

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

LOS PIGMENTOS NACIONALES Y SU  
APLICACION A LA ELECTROFORESIS

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a:

MARCO ANTONIO ROJAS ALMEIDA

MEXICO, D. F.

1973



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE: PROF. ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ

VOCAL: PROF. HECTOR SOBOL ZASLAV

SECRETARIO: PROF. EUGENIO MACOUZET MANJARREZ

1er. SUPLENTE: PROF. RAFAEL MORENO GONZALEZ

2o. SUPLENTE: PROF. ROSA MARTHA GONZALEZ MUÑOZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: PRODUCTOS AUROLIN, S.A.

SUSTENTANTE: MARCO ANTONIO ROJAS ALMEIDA

ASESOR DEL TEMA: I.Q. EUGENIO MACOUZET MANJARREZ

A MI PADRE:

SR. JOEL ROJAS MEZA

CON EL MAS PROFUNDO DE LOS AGRADECIMIENTOS

EN MEMORIA A MI MADRE:

SRA. MARGARITA ALMEIDA DE ROJAS

A MIS HERMANOS:

CARMEN

MARGARITA

MARTHA

MARIA

HECTOR

POR EL GRAN APOYO QUE SIEMPRE ME BRINDARON

# I N D I C E

	Pag.
CAPITULO I. Introducción .....	1
Objetivo .....	1
Breve historia .....	2
Las ventajas del electropintado .....	4
Desventajas del electropintado .....	7
Aplicaciones del electropintado .....	9
 CAPITULO II. Proceso del electropintado .....	 11
Principios básicos .....	11
Mecanismo de electrodeposición .....	13
Poder de penetración .....	16
Sistema de aplicación .....	20
Formulación y constituyentes de la pintura .....	30
 CAPITULO III. Estudio de los pigmentos .....	 38
Consideraciones generales .....	38
Pigmentos .....	39
Resina empleada .....	43
Equipo empleado .....	44
Control del baño de electropintado .....	47
Otras mediciones y aparatos empleados .....	50
 CAPITULO IV. Experimentación .....	 52
Primera fase experimental. Estudio sobre el bióxido de titanio - rutílico tipos R-63 y R-72 en pinturas para electrodeposición.....	53
Segunda fase experimental. Estudio sobre el bióxido de titanio - rutílico R-63 con características variables y su efecto sobre los baños de electropintura .....	58
Tercera fase experimental .....	66
Variación en la relación pigmento/vehículo (P/B) .....	66
Tipo de molienda .....	69
Variación en la temperatura de aplicación .....	76

	Pag.
Variación en el porcentaje de sólidos de aplicación .....	82
Comparación de los resultados con otros pigmentos .....	87
CAPITULO V. Rendimiento eléctrico .....	99
Fórmula de Simpson .....	101
Fórmula de Simpson aplicada al cálculo de los coulombios consumidos en el proceso de electropintado .....	104
Resultados en distintos tipos de bióxido de titanio R-63 .....	109
Resultados obtenidos en distintos tipos de molienda y diferentes - relaciones pigmento/vehículo .....	114
Resultados obtenidos en la variación de la temperatura de aplica- ción .....	121
Resultados obtenidos al variar los sólidos de aplicación .....	123
Resultados obtenidos en otros pigmentos .....	128
CAPITULO VI. Conclusiones .....	134
BIBLIOGRAFIA .....	140

C A P I T U L O 1  
I N T R O D U C C I O N

## OBJETIVO

Mientras que la literatura contiene abundante información sobre tipos de resinas y el efecto de variación de parámetros tales como voltaje, sustrato, pH, etc., se ha escrito mucho menos sobre la selección de un pigmento aceptable para electrodeposición. Esto sugiere que el grado o tipo de pigmento no es crítico con respecto a su capacidad para ser electrodepositado. Algunos investigadores consideran que la dirección del movimiento del pigmento y su velocidad de deposición son función del material absorbido sobre la superficie. En muchos casos se considera que la selección de pigmentos, para pinturas a ser aplicadas por electrodeposición, es gobernada por los requerimientos usuales de la tecnología de pinturas, tales como fácil humectación y dispersión, libre de asentamientos, no reactividad, producción de color exacto, etc., y no por cualquier consideración de sus propiedades eléctricas sin embargo, varios investigadores han reportado que el pigmento puede influir en factores tales como resistencia de la película, poder de penetración y espesor de película, en suma las propiedades de la película tales como opacidad, brillo y prevención de corrosión.

El presente trabajo tiene como finalidad el seleccionar pigmentos adecuados para electrodeposición si es que estos influyen en forma defi-

nitiva en el proceso. Observar el comportamiento de los mismos varian do parámetros de electrodeposición tales como voltaje de aplicación, - temperatura de aplicación, sólidos en el baño, etc.

#### BREVE HISTORIA

Las tendencias al desarrollo de las técnicas de electroforesis revelan ciertas características de grandes progresos, ya que desde que Reuss - descubrió la electroforesis en 1809 estudiando partículas de arcilla - en suspensiones acuosas, la aplicación del proceso en investigaciones fundamentales ha hecho progresos firmes. El fenómeno del movimiento - de partículas coloidales dispersadas en un medio polar, bajo la influen - cia de un gradiente de potencial fue empleado para estudiar problemas en los campos de investigaciones biológicas, química de alimentos, in - crustaciones de materiales cerámicos, etc.

El desarrollo de recubrimientos los cuales satisfagan las característi - cas de funcionamiento de los aplicados por técnicas convencionales y - que sean capaces de ser controlados en procesos contínuos han presenta - do un cúmulo de problemas que merecen atención. La mayoría de los es - fuerzos en las décadas pasadas han estado encaminados a superar estos problemas a través de un mejor entendimiento del proceso de electrode - posición y a la formulación de sistemas de resinas los cuales sean com - patibles con este proceso.

La electrodeposición de resinas fue inicialmente desarrollada en la Gran Bretaña en los años de 1930 por la compañía Crosse & Blackwell Ltd, a quién en 1936 le fué permitida una patente para el laqueado interior de recipientes de alimentos. La lámina estañada empleada en ese período para la fabricación de botes de alimentos tuvieron buena resistencia a la corrosión, pero el azufre impregnado en las superficies interiores fue el mayor problema con ciertos alimentos. La Crosse & Blackwell ideó también un sistema por medio del cual barnices de aceites secantes emulsificados en agua, empleando amoníaco como base estabilizadora, fueron depositados con altas densidades de corriente por cortos tiempos de deposición, variando de tres a diez segundos. La electrodeposición de caucho sobre artículos de forma complicada, tales como cestas y telas metálicas, fueron también reportadas.

Estas primeras aplicaciones, sin embargo, no progresaron para sistemas pigmentados y no fue sino hasta que mas trabajos sobre resinas diluibles o dispersables en agua para emplearse como formadores de película han sido llevados a cabo en ese proceso. En los años de 1950, grupos de trabajo independientemente en la Gran Bretaña y en U.S.A. notaron el potencial del proceso de electrodeposición, particularmente para mejorar el pintado de automóviles y sus componentes. En América, la Ford Motor Company en conjunto con varias compañías de pintu

ra, llevaron a cabo una considerable cantidad de investigaciones y desarrollos sobre nuevos sistemas de resinas, las cuales se electrodepositarían en forma pigmentada, y darían pinturas con un comportamiento superior a las aplicadas por métodos de aplicación existentes. Los resultados de estos trabajos condujeron a la primera electrodeposición de un "primer" sobre carrocerías en los años de 1960. Los desarrollos británicos fueron llevados en conjunto por la ICI - Ltd. y la Pressed Steel.

#### LAS VENTAJAS DEL ELECTROPINTADO

Antes de cualquier consideración sobre la instalación de una planta de electropintado, debe haber una probabilidad de ventajas de alguna clase sobre el proceso de recubrimiento existente. Es posible que el uso potencial encontrará una o mas de las siguientes ventajas aplicables.

1. El electropintado puede resolver los problemas de partes difíciles de pintar. Los sitios encajonados en el interior de las carrocerías de los vehículos de motor han sido siempre una de esas partes. Es difícil aplicar una pintura uniformemente en esta sección por métodos convencionales, y aún si una película de pintura es aplicada, como ejemplo, por inmersión convencional el lavado por solvente ocurre y porciones de la sección quedan menos protegidas. Con el electropintado, ningún lavado por solvente toma lugar y un espesor de película razonablemente uniforme de

recubrimiento puede ser obtenido. Otros artículos difíciles de pintar son tanques de combustibles, rejas, guardafangos, tableros de instrumentos, tubos o secciones tubulares, ventiladores, cajas de motores eléctricos y, en fin cualquier diseño geométricamente complicado.

2. El electropintado da protección mejorada y un acabado superior comparado con los procesos existentes, con poco o ningún costo extra. La protección mejorada puede ser claramente vista cuando los bordes, esquinas y sitios mas recónditos de una parte electropintada son examinados, están recubiertos uniformemente, por lo que se obtiene mucho mejor resistencia a la corrosión. La formación de una película con espesor constante, puede ser facilmente explicada. En los puntos donde la deposición es favorecida, la resistencia se incrementa rápidamente; el resultado es que en el progreso del electropintado el material a ser depositado se dirige hacia las partes más remotas del ánodo, las cuales tienen que ser recubiertas. Como resultado de este hecho, se forma una película uniforme en todos los puntos del objeto.

Los defectos de flujo producidos por otros procesos de pintado son eliminados por el electropintado, no hay goteos o escurrimientos. La película electrodepositada, después de lavarse el líquido adherido por el efecto de la inmersión, es tan firme que no muestra irre-

gularidades. Por esta razón, no hay necesidad de que la película sea lijada después del horneado. Lo cual representa ahorro en mano de obra.

3. El electropintado da un recubrimiento satisfactorio a un costo reducido comparado con la aplicación convencional. En orden de evaluar la eficacia de la aplicación de electropintura comparada con los métodos convencionales, consideremos el empleo de un litro de pintura con un contenido de sólidos por volumen del 35 por ciento. Suponiendo un promedio de película depositada de 25.4 micras, un recubrimiento de  $14.7 \text{ m}^2$  sería obtenido por inmersión,  $7.3 - 8.4 \text{ m}^2$  por pistola de aire,  $12 \text{ m}^2$  por aplicación electrostática y  $14.7 \text{ m}^2$  por electropintado. Esta comparación es aproximada y dependerá del tamaño y forma de las piezas por pintar. La eficiencia de deposición en términos de peso aplicado, entre la electrodeposición y la inmersión convencional, se muestra similar. Sin embargo la deposición de la electropintura, es uniforme sobre el total de la superficie de la pieza pintada, especialmente sobre grandes superficies verticales; con la inmersión convencional es imposible evitar grandes diferencias en el espesor de película desde la parte superior a la inferior del artículo pintado. Este factor de uniformidad del espesor de película constituye una mayor ventaja de aplicación por electropintado sobre la aplicación por inmersión.

4. Poca pérdida de pintura. Otra de las grandes ventajas del electropintado es la baja pérdida de materiales, comparadas con los otros métodos de pintado. Además, medios auxiliares en el proceso de electropintado, tal como la ultrafiltración, contribuyen a disminuir estas pérdidas.
  
5. Elimina riesgos de fuego y contaminación. Debido a que la electropintura está basada en un sistema acuoso puede reducir, y en efecto, elimina el peligro de fuego. En la mayoría de los casos, la pintura que es suministrada y usada en el tanque de electropintado tiene un punto de inflamación arriba de 80°C y algunas veces está arriba del punto de ebullición del agua. El electropintado no elimina el escape de solventes y otros materiales hacia la atmósfera en el momento del horneado, pero normalmente hace reducciones mucho mayores.

#### DESVENTAJAS DEL ELECTROPINTADO

Ningún método o técnica es perfecta y el electropintado no es la excepción a esta regla.

1. Alto costo inicial de instalación. Cuando se compara con un tanque normal de inmersión, es obvio que, mientras las plantas de pretratamiento y curado son comunes en ambos, el electrotanque re

quiere considerables adiciones. Estas son principalmente el equipo eléctrico y, ya que la corriente eléctrica y las reacciones físico-químicas que se llevan a cabo en el proceso generan calor, cambiadores de calor son necesarios para conservar la temperatura de la electropintura.

2. Control del baño. El hecho de que el electropintado es un proceso físico-químico complicado y como tal, el baño requiere más servicio y ajuste que el tanque de inmersión convencional, es otra desventaja del proceso.
3. En algunas ocasiones los componentes de la electropintura no son depositados sobre la pieza en la misma relación en que se encuentran en el baño. Por esta razón la composición del baño debe ser frecuentemente determinado y su desviación del valor teórico debe ser compensado.
4. Otra desventaja es que la concentración iónica se incrementa con el tiempo y con ella la indeseable electrólisis, por lo que el número de cambios de volúmenes del baño es limitado.
5. Hay dificultad en la deposición de una película sobre otra, porque la elevación en resistencia la cual está ligada con la producción de la primera capa hace la deposición de una segunda mas difícil.

Por lo tanto la importancia intrínseca de éste método conduce al do minio del pintado de una sola capa.

El hecho de que el electropintado es la técnica mas moderna de aplicación de pintura conduce a que consideremos sus ángulos de publicidad y prestigio, pero no constituye una razón técnica para que cualquier fabricante emplee el proceso.

#### APLICACIONES

El electropintado ha llegado a ser un método firmemente establecido pa ra aplicación de recubrimientos orgánicos durante los pasados diez --- años. La industria automotriz ha sido el campo principal del desarrollo del electropintado, sin embargo ha encontrado gran aceptación en - otras industrias.

La industria automotiva fué la primera en pintar por electroforesis, - La Ford Motor Company fué la primera en instalar plantas de electropinta do de carrocerías y rines. Actualmente cuenta con no menos de ocho plantas de electropintura en U.S.A. al igual que la General Motors -- Corporation.

Los fabricantes de accesorios los cuales suministran a los fabricantes

o para venta directa a los propietarios de autos han adoptado el pintado por electrodeposición. También la emplean los fabricantes de implementos agrícolas o equipo para excavaciones.

En muebles y enseres eléctricos, controles, medidores, apagadores, conductores eléctricos e industrias de comunicación, un número elevado de unidades de producción están en operación.

Hay industrias que están electropintando con primario o esmalte a una capa artículos tales como lavadoras, secadores domésticos, acondicionadores de aire, ventiladores, enfriadores de agua, etc.

Los fabricantes de muebles para fábricas y oficinas cuyo producto diseñado está dictado por la utilidad y consideraciones de costo antes que por su estilo y valor decorativo han encontrado un gran valor en el electropintado de un solo esmalte.

Estantería, cabinets, herramientas mecánicas, cajas, bombas de gasolina y armaduras de techos están siendo electropintadas. Actualmente aproximadamente 150 líneas de producción por electropintado están funcionando en U.S.A. y cerca de 350 plantas en operación en Inglaterra, Francia, Bélgica, Alemania, Rusia, Italia, Japón, Suecia, Australia, etc., en las cuales las partes fabricadas están hechas de acero rolado, acero galvanizado, hierro gris, acero inoxidable, aluminio extruido, latón y magnesio. Haciendo notar, que cada tipo de sustrato representa un problema especial.

C A P I T U L O    I I

P R O C E S O   D E L   E L E C T R O P I N T A D O

El estudio del pintado electroforético no es el estudio de un fenómeno único o de una sustancia bajo condiciones eléctricas definidas, sino el estudio de un proceso que envuelve varios fenómenos diferentes con amplia variedad de sustancias, muchas de las cuales tienen estructuras y propiedades complicadas. Es indispensable considerar la superficie metálica de que se trate y las operaciones de limpieza y pretratamiento de su superficie que afectan a la operación final del electropintado.

#### PRINCIPIOS BASICOS

Aunque el término electroforesis es el mas comunmente empleado para designar este sistema de aplicación, este fenómeno electroquímico no es sino uno de los diferentes que tienen lugar cuando en un sistema acuoso, de carácter iónico, se sumergen dos electrodos, ánodo y cátodo, entre los que se establece una diferencia de potencial. Bajo la influencia del campo eléctrico así establecido se desplazan las partículas iónicas cargadas positivamente hacia el cátodo y las cargadas negativamente hacia el ánodo. Este transporte iónico corresponde precisamente al fenómeno de electroforesis. En el recubrimiento electroforético las partículas mencionadas tienen una composición compleja, pueden ser imaginadas como partículas de pigmento envueltas por el vehículo. Estas partículas complejas se repelen debido a la carga, negativa generalmente, la cual han aceptado.

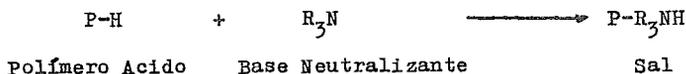
Como consecuencia del fenómeno electroforético, se produce una acumulación de partículas positivas en las proximidades del cátodo y de partículas negativas en las del ánodo que pueden provocar una precipitación de las mismas sobre la superficie de uno o ambos electrodos. Este proceso es denominado electrodeposición. Una vez depositadas sobre la superficie del objeto, la partícula pierde su carga. Por esta razón, la tendencia a repelerse unas a otras es neutralizada, coagulan y se separan como una película la cual es insoluble en agua. La película así formada, en el caso de sistemas acuosos de pinturas, retienen agua en su interior que como consecuencia del efecto osmótico a través de la membrana de pintura, tiende a emigrar hacia el interior del baño, a la vez que se seca la película obtenida. Este proceso osmótico acentuado por el campo eléctrico establecido, se conoce como electroósmosis. Por motivo de éste fenómeno, la pintura electroforéticamente depositada tiene un bajo contenido de agua.

Finalmente hay un proceso que siempre ocurre en alguna extensión, como un fenómeno de acompañamiento durante el recubrimiento electroforético. Este es la electrólisis la cual es el transporte y deposición de iones en el campo eléctrico. Este proceso es muy indeseable, ya que debido a los fenómenos de oxidación y reducción que tienen lugar en la superficie de los electrodos conducen a la formación de gases y a un ataque sobre el material de los mismos; además, los gases producidos pueden provocar poros en la película formada.

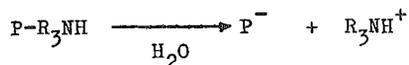
MECANISMO DE ELECTRODEPOSICION

El mecanismo fundamental propuesto para explicar los fenómenos que tienen lugar durante la electrodeposición de las moléculas iónicas o de las partículas rodeadas por las mismas es el que éstas, como consecuencia del transporte electroforético, se acumulan sobre la superficie de los electrodos, provocando una serie de reacciones electroquímicas que podrían explicarse de la siguiente manera:

Inicialmente se tiene una neutralización de los grupos del polímero con una base o agente solubilizador.



Esta sal a su vez, y por el hecho de estar en un sistema acuoso, sufre ionización.



El carácter electronegativo de las macromoléculas de polímero o aniones, hace que éstas se desplacen hacia el ánodo. Sobre esta misma superficie tiene lugar la formación de iones hidrógeno procedentes de la neutralización electroquímica de los hidroxilos presentes en la solución, por lo que, por esta razón, está ocurriendo una acumulación -

simultánea de aniones de resina y de iones hidrógeno en la interfase ánodo-solución.

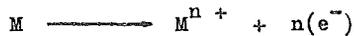


Neutralización electroquímica de los hidroxilos en solución.



Formación de iones hidrógeno por -  
Reacción de los hidroxilos con Oxí  
geno elemental naciente.

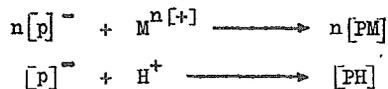
Paralelamente tiene lugar un proceso de oxidación del metal del electrodo con la formación de cationes.



Proceso de oxidación anódica del metal que forma el -  
electrodo positivo.

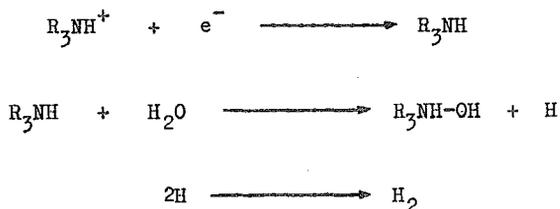
Como consecuencia de la presencia conjunta de aniones en una concentración elevada, acumulados por transporte electroforético, de la presencia de iones hidrógeno procedentes de la electrólisis de los hidroxilos de la solución y de la presencia de cationes metálicos originados por oxidación electroquímica del metal base del electrodo, tiene lugar sobre la interfase electrodo-solución, la coagulación de la re-

sina en forma de un ácido insoluble o de una sal metálica igualmente insoluble que recubrirá la superficie total del ánodo.



Precipitación de las moléculas de polímero en forma ácida o de sales metálicas insolubles sobre la superficie anódica.

Mientras este proceso ocurre sobre el ánodo, está sucediendo en el cátodo o electrodo negativo el complemento del proceso electroquímico. Por transporte electroforético se acumulan los cationes presentes en el baño, generalmente iones alcalinos, en las proximidades de la superficie catódica, los cuales pasan a su estado reducido. Estas sustancias alcalinas así formadas resultan inestables en el medio acuoso en que se encuentran, por lo que rápidamente tiene lugar la reacción de las mismas con el agua presente:



Es importante hacer resaltar que como consecuencia de las reacciones anódicas, las moléculas de resina englobando a las partículas del pigmento, han pasado a su forma ácida o de sales metálicas, las cuales resultan insolubles y sin posibilidad de deslizamiento, con lo que la pintura coagulada sobre el electrodo ya no es eliminable ni por escurrido ni por la acción de posteriores lavados acuosos.

Sin embargo el proceso catódico ha originado el enriquecimiento en iones alcalinos del sistema de pintura, con lo cual las propiedades eléctricas más importantes del mismo, tales como la conductividad, se ven modificadas fundamentalmente. Si el proceso continuase sin rectificación, la acumulación del álcali sería irreversible y perjudicial para la continuidad regular del proceso. Por esta razón es preciso el que los baños de pintura acuosa sean sometidos a un efecto de depuración iónica, mediante un proceso de diálisis, compensación ácida o ultrafiltración, que debe transcurrir paralelamente al de electrodeposición.

#### PODER DE PENETRACION

Una de las dificultades mayores que presentan los baños por inmersión convencional es que con pintura líquida de los mismos no siempre se obtiene un recubrimiento uniforme en la pieza por pintar, y el problema es acentuado en las partes interiores de la misma, si ésta es hueca. La complejidad de estas ha hecho de este inconveniente uno de -

los principales motivos a favor del sistema de electrodeposición.

Es comprensible el que los recubrimientos por electrodeposición del interior de cuerpos casi cerrados, que cuenten solo con un orificio de acceso a su interior, no presenten las mismas facilidades que el de las superficies externas de los mismos, que se encuentran directamente expuestas a la acción próxima y directa de los cátodos.

La capacidad que una pintura tiene de recubrir las superficies interiores de cuerpos semejantes es lo que se denomina poder de penetración de la misma.

Los factores que intervienen son, fundamentalmente, la resistencia o resistividad del baño y la conductividad de la película de pintura depositada. Se comprende que si la conductividad de la pintura líquida es elevada, mientras que la de la película de pintura aplicada sobre el ánodo es baja, el avance de la pintura depositada sobre éste será grande, como consecuencia del aislamiento que las partes del electrodo más próximas al cátodo van experimentando, lo que obliga a que el proceso electroquímico prosiga en las partes más alejadas del ánodo todavía al descubierto.

Para la fácil visualización de este proceso podríamos esquematizar el conjunto del sistema mediante el circuito eléctrico representado en la Figura (1).

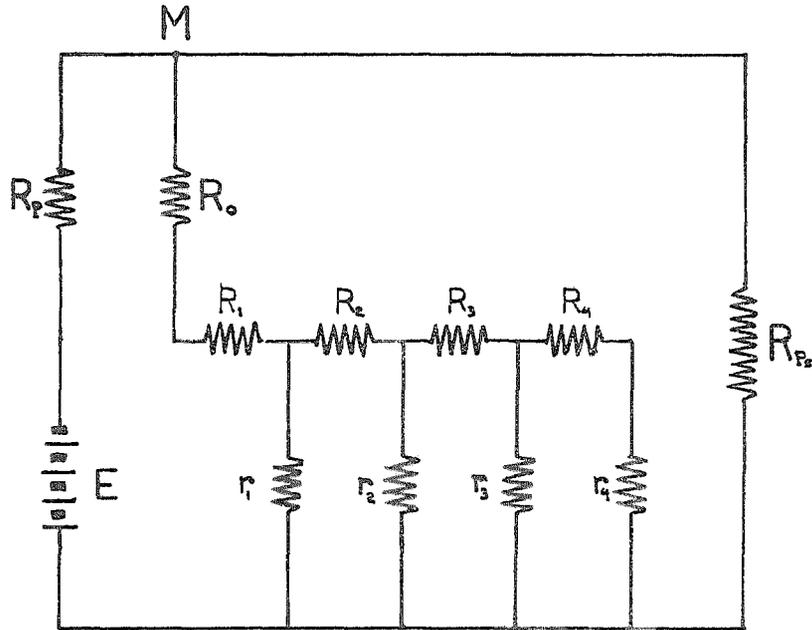


FIGURA 1.- CIRCUITO ELECTRICO ESQUEMATIZANDO  
EL EVENTO DE PODER DE PENETRACION.

E es la fuente de corriente continúa,  $R_p$  es la resistencia que ofrece la pintura líquida en el baño al paso de la corriente;  $R_o$ , la resistencia del orificio que permite el acceso al interior de la pieza;  $R_{Ps}$ , la resistencia que ofrece la película de pintura ya depositada;  $R_1, R_2, R_3, \dots, R_n$ , las resistencias correspondientes a la distancia del orificio a diferentes puntos progresivamente distantes del mismo en el interior de la pieza, y  $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$ , las resistencias de los segmentos progresivamente distantes del mismo en el interior de la pieza de la pintura depositada.

En el tiempo cero,  $R_{Ps} = 0 = r_1 = r_2$ , etc., no tiene lugar flujo de corriente a través de  $R_o$ .

En el momento en que se inicia el paso de corriente y al ir aumentando el valor de  $R_{Ps}$ , el flujo de la misma se desviará en el punto M a través de las resistencias  $R_o, R_1, r_1$ , etc., hasta que se iguale la suma de éstas resistencias interiores con el valor alcanzado para  $R_{Ps}$ , en cuyo momento será esta última la que se incremente por aportación de nueva pintura sobre el ánodo para repetirse el círculo anterior hasta que la suma de resistencias acumuladas en el sistema obliguen, para que tenga lugar el paso de corriente, el empleo de unas diferencias de potencial tan elevadas que forzarían la aparición de procesos electroquímicos secundarios.

Esta capacidad para que la pintura se vaya acumulando en el interior de los cuerpos huecos, es lo que se ha definido como poder de penetración de la pintura. Es fácilmente comprensible el que, en cuanto se refiere a esta propiedad, un sistema de pintura será tanto mas satisfactorio cuanto mayor capacidad para recubrir zonas interiores presente.

#### SISTEMA DE APLICACION

Aunque no es el objeto del presente trabajo el dar una explicación detallada del equipo de aplicación, ni el referente a la formulación de la pintura, se tratará a continuación de dar una idea generalizada de ambos temas.

