

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
ESCUELA NACIONAL DE C. QUIMICAS

ESTAMPADO DE PELICULAS  
DE MATERIAL PLASTICO  
VINILICO.

T E S I S

que para su Examen Profesional de la carrera de QUIMICO presenta el alumno

Ramón Sierra Rodríguez

MEXICO, D. F.

1948

5

6

6



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.

*Mi profundo agradecimiento a los señores Ing. D. José Haackel e Ing. D. Jorge N. Martínez, así como a la Cía. Hulera Euzkadi, S. A., y a la Fábrica de Acabados Textiles "La Carolina" S. A. por su valiosa ayuda en el desarrollo de este trabajo.*

## C O N T E N I D O .

Introducción.

CAPITULO I. — Estudio del material que se trata de imprimir.

CAPITULO II. — Métodos más apropiados para imprimir vinílicos.

CAPITULO III. — Tintas para la impresión de vinílicos.

Conclusiones.

## I N T R O D U C C I O N .

La fabricación de película plástica vinílica ha alcanzado, en poco tiempo, un desarrollo considerable en México, desarrollo que recibiría gran impulso si también se efectuara su estampación en el País, con lo cual aumentaría grandemente la demanda de este producto nacional. Sin embargo, hasta la fecha todo el artículo estampado, de esta naturaleza, se ha venido importando de los Estados Unidos, país en el que la producción del mismo alcanza la importante cifra de diez millones de metros anuales. Los mayores deseos del autor de la presente tesis, están en contribuir con élla al establecimiento en México de esta industria de estampación, en beneficio de la economía de la Nación.

Se divide este trabajo en tres capítulos: en el primero de ellos se hace un estudio del material que se trata de estampar, estudio que se hace necesario con el fin de emplear posteriormente los métodos y las tintas de estampación más adecuados de acuerdo con las características de dicho material. La investigación y el estudio práctico de los mencionados métodos de estampación constituyen el objeto del segundo capítulo, a cuyo efecto se han preferido aquéllos cuya adopción en México es más factible y, por último, en el Capítulo tercero se estudian teórica y prácticamente las tintas más apropiadas para realizar esta estampación.

---

## CAPITULO I.

### ESTUDIO DEL MATERIAL QUE SE TRATA DE ESTAMPAR.

Desde la obtención del cloruro de vinilo, que Regnault realizó por primera vez en 1838, las investigaciones en el campo de los vinílicos se sucedieron cada vez con mayor intensidad hasta cristalizar en nuestros días bajo la forma de una gran industria, de cuyas fábricas salen numerosas variedades de artículos manufacturados, de entre las que destaca por su importancia la película plástica sin soporte de tela cuyo estudio constituye el objeto de este capítulo y con la cual se confeccionan multitud de artículos tales como impermeables y otras prendas de vestir, cortinas, mantelería, etc. Para mayor claridad se ha dividido este estudio en dos partes: la primera se refiere a la manufactura de la película plástica y la segunda a sus propiedades.

#### I — MANUFACTURA.

La manufactura de la película de material plástico vinílico puede considerarse abarcando todas las operaciones comprendidas entre la producción del monómero vinílico y la obtención del producto completamente terminado. Sin embargo, esta serie de operaciones se divide generalmente en dos etapas cuyo desarrollo se lleva a cabo en otras tantas factorías, a saber: Primera, la preparación y polimerización del monómero. Como resultado de esta primera fase de la fabricación se obtiene la resina sintética. Segunda: la resina obtenida en la primera etapa es distribuida entre las diversas fábricas que se dedican a la manufactura de artículos ya terminados, las cuales la mezclan con otros ingredientes y, por último, someten la masa plás-

tica así obtenida a la operación denominada "calandreo", de la cual sale la película completamente terminada y lista para ser estampada.

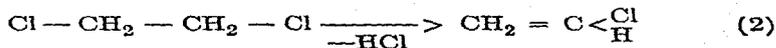
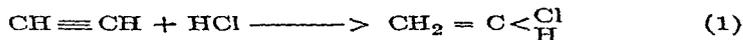
Así pues, el estudio de la manufactura de la película vinílica se ha de dividir en cuatro partes:

- a) Obtención de los monómeros.
- b) Obtención de los polímeros y copolímeros.
- c) Mezclado.
- d) Calandreo.

