



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Sustitución de Hierro Micaceo
en un Recubrimiento Epóxico
Primario por Materias Primas
Nacionales.

T E S I S
Que para Obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
MANUELA CASTELLANOS PEREZ

México, D. F.

1984.



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.

C O N T E N I D O

1. INTRODUCCION

2. ANTECEDENTES

2.1 Fundamentos de la Tecnologia de Pinturas

2.2 Formadores de Película

2.2.1 Resinas Epoxi

2.3 Pigmentos

2.3.1 Clasificación

2.3.2 Propiedades

2.4 Disolventes

2.4.1 Clasificación

2.4.2 Propiedades

3. FORMULACION

3.1 Principios Básicos

3.2 Recubrimientos Primarios

3.3 Pinturas de Oxido de Hierro Micáceo

3.3.1 Características

3.3.2 Formulación Básica

3.4 Formulación Estándard

3.5 Cálculos

4. PARTE EXPERIMENTAL

- 4.1 Selección de las Materias Primas
- 4.2 Control de Calidad
 - 4.2.1 Resinas Epóxicas
 - 4.2.2 Pigmentos
 - 4.2.3 Disolventes
- 4.3 Proceso de Elaboración de las Pinturas
- 4.4 Formulaciones Tentativas
- 4.5 Desarrollo Experimental
- 4.6 Control de Calidad de Producto Terminado
- 4.7 Preparación de Páneles de Prueba
- 4.8 Control de Páneles de Prueba

5. RESULTADOS

- 5.1 Composición Calculada de las Formulaciones
- 5.2 Resultados de las Pruebas de Control de las Fórmulas Desarrolladas
- 5.3 Páneles de Prueba
- 5.4 Cambios Observados en los Páneles de Prueba

6. CONCLUSIONES

7. BIBLIOGRAFIA

CAPITULO 1
INTRODUCCION

El empleo de los metales, principalmente el acero, ha sido y continuará siendo la espina dorsal del sistema industrial.

El metal, por sus propiedades, bajo costo y disponibilidad casi ilimitada, tiene aplicaciones cada día mayores.

Una de las mayores desventajas de este metal, es que resulta vulnerable al ataque atmosférico, agua dulce o salada, gases, ácidos y otros elementos, siendo la más común la humedad ambiental.

En casi toda operación que implique el uso de metales, se presenta alguna forma de corrosión, que es el deterioro que sufre un metal mediante una reacción química o electroquímica producida por alguno de los factores arriba mencionados.

La protección contra la corrosión puede ser muy variada, desde requerir un diseño especial o bien una selección específica de los metales o un recubrimiento protector.

El recubrimiento con pinturas adecuadas, que actúen como aislantes, es el medio más práctico y económico para prevenir la corrosión y evitar las cuantiosas pérdidas que ella representa.

La capa de pintura tiene un costo muy pequeño comparado con el metal a proteger y su aplicación salva efectivamente cuantiosas inversiones.

Uno de los grandes problemas en el área de recubrimientos, es el de la correcta selección del material a utilizar, y esto depende de la superficie sobre la cual se va a aplicar, del medio al que va a estar expuesto, del rendimiento que se quiera obtener, asimismo, del tipo de servicio que deseemos nos dé el recubrimiento.

Se ha demostrado que los recubrimientos orgánicos pueden ser utilizados efectivamente para prevenir o retardar la corrosión mediante alguno de los tres caminos siguientes:

1. Como primarios de barrera, donde la película plástica se usa para reducir el acceso del electrolito corrosivo hacia el metal, o para impedir la corrosión mediante el incremento artificial de la resistencia de la celda de corrosión.
2. Mediante polarización catódica o anódica (primarios inhibidores), donde pequeñas cantidades de especies solubles de la primera capa son disueltos como humedad difusa, atravesando el recubrimiento hasta llegar al metal, donde artificialmente incrementa la polarización del ánodo y/o cátodo.
3. Mediante protección catódica (primarios ricos en zinc), donde las películas de recubrimiento de zinc altamente pesado son empleadas como ánodos conductores, los cuales se destru-

yen sacrificándose y mantienen al acero catódico y protegido.

En un sistema de recubrimientos, cada uno de los componentes juega un papel muy importante en las propiedades finales del sistema; sin alguno de estos componentes, el sistema no funciona igual o pierde efectividad en menor o mayor grado.

El primario es uno de los componentes más importantes del sistema anticorrosivo, ya que éste es el responsable del control de la corrosión y en muchos casos de la adhesión. La preparación de la superficie y los cambios en los recubrimientos funcionan como auxiliares para obtener excelentes resultados en los recubrimientos primarios. Asimismo, los acabados tienen como funciones principales, la de proteger al primario del medio ambiente, prolongar el tiempo de servicio y decorar.

El óxido de hierro micáceo es el pigmento más importante dentro de los recubrimientos primarios de barrera. Su función, junto con la resina, es formar la película protectora al medio ambiente de exposición, formando una barrera impermeable a la humedad y a diversos electrolitos, estable y de gran resistencia química, mecánica y a numerosos disolventes, siendo el que da los mejores resultados en ambientes marinos e industriales, considerados como los más severos y donde mayor aplicación tienen los recubrimientos.

El objetivo de esta investigación es sustituir el óxido de hie-

rro micáceo en un recubrimiento epóxico primario por otro pigmento equivalente pero de fabricación nacional, contribuyendo así de una manera modesta a resolver la problemática actual por la que atraviesa el país con respecto a los materiales de importación de consumo nacional.

En esta tesis se presentan los antecedentes fundamentales de la tecnología de pinturas, su formulación, la metodología típica para el desarrollo y aplicación de las mismas, así como los resultados obtenidos de la parte experimental, los métodos de control para su validación, las conclusiones obtenidas y la bibliografía consultada para la consecución de este trabajo.

CAPITULO 2
ANTECEDENTES

2.1 Fundamentos de la Tecnología de Pinturas

Se conoce con el nombre genérico de pintura, a una película plástica que adherida a un sustrato lo aísla del medio ambiente, lo protege y lo decora.

Está formada por varios componentes, en donde cada uno de ellos le imparte ciertas propiedades específicas, como son: brochabilidad, tixotropía, flexibilidad, nivelación, poder cubriente, etc.

Básicamente, una pintura está compuesta por tres componentes principales: Formadores de película -generalmente llamados vehículos, resinas o polímeros-, Pigmentos y Disolventes, y varios aditivos que le imparten propiedades tales como: fluidez, nivelación, secado, etc.

De los tres componentes de una pintura, sólo la resina y los pigmentos forman la película, ya que el disolvente le imparte propiedades de aplicación y se pierde por evaporación.

2.2 Formadores de Película

Los vehículos son los que determinan las características de un

recubrimiento, cuya función es la de dar una película homogénea, responsable de la adherencia de la superficie, resistencia química, mecánica y protegerla de las condiciones climáticas.

2.2.1 Resinas Epoxi

Uno de los formadores de película son las resinas epóxicas, productos polimerizados termofijos. Estos productos son obtenidos industrialmente por la reacción de la epíclorhidrina con bisfenol A en presencia de hidróxido de sodio. Constituye uno de los materiales más nuevos y versátiles en la industria de los recubrimientos, ya que su estructura molecular sugiere una gran estabilidad mecánica y química.

Las resinas epóxicas como clase, exhiben una combinación notable de propiedades, como son su excelente adherencia y resistencia química, además de su alta resistencia al impacto, abrasión y otros tipos de daños mecánicos.

Las resinas epóxicas pueden ser de peso molecular bajo, con alto contenido de anillos epóxicos de apariencia líquida, hasta de alto peso molecular, que generalmente son sólidas.

Historia:

La formación de un compuesto diepoxi fue descrita por primera vez por Linderman en Alemania en 1891, pero fue hasta el año de 1932 en que una patente alemana describió la formación de grandes polímeros por reacción de resinas epoxis con diaminas. Esta

reacción ha sido clave, ya que ha resultado ser el medio más importante para el curado de resinas epóxicas.

El uso industrial de las resinas epoxi comenzó en 1946, cuando se empezó a disponer de epiclohidrina en cantidad y precio suficientemente bajo para usarla como intermedio para polímeros.

Desde 1950 se ha venido haciendo una extensa investigación de las aplicaciones de estos productos de los laboratorios de las compañías Ciba, en Suiza, Bakelite y Devoe & Reynolds, en los Estados Unidos. Estas investigaciones han extendido el uso de estas resinas en gran número de industrias, de las cuales la compa^ñía Shell Chemicals, con licencia de Devoe & Reynolds desarrolló los epóxicos para la industria de recubrimientos, sobre todo en el aspecto de agentes curantes.

Desde que las resinas epóxicas fueron introducidas a la industria de los recubrimientos, han obtenido un importante lugar dentro de los materiales más utilizados en esta industria. Los recubrimientos epóxicos los encontramos tanto en esmaltes industriales como de horneado, dando la máxima resistencia a disolventes, resistencia química y a la abrasión. Asimismo, los encontramos en sistemas de mantenimiento para ambientes corrosivos, en barnices de impresión y en recubrimientos para pisos y paredes químicamente resistentes. La industria de recubrimientos cuenta con cerca del 50% de la demanda doméstica de resinas epóxicas, las cuales se estimaron alrededor de 160 millones de libras en 1969.

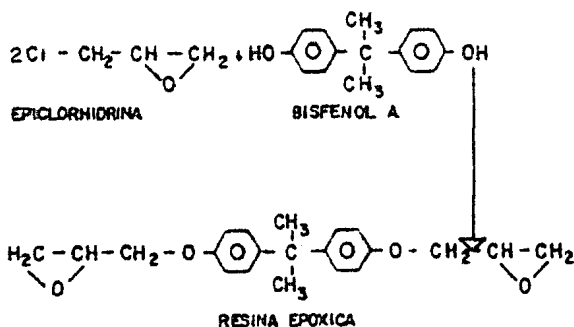
Preparación:

Las resinas epóxicas se preparan a partir del bisfenol A y la epiclorhidrina, siendo éstos derivados del gas natural.

La epiclorhidrina se obtiene a partir de la cloración del propileno, obteniendo así el cloruro de alilo, que a su vez se hace reaccionar con el ácido hipocloroso, produciendo la diclorhidrina, que al contacto con sosa caústica y a elevada temperatura produce la epiclorhidrina.

El bisfenol se obtiene tratando el propileno con ácido sulfúrico, para obtener el alcohol isopropílico, que por oxidación produce la acetona. Esta se combina con el fenol para obtener finalmente el bisfenol A.

Si condensamos dos moléculas de epiclorhidrina con una de bisfenol A, obtenemos una molécula resinosa caracterizada por dos grupos epoxi y dos uniones éter.



La forma más simple de obtener una resina epóxica, es haciendo reaccionar dos moles de epiclorhidrina con una mol de bisfenol A a 60°C con hojuelas de NaOH, que se adicionan para neutralizar

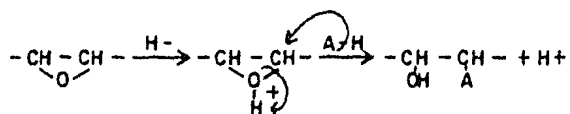
el HCl formado. En la actualidad se adicionan más de dos moles de epiclorhidrina y el exceso es eliminado después de la reacción.

Reacciones del Grupo Epoxi

El grupo epoxi es capaz de reaccionar con cualquier sustancia que tenga hidrógeno activo; reacciona rápidamente con grupos hidroxilo, carboxilo, aminas primarias y secundarias, alcoholes, etc.

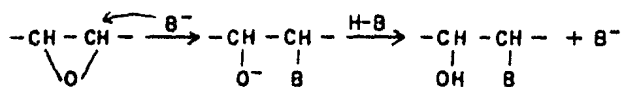
En cuanto al medio, éste puede ser neutro, ácido o básico.

El esquema general de reacción por catálisis ácida se puede representar:



donde A- = Cl, HO⁻, RCOO⁻, RO⁻, ArO⁻, etc.

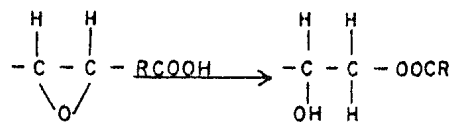
La catálisis alcalina obedece al esquema:



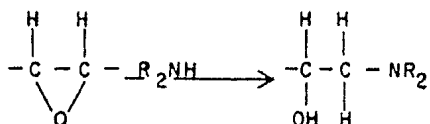
donde B⁻ = HO⁻, NH₂⁻, RO⁻, ArO⁻, R⁻ (reactivo de Grignard), etc.

Como ejemplo de algunas reacciones de las más utilizadas industrialmente para el curado de las resinas epoxi tenemos:

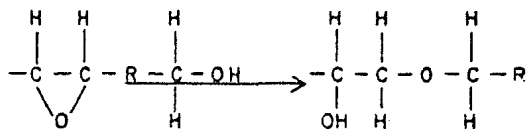
a) Reacción con el grupo carboxilo.



b) Reacción con aminas secundarias.



c) Reacción con un grupo hidroxilo.



Donde R representa un radical de tipo alifático o bien aromático.

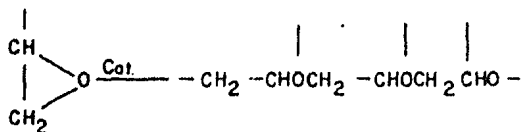
Clasificación:

Las resinas epoxicas se clasifican de diferentes maneras, la más importante es la que se refiere al tipo de curado. Existen tres medios para curar una resina epoxica: por polimerización catalítica, por copulación y por esterificación.

a) Polimerización catalítica:

Este método comprende una reacción en los grupos terminales

por la cual se abre el anillo epóxico.



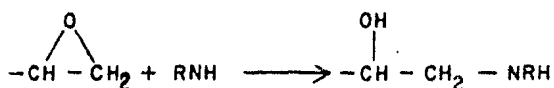
Son particularmente activos como catalizadores los ácidos de Lewis, como el trifluoruro de boro.

b) Polimerización por copulación:

En este tipo de curado la resina epóxica reacciona con un reactivo polifuncional formando una unión entre una y otra molécula de resina epóxica. Puede llevarse a cabo por apertura del anillo epoxi o por reacción con grupos hidroxilos o por ambos procesos.

Existen diversos grupos copuladores, entre los que destacan: aminas alifáticas y aromáticas, hidroxietil aminas, aductos aminicos, poliaminas, poliamidas, aductos poliamídicos, aminas fenólicas, diciandiamina, anhídridos y ácidos.