Considerando aparte el circuito eléctrico, el conjunto del sistema de aplicación es del todo similar al empleado en la inmersión normal, en que la pieza que se va a pintar se suspende en un tanque conteniendo pintura en las siguientes condiciones:

La pintura en si es un electrolito coloidal o una dispersión estabilizada por un electrolito coloidal, por lo general de viscosidad y pigmentación bajas.

En la operación de recubrimiento, la pieza constituye un electrodo,-

normalmente el ánodo, en un circuito de corriente continua; el cátodo es el mismo tanque o un electrodo de dimensiones adecuadas. Los tiempos de inmersión de las piezas varían entre uno y tres minutos normalmente, contando solamente el tiempo durante el que éstas están sometidas a tensión. Las temperaturas de aplicación en el baño oscilan normalmente entre 20 y 35°C, y el sistema de aplicación puede realizarse, bien sea manteniendo constante la intensidad de corriente que pasa a través del circuito, o bien haciéndolo con la tensión o diferencia de potencial aplicada entre los electrodos. Exclusivamente por razones técnicas se utiliza normalmente el sistema de aplicación a tensión constante, el mantener constante la intensidad a lo largo de la electrodeposición presenta ventajas que solo son posibles obtener a escala de laboratorio.

Ilustración general de una planta de electropintado.- La Figura (2) muestra esquemáticamente el diagrama de flujo de una planta de electropintado. Puede observarse que la sección de pretratamiento muestra un proceso de seis pasos. Este normalmente se incluye en el tratamiento de fosfato de zinc pero si fosfato de hierro es usado, como lo es todavía en algunas plantas, entonces la sección del pretratamiento puede ser reducida a cuatro pasos. En cualquier caso, el paso previo al electropintado es un enjuague con agua desmineralizada. La subsiguiente zona opcional de secado es generalmente empleada cuando las piezas de trabajo son artículos grandes, tales como carro

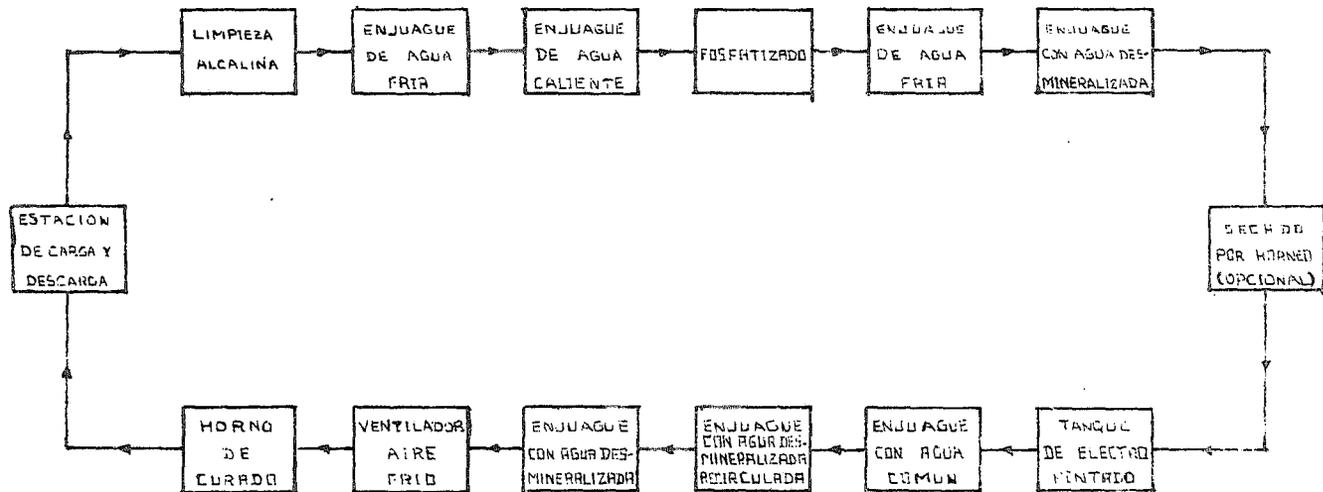


FIGURA 2.- DIAGRAMA DE FLUJO DE UNA PLANTA DE ELECTROPINTADO

cerías. Después del pretratamiento, las piezas de trabajo pasan a través del tanque de electropintura y después a la sección de enjuague con agua, en la cual el recubrimiento adherido por inmersión es removido. Esta sección es generalmente de tres pasos, el primero es un enjuague de agua común, seguido por un enjuague de agua desmineralizada recirculada, proveniente del tercer enjuague y por último un tercer enjuague con agua desmineralizada. La pieza de trabajo pasa a la zona de soplado con aire frío, después de la cual es conducida al horno donde es sometida a su ciclo de cura do.

Plantas auxiliares, las cuales son generalmente requeridas, incluyen alguna forma de instalación de remoción de pintura de las guías, - planta de agua desmineralizada y una planta de tratamiento.

Para obtener resultados óptimos tanto en el funcionamiento del sistema de aplicación, como en la apariencia final del objeto a pintar es necesario tomar en cuenta los siguientes requisitos:

Pretratamiento.- Se ha dicho que en cualquier proceso de pintura la calidad final y la eficiencia del sistema dependen del cuidado que se tome en la limpieza y el pretratamiento de la superficie metálica. Ya que aunque se ha comprobado que el metal engrasado puede ser electropintado satisfactoriamente, la duración y propiedades antico

rrosivas del metal pintado quedan afectadas seriamente si la superficie metálica no ha sido bien limpiada antes de aplicarse la pintura.

Los tratamientos químicos se emplean también para producir películas porosas ligadas al metal y producir una unión satisfactoria a la película de pintura. Este tratamiento actúa generalmente como inhibidor de corrosión. La secuencia y clase de operaciones de limpieza -- antes del fosfato dependen del tipo, calidad y estado inicial del metal.

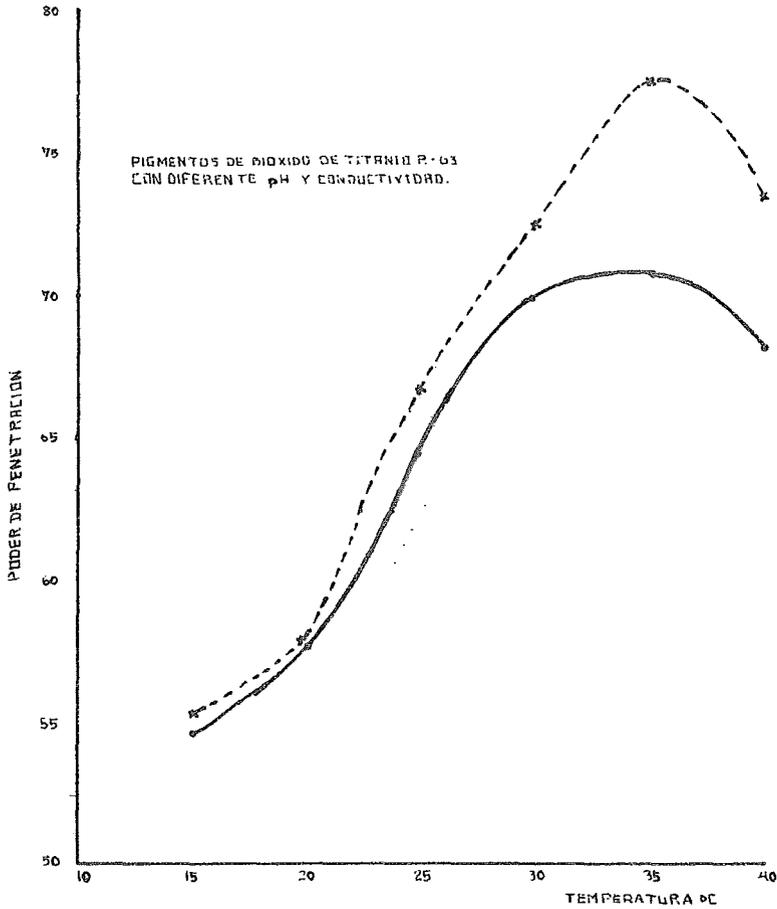
Para el pretratamiento de partes secundarias posiblemente un baño de desengrase es suficiente en sistemas menores. Para piezas de alta -- calidad un sistema de fosfato de hierro de tres o cuatro pasos; para grandes demandas el sistema de fosfato de zinc de cinco o seis pasos es empleado. El peso de fosfato aplicado debe ser determinado experimentalmente y dependerá en algunos casos de las características finales que se le quieran dar al acabado.

Para prevenir que iones extraños penetren en el interior del tanque -- de inmersión las piezas tratadas han de ser enjuagadas al final del -- sistema de fosfatizado, tan intensivamente como sea posible con agua completamente desmineralizada. El contenido de sólidos, el pH y la -- conductividad son cambiados por la introducción de sustancias iónicas del sistema de pretratamiento.

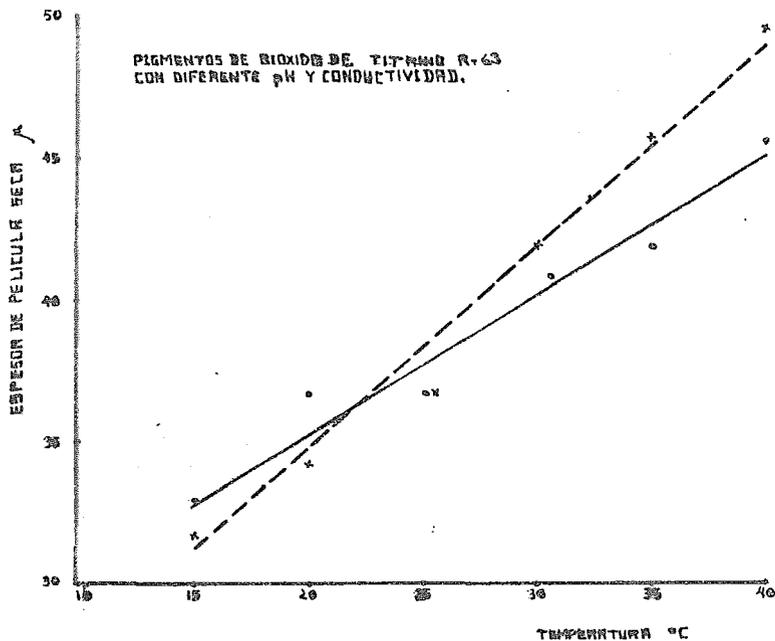
Circulación en el tanque de inmersión.- La pintura con un contenido de materiales sólidos del 6 al 15 por ciento tiene que ser circulada tan intensivamente que ningún depósito pueda ser alcanzado. Las pinturas son de concentración tan baja de tal manera que cuando el baño no está circulando los materiales sólidos empiezan a depositarse sobre el fondo. Se requiere de velocidades de flujo tanto en el fondo para evitar asentamiento como en la superficie para que el polvo, espuma y burbujas sean absorbidas tan prontamente como sea posible. En general se recomienda que la velocidad de circulación media produzca seis cambios de volumen en una hora.

Sistema de calentamiento o enfriamiento.- Es una parte esencial del sistema de aplicación, ya que no solamente debe poder controlarse el calor producido en las reacciones electroquímicas, sino también asegurar que la temperatura de la pintura sea la adecuada para proporcionar una deposición correcta. En el caso del electropintado algunas de las características tanto del baño como de la película aplicada varían con la temperatura. Ver gráficas (1), (2) y (3). Se ha indicado que la temperatura deberá mantenerse en un mínimo de 15°C y preferiblemente entre 20°C y 30°C, por lo que han de preverse medios para que la temperatura se mantenga entre estos límites.

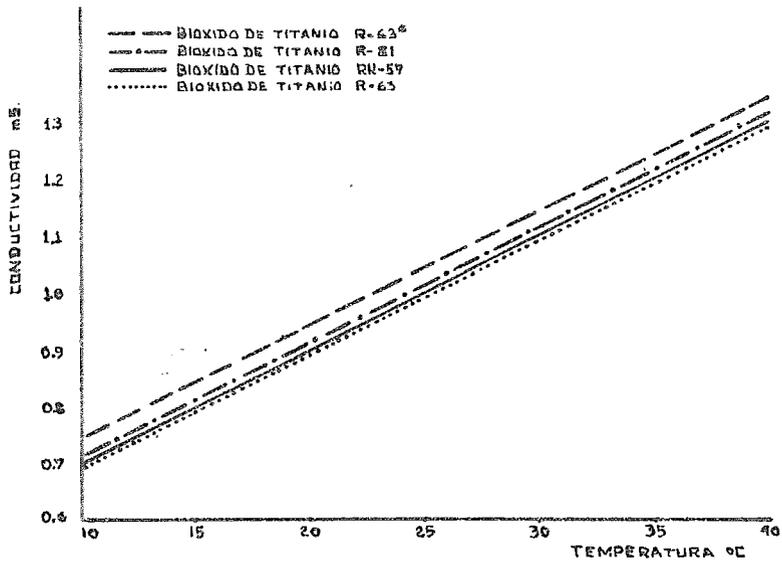
Sistema de filtrado.- Es de importancia fundamental el evitar cuidadosamente el que pueda haber un aporte de sustancias extrañas al interior del baño, especialmente aquellas que puedan alterar las caracte-



GRAFICA 1. VARIACION DEL PODER DE PENETRACION CON LA TEMPERATURA EN BAÑOS CON UN CONTENIDO DE SOLIDOS DEL 12% Y RELACION PIGMENTO/VEHICULO DE 0.5/1.



GRAPICA 2. VARIACION DEL ESPESOR DE PELICULA SECA DEPOSITADA CON LA TEMPERATURA EN BAÑOS CON UN CONTENIDO DE SOLIDOS DEL 1.2% Y RELACION PIGMENTO/VEHICULO 0.5/1.



GRAFICA 3. VARIACION DE LA CONDUCTIVIDAD CON LA TEMPERATURA EN BAÑOS CON UN CONTENIDO DE SOLIDOS DEL 12% Y RELACION PIGMENTO/VEHICULO DE 0.5/1.

rísticas electroquímicas del mismo, tales como electrolitos solubles y especialmente las sales de cationes trivalentes (aluminio, hierro y cromo) que, además de alterar considerablemente la conductividad del baño, pueden producir una floculación de las moléculas del polímero. Si entre las substancias extrañas que accidentalmente pudieran arrastrarse se encontrara alguna capaz de disociarse en el vehículo acuoso, se producirán, si no actúan convenientemente las células de diálisis o se carece de ellas, procesos electrolíticos con efectos secundarios generalmente graves. En la práctica el polvo y otras partículas son llevadas al tanque de inmersión por las piezas de trabajo, esta basura tiene que ser filtrada por instalaciones apropiadas.

Material de reposición.- En el pintado normal por inmersión es posible que la evaporación de disolventes haga aumentar la viscosidad de la pintura. Mediante la adición de disolventes se restablece el equilibrio de los componentes iniciales y con ello la viscosidad. Por lo demás se van reponiendo periódicamente los sólidos de la pintura según el consumo realizado. En el electropintado se consumen los sólidos en mayor proporción que los disolventes. Consecuencia de ello es que en el baño se ocasiona un empobrecimiento progresivo que disminuye en el extracto seco, lo que afecta al depósito de la película de pintura e incluso a su estabilidad. Por esta causa hay que restablecer, según se indicaba, el equilibrio del baño mediante una pintura de compensación.

Equipo Eléctrico.- El primer requerimiento es una fuente de alimentación adecuada de corriente continua, a los voltajes recomendados y que por ensayos previos se sepa son satisfactorios. En muchos casos una tensión de 120 voltios es suficiente, pero algunas veces se necesitan tensiones mayores. En general el potencial eléctrico, de acuerdo a la composición de la pintura y la pieza de trabajo varía de 30 a 300 voltios. La corriente se suministrará por medio de un transformador rectificador y la regulación constante de la misma es de interés solamente en aquellos casos donde el sistema de procesamiento involucra cambios en las superficies de las piezas de trabajo.

La pieza a pintar trabaja normalmente como ánodo y ha de aislarse su soporte del transportador, mientras que el tanque puede actuar como cátodo; en lugar de éste puede insertarse cátodos separados en el tanque. Cuando se empleen cátodos separados, el tanque y las bombas deben aislarse.

La figura (3) muestra el diagrama esquemático de un tanque de electropintado.

#### FORMULACION Y CONSTITUYENTES DE LA PINTURA.

La formulación satisfactoria de una pintura para su uso en un proceso continuo de electrodeposición es mas difícil que, por ejemplo, la formulación de un "primer" de inmersión convencional. El incremento

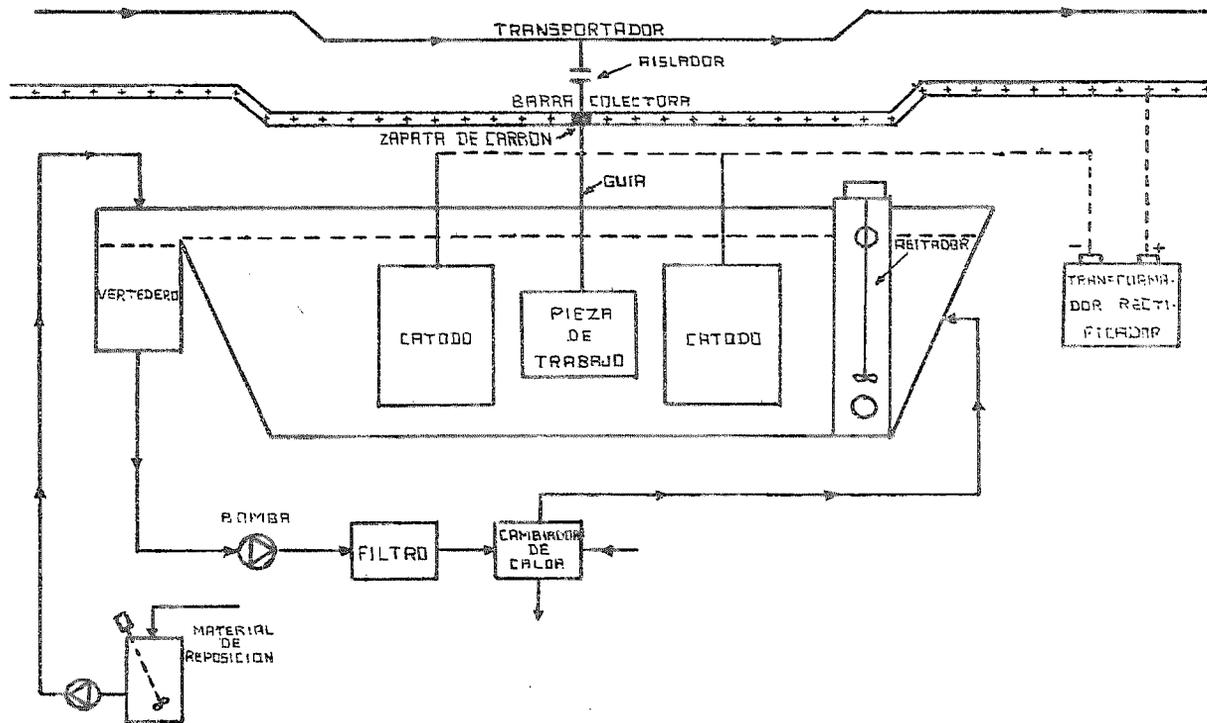


FIGURA 3.- DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL TANQUE DE ELECTROPINTADO Y ACCESORIOS

en las dificultades radica en los nuevos parámetros y relaciones las cuales pueden afectar el proceso o el recubrimiento. Los de mayor consideración son:

- La concentración del pigmento en relación a la tersura de la película y al poder de penetración.
- Los sólidos en relación a la estabilidad, poder de penetración y formación de la película.
- Resistencia específica de la película en relación al poder de penetración y formación de la película.
- Temperatura del baño en relación al poder de penetración, formación de la película y apariencia de la misma.
- Eficiencia eléctrica en la deposición de la película.

Así mismo, en la formulación y fabricación de electropintura los requisitos que tienen que ser cumplidos, para la elección del medio en el que la estabilidad iónica ha sido equilibrada satisfactoriamente son variados, pero de los mas importantes están:

- La pintura y el pigmento deben ser estabilizados totalmente por medios iónicos. La estabilidad de una dispersión coloidal es relacionada a la repelencia de sus partículas eléctricamente cargadas.
- La pintura coloidal debe poder coagular por cambios relativamente pequeños en el medio iónico del ánodo.

- La relación de peso a carga iónica debe ser tan alta como sea posible para conseguir la máxima eficiencia eléctrica.
- Todos los componentes de la pintura deben ser transportados y depositados a la misma velocidad para mantener una composición constante en la serie de piezas y en la película.

VEHICULO. El desarrollo en la preparación de resinas solubles en agua ha hecho que la formulación de una pintura para electropintado sea una operación práctica. Hay una gran cantidad de estas resinas para su empleo como base en la electropintura y hay que tener en cuenta factores numerosos que influyen sobre las propiedades deseadas de la película final obtenida. Han de examinarse consideraciones esenciales tales como voltaje de ruptura, poder de penetración, duración y resistencia de la película final.

Al prepararse un polímero soluble en agua es necesario conciliar, en la medida que sea posible, dos factores opuestos. El polímero no solo debe ser lo suficientemente hidrofílico para ser soluble en agua, sino que debe ser capaz de producir una película continua e insoluble en agua después de secada. El método más conveniente de solucionar este problema ha sido incluir en la cadena del polímero grupos carboxílicos que puedan ser neutralizados con una base para solubilizar el polímero como una sal.

La inclusión de grupos hidrofílicos, como hidroxilos, en la cadena del polímero contribuirá a la solubilidad en agua y proporcionará bases para el subsiguiente curado de la película por reacción química.

Quizá el principal problema que imponía el nuevo proceso era preparar las resinas, sin embargo ya se dispone de vehículos con buenas características de deposición, estabilidad y tolerancia a un incrementado rango de temperaturas de proceso y voltajes aplicados.

Existen en gran variedad aceites modificados, alquidales, epoxi-derivados, acrílicos, combinaciones alquid-al-melamina, etc.

Vehículos consistiendo de varias resinas presentan ciertas ventajas. Sin embargo, algunas dudas parecen prevalecer, como su capacidad para asegurar composición uniforme de las películas depositadas a través de períodos prolongados. Tales dudas necesitan de una investigación completa antes de la introducción de los vehículos complejos en escala de producción.

**BASE NEUTRALIZANTE.** La elección de una base neutralizante es crítica, ya que propiedades tales como almacenaje, viscosidad y velocidad de curado pueden ser afectadas y variarán con el tipo de polímero en consideración.

La mayoría de las bases baratas son los hidróxidos alcalinos, tales como el hidróxido de potasio. Sin embargo, son susceptibles de hidrolizar o bien reaccionan en perjuicio del formador de película ya que pueden dar como resultado baja estabilidad del baño. También no se volatilizan durante el horneo e interfieren en varias formas con la protección contra la corrosión.

Otro solubilizador de bajo costo, sería el amoníaco pero, el cual es tan volátil que su concentración en el baño requeriría un control considerable.

Las aminas orgánicas tales como la monoetilenamina, trietilamina, monoetanolamina y otras son los solubilizadores más prácticos. La base seleccionada no debe producir ninguna reacción secundaria ni dar olores desagradables y una de las que cumplen mejor con las formulaciones empleadas para electropinturas es la dietilamina.

**ANTI-OXIDANTES.** El uso de modificaciones con aceites secantes en resinas para electropintado requiere el uso de antioxidantes para prolongar la estabilidad del baño y preservar la insaturación hasta que la resina depositada sea curada en el horneo. Es importante conservar el antioxidante en un nivel óptimo para asegurar uniformidad y funcionamiento del recubrimiento.

COSOLVENTES. Se ha encontrado que la composición de cosolventes en una electropintura es extremadamente importante en la obtención de aplicaciones deseadas y propiedades de la película tales como espesor de película, brillo, uniformidad en la deposición, estabilidad del vehículo y mejor eficiencia eléctrica. Por lo que, es importante analizar el nivel de cosolventes en el baño para mantener características óptimas en el recubrimiento.

Los solventes miscibles en agua, tales como el éter monoetil-etilglicol y n-butanol se incluirán en la resina base cuando se fabricuen para mejorar su solubilidad en agua. Estos disolventes formarán parte de los constituyentes acuosos y no tomarán parte en las reacciones catódicas o anódicas.

PIGMENTO. El tipo y calidad de los pigmentos empleados para el electropintado deben escogerse cuidadosamente teniendo en cuenta lo siguiente:

Los pigmentos empleados junto con un soporte disolvente pueden emplearse en general, pero ha de tenerse cuidado de utilizar pigmentos preparados tan finamente como sea posible y cuando se pueda, se prefieren microscópicos. Los pigmentos no recomendados para emplearse en medios solubles en agua son los reactivos tales como óxido de zinc, sulfato básico de plomo, cromato de zinc y otros pigmentos o

extendedores que contengan sales solubles en agua, que puedan influenciar desfavorablemente el pH y la conductividad del baño. Muchos requisitos de la electropintura pueden ser cumplidos por los siguientes pigmentos: Oxido de titanio, talco microscópico, baritas microscópi--cas, cromato de estroncio, óxido rojo de hierro microscópico y precipitado, azul y verde ftalocianina, etc.

C A P I T U L O   I I I

E S T U D I O   D E   L O S   P I G M E N T O S

#### CONSIDERACIONES GENERALES.

Se considera que la pintura es un electrolito coloidal, de baja viscosidad, típicamente de 1-3 cp, en las cuales son dispersadas partículas del pigmento, las cuales contribuyen poco en sus propiedades eléctricas; sin embargo se hacen las siguientes observaciones, además de las ya hechas en la página 1.

Se sugiere que, para obtener el máximo poder de penetración, se deben emplear pigmentos que den alta resistencia de película, mientras que para una película gruesa con bajo poder de penetración, deben usarse pigmentos que den baja resistencia de película.

Obviamente, como la mayoría de los sistemas son alcalinos, pigmentos resistentes a los álcalis deben emplearse. Como la electrodeposición es llevada a cabo en un bajo contenido de no volátiles, la mayoría de los investigadores mencionan la necesidad de pigmentos finamente dispersados. La sola estipulación es que los pigmentos deben ser completamente humectados antes que la pintura sea diluida, a los bajos sólidos requeridos para electrodeposición y que se prefieren pigmentos finamente divididos debido a su baja velocidad de asentamiento a bajas viscosidades.

A continuación se dará una breve explicación sobre los materiales empleados en el presente estudio, así como equipo empleado y algunas de las mediciones utilizadas.

## PIGMENTOS

El trabajo de investigación fue realizado básicamente sobre los siguientes pigmentos: bióxido de titanio tipo rutilico R-63, R-72 y R-900 (01) (U.S.A.); Azul Ftalocianina y Verde Ftalocianina, Negro color 100, Negro color 200, Negro Lámpara 101 (ALEMAN) y Negro de Gas CK-3 (ALEMAN).

