fosfato de Zinc | 73 | Pigmento Anticorrosivo Funcional | Nubirox 302 |
| MEKO | 0.2 | Anti piel | Será declarado carcinógeno por la UE en marzo de 2022. |
| Dispersante | 1.8 | Estabilización del pigmento | Dispersante actúa por estabilización estérica |
| Solvente | 4.5 | Reducción de viscosidad | Xileno |
| Secante A | 0.2 | Secante principal | Sal de cobalto |
| Secante B | 0.3 | Secante secundario | Sal de calcio |

Para evitar problemas de humectación, los aditivos y solventes añadidos se restaron a la cantidad original de pigmento, con el fin de evitar formular por arriba del CPVC e incrementar la porosidad de la película final del recubrimiento.

Una vez formulada, una porción de la muestra se diluyó al 25% en Xileno para probar el rendimiento del recubrimiento aplicándose con aire comprimido. Se necesitaba comprobar que con la dilución el aglutinante aún tenía suficiente fuerza para sostener el pigmento estabilizado y evitar así sedimentación en el envase u obstrucciones en la pistola de aplicación. Afortunadamente, la solución resultó ser extremadamente estable, por lo que se procedió a aplicarse siguiendo el procedimiento experimental.

5.1 APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTO

Usando una pistola de aplicación por gravedad impulsada por aire comprimido, se procedió a aplicar el recubrimiento sobre las nueve láminas de prueba. Simultáneamente mientras se aplicaban las múltiples capas, se monitoreó el espesor de película húmeda, para asegurar que las muestras mantengan una distribución de espesor similar como se muestra en tabla 5.2.

Tabla 5.2

Distribución de espesores de película de las muestras aplicadas.

| Muestra | Espesor húmedo, en mils | Espesor seco, en mils |
|-----------|-------------------------|-----------------------|
| Testigo A | 6.3 | 4.9 |
| Muestra 1 | 6.7 | 5.1 |
| Muestra 2 | 6.4 | 5.0 |
| Muestra 3 | 6.6 | 5.2 |
| Muestra 4 | 6.3 | 5.0 |
| Muestra 5 | 6.6 | 5.1 |
| Muestra 6 | 6.5 | 5.0 |
| Muestra 7 | 6.7 | 5.0 |
| Muestra 8 | 6.6 | 5.2 |

mils (milésimas de pulgada) mils (milésimas de pulgada)

Durante el proceso de aplicación se descartaron 2 muestras extra por tener espesores de película demasiado grandes (arriba de 7 mils).

5.2 MEDICIÓN DE SECADO

Tomando como sujeto de prueba la muestra testigo (que permanecerá fuera de la cámara salina), se midieron los tiempos de secado tomando como parámetros tres valores: tiempo de secado al tacto, tiempo de secado tack-free, tiempo de repintado y tiempo de secado completo basados en la ASTM D1640, los valores se muestran en la tabla 5.3. Los valores son extremadamente bajos, por lo que el recubrimiento se considera de secado rápido.

Tabla 5.3
Resultados de tiempos de secado.

| Parámetro de tiempo | Tiempo en min. |
|---------------------|----------------|
| Secado al tacto | Menor a 2 |
| Secado tack-free | 4 |
| Repintado | 15 |
| Secado completo | 25 |

5.3 PRUEBAS DE ADHESIÓN Y DUREZA

Sobre la misma muestra testigo, se realizó la prueba de dureza una vez finalizado el tiempo de curación de siete días. Esperando resultados con alta dureza, se inició con la mina HB en dirección a minas más duras, culminando en la mina 6H. El recubrimiento superó las pruebas sin problemas con una dureza máxima de H. Otros recubrimientos similares en el mercado tienen durezas entre 2B y H, siendo H el mejor resultado posible.

