

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



**DEPTO. DE PASANTES Y
EXAMENS PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**APLICACION DEL HULE CLORADO EN
LA INDUSTRIA DE PINTURAS**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A

MARTINEZ AVILA GUSTAVO

CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.

1980

M-19150



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

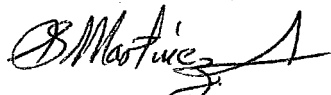
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado originalmente según el tema.

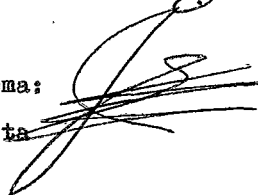
PRESIDENTE Prof. Julio Teran Zavaleta
VOCAL Prof. Hector Sobol Zaslav
SECRETARIO Prof. Antonio Reyes Chumacero
1er. SUPLENTE Prof. Rolando Barroa Ruiz
2do. SUPLENTE Prof. Margarita Gonzalez T,

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de Servicio Técnico de
Pigmentos y Productos Químicos S.A.

Nombre completo y firma del sustentante:
Gustavo Martinez Avila



Nombre completo y firma del asesor del tema:
Prof. Julio Teran Zavaleta



A MI MADRE

NATALIA AVILA DE MARTINEZ

Que con su alegría e inquebrantable fe en mí, me dió la fuerza suficiente para alcanzar el objetivo más importante de mi vida.

A MI PADRE

BENJAMIN MARTINEZ PINEDA

Quien siempre me brindó su apoyo y comprensión.

A MIS MAESTROS

Que compartieron conmigo su sabiduria e hicieron de mí
un hombre util a la sociedad.

A MI FACULTAD DE QUIMICA

Recinto sagrado en donde pase el tiempo más
feliz de mi vida.

A MIS HERMANOS

Que tanto se preocuparon por mí y cuyo ejemplo me inspiró y
fue mi guía.

A MI ESPOSA

Que mucho me alentó.

A MIS HIJOS.

TESIS

APLICACION DEL HULE CLORADO EN LA INDUSTRIA DE PINTURAS

	Página
Introducción	1
Antecedentes	3
Historia	5
Estructura Molecular	6
Metodos de producción	10
Propiedades	12
Solventes	16
Plastificantes	19
Compatibilidad con Resinas	21
Pigmentación	23
Proceso de Dispersión	27
Dispersión de los Pigmentos	29
Equipos para Dispersión	35
Pinturas para Tráfico	43
Poder Cubriente	45
Trabajo Experimental	47
Resultados Obtenidos	48
Metodos de prueba	49
Concentración Volumetrica del Pigmento	54
Recubrimientos No Inflamables	59
Conclusiones	61
Bibliografia	63

INTRODUCCION

Existe la creencia de que las pinturas ó recubrimientos son simples - productos, que se hacen mezclando pigmentos con un vehículo formado - por aceites, resinas ó lacas.

Este mal concepto se aclara rapidamente, cuando se visita una moderna fábrica de pinturas y se conocen sus laboratorios de investigación y control, en donde se desarrollan las fórmulas y pruebas de los diferentes tipos de recubrimientos que producen, se revisa que cada lote fabricado cumpla fielmente con las estrictas normas de calidad que le fueron diseñadas durante su formulación.

Mucha gente no tiene idea de lo que fué la industria de pinturas hace poco tiempo, ni de su evolución y desarrollo que la llevo a dejar de - ser empirica, convirtiendose en la altamente avanzada y compleja industria química que es hoy.

La industria de pinturas utiliza el mayor número y amplia variedad de materias primas que cualquier otro segmento de la industria química. Entre estos materiales podemos encontrar algunos que son muy conocidos como el agua, aceite de pino, peróxido de hidrogeno, alcohol desnaturado, glicerina, talco, aceite de ricino, de pescado, amoniaco, etc. Y por otro lado productos que solo los conocen personas con mayores -- conocimientos de química entre ellos se encuentran anhídrido ftálico, pentaeritritol, trimetilol etano, epíclorhidrina, ácido para toluen -- sulfónico, estireno, acetato de vinilo, metil metacrilato, solo para - mencionar algunos pocos.

La planta de pinturas que fabrica una amplia línea de acabados, facilmente utiliza un mínimo de trescientos tipos de materias primas e intermediarios.

La técnica compleja de ésta industria química, es reforzada por la variedad sin par de sus productos terminados, el numero de ellos hechos

por una sola fabrica puede llegar a varias decenas, muchos de esos --- productos son diseñados para hacer un trabajo especifico y para un solo cliente.

Los fabricantes de hule sintetico y adhesivos preparan varios tipos de plásticos sintéticos, sin embargo pocos fabrican la resina sintetica ó elastómero del mismo tipo químico que se utiliza en pinturas, la resina ~~constituye~~ el ligante ó formador de película de la mayor parte de las pinturas que se fabrican hasta la fecha.

Las compañías de pinturas, desarrollan y producen muchas de esas resinas sintéticas haciendo reaccionar químicamente los monómeros, es decir por medio de una polimerización química.

Las resinas se modifican con otros agentes para mejorar sus propiedades, uno de esos modificantes externos es el hule clorado.

Las pinturas de hule clorado se utilizan extensamente en depositos para agua, para marcar la raya central de las carreteras, estructuras -- terrestres de todos los tipos basadas en acero, en buques de todos -- tamaños, plataformas de perforación, pinturas de mantenimiento y para la construcción, instalaciones químicas y en otras muchas aplicaciones

El amplio uso de ésta resina se debe a que es una excelente formadora de película, permite la formación de recubrimientos químicamente re--- sistentes y sus películas son excelentes barreras para el vapor. --- de agua y oxigeno, además se pueden obtener películas de secado muy -- rapido.

ANTECEDENTES .

En la industria de pinturas encontramos un gran número de recubrimientos, cada uno de ellos diseñado para embellecer y proteger instalaciones, equipos y construcciones.

Cada recubrimiento reúne las características necesarias que debe tener para cumplir satisfactoriamente las misiones que se le encargaron, en el lugar y condiciones ambientales específicas. Actualmente se formula con extremada precisión, con el objeto de obtener acabados adecuados para cualquier tipo de condiciones, los acabados universales van siendo relegados al campo de las pinturas domésticas, en tanto que las pinturas industriales se diversifican constantemente.

En ésta gran variedad de recubrimientos encontramos un formador de película muy versátil : el Hule Clorado o Caucho clorado que se utiliza en tintas, adhesivos y pinturas. En el presente trabajo veremos su aplicación en la industria de pinturas, así como una de las etapas más críticas de la preparación de los recubrimientos, que es el proceso de la Dispersión.

En ésta fase de la fabricación, se desarrollan las propiedades más importantes que proveen los pigmentos en una película pigmentada, como son: Poder cubriente, color, tersura y brillantez.

Revisaremos el principio de funcionamiento de cada equipo dispersor que se utiliza en pinturas y se calculará por medio de la teoría de Kubelka-Munk que usa lecturas de reflectancia, el rendimiento teórico de una serie de pinturas para tráfico formuladas con diferentes inertes o ampliastes.

La evolución de esas formulaciones altamente especializadas, requirió cerca de 40 años y siempre se han utilizado ampliastes en su preparación para controlar el flujo y el brillo. Sin embargo no se han hecho estudios sobre la contribución de los inertes a las propiedades ópticas del recubrimiento y siendo su visibilidad y rendimiento las propiedades más importan-

tes física y comercialmente, surge de aquí la necesidad de realizar un estudio sistemático y comparativo de las propiedades ópticas con las que contribuye cada carga o inerte, de ésta forma ofreceremos la información que servirá a los formuladores a hacer la mejor selección de las cargas para mejorar las cualidades del recubrimiento más popular -- preparado con el caucho clorado que es la pintura para tráfico, una de las pocas destinadas a no proteger materiales sino a aumentar la seguridad del tráfico en ciudades y carreteras.

Es un trabajo arduo para los nuevos profesionales de la química, que trabajan en la industria de pinturas, llegar a conocer con detalle a cada uno de los múltiples recubrimientos así como su proceso de fabricación. Con éste trabajo pretendo dar un panorama amplio de la etapa de la dispersión y del análisis del rendimiento, conceptos que se pueden extrapolar a todos los recubrimientos. Y así contribuir con esta modesta obra al enriquecimiento de nuestra creciente tecnología industrial.

HISTORIA

Al principio del siglo 19 se creía que el hule era inafectado por el cloro y Berzelius en su libro de texto de 1839 recomendaba tuberías de hule, para usarse con cloro gaseoso.

En 1846 Parks patentó un proceso para el tratamiento del hule con cloro, para mejorar sus propiedades contra el envejecimiento ó degradación aumentando su estabilidad.

En 1857 Engelhard y sus asociados, obtuvieron una patente para clorar soluciones de hule y la precipitación del producto, otras patentes -- fueron surgiendo posteriormente para procesos similares.

Aun Edison obtuvo un privilegio de invención para la cloración de una goma que se obtiene de la evaporación del jugo de un árbol del archipiélago malayo y de la India.

El hule natural cis-poliisopreno, es un material el cual ha atraído la atención de los químicos de pinturas por muchos años, debido a su resistencia al agua, ácidos y álcalis y medios corrosivos en general.

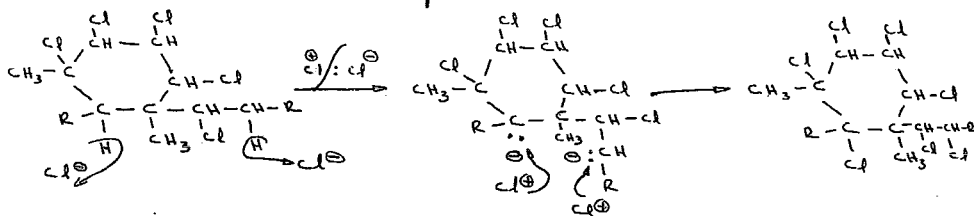
No se puede usar como ligante en su forma natural, el hule no vulcanizado da películas blandas y pegajosas las cuáles se descomponen muy rápidamente en la exposición al aire y a la luz, mientras que el hule vulcanizado es insoluble en solventes.

Durante el siglo 19 se había encontrado que la cloración del hule natural, daba productos los cuáles tenían propiedades muy alentadoras -- como formadoras de película.

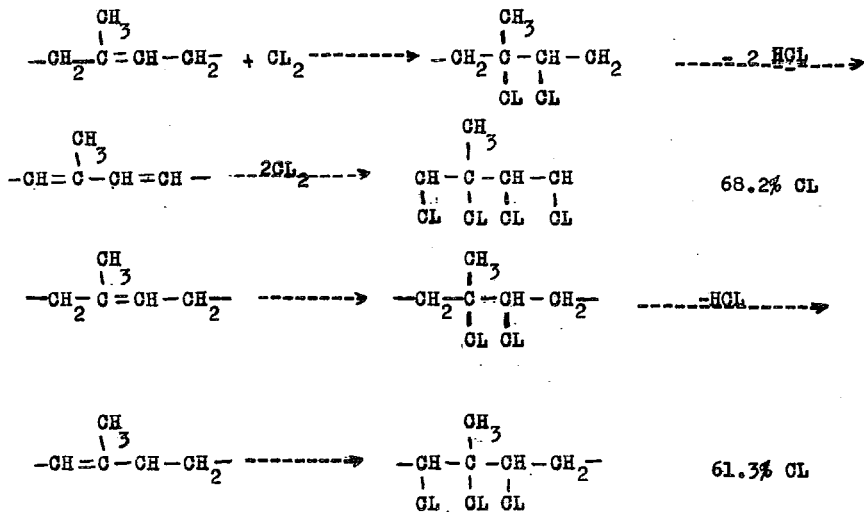
Fue hasta los años 30's que se pudo producir en calidades realmente apropiadas para lacas y la importancia comercial del hule clorado como ligante data de ese tiempo.