### BIOXIDO DE TITANIO.

El bióxido de titanio,  $TiO_2$ , existe en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brokita. Las tres formas cristalinas se encuentran en la naturaleza pero sólo la anatasa y el rutilo se producen industrialmente. La anatasa y el rutilo se caracterizan por sus altos índices de refracción, que son la causa de su gran opacidad y su alto poder de cubrimiento en relación a los otros pigmentos blancos. Es extraordinariamente estable a temperaturas ordinarias. Solo los ácidos sulfúrico y fluorhídrico, - concentrados y calientes lo disuelven.

Los minerales mas importantes son el rutilo y la ilmenita. Por lo general la ilmenita se encuentra asociada a magnetita o hematite, y también en la bauxita.

La ilmenita hematite (titanato ferroso,  $FeO.TiO_2$ ) se encuentra en gran proporción en la región del Lago Allard, Canadá, de este mineral se obtiene una escoria con un contenido de bióxido de titanio de 65-70%.

Hay tres métodos para obtener bióxido de titanio de sus minerales. -

1) hidrólisis térmica de soluciones de sulfato, cloruro o nitrato de titanio; 2) Neutralización de fluoruro de titanio con amoniaco; 3) -  
Reacción de tetracloruro de titanio con un gas que contenga oxígeno.

De estos métodos los mejor conocidos y de uso mas generalizado son la hidrólisis térmica de soluciones de sulfato de titanio (proceso al sulfato) y cloruro de titanio (proceso al cloruro).

En México se emplea el proceso al sulfato para la obtención del bióxido de titanio, en varios grados rutilicos y anatásicos, a partir de la escoria antes mencionada.

Para el trabajo a desarrollar se han eliminado los tipos anatásicos y los rutilicos con mayor cantidad de tratamiento superficial. Los primeros porque se ha comprobado que tienden a flocular en los baños de - electropintura y los segundos porque producen aportaciones de sustancias extrañas al baño, influyendo en las características del baño y en la película aplicada.

#### AZUL FTALOCIANINA.

La estructura química de este pigmento es parecida a la clorofila, -  
siendo un complejo orgánico de cobre.

El azul ftalocianina posee como características sobresalientes excelente solidez a los ácidos y a los álcalis, así como en acabados al exterior, alto poder tintorial, limpieza de tono, ausencia de sangrado en disolventes ordinarios, y excelente solidez a la temperatura y a la luz, sublimándose a 520°C.

Por su constitución química, el Azul Ftalocianina tiene tendencia natural a la floculación y a la cristalización. Trabaja perfectamente en medio alcalino.

#### VERDE FTALOCIANINA.

El verde ftalocianina es un pigmento obtenido por la cloración del azul ftalocianina. Siendo sus cualidades sobresalientes: limpieza de tono, alto poder tintorial, excelente solidez a los álcalis, ácidos y luz solar directa.

Estos dos pigmentos Azul y Verde Ftalocianina, han sido recomendados ampliamente para electropinturas en los trabajos experimentales realizados hasta ahora.

#### NEGROS DE CARBON.

El término negro de carbón identifica una familia importante de carbonos industriales. Los negros de carbón son esencialmente carbono elemental. Son diferenciados de los carbonos comerciales como el coke y

el carbón de leña por el hecho de que los negros de carbón están compuestos de partículas esféricas, parecidos al grafito en estructura y de dimensiones coloidales.

Los negros de carbón son producidos por combustión parcial o descomposición térmica de hidrocarburos líquidos o gaseosos, y clasificados como Negro Lámpara, Negro de Canal, Negro de Combustión o de Horno, y Negro Térmico.

Los negros lámpara son producidos por calcinación del petróleo o residuos de alquitrán de hulla en charolas abiertas de poca profundidad; los negros de canal por contacto sobre superficies de flamas de gas natural poco ventiladas; los negros de combustión por combustión parcial de cualquier hidrocarburo gaseoso o líquido natural en hornos o retortas aisladas; y los negros térmicos son producidos por descomposición térmica del gas natural.

Los negros de carbón, consisten de 90 a 99% de carbón elemental, oxígeno e hidrógeno son los otros constituyentes mayoritarios y varían con el tipo de carbón y método de manufactura.

La selección de un pigmento negro de carbón adecuado para determinada función es dependiente de propiedades tales como, tamaño de partícula, actividad superficial y estructura; de estas se derivan propiedades -

importantes como color, poder tintorial, absorción de aceite, pH, conductividad eléctrica, etc.

#### RESINA EMPLEADA.

La resina empleada fue una resina acrílica ácida autoreticulable y - termoendurecible.

La resina, una vez neutralizada con aminas se puede diluir con agua - deionizada o destilada y es adecuada para el barnizado por electroforesis de piezas cargadas anódicamente.

Ya que se reticula consigo misma, se puede emplear como aglutinante - único en los baños de aplicación por electrodeposición. A temperaturas de secado entre 150 y 180°C no producen amarillamiento por lo - -cual es posible producir recubrimientos claros y blancos, no es sensible a la oxidación y la saponificación.

Las aminas adecuadas para esta resina son las alquilolaminas.

El contenido total de sustancia sólida recomendado de los recubrimientos oscila entre 10 y 15%. La pigmentación alcanza el máximo de 50% - en peso, y se recomienda pigmentos blancos de tipo rutilo y elevada resistencia específica. Las moliendas pueden realizarse sobre molinos -

de rodillos o con molino de bolas. Si debido a la viscosidad es necesario adicionar agua durante la molienda, la cantidad debe ser lo mas pequeña posible.

Las condiciones de corriente y tensión mas favorables durante la deposición dependen del tamaño del baño, de la forma de los electrodos y de la naturaleza del cuerpo a cubrir. La temperatura del baño debe oscilar entre 20 y 25°C. En los baños que únicamente contienen un pigmento de tipo rutilo adecuado el pH debe estar entre 8.8 y 9.3. Y el tiempo de deposición de 1 a 3 minutos, generalmente 2. Las temperaturas de secado mas favorables oscilan entre 30 minutos a 150°C y 15 minutos de 180°C. La estabilidad de ésta resina en baños de electropintado es muy buena.

#### EQUIPO EMPLEADO.

PLANTA EXPERIMENTAL OTTO DURR.- El equipo empleado para las pruebas de electropintado fue una planta experimental fabricada por Otto Dürr, y es mostrada en la Figura (4).

Está equipada con un tanque de 20 litros y un tanque de lavado en el cual las partes recubiertas se lavan con agua deionizada. El tanque de electropintura está equipado con bomba de circulación y un sistema de calentamiento y enfriamiento, mientras que las muestras a recubrir

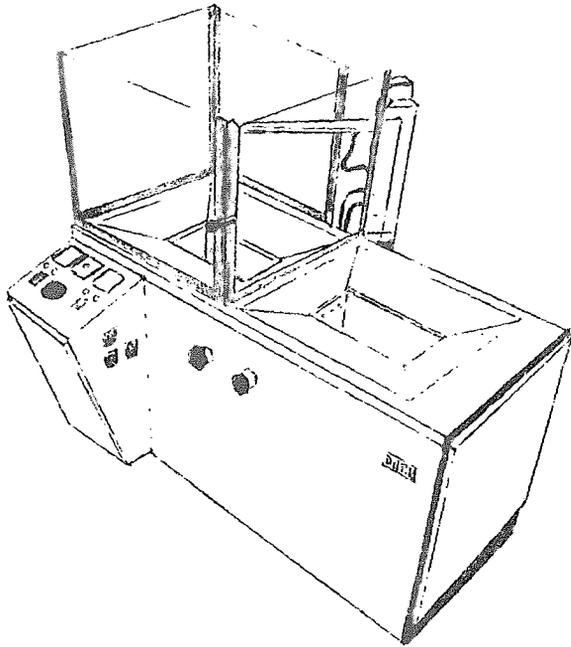


FIGURA 4

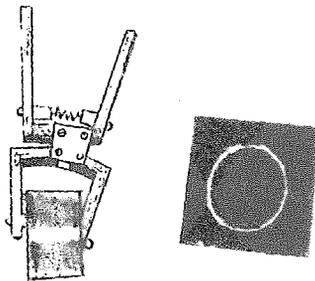


FIGURA 5

se sumergen por medio de una grúa eléctrica que tiene una velocidad variable de inmersión. La fuente de alimentación es de corriente con tínua, de 0 a 300 voltios a 15 amperes.

En este equipo el tanque hace la función de cátodo.

PODER DE PENETRACION.-- El poder de penetración fue medido con el aparato mostrado en la Figura (5), el cual consiste de un cilindro de ma terial aislante una de cuyas bases es eliminada y en la otra existe exclusivamente un pequeño orificio. El cilindro está sujeto a un soporte de madera, el cual a su vez sostiene en uno de sus brazos la terminal del electrodo positivo. Este brazo hace contacto con el su strato y a su vez lo oprime contra el lado de cilindro donde no existe base, por lo cual el único lugar donde fluirá corriente y el material a depositarse será por el orificio de la base contraria.

El poder de penetración es determinado cuantitativamente por la relación entre el espesor de película depositada en la parte del su strato que quedó en el interior del cilindro y el espesor de película depositada en la parte exterior del su strato; o sea:

$$\% \text{ Poder de Penetración} = \frac{\text{espesor interior}}{\text{espesor exterior}} \times 100$$

## CONTROL DEL BAÑO DE ELECTROPINTADO

Para obtener una película uniforme es necesario usar baños de inmersión para el electropintado en condiciones estables y constantes, tanto en pruebas de laboratorio como en aplicaciones industriales. Por consecuencia hay que analizar permanente y cuidadosamente el baño.

Se deben determinar principalmente las siguientes características:

- pH
- Conductividad
- Contenido de materias sólidas
- Contenido de cenizas
- Contenido de amina
- Temperatura

pH.- Las mediciones fueron realizadas en un potenciómetro Coleman y efectuadas a una temperatura de 20°C a lo largo de todas las pruebas reportadas en el presente trabajo; a menos que otra cosa se indique.

Conductividad.- Las mediciones de conductividad fueron realizadas antes y/o después de cada electrodeposición según se indique, empleando un medidor Radiometer Copenhagen. La conductividad es dependiente de la temperatura (como se indicó en la gráfica 3), por lo que las mediciones se deben realizar siempre a la misma temperatura. Al igual que el pH siempre fueron determi-

nadas a 20°C, a menos que otra cosa se indique.

Contenido de materias sólidas.- El contenido de materias sólidas de los baños de electropintado fue determinado pesando 5 gramos de muestra en un recipiente de aluminio previamente tarado. La muestra es extraída del baño, el cual estuvo en agitación constante. Los solventes son parcialmente evaporados a 100°C por aproximadamente 5 minutos, la muestra fue colocada posteriormente en un horno a 170°C durante media hora. Después de enfriarse se pesa.

El por ciento de materia sólida fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{\text{peso de la muestra seca}}{\text{peso de la muestra húmeda}} \times 100$$

Contenido de Cenizas.- El contenido de cenizas del baño de electropintura fue determinado pesando una muestra de aproximadamente 10 gramos en un crisol de porcelana previamente tarado. Los solventes son evaporados por aproximadamente 15 minutos a 150°C, la muestra es colocada posteriormente en un horno eléctrico y sometida durante 30 minutos a temperaturas de 600°C a 700°C, después de lo cual es enfriada y pesada.

El contenido de cenizas es determinado por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{\text{Peso de cenizas obtenido} \times 10,000}{\text{Peso de muestra húmeda empleada} \times \% \text{ sólidos de baño}}$$

El método mencionado anteriormente fue empleado cuando se analizaron baños de electropintura en los cuales el único pigmento presente es el bióxido de titanio. Por lo que las cenizas obtenidas corresponden exclusivamente a dicho pigmento.

Contenido de Amina.- (Expresado en % de Nitrógeno de Amina). Aproximadamente cuatro gramos de electropintura es pesada en un recipiente de 250 ml y se adicionan 150 ml de butil diglicol (Dietilen Glicol Monobutil Eter), la mezcla es agitada hasta obtener una composición homogénea. Se colocan los electrodos en la composición y ésta es agitada continuamente por medio de un agitador magnético, se va adicionando solución estandarizada de HCl, 0.01 N hasta obtener un pH de 3.75. Experimentos llevados a cabo en laboratorios han demostrado que la mayoría de los agentes solubilizadores amínicos empleados en sistemas de electropintura muestran un punto de equivalencia en un pH de 3.75.

El porcentaje de nitrógeno de amina en el baño se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Nitrógeno de Amina} = \frac{\text{ml de titulante} \times \text{Factor del titulante} \times 14}{\text{gramos de muestra}}$$

El porcentaje de nitrógeno de amina en los sólidos es:

$$\% \text{ Nitrógeno de Amina} = \frac{\text{ml de titulante} \times \text{Factor del titulante} \times 14 \times 100}{\text{gramos de muestra} \times \text{sólidos del baño}}$$

#### OTRAS MEDICIONES Y APARATOS EMPLEADOS

Relación Pigmento/Vehículo (P/B). Esta relación fue determinada por la siguiente fórmula:

$$\frac{P}{B} = \frac{\% \text{ Cenizas}}{100 - \% \text{ Cenizas}}$$

Tiempo de Electrodeposición.- El tiempo de electrodeposición, o sea el tiempo bajo el cual el baño está bajo tensión, se conservó constante e igual a 120 segundos durante todo el trabajo experimental.

Temperatura de Aplicación.- A menos de que otra cosa se indique siempre fueron realizadas las aplicaciones a temperatura del baño de  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Substrato.- En todas las aplicaciones se empleó como substrato láminas de acero rolando en frío, bonderizado. Se emplearon láminas con áreas de  $140 \text{ cm}^2$  y  $100 \text{ cm}^2$ . El espesor de éstas láminas fue siempre de 0.061 cm.

Peso de Película Depositada.- En los casos en que se determinó ésta magnitud, los paneles fueron pesados antes de la electrodeposición e inmediatamente después de ésta para determinar el peso húmedo aplicado, y también después de horneados para determinar el peso seco depositado.

Horneo.- Los paneles con electropintura fueron horneados, para efecto de curado, por 20 minutos a 180°C.

Brillo.- Fue tomado siempre en ángulo de 60° en un medidor de brillo Gardner Multiángulo.

NOTA. Todas estas mediciones y equipos fueron empleados a partir de la segunda fase experimental.

CAPITULO IV.

EXPERIMENTACION

El presente capítulo está destinado a resumir los resultados prácticos obtenidos al realizar el estudio de los pigmentos. Está dividido en tres partes las cuales consisten en lo siguiente:

PRIMERA FASE EXPERIMENTAL. Estudio sobre el pigmento de bióxido de titanio adecuado para electropintado.

SEGUNDA FASE EXPERIMENTAL. Estudio sobre las diferentes características de un mismo pigmento de bióxido de titanio y su influencia en los baños de electrodeposición y en la película de pintura obtenida.

TERCERA FASE EXPERIMENTAL. Estudio sobre el bióxido de titanio y otros pigmentos variando condiciones tales como tipo de molienda, relación pigmento/vehículo, temperatura de aplicación, voltaje de aplicación y sólidos; y su efecto en los baños de electrodeposición.

## PRIMERA FASE EXPERIMENTAL

ESTUDIO SOBRE EL BÍOXIDO DE TITANIO RUTILICO TIPOS R-63 Y R-72 EN PINTURAS PARA ELECTRODEPOSICION.

INTRODUCCION.- La sugerencia hecha para que un pigmento de bióxido de titanio sea empleado en la electrodeposición es que ésta es favorecida por aquellos grados que son bajos en tratamiento con sílice o que no la contengan. En los Estados Unidos de Norte América emplean bióxido de titanio fabricado por el proceso al cloruro en la mayoría de sus trabajos, pero en Europa las plantas en operación de unidades de electrodeposición indican comportamiento satisfactorio con pigmentos elaborados bajo el proceso al sulfato.

Los trabajos efectuados para acabados de electrodeposición han mostrado que el bióxido de titanio "Ti-Pure R900" es superior a todos los bióxidos de titanio evaluados en apariencia general de las películas electrodepositadas. Por esta razón el "Ti-Pure R-900" es empleado como control base cuando se trata de establecer la aceptabilidad de otros bióxidos de titanio para electropintura.

OBJETIVO.- El objetivo de esta primera fase experimental fue determinar la aceptabilidad de los bióxidos de titanio R-63 y R-72 para pinturas de electrodeposición.

Los tipos R-63 y R-72 fueron comparados con el "Ti-Pure R-900" en la formulación de la electropintura la cual se detalla en la Tabla (1).

FORMULACION.- Detalles experimentales. El empaste para la molienda fue realizado a mano, y la molienda fue hecha en molino de tres rodillos dándole dos pasadas. La reducción parcial fue realizada inmediatamente despues de la molienda bajo agitación lenta, el objetivo de esta reducción fue el preparar una electropintura al 50% de sólidos, la cual se deja en reposo por tres días. La reducción final es realizada despues del tiempo de reposo y en la cual la electropintura queda lista para las aplicaciones, esta reducción deja la electropintura con un contenido de sólidos de aproximadamente 10%.

PROCEDIMIENTO DE RECUBRIMIENTO.- Los paneles recubiertos por electrodeposición fueron de acero rolado en frío, bonderizados. Fueron sometidos a inmersión en los baños de electropintura por 90 segundos bajo una tensión de 95 volts.

HORNEO.- Los paneles electropintados fueron horneados por 20 minutos a 175°C.

CONDICIONES DE LAS PRUEBAS.- Las pinturas fueron añejadas a temperatura ambiente de 25°C. Durante la deposición de la pintura se tuvo una temperatura de 28°C a 30°C.

T A B L A 1

FORMULACION DE ELECTROPINTURA

	GRAMOS	NO VOLATILES
VEHICULO		
Polímero XC-4010 (74% no volátiles)	340.8	322.2
Resina Amina XM-1116 (100% no volátiles)	128.8	128.8
Diethylamina	<u>30.4</u>	<u>-----</u>
	1,000.0	751.0
MOLIENDA. RELACION PIGMENTO/VEHICULO: 0.70/1		
Bióxido de Titanio	344.3	344.3
Vehículo	<u>655.7</u>	<u>491.7</u>
	1,000.0	836.0
REDUCCION PARCIAL AL 50% DE NO VOLATILES. RELACION PIGMENTO/VEHICULO: 0.53/1		
Molienda	484.2	405.0
Vehículo	126.1	95.0
Agua Destilada	<u>389.7</u>	<u>-----</u>
	1,000.0	500.0
REDUCCION FINAL AL 9.8% DE NO VOLATILES PARA ELECTROPINTAR		
Electropintura (50% no volátiles)	782.5	391.2
Agua Destilada	<u>3,217.5</u>	<u>-----</u>
	4,000.0	391.2

Ningun dato se tiene al alcance sobre el cambio de conductividad de las pinturas en prueba, ya que la conductividad no fue medida antes o después del añejamiento. Sin embargo, es de esperarse algunos cambios, no necesariamente por el añejamiento, sino porque la composición cambia ca da vez que un nuevo grupo de paneles es electropintado.

#### CONCLUSIONES

RESUMEN.- El tipo R-63 es completamente igual a R-900 en apariencia to tal de la película y en estabilidad.

El R-72 es inicialmente comparable en apariencia de película al R-900 - pero conforme pasa el tiempo se degrada ligeramente, mostrando un efecto veteado definido en la película después de añejar la pintura 22 días.

Inicialmente las pinturas conteniendo R-63, R-72 y R-900 son comparables en brillo a 60°. Después del añejamiento el brillo de R-63 y R-900 se incrementan proporcionalmente mientras que el del R-72 permanece relati vamente el mismo.

El comportamiento del R-72, sin embargo, es considerado adecuado para - electropinturas.

Los resultados experimentales estan dados en la Tabla (2).

T A B L A 2

PANEL	PIGMENTO	AÑEJAMIENTO (DIAS)	BRILLO (60°)	E.P.S. † (MICRAS)	A P A R I E N C I A		
					ASPEREZAS	FLUIDEZ	CRATERES
1-A	R-900	1	73	23.4	Trazas	Muy Buena	Trazas
1-B	R-900	8	78	17.8	Ninguna	Muy Buena	Ninguno
1-C	R-900	15	82	19.0	Trazas	Muy Buena	Ninguno
1-D	R-900	22	81	19.0	Ninguna	Muy Buena	Ninguno
2-A	R-63	1	75	21.6	Ninguna	Muy Buena	Ninguno
2-B	R-63	8	80	20.3	Ninguna	Muy Buena	Ninguno
2-C	R-63	15	79	17.8	Trazas	Muy Buena	Ninguno
2-D	R-63	22	80	17.8	Ninguna	Buena	Ninguno
3-A	R-72	1	74	20.3	Ligera	Muy Buena	Ninguno
3-B	R-72	8	73	20.3	Ninguna	Buena	Trazas
3-C	R-72	15	74	20.3	Trazas	Regular	Trazas
3-D	R-72	22	70	20.3	Trazas	Regular	Ligero

† Espesor de Película Seca.

SEGUNDA FASE EXPERIMENTAL.

ESTUDIO SOBRE EL BÍOXIDO DE TITANIO RUTILICO R-63 CON CARACTERÍSTICAS VARIABLES Y SU EFECTO SOBRE LOS BAÑOS DE ELECTROPINTURA.

OBJETIVO: El objetivo de esta segunda fase experimental es ver la influencia que tienen, en los baños de electropintura y en las características finales de la película aplicada, algunas de las propiedades del pigmento de bióxido de titanio rutilico, proceso al sulfato, tipo R-63.

DETALLES EXPERIMENTALES.

Los pigmentos empleados y sus características son los siguientes:

PIGMENTO	RESISTIVIDAD		
	(OHMS-CM)	pH	CBU <sup>‡</sup>
A	13,700	8.6	7.7
B	11,400	7.6	9.0
C	7,400	7.8	9.0
D	9,400	8.1	10.9
E	6,800	7.5	9.5
F	9,400	8.5	9.3

<sup>‡</sup> CBU. Carbon Black Undertone. El CBU es una medida de la capacidad tintorial de un pigmento, y es afectado por el tamaño y forma de la partícula. Un pigmento burdo tiene un valor bajo de CBU.

La formulación de la electropintura empleada fue realizada según lo mostrado por la Tabla (3). El empaste para la molienda fue realizado a mano,

T A B L A 3

FORMULACION DE LA ELECTROPINTURA		
	GRAMOS	NO VOLATILES
MOLIENDA		
Resina Acrílica (35% no volátiles)	430	150
Bióxido de Titanio	470	470
Agua destilada	<u>100</u>	<u>---</u>
	1,000	620
VEHICULO		
Resina Acrílica (70% no volátiles)	582	407
Ftalato de Dibutilo	60	<u>---</u>
Alcohol	60	<u>---</u>
Agua Destilada	279	<u>---</u>
Amina	<u>19</u>	<u>---</u>
	1,000	407
REDUCCION A 48% DE NO VOLATILES. RELACION PIGMENTO/VEHICULO: 0.5/1		
Vehículo	660	269
Molienda	<u>340</u>	<u>211</u>
	1,000	480
REDUCCION FINAL A 12% DE NO VOLATILES PARA ELECTROPINTAR		
Electropintura (48% no volátiles)	1,000	480
Agua destilada	<u>3,000</u>	<u>---</u>
	4,000	480

y la molienda dando tres pasadas por un molino de tres rodillos. La preparación al 43% de sólidos y la reducción al 12% de sólidos para electrodeposición fueron realizadas bajo agitación convencional.

Se prepararon electropinturas para cada uno de los pigmentos antes mencionados, y se dejaron añejar por 40 horas a 40°C bajo agitación constante, antes de su aplicación.

#### RESULTADOS.

La Tabla (4) muestra las características obtenidas en los baños, después del añejamiento y antes de ser empleados para electropintar. Observando los resultados, los análisis de los baños muestran equivalencia de tal manera que ninguno de estos puede considerarse determinante en los resultados de las aplicaciones.

COMPARACION DE LAS RESISTIVIDADES. Una de las propiedades que mas deben ser controladas en los baños de electropinturas es su conductividad, o su resistividad, ya que ésta es muy susceptible a cambios. Estos cambios de conductividad pueden ser ocasionados por un mal control en la calidad de la materia prima empleada en la formulación o introducción al baño de materias extrañas a él.

Debido a lo anterior, en la Tabla (5) se dan los valores de resistividad de los pigmentos comparados con los valores obtenidos para los baños de

T A B L A 4

CARACTERISTICAS DE LOS BAÑOS PREPARADOS CON SEIS DISTINTOS PIGMENTOS								
PIGMENTO	CONDUCTIVIDAD <sup>+</sup> (mS)	pH	SOLIDOS REALES (%)	NITROGENO DE AMINA		CENIZAS (%)	P/B <sup>++</sup>	PP <sup>+++</sup> (%)
				BAÑO (%)	SOLIDOS (%)			
A	0.900	8.65	11.29	0.0721	0.638	32.1	0.472/1	39.2
B	0.910	8.75	10.82	0.0726	0.671	31.6	0.462/1	42.3
C	0.960	8.60	11.35	0.0731	0.644	33.6	0.506/1	37.9
D	0.920	8.30	12.25	0.0703	0.573	31.8	0.467/1	53.0
E	0.920	8.40	11.59	0.0747	0.644	33.0	0.492/1	42.0
F	0.870	8.90	11.33	0.0780	0.688	34.5	0.526/1	37.7

+ Medida en milisiemens. Unidad igual al milimho

++ Relación pigmento a vehículo. La relación P/B Teórica es 0.5/1, según Tabla (3).

+++ Poder de penetración.

electropintura dados en la Tabla (4). Como puede observarse la resistividad del baño es independiente de la resistividad del pigmento. Es decir que manteniendo constantes los componentes del baño siendo la única variación la resistencia del pigmento empleado, esta no influye directamente en la resistencia del baño, la cual muestra resultados equivalentes para los seis pigmentos empleados.

COMPARACION DEL PH. La Tabla (6) da los valores comparativos entre el pH de los pigmentos empleados y el pH de los baños de electropintura -- preparados con ellos. No se nota relación alguna entre el pH del baño y el pH del pigmento.

ESPESORES DE PELICULA. La Tabla (7) muestra los resultados con respecto al espesor de película obtenidos al variar los voltajes de aplicación. - De estos resultados puede deducirse lo siguiente:

- 1.- El espesor de película aumenta al aumentar el voltaje.
- 2.- A un voltaje dado el espesor de película obtenido es independiente de las características del pigmento de Bióxido de Titanio R-63 empleado.

La Gráfica (4) muestra comparativamente los volúmenes de electropintura obtenidos para cada uno de los baños conteniendo los distintos pigmentos. Se muestran bastante semejantes.