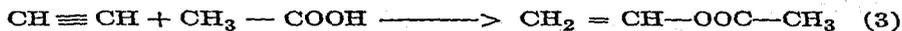
**a) Obtención de los monómeros.**

Los monómeros más utilizados en la preparación de polímeros destinados a la fabricación de películas plásticas son el cloruro y el acetato de vinilo y el cloruro de vinilideno. (Monocloroetileno, acetato de etileno y 1.1-dicloroetileno, respectivamente). Los métodos de preparación de estos compuestos están basados en las siguientes reacciones:

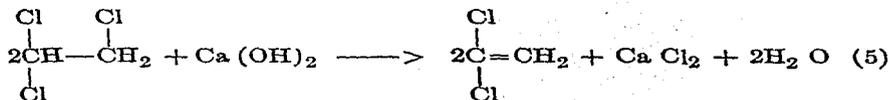
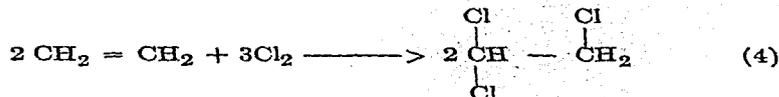
Cloruro de vinilo:



Acetato de vinilo:



Cloruro de vinilideno:



La reacción (1) se efectúa en presencia de catalizadores tales como soluciones de cloruros metálicos en HCl, HgCl<sub>2</sub> precipitado sobre gel de sílice, carbón activado, etc. La temperatura a que tiene lugar depende del catalizador empleado y puede estar comprendida entre 25° y 200° C.

La remoción del HCl en el segundo procedimiento de obtención del cloruro de vinilo, reacción (2), se lleva a cabo haciendo pasar los vapores de dicloruro de etileno sobre diversos catalizadores, tales como: piedra pómez, alúmina, carbón activado etc., a temperaturas de 240°—340° C.

La reacción (3) se produce a 35—50° C y bajo la influencia catalizadora de numerosas sustancias entre las cuales la más activa es la sal ácida preparada mediante la acción del ácido acetilsulfúrico en exceso sobre el óxido mercúrico.

La reacción (4) tiene lugar a 60—65° C en presencia de sales de antimonio, cobalto ó manganeso. El 1.1.2—tricloroetano obtenido se trata posteriormente con cal apagada según la reacción (5).

El cloruro de vinilo es un gas que se condensa a —13.9° C. El acetato es un líquido volátil que hierve a 72° C y el cloruro de vinilideno es también un líquido cuyo punto de ebullición está a 32° C.—

#### b) Polimerización.—

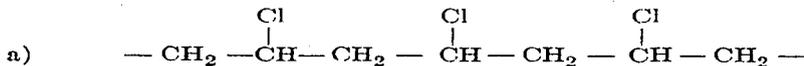
La polimerización es una de las operaciones más importantes en la obtención de resinas sintéticas, esto es, de compuestos que presentan propiedades semejantes a las de las resinas naturales.

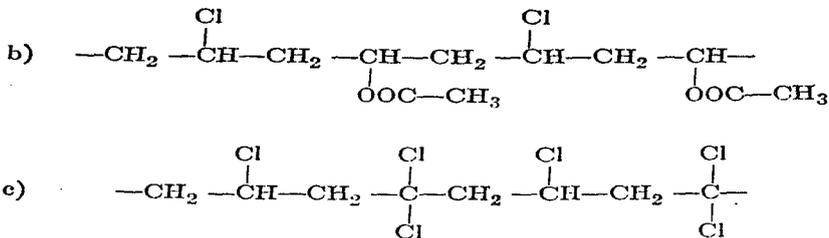
La característica estructural común a todos los compuestos polimerizables por sí mismos es la no saturación. Esta regla alcanza su plena confirmación cuando se trata de los derivados vinílicos, los cuales contienen en su molécula el grupo radical  $\text{CH} = \text{C} <$ . Por otra parte, la introducción de halógenos ú otros substituyentes (especialmente si éstos contienen el grupo  $-\text{C}-$ ) en una molécula polimerizable ace-



lera enormemente su rapidez de polimerización.—

Los polímeros y copolímeros más usados en la fabricación de películas plásticas son los siguientes: a) cloruro de polivinilo, b) copolímero de cloruro y acetato de vinilo y c) copolímero de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Todos ellos se preparan a partir de los monómeros ya descritos y sus estructuras se pueden expresar de la siguiente manera:





Estas estructuras indican que la polimerización de los compuestos vinílicos es una reacción de cadena por la cual un gran número de moléculas reaccionan entre sí en la doble ligadura, para formar una macromolécula. La polimerización se puede provocar por irradiación con luz ultravioleta, ó bien, mediante la adición de pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno, ozono, tetraetilo de plomo u otros catalizadores.