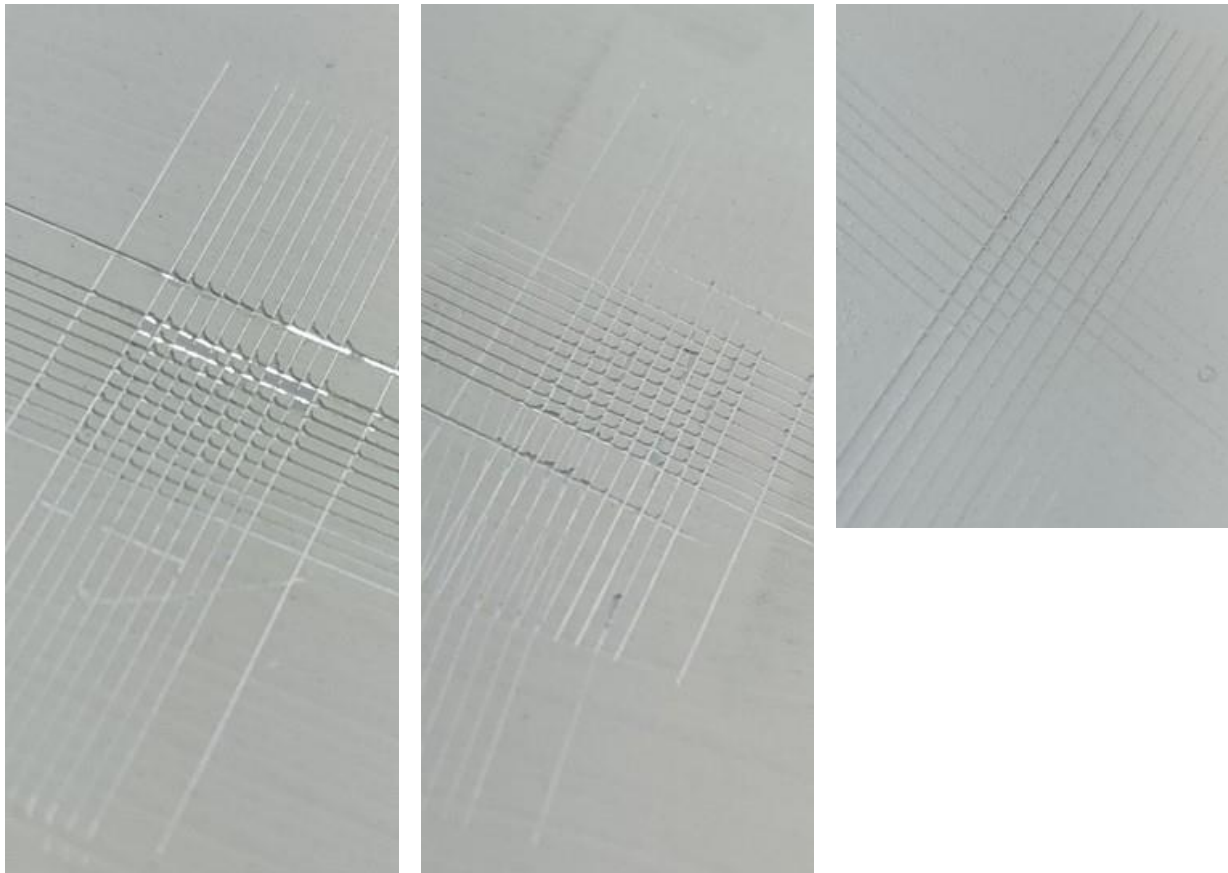


Figura 5.2: Adhesión a diferentes tiempos de curado, de izq. a der.: tres horas, cuatro días y siete días.

Con respecto a la prueba de adherencia, esta se realizó tres horas después de aplicado el recubrimiento, al cuarto día y al final de período de curado de siete días obteniendo los resultados observables en la Figura 5.2 haciendo uso del durómetro como se muestra en figura 5.3. Desde el inicio de aplicación y conforme el recubrimiento continuó su proceso de curación, como era de esperarse, su adhesión al substrato incrementó considerablemente, hasta finalmente llegar a un nivel aceptable dentro de la industria: 5B.