T A B L A 5

PIGMENTO	RESISTIVIDADES (OHMS CM)	
	PIGMENTO	BAÑO
A	13,700	1,111
B	11,400	1,098
C	7,400	1,041
D	9,400	1,086
E	6,800	1,086
F	9,400	1,149

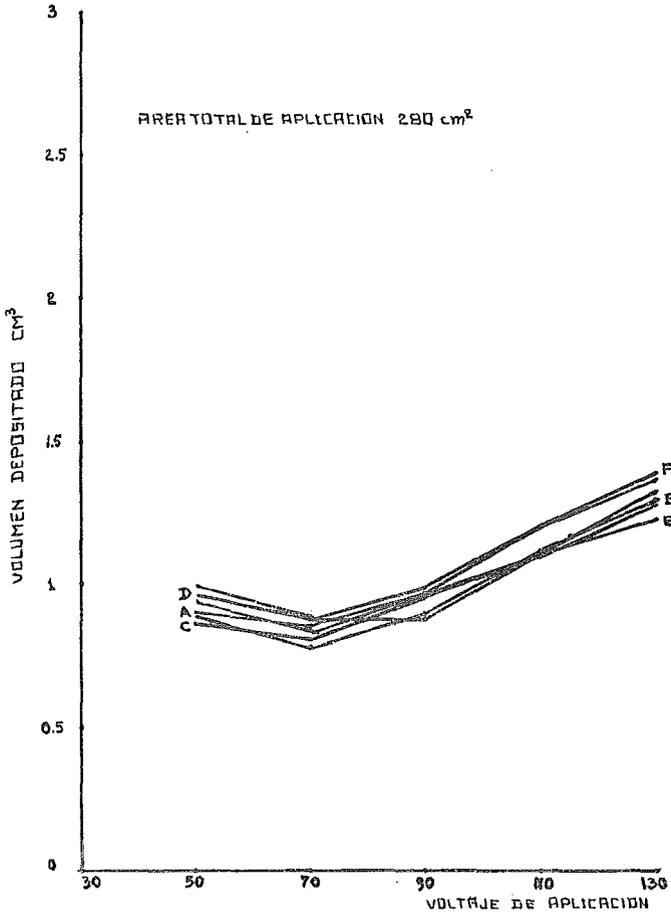
T A B L A 6

PIGMENTO	pH	
	PIGMENTO	BAÑO
A	8.6	8.65
B	7.6	8.75
C	7.8	8.60
D	8.1	8.30
E	7.5	8.40
F	8.5	8.50

T A B L A 7

Espesores de película en micras para los diferentes pigmentos a diferentes voltajes.

VOLTAJE	P I G M E N T O					
	A	B	C	D	E	F
50	33.0	32.2	30.5	34.2	34.1	35.5
70	30.5	27.9	27.9	30.7	30.5	31.7
90	35.5	33.0	34.2	31.0	34.1	35.5
110	43.2	40.3	39.3	39.3	40.6	43.2
130	50.8	45.4	44.4	45.7	43.2	50.8



GRAFICA 4

BRILLO. La Tabla (8) muestra los brillos obtenidos. De estos resultados se sacan las siguientes conclusiones:

- 1.- Para cada uno de los pigmentos el brillo es independiente del voltaje aplicado.
- 2.- Hay variaciones notables para los diferentes pigmentos empleados, sobresaliendo en cuanto a brillo los pigmentos D y E. Los factores -- explicables para esto son:
  - a) Bien considerar diferentes grados de partícula en la molienda.
  - b) Bien una deposición preferencial del pigmento para los materiales de bajo brillo.
  - c) O variaciones en la calidad del sustrato, tanto en si mismo como en el tratamiento aplicado.

T A B L A 8

Brillos obtenidos para los diferentes pigmentos a los diferentes voltajes de aplicación

VOLTAJE	P I G M E N T O					
	A	B	C	D	E	F
50	25	33	32	56	52	30
70	27	35	28	51	45	30
90	26	40	32	51	48	30
110	28	36	32	50	47	28
130	30	38	38	51	52	33

TERCERA FASE EXPERIMENTAL.

OBJETIVO.

Ver el comportamiento de pigmentos y baños cuando se cambian estas propiedades:

- 1.- Relación Pigmento a vehículo.
- 2.- Tipo de Molienda.
- 3.- Temperatura de aplicación.
- 4.- Sólidos.
- 5.- Otros pigmentos.

VARIACION DE LA RELACION PIGMENTO/VEHICULO (P/B)

DATOS SOBRE LA FORMULACION

Los pigmentos D y F fueron estudiados en esta parte con el fin de observar el comportamiento de las electropinturas al variar la relación pigmento/vehículo.

Fueron empleadas las fórmulas de las Tablas (3), (9) y (10). Es decir relaciones pigmento/vehículo de 0.35/1, 0.50/1 y 0.75/1.

Las moliendas en unos casos fueron realizadas en molino de rodillos, dando tres pasadas, y en otros con molino de bolas, durante 40 horas. Las aplicaciones de las electropinturas fueron realizadas a distintos voltajes y después de ser añejadas por 40 horas a 40°C bajo agitación constante. Los sólidos en el baño fueron del 12%.

T A B L A 9

FORMULACION DE LA ELECTROPINTURA

	GRAMOS	NO VOLATILES
<b>MOLIENDA</b>		
Resina Acrílica (35% no volátiles)	430	150
Bióxido de Titanio	470	470
Agua destilada	<u>100</u>	<u>---</u>
	1,000	620
<b>VEHICULO</b>		
Resina Acrílica (70% no volátiles)	530	371
Ftalato de Dibutilo	71	---
Alcohol	71	---
Agua destilada	305	---
Amina	<u>23</u>	<u>---</u>
	1,000	371
REDUCCION A 48% DE NO VOLATILES RELACION PIGMENTO/VEHICULO: 0.75/1		
Vehículo	562	209
Molienda	<u>438</u>	<u>271</u>
	1,000	480
REDUCCION FINAL AL 12% DE NO VOLATILES PARA ELECTROPINTAR		
Electropintura (48% no volátiles)	1,000	480
Agua destilada	<u>3,000</u>	<u>---</u>
	4,000	480

T A B L A 10

FORMULACION DE LA ELECTROPINTURA

	GRAMOS	NO VOLATILES
MOLIENDA		
Resina Acrílica (35% no volátiles)	430	150
Bióxido de Titanio	470	470
Agua destilada	<u>100</u>	<u>---</u>
	1,000	620
VEHICULO		
Resina Acrílica (70% no volátiles)	614	430
ftalato de Dibutilo	54	---
Alcohol	54	---
Agua destilada	260	---
Amina	<u>18</u>	<u>---</u>
	1,000	430
REDUCCION A 48% DE NO VOLATILES RELACION PIGMENTO/VEHICULO: 0.35/1		
Vehículo	734	315
Molienda	<u>266</u>	<u>165</u>
	1,000	480
REDUCCION FINAL A 12% DE NO VOLATILES PARA ELECTROPINTAR		
Electropintura (48% no volátiles)	1,000	480
Agua destilada	<u>3,000</u>	<u>----</u>
	4,000	480

## RESULTADOS DE LAS APLICACIONES

Espesores de Película. Los espesores de película obtenidos son mostrados en las gráficas (5), (6) y (7); prácticamente no se encontró una diferencia notable a los tres niveles de relación pigmento/vehículo. Podemos decir que, al menos entre esos límites el espesor de película obtenido es independiente de la relación pigmento/vehículo.

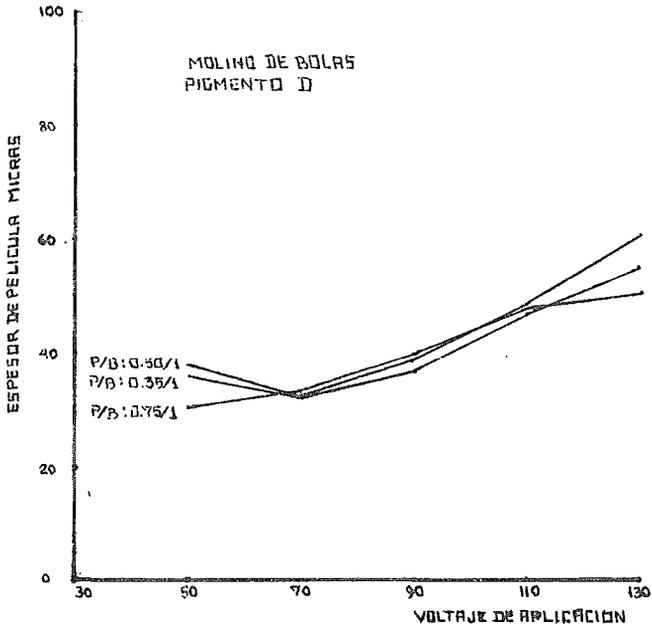
Brillo. Como era de esperarse la relación pigmento/vehículo tiene una influencia notable en el brillo de la película obtenida, puede verse los resultados en las gráficas (8), (9) y (10).

Poder de Penetración. La Tabla (11) da los valores de poder de penetración obtenidos con la variación de la relación P/B. Es de notarse una disminución en el poder de penetración con el aumento de la relación pigmento/vehículo.

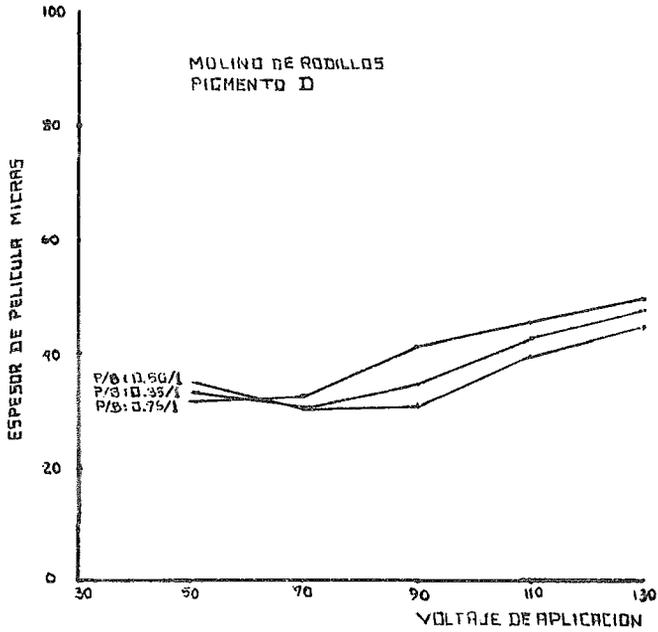
## TIPO DE MOLIENDA

### DETALLES SOBRE LA FORMULACION

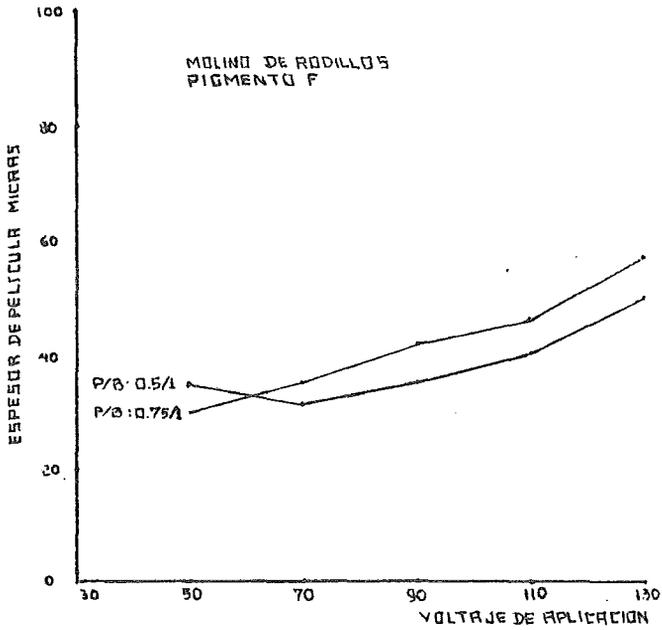
En esta parte trataremos del estudio de los pigmentos cuando son sometidos a diferentes tipos de molienda. En unos casos se empleó molino de rodillos de acero inoxidable y en otros molino de bolas, estando el molino forrado interiormente con porcelana y siendo las bolas del mismo material.



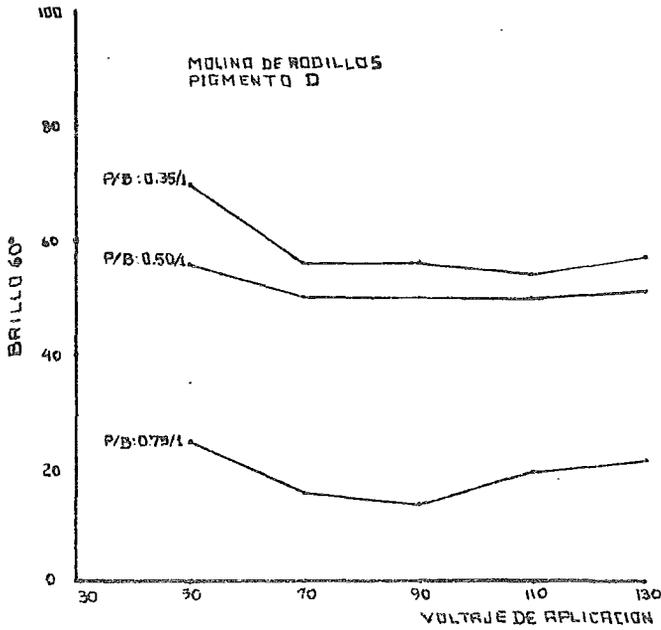
GRAFICA 5



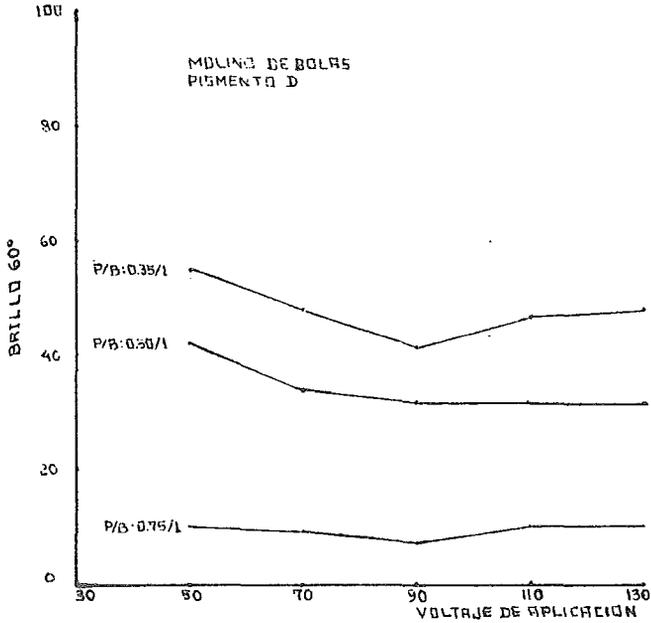
GRAFICA 6



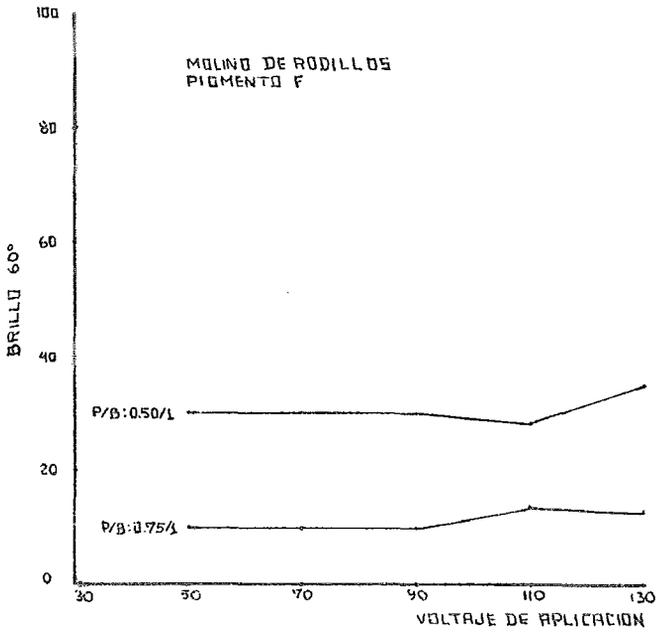
GRAFICA 7



GRAFICA 8



GRAFICA 9



GRAFICA 10

T A B L A 11

PODER DE PENETRACION			
MOLIENDA	MB <sup>+</sup>	MR <sup>++</sup>	MB
P/B	D	D	F
0.35	48.2	53.0	---
0.50	43.3	47.0	37.7
0.75	31.2	31.2	26.4

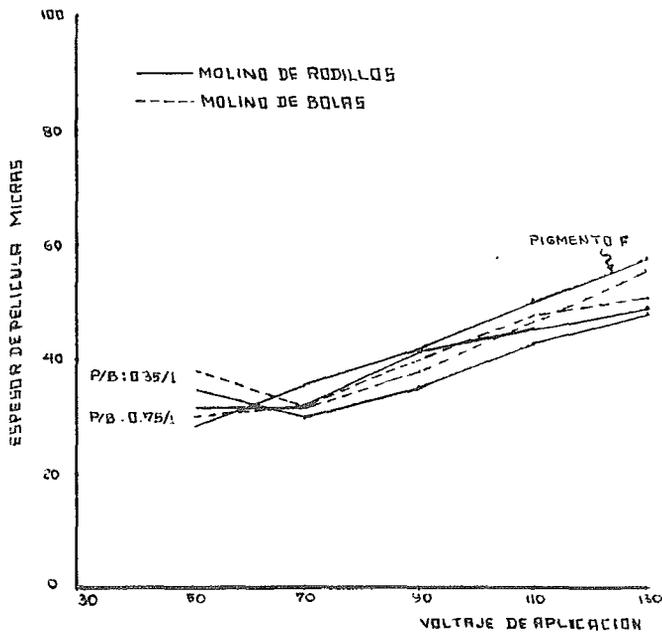
+ Molino de Bolas  
 ++ Molino de Rodillos

Fueron empleadas, para la preparación de electropinturas, las formulaciones de las Tablas (3), (9) y (10). Las moliendas realizadas en molino de rodillos fueron efectuadas dando tres pasadas y en el molino de bolas efectuadas durante un tiempo de 40 horas. Fueron estudiados los pigmentos D, E y F. Las pruebas efectuadas fueron realizadas bajo distintos voltajes.

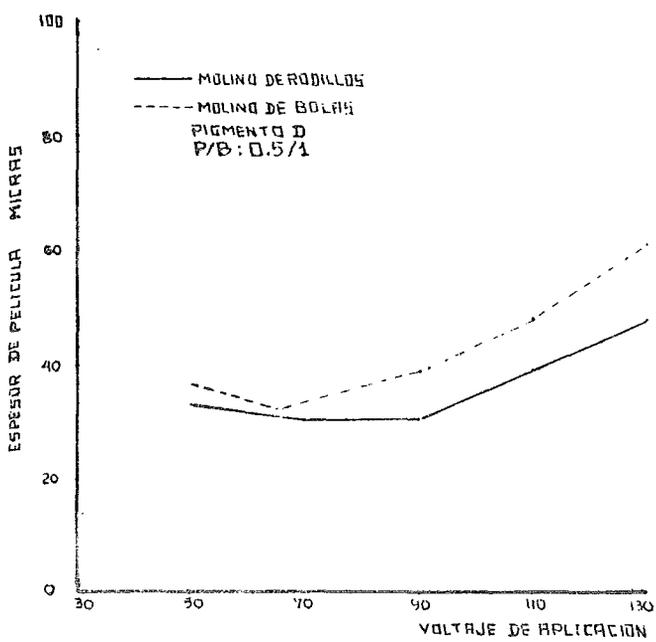
ESPESORES DE PELICULA.

La gráfica (11) muestra los resultados obtenidos en espesores de película de los pigmentos D y F a relaciones pigmento/vehículo de 0.35/1 (D) y 0.75/1 (D y F). Las diferencias en cuanto al tipo de molienda son marginales, ya que presentan resultados equivalentes.

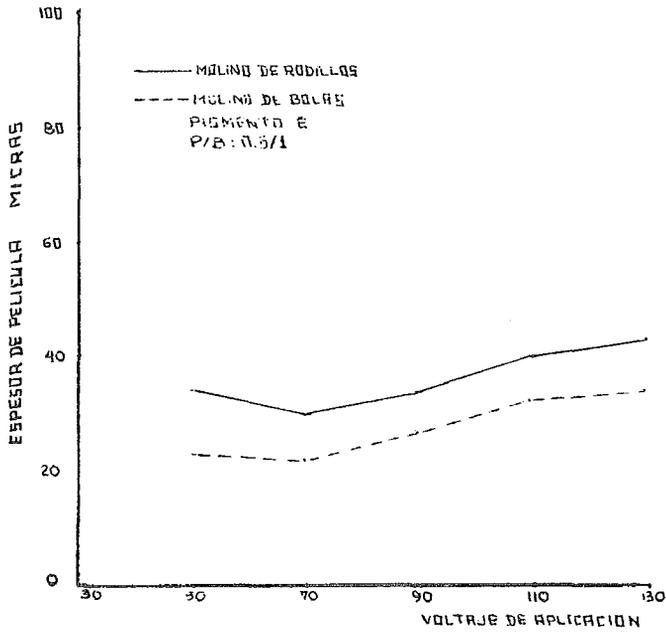
Las gráficas (12), (13) y (14) muestran los resultados al hacer la comparación de los pigmentos D, E y F, en una relación pigmento/vehículo de 0.5/1.



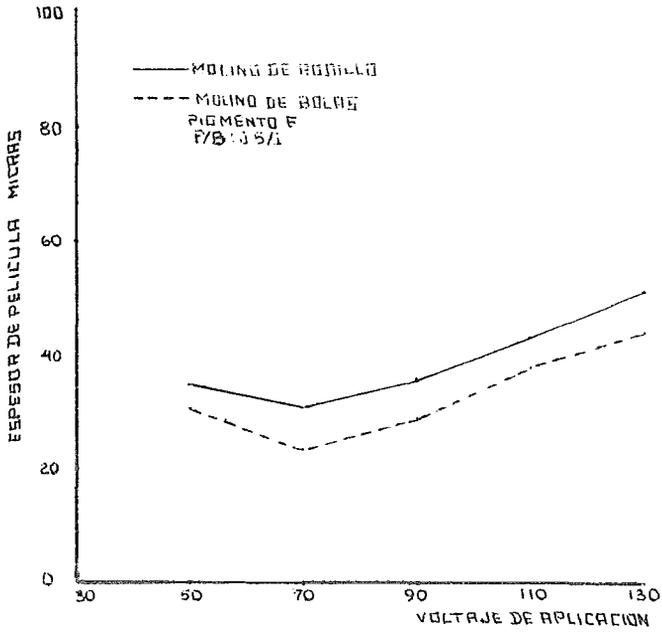
GRAFICA 11



GRAFICA 12



GRAFICA 13



GRAFICA 14

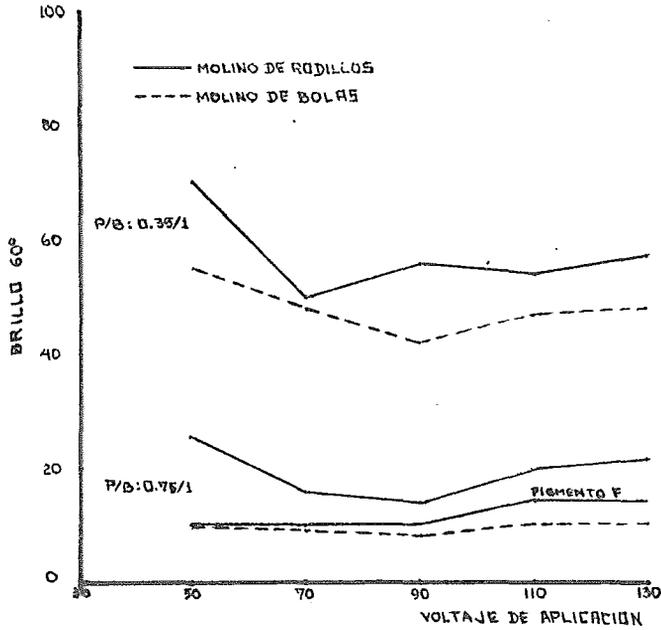
Al observar los resultados obtenidos con los pigmentos E y F, se podría esperar mayores espesores de película para los pigmentos molidos en rodillos, sin embargo el pigmento D desmiente lo anterior ya que casi en todos los casos se muestran mayores los espesores de película cuando la molienda es realizada en molino de bolas.

Brillo. Las Gráficas (15), (16), (17) y (18) muestran los brillos obtenidos para los pigmentos D, E y F, en la mayoría de los casos se muestran mejor los obtenidos en molino de rodillos, aunque en el caso del pigmento F no es así y en el E hay pequeñas diferencias; gráficas (18) y (17) respectivamente.

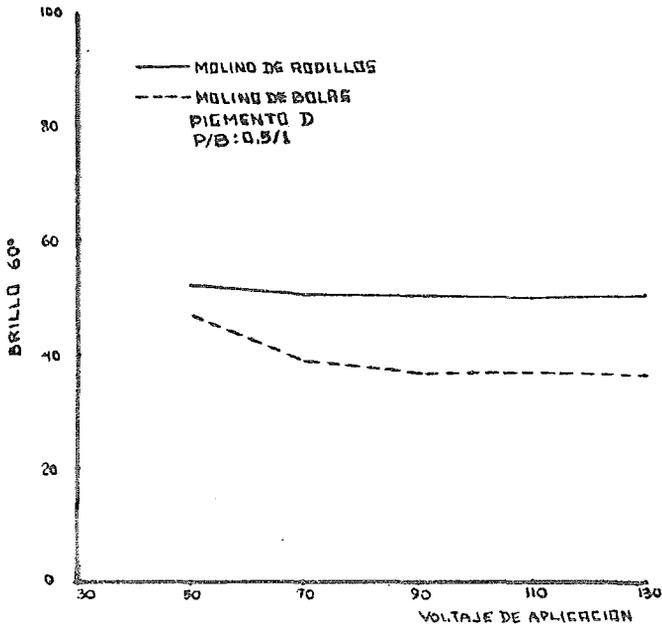
#### VARIACION DE LA TEMPERATURA DE APLICACION

#### DETALLES SOBRE LA FORMULACION

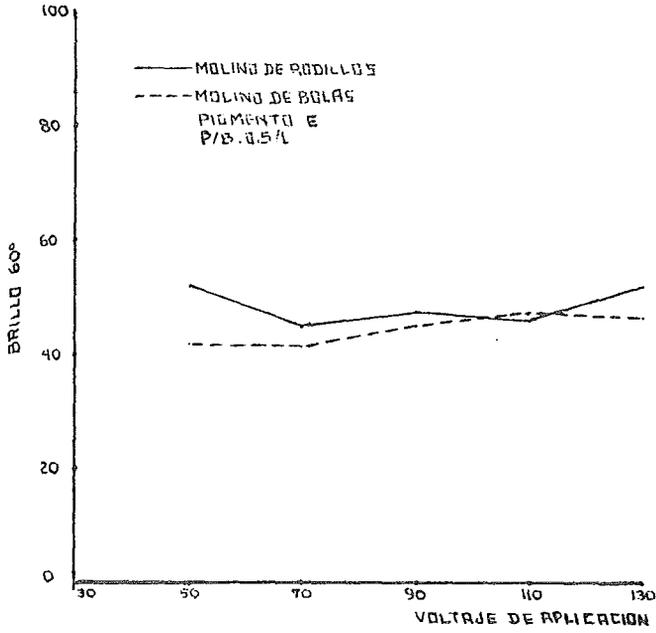
Fueron estudiados los pigmentos B, C, D, E y F. Las moliendas de los dos primeros realizadas en molino de rodillos dando tres pasadas y la de los otros tres en molino de bolas durante 40 horas. El pigmento D fue mezclado en una proporción de 9 partes del mismo por una parte de verde ftalocianina. La relación pigmento/vehículo de éste último fue de 0.35/1, la de los otros pigmentos fue de 0.5/1. Las fórmulas de las Tablas (3) y (10) fueron empleadas para la elaboración de las electropinturas.