El hule clorado es una resina ampliamente utilizada en casi todo el mundo, sus aplicaciones más importantes se encuentran en : pinturas, adhesivos y tintas de imprenta.

7



Para obtener un producto estable, es necesario clorar hasta que el contenido de cloro se halle entre 65 y 67%. Se ha postulado que contenidos altos de cloro, se obtienen por un proceso alternado de cloración y dehidrocloración.



Bloomfield demostró que no tenía valor el número de Iodo al final del paso 2 ya que podría deberse a impedimento estérico o a ciclización. Ramakrishnan y otros también estudiaron la reacción y sugirieron una ciclización. Farmer opina que la ciclización ocurre durante la halogenación por sustitución y depende de iniciadores que son generadores de radicales libres.

El proceso de cloración produce macromoléculas, con una estructura irregular, inicialmente la reacción predominante es la de cloruros alílicos por sustitución con la pérdida de grupos metilo.

El siguiente paso consiste en una adición extensiva de cloro y ciclización dentro de las cadenas del polímero para dar conjuntos de seis anillos.

Y finalmente una lenta adición y sustitución eleva el contenido de cloro a cerca de 65% que corresponde a la fórmula empírica:

Como promedio tres unidades repetidas de cada cuatro intervienen en la ciclización mientras que solo una reacciona por sustitución y adición. Esto significa que las macromoléculas consisten en conjuntos de tres, separados la mayoría por secciones acíclicas muy cortas.

Durante la ciclación algunas unidades de Isopreno llegan a aislarse en la molécula de hule y son incapaces de formar un anillo de ciclohexano con sus inmediatos vecinos, porque ambos meros ya han reaccionado y una cierta proporción de la molécula quedara como estructura de cadena abierta. Es posible calcular la proporción de unidades aisladas si hacemos la suposición de que la probabilidad de reacción de todas las unidades es la misma. En este caso para una cadena de más de 16 unidades, una de cada 7 meros de Isopreno debera estar aislada es decir por cada siete unidades seis ciclizaran para formar tres anillos de ciclohexano y la septima quedara como cadena abierta.

Análisis espectrográficos con rayos infrarojos, han confirmado que hay alguna cloración de los grupos metilo en la estructura.

Los compuestos así formados están presentes solo en cantidades muy pequeñas. Es improbable que todas las unidades no ciclizadas tengan igual reactividad y posibilidad de variación en la molécula de hule clorado tales como la incidencia de ramificación.

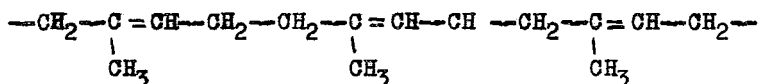
Hay también evidencias, tanto químicas como espectrográficas por medio del infrarrojo de la presencia de insaturaciones y de oxicompuestos.

Aunque la cantidad de esos compuestos es pequeña, son probablemente -- suficientes para afectar propiedades como la solubilidad y compatibilidad con resinas.

METODOS DE PRODUCCION

El hule natural del árbol Hevea Brasiliensis, es un polimero de adición de Isopreno $-\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$, el polímero casi no tiene ramificacio--

nes, la formula estructural contiene dobles ligaduras en la configura--
ción cis.



El grado de polimerización es de cerca de 5000 unidades, cada unidad --
tiene una doble ligadura y es la que hace posibles muchas de las reac--
ciones del hule incluyendo la vulcanización y la cloración.

Esas dobles ligaduras son tambien responsables del rápido envejecimien--
to de las películas de hule natural y de la prontitud con la cual es a--
tacado por el ozono.

Antes de que el hule sea convertido en hule clorado, debe despolimeri--
zarse a una longitud de cadena apropiada, este proceso es llevado a ca--
do desmenuzando ó masticando el hule entre rodillos calientes. El hule
masticado se disuelve en un solvente inerte, como el tetracloruro de --
carbono y la solución de hule de 4 a 6% de concentración es clorada en
reactores resistentes al ácido clorhídrico, provistos de condensadores
de reflujo, pasando el cloro gaseoso hasta que la cantidad requerida ha
sido absorbida, para dar un producto final conteniendo de 65 a 68% de -
cloro.

Casualmente se descubrió que la degradación de la molecula de hule clo--
rado reduce la viscosidad.

El ácido clorhídrico liberado en la reacción de polimerización es absor--
bido separadamente y recuperado.

La solución es liberada del exceso de cloro y ácido clorhídrico por eva--
poración bajo reflujo ó en algunos casos por lavados en soluciones al--

calinas diluidas. La separacion de los productos puede llevarse a cabo por destilación directa ó por arrastre con vapor, pero generalmente se efectua por precipitación en agua caliente ó alcohol.

El tetracloruro de carbono se recupera y se vuelve a usar, el producto precipitado se separa por filtración y es cuidadosamente lavado y seco, si es necesario se muele y finalmente se envasa para su envio.

Usualmente se le adiciona un agente estabilizador en la precipitación ó durante la molienda.

Tambien por varios años se preparo el hule clorado por cloración del -- latex de hule , pero el producto obtenido presentaba inferior resistencia quimica.

PROPIEDADES

El hule clorado se suministra en la forma de un polvo blanco amorfo y se encuentra disponible en diferentes grados de viscosidad, que se determinan haciendo una solución del hule clorado en tolueno, al 20% en peso y se le mide la viscosidad en centipoises a 25° C.

Cada grado se vende, en un intervalo de viscosidad de 10% la viscosidad nominal. El hule clorado con un peso molecular aproximado a 3500 da una viscosidad de 5 cps. y el de peso molecular de cerca de 20000 dará 125 centipoises.

El hule clorado preparado por los diferentes fabricantes, difiere ligeramente entre sí en varios aspectos, tales como rango de viscosidad, color en solución, compatibilidad y por esto es necesario revisar que el producto en particular, sea el apropiado antes de usarlo en gran escala. Muchos productos se piden en viscosidades intermedias, que no se pueden lograr utilizando los grados de viscosidad estandar, para obtener esas viscosidades, se deben hacer mezclas de diferentes grados, de acuerdo a una tabla logaritmica de mezclas.

Sin embargo la diferencia en propiedades, de los grados de baja viscosidad 5-10 cps y la de los de alta viscosidad 90 cps ó más, son tales -- que unicamente deberan ser mezclados, cuando se encuentren requerimientos específicos.

La estabilidad de las películas basadas en hule clorado, son adecuadas para servicio continuo hasta 80° C, se produce una apreciable descomposición por encima de los 130° C y si se continua calentando el producto se descompone completamente y se carboniza sin fundirse por encima de los 200° C. No obstante las películas de plasticos recubiertas con tintas basadas en hule clorado, se pueden sellar en caliente a 200° C sin dificultad.

El producto no es inflamable, sin embargo el carbón que se produce por calentamiento prolongado puede arder.

El hule clorado tiende a desprender ácido clorhídrico, pero se corrige éste defecto con estabilizadores.

La acción del estabilizador es la de atrapar las pequeñas cantidades de HCL, el cual se forma durante la exposición de la película evitando su acción catalítica. Por esta razón los compuestos epóxicos y la epíclorhidrina, son buenos estabilizadores para polímeros clorados.

En general los productos comerciales, contienen cerca de 1% de un compuesto epoxi y esto es suficiente para estabilizarlo durante el almacenamiento y para propósitos normales.

Cuando el producto se usa en esmaltes de horneado ó cuando se expone a -- temperaturas anormales, se requiere la adición extra de estabilizadores. Se usan dos pruebas diferentes para determinar la estabilidad básica -- del hule clorado:

- 1.- Calentando el producto a 130° C ó 170° C en atmósfera de aire ó nitrógeno y midiendo la cantidad de ácido clorhídrico emitido.
- 2.- Calentando una solución al 30% en peso en xileno a 100°C y determinando el tiempo requerido para cambiar a color azul un papel con rojo -- congo colocado a 5 cm de la solución.

Los estabilizadores epóxicos, no muestran buen funcionamiento en la segunda prueba, pero con una con una pequeña adición de un compuesto básico tal como el hidróxido de sodio (soda ash) se obtienen excelentes resultados, pero se debe de mezclar completamente en la solución del hule clorado.

La irradiación de películas de hule clorado, con luz ultravioleta conduce a la decoloración indeseable, probablemente asociada con la liberación de ácido clorhídrico y la introducción de ligaduras dobles conjugadas.

ESTABILIDAD A LA GELACION

Como regla general es recomendable almacenar las pinturas en envases lacaados, si ésto no puede hacerse, la adición de cerca del 0.5% de epíclorhidrina sobre peso de hule clorado, no solamente estabiliza la fase líquida, sino que también inhibe la corrosión del envase.

La gelación debida a la ligera incompatibilidad de resinas, que produce un gel de condiciones metaestables, puede curarse por calentamiento o -- por la adición de un solvente apropiado. Esta gelación reversible no es importante, la más importante es la gelación irreversible, causada por -- la acción de pigmentos reactivos o cloruros metálicos, especialmente cloruro férrico.

En la presencia de fierro libre la gelación es muy probable, particularmente si hay ácido clorhídrico porque conduce a la formación de cloruro férrico el cual acelera la amplitud de la gelación.

La gelación ocurre más rápidamente en solventes cetónicos y es menos frecuente observarla en otros solventes polares y es lo menos común en solventes hidrocarbonados.

La gelación es un proceso complejo que involucra diferentes mecanismos -- uno de los principales incluye la dehidrocloración catalizada por un cloruro metálico, para formar estructuras insaturadas, en el segundo paso -- hay cruzamiento de ligaduras para dar macromoléculas que muestran las -- propiedades de un gel.

La prevención de la gelación en pinturas que contengan metales reactivos y pigmentos, se logra con la adición de compuestos básicos como el óxido de magnesio, óxido de zinc o carbonato de sodio anhidro, también se -- recomiendan mezclas de óxido de fierro y óxido de magnesio en una concentración de 2 a 5% sobre el pigmento.

El caucho clorado debiera ser almacenado en un sitio frío y seco, porque la absorción de agua puede alcanzar un valor de 0.8% en 24 hs. a 80% de

humedad relativa. El caucho clorado normalmente contiene arriba de 0.2% de humedad y aunque la absorción de humedad es despreciable debajo de - 50% de H. R. puede llegar a absorber cerca de 2% de agua si es expuesto por una semana a 90% de humedad relativa y la inclusión de agua reduce la claridad de las películas de hule clorado e incrementa su permeabilidad al agua.

Si se usan envases no recubiertos, la presencia de agua en solventes miscibles incrementa el riesgo de la corrosión del envase en el espacio ocupado por los vapores; la adición de un estabilizador volátil tal como la epiclorhidrina o el óxido de propileno previenen ésta corrosión. La epiclorhidrina y el óxido de propileno son líquidos tóxicos y se debe evitar respirar los vapores y prevenir el contacto del líquido con la piel.

