

79  
2ej



# Universidad Nacional Autónoma de México

## FACULTAD DE QUIMICA

RECUBRIMIENTOS POLIURETANICOS, UNA  
ALTERNATIVA PARA CONTROLAR LA **CONTAMINACION**



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

### TRABAJO ESCRITO

Que para obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO  
p r e s e n t a  
JOSE CUPERTINO ALEJANDRO NIETO LOPEZ



MEXICO, D. F.

1991

**FALLA DE ORIGEN**



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 está 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.

# I N D I C E

PAGINA

## CAPITULO I

- . Agresividad de la atmósfera hacia una estructura metálica 1
- . Contaminantes atmosféricos 3
- . Destrucción de las superficies por corrosión 5
- . Clasificación de los tipos de corrosión atmosférica 6
- . Metodos para controlar la corrosión 7

## CAPITULO II

- . Descripción y propiedades de recubrimientos de poliuretano 14

## CAPITULO III

- . Química del recubrimiento 25
- . Pinturas de un componente 26
- . Aceite uretano y acabados alquidalicos 26
- . Prepolimeros curados por humedad 30
- . Terminados horneados con poliisocianato bloqueado 32
- . Pinturas de dos componentes 33
- . Prepolimero activado 33
- . Resinas prehidroxilicas 34
- . Terminados de altos sólidos 38
- . Información general 39

## DESARROLLO DE UN RECUBRIMIENTO DE POLIURETANO

. Formulaci3n	42
. Datos basicos del producto	44
. Especificaciones del sistema	44

### CAPITULO IV

. Preparaci3n de superficies	45
. Desengrasado	46
. Limpieza manual	47
. Limpieza mec3nica	47
. Limpieza por sopleteo	48

### CAPITULO V

. Aplicaci3n del recubrimiento	49
. Preparaci3n antes de aplicaci3n	50
. M3todos de aplicaci3n	51
. Condiciones de aplicaci3n	55
. Ventajas de los recubrimientos de poliuretano	59
. Problemas de humedad durante la aplicaci3n	63

### CAPITULO VI

. Conclusiones	65
----------------	----

### BIBLIOGRAFIA

**I.- Agresividad de la atmósfera hacia una estructura metálica.**

## AGRESIVIDAD DE LA ATMOSFERA HACIA UNA ESTRUCTURA METALICA

Se entiende por corrosión a la reacción de un metal o aleación con el medio en el que está en contacto con deterioro de las propiedades metálicas. Se trata por lo tanto, de la destrucción de un metal por causas distintas a la simple acción mecánica (tensiones, rozamiento, ergsión) y sumada a la acción corrosiva, puede exaltarla de una manera alargante.

La formación de óxido sobre el acero proporciona el ejemplo más patente de como la corrosión arruina a grandes estructuras metálicas. El óxido se parece al mineral de partida del cual se extrajo el fierro.

La causa que impulsa al metal a corroerse es su inestabilidad termp dinámica frente al medio natural (atmósfera, arua, suelo) o artificial - (producto químico) en el que se halla inmerso o en contacto. En realidad la lucha anticorrosiva es un combate contra la naturaleza. Lo más que se puede conseguir es demorar el proceso corrosivo. De hecho, el éxito en aplazarlo constituye el factor decisivo en cuanto a poderse emplear o no determinados equipos o estructuras metálicas.

Aún cuando mejoren de forma continua los medios de protección contra la corrosión, las pérdidas provocadas por el fenómeno no disminuyen, ya que, simultáneamente, aumenta la agresividad de las atmósferas y los procesos tecnológicos imponen condiciones cada vez más severas.

Los tipos de ambiente o atmósferas corrosivas se pueden clasificar dentro de 4 grupos básicos, los demás son mezcla de estos:

1.- ATMOSFERAS INDUSTRIALES.- Se caracterizan por la presencia de contaminantes, como por ejemplo derivados de azufre. El  $SO_2$  que proviene del quemado de combustibles fósiles se elimina hacia la atmósfera. Estas se oxidan por algún proceso catalítico sobre estas partículas y se convierten en ácido sulfúrico, las cuales se depositan en forma de gotas so-

bre la superficie expuesta. Otros óxidos de azufre y ácido sulfhídrico también están presentes. El resultado es que los contaminantes en la atmósfera industrial húmeda producen una alta corrosividad en las superficies por estar expuestas a películas húmedas de ácido.

En suma, en una atmósfera industrial normal otros contaminantes corrosivos pueden estar presentes. Estos son generalmente algunas formas de cloruros que pueden ser mucho más severas que los derivados ácidos de azufre.

2.- MARINA.- La atmósfera marina está cargada con finas partículas de sal arrastradas por el viento y depositadas sobre las superficies expuestas. La contaminación de sal aumenta rápidamente con la distancia del océano y es afectada en gran proporción por las corrientes de viento. La atmósfera marina también incluye los espacios de superficies que son salpicadas o esparcidas constantemente.

3.- RURAL.- La atmósfera rural no contiene contaminantes químicos fuertes pero contiene polvos orgánicos e inorgánicos. El principal constituyente corrosivo es la humedad y por supuesto elementos gaseosos tales como el oxígeno y el  $CO_2$ .

4.- AREAS NO EXPUESTAS A LA INTEMPERIE.- Se puede tener un severo grado de corrosión aún en estas áreas, por ejemplo cuando no existe la ventilación adecuada de tal manera que permita la condensación a alta concentración de humedad que favorece la corrosión.

#### CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

En un sentido, esta subdivisión de la composición atmosférica es arbitraria ya que algunos de los tan llamados contaminantes son derivados particularmente de recursos naturales. Sin embargo sus concentraciones varían apreciablemente dentro de un límite geográfico muy estre-

cho.

**OXIDO DE AZUFRE.-** Ese es el estimulador principal de la corrosión atmosférica para el acero. Particularmente la correlación entre el nivel de contaminación del  $\text{SO}_2$  y la velocidad de corrosión es alta. Sin embargo, en medio marino severo, la contaminación por cloruros puede tener mayor coeficiente de correlación que con el  $\text{SO}_2$ .

El  $\text{SO}_2$  en la atmósfera se deriva de dos fuentes. La primera es de la oxidación del  $\text{H}_2\text{S}$  producido naturalmente y en el segundo caso, por la combustión de los energéticos fósiles que contienen azufre.

**COMPUESTOS NITROGENADOS.-** Estos también surgen de ambas fuentes, natural y sintética. El amoníaco es formado en la atmósfera durante -- tormentas eléctricas. En Europa en años recientes se atribuye al aumento en el uso de fertilizantes artificiales. Los compuestos de amonio en solución pueden aumentar la humectación de un metal y la acción del amoníaco y sus compuestos causan el agrietamiento.

**PARTICULAS SALINAS.-** Estas son de dos tipos principales. El primero es sulfato de amonio formado en áreas altamente industrializadas, donde las concentraciones apreciables de amoníaco y  $\text{SO}_3$  ó de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en aerosol coexisten. Este es un fuerte estimulador de iniciación de la corrosión siendo higroscópico y ácido. El segundo es la sal marina, principalmente cloruro de sodio, pero también cantidades apreciables de iones potasio, magnesio y calcio son higroscópicos y el ión cloruro es altamente agresivo en algunos metales.

**OTRAS PARTICULAS TRANSPORTADAS POR EL AIRE.-** Estas se dividen en dos grupos: El primero, las partículas inertes no absorbidas, generalmente sílica, pueden afectar a la corrosión por promover el proceso de aereación diferencial en puntos de contacto. El segundo, partículas absorbentes tales como el carbón y hollín, son inertes pero tienen superfi

cies o infrasuperficies que absorben  $SO_2$  y por esa coabsorción con el vapor de agua o condensación de agua dentro de la estructura, cataliza la formación de una solución electrolítica ácida corrosiva.

#### DESTRUCCION DE LAS SUPERFICIES POR CORROSION

La corrosión en la atmósfera generalmente ocupa una posición menor comparada con la corrosión causada por fenómenos químicos a elevadas temperaturas.

Actualmente la acción destructiva de la corrosión ocurre en mayor escala por causas atmosféricas, a manera de comparación, en 1987 las pérdidas en la industria nacional fueron de un 4 % del P.I.B., o sea, de 3.1 billones de pesos erogados anualmente por corrosión, aproximadamente un 2 % de la deuda externa de México. De aquí la importancia de la protección de los metales por medio de barreras protectoras u otros medios para controlar la corrosión atmosférica.

La protección por medio de barreras (recubrimientos) es de gran importancia, ya que puede proteger al metal formando una barrera entre este y el medio, retrasando la corrosión a un bajo costo de aplicación, en comparación con las pérdidas de equipo, estructuras, etc. debidas a la corrosión.

La atmósfera puede causar corrosión de diferentes tipos dependiendo de las condiciones del ambiente, del material expuesto o del tipo de protección.

## CLASIFICACION DE LOS TIPOS DE CORROSION ATMOSFERICA

1.- CORROSION UNIFORME.- En este tipo, las superficies del metal se convierten en productos de corrosión de una manera, tal que el espesor de la sección corroída aumenta uniformemente.

2.- CORROSIÓN POR PICADURAS.- El metal no se corroe uniformemente, sino de una manera muy localizada, produciendo hoyos. El fondo de los hoyos son los ánodos en pequeñas celdas de corrosión y la superficie que lo rodea actúa como cátodo. Los metales que se cubren con una película muy delgada de óxido protector pasivable, son susceptibles a esta forma de corrosión en particular.

3.- CORROSION POR ACOPLAMIENTO DE DISTINTOS METALES.- Dos metales distintos en presencia de una pequeña cantidad de humedad pueden formar una pequeña celda de corrosión (efecto galvánico), en el cual el metal más activo se corroe y el menos activo o noble se protege.

4.- CORROSION INTERGRANULAR.- Ocurre en los límites de grano cuando se tiene alguna impureza en la aleación del metal; esta corrosión aparece debido a la diferencia de potencial que se puede generar en el límite de grano, entre el material y el grano, dándose la corrosión en el material más activo, siguiendo los límites de grano y actuando como grietas en el metal.

5.- CORROSION BAJO ESFUERZO O TENSION.- Las aleaciones bajo ciertas condiciones de alto esfuerzo de tensión son susceptibles a corroerse fuertemente empezando en la superficie y propagándose a través de la estructura del metal como grieta iniciando una falla catastrófica. Los esfuerzos pueden ser residuales en la formación del equipo o pueden ser el resultado de cargas externas.

6.- CORROSION POR FATIGA.- Esta es la disminución en la resis-

tencia mecánica del metal sometido a esfuerzos cíclicos. Cualquier metal corroído por fatiga causará la reducción de la vida inicial. Esta corrosión produce hendiduras sobre la superficie donde pueden concentrarse los esfuerzos iniciándose su rompimiento por fatiga.

7.- CORROSION POR EROSION.- Se da por la continua ruptura de la película protectora de los productos de la corrosión debido a vibraciones o fricciones repetidas en el metal.

8.- CORROSION POR GRIETAS.- Se dá por la acumulación de humedad o de contaminantes de la atmósfera dentro de las grietas; esto produce el mecanismo de aereación diferencial que acelera la corrosión en estos puntos.

#### METODOS PARA CONTROLAR LA CORROSION

Se conocen actualmente varios procedimientos o métodos para la prevención o atenuación de la corrosión:

- A.- Sobrediseño de estructuras
- B.- Empleo de materiales resistentes a la corrosión
- C.- Modificación del medio o ambiente
- D.- Protección electroquímica
- E.- Recubrimientos.

A.- SOBREDISERO DE ESTRUCTURAS.- En este método, se trata de controlar el efecto corrosivo por medio del uso de piezas estructurales más pesadas y laminas más gruesas. El factor de seguridad excesivo en este caso, implica un derroche económico injustificado.

El sobrediseño es recomendado siempre y cuando el fenómeno corrosivo se presente de manera uniforme, es decir, que toda la superficie se desgaste de manera homogénea dando por resultado una disminución uniforme del espesor de las piezas estructurales sujetas al fenómeno de corrosión; sin embargo, la corrosión uniforme se presenta en un 5 - 10%, mientras que el 90 - 95% restante se manifiesta como una corrosión de tipo localizada que puede ser microscópica o macroscópica, por lo cual el principal inconveniente de usar estructuras reforzadas, para dar un margen por el desgaste del efecto corrosivo, es que no se puede predecir con exactitud la duración del metal ni el costo de reposición, razón más que suficiente para que el procedimiento de sobrediseño no sea aconsejable en la mayoría de los casos, salvo en las raras situaciones cuando se puede asegurar que se tendrá corrosión de tipo uniforme.

B.- SELECCION DE MATERIALES.- Para la gran mayoría de los casos se puede disponer de metales, aleaciones, elastómeros o polímeros que resisten perfectamente a los agentes agresivos para lo cual, será necesario efectuar pruebas de laboratorio que permitan analizar el comportamiento de estos materiales ya sea con pruebas directas o bien con pruebas aceleradas en que los medios corrosivos pueden ser o no similares a los que se tienen en una planta.

Las pruebas mencionadas, permitirán la selección del material más adecuado para una condición específica, pudiéndose asegurar que cada problema de corrosión requiere de soluciones particulares, siendo prácticamente imposible dar recetas generales para todos los casos.

C.- MODIFICACION DEL MEDIO O AMBIENTE.- Es bien conocida la regla empírica de que una reacción química duplica su velocidad de reacción por cada 10°C de elevación de la temperatura lo cual nos permite establecer que como la corrosión es un caso especial de reacción química,

conocida como reacción electroquímica, también podrá duplicar su velocidad de corrosión por medio de la elevación de la temperatura y calentar o enfriar un proceso significa modificar el medio o ambiente.