El método de polimerización más empleado en la fabricación de resinas vinílicas es aquél que se realiza en solución, mediante el cual el monómero es previamente disuelto en un solvente apropiado. Si este solvente lo es también del polímero en formación éste permanecerá disuelto. En caso contrario, al irse formando se irá precipitando.

La polimerización es influenciada por varios factores. Por ejemplo, trazas de ciertas impurezas actúan como inhibidores ya sea retardándola ó haciendo descender el peso molecular de la resina formada. La rapidez de polimerización es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de catalizador, es también proporcional a la concentración del ó de los monómeros y se duplica por cada 8° C de elevación en la temperatura. El peso molecular del polímero obtenido es inversamente proporcional a la temperatura y a la concentración de catalizador, y lo es directamente a la cantidad de solvente en la carga.

Las resinas obtenidas en las polimerizaciones son posteriormente distribuidas entre las factorías dedicadas a la manufactura de artículos ya terminados, bajo los siguientes nombres comerciales:

Resina.	Nombre Comercial.	Fabricante.
Cloruro de Polivinilo.	Geón. Serie 100. Vinylite QYNA. Vinylite VYNS y	B. F. Goodrich Chemical Co. Carbón & Carbide Chemical Corp.
Copolímero de acetato y cloruro de vinilo.	VYNW.	Idem.
Copolímero de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.	Geón. Serie 200.	B. F. Goodrich Chemical Co.

### c) Mezclado.

Si se quisieran manufacturar películas plásticas con las resinas sintéticas por sí solas, sólo se lograría obtener una lámina dura y quebradiza, en algunas ocasiones poco estable a la luz y al calor y de un color poco llamativo, es decir, se producirían artículos inservibles desde el punto de vista comercial. Es por tanto necesario mezclar las resinas con otras sustancias que, al mismo tiempo que mejoran sus propiedades, contribuyen a hacer más fácil su procesado. Estas se pueden clasificar en los siguientes grupos:

- 1o. Plastificantes.
- 2o. Estabilizadores.
- 3o. Materiales de carga.
- 4o. Agentes lubricantes.
- 5o. Colores.

Los plastificantes son compuestos que actúan como lubricantes internos entre las cadenas de moléculas y provocan que el compuesto terminado tenga menor dureza, así como mayor suavidad y flexibilidad. El poder plastificante de una sustancia es tanto mayor cuanto más grande es su poder solvente hacia la resina. La lubricación interna producida por el plastificante origina la formación de un gel que facilita grandemente el procesado. Las sustancias más comúnmente usadas como plastificantes son las siguientes:

Tricresil fosfato (Kronitex AA, Lindol).  
 Di—2—etilhexilftalato (Dioctil ftalato, Flexol DOP).  
 Dibutoxietil ftalato (Kronisol).

Dicapril ftalato.

Trietilén glicol di—2—etilhexoato (Flexol 3GO).

Los ésteres formados por la reacción entre el trietilénglicol y los ácidos grasos del aceite de coco (Plasticizer SC).

Metoxietil acetil ricinoleato (KP-120, P-4C).—

Cuando la película plástica va a ser destinada a la estampación se debe poner especial cuidado en la elección del plastificante, el cual deberá reunir dos cualidades esenciales: la. no ser extraído fácilmente por los solventes de las resinas vinílicas, ya que como se verá más adelante, estos solventes intervienen en la composición de los colores de estampación. Si el plastificante no presenta resistencia a los mencionados solventes, se originarán contracciones de la película en los lugares en que sea estampada, con el consiguiente arrugamiento. 2a. No exudar al ser sometida la película a cierto calentamiento. Esta cualidad es necesaria porque el material después de ser estampado debe ser sometido a un tratamiento térmico con el fin de que el solvente que lleva el color de estampación se volatilice totalmente. El porcentaje de plastificante necesario para obtener una buena película plástica es bastante elevado y varía entre 40 y 50%.