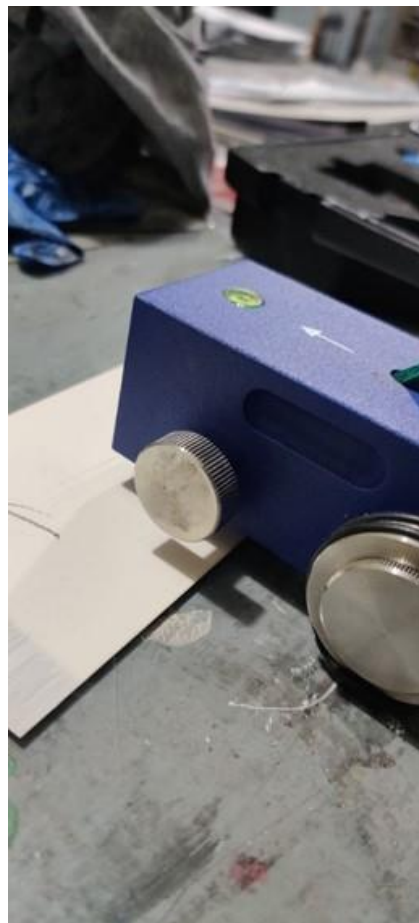


Figura 5.3: Equipo de medición de dureza aplicado sobre la lámina testigo.

La clasificación de adhesión sube considerablemente con el tiempo de curado, llegando a la calificación máxima de 5B al final del séptimo día.

5.4 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL RECUBRIMIENTO

Como se podrá notar, la pintura al tener un alto contenido de sólidos se encuentra en un nivel alto de densidad y una opacidad bastante aceptable. El brillo como resultado de la gran cantidad de pigmento y bajo contenido de resina es bastante bajo, considerándose un acabado mate, que, por ser un recubrimiento anticorrosivo, tiene bajo impacto en su desempeño, la viscosidad es bastante alta y cuesta mucho manipular el recubrimiento en su estado original, por lo que reducciones adicionales serán necesarias si se quisiera comercializar. La opacidad del recubrimiento fue aceptable y se puede apreciar en la figura 5.4.

Con respecto a la estabilidad en el envase, no se tiene evidencia alguna que el recubrimiento tenga problemas de sedimentación o formación de piel con las propiedades fisicoquímicas presentadas en la Tabla 5.4, luego de un periodo de cuatro semanas que han pasado desde la generación de este informe y la fabricación de la muestra original de pintura.

Tabla 5.4

Propiedades del recubrimiento éster epóxico.

| Propiedad | Valor |
|--------------|-------------|
| Densidad | 5.58 kg/gal |
| Opacidad | 96.75% |
| Brillo a 60° | 3.6 |
| Viscosidad | 131 KU |

5.5 PROPIEDADES ANTICORROSIVAS

Luego de permanecer sumergidas las muestras por 400 h, era notorio que algunas de las muestras presentaban signos de corrosión inicial, pero que sin lugar a duda pudieran soportar una cantidad mayor de ataque o una agresividad aún más elevada. La corrosión estaba concentrada en el área de corte principal (ver, figuras 5.5 y 5.6).

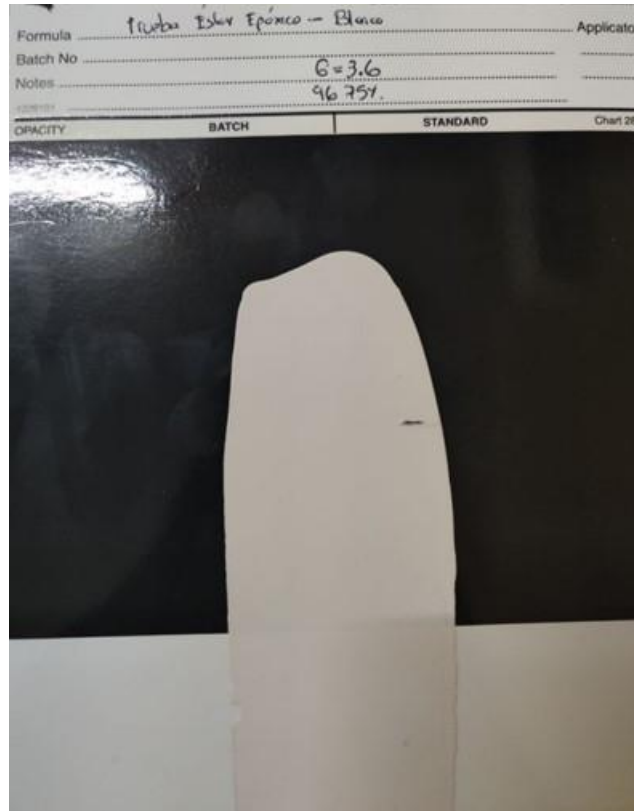


Figura 5.4: Opacidad de la película a 100 micrómetros de espesor.