De la misma manera la eliminación de gases como el oxígeno y el dióxido de carbono, contenidos en el agua que se va a introducir a una caldera, representa una modificación al medio o ambiente, sin importar que esta eliminación se haga por medios físicos como es el calentamiento del agua o bien por medios químicos como sería la adición de reactivos tales como el sulfito de sodio:



O bien como sucedería en el caso de la adición de la diamina: ( $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{N}$  hidrazina) que reacciona con el oxígeno produciendo únicamente nitrógeno y agua como se puede ver en la siguiente reacción:



También tratamientos como el uso de resinas intercambiadoras de iones, representan una modificación al medio o ambiente que elimina cationes incrustantes como el calcio y bario sustituyéndolos por protones  $\text{H}^+$ , así como la eliminación de aniones incrustantes, como los sulfatos y carbonatos que son intercambiados por aniones  $\text{OH}^-$  dando como resultado agua deionizada que prácticamente no contiene cationes ni aniones que pueden ayudar a hacer graves los problemas de corrosión e incrustaciones.

D.- PROTECCION ELECTROQUIMICA.- Ya que el fenómeno de la corrosión es un proceso electroquímico, podremos controlar o atenuar la corrosión mediante el uso de procedimientos electroquímicos como son:

Protección anódica o bien protección catódica. En el primer caso - se conecta el equipo que se quiere proteger al polo positivo de una fuente de corriente directa utilizando para completar al circuito un cátodo que puede ser simplemente un pedazo de acero o bien una pieza de acero inoxidable y que como su nombre lo dice, cátodo, deberá ser conectado al polo (-) de la misma fuente de corriente directa antes mencionada. Este procedimiento solamente puede utilizarse con muchas precauciones en el caso de metales capaces de ser pasivados, como lo son el titánio y acero inoxidable.

En otros casos es más conveniente utilizar la protección catódica - que significa formar una pila electroquímica, procedimiento que recibe el nombre de protección catódica con ánodos galvánicos, pero lo que se conecta la estructura por proteger a piezas de metales tales como el cinc, aluminio o magnesio que reciten el nombre de ánodos galvánicos.

En otras ocasiones se prefiere utilizar una fuente de corriente externa, de corriente directa que naturalmente, deberá alimentarse por corriente alterna. Esta fuente recibe el nombre de rectificador de corriente y en estas condiciones el polo negativo de la fuente se conecta a la estructura por proteger, mientras que su dispositivo denominado de tierra o de aterrizaje, constituida por materiales seminertes tales como el titanio platinizado, aleaciones de plomo plata, grafito o aleaciones de fierro con alto contenido de silicio, forman los ánodos necesarios para cerrar el circuito. En este caso la protección catódica recibe la denominación de protección catódica de corriente impresa.

Es indispensable aclarar que ambos procedimientos: Protección catódica con ánodos galvánicos o protección catódica con corriente impresa - requieren de corriente y un electrolito con lo que en ambos casos se cuenta con los cuatro componentes que requiere una pila ya sea espontá-

nea o forzada, a saber:

- 1.- Cátodo
- 2.- Ánodo
- 3.- Conductor de electrones
- 4.- Electrolito.

E.- APLICACION DE BARRERAS.- Ya que la corrosión es la destrucción de un metal por interacción con el medio o ambiente, la inserción de una barrera entre el metal y el medio o ambiente, evitará la interacción entre el metal y el medio o ambiente con lo que se logra una atenuación del fenómeno corrosivo.

Naturalmente, que la barrera instalada deberá tener propiedades de impermeabilidad y baja o casi nula absorción de humedad.

Este procedimiento de instalar barreras recibe el nombre de aplicación de recubrimientos anticorrosivos, los cuales están constituidos por cuatro componentes fundamentales:

- 1) Resina impermeable
- 2) Pigmentos
- 3) Solvente
- 4) Aditivos

En estas condiciones, el pigmento utilizado deberá tener características de no reaccionar con la resina que prácticamente formará la barrera protectora. El pigmento deberá ser un sólido finamente dividido que se fije con la resina pero que ya no sea capaz de reaccionar con el medio o ambiente por lo que recibe el nombre de pigmento inhibidor tal y como acontece con los óxidos de fierro, cinc finamente dividido, cromatos de cinc, etc.

El solvente es un líquido no formador de película que se adiciona a la resina y al pigmento para disminuir la viscosidad de esta mezcla --

con objeto de facilitar su aplicación ya sea con brochas de pelo, pistolas accionadas por un propelente, como el aire comprimido, procedimiento conocido como aplicación por aspersión o bien las técnicas modernas que operan a presión, sistema conocido como air-less.

El solvente se evapora con el tiempo y naturalmente provoca contaminación ambiental, circunstancia que ha encaminado a la industria de los recubrimientos a fabricarlos del tipo 100 % sólidos, es decir, sin solvente, o bien utilizando solventes inocuos no contaminantes, como el agua, como es el caso de las pinturas vinílicas emulsionadas con agua que tan profusamente se aplican en la actualidad para proteger interiores y exteriores de edificios. Los recubrimientos pueden utilizar diversos tipos de componentes de adición que imparten propiedades especiales al recubrimiento tal y como son los denominados pigmentos inertes que abaratan el costo de la pintura tal como sucede con los talcos, bentonitas y micas que ayudan a reducir la cantidad de pigmento inhibidor de las formulaciones utilizadas. También se pueden agregar otros compuestos de adición, que se conocen como aditivos, como son los agentes tixotrópicos que impiden el escurrimiento y goteo del recubrimiento aplicado o bien agentes antinata que impiden que la pintura solidifique en el interior de los envases en que se transporta y almacena mientras se utiliza. Existen otros agentes de adición como son los agentes antiaseptantes que no permiten que los pigmentos se vayan al fondo del envase, separándose de la resina, dando estabilidad al recubrimiento envasado.

Finalmente se utilizan pigmentos coloridos o entonadores que dan la facilidad de tener recubrimientos con una abundante gama de colores y que proporcionan belleza a los mismos pero que por lo general no brindan protección contra la corrosión.

Los recubrimientos se pueden clasificar por su forma de secado, es decir, por eliminación de solvente, para obtener la película sólida del recubrimiento como son las lacas.

Por otra parte, los recubrimientos aplicados pueden reaccionar con el oxígeno atmosférico, por captación de dicho oxígeno, como en el caso de las antiguas pinturas conocidas como de aceite, actualmente mejoradas desde su fabricación como son los conocidos como alquidales que tienen una reacción entre sus componentes que hacen polimerizar a la resina endureciéndola.

Finalmente el secado de la pintura o recubrimiento puede acelerarse en ocasiones por aplicación de calor. Estos recubrimientos se conocen como de horneo, como sucede en el caso de algunos tipos de pinturas auto motrices o bien los recubrimientos fenólicos utilizados en la protección interior de las latas para conservar productos alimenticios.

En la industria de los recubrimientos se emplean resinas de muy diversos tipos tales como:

Alquidálicas

Vinílicas

Silicatos inorgánicos u orgánicos

Epóxicos

Fenólicas

Hule Clorado

Poliuretánicas, etc.

Así como modificaciones y combinación de estas mismas.

Por sus propiedades tanto físicas como químicas, en este trabajo se formulará un recubrimiento a base de poliuretano para demostrar la bondad de sus propiedades como barrera protectora contra la corrosión.

**II.- Descripción y propiedades de recubrimientos de poliuretano.**

## INTRODUCCION:

Sin pintura o materiales como la pintura tendríamos que vivir en un ambiente con fierro oxidado, madera podrida y con la ausencia de los colores más variados. Estas palabras dejan ya claro el trabajo que se espera de una pintura o recubrimiento.

- a.- Protección para que no haya pudrimiento de la madera u oxidación del acero
- b.- Embellecimiento para una mejor apariencia gracias a la capa colorida de los pigmentos.
- c.- Higiene ya que una superficie pintada es más fácil de limpiar.

En algunos casos la pintura tiene una aplicación obvia, por ejemplo en el pintado de carreteras, pintura para salidas de emergencia y para bandes en códigos de color, en códigos de identificación de líneas de transporte de energía, líquidos y gases.

Lo más económico sería seguramente cubrir todas las superficies con un producto de un color. Pero la razón para que exista un número tan grande de productos radica en los diferentes requisitos que pueden exigirse a un material. Estos requisitos dependen de:

a.- Tipo de superficie.- Por ejemplo, madera, acero, hormigón y plásticos tienen propiedades totalmente diferentes como rugosidad, expansión, encogimiento, absorción de humedad, etc. Por lo tanto no existe una pintura universal.

b.- Lugar en el sistema de pintado.- Entendemos por sistema de pintado a la acumulación de un número de capas de pintura sobre de una superficie desnuda, en el que cada capa cumple una función diferente. Por ejemplo, la capa base asegura adhesión a la superficie y resistencia a la corrosión y una pintura de acabado se encarga de proporcionar el brillo y la belleza de la barrera.

c.- Método de aplicación.- No existe todavía ningún producto el cual podamos aplicar por todos los métodos de aplicación conocidos por ejemplo una laca no es posible aplicarla por medio de brocha o rodillo ya que por su rápido secado no permite la nivelación de la película aplicada.

d.- Método de secado.- No todos los clientes desean una pintura que se seque al aire a temperatura normal, hay algunos que por causa de alta producción necesitan productos que sequen a altas temperaturas.

e.- Ambiente.- Las circunstancias en que el objeto pintado se utiliza juega un papel importante. Una pintura externa debe ser resistente a las condiciones atmosféricas. Esto no es importante para la pintura de uso interior. En el caso de pintura para vagones de ferrocarril se concede atención a la resistencia mecánica, resistencia a las raspadoras, o resistencia a la abrasión. Una pintura utilizada para el mantenimiento de un barco debe ser resistente a toda clase de cargamentos.

f.- Apariencia.- Una pintura que tenga que ser mate una vez seca tendrá una formulación diferente de otra pintura que requiera acabado brillante.

g.- Color.- Cada color depende del tipo y cantidad de pigmento coloreante contenido en la pintura.

#### RECUBRIMIENTOS DE POLIURETANO.

Estas resinas son relativamente recientes en el campo de recubrimientos marinos. Desde principios de 1950, estas se conocieron por su tenacidad, durabilidad y resistencia a la abrasión, químicos y temperaturas extremas. Sin embargo las primeras formulaciones fueron sujetas a amarillamiento inaceptable arriba de la línea de flotación y no fueron convenientes en servicios de inmersión completa bajo la línea de flotación. Las formulaciones posteriores demostraron el manejo record de buen brillo y retención de color sin sacrificio de su tenacidad y

durabilidad. En la actualidad el costo competitivo de los recubrimientos de poliuretano los hacen la elección ideal para su uso arriba de la línea de flotación.

Las resinas de poliuretano fueron introducidas al mercado marino por propietarios de pequeños barcos, quienes encontraron en estas, un excelente recubrimiento para madera, por su buen curado a bajas temperaturas(  $0^{\circ}\text{C}$  ), secado rápido y amplias propiedades de fácil limpieza y mantenimiento. Usos más extensos que en el área marina son vistos en recubrimientos industriales, teniendo la ventaja de un amplio rango de formulaciones disponibles. Básicamente una resina uretano es un producto de dos componentes, uno contiene grupos isocianato (-NCO ) y el otro grupo hidroxilo (-OH ). La relación de estos componentes influye en las propiedades finales del recubrimiento. Por ejemplo los primarios o " primers " son formulados generalmente con baja relación NCO / OH ; alrededor de 1.0 para obtener un máximo de adhesión y flexibilidad. Los principales isocianatos disponibles para formulaciones son Tolueno diisocianato ( TDI ) y sus aductos, tales como las resinas Modur de Mobay Chemical Company. Los hidroxilos pueden ser suministrados por poliésteres, poliéteres o muchas mezclas de polímeros tales como las resinas Multon y Desmophen de Mobay Chemical Company. Todas estas combinaciones, preparadas por selección de relaciones NCO / OH, pueden modificarse con otras resinas y obtener una mezcla específica con las propiedades físicas deseadas.

Las pinturas de poliuretano también pertenecen al grupo de pinturas de alta dureza de dos componentes y alta resistencia química, las cuales curan por el resultado de una reacción química.- Aparte de estas pinturas de dos componentes se conocen de curado por humedad y alquidal uretano. Tomando como consideración el tiempo de vida, preparación de superficie adhesión, esfuerzo mecánico, dureza del recubrimiento ya seco y resis

tencia al agua, químicos y solventes, las pinturas de poliuretano son similares a las epoxidicas.

Los poliuretanos fueron introducidos en la industria de recubrimiento en America en los 50s; desde entonces, han penetrado en cada mercado de recubrimientos incluyendo, arquitectura, transportación, mantenimiento y productos terminados. Por la creciente demanda de los recubrimientos de altos sólidos, se predice que los poliuretanos no solo van a continuar y aumentar su mercado, compartiendo las aplicaciones ya existentes sino también a penetrar en nuevos mercados.