SOLVENTES PARA CAUCHO CLORADO

Es soluble en muchos tipos de solventes, incluyendo hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, ésteres, cetonas más complejas que la acetona y no es soluble en agua, alcoholes simples o hidrocarburos alifáticos, es soluble en solventes de ligaduras de hidrógeno débiles, que tengan parámetros de solubilidad en intervalo de 8.4 a 10.6, con solventes de ligadura de hidrógeno media de 7.8 a 10.7, aunque los tipos de mayor viscosidad pueden ser menos solubles en los solventes de mayor valor. El hule clorado es insoluble en solventes con ligaduras fuertes de hidrógeno.

Entre los solventes con ligadura de hidrógeno debil se encuentran los siguientes:

Solvente	Parámetro de Solubilidad
Tolueno	8.9
Xileno	8.8
Nitrobenzeno	10.0
Cloruro de metileno	9.7
Tricloroetileno	9.3
Percloroetileno	9.4
Con ligadura média	
Esteres	
Acetato de etilo	9.6
Acetato de butilo	9.1
Acetato de cellosolve	8.7
Cetonas	
Metil etil cetona	9.3
Metil isobutil cetona	8.4
Cicloexanona	9.9

Tambien hay solventes de ligaduras debiles, medias, y fuertes que no disuelven al caucho clorado, entre ellos se encuentran los siguientes:

<u>Ligadura debil</u>	Parametro de solubilidad δ
Hexano	7.3
Gas nafta	7.6
<u>Ligadura media</u>	
Acetona	10.0
Metil cellosolve	10.8
<u>Ligadura fuerte</u>	
Metanol	14.5
Etanol	12.7
Buta nol	11.4
Etilen glicol	14,2
Cicloexanol	11.4

MEZCLA DE SOLVENTES

En la practica las superficies recubiertas con hule clorado estan basadas principalmente en mezclas, en donde los verdaderos disolventes son diluidos con solventes alifaticos más baratos, tales mezclas no solo -- son menos costosas que los disolventes puros, sino que tambien reducen la tendencia a remover las partículas de pintura en el repintado.

Las mezclas de solventes tambien se usan para mejorar la brocheabilidad de la pintura y sus cualidades de aplicación con pistola de aire, otra ventaja adicional es que tienen menos olores objetables que los solventes aromáticos, algunos países han dictado disposiciones contra pinturas o adhesivos que contengan predominantemente solventes aromáticos. Se debe de tener mucho cuidado al escoger los solventes , cuando el amarillamiento es perjudicial, porque algunos solventes tales como el tetrahidronaftaleno y solventes terpénicos impuros pueden causar rápida

decoloración de las pinturas de hule clorado.

Se deben tomar muchas precauciones cuando, se fórmulen pinturas con alquidales ya que muchos de ellos se venden como soluciones, con arriba de 40% de sólidos en gas nafta, se deben de incluir solventes de alto punto de ebullición, para asegurar que el hule clorado no sera precipitado por los solventes en la ultima etapa del secado.

Asimismo se debera tener en cuenta que los grados de alta viscosidad tienen una relativa baja tolerancia para los no solventes.

Mezclas de solventes usadas para hule clorado

Acetona	50--80	
Hexano	50--20	0--40
Acetato de metilo		100 - 60
Xileno	25 - 20	
Gas nafta	75 - 80	
Acetato de butilo	100 - 30	
Gas nafta	0 - 70	

PLASTIFICANTES

El hule natural es notablemente flexible y elástico, pero el hule clorado es quebradizo y requiere plastificantes, cuando se usa como formador de película.

Para retener la buena resistencia química del caucho clorado, es necesario que el plastificante sea también resistente, entre los que cumplen con ésta propiedad están las parafinas cloradas y el difenilo clorado. La selección del plastificante dependerá en primer lugar del uso del recubrimiento, así si se requiere resistencia química, se emplearán plastificantes no saponificables, usualmente del tipo de la parafina clorada, la cantidad del plastificante es muy importante, puesto que afecta las propiedades de la película, si plastificamos deficientemente la película será dura pero más quebradiza y su adhesión puede ser baja, si sobre plastificamos la película será blanda y más termoplástica y consecuentemente sufrirá más retención de polvo, la permeabilidad de la película también se afecta.

Las principales propiedades del plastificante que se deberán tener en cuenta son: Compatibilidad, que sea químicamente inerte, fuerza y tenacidad de la película, estabilidad a la luz, permeabilidad al vapor de agua y volatilidad o permanencia en la película.

La compatibilidad del plastificante se comprueba por la formación de películas transparentes, cuando se evapora una solución de partes iguales del caucho clorado y el plastificante en un solvente mutuo.

Para retener la buena resistencia química del hule clorado, es necesario que el plastificante sea igualmente resistente, los que tienen ésta propiedad son las parafinas cloradas y el difenilo clorado.

Para preparar pinturas que requieren la máxima resistencia química, se escogerán la parafina clorada o los difenilos clorados, cuando no se requiere resistencia química se pueden utilizar los plastificantes saponi-

ficables, así como la cantidad y naturaleza del plastificante afecta -- las propiedades mecánicas de la película, también puede afectar la permeabilidad al vapor de agua, la plastificación ~~excesiva~~ incrementa la permeabilidad y a igual plastificación, la permeabilidad decrece con el incremento del peso molecular de un tipo dado de plastificante.

Una de las aplicaciones prácticas de pinturas con gran resistencia es - la que se utiliza en áreas radioactivas y se ha encontrado que la retención de contaminantes radioactivos es más bajo con parafinas cloradas - de 54% de contenido de cloro, que con parafinas cloradas con 42% de contenido de cloro y el valor de la retención con ftalato de dibutilo es - mucho más alto, además el valor de la retención depende de la cantidad de plastificante presente.

La diferencia en permeabilidad no es significativa en películas de igual espesor, ~~fabricadas~~ con caucho clorado de 20 y 90 cps al mismo contenido de plastificante, sin embargo las propiedades mecánicas fuerza tensil y elongación de las películas de 90 cps son más grandes que las de 20 cps a igual plastificación.

COMPATIBILIDAD CON RESINAS

El hule clorado se puede utilizar como resina modificadora, para impartir sus propiedades a mezclas con otras resinas.

La característica que distingue a las películas de caucho clorado, es su alta resistencia al ataque por ácidos, álcalis y a la oxidación, tiene baja permeabilidad al agua y al vapor de agua, alta resistencia eléctrica y son inflamables.

Se mezclan con alquidales o aceites para mejorar propiedades como brillo adhesión, y facilidad de aplicación. El alquidal contribuye a la buena adhesión mientras que el hule clorado mejora el secado, la dureza y resistencia química.

Algunas resinas se usan como modificadoras del hule clorado, para mejorar propiedades tales como brillo o adhesión a ciertos sustratos o para incrementar la estabilidad a la luz, entre las resinas que mejoran la adhesión están los alquidales de aceite de ricino crudo que proveen buena adhesión sobre lámina galvanizada.

También el caucho clorado se adiciona a pinturas basadas en otras resinas y aceites secantes, para incrementar la dureza, resistencia al deterioro, a la flama y sus propiedades a la intemperie.

Para comprobar la compatibilidad se utiliza el siguiente método:

Se preparan por separado dos soluciones en xileno al 25% en peso, una de hule clorado y la otra de resina, se mezclan completamente y se escurre la solución sobre un vidrio, se deja secar la película en condiciones controladas de temperatura y humedad relativa, 24° C y 60% de H.R. Si la película muestra transparencia se considera que son compatibles. En general el caucho clorado es completamente compatible con los alquidales largos, parcial o cabalmente compatible con los medios y normalmente incompatible con los cortos.

Entre las resinas que son compatibles con el hule clorado se encuentran

las siguientes, resinas maléicas y ésteres de brea, algunas resinas de urea y melamina formaldehído y es incompatible con resinas fenólicas, - esterres de celulosa, vinílicas y asfalto.

La compatibilidad aumenta, cuando se reduce la viscosidad del hule clorado, las pinturas en él y plastificadas con resinas blandas, en general tienen buena adhesión. Una buena adhesión sobre muchas superficies puede obtenerse adicionándole un plastificante no secante y particularmente si se incluye en la formulación, un solvente de alto punto de evaporación, tal como el acetato de cellosolve.

Estas formulaciones no se hacen quebradizas con el tiempo y la adhesión frecuentemente es mejor que si se usara el alquidal solo.

PIGMENTACION DE LAS PINTURAS CON CAUCHO CLORADO

Muchos de los pigmentos usados en la industria de pinturas, pueden usarse con hule clorado, sin embargo es esencial hacer una selección cuidadosa dependiendo del uso final que tendra el recubrimiento, así un pigmento resistente a los ácidos debiera usarse en las pinturas resistentes a los ácidos.

Se recomienda utilizar el bióxido de titanio, porque es inerte y puede emplearse no solamente para pinturas blancas sino tambien coloridas.

Los pigmentos seleccionados para pinturas resistentes a productos químicos, podran ser inorganicos del tipo no reactivo tal como el óxido de fierro, de cromo o pigmentos organicos como los azules ftalocianina resistentes a la cristalización, verdes ftalocianina y negros de humo.

Para hacer la molienda o dispersión de la siguiente lista de pigmentos debiera tenerse precaución.

Pigmentos duros o abrasivos, tales como el óxido de cromo, oxidos de fierro calcinados y bioxido de titanio, no deberan molerse en molinos de bolas de acero, porque los pigmentos causan desgaste de las bolas, formando un producto finamente dividido que puede promover la gelación de la base de molienda, particularmente si se usan solventes polares.

El óxido de zinc no debiera emplearse en los acabados en grandes cantidades puesto que no ofrece buenas propiedades a la intemperie y en cambio puede reaccionar violentamente, cuando se calienta a temperaturas de 216° a 220° C.

El óxido de zinc tampoco se podra usar en pinturas de horneado y no debera molerse con hule clorado en seco.

Muchos pigmentos inorganicos actuan satisfactoriamente con el caucho clorado exepcto el azul de prusia y el azul ultramar los cuales tienden a causar floculación.

Los pigmentos metálicos especialmente el aluminio en polvo o en pasta

y el cobre pueden causar gelación, particularmente si están finamente divididos, la gelación también la puede causar el óxido de cobre.

El aluminio en polvo se emplea mucho como una barrera y como pigmento reflejante del calor. La evidencia es de que posee pocas propiedades anticorrosivas reales, si es que tiene algunas, el óxido de zinc se utiliza con frecuencia como un receptor de ácido o para ayudar a controlar la velocidad de Lixiviación de un antiincrustante, raramente se emplea como pigmento. El óxido de antimonio se utiliza normalmente como un aditivo retardador de la llama, no como pigmento.

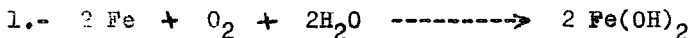
Pigmentos rojos, los óxidos de hierro se prefieren en primarios o imprimaciones, capas intermedias y de acabado.

Los rojos orgánicos tienden a carecer de resistencia química y a los disolventes, se prefieren los óxidos de hierro para colores amarillos y para los verdes los óxidos de cromo y los verdes ftalocianina.

Otros pigmentos tienen mejor comportamiento, si se emplea en la formulación un receptor ácido adicional por ejemplo el carbonato de calcio, éstos pigmentos incluyen al amarillo cromo que se utiliza en las pinturas de tráfico.

Pigmentos Anticorrosivos.

La corrosión es un fenómeno electroquímico en el cual un metal en su forma elemental, se convierte en un óxido. En el caso del hierro la corrosión u oxidación puede describirse en una forma simplificada de la siguiente manera:



La presencia de otros materiales como cloruros, sulfatos aun en pequeñas cantidades aceleran la corrosión.