Diaminas primarias.- Son los reactivos más usados en la copulación y reaccionan con el grupo epoxi en la siguiente forma:

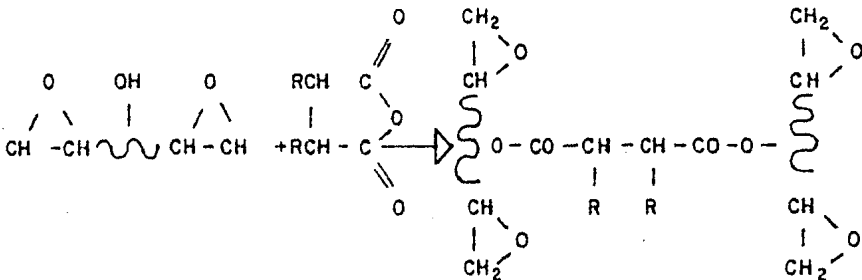


Las aminas alifáticas, como la etilen diamina, dietilen triamina, trietilen triamina y trietilen pentamina, además de la piperidina, y dialquil poliaminas, poseen como principales ca-

racterísticas un curado rápido, poca estabilidad, son fuertemente exotérmicas tienen alta toxicidad, además de una relación crítica y relativamente bajo punto de calor de distorsión.

Las aminas aromáticas que se usan actualmente son: fenilendiamina y metilendianilina. Poseen gran estabilidad pero son tóxicas.

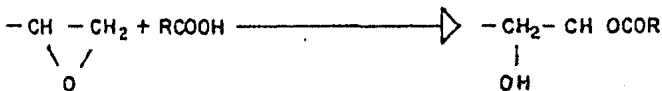
Anhídridos y ácidos. Las resinas epóxicas copulan con los anhídridos y ácidos dibásicos en caliente, su principal reacción es la esterificación:



Donde la línea ondulada representa la porción interna de la resina epóxica.

c) Polimerización por esterificación:

La reacción entre un grupo epoxi terminal con ácidos orgánicos es:



Los grupos hidróxilo son también capaces de reaccionar.

Los productos son políesteres resinosos, cuyas propiedades varían según su peso molecular, grado de esterificación, tipo de ácido orgánico usado y las condiciones de esterificación.

Propiedades Generales:

Compatibilidad.- Generalmente los materiales resinosos son considerados compatibles cuando pueden ser disueltos en un disolvente común para dar:

- a) Una solución clara, libre de turbidez; y
- b) Películas secas con buen brillo.

En general las resinas epóxicas son más compatibles con polímeros aromáticos y menos compatibles con alifáticos. La compatibilidad disminuye con el peso molecular.

Ventajas de los sistemas curados con aminas:

- a) Excelente resistencia química
- b) Excelente resistencia a los disolventes
- c) Curado rápido

Desventajas:

- a) Vida útil muy corta
- b) Relación de mezcla crítica
- c) Problema de envasar separadamente
- d) Son tóxicos e irritantes

Criterios que se deben tener para formular un sistema curado con aminas.

- a) Las proporciones de agente curante y de resina epóxica deben envasarse separadamente y ser mezclados antes de su aplicación.
- b) El agente curante es envasado como una solución clara; la resina epoxi o base contiene todos los demás ingredientes de la formulación (resina, disolventes, pigmento y aditivos).
- c) La tensión superficial de las resinas epoxi, frecuentemente causa defectos en la película, como cráteres y brisado en la película aplicada; este problema puede ser corregido mediante el uso de un agente controlador de flujo, como las resinas de urea formaldehído (3% en peso) y resina de silicón (1% en peso) del total de resina sólida.
- d) La vida útil de estos sistemas depende de la temperatura, del contenido de sólidos y de la composición de disolventes, así como del tipo de agente curante y del clima.

Los recubrimientos comerciales están formulados para dar una vida útil de 16 a 24 horas después de la adición del agente curante.

Factores que se deben tomar en cuenta para la elección de un agente curante:

a) Funcionalidad

Si la funcionalidad no es mayor de 2, no es satisfactorio el desarrollo de las propiedades, tales como la resistencia a

los disolventes, a la abrasión, etc., a temperatura ambiente.

b) Peso molecular

Este es importante desde el punto de vista del fenómeno conocido como caleo o "transpiración", en el cual la amina tiende a emigrar hacia la superficie de la película curada, resultando polvosa y de pobre brillo, y en algunos casos un exudado grasoso sobre la superficie de la película. La experiencia ha demostrado que este fenómeno se reduce cuando se usan aminas de mayor P.M. también se ha visto que este fenómeno se puede corregir, dando a la mezcla un tiempo de inducción de 60 minutos antes de aplicar el recubrimiento.

Asimismo, se deben aplicar estos recubrimientos a baja humedad relativa, ya que la alta humedad incrementa el fenómeno de caleo.

Para curar cualquier resina epoxi, necesitamos determinar la cantidad estequiométrica de la amina, conociendo el equivalente epóxico de la resina y el equivalente en peso de la amina, mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Cantidad estequiométrica de Amina por 100 part. de resina} = \frac{\text{Equiv. en peso de amina}}{\text{Equiv. epóxico de resina}} \times 100$$

Usos.- Los sistemas epóxicos curados con aminas son usados principalmente en maquinaria y equipo, en plantas químicas, pulpa y papel, refinerías y otras instalaciones industriales, donde prevalece una atmósfera corrosiva.

Poliamidas.- Los agentes curantes de poliamidas normalmente usados en sistemas epóxicos, son productos de reacción de poliaminas con ácidos grasos dimerizados de vegetales. Estos materiales son aminas terminales y hay un amplio rango de valores amínicos. Los más usados en sistemas epóxicos están entre 85 a 350 en valor amínico. Los valores preferidos son los de 240. Estos materiales varían en forma física, desde líquidos a sólidos de bajo punto de fusión.

Los poliamidas muestran la misma tendencia hacia el caleo de todos los sistemas curados con aminas. En un recubrimiento curado con poliamida, se puede usar de 40-50 partes de una poliamida con un valor amínico de 240, para curar 100 partes de resina epoxi con un equivalente epóxico de 500.

Ventajas de los sistemas curados con poliamidas sobre las aminas.

- a) En un sistema curado con poliamida, la relación de mezcla no es tan crítica como con las aminas libres.
- b) No son tóxicas, ni irritantes.
- c) Los recubrimientos tienen un periodo de vida útil de varios días.
- d) Durante la aplicación imparten buena humectación al sistema, resultando películas que tienen menor tendencia a emigrar hacia la superficie, defectos que tienen las poliaminas y aductos poliaminas y por consiguiente, requieren menos cantidad de controlador de flujo.

e) Habilidad para ser aplicados con brócha sobre superficies húmedas.

f) Tienen buena resistencia al agua, excelente adherencia y flexibilidad.

Desventajas

a) Curado lento comparado con los sistemas curados con aminas o poliaminas.

b) No poseen el grado de resistencia a disolventes fuertes y a químicos.

Usos.- Estos sistemas son ampliamente usados como recubrimientos de mantenimiento en el área industrial y marina.

2.3 Pigmentos

Un pigmento puede definirse como un sólido pulverizado, que es insoluble o sustancialmente insoluble en el vehiculo en que se incorpore.

Imparte color por absorción selectiva de la luz visible y afecta la opacidad del medio en que se dispersa por su contribución a la dispersión de la luz. Al mismo tiempo, altera las propiedades reológicas o de flujo del sistema que se pigmente, así como su durabilidad.

Una de las funciones más importantes del pigmento es la de decorar u oscurecer la superficie a la cual va a hacer aplicada.

Una segunda función es la de proteger a la superficie del deterioro producido por la acción de los elementos del tiempo, en ambientes marinos, urbanos, rurales e industriales.

Además de las razones anteriores, hay otras por las cuales necesitamos incorporar pigmentos a las pinturas, como son: dar "cuerpo" a la pintura, controlar la penetración de la humedad al sustrato, dar un espesor de película adecuado.

2.3.1 Clasificación

Hay muchas maneras de clasificar los pigmentos, las más comunes son las siguientes:

- | | | |
|------------------------------|---|-------------------------------|
| 1. Por su naturaleza química | { | Orgánicos
e
Inorgánicos |
| 2. Por su origen. | { | Naturales
y
Sintéticos |
3. Por su comportamiento dentro de una pintura: Pigmentos anticorrosivos, pigmentos tipo barrera, pigmentos coloridos y extendedores.

Para fines de este estudio, nos avocaremos únicamente a la tercera y última clasificación.

a) Pigmentos anticorrosivos. La función primordial de estos pigmentos es la de proteger o prevenir la corrosión de metales, pudiendo ser ésta de manera química o electroquímica.

Entre los principales pigmentos anticorrosivos se encuentran:

Minio de plomo.- Es quizá el más conocido de los anticorrosivos; al combinarlo con aceite de linaza, se obtiene un primario anticorrosivo con excelentes propiedades de humectación y adherencia sobre sustratos limpiados manualmente. Esto se debe a la formación de complejos de plomo, los cuales refuerzan la película y también mejoran la adhesión sobre un sustrato en donde no es posible dar una buena preparación de superficie.

Cromato de zinc.- Este es un excelente anticorrosivo, debido a la liberación de iones cromato que pasivan al acero. Es uno de los más usados en primarios anticorrosivos por su versatilidad a ser usado en una gran variedad de vehículos.

Zinc.- El zinc metálico es ampliamente usado como primario por dar el máximo resultado en cuanto a protección anticorrosiva se refiere. Al principio, su acción protectora es galvánica y después, por la formación de una barrera impermeable. Para dar una buena protección galvánica se requiere

ren altas concentraciones de zinc, cerca del 90% en peso de zinc sobre el total de la película seca. Debido a que la reacción del zinc con el agua de lluvia es alcalina, reacciona con vehículos saponificables, como los alquidales, lo cual hace que estos alquidales no sean utilizados con zinc. Las resinas más utilizadas con este pigmento son: epóxicas, poliuretano, hule clorado, e inorgánicas como el silicato de etilo.

La preparación de la superficie metálica debe ser a metal blanco, para que haya una buena adherencia.

- b) Pigmentos tipo "barrera". Los más usados son: óxido de hierro micáceo y polvo de aluminio leafing.

Pigmento de óxido de hierro micáceo. Es esencialmente hematita Fe_2O_3 ; tiene una estructura cristalina parecida a las hojuelas y es de color gris. Los depósitos más grandes se localizan en Australia y contiene 90% o más de Fe_2O_3 . Su uso principal es como pigmento para pinturas protectoras de metal.

Investigaciones realizadas han demostrado que la ventaja de este pigmento es que proporciona un largo servicio, mayor que el de los demás óxidos de hierro, debido a su estructura laminar.

Esta ventaja puede ser realizada sólo cuando la pintura es formulada y aplicada de una manera tal, que promueva

la laminación de las partículas de pigmento en la película. Es bien sabido además, que cuando una pintura contiene óxido de hierro micáceo es más durable e imparte impermeabilidad a la película, la cual se incrementa al aumentar la concentración de hierro micáceo en la pintura.

Las pruebas realizadas con pinturas a base de óxido de hierro micáceo, demuestran que la máxima permeabilidad se obtiene con un 80% del total de la pigmentación.

Pasta de aluminio leafing. Tiene la propiedad de flotar hacia la superficie de la pintura aplicada, donde tiende a orientarse en forma paralela al plano de la película. Este efecto es debido a una delgadísima película de ácido esteárico, que envuelve a las partículas actuando como lubricante e impartiendo a éstos el grado de tensión superficial requerida para flotar.

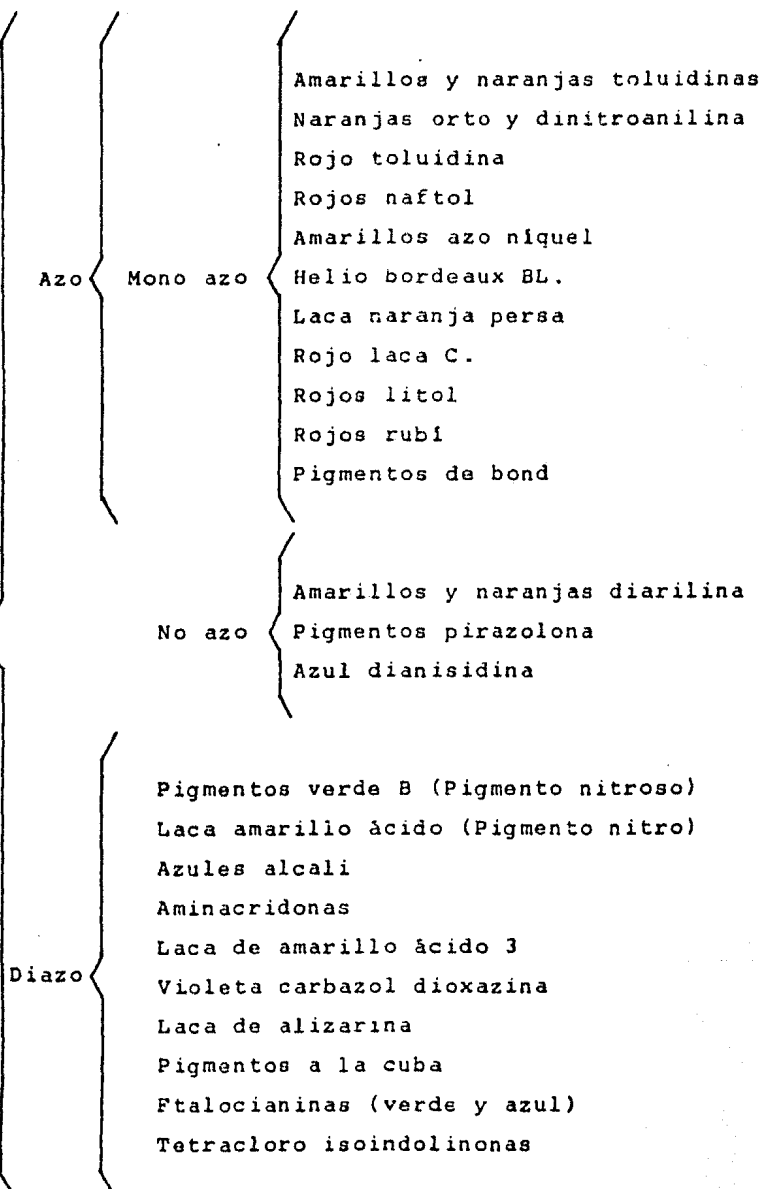
Debido a su carácter metálico y a la forma de la partícula (hojuelas), estos pigmentos son significativamente diferentes de los no metálicos. Al ser metálicos reflejan más eficientemente la radiación, y su forma de partícula (hojuelas) puede ser usado para obtener propiedades superiores de reflectancia.