Mercado de transportación.- La industria aeronautica fué la primera en aceptar como un estandar poliuretanos de dos componentes. Las buenas propiedades de manejo de estos recubrimientos en combinación con la baja temperatura o capacidad de alojar aire seco, los poliuretanos de dos componentes penetraron rápidamente en el mercado. Otros mercados en el area de transportación que requirieron altos manejos, siguieron la tendencia de la industria de aviación, por ejemplo: carros de ferrocarril, autobuses, carros cisterna y los últimos en utilizarlo fueron los automóviles. El sector automotriz, sin embargo no fué fácil penetrarlo, durante 1989 este se cambió a un programa prueba en Ford Mercury Cougar y Ford Thunderbird. En este programa, Ford está empleando recubrimientos de dos componentes incoloros sobre el recubrimiento de la base metálica. El sistema empleado tiene varias ventajas incluyendo, altos sólidos, brillo excepcional e imagen distintiva, exelente nivelación y sobresaliente resistencia química incluyendo partículas industriales tales como ácidos sulfúrico y clorhidrico, resistencia a la ruptura y retardación de la corrosión si llegara a ocurrir la ruptura y la habilidad de mantener un aspecto húmedo. Estas ventajas deberán permitir que los poliuretanos capitalicen en un aumento deseable por parte de los consumidores para recubrimientos basados en alto brillo y en tecnología en recubrimientos incoloros.

El creciente uso de componentes plásticos en los automoviles ha impuesto demandas especiales en los recubrimientos. Estos deben de ser lo suficientemente flexibles para acoplarse al sustrato plástico y resistir al desgarre como en el recubrimiento usado tradicionalmente sobre sustratos metálicos, también encontrando color y propiedades de intemperie, debe de ser comparable a los recubrimientos empleados en componentes metálicos. En Europa estas demandas serán cubiertas con recubrimientos de poliuretano de dos componentes para las partes plásticas de automóviles y se espera que se continúe también en el mercado de Estados Unidos.

En el campo de vehículos militares ahora están especificando poliuretanos para el terminado de vehículos, aeroplanos, tanques, etc. Estos fueron elegidos por sus excelentes propiedades de resistencia química y a solventes, propiedades que permiten la limpieza del equipo por acción de agentes limpiadores fuertes sin afectar el recubrimiento.

Mercado de arquitectura y mantenimiento.- Los recubrimientos de poliuretano son candidatos ideales para satisfacer las demandas de segmentos específicos de los mercados de recubrimientos de arquitectura y mantenimiento. Estos recubrimientos se usan para proteger plantas químicas de gran magnitud, que están cerca de la costa y tanques que están en el océano. Dos aplicaciones recientes, son el espumado en techos y el mantenimiento de puentes, el mercado de espumas en techos está creciendo a gran velocidad debido a su fácil aplicación, aumentando las propiedades aislantes comparándolas con un techo construido normalmente y reparado con espuma de poliuretano formulado con isocianatos aromáticos, seguido por dos o más aplicaciones de un recubrimiento que ayuda a proteger la espuma aromática. Cuando el recubrimiento de dos componentes basado en un poliuretano alifático se usa como una capa final, se pueden alcanzar las siguientes propiedades: resistencia a la degradación

por luz ultra violeta ( U.V. ), incluyendo resistencia a encharcamiento de agua y fragilidad, excelente resistencia al impacto y fácil de aplicar aún a bajas temperaturas.

Los Estados Unidos tienen más de 560 000 puentes, muchos de ellos están en estado de reparación necesaria y el gobierno ha destinado cerca de 10 billones de dolares a la investigación inicial en el puente o a la investigación en la preparación del puente que demanda un recubrimiento que debe de dar el más alto nivel de protección. A este fin, algunas ciudades y estados se han concentrado en investigar específicamente los usos de la tecnología de poliuretanos. En un sistema de poliuretano específico se consideraron varias propiedades:

**Resistencia química.**- Los recubrimientos de poliuretano son más resistentes a ácidos, bases, excremento de paloma, lluvia ácida y contaminantes industriales que muchos recubrimientos convencionales.

**Resistencia a la corrosión salina.**- En pruebas de laboratorio seleccionando sistemas de poliuretano dan 11 000 horas de resistencia a spray salino medida conforme a la prueba de cámara salina.

**Resistencia a la abrasión.**- Es una propiedad especialmente importante en áreas de viento arenoso y para la resistencia al rompimiento por la gravilla arrojada por las llantas.

**Estabilidad a la luz.**- Su excelente intemperismo es mayor que en otros recubrimientos por lo que los poliuretanos se han vendido para esta aplicación.

**Curado a bajas temperaturas.**- Que permite su uso en varias estaciones climatológicas.

En adición a estas propiedades también se debe considerar el aspecto financiero del sistema de recubrimiento. Los recubrimientos de poliuretano cuestan más por litro que otros tipos genéricos. Sin embargo, por pruebas en los sitios a aplicar, los poliuretanos debidamente formulados deben resistir más años que otros sistemas. Esta medida del ciclo

de repintado se puede alargar por los resultados en un ahorro neto sobre la vida de la instalación.

Recubrimientos en polvo.- Los recubrimientos en polvo representan lo último en terminados de altos sólidos. Ordinariamente, en un estimado, 60 millones de libras de terminados formulados en polvo se venden al mercado de recubrimientos decorativos. El crecimiento para este tipo se espera que sea entre un 15 a 20 % por año entre 1986 y 1992 cuando el polvo deberá representar el 10 % del mercado de recubrimientos. Aproximadamente el 40 % del mercado de recubrimientos en polvo está basado en tecnología de poliuretanos bloqueados. Ambos aductos, alifáticos y aromáticos se bloquean con E-caprolactona y se formulan primordialmente con correctivos poliéster. La película resultante presenta excelentes propiedades como recubrimientos de dos componentes.

A continuación se presentan tres tablas que muestran las propiedades de los recubrimientos de poliuretano:

- . En la primera se muestran diferentes tipos de recubrimientos, - comparados por sus propiedades.
- . En la segunda se indican las propiedades generales de los recubrimientos de correacción y condensación.
- . Y en la tercera se presentan los resultados de un estudio hecho, comparando diferentes sistemas de recubrimientos, usados en pipas y evaluados después de cinco años de servicio.

TABLA COMPARATIVA ENTRE DIFERENTES TIPOS DE RECUBRIMIENTOS

TIPO DE PINTURA ACORDE AL BINDER	MECANISMO DE SECADO	SOLVENTES Y ADELGAZADOR	PREPARACION MINIMA DE SUPERFICIE	TIEMPO DE SECADO 80° DESPUES DEL CURADO COMPLETO	ESPESOR DE PELICULA MEDIA EN MICRONES	PINTURA NORMAL	PINTURA DE ALTA EDIFICACION	ESFUERZO MECANICO	BRILLO Y RETENCION DEL COLOR	PROPIEDADES ANTICORROSIVAS	RESISTENCIA A:			
											AGUA	ACIDO	ALCALIS	SOLVENTE
RESINAS FENOLICAS	OXIDACION	HIIDROCARBUROS ALIFATICOS	LIMPIEZA CON HERRAMIENTA MANUAL	4h 1 SEMANA	30	50-80	REGULAR A BUENA	MODERADO	BUENA	BUENA	MUY BUENA	MODERADO	POBRE	MODERADO
MITOMINOSOS	FISICA	HIIDROCARBUROS AROMATICOS	LIMPIEZA CON HERRAMIENTA MANUAL	6h 24 h	30	80	MODERADO	POBRE	REGULAR A BUENA	BUENA	MUY BUENA	BUENA	BUENA	MUY POBRE
RESINAS ALQUIDALICAS	OXIDACION	HIIDROCARBUROS ALIFATICOS	LIMPIEZA CON HERRAMIENTA MANUAL	8-24 h 2 SEMANAS	25-40	50-70	REGULAR A BUENA	BUENA A MUY BUENA	BUENA	MODERADO	POBRE	POBRE	POBRE	MODERADO
HULE CLORADO	FISICA	HIIDROCARBUROS AROMATICOS	LIMPIEZA CON SANDBLAST	4-8 h 24 h	25	100	REGULAR A BUENA	REGULAR A BUENA	BUENA	MUY BUENA	BUENA	BUENA	BUENA	POBRE
COPOLIMIEROS VINILICOS	FISICA	ESTERES, CETONAS HIIDROCARBUROS AROMATICOS	LIMPIEZA CON SAND-BLAST	4 h 24 h	20-25	80-100	BUENA	BUENA	BUENA	MUY BUENA	MUY BUENA	MUY BUENA	MUY BUENA	POBRE
RESINAS EPOXICAS	QUIMICA (CON ENDURECEDOR)	ESTERES, CETONAS GLICOLES, HIIDROCARBUROS AROMATICOS	LIMPIEZA CON SAND-BLAST	12-24 h 10 DIAS	50-40	150	MUY BUENA	POBRE	BUENA	BUENA	MUY BUENA	MUY BUENA	MUY BUENA	MUY BUENA
ALQUITRAN DE HULLA EPOXICO	QUIMICA (CON ENDURECEDOR)	ESTERES, CETONAS GLICOLES, HIIDROCARBUROS AROMATICOS	LIMPIEZA CON SAND-BLAST	12-24 h 10 DIAS	50-100	200	MUY BUENA	POBRE	MUY BUENA	MUY BUENA	BUENA	BUENA	BUENA	POBRE
POLIURETANO AROMATICO	QUIMICA (CON ENDURECEDOR)	ESTERES, HIIDROCARBUROS AROMATICOS	LIMPIEZA CON SAND-BLAST	12-24 h 10 DIAS	50-40	100	MUY BUENA	REGULAR A BUENA	BUENA	BUENA	MUY BUENA	MUY BUENA	MUY BUENA	MUY BUENA
POLIURETANO ALIFATICO	QUIMICA (CON ENDURECEDOR)	ESTERES, HIIDROCARBUROS AROMATICOS	USADO COMO CAPA FINAL	12-24 h 10 DIAS	50-40		MUY BUENA	MUY BUENA	BUENA	BUENA	MUY BUENA	MUY BUENA	MUY BUENA	BUENA
ALQUITRAN DE HULLA URETANO.	QUIMICA (CON ENDURECEDOR)	ESTERES, HIIDROCARBUROS AROMATICOS	LIMPIEZA CON SAND-BLAST	12-24 h 10 DIAS	50-80	100-150	MUY BUENA	POBRE	MUY BUENA	MUY BUENA	BUENA	BUENA	BUENA	POBRE
ZINC/SILICATO (SILICATO ALCA LINO)	QUIMICA	AGUA	LIMPIEZA CON SAND-BLAST	24 h 2SEMANAS	75-100		MUY BUENA	POBRE	EXCELENTE	MUY BUENA	MUY POBRE	MUY POBRE	MUY POBRE	MUY BUENA
ZINC/SILICATO (SILICATO DE PILLO)	QUIMICA	ALCOHOLES (GLICOLES)	LIMPIEZA CON SAND-BLAST	24 h 2 SEMANAS	75-100		MUY BUENA	POBRE	EXCELENTE	MUY BUENA	MUY POBRE	MUY POBRE	MUY POBRE	MUY BUENA
ZINC-EPOXI	QUIMICA (CON ENDURECEDOR)	ESTERES, CETONAS, HIIDROCARBUROS AROMATICOS	LIMPIEZA CON SAND-BLAST	4 h 1 SEMANA	25-35		MUY BUENA	POBRE	MUY BUENA	BUENA	MUY POBRE	MUY POBRE	MUY POBRE	BUENA

PROPIEDADES GENERALES DE RECUBRIMIENTOS DE CORREAACION Y CONDENSACION

	ALQUITRAN DE HULLA-EPOXICO O POLIAMIDA CURADO	EPOXI-AMINA CURADO	EPOXI POLIAMIDA CURADO	EPOXI FENOLICA	FENOLICA	URETANO CURADO POR HUMEDAD	URETANO DOS COMPONENTES
TIPO DE CURADO	CORREAACION	CORREAACION	CORREAACION	CONDENSACION	CONDENSACION	CORREAACION	CORREAACION
EFFECTO DE LA LUZ SOLAR	LA SUPERFICIE CALEA	AMARILLEA Y CALEO EN LA SUPERFICIE	AMARILLEA Y CALEO EN LA SUPERFICIE	REVESTIMIENTO DE TANQUES	REVESTIMIENTO DE TANQUES	VER NOTA ADICIONAL	VER NOTA ADICIONAL
AMBIENTES HUMEDOS O MOJADOS	EXCELENTE	MUY BUENO PUEDE AMARILLEAR	MUY BUENO PUEDE AMARILLEAR	REVESTIMIENTO DE TANQUES	REVESTIMIENTO DE TANQUES	MUY BUENO	MUY BUENO
ATMOSFERA INDUSTRIAL CONTAMINANTES:							
ACIDOS	EXCELENTE	BUENA	BUENA	BUENA		BUENO	MUY BUENO
ALCALIS	EXCELENTE	EXCELENTE	EXCELENTE	REVESTIMIENTO DE TANQUES	REVESTIMIENTO DE TANQUES	BUENO	EXCELENTE
OXIDACION	LIMITADA	LIMITADA	LIMITADA	_____		POBRE	LIMITADA
SOLVENTES	LIMITADA	EXCELENTE	EXCELENTE	_____		EXCELENTE	EXCELENTE
DERRAME Y SALPICADO DE COMPUESTOS INDUSTRIALES				COMO REVESTIMIENTO DE TANQUES	COMO REVESTIMIENTO DE TANQUES		
ACIDOS	BUENA	REGULAR	POBRE A REGULAR	CIERTOS ACIDOS GRASOS	LIMITADO EN ACIDOS MINERALES	REGULAR	BUENO
ALCALIS	BUENA	EXCELENTE	EXCELENTE	MUY BUENA	NO RECOMENDADA	REGULAR	BUENO
SOLVENTES	NO RECOMENDADA	EXCELENTE	MUY BUENA	MUY BUENA	SOBRESALIENTE	BUENA	EXCELENTE
OXIDACION	NO RECOMENDADA	NO RECOMENDADA	NO RECOMENDADA	NO RECOMENDADA	NO RECOMENDADA	NO RECOMENDADA	NO RECOMENDADA
INMERSION EN AGUA			CASCO DE BARCO	REVESTIMIENTO DE TANQUES	REVESTIMIENTO DE TANQUES	NO RECOMENDADA	CASCO DE BARCO
PROPIEDADES FISICAS							
RESISTENCIA A ABRASION	LIMITADA	BUENA	BUENA		BUENA	EXCELENTE	SOBRESALIENTE
ESTABILIDAD AL CALOR	EXCELENTE	BUENA	BUENA	SOBRESALIENTE	EXCELENTE	BUENA	BUENA
DUREZA	MUY DURO	MUY DURO	DURO	MUY DURO	EXCELENTE	EXCELENTE	EXCELENTE
BRILLO	NINGUNO	AMPLIO RANGO	AMPLIO RANGO	EXCELENTE	EXCELENTE	RANGO	RANGO
COLORES	NEGRO, ROJO	RANGO COMPLETO	RANGO COMPLETO	LIMITADO	CLARO O OSCURO	RANGO LIMITADO	RANGO COMPLETO

NOTA: LOS URETANOS BASADOS EN DIISOCIANATOS AROMATICOS AMARILLEAN CON LA LUZ SOLAR RESISTENCIA AL AMARILLENTO.