El comportamiento de una pintura protectora para metales depende de varios factores, los más importantes son, el tipo de exposición que tendrá de las condiciones de la superficie que será pintada, espesor de la película aplicada y de la formulación de la pintura. De acuerdo a lo anterior ningún primario o pintura protegerá bajo todas las circunstancias. Así encontramos primarios clasificados según su uso en :

Marinos, para estructuras de fierro, resistentes a productos químicos, automotivos y para cascos de barcos.

Para que los primarios tengan propiedades anticorrosivas y protejan al metal de la oxidación deberán contener pigmentos inhibidores, que ceden sus electrones evitando así la corrosión del metal.

Pigmentos Inhibidores

Amarillo de zinc	($4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$)
Cromato básico de zinc	($5ZnO \cdot CrO_3 \cdot 4H_2O$)
Cromato de estroncio	($SrCrO_4$)
Oxido de zinc	(ZnO)
Minio	(Pb_3O_4)
Silicio-Cromato básico de Pb	($PbO \cdot PbCrO_4 \cdot SiO_2$)
Polvo de zinc	(Zn)

Pigmentos auxiliares, no tienen propiedades anticorrosivas, se usan para abaratar o dar cubrimiento y color al primario.

Auxiliares:

Oxido de fierro	Fe_2O_3
Bióxido de titanio	TiO_2
Talco	$MgSiO_3$
Aluminio en polvo o en pasta	Al

El amarillo de zinc es el más versátil de todos los inhibidores, es químicamente un cromato básico de potasio y zinc, tiene ligera solubilidad en agua aprox. 2g/l y posee una gravedad específica de 3.46.

Su valor como pigmento protector de metales se deriva de : Su habilidad para suministrar iones cromato solubles (CrO_4^{2-}) para inhibir la corrosión, de su ligero carácter básico que ayuda a neutralizar la acidez de agentes corrosivos, su baja gravedad específica, que contribuye a la buena suspensión de la pintura y a la resistencia al colgado, y es compatible con una amplia variedad de resinas.

Los primarios de polvo de zinc dan muy buenos resultados sobre el acero el contenido de polvo de zinc, en estas formulaciones es del orden de - 50% o más en volumen, y se pueden preparar con vehículos inorgánicos u orgánicos como son el silicato de sodio, epoxies, caucho clorado y alquidales.

Cromato básico de zinc.

Es insoluble y se usa casi exclusivamente en los recubrimientos conocidos como wash primer.

Cromato de estroncio.

Es un pigmento insoluble en agua, es más costoso y un poco menos efectivo para inhibir la corrosión que el amarillo de zinc, se emplea en primarios epoxicos y en base acuosa.

Oxido de zinc.

Se usa junto con el óxido de fierro y ampliadores para hacer primarios económicos, algunos primarios de amarillo de zinc tambien llevan oxido de zinc, tambien se emplea en la fabricación de primarios para fierro galvanizado.

Minio.

Es un pigmento con buenas cualidades para proteger al fierro de la corrosión, sus ventajas como inhibidor son limitadas por su alta gravedad específica, se sedimenta en el envase y se escurre durante la aplicación, tiene tendencia a reaccionar con vehículos sintéticos, calea si se deja como recubrimiento final.

PROCESO DE DISPERSION

Definiremos los términos dispersión, dispersabilidad y estabilidad de la dispersión, antes de discutir el proceso de la dispersión.

La dispersión se refiere al proceso completo de incorporar, un concentrado en finas partículas en un medio líquido.

La dispersabilidad se define, como la facilidad con la cual un concentrado seco se dispersa en un líquido.

La estabilidad de la dispersión, es la resistencia a flocular, sin embargo el término dispersión se usa ocasionalmente para expresar a un sistema dispersado.

Muchas partículas tales como los pigmentos, en su estado seco contienen aglomerados o agregados. Para dispersar los aglomerados en un medio líquido, deberán someterse a las tres etapas del proceso de la dispersión que son: desaglomeración ó disgregación, humectación y estabilización. La etapa inicial del proceso es el rompimiento de los aglomerados en finas partículas, por medios mecánicos como es la molienda.

Durante la incorporación de un concentrado seco en un medio líquido, el aire absorbido sobre las partículas deberá ser desplazado por el líquido. Este fenómeno del desplazamiento del aire se define como la humectación y el grado de dificultad con que se desplaza el aire por el líquido se define como la humectabilidad.

El proceso de desaglomeración y de humectación generalmente ocurren simultáneamente.

La dispersabilidad es determinada por la fuerza de la unión entre las partículas y la humectabilidad.

La humectabilidad depende de la afinidad de la superficie de las partículas con el líquido o de la tensión superficial en la interfase sólido / líquido, cuando la superficie de la partícula tiene baja energía ó -

baja polaridad, la partícula es fácilmente humectada y dispersada en líquidos no polares o débilmente polares, en tales casos las partículas se clasifican como hidrófobas o lílofílicas. Cuando la superficie de la partícula tiene alta energía ó alta polaridad, la partícula es fácilmente humectada y dispersada en líquidos altamente polares. En tales casos la partícula se clasifica como hidrófila.

Si la superficie no es humectada por el líquido, la partícula no podrá ser dispersada en el líquido, aun si los aglomerados se rompen con alto esfuerzo mecánico.

En los casos en donde el líquido no humecte bien al pigmento, se deberán modificar las propiedades químicas de la superficie para obtener una dispersión estable, para ésto se utilizan los agentes surfactantes que son ampliamente usados para mejorar las propiedades humectantes de los líquidos.

DISPERSION DE LOS PIGMENTOS

Cuando se manufacturan los pigmentos, se producen a un tamaño definido de partícula, la cual tiene la medida óptima para el desarrollo de sus propiedades. Así encontramos que por ejemplo el bioxido de titanio se fabrica a un tamaño promedio de partícula de 0.25 micras, que es aproximadamente la mitad de la longitud de onda de la luz visible y debido a ese tamaño del pigmento, los rayos de luz que pasan muy cerca de él sufren una desviación por el fenómeno de difracción y el efecto combinado de varias desviaciones hacen que el rayo de luz se regrese.

Cuando se envasan los pigmentos y se almacenan y posteriormente cuando se embarcan, durante el tiempo que transcurre y por las maniobras a que se somete, los cristales se aglomeran en agregados de partículas muchas veces más grandes que el tamaño a l que se fabricó el pigmento, en ocasiones éstos agregados se cementan debido a la presencia de sales solubles y a la humedad presente, por ésta razon es necesario romper o moler esos agregados para reducirlos al tamaño de sus partículas primarias.

Entre los equipos que la industria de pinturas utiliza para éste fin, se encuentran los molinos de bolas de porcelana, de bolas de acero, el molino de arena o de perlas, el de tres y cinco rodillos y los dispersadores de disco que ultimamente han empezado a ser populares gracias a la facilidad de dispersión de algunos pigmentos.

Es aconsejable utilizar los molinos de bolas de porcelana para hacer la dispersión de los pigmentos que se utilizaran en combinación con el caucho clorado, en lugar de los de bolas de acero, ya que en éste el fierro del molino se puede desgastar, especialmente con los pigmentos de los -- llamados duros o difíciles de dispersar y el fierro libre puede inducir a la gelación en presencia de humedad y de solventes fuertemente polares. Por dureza hay que comprender, la resistencia de un cristal o mineral -- frente a las influencias mecánicas.

Hay que tener en cuenta que en los pigmentos los conceptos dureza y dispersabilidad, no son idénticos. La dureza de un pigmento puede originar desde luego fricciones en los materiales más blandos, pero no se manifiesta en una molienda mejor o peor, debido a que en la dispersión son triturados a lo sumo los aglomerados.

Teoría del proceso de dispersión.

El proceso de dispersión de los pigmentos en un vehículo, consta de las siguientes etapas.

I.- Humectación inicial

II.- Rompimiento de aglomerados

III.- Floculación

La fase I se refiere al tiempo empleado en homogenizar la mezcla.

En el paso II se desarrolla la finura, el poder tintorio y el brillo.

La fase III se distingue por su influencia en la suspensión, consistencia, cubrimiento, finura bajo el microscopio y en la floculación parcial de los pigmentos.

Un pigmento puede diferir de otro en uno o más de los pasos del proceso de dispersión, la división anterior no siempre es tomada en consideración por el usuario del pigmento y simplemente lo describe como pobre en propiedades de dispersión, sin hacer referencia de la fase específica en donde actúa deficientemente.

Aspectos prácticos del proceso de dispersión.

1.- Humectación inicial.

Es prácticamente imposible dispersar un material en un líquido que no humecta la superficie del material. Muchos pigmentos comerciales son medianamente humectados por los vehículos utilizados y solamente difieren en su promedio de humectación. Esto es normalmente evidente en las últimas etapas de la preparación de una pasta concentrada, porque en este período de la mezcla, esta solamente presente una pequeña cantidad de líquido

libre, disponible para ponerse en contacto con el pigmento seco de las adiciones finales.

La prueba de mezclado involucra el tiempo necesario, para que un pigmento y un vehiculo formen una masa coherente. Se presentan complicaciones cuando los pigmentos que van a compararse difieren en la absorción de aceite, no se podra formar una pasta si el pigmento tiene una muy alta absorción de aceite.

Rompimiento de aglomerados.

Los diferentes tipos y grados de pigmentos, difieren considerablemente en la dureza de los agregados o aglomerados que contienen, los trozos de cualquier pigmento se rompen cuando se incrementa el esfuerzo o fuerza de impacto sobre las particulas.

Debido a la naturaleza de los aglomerados, algunos pigmentos son más faciles de dispersar en sistemas de bajo esfuerzo cortante que en un sistema de alto esfuerzo cortante. Por ésta razón se debe hacer la clasificación a diferentes niveles de fuerza cortante para tener una evaluación comprensiva de la facilidad de dispersión.

Una característica secundaria de los pigmentos que frecuentemente afecta la facilidad de dispersión es su consistencia. En algunos molinos la fuerza sobre cada aglomerado se aplica a traves del mismo medio y si la pasta es fluida no se podra aplicar a los aglomerados el suficiente esfuerzo cortante.

La aplicación exacta de los datos de consistencia, para formular y predecir el comportamiento sobre un molino en particular, es muy complejo pero aun con la limitada información sobre la consistencia, frecuentemente se usa para anticipar o explicar el efecto de la dispersión sobre varios molinos.

Floculación.

La magnitud a la cual los grupos de particulas de pigmento, estan en for

ma de floculos despues de la molienda, es principalmente una funsi3n de la naturaleza de la superficie del pigmento y de la polaridad del vehicu lo. La floculaci3n puede ser un potente factor, durante la molienda por su efecto sobre la consistencia y por consiguiente de la finura obtenida. La floculaci3n se clasifica aqu3 como una fase de la dispersi3n, porque un pigmento es pobremente dispersado cuando no esta subdividido hasta su ultimo tama3o y si los trozos de pigmento que estan presentes consisten en aglomerados duros o floculos blandos. Puesto que 3stos dos tipos de - dispersi3n pobre tienen efectos completamente diferentes, se debera ha- cer una distinci3n clara entre ellos.

La floculaci3n puede tener efectos indeseables sobre el cubrimiento y -- brillo, pero efectos deseables sobre la suspensi3n y resistencia al escy rrimiento.

La consistencia cremosa de una pasta floculada, la hace de facil manejo pero tales pastas no tienen buen comportamiento en los equipos de molien da, la masa blanda y voluminosa de un pigmento asentado, caracteristico de un sistema floculado es normalmente m3s deseable que la torta delgada y dura de un sistema dispersado, pero algunas veces se critica el liquido claro sobrenadante que generalmente esta presente en un sistema flocula do, la floculaci3n es m3s pronunciada con colores organicos que con colo res inorganicos.