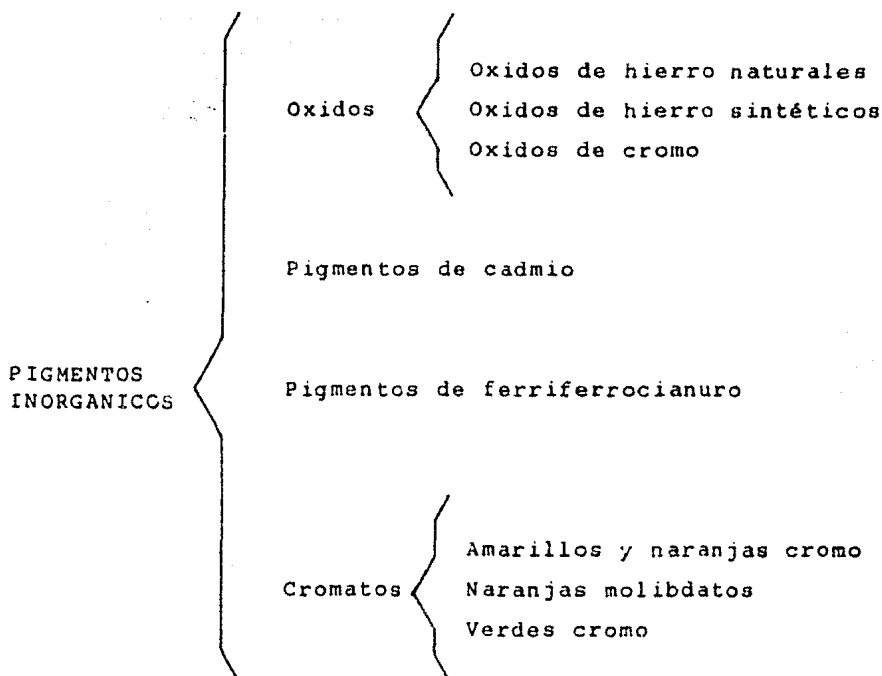
Los pigmentos de aluminio son excepcionalmente efectivos para disminuir la permeabilidad a la humedad y al vapor en los recubrimientos donde se aplican.

En una película de pintura de aluminio, la capa superior compuesta por hojuelas de metal que flotan en la superficie presentan una barrera contra la penetración de humedad y vapor. La orientación laminar de las hojuelas dentro de la película de pintura ayuda también a reducir la transmisión del vapor de agua. Además, proporciona excelente protección a los vapores corrosivos, aceites y atmósferas salinas, proporcionado además una alta reflectividad a los rayos ultravioletas.

c) Pigmentos coloridos.- Dentro de esta clasificación están comprendidos los pigmentos orgánicos e inorgánicos, que a la vez están clasificados como sigue:

PIGMENTOS
ORGANICOS





En el presente trabajo hablaremos de los óxidos de hierro en general, ya sean de origen natural o sintético.

Antes del siglo XX, todos los óxidos de hierro fueron de origen natural, procedentes de minas, y cubre un rango de rojos púrpura, cafés, amarillos y negros. Con el paso del tiempo se han venido desarrollando diferentes procesos para la obtención de estos pigmentos de la misma naturaleza química y física.

Estos productos son finos en composición, ricos en color, pequeños en el diámetro de partícula y más uniformes en propiedades.

Las especificaciones más exigentes para muchas de las apli

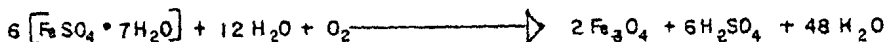
caciones actuales han incrementado la demanda de los óxidos químicamente preparados o sintéticos, como comunmente son llamados.

El color de los óxidos de hierro depende principalmente del tipo de compuesto. Los óxidos de hierro rojo, son esencialmente óxido férrico (Fe_2O_3). Sin embargo, hay un óxido férrico natural de color gris, que es micáceo.

Los amarillos son óxidos férricos hidratados ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Los pigmentos negros son óxido férrico-ferroso (Fe_3O_4). Si su origen es natural se llama magnetita. Si su origen es sintético se llama óxido de hierro negro precipitado.

El color de estos óxidos de hierro también depende de la cantidad de materia orgánica y de otros compuestos tales como dióxido de manganeso.

Oxido de hierro negro. El proceso más usado para obtener químicamente este pigmento, consiste en precipitar bajo condiciones controladas una sal de hierro y un alcali, con la oxidación subsecuente.



La precipitación se efectúa en tanques abiertos y la oxidación se produce por aereación lenta; el pigmento se lava, se filtra para eliminar sales, se seca y pulveriza.

Usos. Las excelentes características de los óxidos de hierro en especial en lo que se refiere a estabilidad y permanencia en los más diversos medios, les permite un número muy grande de aplicaciones. Debido a que no son afectados por la luz del sol, humedad, sales, ácidos y bases débiles, que no reaccionan con aceites, disolventes y resinas y tienen excelente resistencia al calor, son muy empleados en recubrimientos anticorrosivos, recubrimientos para azoteas, linóleums, etc.

También tienen gran uso en acabados sobre metal, donde la fuerza mecánica, resistencia y durabilidad son esenciales.

A continuación se establece una comparación entre las características de los pigmentos orgánicos e inorgánicos..

PIGMENTOS ORGANICOS

Bajo poder cubriente
Buen poder tintoreal
Son ligeros, dan buena fluidez
Son fáciles de dispersar
No resisten el calor
No tienen firmeza de color sin embargo, hay excepciones
Algunos llegan a sangrar
Tienen una gama muy amplia de colores

PIGMENTOS INORGANICOS

Alto poder cubriente
Bajo poder tintoreal
Son pesados, no tienen buena fluidez
Son difíciles de dispersar
Alta resistencia al calor
Firmeza de color
No sangran
Tienen una gama limitada de colores

Poseen tonalidad limpia

Poseen tonalidad sucia

Tienen alta absorción de aceite

Tienen poca absorción de aceite

Alto costo

Bajo costo

- d) Pigmentos ampliadores o extendedores. Son compuestos minerales de relativamente bajo índice de refracción. Difieren en composición, diámetro de partícula y forma. Desarrollan muy poco poder cubriente y además imparten ciertas características de gran importancia en la aplicación, secado y durabilidad de la pintura, aparte de rebajar el costo de la misma, pues generalmente son de bajo precio.

Otras características son: carencia de color, resistencia química y al agua, retención y uniformidad de color, estabilidad al flujo. Aunque ningún extendedor posee por sí solo las propiedades necesarias para una pintura.

Los pigmentos extendedores más utilizados en la industria de los recubrimientos son: talcos, caolines, baritas, micas, carbonatos y bentonitas.

Carbonato de calcio

- a) Carbonato de calcio natural. Se encuentra en las piedras calizas tales como calcita, blanco de España y mármol, en donde alcanza a tener una concentración hasta de 98% de CaCO_3 .

Debido a la cohesión electrostática que presenta, es ne

cesario hacer la molienda en húmedo o bien mediante centrifugación.

Usos: en primarios, rellenos y mastiques.

b) Carbonato de calcio precipitado. Como su nombre lo indica, se obtiene mediante precipitación.

Características. Imparte brochabilidad y tersura a la película, incrementa su resistencia al lavado y facilita la limpieza de manchas.

Usos: en pinturas para interiores o exteriores debido a su retención al color, ya que ayuda a controlar el pH. Tiene poca absorción de agua, se usa en acabados brillantes y semibrillantes.

Caolín

Químicamente es un silicato de aluminio hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Es una arcilla residual de baja plasticidad.

Es un polvo blanco de partícula en forma laminar, extremadamente fina. Posee propiedades hidrofílicas lo cual permite su uso en pinturas emulsionadas.

Tiene buena resistencia a la luz y no es afectado por ácidos ni por álcalis.

Usos: en primarios, esmaltes de alto brillo, pinturas emul

sionadas y base acuosa, en las que se requiere una consistencia alta y un bajo contenido de sólidos.

Es un material excelente para dar cuerpo y evitar el asentamiento de otros pigmentos. En la mayoría de las pinturas mejora la superficie de éstas e incrementa su densidad y dureza.

Silicato de magnesio (talco)

El silicato de magnesio es un pigmento blanco y blando, se obtiene por la molienda de depósitos naturales. Según la forma de su partícula se divide en:

- a) Talco micáceo o granular
- b) Talco fibrosos o acicular
- c) Silicato de magnesio en hojuelas o laminar

El talco o asbestina por su inactividad química, bajo costo, buenas características de sedimentación, durabilidad, habilidad para impartir cuerpo a las pinturas, lo hace de uso más común, ya que proporciona máximo refuerzo a la película. Sin embargo, en exceso puede aumentar el caleo y afectar el flujo de la pintura. Se usa en recubrimientos para protección anticorrosiva.

Micas

Se encuentra en forma natural en minerales como la moscovii

ta y la flogotita

Recientemente se ha encontrado que la mica molida al agua es el mejor pigmento para impedir el estrellamiento, pues posee la propiedad de producir películas laminares, las cuales tienen una gran resistencia a la intemperie. Es usado principalmente para pinturas emulsionadas para exteriores y para recubrimientos anticorrosivos.

Bentonitas

Es un caolín coloidal que ayuda a evitar el asentamiento de los pigmentos y además imparte tixotropía a las pinturas. Posee una alta absorción de aceite y al usarlo debe formularse con cuidado, pues el exceso disminuye la resistencia de la película a los agentes exteriores.

Baritas

a) Sulfato de bario natural

Las baritas naturales se encuentran en la naturaleza mezclados con arcillas, tierras calizas, galena, calcita, etc.

La barita natural es uno de los ampliadores más conocidos, es insoluble en agua, presenta buena resistencia a ácidos y álcalis, tienen excelente estabilidad al calor.

En aceites o vehiculos su poder cubriente es muy bajo; tiene una absorción de aceite reducida y es difícil de moler.

Se utiliza principalmente en primarios para madera y metal.

b) Blanco fijo. Sulfato de bario sintético

Tiene la misma composición química que las baritas naturales ($BaSO_4$) y se obtiene por la precipitación del sulfato de bario en una solución que contenga una sal de bario y ácido sulfúrico. Es un polvo fino de color blanco, blando y sus propiedades son similares a las de las baritas naturales pero posee mayor absorción de aceite. Se usa en esmaltes de textura fina. También se usa en primarios para mejorar propiedades de lijado y de resistencia al agua.

2.3.2 Propiedades

Las principales propiedades de los pigmentos son: color entero, color reducido, poder cubriente (forma, tamaño y distribución de las partículas), facilidad de dispersión, absorción de aceite, (erecto sobre la viscosidad de la pasta de molienda), efecto sobre la viscosidad del vehículo y sangrado y estabilidad de la luz.

Color entero. Se refiere al color que un pigmento proporciona

al ser dispersado en un vehículo.

Color reducido. Es el color que se observa cuando una cierta cantidad de un color entero se incorpora a una pintura blanca, determinándose de esta manera la capacidad que tiene un pigmento para impartir color a una base blanca. Esta propiedad está íntimamente relacionada con el poder tintorial.

Poder tintorial. Al igual que el color reducido, se obtiene al mezclarlo con un pigmento blanco en una proporción preestablecida. Esta característica es bastante importante, ya que si el poder tintorial es bajo, mayor será la cantidad de pigmento necesario para lograr el tono deseado.

Absorción de aceite. Su valor indica la cantidad de aceite de linaza necesaria para humectar al pigmento. En la práctica, este valor es muy importante, ya que nos da una idea de cual será el efecto de un pigmento sobre la viscosidad de pasta de una pintura.

Poder cubriente. Es medido por la capacidad de ocultar el color de la superficie sobre la que se aplica. Depende de la capacidad del pigmento para reflejar la luz incidente antes de que pueda penetrar demasiado en la película y está fuertemente influenciado por el tamaño de partícula y el grado de dispersión.

El tamaño, la forma y la distribución de las partículas, varía ampliamente. Así, encontramos pigmentos que tienen forma esferoidal, aciculares, fibrosos y laminares. El tamaño o diámetro

de los pigmentos va desde 0.4 hasta 44 micrones, que es el tamaño máximo para ser usado en la industria de pinturas. Aunque podemos encontrar pigmentos que sobrepasan este límite. La distribución de las partículas puede ser en forma de aglomerados o de agregados (Fig. 2.1).

El tamaño y la forma de las partículas ejercen gran influencia sobre el poder tintorial, tono, textura, resistencia a los agentes químicos y ambientales, así como a la brillantez que puedan proporcionar éstos a ciertos esmaltes.

Los pigmentos con tamaño de partícula grande, proporcionan bajo poder tintorial, mientras que los de tamaño pequeño generalmente imparten alto poder tintorial. Como se puede apreciar en la figura 2.2.

La limpieza de tono depende considerablemente de la pureza química de los pigmentos.

Facilidad de dispersión. La facilidad de dispersión varía según el tipo de pigmento, de la distribución que tienen las partículas (tamaño de los aglomerados) y de la afinidad del vehículo con la superficie de una partícula.

Una dispersión eficaz es fundamental para tener un buen poder cubriente; para esto es necesario mantener los pigmentos defloculados en el vehículo.