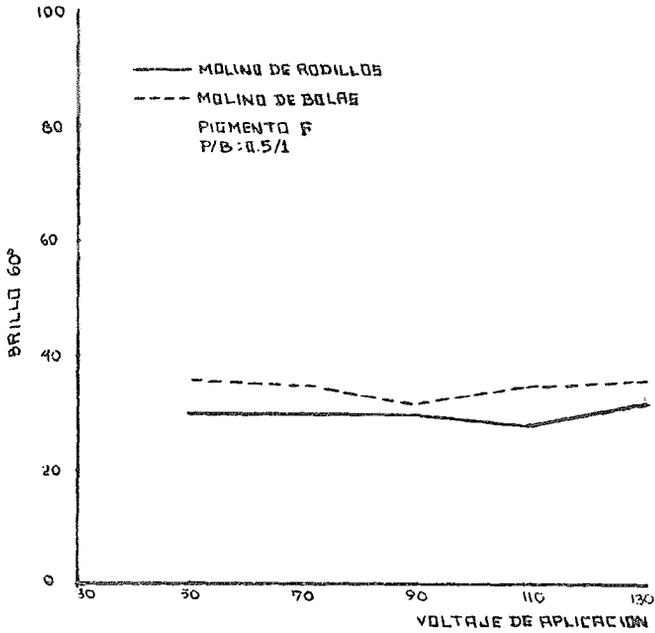
GRAFICA 15



GRAFICA 16



GRAFICA 17



GRAFICA 18

Las aplicaciones realizadas despues de haber añejado las pinturas durante 40 horas a 40°C, bajo agitación constante. La tensión de aplicación fue de 110 volts.

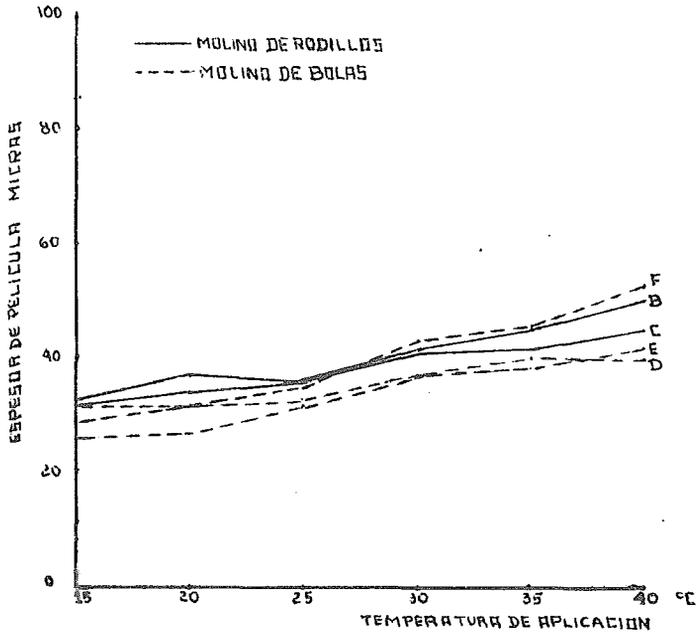
#### RESULTADOS DE LAS APLICACIONES

ESPESORES DE PELICULA. La Gráfica (19) muestra los espesores de película obtenidos en las cinco electropinturas. Se nota en todos los casos un aumento de película al aumentar la temperatura, unido a este el efecto en aumento de conductividad.

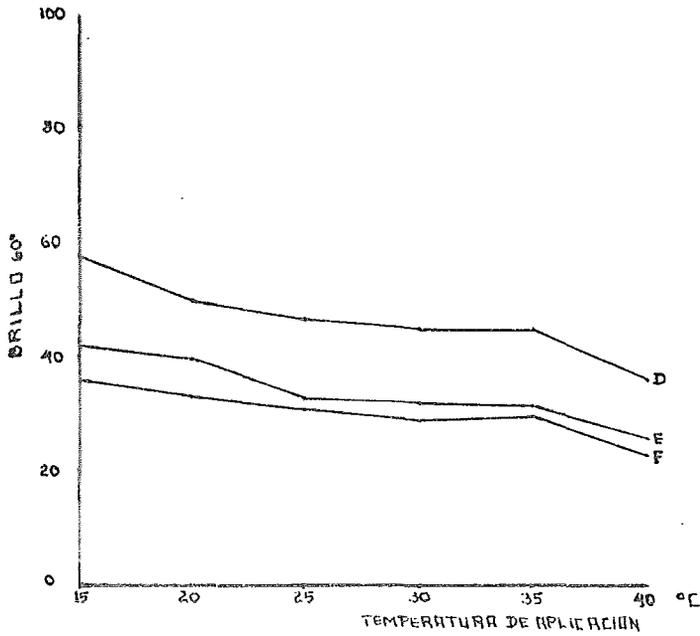
Brillo. La Gráfica (20) muestra los resultados obtenidos para los pigmentos E, F y D-Verde. Como era de esperarse un mejor brillo en el pigmento D-Verde por su menor relación pigmento/vehículo. Puede observarse en los tres casos una disminución notable del brillo al aumentar la temperatura; esa disminución es mas bien debida al mal flujo de la película con el aumento de la temperatura.

Poder de Penetración. La Gráfica (21) muestra los valores de poder de penetración obtenidos para los pigmentos B, C, E y F. Los pigmentos molidos en molino de bolas dieron valores mas bajos en los extremos de las temperaturas empleadas, encontrando resultados semejantes en los límites prácticos, 20 a 30°C, en los dos tipos de moliendas.

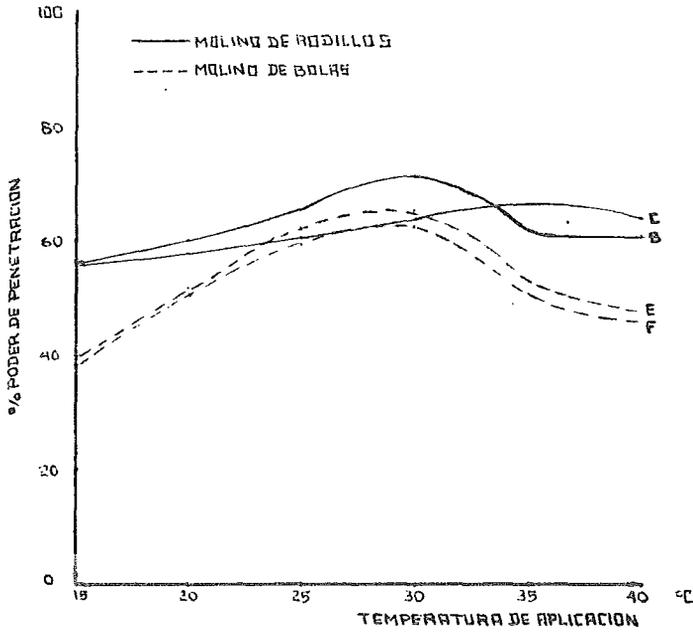
Peso Depositado. La Gráfica (22) muestra los pesos de pintura depositada para los pigmentos D-Verde, E y F, en una área de 280 cm<sup>2</sup> totales.



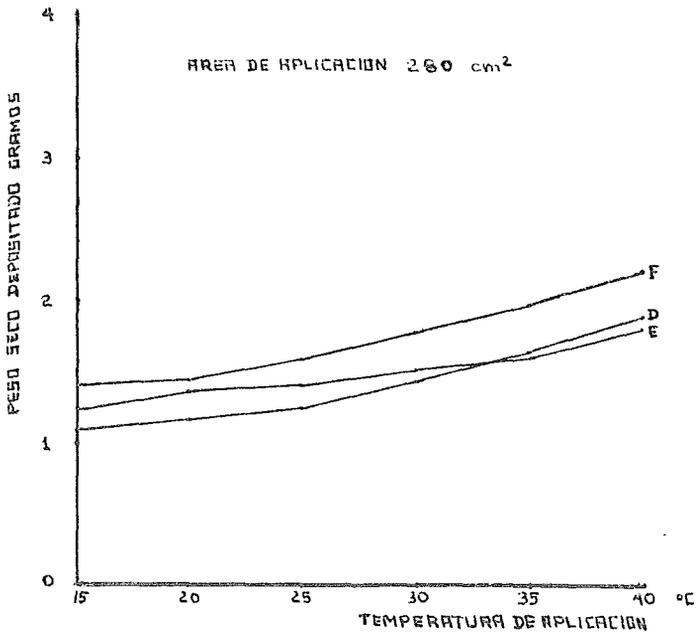
GRAFICA 19



GRAFICA 20



GRAFICA 21



GRAFICA 22

El peso como el espesor, aumenta al aumentar la temperatura.

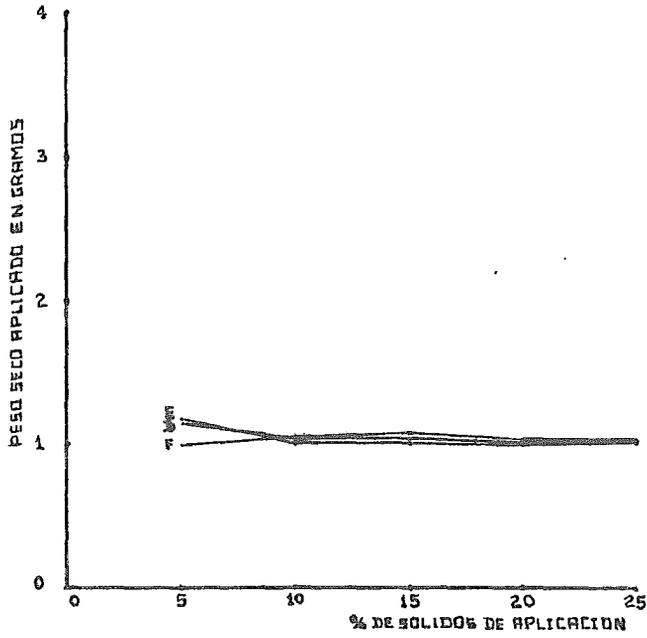
#### VARIACION EN EL PORCENTAJE DE SOLIDOS DE APLICACION

##### DATOS SOBRE LA FORMULACION.

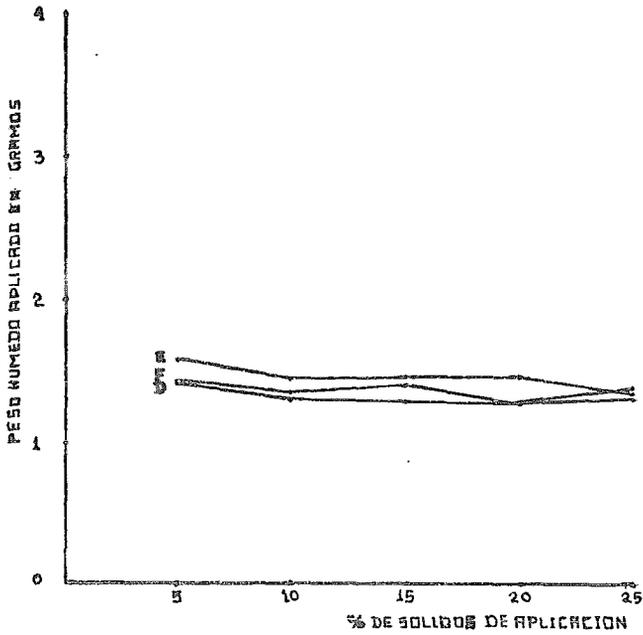
En esta parte fueron estudiados los pigmentos D, E y F. El primero mezclado en una proporción de nueve partes en peso de bióxido de titanio -- por una parte en peso de azul ftalocianina. Las electropinturas preparadas según la fórmula de la Tabla (10) para un concentrado de 48% en peso y con dilución para la aplicación al 12% de sólidos en peso, la relación pigmento/vehículo de 0.35/1. La molienda realizada en molino de bolas, durante 40 horas. Las electropinturas al 12% de sólidos fueron añejadas por 40 horas a una temperatura de 40°C. bajo agitación constante, antes de su aplicación. El voltaje empleado fué de 110 volts.

##### RESULTADOS EN LAS APLICACIONES.

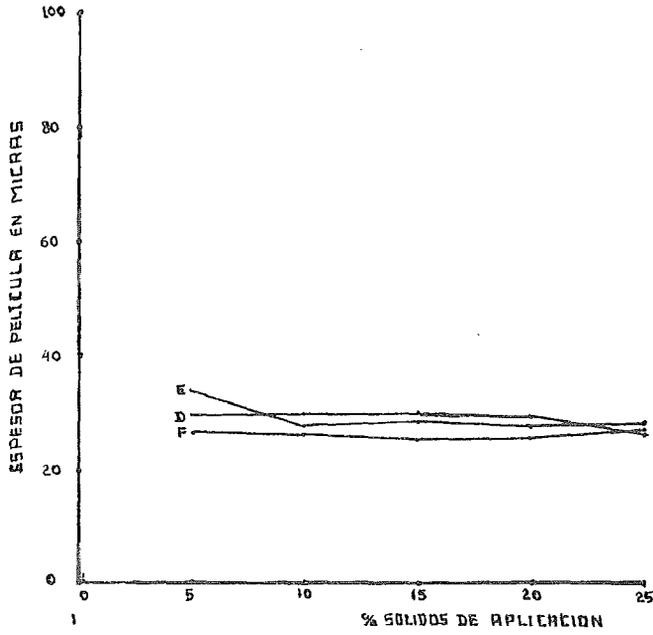
Los resultados de algunas de las características obtenidas de las aplicaciones son mostradas en las Gráficas (23), (24), (25) y (26). Para cada una de las pigmentaciones puede notarse que el peso depositado húmedo y seco, espesor de película y brillo, se muestran casi iguales a los diferentes porcentajes de sólidos empleados. Es decir los pesos de película, los espesores y los brillos obtenidos son independientes de la concentración de sólidos en el baño.



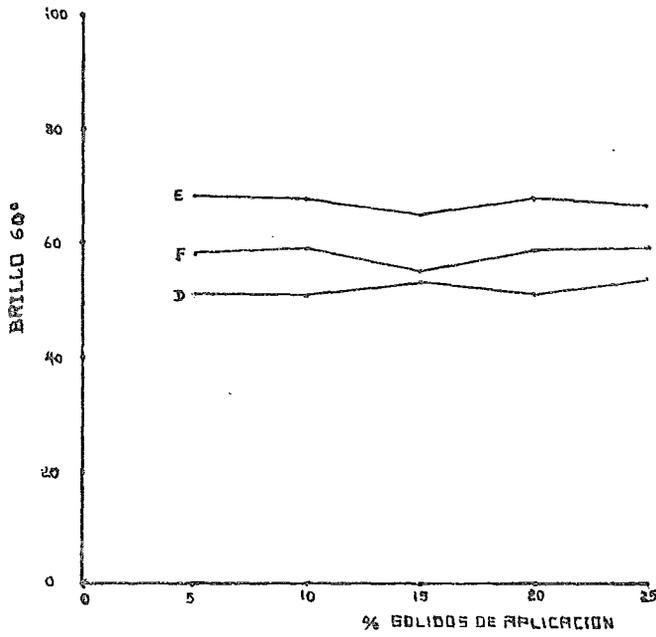
GRAFICA 23



GRAFICA 24



GRAFICA 25



GRAFICA 26

Haciendo el análisis de pigmento a pigmento encontramos muy poca variación en cada una de las características antes mencionadas.

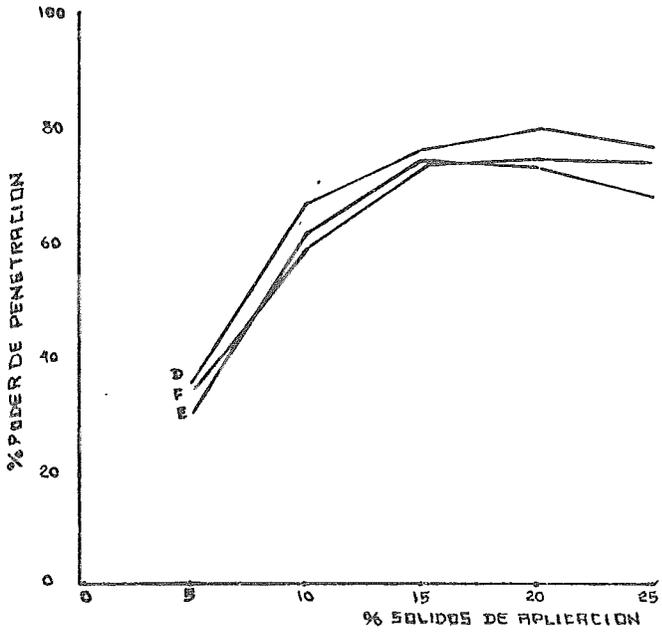
El poder de penetración si depende de la concentración de sólidos en el baño y presenta valores bajos a contenidos de sólidos bajos. Aumenta - al aumentar los sólidos hasta alcanzar un valor máximo en el cual permanece con poca variación. La Gráfica (27) muestra los resultados obtenidos.

La Tabla (12) muestra las características de los baños, checadas antes de la electrodeposición.

Se nota una ligera disminución en el pH al aumentar los sólidos, y un - considerable aumento en la conductividad del baño al aumentar los sólidos.

Sin embargo estas características del baño parecen no influir en los resultados obtenidos en las aplicaciones en cuanto a pesos y espesores ya que como mencionamos son constantes e independientes del contenido de - sólidos en el baño.

Es de hacer notar que la introducción de otro pigmento, azul ftalocianina, como se hizo en la elaboración de la electropintura con pigmento D no tiene influencia notable en las características obtenidas tanto del



GRAFICA 27

baño como de la película; o al menos en esa proporción y bajo las mismas condiciones.

T A B L A 12

SOLIDOS (%)	pH			CONDUCTIVIDAD <sup>+</sup>		
	PIGMENTO			PIGMENTO		
	E	F	D-AZUL	E	F	D-AZUL
5	8.99	8.20	8.35	0.35	0.33	0.33
10	8.86	8.06	8.30	0.69	0.64	0.66
15	8.82	7.97	8.30	1.04	0.94	1.01
20	8.80	7.95	8.10	1.15	1.20	1.33
25	8.76	7.90	8.50	1.55	1.42	1.73

+ En milisiemens

COMPARACION DE LOS RESULTADOS ENTRE LOS PIGMENTOS AZUL FTALOCIANINA, VER DE FTALOCIANINA, NEGROCOLOR 100, NEGROCOLOR 200, NEGRO CK-3 (ALEMAN) Y NEGRO LAMPARA 101 (ALEMAN).

DATOS SOBRE LA FORMULACION.

La preparación de las electropinturas fueron realizadas según la fórmula de la Tabla (13). El material concentrado a 42% de sólidos y diluido para su aplicación al 12% de sólidos, con una relación pigmento/vehículo -

T A B L A 13

FORMULACION DE ELECTROPINTURAS

	GRAMOS	NO VOLATILES
<b>MOLIENDA</b>		
Resina Acrílica (35% no volátiles)	690	241.5
Pigmento	150	150.0
Agua destilada	<u>160</u>	<u>-----</u>
	1,000	391.5
<b>VEHICULO</b>		
Resina Acrílica (70% no volátiles)	614	430
ftalato de Dibutilo	54	---
Alcohol	54	---
Agua destilada	260	---
Amina	<u>18</u>	<u>---</u>
	1,000	430
<b>REDUCCION A 42% DE NO VOLATILES RELACION PIGMENTO/VEHICULO: 0.100/1</b>		
Vehículo	734	315.6
Molienda	<u>266</u>	<u>104.4</u>
	1,000	420.0
<b>REDUCCION FINAL A 12% DE NO VOLATILES PARA ELECTROPINTAR</b>		
Electropintura (42% no volátiles)	1,143	480
Agua destilada	<u>2,857</u>	<u>---</u>
	4,000	480

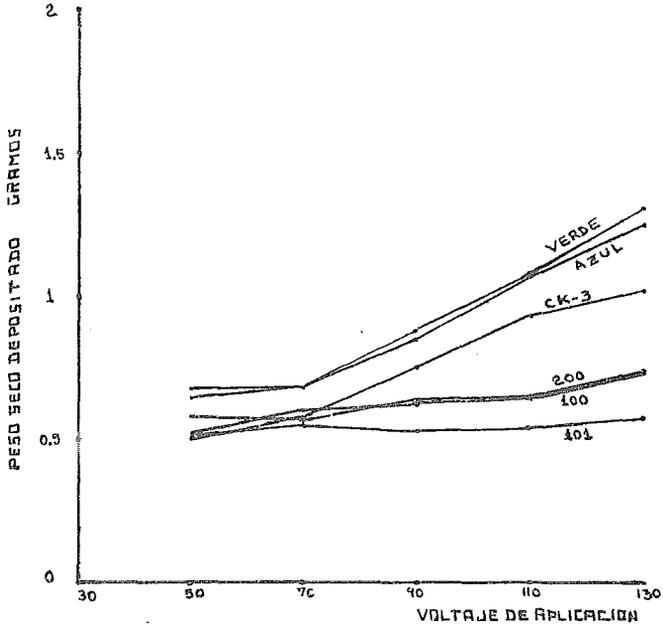
de 0.1/l. Las moliendas, en molino de bolas, fueron para los pigmentos azul y verde durante 48 horas, y la de los pigmentos negros durante 72 horas. Las diferencias en el tiempo de molienda son debidas a la capacidad de los pigmentos para alcanzar el tamaño apropiado de partícula para su aplicación. La electrodeposición de las pinturas fue realizada despues de ser añejadas durante 40 horas a una temperatura de 40°C, bajo agitación constante.

#### RESULTADOS EN LAS APLICACIONES.

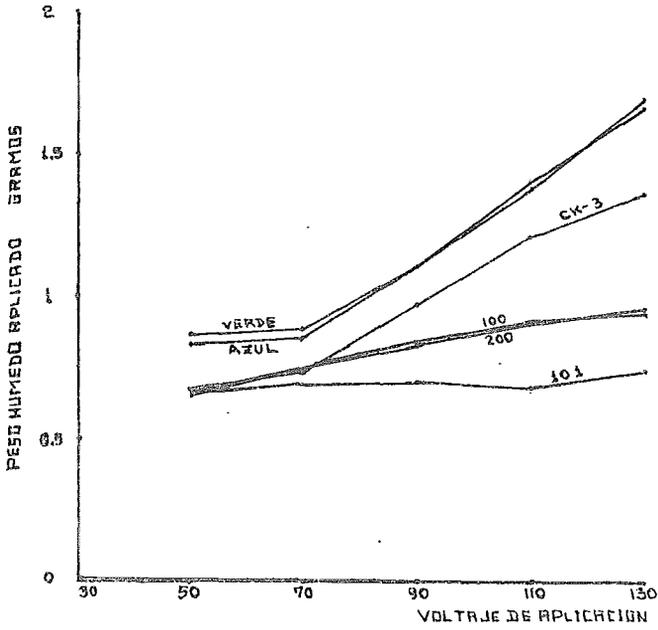
Puede observarse en las Gráficas (28), (29), (30), (31) y (32) los resultados obtenidos en los seis pigmentos en propiedades tales como peso seco, peso húmedo, espesor y volumen depositado, ademas del brillo, cuando aplicados en láminas con un área total de 280 cm<sup>2</sup> y siendo la temperatura de aplicación de 24± 1°C.

Es de notarse en las gráficas mencionadas un comportamiento semejante de los pigmentos azul y verde ftalocianina, a los distintos voltajes empleados.

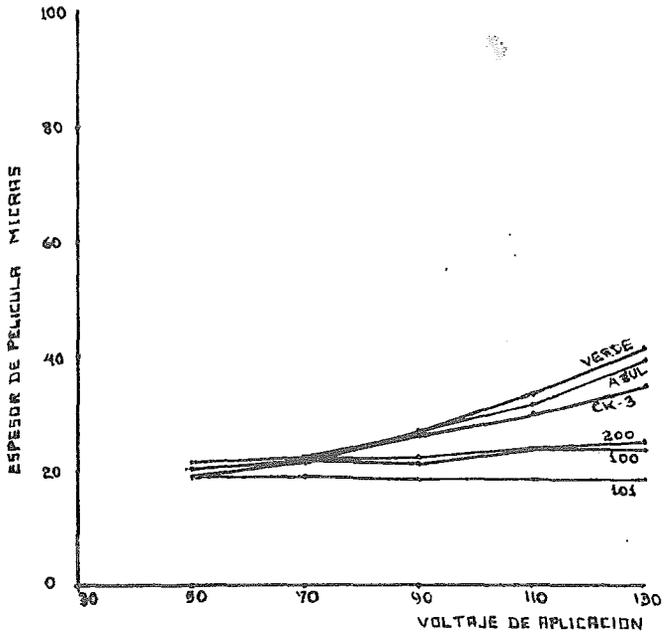
En cuanto a los pigmentos negros pueden notarse resultados variados en cada uno de ellos, siendo semejante el comportamiento de los pigmentos Negrocolor 100 y Negrocolor 200.



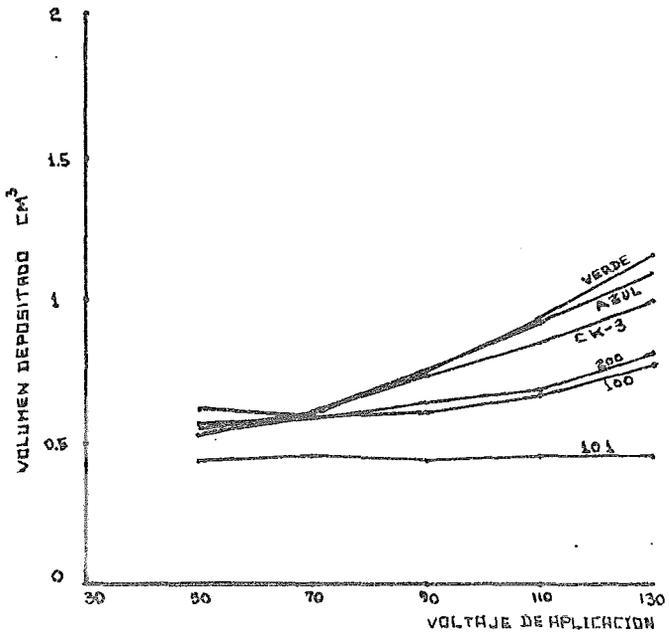
GRAFICA 28



GRAFICA 29



GRAFICA 30



GRAFICA 31

El brillo obtenido también es diferente en cada uno de los seis pigmentos, considerando similares los de azul y verde ftalocianina, y siendo aproximados a estos los resultados obtenidos con los Negrocolor 100 y 200.