, LOS BASADOS EN DIISOCIANATOS ALIFATICOS TIENEN PROLONGADA

## ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE DISTINTOS SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS DESPUES DE CINCO

AÑOS DE SERVICIO

SISTEMA DE RECUBRIMIENTO	PRIMER ACABADO	TIPO / CALIDAD	CONDICION DE OPERACION	CARGA ACIDA	CARGA CEMENTO	LIQUIDO PROPANO SEGUIDO POR AMONIACO
ALQUIDAL		FLOTA AUTOMOTRIZ, REPINTADO	UNA CARGA/DIA	POBRE		
	ESMALTE ACRILICO	FLOTA AUTOMOTRIZ, REPINTADO	400 MILLAS PROM/DIA			
EPOXICO		ALTA RESISTENCIA, DOS COMPONENTES	UNA CARGA/DIA	POBRE A BUENA		
	EPOXICO	ALTA RESISTENCIA, DOS COMPONENTES	400 MILLAS PROM/DIA			
VINILICO		MANTENIMIENTO	UNA CARGA/DIA PROMEDIO 400 MILLAS/DIA	BUENA		
	VINILICO	MANTENIMIENTO				
EPOXICO		ALTA RESISTENCIA, DOS COMPONENTES	DOS A TRES CARGAS DIARIAS. PROMEDIO 400 MILLAS DIARIAS	EXCELENTE		
	URETANO	FLOTA CAMIONERA, DOS COMPONENTES				
URETANO		FLOTA CAMIONERA, DOS COMPONENTES	DOS A TRES CARGAS DIARIAS. PROMEDIO 400 MILLAS DIARIAS	BUENA A EXCELENTE		
	URETANO	FLOTA CAMIONERA, DOS COMPONENTES				
EPOXICO		ALTA RESISTENCIA, DOS COMPONENTES	BAJO MILLEAJE EN AREA LOCAL		BUENA	
	EPOXICO	ALTA RESISTENCIA, DOS COMPONENTES				
EPOXICO		ALTA RESISTENCIA, DOS COMPONENTES	BAJO MILLEAJE EN AREA LOCAL		BUENA A EXCELENTE	
	URETANO	FLOTA CAMIONERA, DOS COMPONENTES				
EPOXICO		ALTA RESISTENCIA, DOS COMPONENTES	BAJO MILLEAJE EN AREA LOCAL		REGULAR A BUENA	
	ACRILICO	FLOTA AUTOMOTRIZ, REPINTADO				
ALQUIDAL		FLOTA AUTOMOTRIZ, REPINTADO	BAJO MILLEAJE EN AREA LOCAL			REGULAR
	ALQUIDAL	FLOTA AUTOMOTRIZ, REPINTADO				
ALQUIDAL		FLOTA AUTOMOTRIZ, REPINTADO	BAJO MILLEAJE EN AREA LOCAL			REGULAR A EXCELENTE
	ESMALTE ACRILICO MOD. CON URETANO	AUTOMOTIVO, REPINTADO				
EPOXICO		ALTA RESISTENCIA, DOS COMPONENTES	BAJO MILLEAJE EN AREA LOCAL			EXCELENTE
	URETANO	FLOTA CAMIONERA, DOS COMPONENTES				

### III.- Quimica del recubrimiento.

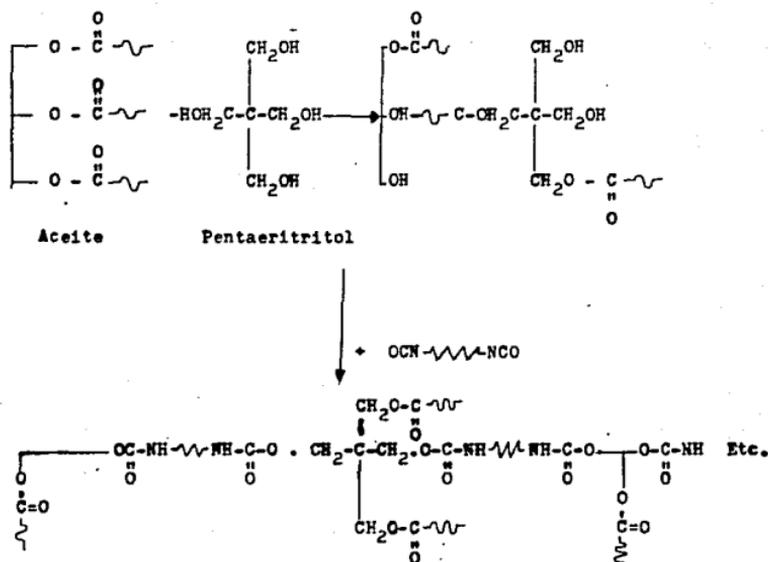
#### Desarrollo de un recubrimiento de poliuretano.

A diferencia de los acabados poliéster que contienen resina poliéster, en la cual predominan los enlaces ester, los acabados poliuretánicos no necesariamente contienen resina poliuretánica, así como el enlace uretánico no es necesariamente predominante en la película seca de la pintura, sin embargo todos los acabados poliuretánicos contienen isocianatos o sus productos de reacción y como las reacciones de isocianatos son variadas, el formulador tendrá que considerar el objetivo de su uso, tomando en cuenta que existen seis formas diferentes para manejarlos:

- |   |   |                             |
|---|---|-----------------------------|
| 1 - Uretanos alquidáticos                                 | } | PINTURAS DE UN COMPONENTE   |
| 2 - Prepolímeros curados por humedad                      |   |                             |
| 3 - Terminados de horneado con poliisocianatos bloqueados |   |                             |
| 4 - Prepolímeros activados                                | } | PINTURAS DE DOS COMPONENTES |
| 5 - Resinas prehidroxilicas                               |   |                             |
| 6 - Terminados de altos sólidos                           |   |                             |

**PINTURAS DE UN COMPONENTE**

1.- Aceite uretano y acabados alquidáticos (Uretanos alquidáticos): Los aceites pueden tener grupos hidroxilo en la porción del ácido graso, o pueden convertirse a diglicéridos y monoglicéridos cuando se calientan en presencia de polioles. Al adicionar diisocianato, el aceite hidroxilado puede incorporarse químicamente y la molécula se irá uniendo por los enlaces uretano:



No es conveniente un exceso de grupos isocianato, ya que el producto final tendría isocianato libre. El alquidal uretano sin isocianato libre será entonces estable al ambiente, no tóxico y con estructura diferente al aceite del que se partió por la reacción con isocianato, esta estructura puede ser de peso molecular muy grande. La cantidad de diisocianato empleado y el peso molecular del producto varía con la extensión y conversión del aceite a mono y diglicérido y con la longitud del aceite empleado, el cual puede ser de longitud media o larga.

Un uretano alquidal es un alquidal en el cual algo del ácido dibásico se reemplazó por diisocianato. Los enlaces ester se forman inicialmente de la manera usual, el diisocianato se adiciona y reacciona con los hidroxilos

del alquidal a una temperatura de 80 - 95°C para formar los enlaces uretano. En el aceite uretano, los grupos isocianatos sin reaccionar se enlazan al final del alquidal.

El secado del aceite alquidal, ordinariamente está restringido por el peso molecular, por la dificultad de dar la esterificación y ocurrir cuando la concentración de grupos carboxílicos e hidroxilos son bajos en la parte final de la preparación, la esterificación puede continuarse solo por un incremento en la temperatura. Ahora este incremento de temperatura en la región de las insaturaciones en el ácido graso, puede dar lugar al encadenamiento. El acoplamiento de las cadenas de ácido graso con enlaces ramificados del esqueleto de poliéster alquidal puede originar una gelación rápida e irreversible y por lo tanto la reacción debe detenerse. Un uretano alquidal puede completarse a bajas temperaturas, donde el calentamiento del cuerpo no puede dar moléculas de alto peso molecular. Estos secan más rápido que los alquidales ordinarios porque:

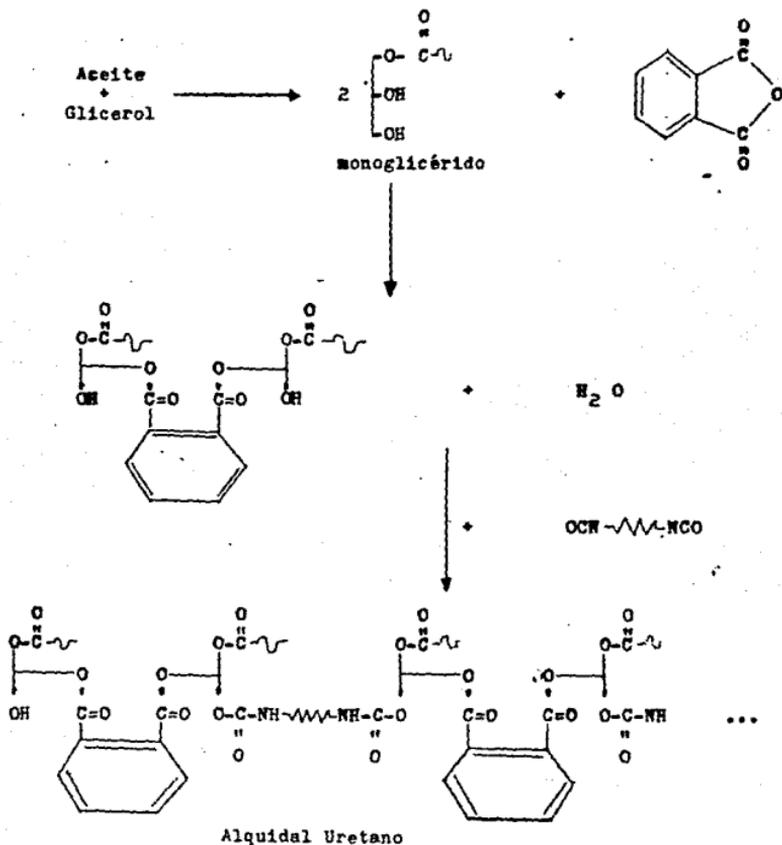
- i.- Las moléculas son inicialmente más grandes.
- ii.- Tienen una funcionalidad alta de ácidos grasos para secar por oxidación.

Los uretanos alquidáticos son básicamente similares a alquidales ordinarios, se pueden preparar en cadenas largas o medias de aceite, es posible teóricamente en cadenas de aceite corto, pero difícil de hacer por la tendencia a gelarse de manera irreversible en el recipiente de la reacción.

El enlace uretánico es resistente a álcalis y así los aceites y alquidales tienen mejor resistencia que los alquidales ordinarios. Generalmente esto es acompañado por una mejor resistencia al agua. Los aceites y alquidales uretánicos poseen una propiedad común a todos los acabados poliuretánicos, buena resistencia a la abrasión, son superiores para la dispersión de pigmentos orgánicos difíciles y de negro de humo a aceites y alquidales,

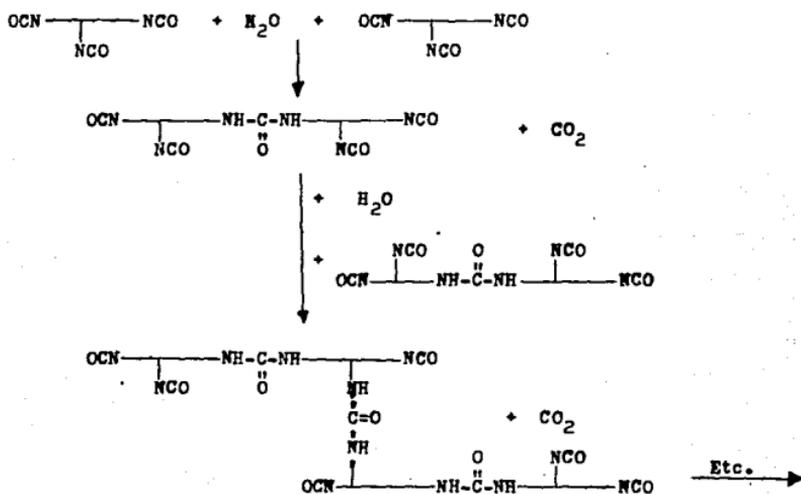
pero en forma pigmentada están propensos al caleo y a la pérdida de brillo más rápidamente que un terminado oleoresinoso o de un alquidal normal.