La tendencia natural de las partículas de pigmento es flocular-

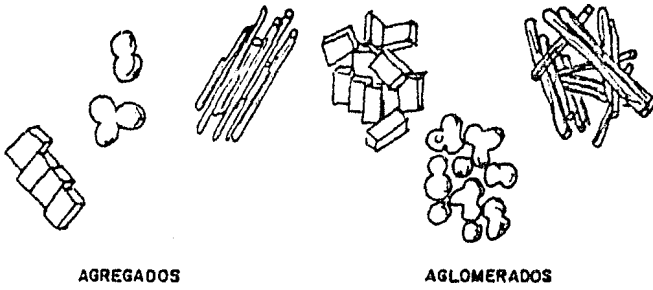


Figure. 2.1

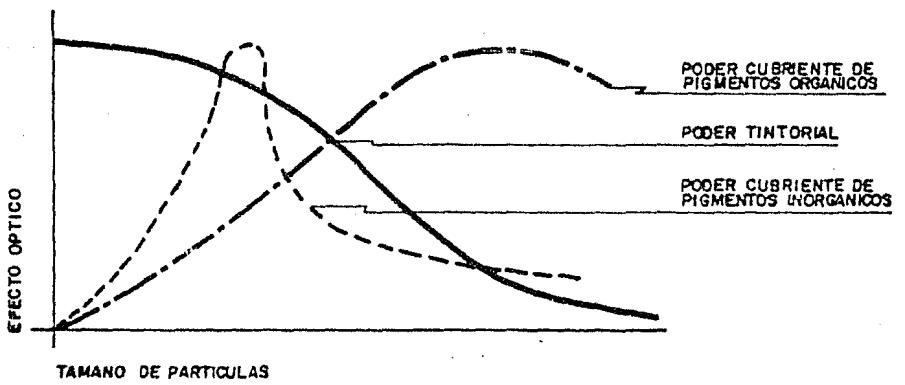


Figure 2.2

se y formar agregados, ya que las partículas pequeñas tienen grandes fuerzas de atracción que actúan sobre ellas. De tal manera que cuando hacemos una dispersión, el pigmento es comprimido por el vehículo, haciendo que esta propiedad se intensifique.

La dispersión de un pigmento se logra en un proceso llamado molienda que consta de tres etapas: humectación, separación de partículas por medios mecánicos y la estabilización.

El proceso de molienda no reduce el tamaño original de la partícula a que fue fabricada, sólo rompe los agregados o aglomerados que se formaron durante las últimas etapas de la fabricación, como son: secado, envasado y almacenamiento.

La humectación consiste en el desplazamiento del aire absorbido sobre la superficie del pigmento por el vehículo; la facilidad con que el aire es desplazado por el líquido se conoce como humectabilidad. Esta depende de la afinidad de la superficie de una partícula con el líquido, o de la tensión interfacial en la interfase sólido/líquido.

Para mejorar o aumentar las propiedades humectantes de los vehículos, se utilizan los agentes surfactantes.

El agente humectante es un compuesto que modifica las propiedades de la capa superficial de un material sólido, líquido o gas en contacto con otro. El agente surfactante se adsorbe sobre la superficie del pigmento y lo previene de la floculación.

Los agentes surfactantes tienen una afinidad balanceada por la superficie del pigmento y la fase líquida; estabilizan al sistema haciendo que el pigmento sea compatible con el líquido.

Efecto sobre la viscosidad de la pintura. Como mencionamos anteriormente, hay pigmentos de baja y alta absorción de aceite. Se cree que los pigmentos de alta absorción de aceite incrementan más la viscosidad que los de baja absorción, cuando ambos son usados en la misma proporción.

Así, vemos que muchas veces es necesario duplicar o triplicar la cantidad de estos pigmentos para producir el mismo efecto en la viscosidad de un vehículo determinado que con otros pigmentos.

Las principales causas son:

- a) El tamaño de partícula. Cuanto más grande es el tamaño de las partículas, menor es el aumento en la viscosidad.
- b) La forma de las partículas. Las partículas fibrosas, laminares o aciculares, producen mayor viscosidad que las de forma redondeada.
- c) La basicidad de los pigmentos. Los pigmentos básicos producen un aumento progresivo en la viscosidad, debido a la reacción entre el pigmento alcalino y la acidez del vehículo, llegando muchas veces a solidificar dentro del envase durante el almacenamiento.

Los pigmentos neutros generalmente producen menos viscosidad.

d) Hay otros pigmentos que producen aumento de viscosidad debido a que actúan como catalizadores dentro de un vehículo determinado. Como por ejemplo, el litargirio de plomo en aceite de linaza, como vehículo de una pintura.

Sangrado. El sangrado se presenta cuando algunos pigmentos son parcialmente solubles en aceites, resinas o solventes. Este problema generalmente se presenta en pigmentos orgánicos y se conocen como pigmentos que "sangran".

El sangrado de los pigmentos se presenta físicamente al teñirse la capa superior de la pintura; esta anomalía se puede corregir mediante una formulación adecuada.

Estabilidad a la luz. Muchos pigmentos sufren alteraciones en la intensidad y el tono producidos por la luz del sol. Estas alteraciones disminuyen al usar estos pigmentos en mayor concentración dentro de una formulación.

Estabilidad a la humedad. Al seleccionar un pigmento para usarse dentro de una pintura, deberá escogerse de tal manera que no sea sensible a la humedad atmosférica, gotas de agua, y que no sea soluble en ésta; ya que cuando los pigmentos son sensibles a estos agentes tienen una utilidad limitada.

Estabilidad a reactivos químicos. Muchos pigmentos se decoloran cuando son utilizados en pinturas que son aplicadas sobre superficies que van a estar en contacto con ácidos y bases; es por eso que muchos pigmentos deben tener buena resistencia a reactivos.

vos químicos.

Estabilidad a agentes atmosféricos. Los pigmentos deberán tener buena resistencia a los agentes atmosféricos, ya que de lo contrario, la película aplicada puede sufrir grietas, resquebrajamiento, ampollamiento o escamas.

2.4 Disolventes

La función más importante de un disolvente es como su nombre lo indica, disolver al formador de película, para proporcionar un medio adecuado para la dispersión de los pigmentos y darle mejores propiedades de aplicación.

Los disolventes son importantes, ya que éstos ejercen gran influencia sobre la viscosidad, propiedades de flujo y velocidad de secado. Dependiendo del tipo de disolventes, un polímero puede ser dispersado molecularmente. El grado de dispersión afecta la viscosidad, brillo, dispersión del pigmento y fundamentalmente las propiedades de película seca, tales como flexibilidad, dureza, elongación y durabilidad exterior.

La retención de disolventes de evaporación lenta en una película reduce la resistencia al agua y al ampollamiento, y puede afectar la resistencia del brillo en exposición.

En la formulación de una pintura, el factor costo es muy importante, por lo cual para hacerla competitiva dentro del mercado y

darle las propiedades deseadas, se utilizan uno o varios disolventes.

Por esta razón, la industria de las pinturas es el mayor consumidor de disolventes industriales.

2.4.1 Clasificación

Los disolventes se pueden clasificar por su naturaleza química, origen, propiedades físicas o características generales.

La clasificación más generalizada es por su naturaleza química y comprende seis grupos: terpenos, hidrocarburos, oxigenados, furanos, nitroparafinas y clorados.

Terpenos. Los terpenos son obtenidos de los árboles de pino. Son los disolventes más viejos usados en los recubrimientos. Debido a su alto costo y fuerte olor, no son muy usados.

Los disolventes de este tipo más conocidos dentro del área de las pinturas son: el dipenteno y el aceite de pino. Este último tiene propiedades humectantes que ayudan a la dispersión de los pigmentos. es usado en un rango de 5-10% sobre el total del disolvente.

Hidrocarburos. Son compuestos derivados del petróleo y del alquitrán de hulla en menor proporción. Contienen compuestos formados solamente por carbono e hidrógeno.

Los hidrocarburos se dividen en alifáticos y aromáticos.

Dentro de los alifáticos se encuentra la gas nafta, que es el disolvente más usado en la industria de pinturas, debido a su bajo costo, por ser casi inodoro y tener el óptimo poder de disolución en resinas alquidálicas medias y largas en aceite principalmente.

Dentro de la categoría de los aromáticos encontramos el benzol, xilol, siendo el xilol y el toluol los más utilizados en la industria de pinturas.

El toluol es ampliamente usado por su poder de disolución y rápida velocidad de evaporación en lacas y esmaltes sintéticos de muchos tipos.

El xilol es esencialmente una mezcla de los isómeros, orto, para y meta del xileno. Es usado en los mismos recubrimientos que el toluol, pero éste es de evaporación más lenta, y de punto de ebullición ligeramente mayor que el toluol.

Disolventes oxigenados. Son llamados compuestos oxigenados, por que el oxígeno se encuentra presente en los compuestos. Este contribuye a la polaridad y a tener afinidad con el agua de tal manera, que muchos disolventes polares son solubles en agua.

La polaridad de estos disolventes hace que sean excelentes disolventes para los formadores de película más polares tales como: lacas, ésteres de celulosa, resinas aminoformaldehído, vinili-

cas, acrílicas, epóxicas, poliuretanos y silicones.

Los más importantes son: alcoholes, ésteres, cetonas y éteres de alcoholes o glicoéteres.

La estructura química de los grupos mencionados son:

Alcoholes $R - OH$

Esteres
$$\begin{array}{c} RO - C - R \\ || \\ O \end{array}$$

Cetonas
$$\begin{array}{c} R - C - R \\ || \\ O \end{array}$$

Glicoéteres $R - (CH_2 - CH_2 - O)_n - H$

Alcoholes. Dentro del grupo de los alcoholes el más usado en la industria de pinturas es el alcohol isopropílico. La longitud de su cadena le confiere solubilidad en hidrocarburos e insolubilidad en agua, cosa que no tienen los alcoholes de menor peso molecular, que presentan solubilidad en agua e insolubilidad en hidrocarburos.

Los alcoholes son considerados disolventes latentes o cosolventes debido a que cuando son usados solos a excepción del metílico, no disuelven la nitrocelulosa. Por esta razón, siempre se

usan mezclados con disolventes activos.

Esteres. Son un grupo muy importante y bastante utilizados dentro del área de los recubrimientos. Se pueden conseguir en un rango muy amplio de puntos de ebullición.

Los ésteres de bajo peso molecular son solubles en agua, esta solubilidad se va perdiendo conforme aumenta el peso molecular.

La volatilidad de estos disolventes disminuye al aumentar el peso molecular. Dentro de este grupo tenemos al acetato de etilo, acetato de butilo normal y acetato de cellosolve.

Acetato de etilo. Fórmula química $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-COCH}_3$. Debido a su alto poder de disolución da soluciones de muy baja viscosidad. Se usa en combinación con disolventes de punto de ebullición medio, como por ejemplo, acetato de butilo normal, metil isobutil cetona, con el fin de mejorar nivelación y resistencia a la formación de niebla.

Acetato de butilo normal. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-COCH}_3$. Disolvente de punto de ebullición medio. Las formulaciones hechas con este disolvente tienen buen flujo y resistencia a la formación de niebla de humedad. Usado con butanol reduce la viscosidad de las soluciones de nitrocelulosa, aumentando la compatibilidad con otras resinas.

Acetato de cellosolve. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-OCOCH}_3$. Versátil y altamente polar. Este disolvente es de evaporación lenta, y su habilidad

para promover un buen flujo lo hacen ideal para aplicaciones con brocha. Usado principalmente en esmaltes oleorresinosos y sintéticos.

Cetonas. El uso de estos disolventes es más reciente que el de los ésteres. Las más usadas son las cetonas de bajo peso molecular y de velocidad de evaporación rápida, usándose algunas veces las cetonas cíclicas.

El poder de disolución disminuye al aumentar el peso molecular, de la misma manera la velocidad de evaporación aumenta al disminuir el peso molecular. Exhiben un poder de disolución más fuerte que los ésteres y sirven para disolver resinas vinílicas, hules clorados, fenólicas, acrílicas, acetato butirato de celulosa, etc.

Las cetonas más utilizadas son: metil etil cetona (MEK)

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COCH}_3$, metil isobutil cetona (MIBK) $\text{CH}_3\text{-COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ y la acetona $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$.

Glicoéteres. Son considerados de evaporación lenta. Tienen características de disolución muy especiales, por lo cual son usados en cantidades limitadas. Los más usados son los derivados del "Cellosolve" y los derivados del carbitol.

2.4.2 Propiedades

Las propiedades que determinan la utilidad de un disolvente son: poder de disolución, volatilidad, olor, toxicidad, color y punto

de inflamación.

Poder de disolución. Con este nombre se conoce a la habilidad que tiene un disolvente para disolver una resina u otro formador de película. Esta propiedad es general pero está reducida al tipo de formador de película.

La regla es que las resinas más polares requieren solventes polares para disolverse, como por ejemplo: ésteres, alcoholes y cetonas.

Los hidrocarburos alifáticos que son solventes no polares, disuelven las pinturas de aceite, barnices oleorresinosos y alquidales largos en aceite.

Las resinas alquidálicas cortas en aceite, requieren solventes aromáticos ligeramente polares.

Los alcoholes disuelven las lacas y algunas resinas sintéticas, pero no disuelven barnices oleorresinosos o alquidales.

Los ésteres y las cetonas disuelven la nitrocelulosa y una amplia variedad de resinas sintéticas.

La concentración de la resina en una solución es importante, debido a que un exceso de disolvente en una resina ocasiona que ésta se haga bolas o se precipite, llamándose a este punto de disolución "límite" y es expresada como el % de materia no volátil cuando ocurre la precipitación. Este valor es un indicador del

grado de compatibilidad de la resina y el disolvente.

Velocidad de evaporación. La volatilidad de un disolvente es la segunda propiedad más importante de los disolventes, la cual gobierna la velocidad de evaporación y en muchos casos, el tiempo de secado.

La velocidad de evaporación cubre un rango muy variable dentro de los disolventes, así encontramos disolventes que se evaporan en unos cuantos segundos, mientras hay otros que necesitan varias horas para evaporarse.

Si la evaporación es muy rápida, el secado lo será también y menor será la tendencia a escurrirse y formar arrugas en un recubrimiento. Sin embargo, pueden presentarse problemas tales como falta de nivelación en la película y formación de "cáscara" de naranja. La necesidad de equilibrar estas propiedades hace necesario el uso de mezclas de disolventes para lograr un término medio en la velocidad de evaporación.

La velocidad de evaporación influye en el flujo, escurrimiento, secado y brillo. La óptima velocidad de evaporación varía ampliamente con el método de aplicación. Así, vemos que para las aplicaciones con pistola de aire, necesitamos una muy rápida velocidad de evaporación, una velocidad de evaporación intermedia para aplicaciones con brocha y hasta velocidades muy lentas para aplicaciones por inmersión.

Olor. Los disolventes al evaporarse durante y después de una

aplicacion contaminan el aire a su alrededor. El molesto olor que desprenden se intensifica cuando las aplicaciones se hacen en interiores de tanques por ejemplo, con deficiente ventilación. Para evitar esto, algunas veces se utilizan disolventes inodoros en pinturas para interiores o para conservación.

Toxicidad. Los vapores emitidos por los disolventes son tóxicos por lo cual debemos evitar la constante inhalación de estos vapores, con el fin de evitar enfermedades o indisposiciones a la gente que trabaja con ellos. Esta es la razón principal de que algunos disolventes que podrian ser útiles, no se utilicen en la industria de pinturas.