Las resinas vinílicas presentan cierta tendencia a la descomposición cuando son expuestas a la luz durante largo tiempo. Esta descomposición se hace más notable cuando son calentadas a temperaturas de 150° C y se reconoce, en el caso de resinas que contienen cloro, por el desprendimiento de trazas de HCl y por el oscurecimiento de la resina. El HCl formado actúa como catalizador provocando la descomposición de nuevas porciones. También actúan en este sentido ciertos metales como el fierro y el zinc. Es por esta causa que se hace necesario el uso de estabilizadores térmicos y lumínicos cuando se desea fabricar un compuesto plástico vinílico estable al calor y a la luz, como es el caso de las películas destinadas a la estampación. Estos estabilizadores actúan combinándose con las primeras trazas de HCl formadas, evitando de esta manera que la descomposición siga adelante. Los más usados son: los jabones de calcio, plomo y cadmio, acetatos y silicatos de calcio y plomo, óxidos de bismuto, plomo y bario y el carbonato de plomo. Los estabilizadores se usan en proporción de 0.5 a 5% sobre el peso de la resina.

Los agentes lubricantes tienen por objeto facilitar el procesado de la mezcla y, en general, son usados en pequeños porcentajes. Los más importantes son: el ácido esteárico, sus ésteres y algunas de sus sales como los estearatos de calcio y de plomo. Como se ve, algunas

de estas sustancias actúan también como estabilizadoras, llenando de esta manera dos funciones en una misma composición.

Los materiales de carga son empleados generalmente cuando se trata de manufacturar películas opacas. Sin embargo, nunca son usados en proporciones mayores al 25% ya que tienden a reducir las propiedades elastoméricas del producto terminado y a aumentar su dureza. Existe una gran variedad de sustancias que se pueden usar como materiales de carga. Las más empleadas son: la sílice, el caolín, el carbonato de calcio, el óxido de titanio, el litopón y el negro de humo.

En cuanto a los colores, se prefieren los pigmentos insolubles, muchos de los cuales son de naturaleza orgánica. Como estos colores son substancialmente los mismos que intervienen en la composición de las tintas de estampación, se deja su estudio detallado para cuando se trate de estas últimas.

Siendo muy semejantes los métodos de mezclado y las recetas empleadas en la obtención de películas plásticas a base de los polímeros vinílicos estudiados anteriormente, se describirá a continuación el procesado del cloruro de polivinilo que será tomado como tipo de todos ellos.

Aunque las recetas empleadas en el mezclado de las resinas vinílicas varían según la casa fabricante, la película que se va a estampar ha sido manufactura tomando como base las siguientes composiciones aproximadas:

**Transparente:**

Resina Geón 100	100	partes
Diocilftalato	30	"
Tricresil fosfato	10	"
Triglicol éster	10	"
Carbonato de plomo	1	"
Difenil guanidina	1	"
Color	X	"

**Opaca:**

Resina Geón	100	partes.
Diocilftalato	35	"
Tricresil fosfato	10	"
Triglicol éster	10	"
Carbonato de plomo	3	"
Silicato de calcio	10	"
Difenil guanidina	1	"
		Más color.

El orden de las operaciones de mezclado es el siguiente: Primeramente se amasan juntos la resina, el plastificante, el estabilizador y los materiales de carga en caso de que se usen (los colores se agregan posteriormente en el molino). Esta operación se efectúa por agitación mecánica ó manual en un recipiente apropiado y a la temperatura ambiente. La masa se pasa entonces a un molino mezclador que puede ser de tipo interno (banbury), ó abierto (de rodillos). Este último es el más usado. El mezclado en estos molinos se lleva a cabo a la temperatura de 130—140° C y dura aproximadamente 30 minutos. El material plástico sale en forma de láminas cuyo espesor aproximado es de 1/4 de pulgada. Estas láminas se dejan enfriar y reposar por espacio de 24 horas. Durante este tiempo tiene lugar un proceso interno de parcial cristalización y orientación de las moléculas de resina, el cual ejerce considerable influencia sobre la calidad del producto terminado, aumentando su resistencia a los diversos agentes mecánicos.

Después de reposar, las láminas son llevadas al molino alimentador, en donde son sometidas a temperaturas ligeramente superiores (140—150° C), obteniéndose así la mayor homogeneidad posible de la masa y, al mismo tiempo, el calentamiento necesario para el subsiguiente calandreo de la misma. De la banda de plástico que se forma alrededor del rodillo delantero del molino, se cortan tiras alargadas con las que se alimenta la calandria.