Determinaci3n del grado de dispersi3n.

La forma m3s directa para poder determinar si los aglomerados han sido - reducidos a un nivel deseado, es medir el tama3o de las particulas en el producto terminado. Esto puede hacerse con un medidor de finura, con un microscopio o con cualquier instrumento de medici3n del tama3o de parti- cula, existen varias escalas para informar los grados de dispersi3n obte nidos con los medidores de finura, las escalas que se usan generalmente son la P.C. que fu3 propuesta por la Federatio of Societies for Paint --

Technology, la Hegman y la NPIRI del National Printing Ink Research Institute, en la siguiente tabla se muestra la relación que existe entre -- las escalas y con otras medidas de tamaño de partícula.

Production Club P.C.	Hegman N.S.	Mils	Micrones	Malla Aprox.	NPIRI
0.00	0	4.0	100.00	140	
1.25	1	3.50	87.50	-	
2.50	2	3.00	75.00	200	
3.75	3	2.50	62.50	-	
5.00	4	2.00	50.00	325	
6.25	5	1.50	37.50	-	
7.50	6	1.00	25.00	400	10
8.75	7	0.50	12.50	-	5
	7.5	0.25	6.25	-	3
10.00	8	0.00	0.00	-	0

Las finuras leídas en los medidores indican solamente, el tamaño de las partículas que están presentes en una cantidad apreciable, en productos de alto brillo debiera medirse ésta propiedad, para conocer si se alcanzado la óptima dispersión, ya que se a visto que el brillo depende principalmente del número de partículas presentes del tamaño más pequeño.

Las finuras leídas no siempre correlacionan con el poder tintorio ni con el brillo. Algunos efectos como bajo brillo y poder tintorio pueden existir a buenos niveles de finura, si hay suficiente floculación.

Probablemente la forma de medir más comunmente la floculación relativa - en una serie de pinturas, es dejandolas envejecer y comparando los cambios que se presentan como la cantidad de pigmento que se asienta, el volumen líquido claro sobrenadante y el cambio de color.

En colores tintes se frota la película húmeda con el dedo y la presencia de un color más intenso indica floculación del pigmento de color, un tono más claro indicara floculación del blanco. Los floculos no pueden medirse con un medidor de finura ya que al ejercer un mínimo de esfuerzo el floculo se rompe.

EQUIPOS PARA DISPERSION

Mezcladores de baja velocidad.

Un mezclador de baja velocidad consiste en un tanque, con un agitador de relativamente baja velocidad, estos equipos se usan para premezclar la - pasta, antes de moler en un equipo más elaborado y que transmita mayor - esfuerzo cortante, también se usan para preparar pinturas mates en donde la finura no es de importancia.

En éstos equipos solamente pueden utilizarse pigmentos que fácilmente se disgregan, para hacer productos terminados.

Dispersadores de disco de alta velocidad.

Los dispersadores de disco son mezcladores con suficiente potencia y esfuerzo para trabajar a relativamente alta velocidad, usando una pasta medianamente viscosa.

El agitador es una hoja circular plana con un arreglo de dientes en forma de sierra en su perifería, se recomienda una velocidad de 1500 ft/min en adelante para hacer la dispersión, se obtienen los mejores resultados en el desarrollo de finura, cuando las condiciones de formulación hacen que la pasta forme un remolino cerca del agitador y tome la forma de una dona. Algunos equipos cuentan con chaquetas de enfriamiento, ya que durante la dispersión se incrementa la temperatura y la viscosidad de la - pasta disminuye. En éstos equipos el esfuerzo sobre los aglomerados es - transmitido por la pasta, la cual debe tener una alta consistencia para obtener buenas finuras de ahí la importancia de mantener una buena consistencia, una excepción es cuando se dispersa bióxido de titanio en agua en éste caso lo que quiebra los aglomerados es la energía cinética que - adquiere la base de molienda.

Como mencionamos anteriormente los molinos de alta velocidad, dispersan transmitiendo esfuerzo cortante de la periferia del disco hacia las par-

ticulas de pigmento, el esfuerzo se transmite através de la pasta misma y es en realidad lo que quiebra los aglomerados.

Para poder proveer el esfuerzo cortante necesario para una buena dispersión, es necesario reunir ciertas condiciones del equipo, entre las variables a manejar figura en primer lugar la potencia del motor que debiera ser de 25 HP mínimo y la máxima dependera de las necesidades de producción, que conjuntamente con la velocidad que desarrolle en rpm y el diametro del impulsor, producira la velocidad periferica para transmitir esfuerzo cortante sobre la base de molienda.

Cuando se trabaja con pigmentaciones de la pasta arriba del 60%, es necesario desarrollar velocidades perifericas de 400 ft/min. La velocidad periferica se calcula con la siguiente ecuación.

$$V_p = \pi \times \frac{D_i}{12} \text{rpm}$$

Donde:

V_p es la velocidad periferica en pies por minuto

D_i es el diametro del disco

rpm son las revoluciones por minuto desarrolladas en el momento de la dispersión.

De la ecuación anterior se deduce que a mayor velocidad y/o mayor diametro del disco se alcanzaran mayores velocidades perifericas, para un mezclado y dispersión óptimo la relación de diametros de disco a tanque de dispersión, se recomienda fluctue entre 2.8 y 4.0 .

$$\frac{D_t}{D_i} = 2.8 - 4.0$$

No debiera colocarse el disco a una distancia del fondo del tanque menor a la mitad del diametro del disco.

La carga limitara la velocidad del motor y por consiguiente el esfuerzo cortante. Es aconsejable cargar el tanque de dispersión hasta una altura total que fluctue entre 0.5 D_i y 1.5 D_i . Esto dependera del nivel de producción y de la finura deseada que son inversamente proporcionales, a ma

por carga la finura disminuira para un tiempo dado.

Molino de arena o de perlas.

El molino de arena dispersa por la agitación de una mezcla de pigmento y vehiculo con discos que giran en la presencia de arena gruesa, perlas de vidrio u otro material resistente a la fricción.

Los discos se hacen de metales resistentes a la abrasión y estan adheridos a un eje vertical, la relación de pintura a medio morturante es de uno a uno en volumen y la consistencia de la base de molienda es de acuerdo a la que la bomba alimentadora pueda manejar, sin embargo la consistencia de la base de molienda no es demasiado crítica, pero si la base es demasiado espesa las perlas pueden flotar sobre la base y si es demasiado delgada se iran al fondo aprisionando la flecha, un lote delgado tambien puede decolorarse o mancharse por la abrasión ~~excesiva~~ de los rotores.

Una formulación típica para dispersar bioxido de titanio en éste molino es de 62 / 12 / 26 , ésta relación indica en su primer número la cantidad de pigmento, el segundo la concentración de resina sólida y el ultimo la cantidad de solvente para reducir la viscosidad, normalmente se escribe la relación como P / B / T , del ingles Pigment/ Binder / Thinner. En los molinos de producción la base de molienda premezclada es alimentada continuamente dentro de la unidad de dispersión, que contiene las perlas de vidrio o arena, el lote entonces se dispersa por la acción de los discos rotores y la fricción con el medio morturante, la unidad de molienda tiene enfriamiento con agua que circula alrededor del recipiente para mantener la temperatura ligeramente constante y no muy alta, la mezcla se extrae derramandola por la cúspide y la salida es tamizada através de una malla 40 ó 60 para retener las perlas. Si la mezcla contiene muchas partículas pequeñas, se necesitara mayor tiempo de retención en la unidad de molienda para obtener la finura deseada.

Molino de rodillos.

Los molinos de tres y cinco rodillos se utilizan comunmente en la industria de pinturas y tintas, el molino de dos rodillos se emplean en la industria del hule y del plastico y algunas veces se usan para dispersar colores en una solución de plastificante y nitrocelulosa que se emplean en recubrimientos en donde se requiere máxima transparencia y colores más limpios, los molinos de rodillos dispersan pasando una pasta premezclada através de los rodillos metalicos, por un espacio muy cerrado que queda entre ellos y que giran en sentido inverso a diferente velocidad.

En estos equipos se requiere que la base de molienda haya tenido un buen premezclado, porque si hay particulas sin humectar, se romperan sobre el rodillo a un tamaño más pequeño y tendera a llegar a la base molida como fragmento y saldra en forma de arenillas en el producto terminado, las particulas secas pueden marcar los rodillos por la falta de lubricación que normalmente es proveido a las particulas del pigmento por el vehiculo liquido y posteriormente en otras moliendas pasaran particulas de pigmento sin fragmentarse por esas marcas, provocando que no se logren las finuras deseadas en un solo paso de la base através de los rodillos.

Para obtener una cierta consistencia se hace la premezcla a una viscosidad más gruesa por un tiempo corto y una vez humectado todo el pigmento se procede a hacer la reducción con el vehiculo, para dejar la base de molienda a la consistencia apropiada.

La eficiencia de la molienda es completamente dependiente de la consistencia de la base de molienda, pero la característica exacta de la consistencia no se ha definido, las pastas altamente floculadas resbalan sobre el rodillo y la molienda es deficiente, las pastas dilatantes pueden sobrecargar el molino y fundir los fusibles de protección del motor.

No es facil establecer el claro entre los rodillos para lograr los resultados deseados, algunos rodillos son controlados por presión hidraulica

y un calibrador de presión en el molino.

La temperatura del agua que circula através de los rodillos y que se utiliza para enfriarlos, debe ser controlada para evitar la condensación de humedad sobre los rodillos.

Estos equipos han sido desplazados por los molinos de arena ya que son demasiado lentos y se tienen grandes perdidas de solvente por evaporación durante la molienda, sin embargo para algunos problemas de floculación y de flotación de pigmentos, la redispersión a través del molino de cinco o tres rodillos, es la mejor solución para corregir la floculación y la flotación.

Molinos de bolas.

Son de uso común aunque pertenecen a los más antiguos tipos de molinos - usados en la industria de pinturas.

Tienen la ventaja de producir una molienda fina a bajo costo y con el mínimo de trabajo. El medio de molienda pueden ser piedras naturales como el pedernal o sintéticas como las bolas de porcelana hechas en varios tamaños formas y densidades.

Las moliendas más rápidas se obtienen llenando a la mitad de piedras, incluyendo los huecos que lo rodean y con la suficiente pintura para llenar esos huecos. La carga de pintura ocupará solo el 20% del volumen total del molino, las piedras deberán ser tan pequeñas y densas como sea posible desde el punto de vista práctico, un buen diámetro es de cerca de 2.5 cm. No se recomienda mezclar bolas de diferente tamaño, la velocidad de rotación deberá ser de 50 - 80% de la velocidad crítica del molino que es la velocidad a la cual las bolas sin carga de pintura, se mantienen contra la pared del molino por la fuerza centrífuga.

Velocidad crítica:

$$\text{R.P.M.} = 30 \times \sqrt{\frac{1}{R}}$$

R en metros.

$$\text{R.P.M.} = 54.19 \times \sqrt{\frac{1}{R}}$$

R en pies.

Una ligera sobrecarga de pintura no retarda radicalmente la molienda y puede ser conveniente si el molino se descarga a ciertos intervalos de tiempo tales como cada 24 hs. Se han hecho varias investigaciones sobre la formulación de la base de molienda para los molinos de bolas, los resultados son una función de la consistencia y de otros factores relacionados a la formulación de la base de molienda como cantidad y tipo de dispersante, humectación de la resina y cantidad de sólidos.