Color. La mayoría de los disolventes se parecen al agua en el color, aunque hay algunos ligeramente amarillentos, esto hace posible su uso en cualquier pintura de color.

Punto de inflamación. Los valores del punto de inflamación indican las temperaturas atmosféricas a las cuales los vapores entran en ignición con chispas estáticas, por la acción de llamas, chispas producidas por fricción, golpes de herramientas, zapatos o equipo eléctrico. Casi todos los disolventes, excepto los que contienen cloro, son inflamables.

CAPITULO 3

FORMULACION

3.1 Principios Básicos

La formulación de una pintura consiste en encontrar la relación adecuada de las materias primas que intervienen en la misma. Lo grándose con esto que se obtengan pinturas técnica y económicamente competitivas dentro del mercado y al mismo tiempo que satisfaga las necesidades de éste.

En la formulación de una pintura se requiere tanto del conocimiento científico como de la experiencia.

En la parte científica necesitamos conocer la composición química y el comportamiento fisicoquímico de los materiales involucrados en una formulación.

La parte de la experiencia está sujeta principalmente a la observación cuidadosa que se haga del comportamiento físico de las materias primas y del efecto que produce al ser mezcladas entre sí, bajo ciertas condiciones.

El proceso de fabricación también es de gran importancia, ya que de éste depende que los productos formulados se obtengan en el

menor tiempo posible para lograr una reducción en el costo de producción.

La necesidad de hacer un producto competitivo es fundamental, ya que si un producto es sobreformulado, su costo puede elevarse considerablemente, y aunque sea un producto demasiado bueno, se corre el riesgo de que no se venda por su costo tan elevado.

Los principios básicos para una buena formulación son:

- 1) Conocer las propiedades de las materias primas, así como sus limitaciones.
- 2) La interrelación con otras materias primas.
- 3) Características de secado.
- 4) Color, brillo, poder cubriente, resistencia a los agentes químicos y atmosféricos.
- 5) Aspecto económico.
- 6) Disponibilidad en el mercado nacional.
- 7) Conocimientos de los procesos de fabricación.
- 8) Requerimientos de producción.
- 9) Propiedades de aplicación.

3.2 Recubrimientos Primarios

Los primarios de barrera protegen al sustrato metálico como una capa impermeable que aísla al sustrato del medio, incrementando la resistencia eléctrica entre la superficie del metal y el electrolito (medio ambiente), reduciendo la corriente de corrosión a

un nivel despreciable.

La penetración de humedad a través de varias capas de recubrimiento no sólo ocurre por vía de orificios sin pintar (pinholes), sino también a través de recubrimientos en general con película continua. En sistemas altamente pigmentados esto ocurrirá a través de los intersticios entre las partículas de pigmento y en sistemas de baja pigmentación se lleva a cabo a nivel molecular por medio de sitios tales como grupos polares hidratables.

Se ha demostrado que en un medio ambiente industrial, un acero sin pintar sería convertido a herrumbre a una velocidad de 0.07 g de Fe/cm²/año, que a su vez requerirá de 0.11 g H₂O/cm²/año y 0.03 g O₂/cm²/año para la formación de Fe₂O₃.H₂O.

Extensas investigaciones han demostrado que mediante primarios de barrera no es posible prevenir el acceso de agua y oxígeno al metal, sin embargo, mediante una formulación adecuada y una juiciosa selección del vehículo y el pigmento y sobre todo, mediante la aplicación de altos espesores de película, las velocidades de transmisión de las barreras pueden ser reducidas.

En recubrimientos formulados adecuadamente, los aniones no fácilmente penetran un recubrimiento. De esto se deduce que estas especies pueden ser realmente derivadas del sustrato. Cuando se recubre una superficie preparada incorrectamente, sales solubles tales como cloruro de sodio, sulfato ferroso, etc., frecuentemente atrapadas en la interfase metal sustrato en presencia de hume

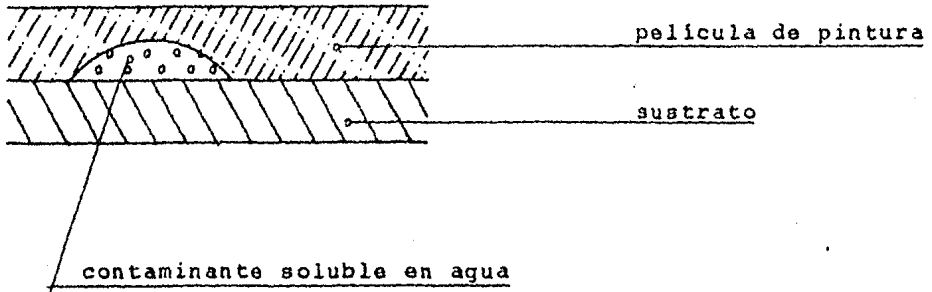
dad difusa forman un electrolito muy eficiente, el cual corta el circuito de alta resistencia eléctrica de la película de pintura e inicia la corrosión. Como el volumen de los productos de la corrosión es mayor que el del metal original, el recubrimiento es forzado del sustrato.

Las sales parecidas al sulfato ferroso derivadas de un medio ambiente ácido pueden oxidarse por sí mismas e hidrolizarse para formar herrumbre directamente con un incremento de volumen similar y el mismo efecto sobre la película de pintura. Con o sin la presencia de agua, la película es forzada desde el sustrato hasta romperla, exponiendo al acero y permitiendo gran acceso de humedad.

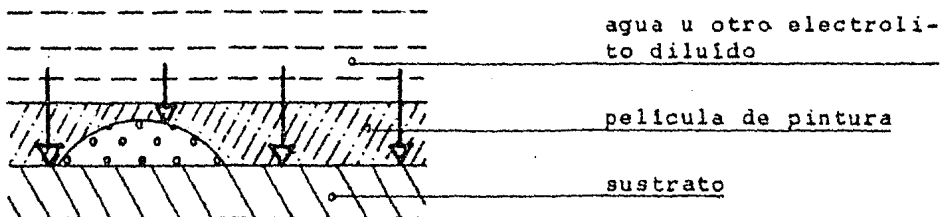
El fenómeno de ampollamiento (descrito como ósmosis) en las pinturas, se presenta cuando el agua pasa a través de la película (mediante presión osmótica y electroendosmótica) y disuelve el material de cualquiera de los dos, recubrimiento o sustrato. Esta concentración de material en solución en la interfase sustrato-recubrimiento eleva la presión osmótica arriba de la del líquido en la interfase interna del recubrimiento, elevando el gradiente de concentración con el agua formada arriba y abajo de la película (en un intento por equilibrar la presión diferencial) hasta la película eventualmente ampollada.

Figura 3.1 Diagrama simplificado del mecanismo de ampollamiento osmótico.

- a) Pelicula de pintura aplicada sobre una superficie manchada con un contaminante soluble.



- b) El agua pasa a través de la película de pintura disolviendo el contaminante. Como la concentración en la interfase metálica es mayor afuera de la película, el agua es empujada a través de la película por ósmosis tratando de equilibrar las concentraciones y diluir la solución de la interfase.



- c) Debido a que la concentración en la interfase es reducida, su volumen se incrementa hasta un punto en el cual la película

es forzada del sustrato para formar la ampolla.

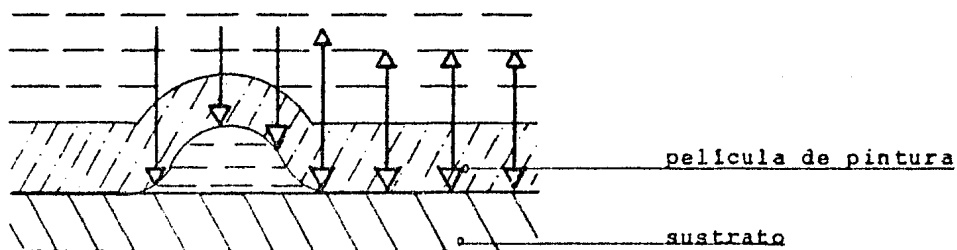
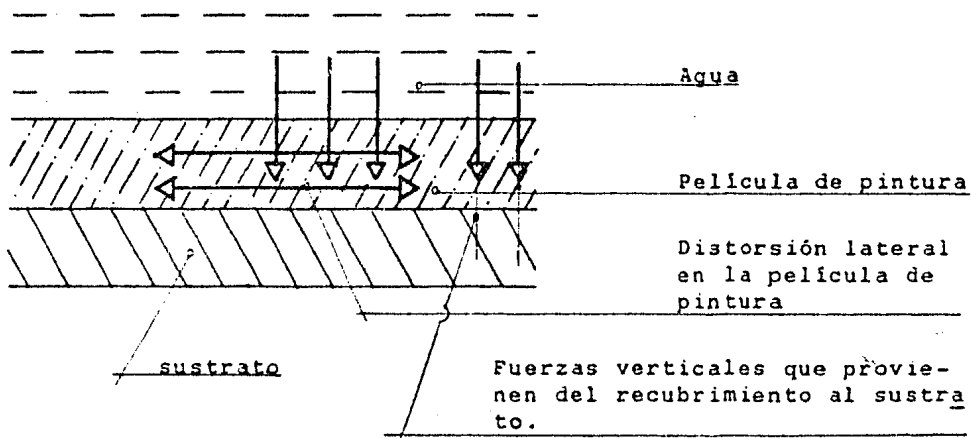
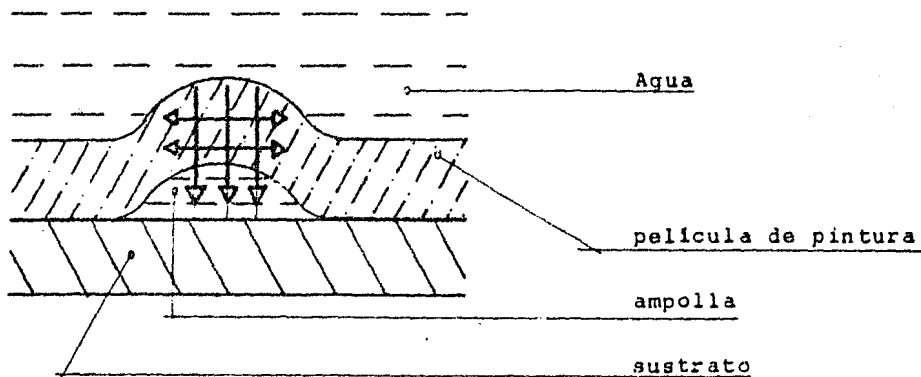


Figura 3.2 Diagrama simplificado del mecanismo del efecto de re moción de pintura.

a) El agua es absorbida por la película de pintura la cual tiende a hincharse, esto causa una distorsión lateral de la película con respecto al sustrato metálico que permanece dimensionalmente estable.



b) En la interfase sustrato película de pintura hay pérdida de adhesión y la película se ampolla.



El ampollamiento por efecto de remoción de la pintura no contiene necesariamente la dilución del material soluble, es también una posibilidad. En este caso, las moléculas pequeñas penetran la película y se acumulan en la interfase con el sustrato, donde dilatan la película reduciendo su adhesión y forzándola desde el sustrato en una ampolla.

Se ha comprobado que el ampollamiento es afectado por el tipo de pigmentación, por la forma de las partículas de pigmento y por las características adhesivas del vehículo.

Concentración volumétrica de pigmento (CVP). Uno de los conceptos básicos en la química de las pinturas es la concentración volumétrica de pigmento, es simplemente el volumen del pigmento expresado como un porcentaje del volumen total del recubrimiento seco. Nos da una idea de las condiciones reales de la película

seca de pintura que resulta de la relación ligante/pigmento; ésta es una expresión de composición basada en una relación de peso sólomente.

Se calcula mediante la fórmula siguiente:

$$\text{CVP} = \frac{\text{volumen del pigmento}}{\text{vol. del pigmento} + \text{vol. de sólidos del vehículo}}$$

Las propiedades de un recubrimiento son ampliamente afectadas por la concentración volumétrica del pigmento. A bajos valores, el pigmento es considerado completamente húmedo por el vehículo, de tal manera que la película sea cristalina, impermeable (relativamente) y protectora, y su flexibilidad y fuerza de tensión sean altas. Asimismo, si aumentamos el volumen del pigmento las propiedades arriba mencionadas decrecen. Como se muestra en la figura 3.3.

Concentración crítica volumétrica del pigmento (CCVP).

Cuando hay suficiente pigmento presente para asegurar que toda la resina ha sido completamente absorbida en la superficie, la concentración crítica volumétrica del pigmento ha sido obtenida.

En este punto no existen vacíos entre las partículas de pigmento. Este valor es crítico porque arriba o abajo de este valor las propiedades de un recubrimiento cambian drásticamente.

Arriba de este valor, el brillo y el ampolamiento disminuyen, y

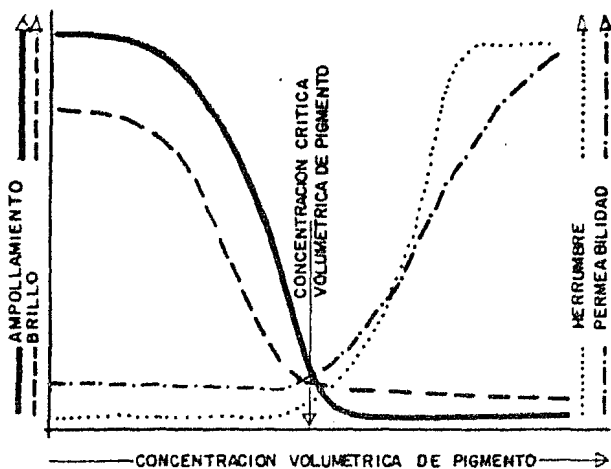


Figura 3.3

EFFECTO DE LA CONCENTRACION VOLUMETRICA DE PIGMENTO SOBRE LAS PROPIEDADES DE UNA PINTURA.