Una de las láminas presentaba un nivel elevado de blistering generalizado especialmente cerca de la zona cortada del recubrimiento (ver, figura 5.5).

Sin embargo, la mayor parte del resto de muestras presentaban daños menores, salvo una mancha en el borde presente en la muestra 4 sumergida y un daño avanzado de blistering en la muestra 3 (ver figura 5.6).

Todo el daño no fue catastrófico aún y la prueba continuará pasadas las 400 h hasta que se pueda identificar evidencia de daños más graves al recubrimiento o al sustrato. El presente estudio solo abarca las 400 h iniciales. Sin embargo, resistir al menos 200h dentro del cámara salina es dentro de la industria lo suficiente para aprobar la corrosión anticorrosiva del recubrimiento de prueba.

Como se puede apreciar, el recubrimiento está en su gran mayoría prácticamente intacto, por lo que se puede esperar fehacientemente que en condiciones de corrosión acelerada, la muestra fabricada puede soportar sin problemas un ataque salino directo. Pruebas adicionales en equipo más especializado deberá ejecutarse para confirmar los resultados.



Figura 5.5: Daño concentrado en el centro de la marca, se puede notar el desprendimiento de una parte del recubrimiento cerca del corte.



Figura 5.6: daño avanzado en las áreas de corte. Blistering generalizado en los alrededores del corte.

Luego de realizar las pruebas experimentales en base a las normativas estándar mencionadas se obtienen los resultados consolidados en la Tabla 10 para una mejor visualización de las propiedades del recubrimiento evaluado.

Tabla 5.5

Tabla resumen de resultados obtenidos en las diferentes pruebas realizadas.

| Prueba de Estabilidad | | |
|--|---|----------------------------|
| Muestras | Concentración (p/p%) | |
| 1 | 80% | |
| 2 | 85% | |
| 3 | 90% | |
| Prueba de Aplicación | | |
| Muestras | Espesor húmedo (mils) | Espesor Seco (mils) |
| Testigo A | 6.30 | 4.9 |
| Muestra 1 | 6.70 | 5.1 |
| Muestra 2 | 6.40 | 5 |
| Muestra 3 | 6.60 | 5.2 |
| Muestra 4 | 6.30 | 5 |
| Muestra 5 | 6.60 | 5.1 |
| Muestra 6 | 6.50 | 5 |
| Muestra 7 | 6.70 | 5 |
| Muestra 8 | 6.60 | 5.2 |
| Medición de Secado | | |
| Parámetro de Tiempo | Valor | |
| Secado al Tacto | Menor a 2 min. | |
| Secado tack-free | 4 min. | |
| Repintado | 15 min. | |
| Secado Completo | 25 min. | |
| Prueba de adhesión y dureza | | |
| Tiempo | Resultado | |
| 3 horas | 3B | |
| 4 días | 4B | |
| 7 días | 5B | |
| Dureza Máxima | H | |
| Propiedades fisicoquímicas del recubrimiento resultante | | |
| Densidad | 5.58 kg/gal | |
| Opacidad | 96.75% | |
| Brillo a 60° | 3.6 | |
| Viscosidad | 131 KU | |
| Propiedades Anticorrosivas de muestra | | |
| Tiempo de muestra | Descripción | |
| 1 hora | No se observa ningún cambio significativo. | |
| 48 horas | Se observan pequeños puntos de corrosión vecino al corte | |
| 100 horas | Se observa corrosión a lo largo del corte de algunas muestras. | |
| 400 horas | Se observa blistering en 2 muestras con aplicación no uniforme, y no se observa corrosión visible en la mayoría de las muestras con recubrimiento uniforme. | |