Los usos principales para aceites y alquidales uretánicos son en barnices para pisos, botes y de uso general; así como en terminados de mantenimiento industrial donde la retención de brillo no es muy importante pero que las películas integrales son de larga duración y resistencia al agua y químicos.



2.- Prepolímeros curados por Humedad:

Los terminados de este tipo no forman enlaces uretano durante el proceso de secado, como el primer grupo de terminados, estos secan por el segundo mecanismo, es decir, por reacción con la atmósfera. Esta vez es el vapor de agua en el aire y no el oxígeno el que reacciona químicamente con el isocianato en el terminado. Si un poliisocianato está presente, - puede ocurrir la polimerización:

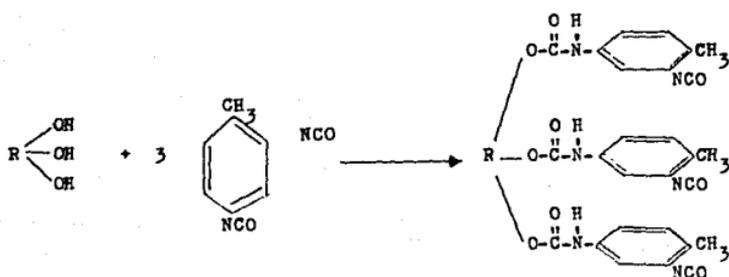


Si las moléculas de poliisocianato iniciales son largas, el secado es rápido, este es el porqué de su amplio tratamiento en espumas de poliuretano.

La película de terminado formada por la reacción con agua, da una película de polímero reticula. La formación del dióxido de carbono en el proceso ocurre lentamente y se difunde através de la película sin causar

burbujas o apollamiento. La velocidad de secado varía enormemente con la humedad, por lo tanto es posible forzar el secado con vapor. Como el prepolímero reacciona con la humedad, esta debe ser rigurosamente excluida de las latas en las que se envasan, puesto que la humedad será un no formador de película sobre la pintura, pero reaccionará eventualmente hasta completarse el gelado. Otra dificultad es la humedad que se encuentra en la superficie de los pigmentos, esta debe removerse, posiblemente por la reacción con monocisocianato, antes que el prepolímero pueda pigmentarse, si nó la gelación ocurrirá. El principal uso para este tipo de terminado, el cual tiene la virtud de resistencia a la abrasión y endurecimiento, es en barnices para pisos.

El diisocianato disponible más barato es el de bajo peso molecular: Toluén diisocianato (TDI), que es un material volátil, tóxico y dá un marcado aumento en amarillamiento en películas de pintura; sin embargo el TDI puede ser convertido dentro de una larga molécula por reacción con polioles:



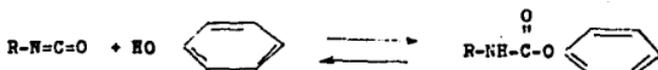
Esta reacción ocurre porque el grupo isocianato en posición "para" es más reactivo por el grupo metil que el grupo isocianato "orto" y por lo tanto será preferentemente reactivo con el grupo hidroxilo, pero los grupos isocianato que están en la posición "orto" son también reactivos.

Dentro del TDI comercial podemos encontrar algo de isómeros 2, 6 que durante la reacción queden sin reaccionar dentro de la mezcla final, pero el nivel de este isómero es muy bajo y el prepolímero resultante, como es llamado, es seguro para aplicarse a pistola con ventilación apropiada. Cualquier polioli de alto peso molecular puede usarse para la fabricación de prepolímeros, como el aceite de ricino o poliésteres.

Por la ruta mostrada o por cualquier otra, un poliisocianato de alto peso molecular puede ser producido con un mínimo de funcionalidad de tres (grupos isocianato).

### 3.- Terminados de horneado con poliisocianatos bloqueados:

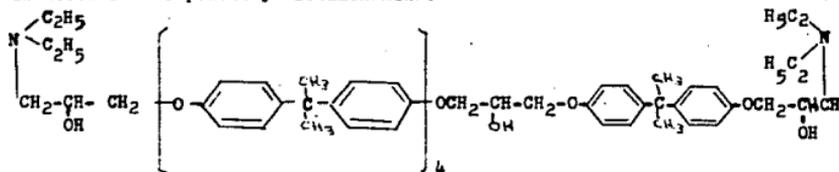
A temperaturas suficientemente altas, el producto de reacción de isocianatos y cierta descomposición de compuestos reforman el isocianato:



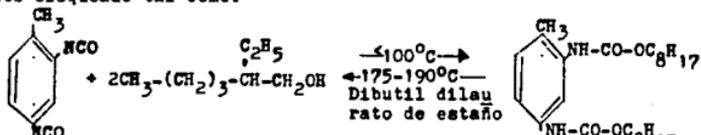
El fenol caliente se desplaza y libera de la pintura como producto, los fenoles que bloquean a los isocianatos no se usan en recubrimientos por aspersión. Sin embargo el uso de poliisocianatos bloqueados con caprolactona es una ruta muy popular para recubrimientos de poliuretano en polvo.

El uso de isocianatos bloqueados se ha probado en métodos importantes para reticular recubrimientos por electrodeposición catódica.

La resina como un recubrimiento podría ser el producto de reacción de un difenol a diepóxido y dietilenamina:



El grupo hidroxilo en cada resina puede reticularse por un isocianato bloqueado tal como:



Los dos materiales se mezclan y la amina terciaria en la resina epóxica modificada se neutraliza parcialmente con ácido acético antes de la emulsificación en agua.

## PINTURAS DE DOS COMPONENTES

### 1.- Prepolímero activado:

Este tipo de terminado es una extensión del tipo de un componente curado por humedad, es virtualmente el mismo terminado, en el cual una pequeña cantidad de catalizador es adicionado justo antes de usarse. Las aminas terciarias tal como la N, N dimetiletanolamina  $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , se usan con más frecuencia como catalizadores. Si el contenido de humedad del aire es bajo nivelan y el terminado debe endurecer rápidamente, pero el manejo más seguro de secado se obtiene a expensas de un límite de vida. Desafortunadamente el activador no es polisérico y no puede usarse para dispersión de pigmentos. Los pigmentos son dispersados en el prepolímero y deben estar libres de humedad.

El terminado no catalizado es sensible al agua, presentando problemas de vida en almacenaje.

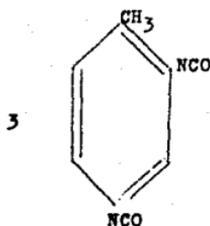
## 2.- Resinas prehidroxilicas/ terminados de isocianato:

En este tipo de terminado el precio del tiempo de vida es pagado ganando las siguientes ventajas:

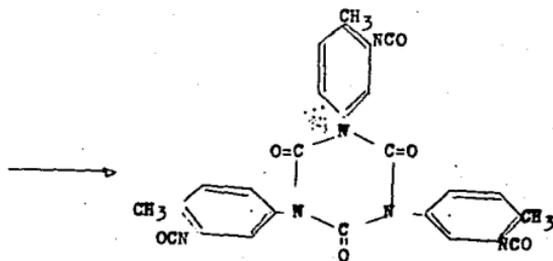
- a) Secado rápido a temperatura de cuarto, por un mecanismo independiente de la atmósfera.
- b) Fácil dispersión del pigmento en una resina libre de isocianatos.
- c) Estabilidad de la pintura al almacenaje, por aislamiento del componente reactivo a la humedad.
- d) Versatilidad de formulación externa por la gran variedad de ingredientes disponibles para ambos componentes.

El método es tener: el componente de la pintura, una solución de un polímero lineal o ramificado que contenga grupos hidroxilos y los aditivos más adecuados. El segundo componente, que es el activador, contiene una solución de un poliisocianato de peso molecular moderado. Este se puede hacer por la ruta de un prepolímero, que se realiza a partir de un poliol de bajo peso molecular. Un poliol adecuado puede ser el trimetilol propano y el espaciado de grupos hidroxilos en la resina puede hacerse grande y por la inclusión de grupos isocianato espaciados podemos tener flexibilidad en la película reticulada.

Otro poliisocianato comercialmente usado es el difenil metano 4, 4 diisocianato (MDI). Los poliisocianuratos pueden usarse, estos se producen cuando el isocianato reacciona con el mismo a altas temperaturas:



T.D.I.

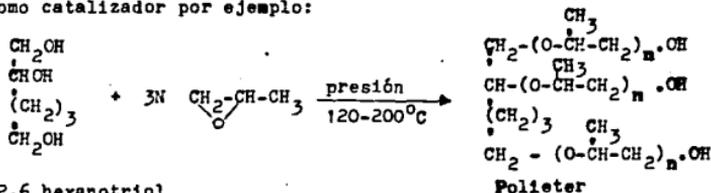


Trímero de T.D.I.

En la ecuación se presenta un trímero, pero es más complicada la estructura del anillo que se forma, igual a la reacción de algunos de los grupos isocianato sin reaccionar del trímero que posteriormente -- pueden reaccionar.

La resina poliuretánica consta de dos partes, la primera, que debe contener isocyanatos o algún prepólimero con isocianato libre, la segunda puede ser cualquier resina que contenga grupos hidroxilos, esta incluye aceite de ricino, alquidales, resinas nitrogenadas, resinas epóxicas, derivados de la celulosa, etc.; si se emplean mezclas de estas resinas, debe serciarse de que las resinas usadas sean compatibles entre sí. Sin embargo las resinas de uso más popular son las poliéster saturadas, resinas acrílicas y en menor proporsión poliésteres.

Los poliésteres son hechos por la reacción de óxido de etileno u óxido de propileno con poliol en presencia de ácido ( $\text{BF}_3$ ) o base ( $\text{NaOH}$ ) como catalizador por ejemplo:



1,2,6 hexanotriol

Poliéster

Se puede ver que las cadenas del polímero contienen múltiples enlaces éter, que son resistentes al álcali y terminaciones de grupos hidroxilos, por lo tanto el número de grupos hidroxilo en el polímero es el número de hidroxilos en el poliol del ingrediente de partida, el peso molecular varía de 400 a 4000.

Aunque las resinas de poliéster saturado son más caras, tienen mayor retención del color y resistencia al agua. Los enlaces éter son sensibles al agua (diétil éter,  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ , es en parte soluble al agua) y en los poliésteres ellos se repiten por toda la cadena del polímero - sin la separación por longitud, las cadenas de hidrocarburos insensibles al agua pueden compensar este efecto.

Las resinas usadas en terminados poliuretánicos pueden contener una selección de los siguientes ingredientes entre otros:

1,3 butanodiol

1,4 butanodiol

1,6 hexanodiol

1,2,6 hexanotriol

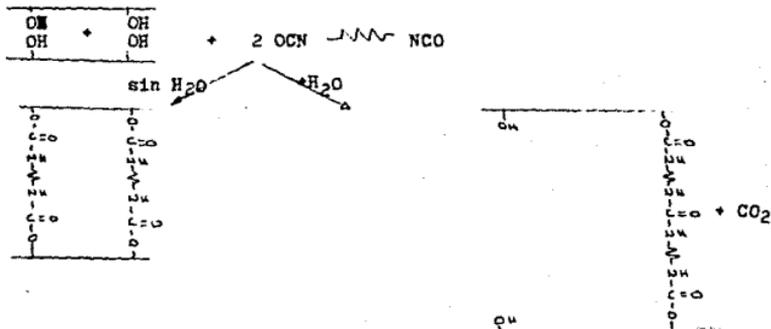
De nuevo los grupos hidroxilo son encontrados en el final de la cadena. El número presente es tan grande como en un poliéster ordinario saturado, porque el exceso de grupos hidroxilo sobre los carboxilos en los ingredientes de la resina es mucho mayor que el usualmente permitido. Por esta razón, algo de hidroxilos no reactivos de los trioles se encontrarán a la mitad de la cadena del polímero.

Más recientemente, los recubrimientos duros, extremadamente flexibles y durables se formula usando resinas acrílicas con poliisocianatos alifáticos. Estos recubrimientos se usan para el acabado de los motores de autos, donde su curado rápido a temperaturas ambiente es una ventaja y también se están proponiendo para el acabado de los motores de autos en altos sólidos. Estos son más caros que un acrílico -

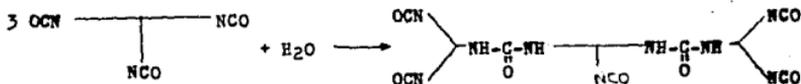
estandar, el costo es minimizado formulando con resinas acrílicas con funcionalidad de hidroxilos baja y solo pequeñas cantidades del costoso isocianato son necesarias. Inevitablemente la baja densidad de la reticulación de las cadenas da una resistencia química inadecuada donde esta se requiere.

El diseño del contenido de grupos hidroxilos en la resina es importante para las propiedades de película, donde el espaciamiento de los grupos hidroxilo a lo largo de la cadena influirá en la flexibilidad. Un espaciamiento cercano entre grupos hidroxilo en la cadena, da una flexibilidad pobre: Las ramificaciones en la resina también tiende al mismo resultado, la densidad de la reticulación de las cadenas está generalmente acompañada por el aumento de la dureza y mejora la resistencia a solventes, agua y químicos.

El énfasis de los grupos hidroxilos, es por el proceso de endurecimiento que consiste solamente en la formación de uretano entre la resina y el poliisocianato. Obviamente el vapor de agua está generalmente presente y la reacción de isocianato con agua debe proceder en competencia con la reacción con los hidroxilos. Este principio al consumirse el grupo isocianato, produciendo enlaces urea. Con un diisocianato difuncional este tiende a apartar las cadenas de la resina, dando aumento en flexibilidad.