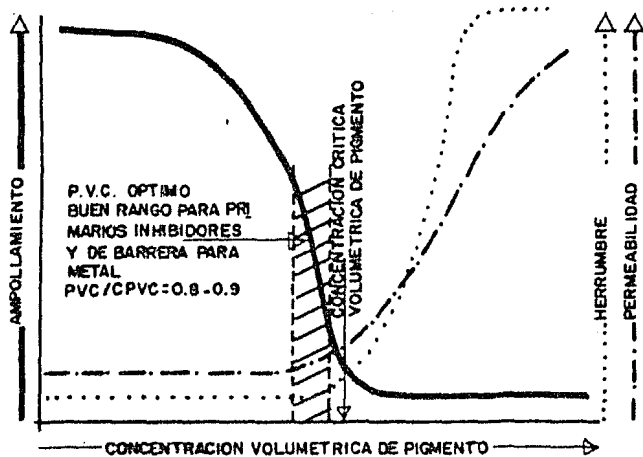


Figura 3.4

CONCENTRACION VOLUMETRICA DE PIGMENTO DE PRIMARIOS INHIBIDORES Y DE BARRERA.

el diámetro de la ampolla se va haciendo más pequeño; las propiedades mecánicas también van descendiendo la viscosidad se incrementa y la película se va haciendo más frágil, polvosa y quebradiza (fig. 3.4).

Pigmentación. Una buena elección y combinación de pigmentos da mejor resistencia al ampollamiento en inmersión en agua dulce o salada, como es el caso del cromato de estroncio con óxido de zinc. Tratándose de pigmentos inhibidores.

Otra vía para reducir el ampollamiento sería usando pigmentos laminares. Estos pigmentos se orientan ellos mismos con el plano de recubrimiento cuando está húmedo, y cuando está seco reduce la transmisión de humedad y oxígeno.

Dentro de los pigmentos de barrera encontramos la mica, óxido de hierro micáceo, fibra de vidrio, pasta de aluminio y hojuelas de acero inoxidable. Todos estos pigmentos han sido usados con el fin de reducir la transmisión de humedad, oxígeno y la penetración de rayos solares, especialmente en ambientes donde la tendencia al ampollamiento es mayor.

Selección del vehículo. La selección del vehículo es importante en el correcto diseño de los primarios de barrera. La humedad frecuentemente entra vía grupos polares sobre el polímero del vehículo del recubrimiento. Ahora bien, la presencia de grupos polares en un vehículo es importante para una buena adhesión. Las resinas vinílicas, acrilonitrilos, cloruro de vinilideno y hule

clorado, son posibles como vehículos para primarios de barrera, no siendo recomendables los vehículos resinosos como los alquídálicos.

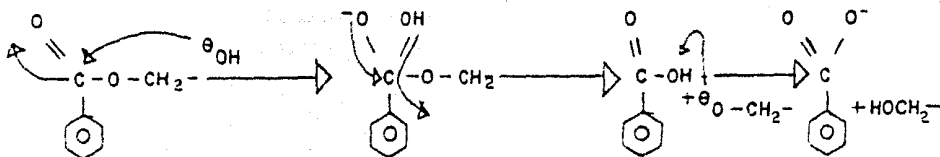
Teóricamente se podría esperar que los vehículos epóxicos transmitan más humedad que la aceptable a causa de la abundancia en sus grupos polares; sin embargo, en la práctica se pueden obtener primarios epóxicos resistentes al ampollamiento. Esto se debe a la excelente adhesión de los epóxicos.

La excelente resistencia a los álcalis es un factor contributivo para que los vehículos epóxicos sean más utilizados en primarios de barrera.

La reducción de oxígeno en soluciones neutras en el cátodo produce excesiva alcalinidad.



La tendencia a inducir la hidrólisis alcalina (saponificación) de las uniones éster de muchas resinas, dá como resultado corrosión bajo película y corrugado, llevándose a cabo la siguiente reacción:



Espesores de película. Este es importante, ya que la aplicación de pintura en capas sucesivas reduce la posibilidad de macroporos y orificios sin pintura (pinholes) que podrían existir en una sola capa.

El espesor de película necesario para dar algún grado de protección varía de un recubrimiento a otro, dependiendo sobre todo de su transmisión de vapor húmedo y durabilidad, pero generalmente se recomienda un mínimo de 8 mils. secas para dar una larga protección en ambientes severos como son los marinos e industriales, en contacto con agua fresca o salada, etc.

Sistemas de alto espesor. En los últimos años se ha tenido la tendencia a desarrollar recubrimientos de alto espesor que reducen el número de manos en la aplicación. Así por ejemplo, recubrimientos que antes se aplicaban en 4 ó 5 capas para dar un espesor de película seca de 8 mils., con estos sistemas se pueden lograr en 2 capas. Para lograr esto es necesario una combinación selectiva de disolventes, una resina de bajo peso molecular que dé una película de altos sólidos a baja viscosidad de aplicación y una selección cuidadosa de agentes espesantes para dar una reología controlada.

La reología de cada recubrimiento es muy importante porque poseen suficiente flujo para evitar pinholes y escurrimiento a espesores altos, arriba de 12 mils. o más. Aunque tales técnicas no dan el mismo resultado que 4 capas de recubrimiento de bajo espesor, son semejantes completamente en su comportamiento y dis

minuyen los costos de aplicación.

3.3 Pinturas de Oxido de Hierro Micáceo

Las pinturas de óxido de hierro micáceo han sido ampliamente usadas como primarios y acabados, para la protección de vías de ferrocarril y en estructuras metálicas de ingeniería por todo el mundo.

Las cualidades protectoras de estas pinturas han sido atribuidas a la orientación paralela a la superficie de la pintura de los pigmentos laminares, la cual reduce la penetración del agua a través de la película y la degradación de la película de pintura, producida por la luz ultravioleta incrementando su durabilidad.

Antes de la introducción histórica de los óxidos de hierro micáceo, se usó óxido de hierro rojo para primarios y acabados, usando como vehículo aceite de linaza.

A finales del siglo XVIII y hasta 1964 es cuando se usa una pequeña cantidad de óxido de hierro micáceo para la industria de pinturas; el pigmento es traído desde las minas de Ferrobrun en el sur de Devon, Inglaterra.

La primera pintura hecha a base de óxido de hierro micáceo, usó extendedores para reemplazar una parte de los pigmentos laminares más expansivos, siendo éstos la mica, grafito y baritas, en

una cantidad que varía de 4 a 25% en peso sobre el total del pigmento.

Cambios posteriores en las propiedades de estas pinturas, originaron el uso de baritas, talcos, caolines y titanio, como extendedores.

Las pinturas de óxido de hierro micáceo fueron hechas a base de aceite de linaza con litargirio oscuro, cocido y calentado hasta que las sales de plomo y manganeso se hubieran disueltas, produciendo un vehículo más viscoso, mediante la combinación de la polimerización y oxidación, inducida mediante el calentamiento, con rápido secado proporcionado por el manganeso y el plomo que actúan como secantes.

La desventaja de los recubrimientos hechos con aceite de linaza fue el pobre secado a través de recubrimientos de alto espesor, pero este obstáculo fue salvado modificando el aceite de linaza con resinas de copal, las cuales, son resinas naturales duras de ciudades tropicales, son altamente polimerizadas e insolubles en aceites secantes, pero por medio de un proceso de descomposición térmica conocido como "Gum Running", pueden ser suficientemente degradadas o depolimerizadas para hacerlas compatibles con los aceites secantes.

Posteriormente, se usó aceite de Tung, pero fue necesario controlar la reacción química durante el cocinado del barniz.

Finalmente fue aprobado el vehículo a base de aceite de linaza y

resina de copal para las pinturas de óxido de hierro micáceo, pero la resina de copal era importada del Congo y fue interrumpido el suministro, usándose de emergencia una resina fenólica modificada.

Las pinturas de hierro micáceo estuvieron caracterizadas por el rápido asentamiento y pobre secado a espesores altos. Para solucionar este problema, se probaron varios aditivos, como son: estearato de aluminio, que al disolverlo en aceites secantes formó un gel aumentando la viscosidad y a la vez la reducción del asentamiento. Una modificación posterior fue agregar litargirio de plomo (PbO) para lograr el curado entre capas.

El litargirio reacciona lentamente con los ácidos de los aceites secantes para formar jabones de plomo y el gel resultante, el aumento de viscosidad reduce el asentamiento, pero también reduce el tiempo de vida útil y algunas veces la gelación completa de las pinturas.

Posteriormente se usó el plomo blanco y estearato de aluminio como agentes antisedimentantes. Después fue usado el CaCO_3 precipitado de partícula muy fina \pm 15 micrones.

Las partículas de carbonato de calcio fueron recubiertas con una capa de estearato de calcio, que previene la aglomeración de los pigmentos y facilita la humectación de éstos por el vehículo cuando son debidamente dispersados; estas partículas le imparten a la pintura una estructura de gel, la cual reduce el asentamiento de los pigmentos. Posteriormente se comprobó que el carbonato

de calcio, traspasaba la película de la pintura hacia la superficie bajo ciertas condiciones, dándole un pobre aspecto a la pintura.

El uso de litargirio y plomo blanco en pinturas de óxido de hierro micáceo, envejecía y decoloraba en atmósfera sulfurosa.

Posteriormente se recomendó usar caolín, pero éste no debería exceder del 11-10% de la pintura.

Por último se hicieron pruebas con los bentones, polvos coloridos brillantes, originalmente octadecil amonio marillonite, el cual en ciertos disolventes produce un gel que reduce el asentamiento de los pigmentos.

3.3.1 Características

Características que deben poseer las pinturas de óxido de hierro micáceo:

1. Deberán estar libres de toda sustancia que pueda tener algún efecto nocivo sobre el metal.
2. Deberán, tanto como sea posible, ser impermeables a toda influencia externa.
3. Deberán ser suficientemente elásticas para permitir la expansión y contracción de los metales bajo cambios de temperatura.

4. Deberá ser suficientemente dura y resistente a la abrasión y no deberá desprenderse al friccionarse o golpearse.

3.3.2 Formulación Básica

La formulación básica de estas pinturas, es de acuerdo a las pinturas de aceite 65% de pigmentos y 35% de vehiculo.

La duración de un sistema de pinturas se debe principalmente a tres factores:

1. Al espesor total de película seca, que debe estar entre 270 y 415 micras, incluyendo 110 a 250 micras del primario.
2. A una buena preparación de superficie.
3. A la alta calidad de las pinturas usadas.

La óptima elaboración de un recubrimiento con respecto a la permeabilidad al agua, protección a la corrosión, ampollamiento, etc., es obtenida cuando una pintura es formulada cerca de la CCVP (Concentración Volumétrica Crítica del Pigmento). Por encima o abajo de este valor, las propiedades mencionadas disminuyen.

En general los pigmentos de óxido de hierro micáceo, son rebajados con extendedores, los cuales pueden jugar una parte importante dentro de la formulación de una pintura, dependiendo sobre todo, de sus propiedades físicas y químicas, absorción de aceite y

de cómo se comporten con los pigmentos laminares.

La CVP crítica en la práctica dependerá sobre todo de la cantidad y calidad de los extendedores usados, del vehículo y del método de fabricación de la pintura.

Las variables que afectan la protección a la corrosión, según pruebas realizadas en Estados Unidos e Inglaterra, son:

La forma de la partícula, el tamaño de partícula, la absorción de aceite, el tipo de vehículo utilizado.

Se encontró que las pinturas conteniendo 80% o más de O.H.M. sobre el total del pigmento y a una CCVP cerca del 45%, dan una buena protección, así como los sistemas de dos componentes tales como epóxicos y poliuretanos.

Los pigmentos extendedores con alta absorción de aceite comparados con la del óxido de hierro micáceo, como por ejemplo, el fosfato de zinc, no muestran propiedades impermeables como la bari_{ta} y el bióxido de titanio, que tienen una baja absorción de aceite comparada a la del hierro micáceo, un diámetro más pequeño de partícula y pueden llenar los espacios entre los pigmentos laminares. Esto lleva a una menor demanda de aceite y alta concentración volumétrica de pigmento, con más resina libre y mayor protección a la corrosión, que con extendedores que no "engloban" rápidamente.

La permeabilidad en pinturas de O. de H.M., depende sobre todo

de la formulación de la pintura (niveles de pigmentación, vehículo utilizado, aditivos) y métodos de fabricación, así como de las condiciones de secado, espesores de película, etc.

De todo lo expuesto anteriormente, se puede concluir lo siguiente:

- a) Los pigmentos comerciales utilizados dan diferentes niveles de protección a la corrosión de estructuras de acero.
- b) Las pinturas a base de pigmentos laminares dan la mejor protección a la corrosión.
- c) Las pinturas a base de pigmentos granulares y/o finos, dan menor protección a la corrosión.
- d) Se ha obtenido buena protección y resistencia a la humedad con pinturas formuladas con una CVP del 45% y 80% en peso de óxido de hierro micáceo sobre el total del pigmento, usando baritas, talcos, micas y titanios como extendedores. Sin embargo, resultados igualmente satisfactorios se han obtenido reduciendo la CVP y el nivel de óxido de hierro micáceo, cuidando la elección del vehículo y extendedores.

La siguiente tabla nos indica la influencia del origen del mineral sobre la protección.

ORIGEN DEL MINERAL	P R U E B A		PROTECCION A LA CORROSION		
	FORMA DE LA PARTICULA	% ABSORCION DE ACEITE	20%	30%	40%
Británico	Micáceo	18	B	B	B
Australiano	Micáceo	19	B	B	B
Español	Granular	16			P
Francés	Micáceo corto	19			B
Australiano	Micáceo corto	13			P
Indiano	Micáceo	15			P
S. Africano	Granular	23			P
Australiano	Granular	16			P

Donde

B= Bueno, R= Regular, E= Excelente y P= Pobre.

Efecto de los extendedores sobre la protección a la corrosión.

EXTENDEDOR	PROTECCION A LA CORROSION
Talco	P
Fosfato de zinc	E
Bióxido de titanio rutilico	B
Baritas	B
Caolin	B

Vehículo usado: Poliuretano-alquidial medio, PVC= 45 %

Grosor de Película Seca = 50 micrones, pruebas de corrosión acelerada e intemperismo natural.

Efecto del vehiculo sobre la CVP Critica.

VEHICULO	% CVP CRITICA
Alquidai largo de soya	35
Alquidai medio en aceite de linaza	35
Alquidai vinilico toluenado	35
Fenólico modificado con aceite de Tung	40
Poliuretano en aceite	40

Determinado a un Grosor de Película Seca = 50 micrones con pruebas de corrosión acelerada y en un medio ambiente natural.