CONCLUSIONES

- a. Los recubrimientos a base de ésteres epóxicos presentan características especialmente buenas en lo que a propiedades mecánicas se refiere (dureza o adhesión), algo que era de esperarse dado que el proceso de formación de la resina requiere el uso de uno de los mejores aglutinantes para protección física del mercado, epoxi bisfenol A. Los tiempos de secado por el contrario a pesar de ser extremadamente buenos con tiempos bastante prácticos, evita que pueda ser aplicado con métodos tradicionales como brocha, incluso, la alta velocidad de secado en temperaturas altas (debido a la rápida evaporación de solventes) puede provocar la formación de blisters de calor, reduciendo la adherencia general al sustrato.
- b. La formulación aún puede ser mejorada, substituyendo algunos de los aditivos que, aunque funcionales, pueda que no sean los más adecuados para la química del aglutinante, especialmente el dispersante, que usualmente requieren tipos especiales para resinas epóxicas y que probablemente apliquen a ésteres epóxicos.
- c. En general, el manejo del material puede mejorarse usando solventes con mayor poder de solvencia y menores velocidades de evaporación, ayudando a mejorar el perfil de secado e incrementando la cantidad de pigmento dentro del recubrimiento.
- d. Finalmente, el desempeño anticorrosivo del recubrimiento fue, como era de esperarse para la cantidad de pigmento en la formulación, excepcionalmente bueno, pruebas adicionales en condiciones de corrosión aceleradas más controladas serán necesarias para poder confirmar los resultados de resistencia anticorrosiva.

RECOMENDACIONES

- a. Realizar estudios de escalado adicionales para la cantidad de dispersante en la formulación final del recubrimiento.
- b. Substituir el solvente principal (xileno) por otro solvente de mayor poder de solvencia y menor velocidad de evaporación, para reducir el blistering en altas temperaturas, mejorar el perfil de secado, mejorar la dureza y reducir la porosidad de la película.
- c. Realizar pruebas adicionales en equipos de corrosión acelerada más controlados y así confirmar los resultados obtenidos en las pruebas realizadas en este estudio.

BIBLOGRAFÍA

- Streitberger, H. J., & Goldschmidt, A. (2018). BASF handbook basics of coating technology. Vincentz Network, Alemania.
- Florio, John J., and Daniel J. Miller (2004). Handbook of coating additives. CRC Press, Estados Unidos.
- Koleske, J. V. (1995). Paint and coating testing manual: of the Gardner-Sward handbook. Philadelphia, PA, Estados Unidos: ASTM.
- Brock, T., Grotklaes, M., & Mischke, P. (2014). European coatings handbook. Vincentz Network, Alemania.
- Müller, B., & Poth, U. (2017). Coatings formulation. Vincentz Network, Alemania.
- Winkelaar, A. (2014). Coatings Basics. Vincentz Network, Alemania.
- Salazar-Jiménez, J. A. (2015). Introduction to Corrosion Phenomena: Types, Influencing Factors and Control for Material's Protection. *Revista Tecnología en Marcha*, 28(3), 127-136, Costa Rica.
- ASTM D562-10 (2014): "Método estándar para la medición de la consistencia de pinturas en unidades Krebs (KU) usando un viscosímetro Stormer-Krebs", ASTM International, West Conshohocken, PA, Estados Unidos, 2014, DOI: 10.1520/D0562-10R14.
- ASTM D1475-13 (2020): "Método estándar para el cálculo de la densidad de recubrimientos líquidos, tintas y productos relacionados", ASTM International, West Conshohocken, PA, Estados Unidos, 2020, DOI: 10.1520/D1475-13.
- ASTM D2805-11 (2018): "Método estándar para el cálculo del cubrimiento de pinturas usando reflectometría.", ASTM International, West Conshohocken, PA, Estados Unidos, 2018, DOI: 10.1520/D2805-11R18, www.astm.org.