Aparte de que las condiciones de formulación y preparación de los baños - fueron iguales para los seis pigmentos, el control de los mismos para propiedades tan importantes como temperatura de aplicación, pH y conductividad fue realizado antes y después de las aplicaciones. Los resultados - son dados en las Tablas (14) y (14-A). Los valores obtenidos son casi - iguales y se puede considerar plenamente que no son determinantes en los resultados obtenidos en las aplicaciones.

Las aplicaciones en una área de menores proporciones,  $200 \text{ cm}^2$  totales, - muestran resultados proporcionales en cuanto a espesores de película para los seis pigmentos cuando comparados a los espesores en áreas de  $280 \text{ cm}^2$ , como puede verse en las Gráficas (33), (34) y (35).

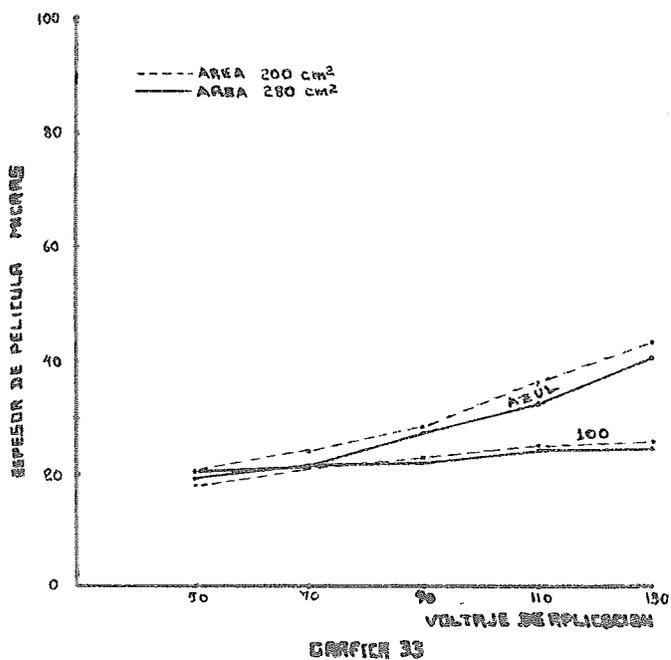
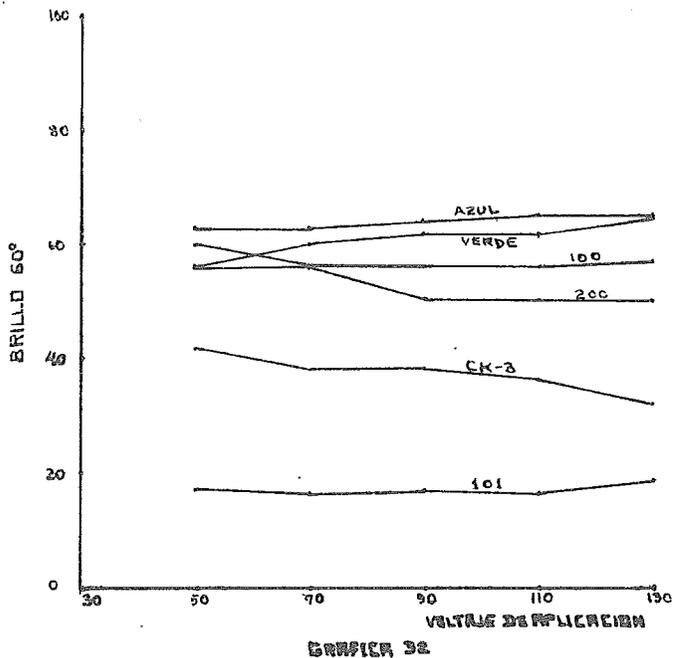
Comparando los resultados obtenidos entre las dos áreas aplicadas son proporcionales. Las Tablas (15) y (16) muestran el peso de película obtenido por centímetro cuadrado en una y otra área de aplicación, además el volumen de pintura depositada por metro cuadrado de área de aplicación.

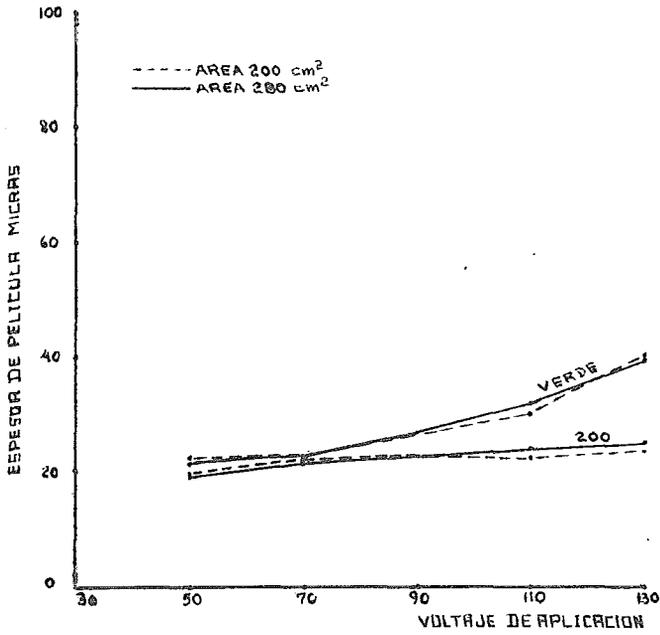
T A B L A 14

CARACTERISTICAS DE LOS BAÑOS ANTES DE LAS APLICACIONES						
PIGMENTO	VERDE	AZUL	101	100	200	CK-3
TEMPERATURA (°C)	24.0	23.0	24.0	23.5	23.5	23.0
CONDUCTIVIDAD (mS)	1.18	1.14	1.12	1.20	1.12	1.10
pH	7.96	8.15	8.30	8.25	8.00	8.05

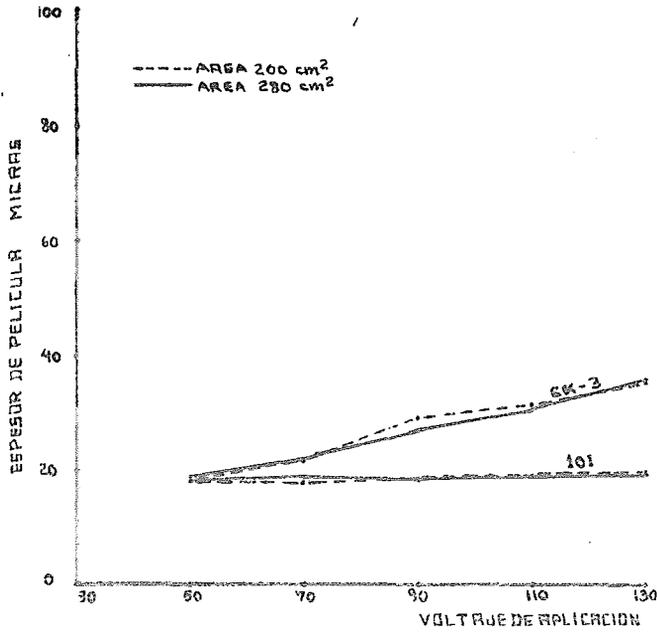
T A B L A 14-A

CARACTERISTICAS DE LOS BAÑOS DESPUES DE LAS APLICACIONES						
PIGMENTO	VERDE	AZUL	101	100	200	CK-3
TEMPERATURA (°C)	25.5	24.2	25.0	24.0	24.2	24.0
CONDUCTIVIDAD (mS)	1.18	1.13	1.12	1.21	1.13	1.12
pH	7.96	8.10	8.30	8.15	8.25	7.90





GRAFICA 34



GRAFICA 35

T A B L A 15

PESO SECO DEPOSITADO EN MILIGRAMOS POR CENTIMETRO CUADRADO												
VOLTAJE	A Z U L		V E R D E		NEGRO 101		NEGRO 100		NEGRO 200		NEGRO CK-3	
	A R E A		A R E A		A R E A		A R E A		A R E A		A R E A	
	200	280	200	280	200	280	200	280	200	280	200	280
50	2.10	2.30	2.41	2.41	1.65	1.92	1.66	1.84	1.87	1.84	1.62	1.81
70	2.45	2.47	2.31	2.43	1.85	1.94	2.00	2.09	2.07	2.20	2.11	2.12
90	----	3.05	----	3.07	1.80	1.94	2.29	2.24	2.29	2.30	2.77	2.72
110	3.59	3.86	3.62	3.88	2.00	1.95	2.38	2.36	2.14	2.48	2.65	3.35
130	4.30	4.56	4.24	4.25	2.10	2.13	2.49	2.60	2.62	2.63	3.61	3.71

T A B L A 16

VOLUMEN DE PINTURA DEPOSITADA EN CENTIMETROS CUBICOS POR METRO CUADRADO DE AREA DE APLICACION												
VOLTAJE	A Z U L		V E R D E		NEGRO 101		NEGRO 100		NEGRO 200		NEGRO CK-3	
	A R E A		A R E A		A R E A		A R E A		A R E A		A R E A	
	200	280	200	280	200	280	200	280	200	280	200	280
50	20.6	19.8	22.6	22.1	17.8	18.3	17.8	20.5	19.5	19.0	17.8	18.8
70	24.6	24.1	22.8	22.8	18.0	19.0	21.1	21.1	22.1	21.3	21.8	21.8
90	----	29.9	----	24.1	17.8	18.5	22.8	21.6	22.8	22.8	29.2	26.6
110	36.8	34.8	30.5	31.7	18.5	19.0	24.9	24.1	22.6	24.6	31.7	30.5
130	43.2	41.9	40.6	40.6	19.3	19.0	25.4	24.1	24.1	25.4	35.8	35.8

Poder de Penetración en los pigmentos negros. El poder de penetración en estos pigmentos fue evaluado por el Método ICI. La Figura (6) muestra el aparato empleado para tal medición. Consiste de un recipiente rectangular de un material aislante en una de cuyas paredes es colocado el cátodo cuya área es de las mismas dimensiones de dicha pared; el ánodo es un prisma triangular el cual no tiene una de sus caras rectangulares y una de sus bases triangulares está perforada circularmente en la parte central. El dispositivo es sumergido en el baño, cuidando que este no se derrame en el interior del prisma, de tal manera que el único contacto entre el baño y el interior del cuerpo sea efectuado por medio de la perforación. Una vez adaptado el aparato y bajo agitación constante se realiza la aplicación. La tensión de aplicación fue de 350 volts.

Los resultados son expresados en % entre la relación de espesor de película en el interior del prisma a distintas distancias del orificio y el espesor de película en una de las caras exteriores.

Los resultados están dados en la Tabla (16-A).

Es lógico pensar que la diferencia en el poder de penetración sea debido a las distintas capacidades conductoras de las películas aplicadas.

T A B L A 16-A

DISTANCIA (cm)	Pigmento negro			
	101	100	200	CK <sup>3</sup>
24	4.04	13.51	16.93	10.94
17	9.09	22.65	27.32	14.28
9	12.04	40.54	43.67	32.37
1	20.45	50.74	54.64	39.98

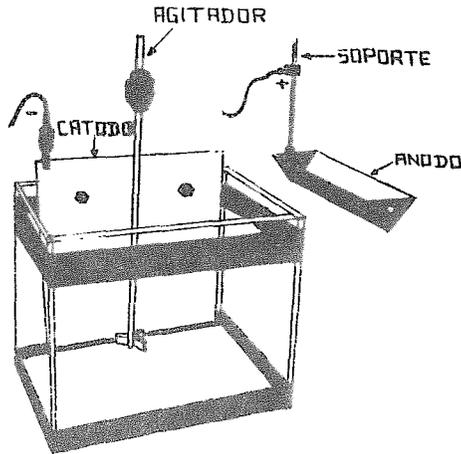


FIGURA 6

CAPÍTULO V

RENDIMIENTO ELECTRICO

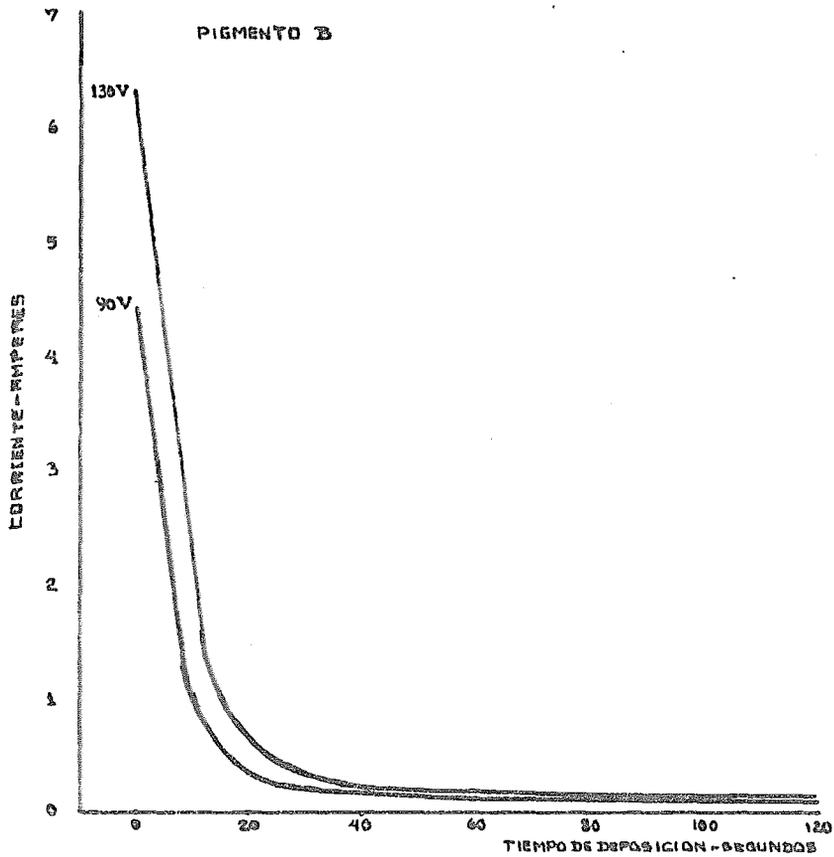
Se ha mencionado en el Capítulo II que el sistema de aplicación por electrodeposición puede realizarse manteniendo constante ya sea la intensidad de corriente a través del circuito o bien haciéndolo con la tensión o diferencia de potencial aplicada entre los electrodos.

En las pruebas realizadas y reportadas en el presente trabajo se mantuvo siempre constante la diferencia de potencial durante cada una de las aplicaciones. Fueron empleadas tensiones de 50 a 130 volts.

La corriente fue conectada cuando la pieza estaba completamente sumergida. En este caso que se trabajó con voltaje constante, la densidad de corriente se incrementó a valores muy altos cuando la corriente era conectada y entonces disminuyó cuando el espesor de película se fue incrementando. -- La Gráfica (36) muestra curvas típicas de electrodeposición.

Lo mas importante en cualquier proceso es el aspecto económico, y uno de los mas importantes en el proceso del electropintado es el consumo de corriente eléctrica durante el período de electrodeposición.

El presente capítulo tiene como finalidad el encontrar la fórmula adecuada para calcular la cantidad de corriente eléctrica consumida durante el proceso de electropintado y calcular a partir de ésta el rendimiento eléctrico obtenido, variando las condiciones de aplicación y realizando modificaciones en la electropintura concernientes a la pigmentación.



**GRAFICA 36. CURVA TIPICA DE ELECTRODEPOSICION A DOS DISTINTOS VOLTAJES PARA UNA ELECTROPINTURA BLANCA CON RELACION PIGMENTO/VEHICULO DE 0.5/1 Y 12% DE SOLIDOS.**

El cálculo de la corriente eléctrica consumida durante la electrodeposición es el cálculo del área bajo las curvas en la Gráfica (36); la cual se da a continuación.

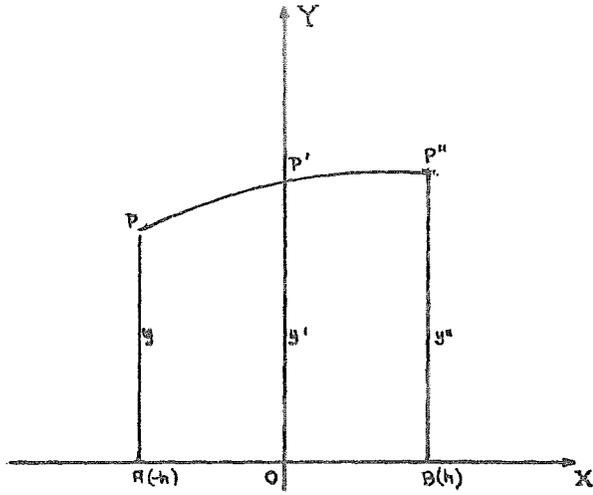
#### FORMULA DE SIMPSON

Una de las mayores aproximaciones del área bajo una curva, consiste en unir áreas parciales por arcos de parábolas y sumando las áreas bajo -- esos arcos. La obtención del área bajo cada arco está dada por la demostración siguiente.

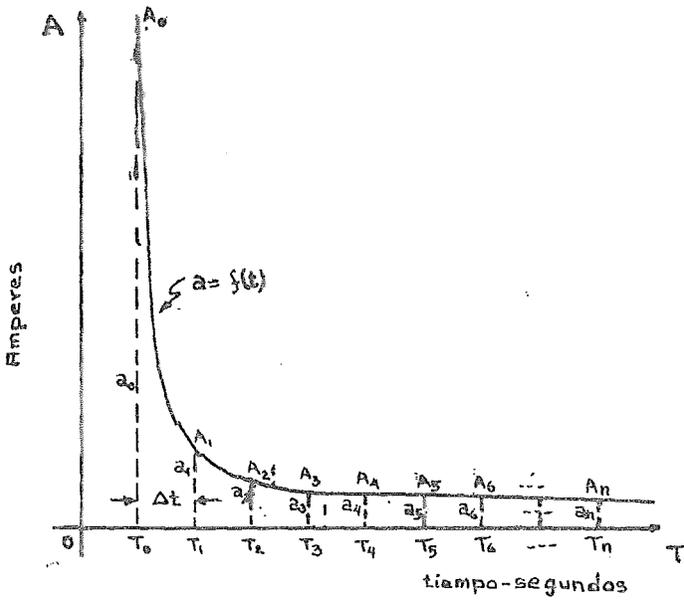
Cálculo del área bajo una parábola de eje paralelo al eje de las Y. En la Gráfica (37) el punto P', del arco parabólico PP'' está elegido de manera que AO=OB. Las ordenadas de P, P' y P'' son respectivamente y, y', y'', y 2h es la distancia entre las ordenadas de P y P''.

Solución.-- Tomemos para eje de las Y la ordenada P' como en la figura. - Entonces, AB=2h. La ecuación de una parábola de eje paralelo al eje de las Y es  $(x-h)^2 = 2p(y-k)$ . Si de esta ecuación despejamos el valor de y, se obtiene una ecuación de la forma

$$y = ax^2 + 2bx + c \dots\dots\dots (1)$$



GRAFICA 37



GRAFICA 30

El área APP''B es según la fórmula de la integral definida

$$\text{Area} = \int_b^a y dx \quad \text{donde } y = f(x)$$

o sea que substituyendo el valor de y, de la fórmula (1)

$$\text{Area} = \int_{-h}^h (ax^2 + 2bx + c) dx$$

integrando

$$\text{Area} = \left[ \frac{ax^3}{3} + bx^2 + cx \right]_{-h}^h$$

La cual desarrollando da finalmente

$$\text{Area} = \frac{2ah^3}{3} + 2ch \dots\dots\dots (2)$$

que representa el área bajo el arco parabólico PP'' y el eje X.

Ahora, si en la fórmula (1)

$$\begin{array}{ll} x = -h & y = ah^2 - 2bh + c \\ x = 0 & y' = c \\ x = h & y'' = ah^2 + 2bh + c \end{array}$$

resolviendo este sistema de ecuaciones obtendremos que:

$$a = \frac{y'' + y - 2y'}{2h^2}$$

$$b = \frac{y'' - y}{4h}$$

$$c = y'$$

Si sustituimos estos valores en la ecuación (2) y desarrollamos obtenemos finalmente

$$\text{Area} = \frac{2ah^3}{3} + 2ch = \frac{h}{3} (y + 4y' + y'') \dots (3)$$

FORMULA DE SIMPSON APLICADA AL CALCULO DE LOS COULOMBIOS TOTALES EN EL PROCESO DE ELECTROPINTADO.

El método de Simpson está basado en éste resultado y consiste en substituir cualquier curva  $y = f(x)$  por arcos de parábola. Por ello dividimos el intervalo (A, B) en n partes iguales (en donde n es un número par) - con lo cual es posible trazar otras tantas ordenadas; la aproximación - consiste en suponer que en vez de la curva  $y = f(x)$  es posible hacer pasar arcos de parábola entre cada tres ordenadas consecutivas, con lo cual el área total queda dividida en  $n/2$  áreas parciales que se pueden calcular con ayuda de la fórmula (3). Lo anterior queda explicado con lo siguiente.

En la Gráfica (38) las abscisas estarán representadas por el tiempo de electrodeposición y las ordenadas por la corriente que pasa por el sistema. Dividamos el intervalo desde  $t = 0T_1$  hasta  $t = 0T_n$  en un número par (igual a  $n$ ) de partes, cada una igual a  $\Delta t$ . Por cada serie de tres puntos sucesivos  $A_0, A_1, A_2; A_2, A_3, A_4;$  etc. se trazan arcos de parábolas con ejes verticales. Las ordenadas de esos puntos son  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$  como se indica.

Así se reemplaza el área  $T_0, A_0, A_1, \dots, A_n, T_n$ , por una serie de tiras parabólicas dobles como  $T_0A_0A_1A_2T_2$ , cuya extremidad superior es en cada caso un arco parabólico. El área de cada una de estas tiras se obtiene empleando la fórmula (3):

$$\text{Area} = \frac{h}{3} (y + 4y' + y'')$$

De ese ejemplo:

Para la primera área,  $h = \Delta t$ ,  $y = a_0$ ,  $y' = a_1$ ,  $y'' = a_2$ . Luego

$$\text{Area } T_0A_0A_1A_2T_2 = \frac{\Delta t}{3} (a_0 + 4a_1 + a_2)$$

Para la segunda área,  $h = \Delta t$ ,  $y = a_2$ ,  $y' = a_3$ ,  $y'' = a_4$ . Luego

$$\text{Area } T_2A_2A_3A_4T_4 = \frac{\Delta t}{3} (a_2 + 4a_3 + a_4)$$

Y en general

$$\text{Area } T_{n-2} A_{n-2} A_{n-1} A_n T_n = \frac{\Delta t}{3} (a_{n-2} + 4a_{n-1} + a_n)$$

Sumando obtenemos la fórmula de Simpson

$$\text{Area total} = \frac{\Delta t}{3} (a_0 + 4a_1 + 2a_2 + 4a_3 + 2a_4 + \dots + 2a_{n-2} + 4a_{n-1} + a_n)$$

La cual en forma definitiva podemos poner como:

$$\text{Area Total} = \int_{T_n}^{T_0} f(t) dt = \frac{\Delta t}{3} [a_0 + a_n + 4I + 2P] \dots\dots (4)$$

en donde I es la suma de las ordenadas impares

$$I = a_1 + a_3 + \dots\dots + a_{n-1}$$

y P es la suma de las ordenadas pares

$$P = a_2 + a_4 + \dots\dots + a_{n-2}$$

La fórmula (4) representa los coulombios totales (Ampere-segundo) empleados cuando por electropintado se realiza una aplicación en el intervalo de tiempo de  $T_0$  a  $T_n$ .

Los siguientes ejemplos nos ilustran la aplicación de la fórmula anterior:

En las aplicaciones de una electropintura blanca, en un baño con un contenido de sólidos de 12% y relación pigmento/vehículo de 0.50/1, preparada a partir del pigmento A, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo de Deposición (Segundos)	AMPERES	
	Voltaje de Aplicación	
	50	130
$T_0 = 0$	$a_0 = 2.70$	6.30
$T_1 = 20$	$a_1 = 0.50$	0.65
$T_2 = 40$	$a_2 = 0.23$	0.29
$T_3 = 60$	$a_3 = 0.15$	0.20
$T_4 = 80$	$a_4 = 0.10$	0.15
$T_5 = 100$	$a_5 = 0.075$	0.14
$T_n = 120$	$a_n = 0.06$	0.13

De la fórmula (4) tenemos  $\Delta t = 20$

Para 50 volts:

$$\text{Coulombios Consumidos} = \frac{20}{3} [2.70 + 0.06 + 4(0.50+0.15+0.075) + 2(0.23+0.10)]$$

$$\text{Coulombios Consumidos} = 41.46$$

Para 130 volts:

$$\text{Coulombios Consumidos} = \frac{20}{3} [6.30 + 0.13 + 4(0.65 + 0.20 + 0.14) + 2(0.29 + 0.15)]$$

$$\text{Coulombios Consumidos} = 75.13$$

El cálculo de los coulombios consumidos fueron obtenidos, para todas las aplicaciones, de la fórmula (4) y a partir de los resultados fueron calculados los rendimientos eléctricos aquí mencionados.

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EFECTUADAS EN EL CAPITULO IV

DISTINTOS TIPOS DE TITANIO R-63.- Los resultados en cuanto a coulombios consumidos para los seis pigmentos en cada uno de los voltajes de aplicación son mostrados en la Gráfica (39). En ésta gráfica se nota un aumento en el consumo de coulombios cuando se aumenta el voltaje, las variaciones entre uno y otro pigmento podemos considerarlas marginales.

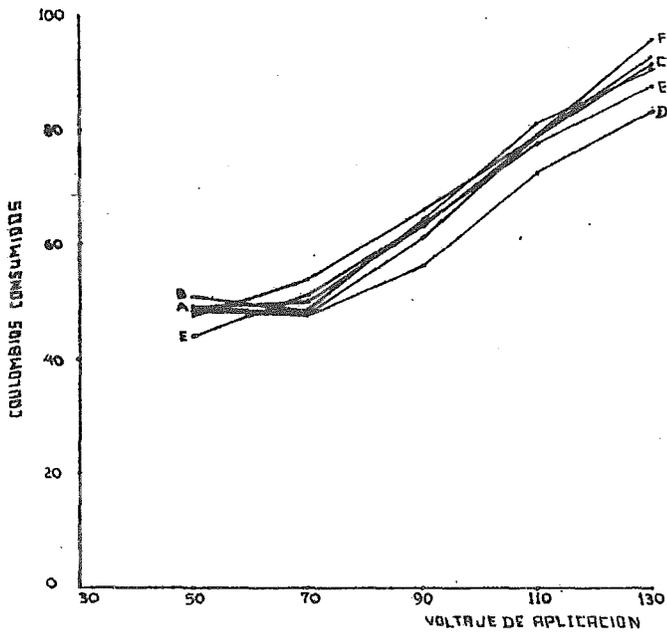
Los rendimientos eléctricos en centímetros cúbicos de pintura depositada por coulombios son mostrados en la Gráfica (40) y se pueden considerar semejantes entre los seis pigmentos, notándose mayor rendimiento a menores voltajes y poca variación con respecto al aumento de voltaje.