La mejor práctica general consiste en usar solamente el suficiente vehículo sólido para deflocular el pigmento y la cantidad de adelgazador requerido para producir una consistencia de 60 - 80 U.K.¹ que permitiera una

cascada de piedras. Con muchos ligantes o vehiculo sólido, una concentración volumetrica de pigmento de 75% es óptima, pero algunas veces se usan mayores pigmentaciones cuando los surfactantes son substitutos del ligante.

Se obtienen buenas finuras en diferentes tiempos, dependiendo del pigmento utilizado, si se requiere una finura excepcional se dejan hasta 72 hs. El brillo no siempre va paralelo a la finura, es concebible que la degradación del vehiculo tal como una precipitación incipiente por medio de oxidación puede afectar el brillo, tan bien como el grado de dispersión del pigmento.

La floculación tambien puede causar problemas, porque el cuerpo fofo que produce, usualmente no permite la acción propia de las piedras.

Existen tambien los molinos de bolas de acero, que estan contenidas en un recipiente cilíndrico de acero. Estos molinos no se utilizan para dispersar colores claros, porque la base de molienda se mancha por la abrasión proveniente del acero, tampoco se utiliza donde los iones fierro -- causen la gelación del vehiculo.

Las moliendas en éstos molinos son más rápidas y pueden hacerse a mayores consistencias que en un molino de bolas de porcelana, por la mayor densidad de las bolas de acero.

¹ Unidades Krebs medidas en un viscosímetro Stormer.

Reducción de bases de molienda.

Cuando el vehiculo y el solvente requerido para hacer el producto terminado, se agrega a la base de molienda que se dispersó, el liquido reductor se debe adicionar lentamente y con agitación apropiada, una reducción rapida puede causar el endurecimiento de la base de molienda y hacer que se rompa en particulas gruesas que no pueden romperse con el agitador. Algunas veces aun con reducción lenta y buena agitación se producen numerosas particulas gruesas, cuando se reduce la base de molienda, éste fenomeno recibe el nombre de " shock " el liquido reductor en lugar de mezclarse y diluir la base, succiona el vehiculo o al solvente de la base de molienda y deja al pigmento relativamente seco.

El mecanismo del shock no se ha establecido claramente, ocurre solamente cuando el contenido de resina es considerablemente mayor en la reducción que en el vehiculo de la base de molienda.

El shock puede evitarse empleando un vehiculo no menor del 10% de solidos de resina del total que llevara la formulación.

Si no es posible evitar el shock, sera necesario volver a moler para dispersar los aglomerados que se formaron en la reducción, aunque en muchas ocasiones es muy inconveniente moler despues de la reducción.

PINTURAS PARA TRAFICO.

Durante los ultimos años ha habido un incremento notable de vehiculos automotores que circulan por carreteras y calles, aumentando considerablemente el tráfico en esas vias de comunicación. Debido a ésto y la -- necesidad de mejorar la seguridad del tráfico en general, la producción de pinturas a tenido un crecimiento paralelo al del numero de camiones y automoviles.

Las pinturas para tráfico difieren de otros recubrimientos orgánicos, e en que se usan exclusivamente para marcar zonas de trafico.

Deben tener buen desempeño bajo fuerte desgaste en pavimento de concreto y asfalto, las especificaciones de éstos recubrimientos han llegado a ser muy severas, en tal forma que existen especificaciones que deben cumplirse para que puedan ser aceptadas por las dependencias oficiales y poder ser aplicadas en las carreteras.

Algunos de esos requerimientos son:

Una concentración mínima de pigmento.

Una densidad mínima a 25° C.

Y un contenido mínimo de no volátiles.

En general las pinturas para tráfico deben satisfacer los requisitos siguientes.

Deben mantener un buen color durante la vida del señalizado dando buena visibilidad durante el día, así como el la noche.

Para aumentar la visibilidad en la noche, se utilizan perlas de vidrio como medio reflejante, se pueden adicionar al finalizar la aplicación -- sobre la película húmeda o se pueden mezclar a una relación de 500 a -- 700 g. por litro, en ésta ultima forma es más durable el efecto reflejante.

Deben ser faciles de aplicar y de secado rápido para reducir las interrupciones del tráfico.

Las líneas aplicadas deben tener una buena adhesión al cemento y al asfalto y cuando se requiera repintarlas es esencial una buena adhesión -- sobre las líneas de la pintura vieja.

Las líneas aplicadas deben ser durables. La vida real de cualquier señalizado depende básicamente, de la densidad de tráfico aunque las condiciones climatológicas y las existentes durante la aplicación también -- influyen en el comportamiento.

Las películas de pintura deben ser suficientemente flexibles para soportar los cambios de temperatura y lo suficientemente durables para soportar la abrasión del tráfico.

Las líneas aplicadas deben retener su color y la facilidad de reflejar. Deben ser económicas. La economía en el señalizado de carreteras depende, básicamente de la facilidad del sistema de aplicación y de la vida en servicio que se espera entre repintados, así como de su rendimiento. Muchos países entre ellos el nuestro, tienen aceptada una especificación oficial como base para sus compras de pintura para tráfico y en esas especificaciones, siempre se mencionan los ampliadores o cargas como son el talco, caolin, carbonato de calcio, etc. Y un vehículo que normalmente está formado por una resina alquídica modificada con hule clorado. La evolución de éstas formulaciones, altamente especializadas de pinturas para tráfico requirió cerca de 40 años e históricamente siempre se han utilizado ampliadores en esos productos. Sin embargo no se han hecho estudios sobre el efecto de los distintos ampliadores que se encuentran en nuestro mercado, sobre su eficiencia óptica y siendo su visibilidad de día como de noche, la propiedad más importante de éste recubrimiento surge de aquí la necesidad de un estudio comparativo de las propiedades ópticas que provee cada ampliador, de ésta manera tendremos una información que será de mucha utilidad, para hacer la mejor selección y así mejorar la calidad del recubrimiento.

PODER CUBRIENTE

El poder cubriente u opacidad es una medida de la habilidad del recubrimiento o película de impedir la penetración de la luz incidente a través de él

La penetración se reduce cuando la luz es absorbida o dispersada totalmente o una combinación de ambos, absorción y dispersión.

La luz se dispersa debido a tres fenomenos ópticos que son: refracción, reflexión, y difracción.

Kubelka y Munk en 1931 hicieron un análisis de dos flujos de luz difusa, que pasan a través de una película colorida, aplicada sobre una superficie cuya reflectancia es R_g . Un flujo viaja hacia arriba y el otro hacia abajo.

Consideremos al flujo proveniente de abajo (i), cuando ésta pasa a través de una capa elemental de película paralela a la superficie, el espesor de ésta capa elemental dx , es muy pequeño comparado con el espesor total X de la película coloreada, pero muy grande comparada con los diámetros de las partículas de pigmento, tal que no necesitamos tomar en cuenta la acción individual de las partículas, sino unicamente su efecto total promedio.

Al pasar la radiación proveniente de abajo a través de la capa elemental, disminuirá primero por absorción en una cantidad K que multiplicada al flujo i y al espesor de la capa dx , o sea $Kidx$ y segundo por inversión de la dirección de la luz debido a la dispersión en una cantidad $Sidx$. Entonces tenemos que K es la fracción perdida por inversión en la dirección. K y S se conocen como coeficientes de absorción y dispersión respectivamente, del material que forma la película colorida.

El efecto que sufre la radiación proveniente de arriba j , es que dis-

minuye por absorción una cantidad $K_j dx$ y otra por dispersión $S_j dx$ en la misma forma que explique anteriormente, solo que la parte del flujo proveniente de abajo, invertida en dirección por dispersión se suma a la radiación proveniente de arriba y lo mismo sucede en el sentido opuesto. El cambio total experimentado por radiación será expresado por las siguientes ecuaciones.

$$dj = -S_j dx - K_j dx + S_i dx$$

$$di = -S_i dx - K_i dx + S_j dx$$

Las ecuaciones anteriores describen completamente los cambios que sufren los dos flujos de luz i y j en cualquier capa elemental de película del recubrimiento coloreado. Conociendo los coeficientes de absorción K y de dispersión S , que caracterizan a una combinación de pigmento-vehículo, podríamos analizar cada capa elemental de película y sumar sus efectos hasta encontrar el efecto neto de la capa total de película. Kubelka y Munk por métodos de cálculo diferencial solucionaron las ecuaciones, dando como resultado una expresión matemática general para la reflectancia R de cualquier recubrimiento coloreado en función del espesor X del recubrimiento, donde se conoce el coeficiente de absorción K y el de dispersión S y la reflectancia del sustrato R_g en donde se aplica el recubrimiento.

Juud, D. B. en 1937 dió soluciones gráficas a la ecuación de Kubelka-Munk, ésta solución gráfica muestra líneas de reflectividad R_∞ constante y líneas del poder dispersante SX constante, en donde el poder dispersante es el producto del coeficiente de dispersión S por el espesor de la película X , la gráfica tiene como ordenada la reflectancia del recubrimiento aplicado sobre un sustrato negro de reflectancia cero y como abscisa la relación de contraste.

En la figura siguiente se muestra la gráfica que se utilizara para el cálculo del poder cubriente de las pinturas para tráfico.

CARTA DE OPACIDAD DE KUBELKA MUNK

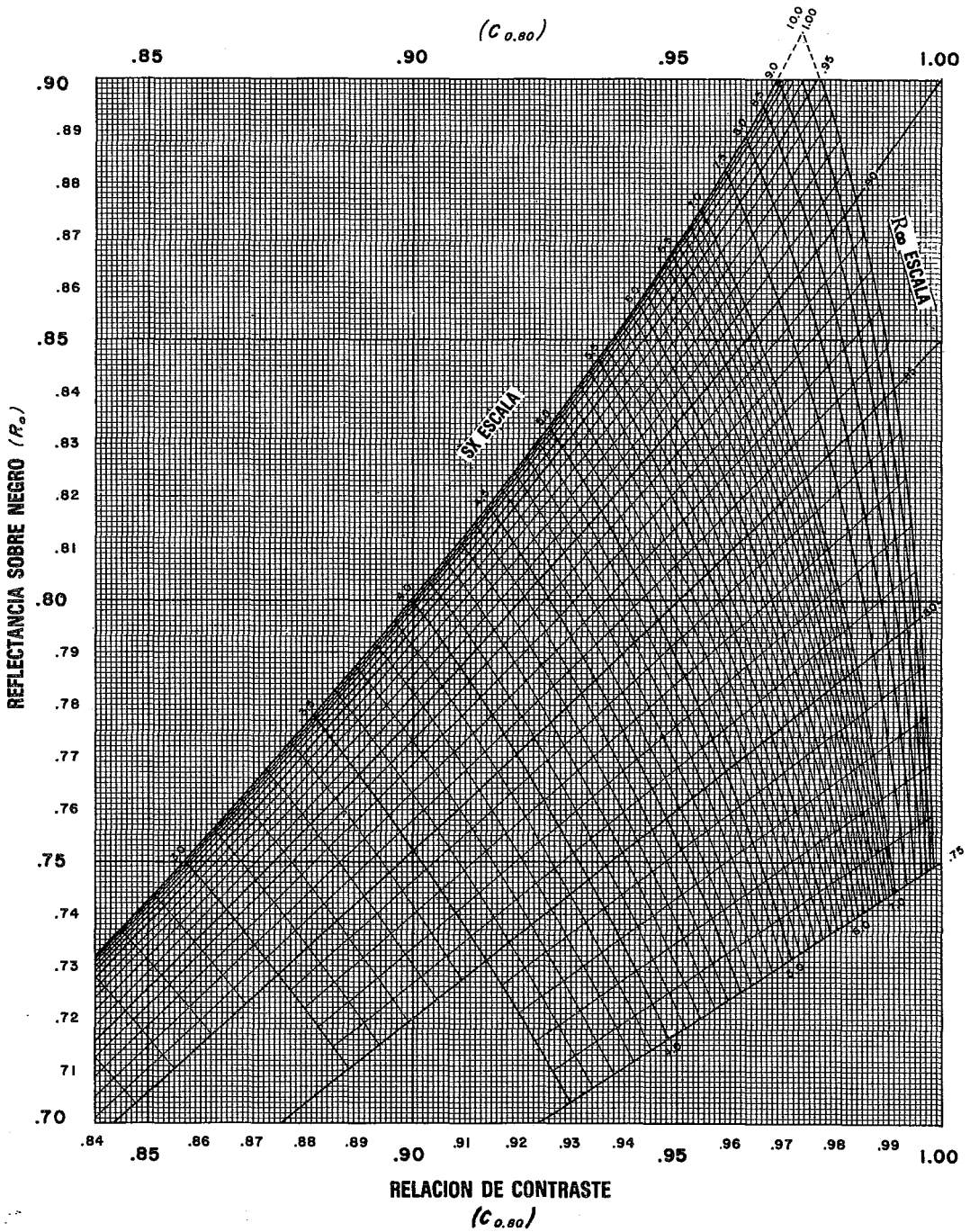


FIGURA 3

TRABAJO EXPERIMENTAL.