- ASTM D523-14 (2018): “Método estándar para la determinación del brillo especular.”
ASTM International, West Conshohocken, PA, Estados Unidos, 2018, DOI: 10.1520/D0523-08.
- ASTM D1005-95 (2013): “Prueba Estándar para la medición del espesor de película seca de recubrimientos orgánicos usando medidores digitales de micronaje.”, ASTM International, West Conshohocken, PA, Estados Unidos, 2013, DOI: 10.1520/D1005-95R13.
- ASTM D1212-91 (2013): “Prueba Estándar para la medición del espesor de película húmeda para recubrimientos orgánicos.”, ASTM International, West Conshohocken, PA, Estados Unidos, 2013, DOI: 10.1520/D1212-91R13.
- ASTM D3359-09 (2020): “Prueba Estándar para la calificación de la adhesión mediante la prueba de la cinta adhesiva.”, ASTM International, West Conshohocken, PA, Estados Unidos, 2020, DOI: 10.1520/D3359-09.
- ASTM D3363-05 (2011) e2: “Prueba Estándar para la medición de la dureza de película mediante la prueba del lápiz.”, ASTM International, West Conshohocken, PA, Estados Unidos, 2011, DOI: 10.1520/D3363-05R11E02.
- ASTM D1640 (2018): “Métodos estándar para la medición del secado, curado o formación de película de recubrimientos orgánicos.”, ASTM International, West Conshohocken, PA, Estados Unidos, 2018, DOI: 10.1520/D1640_D1640M-14R18.
- ASTM D610-08 (2019): “Práctica estándar para la evaluación del grado de corrosión en superficies de acero pintadas.”, ASTM International, West Conshohocken, PA, Estados Unidos, 2019, DOI: 10.1520/D0610-08R19.

ANEXOS

ANEXO A: FICHAS TÉCNICAS DE AGLUTINANTES USADOS

A.1 Ficha Técnica: Duroxyn VAX 6127 w/42 WA



All About Resins

TECHNICAL DATASHEET

Liquid Coating Resins and Additives

DUROXYN[®] VAX 6127w/42WA

TYPE

Oxidatively drying, acrylic modified epoxide ester in emulsion

Neutralization agent

3.0 % triethylamine, as salt

FORM OF DELIVERY (f.o.d.)

42 % in water (42WA)
(containing also 9.7 % methoxy butanol)

CONTENT OF FATTY ACIDS

approx. 38 % special fatty acids (as triglycerides)

PRODUCT DATA

Determined per batch:

Dynamic Viscosity DIN EN ISO 3219

dynamic viscosity [mPa.s] 200 - 3000
(10 1/s; 23 °C)

pH-Value DIN ISO 976

pH-value 8,5 - 10,0
(10 %)

Non-Volatile Matter DIN 55671

non-volatile matter [%] 40,5 - 43,5
(150 °C; 10 min)

Not continually determined:

Colour / Appearance VLN 250

colour beige
appearance opaque

Non-Volatile Matter DIN EN ISO 3251

non-volatile matter [%] 40,5 - 43,5
(1 h; 125 °C; 1 g)

Density (Liquids) DIN EN ISO 2811-2

density approx. [g/cm³] 1,03
(20 °C)

Flash Point (Pensky-Martens) DIN EN ISO 2719

flash point [°C] > 100

SPECIAL PROPERTIES

- Quick oxidative drying
- Excellent corrosion resistance
- High water stability
- Good re-coatability

Sole binder for air and forced drying anticorrosive primers and industrial coatings.

DILUTABILITY

Duroxyn VAX 6127w/42WA in supplied form may indefinitely be diluted with water. Therefore, no organic solvent is necessary for the paint production.

The viscosity as supplied may decrease during storage. An addition of 0.1 - 0.5 % Triethylamine will adjust the viscosity.

SUGGESTED USES

Duroxyn VAX 6127w/42WA being a typical epoxy ester resin, has high corrosion resistance. Primary application areas are air-drying anticorrosive primers. Due to the excellent pigment wetting, gloss topcoats can also be formulated.

Good adhesion on metal and flexibility are evident in both oxidatively drying and bake enamels.

PROCESSING

Pigmentation

In order to increase corrosion resistance it is recommended to use suitable anticorrosive pigments. A few examples are modified phosphate hydrat pigments, for example Heucophos ZMP (from Fa. Heubach), or calcium-barium-phosphoric silicates, for example Halox BW 191 (from Lawrence Industries).

Attritors have proved best for dispersion of alkyd resin emulsions. A mill base temperature of 50 °C should not be exceeded.

www.allnex.com

A.2 Ficha Técnica: Duroxyn EF 900/60X



All About Resins

TECHNICAL DATASHEET

Liquid Coating Resins and Additives

DUROXYN® EF 900/60X

TYPE

Air-drying and stoving epoxy resin ester

FORM OF DELIVERY (f.o.d.)

60 % in xylene (60X)

SPECIAL PROPERTIES AND USE

Superior adhesion, hardness and flexibility.
High pigment loading, radiant gloss.
Excellent resistance to temperature, water and alkali.