Resistencia de los baños y de las películas obtenidas. La resistencia total del sistema, baño y pintura electrodepositada, está dada por:

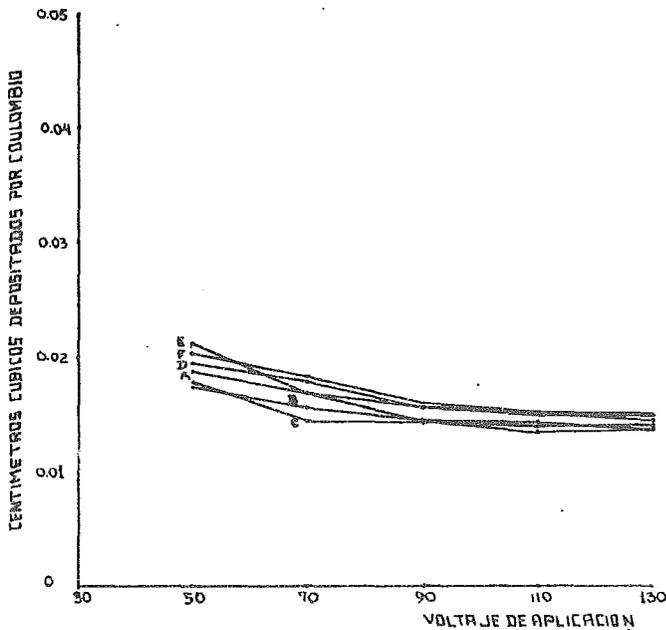
$$R_T = R_B + R_P$$

donde:

- $R_T$  = Resistencia Total.
- $R_B$  = Resistencia del Baño.
- $R_P$  = Resistencia de la Película depositada.



GRAFICA 39



GRAFICA 40

La resistencia de un conductor es directamente proporcional a su longitud e inversamente proporcional a su área; o sea que para calcular la resistencia del baño ( $R_B$ ) tenemos:

$$R_B = \frac{L}{C_B \times S} \dots\dots (5)$$

donde:

L = Longitud entre los electrodos en el baño = 8.25 cm

S = Area de aplicación = 280 cm<sup>2</sup>

C<sub>B</sub> = Conductividad del baño en Siemens/cm.

La resistencia total del sistema es igual a la diferencia de potencial entre los electrodos del baño dividida por la corriente transmitida entre ellos al final de la aplicación o sea:

$$R_T = \frac{V_f}{I_f} \dots\dots (6)$$

y ya que trabajamos a voltaje constante el valor de  $V_f$  será 50, 70, 90, 110 ó 130 volts según se indique. Por lo anterior:

$$\frac{V_f}{I_f} = R_B + R_P \dots\dots (7)$$

de donde la resistencia final de la película aplicada ( $R_P$ ) será:

$$R_P = \frac{V_f}{I_f} - R_B \dots\dots\dots (8)$$

El área de aplicación (S) fue siempre de 280 cm<sup>2</sup>, la longitud (L) entre los electrodos de 8.25 cm y por lo tanto la resistencia del baño haciendo las sustituciones en la ecuación (5) quedará:

$$R_B = \frac{0.0294}{C_B \cdot cm} \dots\dots\dots (9)$$

La Tabla (17) muestra las conductividades, y resistencias de los baños preparados con los seis pigmentos empleados.

T A B L A 17

PIGMENTO	CONDUCTIVIDAD (SIEMENS+/CM)	RESISTENCIA (OHMS)
A	0.00090	32.7
B	0.00091	32.3
C	0.00096	30.6
D	0.00092	31.9
E	0.00092	31.9
F	0.00087	33.7

+ Siemen = Mho (Recíproco de ohm)

Ya con anterioridad, segunda fase experimental, se había mencionado el hecho de que las resistividades de los baños eran semejantes e independientes de la resistividad del pigmento por lo que no es sorprendente el hecho de que las resistencias de los baños con los seis diferentes pigmentos sean muy parecidas.

La Tabla (18) muestra las resistencias (ohms) de las películas obtenidas de los baños preparados con los seis pigmentos, calculadas a partir de la ecuación (8).

T A B L A      18

PIGMENTO	VOLTAJE DE APLICACION			
	70	90	110	130
A	1,137	915	814	967
B	1,137	915	814	967
C	969	917	871	969
D	1,368	1,233	1,068	1,148
E	1,138	978	932	1,008
F	1,136	966	914	908

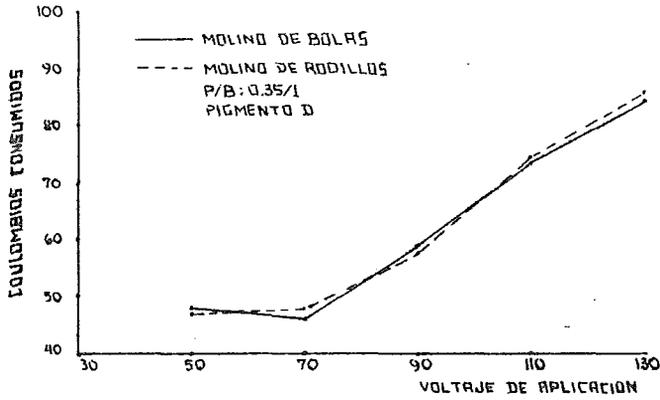
Haciendo la comparación entre las resistividades de los pigmentos dadas en la segunda fase experimental y la resistencia de la película obtenida (la resistencia es directamente proporcional a la resistividad) no -

se encuentra ninguna relación directa; lo que quiere decir que la resistencia de la película obtenida depende en gran parte de la resina empleada y no del pigmento, al menos para el caso del bióxido de titanio en -- electropinturas con una relación pigmento/vehículo de 0.50/1.

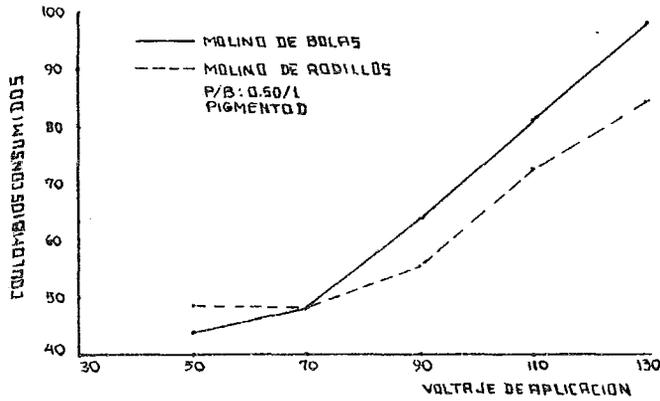
COMPARACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN DISTINTOS TIPOS DE MOLIENDA Y DIFERENTES RELACIONES PIGMENTO/VEHICULO. Las Gráficas (41), (42) y (43) muestran los coulombios consumidos al hacer la electrodeposición de pinturas preparadas con el Pigmento D, en dos tipos de moliendas y a dife--rentes relaciones pigmento/vehículo.

Los resultados son casi iguales en los dos tipos de molienda para cada -- una de las relaciones pigmento/vehículo. La Gráfica (44) muestra los resultados cuando se comparan los coulombios consumidos a las relaciones -- pigmento/vehículo empleadas, aunque se muestran casi iguales se nota un ligero aumento en consumo de coulombios al aumentar la relación pigmento/vehículo.

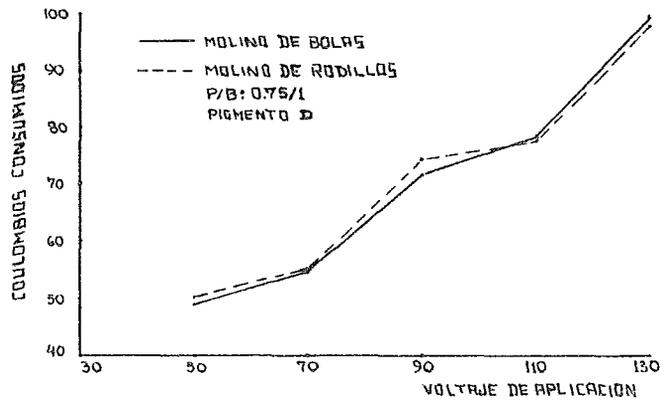
Las Gráficas (45), (46) y (47) muestran los resultados en cuanto a ren--dimiento eléctrico expresado en coulombios necesarios para depositar un centímetro cúbico de pintura, se notan ligeramente mayores los consumos de coulombios para las moliendas en rodillos.



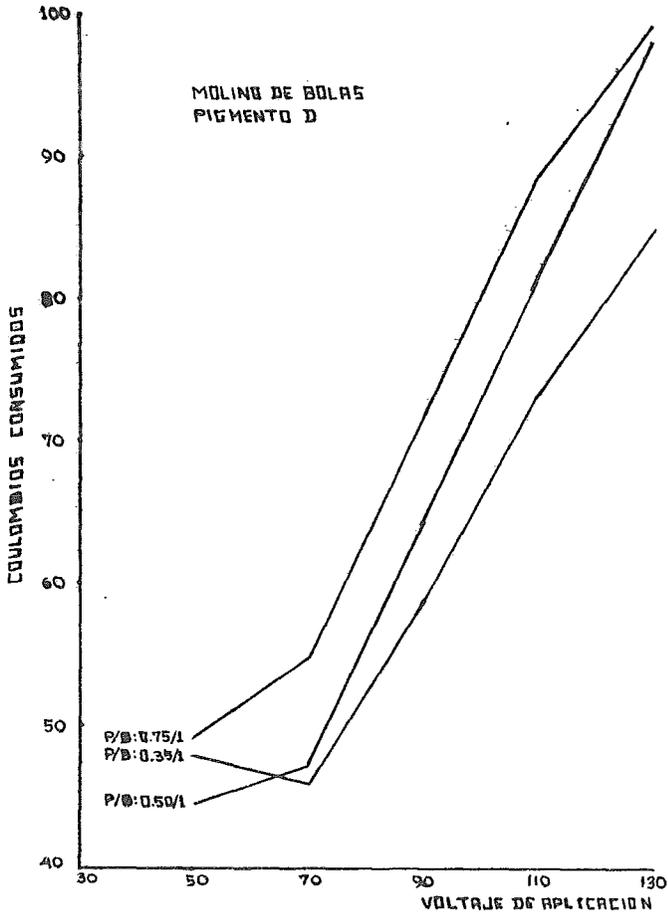
GRAFICA 41



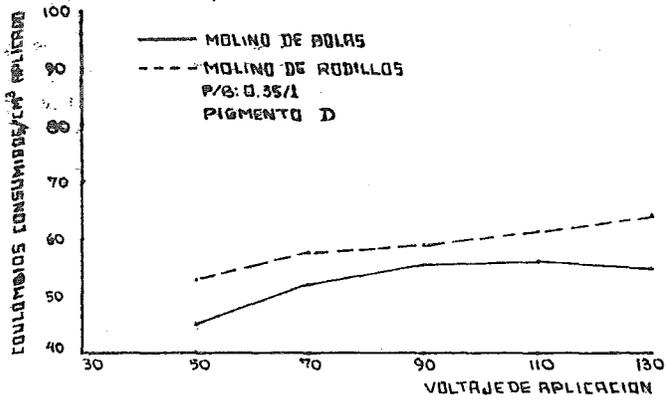
GRAFICA 42



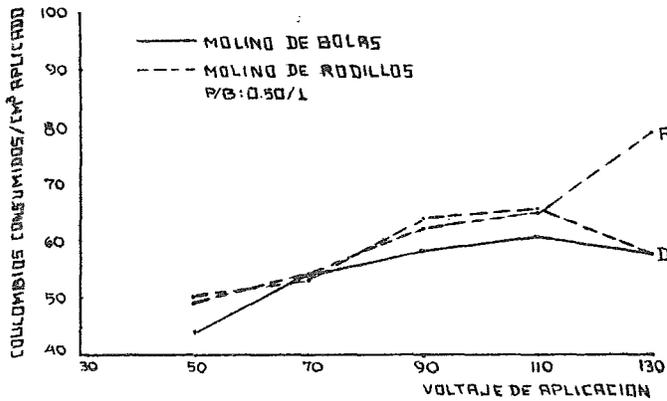
GRAFICA 43



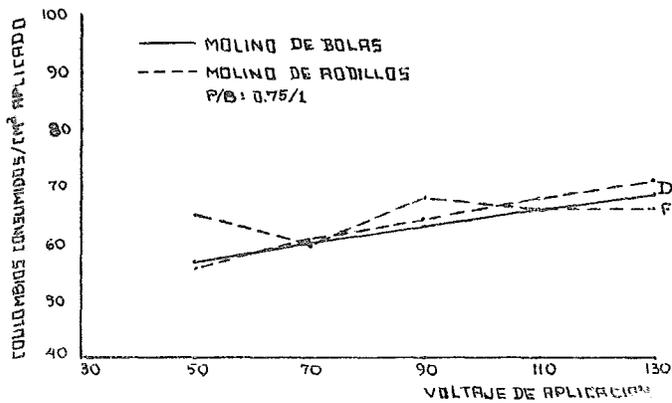
GRAFICA 44



GRAFICA 45



GRAFICA 46



GRAFICA 47

La Gráfica (48) muestra el mismo rendimiento eléctrico comparando las distintas relaciones pigmento/vehículo, al aumentar esta relación aumenta la cantidad de coulombios consumidos.

De acuerdo con los resultados obtenidos es necesario escoger un sistema que nos de la mejor calidad de película depositada a menos consumo de corriente; en este caso notamos mayor consumo de corriente al aumentar la relación pigmento/vehículo y de las observaciones visuales de las películas obtenidas notamos disminución de brillo y descomposición del flujo de la película con tendencia a formación de cráteres y cúmulos al aumentar la relación pigmento/vehículo.

Las Tablas (19) y (20) muestran los resultados en cuanto a resistencia de los baños y las resistencias de las películas obtenidas respectivamente en los dos tipos de molienda y diferentes relaciones pigmento/vehículo. (Pigmento D).

T A B L A 19

RELACION P/B	Conductividad y Resistencia de los Baños			
	C <sub>B</sub>		R <sub>B</sub>	
	MR <sup>+</sup>	MB <sup>++</sup>	MR	MB
0.35/1	0.00085	0.00085	34.6	34.6
0.50/1	0.00092	0.00086	31.9	34.2
0.75/1	0.00096	0.00091	30.6	32.5

+ Molino de Rodillos  
++ Molino de Bolas

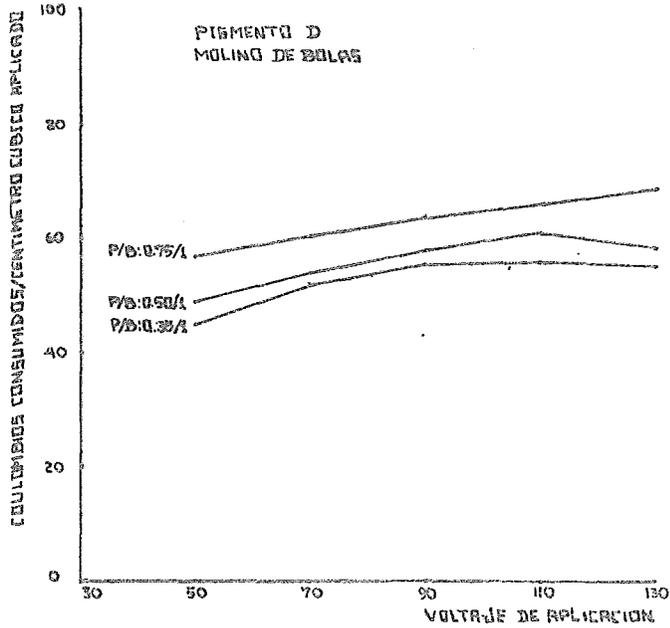


GRAFICO 48

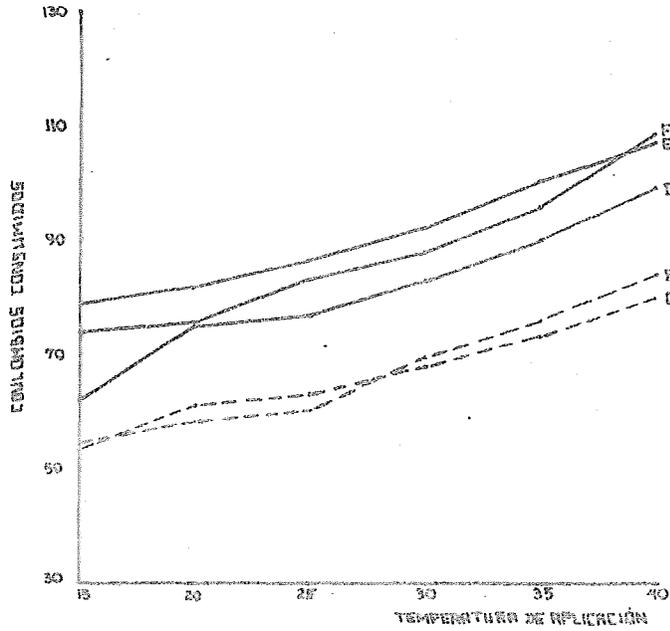


GRAFICO 49

T A B L A 20

Resistencia de las películas (ohms) a distintas relaciones P/B y dife-  
rentes moliendas

RELACION P/B	70		90		110		130	
	MR+	MB++	MR	MB	MR	MB	MR	MB
0.35/1	1,310	1,310	1,255	1,425	1,190	1,190	1,145	1,240
0.50/1	1,368	1,045	1,253	847	1,068	745	1,148	980
0.75/1	794	839	646	634	617	584	711	879

+ Molino de Rodillos  
++ Molino de Bolas

Se ha mencionado que la resistencia del baño es independiente de la resistencia del pigmento, Capítulo IV, por lo que depende mas de la resina; podemos observar en la Tabla (19) que al aumentar la cantidad de pigmento disminuye la resistencia del baño, y esto es debido a que con el aumento de pigmento va unida una disminución de la resina empleada, conservando la misma cantidad de sólidos en el baño.

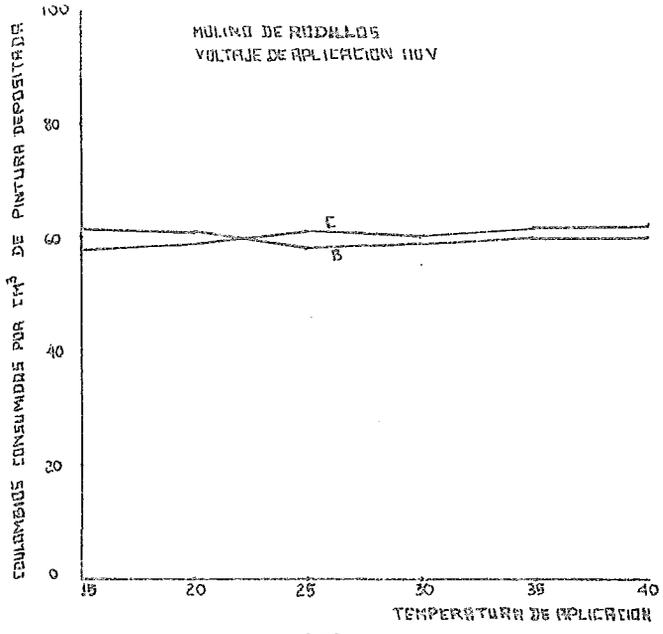
Los resultados de las Tablas (19) y (20) demuestran que la concentración del pigmento en el baño si tiene influencia en la resistencia del baño y la resistencia de la película. Al aumentar la relación pigmento/vehículo disminuye la resistencia de la película depositada. Se mencionó también que el poder de penetración disminuye al aumentar la relación pigmento/vehículo (Ver Tabla 11), la Tabla (20) muestra el porque de lo anterior, es decir la disminución de la resistencia de la película trae consigo la disminución en el poder de penetración.

VARIACION EN LA TEMPERATURA DE APLICACION. La Gráfica (49) muestra los coulombios consumidos para las cinco electropinturas empleadas, muestra un aumento en el consumo de corriente al aumentar la temperatura de aplicación. Se hace notar que de las observaciones visuales de las aplicaciones el mejor flujo de película se obtiene entre los límites de 20°C y 30°C. El voltaje de aplicación fue de 110 volts.

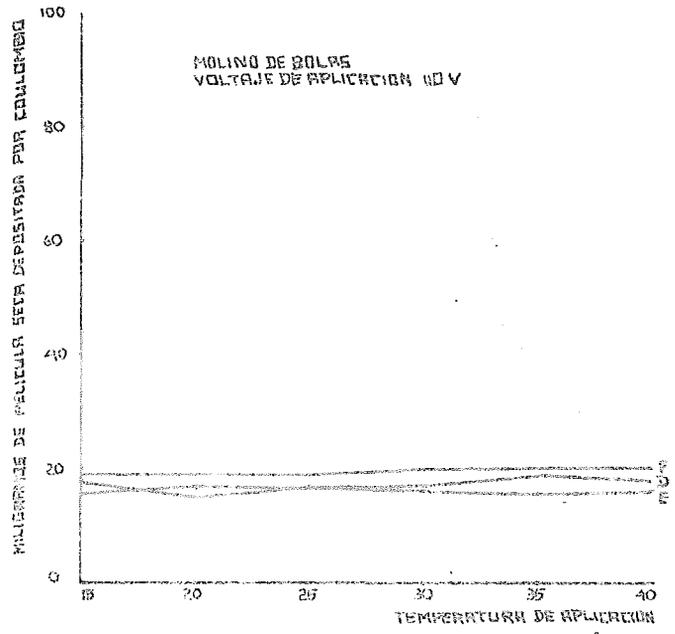
Se han reportado trabajos en los cuales se menciona que los rendimientos eléctricos obtenidos de un mismo baño al variar la temperatura son constantes e independientes de esta última. La Gráfica (50) muestra el rendimiento eléctrico expresado en la cantidad de coulombios necesarios para depositar un centímetro cúbico de electropintura, los pigmentos C y B vienen a demostrar lo dicho anteriormente. La Gráfica (51) muestra el rendimiento eléctrico expresado en miligramos de película seca depositada por coulombios en una área total de 280 cm<sup>2</sup> para los pigmentos D, E y F; como se ve los pesos depositados son casi constantes e independientes de la temperatura de aplicación.

La Tabla (21) muestra las conductividades y las resistencias de los baños las cuales aumentan y disminuyen respectivamente al aumentar la temperatura, de aquí que los pesos y espesores obtenidos aumenten al aumentar la temperatura.

La Tabla (22) muestra las resistencias de las películas, queda corrobora-



GRAFICA 50



GRAFICA 51

rado lo dicho anteriormente que al disminuir la relación pigmento/vehículo aumenta la resistencia de la película, el pigmento D-Verde muestra mayores valores que los pigmentos E y F, ya que la relación pigmento/vehículo es de 0.35/1.

T A B L A 21

Conductividades y Resistencias de los baños con los pigmentos D-Verde, E y F, cuando se varía la temperatura de aplicación.

TEMPERATURA (°C)	CONDUCTIVIDADES PIGMENTO			RESISTENCIAS PIGMENTO		
	D	E	F	D	E	F
	15	0.690	0.89	0.82	47.6	33.1
20	0.775	0.98	0.90	38.0	30.1	32.7
25	0.870	1.08	0.99	33.9	27.2	29.7
30	0.950	1.18	1.06	31.0	24.9	27.8
35	1.040	1.26	1.14	28.3	23.3	25.7
40	1.140	1.36	1.24	25.8	21.6	23.7

VARIACION DE SOLIDOS DE APLICACION.- La Gráfica (52) muestra los coulombios consumidos por los pigmentos D-Azul, E y F, al variar los sólidos de aplicación siendo el voltaje de aplicación de 110 volts. Hay un notable aumento en el consumo de corriente al aumentar los sólidos de aplicación y diferencias no muy notables entre los tres pigmentos,

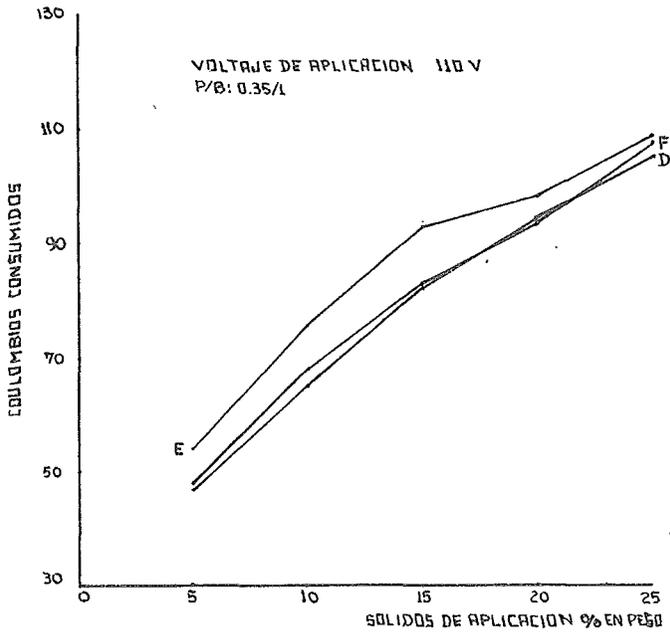
T A B L A 22

Resistencia de las películas obtenidas en la aplicación de electropinturas con los pigmentos D-Verde, E y F al variar la temperatura de aplicación.

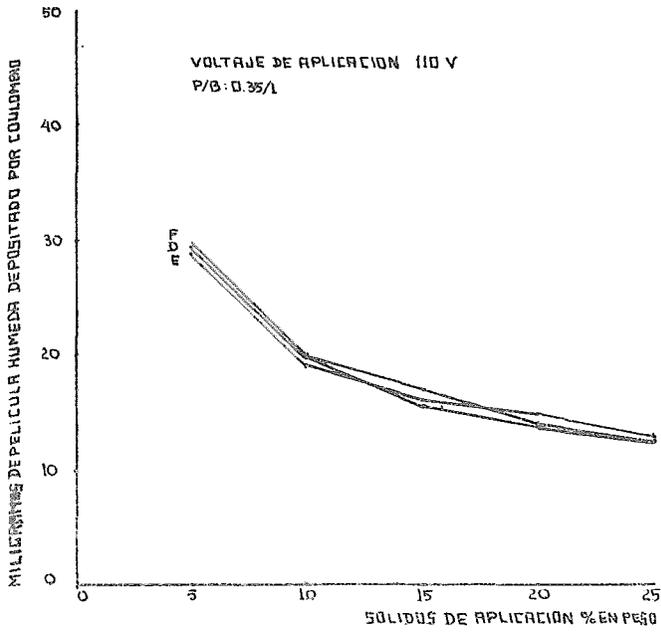
TEMPERATURA (°C)	RESISTENCIA		
	PIGMENTO		
	D	E	F
15	1,058	809	519
20	1,062	847	922
25	881	815	885
30	1,029	817	894
35	1,252	819	974
40	1,404	810	1,346

recordando que el pigmento D-Azul tiene una relación pigmento/vehículo de 0.35/1.