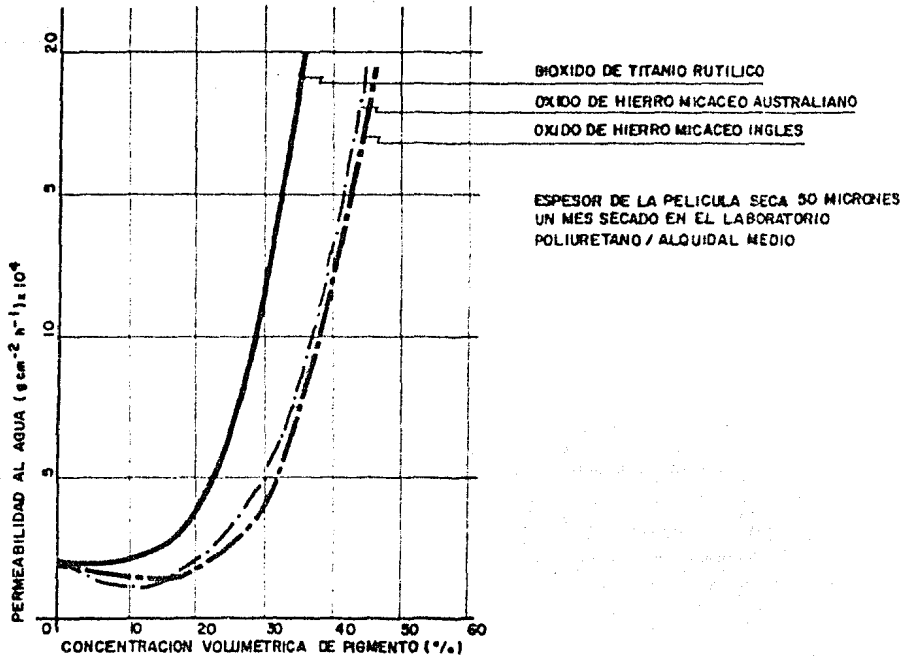


Figura 3.5

EFFECTO DEL TIPO DE PIGMENTO SOBRE LA PERMEABILIDAD AL AGUA

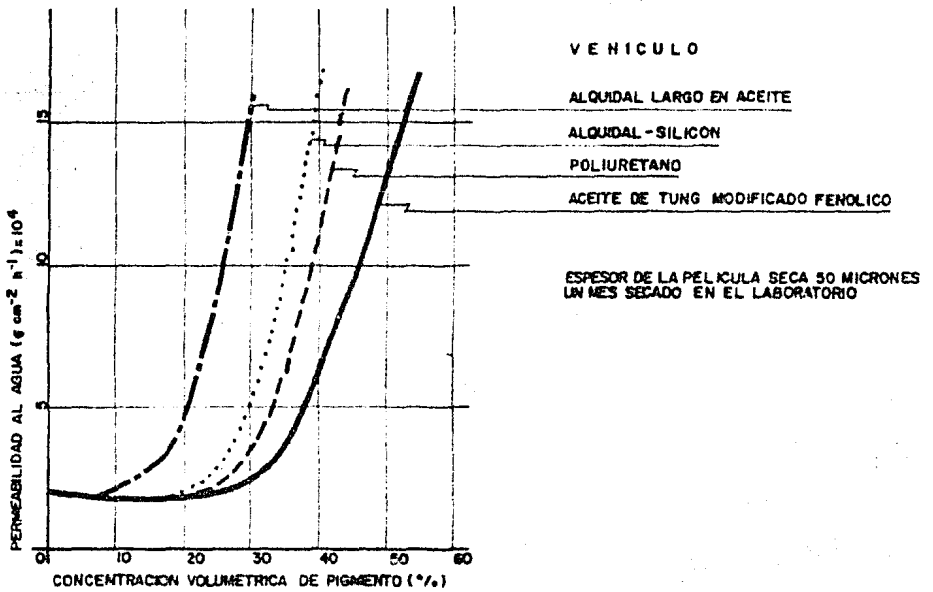


Figura 3.6

EFFECTO DEL TIPO DE VEHICULO SOBRE LA PERMEABILIDAD AL AGUA

3.4 Formulaci3n Est3ndard

El recubrimiento primario que necesitamos debe reunir las siguientes caracteristicas: tener excelente durabilidad, ser duro y resistente a la abrasi3n, superar las restricciones normales de cualquier recubrimiento ep3xico, adem3s de observar largos periodos antes de aplicar el acabado.

Deber3 formularse con un $50 \pm 2\%$ de s3lidos en volumen, para dar un espesor de pel3cula seca de 100 micras por capa, aproximadamente 4 mils.

Secar al tacto en un m3ximo de 2 horas, y duro en 8 horas, tener buena flexibilidad, excelente adherencia sobre acero y metales no ferrosos.

F3rmula est3ndard con 3xido de hierro mic3ceo.

Materia prima	Kg/1000 Kg	lts.
Epikote 1001-X-75	100	92.6
Urea formaldehido	20	19.2
Xilol	80	92.3
Butanol	40	49.3
Bentogen	15	8.6
Talco micronizado	200	72.2
Oxido de hierro mic3ceo	350	74.5
Butanol	20	24.6
Epikote 1001-X-75	135	125
Xilol	20	23
Butanol	20	24.6
T o t a l	1000	605.9

Activador poliamídico para primario epoxi.

Materia prima	Kg/1000 Kg
Versamid 115 (resina poliamida)	650
Agente curante K-54, 2, 4, 6 tris (dimetil amino metil)-fenol (acelerador de curado)	50
Xilol	300
T o t a l	= 1000

Proporción de mezcla en volumen

Base (fórmula estándar o No. 6)	75%
Activador poliamídico para primario epoxi	25%

3.5 Cálculos

Los siguientes cálculos se harán con el fin de tener una base de comparación entre la fórmula estándar y la subsecuentes formulaciones. Todas están calculadas en base 1 000 Kg para simplificar las operaciones de cálculo.

a) Cálculo del porcentaje de materia no volátil en peso (% MNV peso). Está formado por los ingredientes que permanecen en la película seca (resina y pigmento), una vez que se ha evaporado el disolvente, de tal manera que la importancia de un recubrimiento está en el espesor de película seca que éste proporciona.

$$\% \text{ MNV peso} = \frac{\text{Kg de MNV}}{\text{Kg en fórmula}} \times 100$$

Algunas resinas y aditivos son suministrados en solución, por lo que para hacer el cálculo de sólidos, necesitamos conocer el porcentaje de sólidos de la solución.

b) Cálculo del porcentaje de materia no volátil en volumen (% MNVV). Se hace un cálculo similar al % MNV en peso, nada más que en lugar de usar Kg se usan lts, de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% \text{ MNVV} = \frac{\text{Lts de MNV}}{\text{Lts en fórmula}} \times 100$$

c) Cálculo de la concentración volumétrica de pigmento (CVP):

$$\text{CVP} = \frac{\text{Lts de pigmento}}{\text{Lts de pigmento} + \text{Lts de resina}} \times 100$$

En la práctica, cuando se van hacer sustituciones en una fórmula, se deben hacer estos cálculos, tanto de la fórmula estándar como de las formulaciones tentativas. De esta manera sabremos si la fórmula que estamos proponiendo cumple con los requisitos de la fórmula estándar.

Cálculo de % MNV en peso.

Pigmentos	Kg MNV	Lts MNV
Bentogen	15	8.6
Talco micronizado	200	72.2
Oxido de hierro micáceo	<u>350</u>	<u>74.5</u>
	565	155.3

Resina	Kg MNV	Lts MNV
Epikote 10010X-75 (235X0.75) =	176.3	148.2
Urea formaldehído (20X0.6) =	<u>12</u>	<u>9.8</u>
	188.3	158

$$\% \text{ MNV en peso} = \frac{565 + 188.3}{1000} \times 100 = 75.33$$

$$\% \text{ MNVV} = \frac{155.3 + 158}{605.9} \times 100 = 51.7$$

$$\text{CVP} = \frac{155.3}{313.3} \times 100 = 49.6$$

De acuerdo a los cálculos hechos en base a la fórmula estándar, el nuevo recubrimiento deberá tener la siguiente composición:

Pigmento	=	56.5 % en peso
Vehículo	=	43.5 % en peso
MNV	=	75.33% en peso
MNVV	=	51.7 % en peso
CVP	=	49.6 % en peso

Fórmulas tentativas.

En el presente trabajo mantendremos constantes el vehículo y los silicatos que tiene la fórmula estándar y se sustituirá el óxido de hierro micáceo por el óxido de hierro negro que es el que mejores posibilidades ofrece para fines de este proyecto.

Según resultados que se obtengan se harán los ajustes necesarios

en otros pigmentos y/o disolventes del vehículo para alcanzar o mejorar las especificaciones requeridas en la formulación estándar.

CAPITULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

Para desarrollar un nuevo recubrimiento se llevan a cabo los siguientes pasos:

- a) Selección de las materias primas.
- b) Control de calidad de las materias primas.
- c) Proceso de elaboración de las pinturas.
- d) Formulaciones tentativas.
- e) Desarrollo experimental de fórmulas tentativas.
- f) Control de calidad del producto formulado.
- g) Preparación de paneles de prueba.
- h) Control de paneles de prueba.

4.1 Selección de las Materias Primas

En este punto se seleccionan todas las materias primas necesarias para desarrollar un producto, ésta es importante porque incluye todas las pruebas necesarias para que el producto una vez desarrollado, reúna las propiedades y características que cada una de éstas le imparte al recubrimiento.

4.2 Control de Calidad de las Materias Primas

El control de calidad de las materias primas es fundamental para el buen funcionamiento de las pinturas, por lo cual es necesario que dicho control se realice para todos y cada uno de los componentes de una pintura.

Las pruebas mínimas necesarias que en la práctica se le corren a las materias primas son:

4.2.1 Resinas Epóxicas

Peso específico: Método ASTM D 1475-60

Viscosidad: Método ASTM D 1545-76

% de materia no volátil en peso (MNV Peso): Método ASTM D 2369-80

Color: Método ASTM D 1544-80

Rango de solubilidad: Método ASTM D 3132-72

4.2.2 Pigmentos

Absorción de aceite: Método ASTM D 281-31

Dispersión: Método ASTM D 1210-79

Retenido en malla # 325: Método ASTM D 185-78

Color directo: Método ASTM D 332-80

Diferencia de color: Método ASTM D 2244-79

Distribución del tamaño de partícula: Método ASTM D 3360-80

Sangrado de pigmentos: Método ASTM D 279-73

4.2.3 Disolventes

Claridad y limpieza: Método ASTM 2090-70

Velocidad de evaporación: Método ASTM 3359-76

Peso específico: Método ASTM 2935-80

Rango de destilación: Método ASTM 1078-78

Punto de inflamación: Método ASTM 56-79

Materia no volátil en disolventes: Método ASTM 1353-78

Valor Kauri butanol: Método ASTM 1133-78

Olor: Método ASTM 1296-79

Índice de bromo: Método ASTM 1491-78

4.3 Proceso de Elaboración de las Pinturas

Consiste en dispersar un pigmento en un medio llamado vehículo.

Al formular una pintura se deben tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1) La pasta o premezcla: es la mezcla de pigmentos en un vehículo adecuado.
- 2) El vehículo de la pasta deberá estar al 25% de sólidos para que tenga una buena y rápida dispersión.
- 3) La cantidad de vehículo para la dispersión deberá ser de 2 a 3 veces el volumen del pigmento.
- 4) La viscosidad de la pasta deberá estar entre 90-100 unidades Krebs (U.K.), dependiendo del equipo donde se vaya a llevar a cabo la dispersión.

Las consideraciones anteriores se hicieron en base a la experien
cia para lograr una buena y rápida dispersión de los pigmentos y
el óptimo funcionamiento de los equipos.

La dispersión es la parte más importante dentro del proceso de
fabricación de las pinturas, ya que de ésta, dependen muchos fac
tores como son: almacenamiento, aplicación, brillo, floculación
y poder cubriente.

La floculación y su control dependen de nuestra capacidad para
desarrollar una medida más precisa, reproducible y representati-
va del grado de dispersión.

Completado. El completado consiste en adicionar a la pintura lo
que le falta de resina, aditivos y parte del disolvente.

Ajuste. Consiste en lograr las propiedades finales de una pintu
ra terminada como son: viscosidad, peso específico y caracteris-
ticas de aplicación.

4.4 Formulaciones Tentativas

En este punto se proponen fórmulas teóricas y se hacen los cálcu
los necesarios para saber si caen dentro de lo especificado.

Fórmula tentativa No. 1

Materia prima	Kg/1000 Kg
Xilol	80
Butanol	40
Epikote 1001-X-75	50
Urea formaldehido	20
Bentogen	15
Talco micronizado	200
Mica micronizada	90
Oxido de hierro negro	210
Butanol	20
Pasta de aluminio	50
Epikote 1001-X-75	185
Xilol	20
Butanol	20
Total	= 1000

Fórmula tentativa No. 2

Materia prima	Kg/1000 Kg
Xilol	80
Butanol	40
Epikote 1001-X-75	50
Urea formaldehído	20
Bentogen	15
Talco micronizado	200
Mica micronizada	85
Oxido de hierro negro	245
Butanol	20
Pasta de aluminio	20
Epikote 1001-X-75	185
Xilol	20
Butanol	20
Total =	1000

Fórmula tentativa No. 3

Materia prima	Kg/1000 Kg
Xilol	80
Butanol	40
Epikote 1001-X-75	50
Urea formaldehido	20
Bentogen	15
Talco micronizado	200
Mica micronizada	70
Oxido de hierro negro	265
Butanol	20
Pasta de aluminio	15
Epikote 1001-X-75	185
Xilol	20
Butanol	20
Total	= 1000

Fórmula tentativa No. 4

Materia prima	Kg/1000 Kg
Xilol	80
Butanol	40
Epikote 1001-X-75	50
Urea formaldehido	20
Bentogen	15
Talco micronizado	200
Mica micronizada	55
Oxido de hierro negro	280
Butanol	20
Pasta de aluminio	15
Epikote 1001-X-75	185
Xilol	20
Butanol	20
Total	1000

4.5 Desarrollo Experimental de Fórmulas Tentativas

Como veremos en la tabla de resultados, la fórmula tentativa No. 4 es la que más se acerca a la fórmula estándar en cuanto a propiedades tales como: peso específico, % M.N.V. en peso, % M.N.V. en volumen y C.V.P. ambas calculadas teóricamente.

Ahora bien; en este punto se procede a experimentar la fórmula teórica más aceptable, a la cual se le propone un proceso de fabricación.

Para la fórmula tentativa No. 4 se sugiere el siguiente proceso:

Materia prima Kg/1000 Kg

Cargar en tanque limpio con mezclador cowles.