Pero si la funcionalidad del isocianato es más grande de dos, hay ramificación y aumento sobre todo de la funcionalidad del isocianato - resultante



Al hacer la mezcla entre resina y activador no es práctico unir el número promedio de grupos hidroxilos de la resina del componente de la pintura, con el mismo número promedio de grupos isocianato del componente activador y generalmente tenemos una relación de -NCO/OR de - 1.1/1 a 1.3/1, permitiendo así la reacción con la humedad. De esta forma se gana flexibilidad por la reducción de la relación NCO/OR, al aumentar esta, tenemos gran dureza y resistencia química, junto con un rápido secado.

En suma los terminados de dos componentes, polioliol/isocianato, tienen amplias aplicaciones para pisos, barcos, como terminados en metales resistentes a la corrosión y para recubrimientos de plásticos, hule, concreto, albañilería, etc. La durabilidad en exteriores es buena si los componentes son elegidos correctamente y las pinturas están bien formuladas.

### 3.- Terminados de altos sólidos

Partiendo de los polioliol líquidos (por ejem. aceite de ricino, políesteres, poliéster de bajo peso molecular) e isocianatos líquidos (por ejem. difenil metano diisocianato) podemos obtener o producir terminados 100 % sólidos, sin embargo el dióxido de carbono que se produce en presencia de H<sub>2</sub>O, tiene gran dificultad para difundirse através

del espesor de la película de cada recubrimiento viscoso, ya que forma burbujas de gas, hoyos y cráteres. El recubrimiento no tendrá problemas si toda la humedad puede reaccionarse o absorberse. En Alemania algunos de estos sucesos se reportaron y solucionaron usando polvo de silicato, conocido como tamiz molecular, para absorber el agua de los recubrimientos pigmentados. Los recubrimientos con vida de 30 a 60 minutos, se aplican por esparado manual con varios implementos, sobre pisos de concreto y superficies de caminos, o también se aplican por medio de pistolas con dos alimentaciones.

#### INFORMACION GENERAL

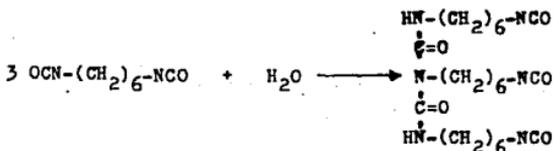
**Solventes.-** Excepto para aceites uretanos y terminados alquidales uretanos, todos los componentes de pintura de poliuretanos que contengan al isocianato, requieren solventes que no sean reactivos con los isocianatos; alcoholes y éteres alcoholes obviamente no por contener grupos OH que reaccionan con el isocianato. La cantidad de agua que contenga el solvente deberá ser mínima, por esta razón las fábricas de solventes generalmente etiquetan sus solventes con "grado uretano", esto significa que el solvente viene con bajo contenido de agua. Los solventes realmente miscibles con el agua, por ejemplo acetona, deberán ser tratados con cuidado, porque estos pueden absorber agua de la atmósfera. Obviamente la elección exacta del solvente deberá variar considerablemente con el uso que se le dará al producto terminado.

**Aditivos.-** Los espesantes y agentes de flujo, pueden usarse en todos los poliuretanos. Los antioxidantes y secantes se usan en aceites y alquidales uretano, los cuales catalizan rápidamente el curado de la reacción y reducen el tiempo de secado. Para recubrimientos de poliuretano de dos componen-

tes y de un componente curado por humedad, se usan las aminas terciarias y sales metálicas, particularmente de estaño, como catalizador; - estas aceleran la reacción, dando más rapidez en el curado.

Propiedades generales.- Ciertas características son comunes a la familia de poliuretanos, estos son tenaces y resistentes a la abrasión, combinando con flexibilidad, buena resistencia química y buena adhesión. Un hecho sobresaliente de pinturas que secan por reacción de isocianato es que su endurecimiento ocurrirá aún a 0°C. El terminado por lo tanto puede usarse en condiciones inadecuadas para las epóxicas y terminados de resinas nitrogenadas catalizadas con ácidos.

Amarillamiento.- El color es asociado con cierto grupo químico y que muchos de estos contienen nitrógeno. Así cualquier película formada conteniendo átomos de nitrógeno, deberá ser susceptible a retener color. Este no es un material que sea cromóforo, se presenta en el polímero recién formado, pero sin que ellos sean producidos como productos de descomposición expuestos al aire, luz, humedad y calor. Los poliuretanos basados en isocianatos aromáticos son propensos a amarillear, (como epoxis basados en aminas aromáticas). Los prepolímeros hechos en base isocianato alifático no amarillean, pero son mucho menos reactivos que sus similares aromáticos. Este problema de velocidad de curado es superado por la reacción de tres moléculas de diisocianato alifático -- con una molécula de agua, y producir un trisocianato conteniendo enlaces ureas



Las formulaciones basadas en isocianatos alifáticos no amarillables con buena durabilidad en exteriores, ahora están bien demostradas, pero son significativamente más costosas que los productos correspondientes basados en isocianatos aromáticos.

Toxicidad.- Los isocianatos volátiles, como el TDI y hexametileno diisocianato, son irritantes a los ojos, nariz y garganta. Los poliisocianatos de alto peso molecular para pinturas, deben contener muy bajos niveles de este isocianato, tanto que el isocianato contenido en el aire esté por abajo del valor límite de umbral, si ellos contienen niveles bajos de isocianatos volátiles, deben de tomarse las precauciones para prevenir la inhalación de isocianato no reactivo durante el esparado. El líquido sin curar del terminado, también puede ser irritante a la piel. Los terminados basados en aceites y alquidales uretanos e isocianatos bloqueados no presentan el mismo riesgo.

## DESARROLLO DE UN RECUBRIMIENTO DE POLIURETANO

A continuación se darán algunos ejemplos de formulaciones de recubrimientos de poliuretano:

**.Aceite modificado con poliuretano de color blanco terminado brillante.**

	% peso	
Dióxido de titanio	28.7	} Pigmento
Oxido de zinc	1.5	
Poliuretano 2388	65.5	Soln. de resinas
Lecitina de soya	0.5	Dispersante
Antioxidante	0.1	Estabilizador
Naftenato de plomo (24 % Pb)	0.5	} Agentes de secado
Naftenato de cobalto (6 % Co)	0.1	
Mineral Spirit	3.5	Solvente
	100.0	

**Poliuretano 2388** - Es un aceite uretano/alquidal de 50 % de sólidos, en mineral spirit, fabricado por Cargill Inc. U.S.A.

. Prepolímero curado por humedad, terminado para pisos.

	% peso	
poliuretano 3651	66.4	Formador de película
Xileno	33.2	Solvente
Dimetiletanolamina	0.4	Catalizador
	<u>100.0</u>	

Poliuretano 3651 es un poliuretano que disuelto en xileno cura con la humedad; de 60 % de sólidos.

. Recubrimiento de poliuretano de dos componentes.

PARTE A	% peso	
Dioxido de titanio	26.500	Pigmento
Aerosil 972	0.849	Extendedor
Desmophen A- 365	43.469	Resina
Nuosperse 657	0.276	Aditivos
Byk 300	0.020	
Xileno	14.356	Solvente
Acetato de Butilo	5.074	
Shellsol A	9.457	
	<u>100.000</u>	
PARTE B ( Endurecedor )	% peso	
Desmodur N- 75	81.295	Poliisocianato
Xileno	18.705	Solvente
	<u>100.000</u>	

#### Datos Basicos del Producto

##### Parte A

- Densidad 1.215 g/ml
- % Sólidos en peso 55.5 %
- Viscosidad 740 cps.

##### Parte B (Endurecedor )

- Densidad 1.02 g/ml
- % Sólidos en peso 60.0 %
- % NCO 13.37 %

##### Relación mezcla parte A y parte B

- Peso 82.5 : 17.5
- Volumen 80.0 : 20.0

##### Especificaciones del Sistema

- Solvente reductor : Xileno
- Aplicación sobre primer epoxico
- Superficie seca y libre de cualquier contaminación
- Aplicación por aspersión
- Tiempo de vida de la mezcla 6 horas a 20°C.

#### **IV.- Preparación de superficies.**

## GENERALIDADES

La preparación de una superficie es de vital importancia para la vida óptima de servicio del objeto a ser pintado. En la preparación de superficies el medio debe estar completamente libre de todos los contaminantes que puedan afectar el manejo del sistema de pinturas. La superficie estará bien tratada para que asegure una buena y permanente adhesión del sistema de pintura. Solo de esta manera se puede asegurar una protección a largo plazo.

Para una adhesión duradera de la pintura, siempre es necesario limpiar por completo la superficie y para ciertos sistemas de pinturas, la superficie también debe estar rugosa, esto se puede lograr por medio de sopleteo.

### Desengrasado

Para remover aceite o grasa de la superficie, se utilizan solventes orgánicos o detergentes en soluciones acuosas que algunas veces están combinadas con solventes orgánicos en emulsión.

El desengrasado de las superficies con solventes se realiza comúnmente con trapos que se sumergen en el solvente y un error muy común es el de usar el mismo trapo para limpiar una superficie grande y también el sumergir el trapo en la misma lata que contiene el solvente. El resultado de esta mala práctica sería el obtener una capa muy delgada de grasa sobre toda la superficie.

Una mejor práctica es chorrear el solvente sobre la superficie de tal manera que el trapo no se sumerja y ensucie el solvente restante y tomar un trapo limpio en intervalos cortos.

Cuando se usan solventes orgánicos, se tiene que tomar en cuenta la capacidad disolvente para la grasa y también hay que poner atención en el peligro para la salud del usuario, especialmente cuando se utilizan en espacios reducidos con poca ventilación, ya que al estar expuesto a los solventes por periodos prolongados puede causar dermatitis

o lesiones más graves.

En un trabajo de mantenimiento, la superficie pintada que se tenga que limpiar, no debe ser atacada por el detergente. Después del periodo de acción, el detergente es removido junto con la grasa y suciedad con agua limpia o por Hydroblasting (agua espreada a alta presión). Este método se utiliza particularmente para superficies grandes.

Una variación de este método es la limpieza con chorro de vapor al cual se le adiciona un detergente.

Los residuos de detergente pueden tener efectos en la adhesión de la pintura hasta el punto de eliminarla completamente. Para observar si la superficie está limpia, al poner una gota de agua sobre la superficie la película de agua será continua; si hay aceite o grasa presente, el agua formará gotitas en la superficie.

#### Limpieza Manual

Una limpieza con herramientas manuales siempre debe ser seguida por desengrasado, esta limpieza se hace con cepillos de alambre, cincelas, raspadores, etc.

Cuando la superficie ha sido liberada de óxidos adheridos e impurezas, se procede a limpiar con cepillos de alambre o con lijas, después se remueve el polvo con una corriente de aire comprimido o con una brocha suave.

La primera capa de pintura se deberá aplicar tan pronto como sea posible, después de la limpieza.

Esta limpieza es muy laboriosa y de una calidad inferior, por lo que solo se usa para preparaciones locales o en lugares inaccesibles para la limpieza mecánica.

#### Limpieza Mecánica

Después de efectuar esta limpieza, la superficie se deberá desen-

grasar.

Para este tipo de limpieza se utilizan herramientas como discos abrasivos, de alambre, pistolas neumáticas, etc.

No es muy recomendable el someter la superficie a un pulido prolongado con este tipo de herramienta, ya que produciría una superficie muy lisa en la cual la adherencia de la pintura no sería satisfactoria además de forzar la entrada de polvos en las porosidades de la superficie.

La condición de limpieza que requiere la superficie a ser pintada dependiendo de su uso puede especificarse por medio de estándares como por ejemplo: Normas de Petroleos Mexicanos, American Society for Testing and Material (A.S.T.M.) o las Normas Suecas para la preparación de superficies.

En la limpieza mecánica se consume mucho menos tiempo que en el limpiado manual y resulta una limpieza de más calidad, para grandes superficies, la limpieza mecánica es más cara que la limpieza por sopleteo. La limpieza mecánica por lo tanto se usa principalmente para reparaciones locales, eliminando del sitio la oxidación y cordones de soldadura.

#### Limpieza por Sopleteo

La limpieza por sopleteo es la acción de erosionar la superficie a limpiar con un chorro de partículas (abrasivo). El sopleteo debe eliminar toda clase de impurezas, incrustaciones, oxidación y recubrimientos de pintura vieja.

En el sopleteo, el abrasivo se impulsa hacia la superficie por medio de aire comprimido o por medio de máquinas provistas de ruedas impulsoras. Inicialmente se usan abrasivos baratos, los cuales no necesitan ser recobrados.