Anticorrosive paint systems and primers.
Zinc dust paints.

RESIN COMPOSITION

(approx.)

42 % DCO fatty acid (as triglycerides)

PRODUCT DATA

Determined per batch:

Dynamic Viscosity DIN EN ISO 3219
dynamic viscosity [mPa.s] 3000 - 4500
(25 1/s; 23 °C)

Iodine Colour Number DIN 6162
iodine colour number <= 8
50% X

Acid Value DIN EN ISO 2114
acid value [mg KOH/g] <= 3
(solids)

Non-Volatile Matter DIN 55671
non-volatile matter [%] 58 - 62
(120 °C; 5 min)

Not continually determined:

Non-Volatile Matter DIN EN ISO 3251
non-volatile matter [%] 58 - 62
(1 h; 125 °C; 1 g)

Density (Liquids) DIN EN ISO 2811-2
density approx. [g/cm³] 0,97
(20 °C)

Flash Point DIN EN ISO 1523
flash point approx. [°C] 25

DILUTABILITY

| | | | |
|------------------------------|-------------------------------------|------------------------|---|
| white spirit | ⊙ | butyl acetate | ● |
| turpentine oil | ● | methoxypropyl acetate | ● |
| xylene | ● | methoxypropanol | ● |
| Shellsol AB | ● | ethanol | ⊙ |
| acetone | ● | butanol | ● |
| special white spirit 100/140 | ⊙ | methyl isobutyl ketone | ● |
| ● = unlimited dilutability | ⊙ = limited dilutability | | |
| ● = substantial dilutability | ○ = very limited or no dilutability | | |

COMPATIBILITY

| | | | | | |
|------------------|----|----|----|----|----|
| % Duroxyn EF 900 | 90 | 75 | 50 | 25 | 10 |
| % other binder | 10 | 25 | 50 | 75 | 90 |

Amino resins

| | | | | | |
|----------------------|---|---|---|---|---|
| Cymel MI-97-IX Resin | ● | ● | ○ | ○ | ○ |
| Cymel 370 Resin | ● | ● | ● | ● | ● |

Phenolic resins

| | | | | | |
|-----------------|---|---|---|---|---|
| Phenodur PR 882 | ● | ● | ● | ● | ● |
| Phenodur PR 515 | ● | ● | ○ | ○ | ○ |

Other binders

| | | | | | |
|---------------------|---|---|---|---|---|
| nitrocellulose 24 E | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| CAB-551-0.2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

● = definite compatibility ○ = very limited or no compatibility

www.allnex.com

ANEXO B: COMPENDIO DE NORMAS ASTM USADAS EN LA EVALUACIÓN

ASTM D562-10 (2014): “Método estándar para la medición de la consistencia de pinturas en unidades Krebs (KU) usando un viscosímetro Stormer-Krebs”, PAG. 95.

ASTM D1475-13 (2020): “Método estándar para el cálculo de la densidad de recubrimientos líquidos, tintas y productos relacionados”, PAG. 96.

ASTM D2805-11 (2018): “Método estándar para el cálculo del cubrimiento de pinturas usando reflectometría.”, PAG. 97.

ASTM D523-14 (2018): “Método estándar para la determinación del brillo especular.” PAG. 98.

ASTM D1005-95 (2013): “Prueba Estándar para la medición del espesor de película seca de recubrimientos orgánicos usando medidores digitales de micronaje.”, PAG. 99.

ASTM D1212-91 (2013): “Prueba Estándar para la medición del espesor de película húmeda para recubrimientos orgánicos.”, PAG. 100.

ASTM D3359-09 (2020): “Prueba Estándar para la calificación de la adhesión mediante la prueba de la cinta adhesiva.”, PAG. 101.

ASTM D3363-05 (2011) e2: “Prueba Estándar para la medición de la dureza de película mediante la prueba del lápiz.”, PAG. 102.

ASTM D1640 (2018): “Métodos estándar para la medición del secado, curado o formación de película de recubrimientos orgánicos.”, PAG. 103.

ASTM D610-08 (2019): “Práctica estándar para la evaluación del grado de corrosión en superficies de acero pintadas.”, PAG. 104.