En el presente estudio se evaluarán las propiedades ópticas como son, - el poder cubriente en seco y en húmedo, la blancura, el amarillamiento, y el rendimiento teórico en $m^2/l.$, de pinturas para tráfico fórmuladas a un CVP¹ de 55% y preparadas con la combinación de Bióxido de titanio y un ampliante con el objeto de conocer la influencia particular de cada carga, sobre el desarrollo de las propiedades mencionadas.

Efecto de los ampliantes sobre la eficiencia óptica de las pinturas para tráfico.

Se prepararon varias pinturas a un CVP de 55%, conteniendo todas la misma cantidad de pigmento opacificante y el peso respectivo de cada carga para ajustar el CVP.

Fórmula empleada.

Pigmentos	I	II	III	IV	V	VI
Bióxido de titanio	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2
Talco	88.5					
CaCO ₃		84.3				
Gaolin			80.2			
Gaolin calcinado				81.7		
Silice amorfa					82.3	
Wollastonita						90.3
Vehículo						
Alquidal largo de soya			57.0			
Estearato de aluminio			0.2			
Xileno			25.0			
Caucho clorado			7.3			
Tolueno			21.3			
Naftenato de cobalto			0.3			
Naftenato de plomo			0.6			
Antipiel			0.2			

RESULTADOS OBTENIDOS.

Ampliante	PODER CUBRIENTE				RENDIMIENTO TEORICO m ² / l
	Seco		Humedo		
	SX	SXR	SX	SXR	
Talco	4.9	51	4.6	79	5.98
CaCO	4.2	43	4.0	68	5.79
Caolin	4.6	48	4.3	74	6.17
Caolin calcinado	9.7	100	5.8	100	10.0
Silice amorfa	5.0	51	4.8	82	6.36
Wollastonita	5.1	53	5.9	101	8.78

En los resultados anteriores, encontramos que el caolin calcinado tiene el mayor poder cubriente y que le sigue en orden decreciente la wollastonita, el carbonato de calcio es la carga que menos contribuye al desarrollo de la opacidad.

Cuando se humedece la superficie de las pelisculas secas, con aceite para cubrir todos los poros y así reducir la influencia de la refracción sobre el poder cubriente, observamos que la wollastonita mantiene la opacidad alta aun cuando esté húmeda, el caolin calcinado disminuye mucho su opacidad en húmedo, sin embargo se mantiene bastante alta y no pierde su ventaja sobre las otras cargas que disminuyen aun más su poder cubriente.

La blancura y el amarillamiento resultaron ser muy similares y solo dependen del color que tienen en su estado natural, no obstante cuando se seleccionen los ampliandos deben escogerse solamente aquellos que sean más blancos y esten mejor molidos.

¹Concentración del pigmento en volumen.

MÉTODOS DE PRUEBA

Determinación del poder cubriente y rendimiento de la pintura.

El método que se usó, se basa en la estimación del espesor que deberá tener una capa de pintura para cubrir completamente el sustrato.

Para determinar el poder cubriente a un espesor determinado, se hacen aplicaciones de la pintura sobre cartas de papel especiales para la determinación del poder cubriente, éstas cartas tienen impresos dos cuadros negros y dos blancos de aproximadamente 9cm. de lado.

Se aplica la pintura en un enrasador automático, que deposita una capa de pintura a un espesor uniforme. Se debe tener cuidado de que la aplicación no tenga muy bajo cubrimiento o un cubrimiento completo, el espesor apropiado se determina haciendo una aplicación de prueba y midiendo la reflectancia de luz sobre las dos áreas negras y blancas.

Con las lecturas anteriores se calcula la relación de contraste dividiendo la reflectancia sobre la cara negra entre la reflectancia sobre el área blanca. El resultado que se obtenga debe estar entre 0.8 a 0.98 - que son los valores graficados en las tablas de Kubelka-Munk en donde se tiene un cubrimiento apreciable.

Método.

Se hacen tres aplicaciones en un enrasador automático con un aplicador que deposita un enrase de 0.002" de espesor y se pesan inmediatamente después en una balanza analítica en un tiempo máximo de 20 segundos después se dejan secar de un día a otro.

Se leen las reflectancias de la aplicación sobre cada una de las cartas negras y blancas del enrase, en total se tendrán seis lecturas de reflectancias de cada área, se promedian los valores para reducir la posibilidad de error en las lecturas de la reflectancias. Con esos valores se calcula la relación de contraste dividiendo la lectura de reflectancia del área negra entre la reflectancia del área blanca promedio de las 6

lecturas de reflectancia.

En el caso de la wollastonita:

$$\text{Area blanca } R_b = 0.769$$

$$\text{Area negra } R_n = 0.750$$

$$\text{Relación de contraste} = \frac{\text{Reflectancia en el área negra}}{\text{Reflectancia en el área blanca}}$$

$$R. C. = \frac{0.750}{0.769} = 0.975$$

Con el valor de la relación de contraste y la reflectancia en el área negra, se busca el valor SX_1 en la grafica I .

El término SX está formado por dos factores, el S que es la habilidad del recubrimiento de dispersar la luz y el término X que es el espesor de la capa de pintura. Cuando se comparan una serie de pinturas el espesor a que se aplican se mantiene constante y solo tiene significado e el término S, mientras más alto sea éste valor, el recubrimiento tendrá mayor poder cubriente.

Para fines comparativos se le asigna un valor de cien al SX más alto y los demás se calculan en relación a él. De ésta manera se obtiene el SX relativo, que nos indica que tanto por ciento un valor difiere de otro.

El SX_1 que corresponde a los datos anteriores es igual a:

$$SX_1 = 5.5$$

Cuando la relación de contraste es igual a uno, significa que el sustrato negro de la carta tiene igual reflectancia que la cara blanca y que reflejan la misma cantidad de luz, es decir el enrasedado está a cubrimiento completo $R.C = 1$, puesto que la relación de contraste calculada anteriormente es menor que uno (0.975) indica que no tenemos cubrimiento completo al espesor que se hizo la aplicación.

Para calcular el rendimiento de una pintura se utiliza la siguiente relación:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Area densidad}}{\text{Peso de la película}}$$

$$\text{Unidades} = \frac{\text{m}^2 \times \text{Kg/l}}{\text{Kg}} = \text{m}^2/\text{l}$$

Siguiendo con el ejemplo de la wollastonita, el peso de sus aplicaciones fue de 0.005 Kg y el área que se cubrió media 0.0327 m², la densidad del recubrimiento es de 1.476

Sustituyendo los datos:

$$\text{Rendimiento} = \frac{0.0327 \times 1.476}{0.005} = 9.4 \text{ m}^2/\text{l}$$

Como mencionamos anteriormente, al espesor que aplicamos y que nos da un SX₁ 5.5, no tenemos cubrimiento completo y puesto que los datos que sustituimos en la fórmula del rendimiento corresponden a esas aplicaciones, el resultado obtenido sera de un rendimiento incompleto.

Para saber cuanto tenemos que aumentar el espesor de las aplicaciones necesitamos conocer cuál sería el valor del SX de un cubrimiento completo, es decir de uno que tenga una relación de contraste igual a uno. Se aplica el enrase a cubrimiento completo sobre una carta blanca, un espesor de 0.004" nos asegura cubrimiento completo, cuando seca se lee su reflectancia en el filtro verde del reflectómetro.

La reflectancia a cubrimiento completo fue de 0.767 y con éste valor y a una relación de contraste de 0.98 que para fines practicos ya se considera cubrimiento completo, se busca en las graficas de Kubelka-Munk el término SX₂.

$$\text{SX}_2 = 5.9$$

Si dividimos SX₂ entre SX₁ obtendremos el número de veces que debemos

aumentar el espesor X del SX_1 para obtener cubrimiento completo.

$$\frac{SX_2}{SX_1} = \frac{5.9}{5.5} = 1.07$$

Rendimiento real $\frac{\text{Rendimiento a cubrimiento incompleto}}{\text{Espesor para cubrimiento completo}}$

$$\text{Rendimiento real} = \frac{9.4}{1.07} = 8.78 \text{ m}^2/\text{l}$$

Los datos para calcular el rendimiento de los recubrimientos formulados con las otras cargas se dan en la siguiente tabla.

RESULTADOS DE LA EVALUACION DE LAS PINTURAS PARA TRAFICO.

Inerte	Reflectancias Ngo.	Boo.	Relacion de contraste.	SX_1	SX_2	Densidad	Peso de la película.
Talco	0.799	0.848	0.942	4.91	7.69	1.45	4.93 g.
CaCO ₃	0.764	0.820	0.932	4.18	7.1	1.32	4.29
Caolin	0.786	0.837	0.939	4.63	7.3	1.37	4.54
Iceberg	0.884	0.901	0.981	9.7	9.4	1.43	4.64
Silice	0.794	0.838	0.947	4.98	7.5	1.39	4.61
Wollasto nita.	0.750	0.769	0.975	5.50	5.9	1.47	5.00

PODER CUBRIENTE DE LA PELICULA ACEITADA.

Inerte	Reflectancias Ngo.	Boo.	Relación de contraste	Poder cubriente SX_1	Relativo
Talco	0.780	0.830	0.940	4.58	57
CaCO ₃	0.746	0.803	0.929	3.93	49
Caolin	0.766	0.819	0.935	4.30	54
Iceberg	0.815	0.851	0.958	5.81	73
Silice	0.777	0.820	0.948	4.76	60
Wollasto nita.	0.737	0.740	0.996	8.00	100

CONCENTRACION VOLUMETRICA DEL PIGMENTO

Generalmente se reconoce que las propiedades de una película de pintura seca, son substancialmente afectadas por la relación del volumen del pigmento al volumen total de la película. Esta relación se conoce como la concentración volumetrica del pigmento (CVP) y se expresa como el porcentaje del pigmento en volumen, al total de sólidos en volumen.