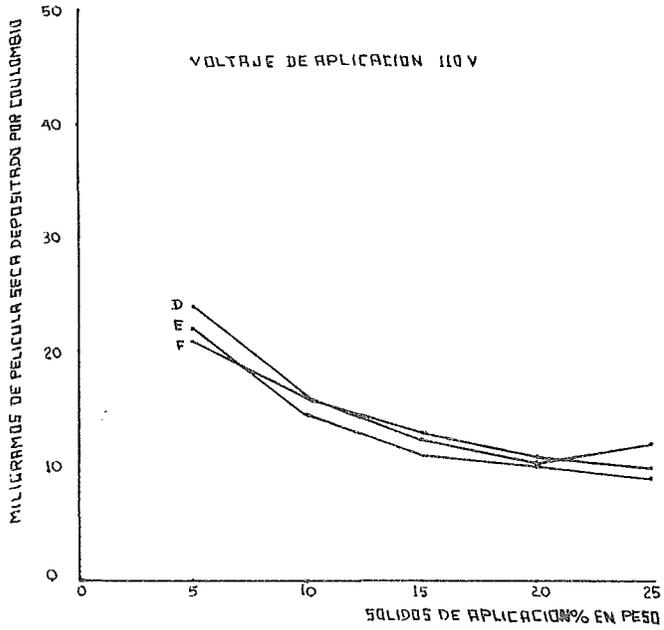
Las diferencias que pudieran notarse en los coulombios consumidos se hacen marginales al observar los resultados en las Gráficas (53), (54) y (55), las cuales representan los rendimientos eléctricos expresados en miligramos de película húmeda depositada por coulombio, miligramos de película seca depositada por coulombio y centímetros cúbicos de pintura depositada por coulombio, respectivamente; estos rendimientos eléctricos muestran poca diferencia de un pigmento a otro, y disminuyen al aumentar los sólidos de aplicación.



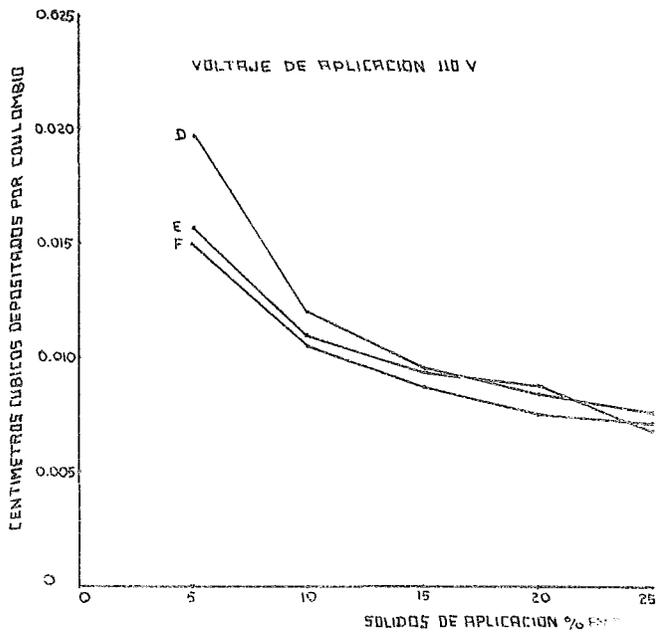
GRAFICA 52



GRAFICA 53



GRAFICA 54



GRAFICA 55

La Tabla (23) muestra las conductividades y las resistencias de los baños para cada uno de los porcentajes de sólidos empleados.

T A B L A 23

SOLIDOS (%)	CONDUCTIVIDAD			RESISTENCIA DEL BAÑO		
	PIGMENTO			PIGMENTO		
	E	F	D-Azul	E	F	D-Azul
5	0.35	0.33	0.33	84.0	89.0	89.0
10	0.69	0.64	0.66	42.5	46.0	44.5
15	1.04	0.94	1.01	28.2	31.3	29.0
20	1.15	1.20	1.33	25.5	24.5	22.0
25	1.55	1.42	1.73	19.0	20.7	17.0

La Tabla (24) muestra las resistencias de las películas obtenidas a los diferentes sólidos de aplicación empleados.

Es de esperarse que un baño con resistencia alta permita menos paso de corriente que un baño de resistencia baja, de aquí que en este último caso se tenga mayor consumo de coulombios; y ya que características tales como peso, espesores y volúmenes son constantes e independientes del porcentaje de sólidos en el baño y además observando las resistencias de las películas obtenidas en la Tabla (24) las cuales se muestran parecidas no hay otra causa a la cual se le pueda atribuir

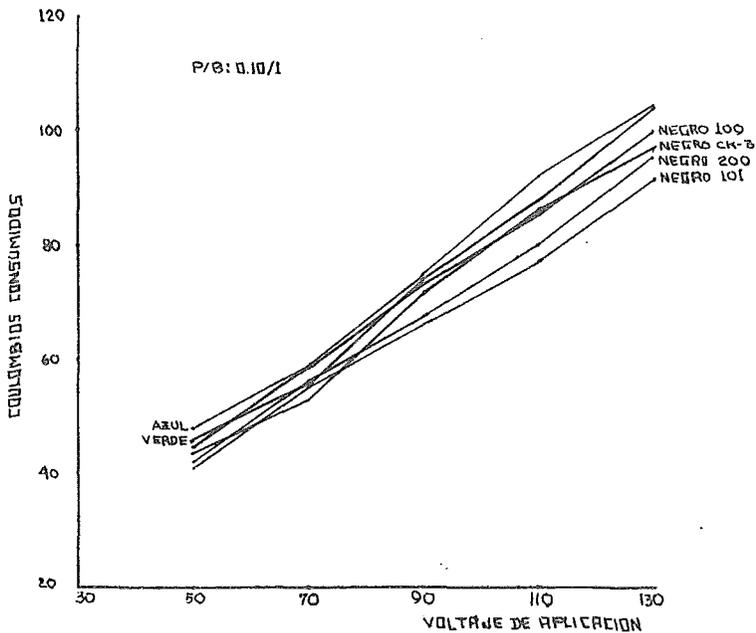
T A B L A 24

SOLIDOS (%)	RESISTENCIA DE PELICULA PIGMENTO		
	E	F	D-Azul
5	1,086	1,236	1,236
10	1,113	1,329	1,285
15	1,192	1,309	1,280
20	1,195	1,266	1,228
25	1,176	1,115	1,203

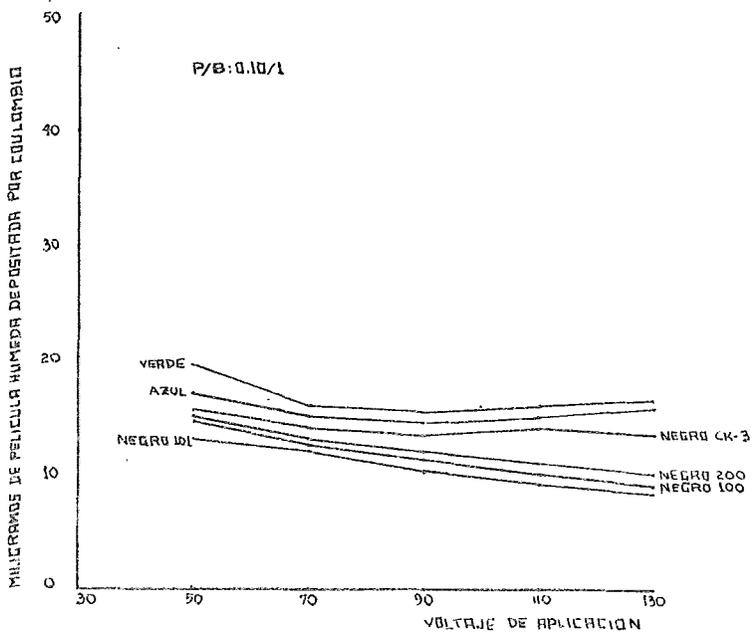
el mayor consumo de coulombios mas que a la disminuci3n de la resistencia del ba1o al aumentar los s3lidos del mismo.

RESULTADOS EN RENDIMIENTOS ELECTRICOS EN OTROS PIGMENTOS.

La Gr1fica (56) muestra los coulombios consumidos al hacer la aplicaci3n a diferentes voltajes de los pigmentos Verde Ftalocianina, Azul Ftalocianina, Negro L1mpara 101, Negro color 100, Negro color 200 y Negro de Gas CK-3; cuando aplicados en una 1rea de 280 cm<sup>2</sup> totales. Como puede observarse el consumo de corriente es mayor a mayores voltajes, como se ha observado en las pruebas anteriores cuando se ha variado el voltaje. Las diferencias en los resultados de un pigmento a otro son menos notorias sin embargo los rendimientos el3ctricos se muestran mas definidos de pigmento a pigmento.



GRAFICA 56

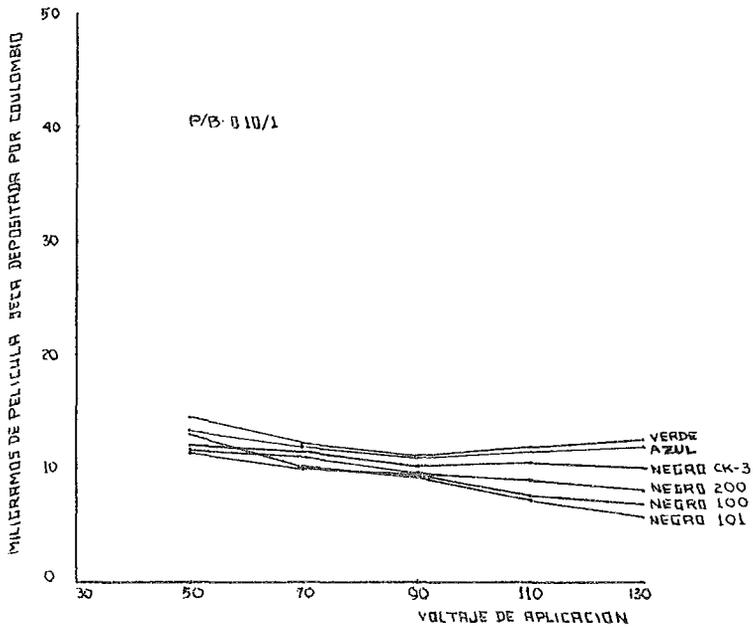


GRAFICA 57

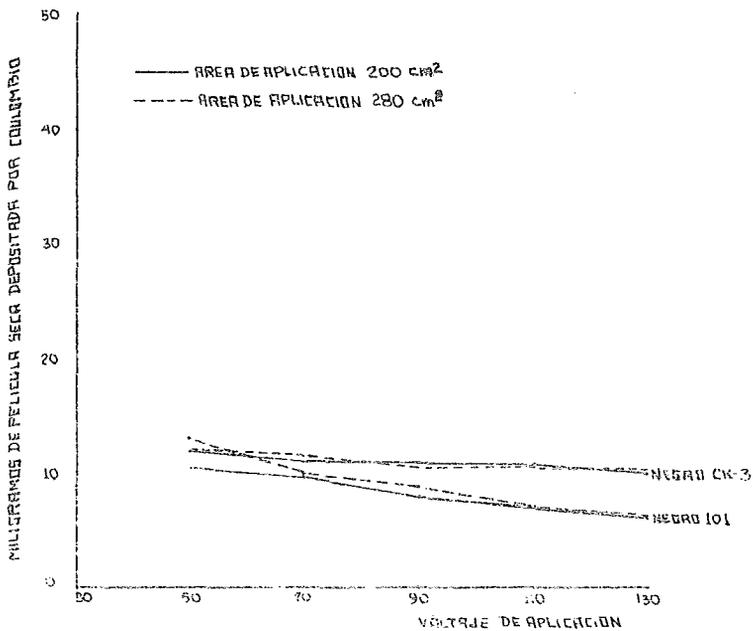
Las gráficas (57) y (58) muestran los resultados en los rendimientos eléctricos expresados en gramos de película húmeda aplicada y gramos de película seca aplicada por coulombio, respectivamente. Es de hacerse notar el comportamiento de cada uno de los pigmentos, siendo los mejores rendimientos eléctricos en los pigmentos Azul y Verde, es decir que se obtendrán mayores depósitos de pintura por coulombio cuando los baños empleados contengan estos pigmentos. Sin embargo, lo anterior no quiere decir que los pigmentos con mejor rendimiento eléctrico son mejores en cuanto a características de la película obtenida. Por ejemplo, las aplicaciones con pigmento Azul y Verde muestran películas transparentes a tensiones de 50 y 70 volts. debido sobre todo al bajo espesor de película obtenida; a tensiones superiores a 90 volts las películas muestran mayor cubrimiento sin embargo la descomposición del flujo es mas notable.

Los rendimientos eléctricos disminuyen al aumentar los voltajes.

La Tabla (25) muestra las resistencias de las películas para cada uno de los pigmentos empleados. Puede notarse que las películas con menor resistencia son las que presentan resultados mayores en cuanto a espesores, volúmenes y peso depositados, ya que permiten mayor paso de corriente y por tanto mayor deposición de pintura; y como los coulombios empleados son semejantes en los seis pigmentos de ahí que los rendimientos eléctricos sean mayores. Esto puede notarse para los pigmentos Azul, Verde y Negro CK-3.



GRAFICA 58



GRAFICA 59

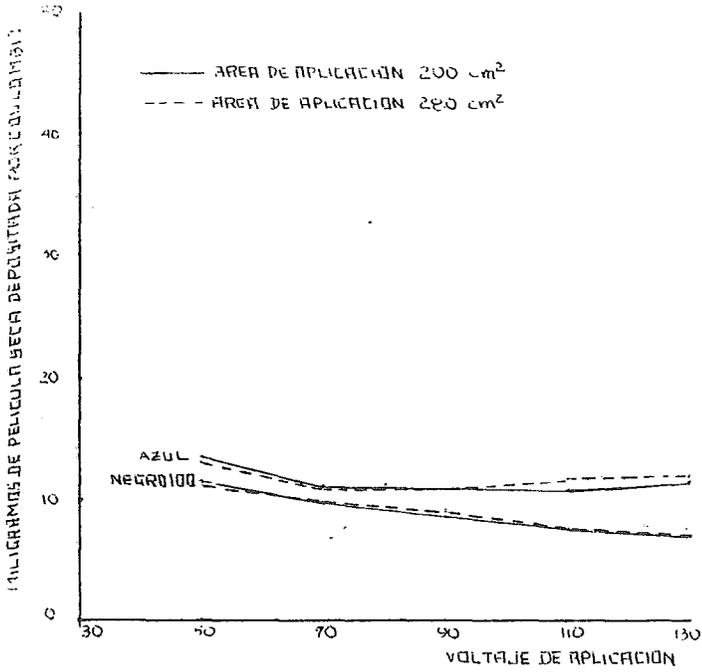
T A B L A 25

Resistencia de las películas obtenidas para los seis distintos pigmentos

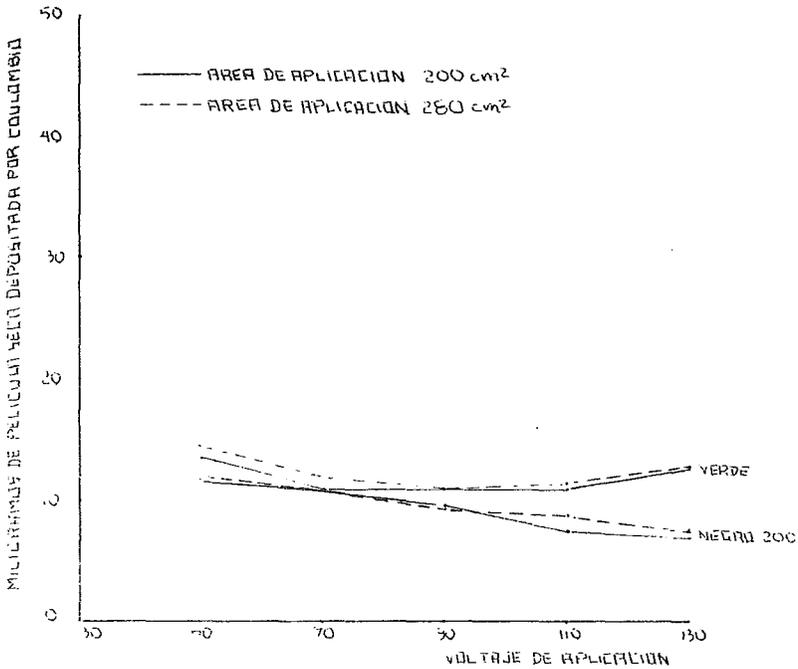
PIGMENTO	VOLTAJE DE APLICACION				
	50	70	90	110	130
AZUL	974	1,000	943	882	967
VERDE	984	1,124	974	956	1,179
CK-3	1,288	1,068	998	1,183	1,343
101	973	1,463	2,028	2,413	2,423
100	1,290	1,225	1,360	1,615	1,830
200	1,163	1,163	1,403	1,563	1,878

Podría pensarse que el espesor de película o el peso depositado de la misma influye notablemente en la resistencia de la película, pero como pudo observarse en las Gráficas (28), (29), (30) y (31) que los resultados obtenidos muestran los valores mas bajos para el pigmento Negro 101. Por lo que el tipo de pigmento si influye en cuanto al comportamiento eléctrico de la película obtenida.

Las Gráficas (59), (60) y (61), muestran los rendimientos eléctricos al comparar los resultados obtenidos en dos distintas áreas de aplicación, 200 cm<sup>2</sup> y 280 cm<sup>2</sup>. Como se puede observar los resultados son iguales entre sí y proporcionales al área de aplicación.



GRAFICA 60



GRAFICA 61

C A P I T U L O    V I

C O N C L U S I O N E S

Es lógico pensar que debido a las diferentes características de los pigmentos, éstos pueden influir tanto en las características de los baños preparados con ellos y en las películas obtenidas. Sobre todo si se toma en cuenta que cada pigmento experimenta durante su preparación u obtención diferentes procesos químicos y mecánicos, en los cuales absorben o adsorben sobre su superficie distintos tipos de sustancias; cada pigmento tiene un tamaño de partícula definida, la cual no puede ser reducida en la molienda; la orientación molecular o estructura diferente, etc. De aquí que es de esperarse si no una influencia notable si algunas variaciones en el empleo de un pigmento a otro en los baños de electropintura, mas aun si se hacen variar las concentraciones de los mismos en las electropinturas.

Los resultados mas notables encontrados en el desarrollo del presente trabajo son dados a continuación:

- 1.- Es indudable que, de acuerdo a lo dicho en la primera fase experimental, el pigmento blanco mas aceptable para la aplicación por electrodeposición es el Bióxido de Titanio R-63, por sus características aceptables tanto en estabilidad de los baños preparados a base del mismo, como por las características impartidas a las películas depositadas.
- 2.- El Bióxido de Titanio R-72 es considerado aceptable para electropin-

turas y buen sustituto del tipo R-63, a pesar de su ligera degradación al aumentar el tiempo de añejamiento.

3.- De acuerdo con los resultados obtenidos en la segunda fase experimental, con respecto a las diferentes características del Bióxido de Titanio R-63, se puede decir lo siguiente:

a) Las características de los baños, pH y conductividad, así como los espesores y volúmenes de las películas obtenidas con los seis diferentes tipos de Bióxido de Titanio R-63, son muy semejantes e independientes de las características del pigmento. La cantidad de material depositado aumenta con el aumento del voltaje de aplicación.

b) Las cantidades totales de corriente consumida para la deposición de las pinturas son semejantes para cada uno de los seis pigmentos empleados, a un voltaje dado. El consumo de corriente aumenta al aumentar el voltaje de aplicación.

c) Las cantidades de coulombios consumidos, las cuales son mayores a voltajes elevados, no se ven compensados por la cantidad de material depositado, de aquí que los rendimientos eléctricos disminuyen al aumentar el voltaje. Aun mas la aparición general de la película depositada se va descomponiendo a tensiones mayores de 90 volts.

d) Los resultados parecidos en cuanto a resistencia de la película obtenida para los distintos pigmentos de Bióxido de Titanio R-63 a un voltaje dado, muestran dos cosas:

I. Debido a la semejanza de las resistencias se puede explicar - los resultados parecidos en cuanto a espesores de película, - corriente consumida y rendimientos eléctricos.

II. La resistencia de la película obtenida es independiente de la resistividad del pigmento empleado.

4.- En cuanto a la variación en la relación pigmento/vehículo podemos - decir que:

a) Los espesores de película son casi iguales para las tres relaciones pigmento/vehículo empleadas.

b) El brillo aumenta al disminuir la relación pigmento/vehículo, y disminuye al aumentarla.

c) El poder de penetración disminuye con el aumento de la relación - pigmento/vehículo.

d) La cantidad de coulombios consumidos aumenta al aumentar la relación pigmento/vehículo, y los rendimientos eléctricos se abaten;

además, el aumento en relación pigmento/vehículo trae consigo - mala fluidez de la película con tendencia a formación de cráteres, sobre todo a tensiones mayores de 90 volts.

e) Aumentando la relación pigmento/vehículo, las resistencias de - las películas disminuyen lo cual provoca mayor conducción y de aquí la mayor cantidad de coulombios consumidos y el bajo poder de penetración.

f) Las conductividades de los baños aumentan ligeramente al aumentar la relación pigmento/vehículo, de aquí el mayor consumo inicial de corriente a relaciones pigmento/vehículo mayores.

5.- No existen diferencias notables en cuanto al tipo de molienda empleada ya que los resultados obtenidos se muestran semejantes en cuanto a espesores de película, brillos, poder de penetración, coulombios - totales consumidos, rendimientos eléctricos, conductividades o resistencias de los baños y las películas.

6.- En la variación de la temperatura de los baños de electropinturas, o sea la temperatura de aplicación, se observó que:

a) Los espesores y pesos de película aplicados aumentan al aumentar la temperatura de aplicación.

- b) Los brillos se abaten ligeramente al aumentar las temperaturas de aplicación, sobre todo a temperaturas mayores de 30°C, y es to ocasionado por la mala fluidez del material.
- c) El poder de penetración muestra los máximos valores a temperaturas entre 25°C y 30°C.
- d) Los rendimientos eléctricos son parecidos entre los pigmentos de Bióxido de Titanio R-63 empleados, se muestran independientes de la temperatura del baño y constantes dentro del rango - de temperaturas empleadas.

7.- La variación en los sólidos de aplicación da los siguientes resultados:

- a) Los pesos y espesores de película, así como los brillos obtenidos son independientes del % de sólidos de aplicación, se muestran semejantes para los pigmentos empleados y constantes dentro de los límites de sólidos de aplicación empleados.
- b) El poder de penetración es bajo cuando los sólidos son bajos, y aumenta al aumentar los sólidos en el baño.
- c) Los coulombios consumidos aumentan al aumentar los sólidos de aplicación y los rendimientos eléctricos disminuyen.

8.- Los resultados cuando se emplean pigmentos diferentes al Bióxido de Titanio R-63 son los siguientes:

- a) Cada uno de los pigmentos empleados muestran resultados diferentes en cuanto a pesos de película depositados, espesores y volúmenes obtenidos; las diferencias empiezan a ser notables a partir de 90 volts.
- b) Las diferencias en cuanto al brillo obtenido son notables, de penden del tipo de pigmento negro empleado.
- c) La influencia del tipo de pigmento en el poder de penetración es notable, es diferente para cada uno de los pigmentos negros.
- d) Los consumos de corriente se muestran parecidos entre los distintos pigmentos y aumentan con el voltaje de aplicación. Los rendimientos eléctricos también muestran resultados definidos y diferentes de un pigmento a otro. Disminuyen con el aumento del voltaje de aplicación.

Es de hacer notar que si bien es aceptado que el comportamiento general de los baños de electropinturas y las características de las películas electrodepositadas dependen en gran parte de las resinas empleadas, po demos decir que el tipo de pigmento y la concentración del mismo es de importancia en el comportamiento general de las electropinturas.

B I B L I O G R A F I A

1. CALCULO DIFERENCIAL E INTEGRAL  
Granville - Smith - Longley  
México, 1968.
2. CARBON BLACK  
Reprinted from Encyclopedia of  
Chemical Technology  
Segunda Edición, Volumen 4, 1964.  
Nueva York.
3. ELECTRICITY AND MAGNETISM  
Francis Weston Sears  
Massachusetts, 1958.
  
- ELECTROCOAT 71  
The Electrocoating Seminar Committee  
and the National Paint, Varnish and  
Lacquer Association Inc. 1971.
4. CAUGHT IN THE MIDDLE - AFTER THE  
CONVERSION COATING, WHAT?
5. CONVERSION COATINGS FOR ELECTROCOATING
6. ELECTROCOATING: HERE TO STAY.
7. METAL CLEANING PRIOR TO ELECTRODEPOSITION  
OF PAINT.
8. ELECTRODEPOSICION COMO SISTEMA DE  
PINTADO INDUSTRIAL  
Urrusola, S.A.  
Madrid, 1971.
9. ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGIA QUIMICA  
KIRK-OTHMER  
Volumen 15, Primera Edición en Español
10. FUNDAMENTALS AND USE OF KRONOS TITANIUM  
DIOXIDE  
Kronos Guide  
Cologne, 1968.

JOURNAL OF PAINT TECHNOLOGY

11. AN ANALYTICAL APPROACH TO ELECTROCOATING PROBLEMS  
Volúmen 42, Número 541, Febrero 1970.
12. ELECTRODEPOSITION OF PAINT: DEPOSITION PARAMETERS  
Volúmen 41, Número 535, Agosto 1969.
13. ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF PAINTS IN FURTHER FIELDS OF METAL FINISHING.  
Volúmen 41, Número 530, Marzo 1969.
14. FACTORS AFFECTING PIGMENT BEHAVIOR OF TITANIUM DIOXIDE IN A TYPICAL ELECTROCOATING SYSTEM.  
Volúmen 43, Número 552, Enero 1971.
15. INCREASED THROWING POWER THROUGH APLICATION OF ELECTRODEPOSITION VOLTAGES HIGHER THAN ORIGINAL RUPTURE VOLTAGE.  
Volúmen 43, Número 554, Marzo 1971.
16. SOLUBILIZER BALANCE IN THE ELECTRODEPOSITION OF PAINT.  
Volúmen 41, Número 534, Julio 1969.

JOURNAL OF THE OIL AND COULOR CHEMIST'S ASSOCIATION.

17. A REVIEW OF PIGMENTS AND PIGMENTATION OF PAINTS SUITABLE FOR ELECTRODEPOSITION.  
Volúmen 55, Junio 1972.
18. DEPOSITION OF PIGMENT DURING ELECTRODEPOSITION  
Volúmen 53, Abril 1970.
19. EQUIPMENT ASPECTS AND QUALITY CONTROL OF ELECTROPAINTING PLANTS.  
Volúmen 55, Julio 1972.
20. NEW EXPERIENCES WITH ELECTROPHORESIS PAINTING INSTALLATIONS.  
Wolfgang Muller  
Stuttgart, 1966.

21. OFFICIAL DIGEST.  
ELECTRODEPOSITION: THEORY AND PRACTICE  
Febrero, 1965.
22. PIGMENTOS Y PRODUCTOS QUIMICOS TITANIUM  
DIOXIDE R-72 AND R-63 IN ELECTRODEPOSITION  
PAINT.  
DUPONT, PIGMENTS DEPARTMENT CHESNUT RUN, 1971.  
(PRIMERA FASE EXPERIMENTAL)
23. PINTADO POR ELECTROFORESIS.  
R.L. Yeates  
Madrid, 1968.