**V.- Aplicación del recubrimiento.**

## PREPARACION ANTES DE LA APLICACION

Antes de usar una pintura, se deben leer las instrucciones de la etiqueta, asegurándose que la pintura es la correcta para el trabajo a realizar. Como regla, la etiqueta dá información del modo de aplicación y las precauciones que se deben tomar; antes de abrir una lata de pintura, deberán eliminarse cualquier suciedad o polvo de la tapa y sus bordes, cuando la tapa se ha abierto, cualquier nata sobre la pintura se deberá cortar y eliminar cuidadosamente, la pintura deberá mezclarse a fondo con una herramienta limpia, si la lata es grande y/o hay sedimentos pesados en el fondo, se deberá usar un mezclador mecánico. Para una incorporación completa, la agitación deberá ser de arriba a abajo o desplazada a una posición inclinada, la agitación debe continuarse hasta que la mezcla esté completamente homogénea. El endurecedor en pinturas de dos componentes se debe adicionar con agitación continua al componente base en la proporción correcta de acuerdo con el fabricante. "Las pinturas de dos componentes se deberán preparar con la mezcla de los contenidos completos de las latas. Algunos tipos de pinturas de dos componentes no deben aplicarse antes de cierto tiempo de inducción especificado por el fabricante. Para pinturas que se van a aplicar a brocha se tendrán que ajustar a la viscosidad apropiada, si la aplicación queda con un espesor elevado, la pintura puede ajustarse a consistencia, con adiciones de pequeñas cantidades del solvente apropiado. En las pinturas de aplicación a pistola, se debe utilizar cierta cantidad del adelgazador recomendado por el fabricante para llevarla a la viscosidad óptima para su aplicación. La viscosidad para la aplicación a pistola es por lo general especificada con precisión, esta puede medirse por medio de copas: Copa DIN-4 ó Copa Ford-4, aunque existen otras como por ejemplo las Zahn. Algunas veces estas copas no se pueden usar, como por ejemplo para medir la viscosidad de las pinturas tixotrópicas, en este caso estas pinturas

son surtidas por lo general a la viscosidad correcta para su aplicación.

#### Metodos de aplicación.

Los métodos de aplicación de pintura son los siguientes:

#### Pinturas líquidas:

- |                    |                        |
|--------------------|------------------------|
| 1.- brocha de pelo | 7.- baño giratorio     |
| 2.-aspersión       | 8.- eliminación        |
| 3.-inmersión       | 9.- raspado            |
| 4.-flujo           | 10.- estorcidor        |
| 5.-rodillos        | 11.- electrodeposición |
| 6.-cortina         |                        |

#### Pinturas en polvo:

- 1.- Lecho fluidizado
- 2.- Pulverización electrostática
- 3.- Lecho fluidizado electrostático.

La selección del método adecuado para cada caso depende de varios factores, como son: tipos de pintura que se valla a usar, tipo de superficie y localización de la misma, tamaño y forma de la pieza, ritmo de producción etc.

En este trabajo se tratarán los principales métodos de aplicación de pintura: brocheo, rodillo y por aspersión.

#### Brocheo

La aplicación de pinturas por brocheo es un trabajo intensivo y por consecuencia consumen tiempo y es costoso, por razones de economía otros métodos de aplicación son preferidos, sin embargo el brocheo es aun indispensable cuando se pintan pequeñas superficies o cuando se pintan lugares inaccesibles para la aspersión. Como el brocheo es solo un método para pintar espacios donde por razones de seguridad la aspersión esta prohibida o donde la ventilación se dificulta, particularmente se usan cuando la pintura tiene constituyentes venenoso. El brocheo también se usa para pintar bordes de partes, las cuales son difíciles de proteger, como

orillas, partes angulares y soldaduras.

Generalmente se cree que el brocheo da una mejor penetración de pintura dentro de poros, grietas y perfiles que por otros métodos de aplicación, cualquier humedad en la superficie es disipada mejor por medio del brocheo que por aspersión, otra ventaja es que el consumo de pintura es muy bajo.

Los productos de secado muy rápido, tales como celulosa y lacas de vinil, preferentemente no se aplican a brocha, ya que por su rápido secado, la brocha deja marcas visibles y la película resultante no es uniforme. Con algunos tipos de pinturas de secado físico también es difícil de aplicar dos o más capas de recubrimiento con brocha, cuando el segundo recubrimiento se aplica encima del primero, la película se reblandece por el solvente y se mezcla con el recubrimiento fresco.

Después de usar la brocha, debe limpiarse con un solvente apropiado preferentemente se guardará seca en recipientes libres de polvo. Durante interrupciones cortas, la brocha puede ponerse en una lata conteniendo agua o solvente.

#### Rodillo

La aplicación de pintura por rodillo es un método que se aprovecha particularmente para el tratamiento de superficies largas y planas, las cuales por la misma razón, no son aplicadas por aspersión, el pintado por rodillo es aproximadamente cinco veces más rápido que por brocha. - Un rodillo normal no se puede usar para pintar superficies pequeñas u objetos como estructuras, perfiles y tubos, para este tipo de estructuras hay rodillos de tipo especial. El material del rodillo debe ser resistente a los solventes y adelgazadores de las pinturas. Las pinturas que contienen solventes muy fuertes no se aplican con rodillos hechos con espuma plástica, en este caso se utilizan rodillos cubiertos con lana de cordero. Con esta técnica, la pérdida de pintura es pequeña al igual -

que por brocheo. Los productos de secado rápido no se pueden aplicar con rodillo, ya que las burbujas de aire se prensan con el rodillo y son atrapadas en la capa de pintura de secado rápido.

Después de usar el rodillo, este se debe limpiar y lavar perfectamente con solvente y guardar de preferencia seco en un envase libre de polvo.

#### Aspersión convencional

En la aspersión convencional, la pintura se forza por medio de aire comprimido contenido en la pistola, en la boquilla se mezcla con aire de 2 a 4 atmósferas y se atomiza pasando através de un orificio, la pistola de aspersión puede estar equipada con boquillas de diferentes tamaños de orificio. El aire a presión se suministra por un compresor, el cual está libre de humedad, aceite y polvo por medio de un separador de aceite-agua. El pintado por aspersión puede hacerse mucho más rápido que por brocha o rodillo, una ventaja adicional es que en el pintado por aspersión las capas son mucho más uniformes en espesor. Por otro lado, las pérdidas de pintura son considerablemente más grandes que por brocha o rodillo, porque parte de la pintura se pierde por sobreaspersión. Otra causa de la pérdida de pintura, es el rebote del aire, conteniendo niebla de la pintura espreada en la superficie del objeto, el efecto del rebote hace difícil dirigir suficiente pintura en las esquinas, hoyos, huecos, etc.

Las pérdidas de pintura son excesivamente grandes cuando la aspersión se dá en exteriores con vientos fuertes. Inmediatamente después de usarse la pistola y mangueras, se deben lavar con solventes adecuados, la pistola se debe limpiar aparte y reensamblar posteriormente teniendo el cuidado necesario. El mantenimiento del equipo siempre debe hacerse conforme a la dirección del proveedor.

## Airless

En la aspersión con airless la pintura se lleva a una presión de 75 - 300 atmósferas por medio de una bomba y esforzada a través de un orificio estrecho en el cual se atomiza. La mayoría de las bombas se manejan por presión de aire, pero algunas de tipo reciente se mueven por electricidad. El equipo provisto con pistolas para aspersión con airless generalmente cuentan con boquillas de varios tamaños de orificio y ángulos de aspersión, el ángulo determina la anchura de la aspersión, el tipo de boquilla utilizada dependerá de la viscosidad de la pintura, de la forma y tamaño del objeto a pintarse.

En el airless la pintura no se atomiza por aire, por lo que se tiene menos pérdidas de material que con la aspersión con aire. El manejo de esta pistola es más fácil, ya que solo tiene la alimentación de una manguera, la cual lleva la pintura, mientras que en la aspersión con aire, la pistola necesita dos mangueras, la de la pintura y la del aire. En este caso como la pintura no se mezcla con aire se tiene poco riesgo de contaminación con impurezas tales como aceite y agua. Otras ventajas que tiene el airless sobre la aspersión normal son:

- Una aspersión más rápida y por lo tanto mayor área cubierta en menor tiempo.
- Las pinturas se pueden aplicar a una viscosidad mayor, resultando mayor espesor de película seca.
- La pérdida de solventes y adelgazadores por evaporación es mucho menor.

Este método se utiliza particularmente para aplicaciones rápidas en superficies externas. Como desventajas con respecto a la aspersión normal se tiene:

- No se pueden aplicar objetos pequeños; ya que resulta difícil el control del espesor de la capa de pintura; para una aplicación delgada de recubrimiento se requiere el uso de boquillas con orificios muy estrechos.

- Las estreas con orificios estrechos se gastan por el uso prolongado, en particular con pinturas que contienen pigmentos o extendedores duros.
- El chorro de pintura a alta velocidad.

Después de su uso, el equipo se debe limpiar, la pintura debe regresar al contenedor, desconectarse la bomba y quitar la boquilla. Los filtros y boquillas deben limpiarse con una brocha suave y un poco de solvente, después deben secarse con aire seco.

#### - CONDICIONES DE APLICACION

##### . Humedad atmosférica.

La calidad de un pintado depende, entre otras cosas, de la humedad del ambiente durante la aplicación, si la humedad es muy alta se corre el riesgo de tener agua condensada sobre la superficie a ser pintada, la humedad sobre la superficie, puede iniciar la corrosión del metal y reducir la adhesión de la pintura. La humedad que contiene el aire se expresa en terminos de humedad relativa, esta se da en porcentaje, cuando es de 100-%, el aire esta saturado de humedad, ordinariamente la humedad relativa varía desde 50 a 90%. Como regla general las pinturas no deben aplicarse cuando la humedad relativa exeda un 85% y solo deben aplicarse cuando la superficie tenga una temperatura por lo menos de 2°C mayor que el punto de congelación.

##### . Temperatura

Como la humedad, la temperatura es un factor importante en la aplicación de pinturas. En climas calidos, los solventes o adelgazadores se evaporan facilmente, en casos extremos, el secado ocurre tan rápido que la película superficial de la pintura engloba al solvente que aún no se ha evaporado completamente. Al tener un día caliente con fuerte viento ocurre particularmente un secado muy rápido, el cual arrastra rápidamente el solvente evaporado.

Cuando la pintura se aplica por aspersión en una superficie caliente, en algunas ocasiones el secado de la pintura ocurre tan rápido que

se forman pequeñas burbujas que no se adhieren a la superficie metálica, dando como resultado un recubrimiento poroso. En aplicaciones a brocha, cuando se tiene la superficie caliente, es difícil en algunas ocasiones extender la pintura sobre la superficie y lograr un espesor uniforme. Por todas estas razones la temperatura durante el pintado no debe ser mayor a 30°C, a no ser que la pintura sea para aplicaciones a alta temperatura. Al disminuir la temperatura, la viscosidad de las pinturas aumenta, resultando difícil su aplicación a brocha, algunas veces se debe adicionar una cantidad extra de adelgazador para obtener buenas propiedades de aplicación.

Las bajas temperaturas pueden retardar considerablemente el secado de la pintura, esto puede tener como consecuencia escurrimiento en superficies verticales. A bajas temperaturas algunas pinturas de dos componentes no endurecen del todo, porque bajo estas circunstancias de reacción entre la base y el endurecedor se inhiben. A temperaturas intermedias, algunos tipos especiales de endurecedores se pueden usar. Como regla, las pinturas de poliuretano no deberán usarse abajo de 5°C, en vista de las propiedades de aplicación y secado lento, como regla general se debe descartar la aplicación cuando se tenga una temperatura menor de 5°C y con mayor razón cuando se cuente con temperaturas menores a 1°C ya que es posible la presencia de hielo en los poros de la superficie metálica, por lo tanto, el resultado sería una pobre adhesión y reducción de la protección de la corrosión.

#### . Otras Condiciones

Después de la preparación de superficie adecuada, la primer capa de pintura debe aplicarse en pocas horas, para prevenir la corrosión prematura ó la contaminación por impurezas del aire como polvo, sales, etc. La primer capa de pintura tiene que aplicarse después de la limpieza de la superficie, esto es, al quitar los productos de corrosión, conocidos como herrumbre. De no ser así, causaría mala adhesión y corta dura-

ción de la pintura. Cuando se aplica un nuevo recubrimiento (nueva capa) la anterior debe estar suficientemente seca.

#### .Espesores

Para obtener la máxima protección es importante la aplicación uniforme y el espesor especificado de la pintura.

El espesor de película húmeda se puede calcular con la cantidad de pintura líquida aplicada y conociendo la superficie del objeto. La cantidad de pintura aplicada en el objeto es la diferencia entre la pintura usada y la pintura perdida. Estas pérdidas son objeto de muchas variaciones.

Para calcular el espesor de película húmeda debemos conocer el contenido de sólidos y la densidad de la pintura.

Para obtener el espesor de película seca, tenemos la siguiente ecuación:

$$I_d = \frac{100 - X}{100} \cdot \frac{10 \cdot nv \cdot G}{d \cdot F}$$

Donde;  $I_d$  = espesor de película seca en  $\mu m$  (micrómetros).

$X$  = pérdida de la pintura en %.

$nv$  = % en volúmen de sólidos contenidos en la pintura.

$G$  = Pintura utilizada en Kg

$F$  = Superficie pintada en  $m^2$

$d$  = Densidad de la pintura

$$\delta \quad I_d = \frac{100 - X}{100} \cdot \frac{10 \cdot nv \cdot V}{F}$$

Donde ;  $V$  = Pintura utilizada en litros.

#### Medida del Espesor de Película Humeda

Esta puede hacerse con calibradores especiales, como peines calibrados con diferentes longitudes de dientes, o ruedas dentadas. Conociendo este espesor podemos calcular el espesor de película seca:

$$I_d = \frac{I_w \cdot nv}{100}$$

Donde;  $I_w$  = Espesor de película húmeda en  $\mu m$

$n_v$  = % en volúmen de sólidos contenidos en la pintura

La medida del espesor de película húmeda debe hacerse inmediatamente después de su aplicación, ya que este espesor disminuye rápidamente como una consecuencia de la evaporación de los solventes o adelgazadores. Si esta medida no se efectúa inmediatamente, se puede obtener una lectura mucho menor a la real.