Cuando se hacen pequeños incrementos sucesivos de ligante a una pintura con extremadamente alto volumen de pigmento, se llega a un punto en donde la pasta o semipasta formada, le ocurre un cambio repentino en propiedades, tales como poder cubriente, lavabilidad, consistencia, nivelamiento, brillo y permeabilidad de la película seca.

Este punto se conoce como la concentración volumetrica crítica del pigmento (CVCP) y nos indica la cantidad mínima de ligante que completamente humedece al pigmento y tambien llena los huecos entre las partículas del pigmento. A altos CVP la pintura es más o menos porosa y absorbente y tiene malas propiedades de flujo, en una pintura convencional un brillo tenue, indica que el CVP se aproxima al CVCP.

Un metodo más preciso de hacer la determinación, es formulando una serie de pinturas, que difieren en el CVP en pequeños valores, se aplican sobre paneles de fierro y se exponen en un gabinete salino o se sumergen en una solución diluida de sal, las pinturas con un CVP mayor que el crítico mostraran corrosión en pocas horas, mientras que habra una retardación de la corrosión en las que estan debajo del CVCP.

Para aplicaciones practicas, usualmente se requiere que la concentración del pigmento en volumen, se **reduzca** ligeramente debajo del valor crítico, comunmente en un **intervalo de 5%**.

Otro metodo que se utiliza para determinar el CVCP es por medio del poder cubriente, que se basa en que cuando aumenta el CVP y rebase el va-

lor crítico aumentará la porosidad de la película y el poder cubriente. En éste caso se toman la eficiencia óptica a diferente CVP y se determina en que valor se tiene el mayor incremento de opacidad, que se debe a la aparición de poros en la película, por haber deficiencia de resina. Para hacer prácticamente los dos métodos, se requiere fórmular las pinturas con mucha precisión, para lo cual el mejor método consiste en preparar dos pinturas, una a alto CVP y la otra a bajo CVP, con las mismas características de formulación, como son los sólidos por volumen y el contenido de bióxido de titanio.

Posteriormente se calcula **que cantidad** de cada pintura se debe mezclar para obtener el CVP intermedio deseado, de ésta manera se reduce la posibilidad de error, que existe cuando se preparan por separado cada pintura y se evita que el estudio se vuelva tedioso.

MÉTODOS PARA CALCULAR LOS CVP INTERMEDIOS

Cálculo de los pesos de una pintura de 30% de CVP, que se deben agregar a una de 70% de CVP para obtener, mezclas de pinturas de 40, 50, y 60% de CVP.

Fórmula de una pintura para tráfico:

< Alquidial de soya (50% de Sol.)	155.6 g.	66.1 g.
< Caucho clorado	20.0	8.4
< Xileno	30.0	98.6
Tolueno	20.0	20.0
Estearato de aluminio	0.2	0.2
Bióxido de titanio	28.2	28.2
< Wollastonita	84.3	221.0
Naftenato de cobalto	0.3	0.3
Naftenato de plomo	0.6	0.6
Antipiel	0.2	0.2
Epiclorhidrina	0.3	0.3
	339.7 g.	443.9 g.

constantes	CVP 30%	CVP 70%
Sólidos por Vol.	43.9%	Sólidos por Vol. 43.9%

Datos:

Pintura de 30.0% de CVP

Peso de la fórmula ----	339.7 g.	En 100.0 g.
Vol. de pigmentos -----	35.94 ml.	10.58 ml. ---- (A)
Vol. de ligante -----	33.8 ml.	24.69 ml. ---- (B)

Pintura de 70.0% de CVP

Peso de la fórmula ----	443.9	En 100.0 g.
Vol. de pigmentos -----	33.08	18.72
Vol. de ligante	35.56	8.01

Para simplificar los cálculos, se referiran a una base de 100 g.

Substituyendo en la fórmula general.

$$0.30 = \frac{\text{Vol. de pigmentos}}{\text{Vol. de pigmentos} + \text{Vol. de ligante}}$$

$$0.30 = \frac{A}{A + B}$$

$$0.3A + 0.3B = A$$

$$0.7A = 0.3B$$

$$A = \frac{0.3B}{0.7} \quad \text{----- (I)}$$

A 100 g de la pintura de 70% de CVP se la agregara el valor de A y B .

$$\text{CVP} = \frac{18.72 + 0.3B / 0.7}{18.72 + 0.3B / 0.7 + 8.01 + B}$$

$$\text{CVP} = \frac{\frac{13.1 + 0.3B}{0.7}}{\frac{18.71 + B}{0.7}}$$

$$\text{CVP} = \frac{13.1 + 0.3B}{18.71 + B} \quad \text{----- (II)}$$

Se substitulle el CVP en la fórmula II por los valores deseados y se despeja el valor de B.

$$\text{Así: } 0.40 = \frac{13.1 + 0.3B}{18.71 + B}$$

En donde

$$B = 56.1$$

Sabemos que en 100 g de la pintura de 30% de CVP hay 24.69 ml de ligante B , entonces para calcular en que peso de pintura hay 56.1 ml., multiplicamos por la relación de volúmenes.

$$\text{Así: } X = \frac{56.1}{24.69} \times 100$$

$$X = 227 \text{ g.}$$

En donde X representa el peso de pintura de 30% de CVP, que se debe mezclar con 100 g. de la pintura de 70% de CVP para obtener el 40% de CVP. Haciendo los cálculos de la misma manera, encontramos que para obtener un CVP de 50%, se requiere mezclar 75.9 g. de la pintura de 30% de CVP con 100 g. de la de 70% de CVP y para tener la mezcla a 60% de CVP se deben pesar 25.27 g. de la pintura de 30% de CVP y 100 g. de la pintura de 70% de CVP.

RECUBRIMIENTOS NO INFLAMABLES

El caucho clorado se usa extensamente en recubrimientos no inflamables y retardantes del fuego en varias aplicaciones. Estas pinturas están incrementando su uso y popularidad.

Normalmente se hace una diferenciación entre pinturas no inflamables y retardantes del fuego.

Las pinturas no inflamables se diseñan para aplicarse a superficies no inflamables, mientras que las pinturas retardantes del fuego deberán retardar el desarrollo de la flama, a través de substratos inflamables.

En las formulaciones de pinturas inflamables y retardantes del fuego en ambos casos se deben escoger cuidadosamente, el pigmento y el vehículo, los vehículos con un alto contenido de cloro son muy efectivos.

En pinturas no inflamables se usan varios pigmentos, sin embargo el óxido de antimonio es más usado con el caucho clorado. Probablemente en el calor del fuego, el óxido de antimonio reacciona con el hule clorado para formar tricloruro de antimonio que actúa como extinguidor de la flama. En general a mayor contenido de pigmento en una pintura, mejores son sus propiedades retardantes de la flama.

Un buen ejemplo de aplicación de las pinturas no inflamables de caucho clorado, es la que se utiliza en los barcos para proteger las superfi--cias del interior de la nave.

Estas pinturas deberán ser no inflamables y muy resistentes en condiciones agresivas, para que aseguren una larga vida al recubrimiento.

Una pintura diseñada para ésta función, debe reunir las siguientes ca--cterísticas, debe ser no inflamable, decorativa y resistente a la co--rrosión. Esta pintura no solo es apropiada para superficies potencial--mente expuestas a incendiarse, sino también para uso doméstico y en ma--quinaria.

La fórmula de una pintura no inflamable para aplicarse en el interior de un barco seria como sigue.

Caucho clorado	6.57
Alquidial de soya largo 60% Sol.	21.08
Bióxido de titanio	31.62
Oxido de antimonio	8.86
Amarillo óxido	0.59
Amarillo de zinc	0.93
Negro de humo	0.08
Xileno	23.78
Gas nafta	6.33
Naftenato de cobalto	0.13
Epiclorhidrina	0.03
Agente tixotropico	como se requiera
	<hr/>
	100.00

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se reunieron los datos más sobresalientes, de las propiedades del caucho clorado que sirvieran para formular y pronosticar el comportamiento de éste formador de película, en los distintos recubrimientos en donde se usa.

Los conceptos tratados en la teoría de la dispersión, así como los procedimientos que se utilizan en la industria de pinturas, para dispersar los pigmentos en los diferentes equipos, se aplican a casi todo tipo de recubrimiento.

Se demostró la utilidad del método para el cálculo teórico del rendimiento en $m^2/l.$, que debe aplicarse en la evaluación de los recubrimientos modernos, y no dejarse solo a la simple apreciación visual.

Se encontró que las cargas no solamente sirven para controlar el brillo, la viscosidad, los sólidos y la densidad, sino que también tiene influencia en el desarrollo de la eficiencia óptica, propiedad que es básica en los recubrimientos pigmentados.

Hemos visto que las pinturas para tráfico a base de caucho clorado -- son formuladas para suministrar la máxima opacidad y visibilidad. Estas propiedades dependerán de la eficiencia óptica que se logre con el balance del pigmento opacificante y las cargas.

La visibilidad en una pintura para tráfico es la propiedad más importante que se busca, más aun que la durabilidad y la apariencia de la película seca, sin embargo sería poco aceptable tener excelentes propiedades ópticas y muy baja durabilidad.

El caucho clorado, ofrece la posibilidad de formular una pintura para tráfico que tenga durabilidad que conjugada con una adecuada selección de pigmentos, nos dará gran opacidad y blancura.

En el estudio de las cargas se encontró que el caolin calcinado, es la carga que más favorece el desarrollo del poder cubriente en seco, y -- cuando se moja la superficie de la película disminuye su eficiencia -- por desaparecer la interfase aire-pigmento, que es más eficiente para dispersar la luz, que la interfase formada por el líquido y la película. Cuando se formuló con la wollastonita, se encontró que se mantenía el mismo poder cubriente en húmedo y en seco debido a que ésta carga -- no formó poros de aire, porque no se rebasó en la fórmula la concentración crítica del pigmento en volumen (CVCP).

La observación anterior demuestra que el estudio de las cargas servirá para formular con mayor precisión, ya que permitiera escoger la combinación de pigmento opacificante y carga más adecuada, para las condiciones en donde se aplicara la pintura para tráfico. Así se podrá formular con mayor rapidez y seguridad, conociendo de antemano el efecto de cada combinación de pigmentos que se utilizaran en la fabricación del recubrimiento.

BIBLIOGRAFIA:

- 1.- Judd, D.B. and Wyszecski, G.
Color in business, science and industry
Jhon Wiley and Sons, Inc.
New York
- 2.- Gaynes, I.N., Danziger, N.G. and Kinsler, C.F.
Formulation of Organic Coatings.
D. Van Nostrand Company, Inc.
New York, (1967)
- 3.- Marbrens, R. CH.
Technology of Paints Varnishes and Lacquers.
Reinhold Book Corporation
New York, (1968)
- 4.- Nylén, P. and Sunderland, E.
Modern Surface Coatings
Jhon Wiley and Sons, Ltd.
New York, (1965)
- 5.- Patton, G. T.
Paint Flow and Pigment Dispersion
Interscience Publishers
Jhon Wiley and Sons, Inc.
New York, (1964)
- 6.- Revistas y Folletos Técnicos de las Compañías Fabricantes.
- 7.- Myers, R.R. and Long, D.S. (ED.)
VOL. I Treatise on Coating
Part I Film-Forming Compositions
Marcel Dekker, Inc.
New York, (1967)

- Morrison, R.T. and Boyd, R.N.

Organic Chemistry

Allyn and Bacon, Inc.

New York, (1967)