Xilol	80
Butanol	40
Epikote 1001-X-75	50
Urea formaldehído	20

Adicionar con agitación (\pm 300-400 RPM; D=24") dando un intervalo de 5 minutos en cada adición.

Bentogen	15
Talco micronizado	200
Mica micronizada	55
Oxido de hierro negro	280

Lavar paredes y ajustar viscosidad de pasta (90-100 U.K.) con:

Butanol	20
---------	----

Subir velocidad (600-700 RPM; D=24") y mantener dispersión durante 20 minutos hasta finura de 4 H. mínimo.

Bajar velocidad (350-400 RPM; D=24") y adicionar:

Pasta de aluminio	15
-------------------	----

Mezclar durante 10 minutos.

Completar fórmula con:

Epikote 1001-X-75	185
-------------------	-----

Ajustar viscosidad con:

Xilol	20
Butanol	20

T o t a l = 1000

Fórmula tentativa No. 5

Materia prima Kg/1000 Kg

Cargar en tanque limpio con mezclador cowles.

Xilol	80
Butanol	40
Nuosperse 657	5
Urea formaldehído	20
Epikote 1001-X-75	50

Adicionar con agitación (300-400 RPM; D=24") dando un intervalo de 5 minutos en cada adición.

Bentogen	15
Talco micronizado	200
Mica micronizada	55
Oxido de hierro negro	280

Lavar paredes y ajustar viscosidad de pasta (90-100 U.K.) con:

Butanol	20
---------	----

Subir velocidad (600-700 RPM; D=24") y mantener dispersión durante 20 minutos, hasta finura de 4 H. mínimo.

Bajar velocidad (350-400 RPM; D=24") y adicionar:

Pasta de aluminio	15
-------------------	----

Mezclar durante 10 minutos.

Completar fórmula con:

Epikote 1001-X-75	185
-------------------	-----

star viscosidad con:

Xilol	15
Eutanol	20

T o t a l = 1000

Fórmula tentativa No. 6

Materia prima Kg/1000 Kg

Cargar en tanque limpio con mezclador cowles.

Xilol	80
Butanol	40
Nuosperse 657	5
Urea formaldehido	20
Epikote 1001-X-75	50

Adicionar con agitación (350-450 RPM; D=24") dando un intervalo de 5 minutos en cada adición.

Bentogen	15
Talco micronizado	200
Mica micronizada	55
Oxido de hierro negro	280

Lavar paredes y ajustar viscosidad de pasta (90-100 U.K.) con:

Butanol	15
---------	----

Subir velocidad (600-700 RPM; D=24") y mantener dispersión durante 20 minutos, hasta finura de 4 H mínimo.

Bajar velocidad (350-400 RPM; D=24") y adicionar:

Pasta de aluminio	15
-------------------	----

Mezclar durante 10 minutos.

Completar fórmula con:

Epikote 1001-X-75	185
-------------------	-----

Ajustar viscosidad con:

Metil isobutil cetona	40
-----------------------	----

T o t a l 1000

4.6 Control de Calidad de Producto Formulado

Durante el proceso de fabricación es necesario probar la pintura, para verificar que el proceso se está llevando a cabo correctamente.

- a) Durante el proceso de dispersión las pruebas son las siguientes: viscosidad de pasta; método ASTM D 562B y finura método ASTM D 1210-79.
- b) Después del proceso de dispersión siguen las pruebas finales como son: peso específico; método ASTM D 1475-60 viscosidad; método ASTM D 562B, poder cubriente; método ASTM D 2805-80, secamiento al tacto y duro; método ASTM D 1640-69, apariencia, método visual Vs. STD.

4.7 Preparación de Paneles de Prueba

Preparación de superficie. El objeto primordial de una preparación de superficie, es proporcionar un sustrato adecuado al tipo de recubrimiento a utilizar. La importancia de remover grasa, aceite, escama de laminación, óxido, recubrimientos viejos y otros contaminantes de la superficie, es esencial para el buen comportamiento de cualquier sistema de protección anticorrosiva.

Una buena y satisfactoria preparación de la superficie se logra limpiando con chorro de abrasivo cercano a metal blanco, según normas americanas SSPC-SP10, o por la sueca Sa 2 1/2.

Aplicación. Existen diferentes métodos para aplicar una pintura, entre los más usuales encontramos: brochas, rodillo, aspersión convencional y sin aire.

En el presente trabajo, los paneles de prueba, fueron aplicados por aspersión convencional (con aire) a 60" de viscosidad en copa ford # 4, a 25°C de temperatura y a una humedad relativa abajo del 85%. A espesores de película seca y húmeda de 4 y 8 mils., respectivamente (determinadas según método ASTM D 1005-51 para película seca y ASTM D 1212-79 para película húmeda.

Curado. Las pruebas fueron hechas después de 7 días de haber sido aplicado el recubrimiento, debido a que éste es el tiempo mínimo necesario para cubrir las características especificadas por el método ASTM D 1640-69.

4.8 Control de Paneles de Prueba

a) Adherencia. Mediante esta prueba se determina la adherencia entre una película de pintura y la superficie sobre la cual se aplica, usando un peine de adherencia de 2 mm, según método ASTM D 3359B.

b) Flexibilidad. Determinación de la flexibilidad en porcentaje de elongación de una pintura, usando un aparato llamado mandril cónico, de acuerdo al método ASTM D 522-60.

c) Cámara de niebla salina. Por medio de esta prueba se determin

nan fallas en las películas de pinturas sometidos a ambientes húmedos y con salinidad (marinos). Basada en método ASTM D 117-73.

d) Intemperismo acelerado. Determinación de la resistencia de las pinturas sometidas a la intemperie por exposición en un aparato de intemperismo acelerado, según método ASTM D 1735-62.

La selección de las materias primas, se hizo en base a la experiencia y al conocimiento del comportamiento de las mismas dentro de un recubrimiento.

Las materias primas utilizadas reunieron las características y propiedades especificadas por los métodos de prueba para el control de calidad, señalados en el inciso 4.2.

CAPITULO 5
RESULTADOS

TABLA COMPARATIVA DE LAS FORMULACIONES REALIZADAS.

COMPRENDE: MATERIAS PRIMAS Y SU FUNCION DENTRO DEL RECUBRIMIENTO Y LA COMPOSICION EN PESO DE LAS MISMAS.

MATERIAS PRIMAS	STD	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	FUNCION
RESINA EPOXICA AL 75% DE SOLIDOS EN PESO	235	235	235	235	235	235	235	FORMADOR DE PELICULA
RESINA UREA FORMALDEHIDO AL 60 % DE SOLIDOS EN PESO	20	20	20	20	20	20	20	CONTROLADOR DE FLUJO
XILOL	100	100	100	100	100	90	85	DISOLVENTE
ALCOHOL BUTILICO NORMAL	80	80	80	80	80	80	55	DISOLVENTE
TALCO O ASBESTINA	200	200	200	200	200	200	200	IMPORTE PROPIEDADES DE LIJADO Y DA CUERPO A LA PINTURA
OXIDO DE HIERRO MICACEO	350	-	-	-	-	-	-	PIGMENTO DE BARRERA
BENTOGEN	15	15	15	15	15	15	15	AGENTE ESPESANTE Y ANTISEDIMENTANTE
OXIDO DE HIERRO NEGRO		210	245	245	280	280	280	PIGMENTO DE BARRERA
MICA MICRONIZADA		90	85	70	55	55	55	PROPORCIONA RESISTENCIA AL ESTRELLAMIENTO Y REDUCE EL PASO DE LA HUMEDAD HACIA EL METAL.
PASTA DE ALUMINIO AL 65% DE SOLIDOS EN PESO		50	20	15	15	15	15	AYUDA A LA IMPERMEABILIZACION DE LA PELICULA
NUOSPERSE						5	5	HUMECTANTE Y DISPERSANTE
METIL ISOBUTIL CETONA							40	DISOLVENTE

5.1 Composición Calculada de las Formulaciones

FORMULA	PESO ESPECIFICO	% MNV EN PESO	% MNVV	CVP
Std.	1.65	75.3	51.7	49.6
1	1.558	73.6	50.9	51.6
2	1.595	74.6	51.9	51.4
3	1.607	74.8	51.9	51
4	1.612	74.8	51.7	50.8
5	1.610	74.8	51.7	50.8
6	1.583	74.8	50.8	50.8

5.2 Resultados de las Pruebas de Control de las Fórmulas Desarrolladas.

PRUEBA	METODO	MUESTRA No. 4	MUESTRA No. 5	MUESTRA No. 6	STD
Finura (U.H.)	ASTMD 1210-79	3	4	4	4
Viscosidad a 25°C (U.K.)	ASTMD 562B	86	82	77	72
Peso especif. (g/cm ³)	ASTMD 1475-60	1.611	1.610	1.590	1.640
Textura y/o apariencia	VISUAL Vs.STD	no pasa	pasa	pasa	pasa
Sec.Tacto (Hrs)	ASTMD 1640-69	-	-	2	2
Sec.Duro (Hrs)	ASTMD 1640-69	-	-	8	8

5.3 Páneles de Prueba

Resultados de las pruebas a las que fueron sometidos los páneles.

PRUEBA	MUESTRA No. 6	FORMULA ESTANDARD
Cámara de niebla salina (Hrs)	450	500
Intemperismo acelerado (Hrs)	700	750
Inmersión en agua (días)	14	14
Flexibilidad (%)	10	10
Adherencia a 7 días	pasa	pasa

5.4 Cambios Observados en los Páneles de Prueba

PRUEBA	MUESTRA No. 6	FORMULA ESTANDARD
Cámara de niebla salina	ninguno	ninguno
Intemperismo	calea	calea
Inmersión en agua	ninguno	ninguno

Observaciones:

Las fórmulas 1 a 3 no cumplen con las propiedades de composición requeridas, su CVP es alta, mostrando exceso de mica micronizada y pasta de aluminio.

Las formulaciones 4 y 5 muestran viscosidades altas, para poder usarse requerirían disminuirla, lo cual implica reducir los sólidos volumétricos y por consiguiente una vez aplicadas proporcionarían espesores muy delgados.

En la formulación No. 6 se usó un disolvente polar, más activo pero de relativamente menor peso molecular a fin de reducir la viscosidad respecto a las anteriores y acercarnos a este parámetro a la formulación estándar de referencia sin menoscabo del resto de propiedades, ya que el ajuste de óxido de hierro negro, mica micronizada, pasta de aluminio, nuosperse 657 y resto de componentes, se obtuvo de las formulaciones anteriores.

CAPITULO 6
CONCLUSIONES

Se substituyó el óxido de hierro micáceo de importación por óxido de hierro negro del país.

Se obtuvo una formulación (muestra No. 6) con las mismas características que el estándar de comparación, en cuanto a: finura, textura, secado, adherencia, flexibilidad y cambios en inmersión en agua, cámara de niebla salina e intemperismo acelerado.

La nueva formulación con productos nacionales representa un ahorro por reducción de costos en relación al estándar, ya que: muestra menor peso específico (su venta es por volumen), menor porcentaje de material no volátil (se usaron 0.8 partes de óxido de hierro negro por parte de óxido de hierro micáceo) y usa 5 partes menos de butanol.

Se substituyeron 40 partes de xilol y butanol (20 de cada uno) por 40 partes de metil isobutil cetona, igualándose la velocidad de evaporación con un ligero aumento en la viscosidad (tolerable).

Se incluyeron dos pigmentos no considerados en la formulación estándar (mica micronizada y pasta de aluminio) a fin de no tener

estrellamiento y disminuir la permeabilidad de la pintura, requiriéndose el uso de una cantidad mínima de agente humectante y dispersante (nuosperse 607), sin rebasar la concentración crítica volumétrica del pigmento y una variación calculada de CVP = + 2.4% respecto al estándar.

Se desarrolló el proceso detallado de fabricación de la pintura (procedimiento, orden de dosificación y parámetros de operación).

Aunque las pruebas individuales de cámara de niebla salina e intemperismo acelerado muestran menor resistencia (90 y 93% respectivamente) en los paneles de prueba, los cambios observados en los mismos son idénticos al estándar, por lo cual la formulación desarrollada es un buen sustituto de la original y se puede emplear en forma confiable para los usos recomendados de la misma.

Esta tesis es el resultado de los conocimientos adquiridos en la formación profesional, de una investigación bibliográfica, de la experimentación realizada y la experiencia profesional en este campo industrial.

CAPITULO 7
BIBLIOGRAFIA

1. BLANCO M. A. e YVES V. L.
"Tecnologia de Pinturas y Recubrimientos Orgánicos".
Ed. Química, S. A. España. Tomo I. 1966. Tomo II, 1974.
2. POTTER W. G.
"Uses of Epoxi Resins".
Technicall Bulletin. Chemical Publishing Co.
N. Y. 1976.
3. GAYNER N. I.
"Formulation of Organic Coatings".
D. Van Nostrand Co. Inc. N. Y. 1967.
4. BISHOP D. M. & ZOBEL F. G. R.
"Micaceous Iron Oxide Paints".
J.O.C.C.A. 1983 (3).
5. WAYNE R. F.
"Principles of Formulation and Paint Calculations".
Federation Series Coatings Technology. Federation Societes
for Paint Technology. Unit Twelve.
U. S. A. 1969.
6. ALLEN R. A.
"Epoxi Resins In Coatings". FSCT-FSPT.
Unit Twenty. U. S. A. 1972.
7. WAYNE R. F. & LOVE C.M.
"Inorganic Color Pigments". FSCT-FSPT.
Unit Eight. U. S. A. 1968
8. MADSON W. H.
"White Hiding and Extender Pigments". FSCT-FSPT.
Unit Seven. U. S. A. 1967.

9. MADSON W. H.
"Black and Metallic Pigments". FSCT-FSPT.
Unit Ten. U. S. A. 1969.
10. WAYNE R. F.
"Solvents". FSCT-FSPT. Unit Six. U. S. A. 1967.
11. HARE C. H.
"Anticorrosive Barrier and Inhibitive Primers".
FSCT-FSPT. Unit Twenty Seven. U. S. A. 1979.
12. CALVO I. J. M. y CICERO R. J. G.
"Recomendación de Sistemas de Pinturas para Uso Industrial". Tesis. Facultad de Química.
U. N. A. M. México. 1983.
13. CIA. MEXICANA DE PINTURAS INTERNATIONAL, S. A.
"Manual de Protección Industrial". México. 1982.
14. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.
"Annual Books of A.S.T.M. Standards".
Parts: 27, 28, 29 and 37. Easton Md.
U. S. A. 1980.