#### **d) Calandreo.**

El nombre de esta operación deriva del de la máquina en que se efectúa: la calandria, la cual consta de tres ó cuatro cilindros colocados paralelamente entre sí. Las más usadas en México para la obtención de películas plásticas son las de tres cilindros, cuyos ejes se encuentran situados en un mismo plano vertical y en posición horizontal. El calandreo de la masa plástica se efectúa a 160—180° C, siendo mayor la temperatura de los rodillos inferiores que la del superior. La separación entre ellos determina el espesor de la película obtenida, el cual varía, para diversos tipos de películas, entre 0.003 y 0.008" (tolerancia 0.0005").

En algunas factorías existe la costumbre de lubricar el material plástico durante el calandreo, agregando substancias cerosas. En el caso de películas destinadas a la estampación debe abolirse por completo el uso de estos lubricantes ya que dejan sobre el producto una ligera capa de cera que impide la unión perfecta y rápida entre el color de estampación y el material estampado.

## **II. PROPIEDADES.**

Las propiedades de las películas vinílicas revisten una gran im-

portancia desde el punto de vista de su estampación, ya que serán ellas el factor determinante de los métodos a seguir así como de la composición de los colores a emplear. El artículo terminado retiene gran parte de las propiedades de la resina que interviene en su composición.

Ciertas características de las resinas vinílicas, principalmente la solubilidad en los solventes orgánicos, varían notablemente con la estructura química de las mismas, siendo, en general, más solubles las resinas copoliméricas. Por otra parte, a mayor peso molecular, la solubilidad es menor y la viscosidad en solución aumenta.

Las propiedades que interesan en la estampación son tan parecidas en las películas fabricadas a base de las diversas resinas vinílicas ya estudiadas que, para evitar repeticiones inútiles, se ha juzgado prudente el consignar sólo las de un tipo representativo del grupo. Al efecto, se ha escogido la película fabricada a base de cloruro de polivinilo manufacturado por la B. F. Goodrich Chemical Co. (Geón Serie 100). En primer lugar se hará el estudio de esta resina para pasar después al del producto terminado.

### **Propiedades del cloruro de polivinilo.**

Es un polvo blanco, inodoro, insípido y no tóxico, que pasa por la malla del 42. Su densidad, obtenida por el método del picnómetro varía entre 1.40 y 1.42. Sólo es soluble en un limitado número de solventes orgánicos, especialmente en los siguientes: cetonas alifáticas, como la metil etil cetona y la metil isobutil cetona; cetonas cíclicas, como el óxido de mesitilo, la isoforona y la ciclohexanona; compuestos orgánicos que contienen radicales nitrados, como el nitrobenzeno, etc. El solvente más usado es la metil etil cetona, pues permite obtener soluciones de viscosidad y contenido en sólidos apropiados, las cuales son preparadas generalmente a 65—70° C. Además tienen la ventaja de admitir porcentajes apreciables de diluyentes, propiedad de sumo interés en la fabricación de los colores de estampación como se verá con mayor detalle en el lugar correspondiente.

El cloruro de polivinilo es totalmente insoluble en agua, muy resistente a la acción de los ácidos y de los álcalis, excepción hecha del amoníaco. Presenta también gran resistencia a los diversos agentes nitrantes, sulfonantes, halogenantes y oxidantes. A temperaturas superiores a 135—150° C la resina comienza a desprender pequeñas cantidades de HCl. Esta descomposición se evita mediante la adición de agentes estabilizadores, como ya se ha indicado.

### **Propiedades de la película plástica.**

En la determinación de estas propiedades se usaron muestras

de película de 4/1000" de espesor, de color blanco transparente y cuya composición aproximada se encuentra consignada en la página 12.

El material posee un ligero olor debido, en gran parte, al plastificante que entra en su composición. Si este olor fuera muy marcado, la película no podría destinarse a la manufactura de artículos estampados, ya que los usos a que éstos son destinados requieren una película lo más inodora posible.

La densidad, determinada por medio de la balanza de Mohr según el método A. S. T. M. D-71-27, es de 1.24-1.25.

La película presenta una superficie lisa y desprovista de asperezas. Esta propiedad que es muy ventajosa desde el punto de vista comercial, puede llegar a causar algunas dificultades en el estampado a máquina por producirse deslizamientos durante el mismo.