Al hacer esta medida con una aplicación por medio de esparado, siempre se tendrán valores inexactos ya que al atomizar la pintura se tienen pérdidas considerables de los constituyentes volátiles de la pintura y con aplicaciones muy delgadas, también se obtienen medidas inexactas como resultado de una rápida evaporación de solventes. Los cálculos de espesor de película seca a partir de la humedad pueden ser razonablemente precisos solo si la película es gruesa y la lectura se toma inmediatamente después de la aplicación de la pintura.

#### . Medida Del Espesor De Película Seca En Substratos Lisos

Esta se puede efectuar con pruebas destructivas o no destructivas. Las destructivas se hacen mediante la separación de la pintura de la superficie, esto tiene como desventajas que es necesaria la reparación del área que sirvió para la prueba, otra es que en este tipo de pruebas se toma más tiempo que en las no destructivas.

Para las no destructivas, se tienen disponibles gran variedad de instrumentos, estos basan usualmente su operación en las propiedades magnéticas del acero; en materiales no ferrosos como aluminio, cobre etc., estos instrumentos trabajan por medio de corrientes de Eddy.

Para hacer estas medidas, la pintura debe estar completamente seca, de no ser así, la lectura resulta muy baja. También es indispensable la calibración periódica de los instrumentos de medición.

VENTAJAS DE LOS RECUBRIMIENTOS DE POLIURETANO SOBRE OTRO TIPO  
DE RECUBRIMIENTOS

A continuación se verán las bondades de este tipo de recubrimientos en un estudio realizado comparativamente entre varios tipos de recubrimientos.

El estudio tiene por objeto encontrar un recubrimiento que de la mayor protección y mantenga buena apariencia en condiciones de servicio normal en carros cisterna que acarrean ácido clorhídrico, cemento y propano líquido. Los recubrimientos que se tomarón en consideración por sus propiedades y por el contenido de los tanques fueron sistemas acrílicos, alquidales, epóxicos, vinílicos y uretanos. Los sistemas de recubrimientos fueron seleccionados por tipo genérico y fueron aplicados acorde al espesor de película y procedimiento de aplicación recomendado por la compañía proveedora, la preparación de la superficie a pintar estuvo basada en los procedimientos de normas comerciales.

Tanques con carga de ácido clorhídrico.- Cada tanque llevó ácido clorhídrico de 20° Baumé operando en dos sitios separados. Esto en el este de Virginia fueron en servicio diurno, con promedio de una carga y descarga por día y un promedio de 400 millas por día. Otros operando entre Michigan Illinois y Canada fueron cargados de dos a tres veces por día y viajando un promedio de 400 millas por día. Trailers situados en Michigan fueron sujetos en ocasiones a largos viajes en ambiente salino o condiciones de caminos con cenizas.

Al final de los cinco años del periodo de prueba, los uretanos probaron ser el único sistema que da resultados satisfactorios en términos de apariencia, resistencia química y resistencia a la corrosión.

El sistema de esmalte acrílico presenta baja protección, mientras que el sistema vinílico ofrece buena protección pero notable pérdida de brillo y apariencia aún en servicios con bajo millaje y una carga

y descarga por día.

El sistema epóxico demostró inconsistencia, untrailer ofrece buena protección pero amarillea al color y pierde el brillo y la apariencia; las otras dos fallaron y fueron repintadas dentro de los primeros cuatro años. Las condiciones de operación de estos tres trailers consisten en un promedio de 400 millas por día con una carga y descarga.

El sistema uretánico por otra parte, se mantuvo dentro del rango de bueno a excelente con 400 millas en carretera y de dos a tres cargas y descargas de material.

.Tanques con cargas no agresivas ( cemento ).- Seis tanques operando en el area de Pennsylvania- Nueva York- Nueva Jersey, fueron expuestas a hielo local y caminos salinos, intemperismo y grava suelta en el camino, durante los primeros seis meses los trailers fueron lavados con agua a presión después de cada viaje.

Después de los cinco años , el sistema acrílico sobre el trailer demostró buena protección y apariencia pero tenía cemento fuertemente adherido en ambos lados del trailer, el sistema epóxico presentó el mismo problema que el sistema anterior pero además el sistema se calentó y amarilleó dando una mala apariencia.

El sistema de uretano usado da excelente protección y apariencia y el cemento adherido en ambos lados puede ser fácilmente removido.

.Tanques con cargas no agresivas ( propano líquido ).- Tanques fueron originalmente incluidos en el programa y operación en el area de Nueva Jersey, todos los recubrimientos evaluados eran adecuados para este tipo de servicio, sin embargo unos tanques fueron vendidos durante los dos primeros años y fue cambiado el servicio para transportar amoníaco anhidro.

Los resultados de cuatro años de prueba son los siguientes, las unidades con recubrimiento alquidálico tenían buen color, brillo y buenas

propiedades en carretera cuando operaban con L P pero en servicio con amoniaco presentaron ataque químico. Sistema esmalte acrílico modificado con uretano presenta excelente color brillo, propiedades químicas y condiciones en carretera, pero al ser desviado uno de estos trilers para transportar amoniaco no se vió que presentara problemas después de 18 meses de servicio. En el caso del sistema de poliuretano presentó excelente color, brillo, propiedades químicas y condiciones en carretera, uno de estos trilers fué desviado para dar servicio para transportar amoniaco, después de 18 meses de servicio no presenta ningún problema sobre el recubrimiento.

A continuación se muestra una tabla con los resultados de este estudio.

## ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE DISTINTOS SISTEMAS DE RECURRIMIENTOS DESPUES DE CINCO

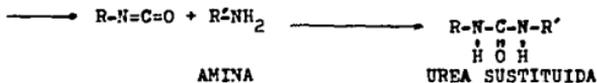
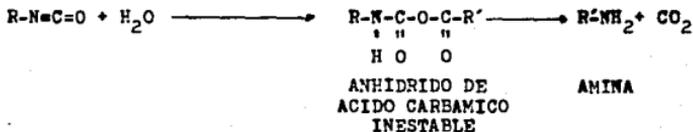
## AÑOS DE SERVICIO

SISTEMA DE RECURRIMIENTO	TIPO / CALIDAD	CONDICION DE OPERACION	CARGA ACIDA	CARGA CEMENTO	LIQUIDO PROPANO SEGUIDO POR AMONIACO
PRIMER ALQUIDAL	ACABADO	TIPO / CALIDAD			
	ESMALTE ACRILICO	FLOTA AUTOMOTRIZ, REPINTADO	UNA CARGA/DIA	POBRE	
EPOXICO	EPOXICO	FLOTA AUTOMOTRIZ, REPINTADO	400 MILLAS PROM/DIA		
		ALTA RESISTENCIA, DOS COMPONENTES	UNA CARGA/DIA	POBRE A BUENA	
		ALTA RESISTENCIA, DOS COMPONENTES	400 MILLAS PROM/DIA		
VINILICO	VINILICO	MANTENIMIENTO	UNA CARGA/DIA PROMEDIO 400 MILLAS/DIA	BUENA	
EPOXICO	URETANO	ALTA RESISTENCIA, DOS COMPONENTES	DOS A TRES CARGAS DIARIAS. PROMEDIO 400 MILLAS DIARIAS	EXCELENTE	
URETANO	URETANO	FLOTA CAMIONERA, DOS COMPONENTES			
URETANO	URETANO	FLOTA CAMIONERA, DOS COMPONENTES	DOS A TRES CARGAS DIARIAS. PROMEDIO 400 MILLAS DIARIAS	BUENA A EXCELENTE	
EPOXICO	EPOXICO	ALTA RESISTENCIA, DOS COMPONENTES	BAJO MILLEAJE EN AREA LOCAL		BUENA
EPOXICO	URETANO	ALTA RESISTENCIA, DOS COMPONENTES	BAJO MILLEAJE EN AREA LOCAL		BUENA A EXCELENTE
EPOXICO	ACRILICO	FLOTA CAMIONERA, DOS COMPONENTES			REGULAR A BUENA
ALQUIDAL	ALQUIDAL	ALTA RESISTENCIA, DOS COMPONENTES	BAJO MILLEAJE EN AREA LOCAL		REGULAR
ALQUIDAL	ALQUIDAL	FLOTA AUTOMOTRIZ, REPINTADO	BAJO MILLEAJE EN AREA LOCAL		REGULAR A EXCELENTE
EPOXICO	URETANO	ESMALTE ACRILICO MOD. CON URETANO			
		AUTOMOTIVO, REPINTADO			
		ALTA RESISTENCIA, DOS COMPONENTES	BAJO MILLEAJE EN AREA LOCAL		EXCELENTE
		FLOTA CAMIONERA, DOS COMPONENTES			

PROBLEMAS DE HUMEDAD DURANTE LA APLICACION

Al aplicar un recubrimiento de poliuretano en presencia de humedad relativa mayor a 85 %, tenemos problemas principalmente de adherencia sobre la superficie a recubrir por condensación de agua sobre el sustrato. Cambio de la estructura de polimerización del recubrimiento ya que el isocianato presente en el sistema de pintura reacciona con el agua .

El isocianato presente en el sistema reacciona con agua formando un anhídrido carbámico inestable que se descompone formando una amina y bioxido de carbono. Este bioxido de carbono va a provocar imperfecciones en la película del recubrimiento formado, que puede ser desde una espuma hasta ampyoyamiento en algunas zonas, causando el desprendimiento del recubrimiento.



La amina formada en la reacción inicial con el agua, reacciona a su vez con otro grupo isocianato formando una urea sustituida.

Como el agua y la amina tienen mayor velocidad de reacción con el isocianato se van a ver afectadas las propiedades del recubrimiento como resistencia química, resistencia a abrasión, resistencia a impacto etc., ya que el entrecruzamiento del recubrimiento se va a ver afectado

por la presencia de agua, así como la estequiometría ya que vamos a tener deficiencia de grupos isocianato.

Para evitar estos problemas se recomienda, no aplicar estos recubrimientos cuando la humedad relativa exceda de 85 % y solo debe aplicarse cuando la superficie tenga una temperatura por lo menos de 2°C mayor del punto de congelación.

**VI.- Conclusión.**

## CONCLUSIONES:

El uso de Poliuretano como un recubrimiento primario para la prevención de la corrosión, no se da en la práctica por la pobre adhesión con el sustrato y por el uso de pigmentos inorgánicos como por ejemplo el cromato de zinc que funciona como catalizador, reduciendo la vida del recubrimiento en el envase, por lo que los recubrimientos de P. U. se han utilizado en sistemas de recubrimientos anticorrosivos como la capa final, ya que por su gran manejo en general dan excelente resistencia a químicos, solventes y a la abrasión, también se caracterizan por una sobresaliente tenacidad combinada con flexibilidad a baja temperatura.

El gran nivel de combinaciones de sus propiedades es generalmente - atribuida a sus dos componentes que dan recubrimientos altamente reticulados, los cuales son sometidos a ambientes severos; o recubrimientos - con densidad de reticulación baja, dando por resultado un recubrimiento flexible.

Tomando en cuenta las grandes ventajas que representan la versatilidad de los Poliuretanos como sus excelentes propiedades, nos da la oportunidad de considerarlos ampliamente como una alternativa más de protección contra la corrosión.

En este tipo de recubrimientos se utilizan solventes orgánicos volátiles para disolverlos, ya que son liberados a el medio o ambiente durante el curado del recubrimiento, a este problema, aunado con el constante aumento en los precios de los solventes y las restricciones gubernamentales sobre la emisión de solventes, se le da mayor énfasis al desarrollo de recubrimientos de Poliuretano de altos sólidos y en base acuosa.

## BIBLIOGRAFIA

1. Tecnología de pinturas y recubrimientos orgánicos Vol. 1  
Blanco A. Villegas L.  
Editorial Química, S. A., 1966
2. Tecnología de pinturas y recubrimientos orgánicos Vol. 2  
Blanco A. Villegas L.  
Editorial Química, S. A., 1966
3. N A C E ( National Association of Corrosion Engineers)  
Basic Corrosion Course  
F. L. La Que, Norbert D. Greene, K. G. Compton.  
Houston Texas, 1970
4. Paint Handbook  
Guy E. Weismantex  
Mc Graw Hill Book Company 1981
5. Introduction to Paint Chemistry  
G. P. A. Turner  
Science Paperbacks
6. Good Painting Practice  
Steel Structures Painting Manual Vol 1  
SSPC. Steel Structures Painting Council
7. Raw Materials ( Folleto Técnico )  
Chemische Werke Hüls A. G.  
March 1979
8. The Role of Coatings in Corrosion Prevention. Futures Trends.  
V. Ashworth and R. P. M. Procter  
J. Oil. Col. Chemical Association.  
1973 Vol. 56 pag. 478 - 490

9. Coatings Based on Polyurethane Chemistry:  
an Overview and Recent Developments  
T. A. Potter and J. L. Williams.  
Vol. 59 No. 749 Jun. 1987 pag. 63 - 72
10. New Nitrocellulose - Urethane Systems for Wood/ Metal Coatings  
John P. De Vido  
Modern Paint and Coatings. April 1985 pag. 42 - 46.
11. Aqueous Dispersions of Crosslinker Polyurethanes  
R. E. Tirpak and P. H. Markusch  
Journal of Coatings Technology. Vol. 58, No 738, July 1986.
12. Polyurethane Coatings for The Baking Industry Part 1  
Robert S. Henderson  
American Paint & Coating Journal  
Agosto 28, 1989 pag. 40 - 47
13. Polyurethane Coatings for The Baking Industry Part 2  
Robert S. Henderson  
American Paint & Coating Journal  
Septiembre 4, 1989. pag. 42 - 48.
14. Universidad Nacional Autonoma de México.  
Notas; Diplomado de actualización a profundidad  
en Ingeniería de corrosión y protección.  
Facultad de Química, U. N. A. M., 1988.