Todas las películas vinílicas son termoplásticas, es decir, cuantas veces se calientan a temperaturas superiores a determinado límite, se reblandecen.

#### **Estabilidad al calor:**

Se sometieron diversas muestras de película a una temperatura de 105° C durante 24 horas. Este calentamiento se efectuó en estufa eléctrica. Al terminar la prueba las muestras fueron comparadas con otras originales del mismo material sin haberse notado diferencia, lo cual indica que la película está bien estabilizada al calor.

#### **Estabilidad a la luz:**

Se tomaron dos muestras de tela de aproximadamente 1 dm<sup>2</sup> cada una. Una de las muestras se mantuvo en la obscuridad mientras que otra se expuso al sol durante una semana entre las 10 y las 17 horas. Después de la prueba se compararon ambas muestras, sin haberse notado cambio apreciable.

#### **Prueba de exudación:**

Ciertos plastificantes exudan de la película cuando ésta es sometida a calentamiento. Este fenómeno es debido a la poca miscibilidad entre los mencionados plastificantes y la resina sintética. Se sometió una muestra de película, colocada entre pedazos de papel filtro y bajo un peso de 6 lbs. a una temperatura de 105° C durante 24 horas. No hubo trazas de exudación ya que los papeles no mostraron manchas de plastificante.

El material terminado es tan estable a los diferentes agentes químicos como la resina con que se manufactura, como se verá por los siguientes ensayos:

**Resistencia al agua:**

Cuando se sumerge película plástica en agua fría durante 24 horas, sólo se produce un ligero entiesamiento, debido a la pérdida de pequeñas cantidades de plastificante. Si se sumerge en agua, hirviendo durante 2 horas, se hace bastante más notable fenómeno, el cual se presenta acompañado de cierta opacación de la película. Por otra parte, la absorción de agua por la película no pasó, en ambas ocasiones, de 0.8% sobre el peso de la misma. En vista de esta resistencia al agua, característica de las películas vinílicas, no se pueden usar para su estampación colores en cuya composición entre aquélla, ya que, en lugar de facilitar la fijación de los mismos provocaría el efecto contrario.

**Resistencia a las soluciones de jabón:**

Se sometió la película al tratamiento con una solución hirviente de jabón al 5%, durante 2 horas. La pérdida de plastificantes fué muy considerable. La absorción de agua, sin embargo, se mantuvo al mismo nivel que en el caso del tratamiento con agua sola.

**Resistencia a los agentes corrosivos:**

Muestras de película fueron sumergidas durante una hora en las soluciones que se especifican a continuación, a las temperaturas y con los resultados indicados:

Substancia	Concentración	Temperatura °C	Efecto
HNC <sub>3</sub>	40%	30	Ligero amari- lleamiento.
HNC <sub>3</sub>	25%	50	Imperceptible.
HNC <sub>3</sub>	10%	75	"
HC <sub>1</sub>	80%	30	Ligero amari- lleamiento.
HC <sub>1</sub>	30%	50	Imperceptible.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40%	50	"
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	40%	20	"
NaOH	40%	30	"

### **Resistencia a los solventes:**

Se colocó una pequeña cantidad de metil etil cetona sobre una muestra de película plástica, observándose un debilitamiento de la misma, que puede llegar hasta su perforación, causada por la acción solvente de esta substancia sobre el cloruro de polivinilo. Cosa análoga sucede con los demás solventes de esta resina. Sin embargo, presenta gran estabilidad ante los otros solventes y ante los aceites, aunque en algunos casos se puede presentar un ligero arrugamiento causado por la extracción de parte del plastificante. Esta anomalía se puede evitar usando plastificantes apropiados como el tricresil fosfato.

Estas son las principales propiedades de interés para la estampación de la película vinílica, propiedades que la hacen ideal en la manufactura de diversos artículos de uso común pues presenta grandes ventajas sobre otros materiales por su resistencia a los diversos agentes, su fácil limpieza y su bella presentación, sobre todo después de que ha sido estampada.

---

## CAPITULO I I.

### METODOS MAS APROPIADOS PARA ESTAMPAR VINILICOS.

Dos son los métodos que, después de numerosos ensayos, dieron los mejores resultados en la estampación de películas vinílicas, a saber: el estampado a mano por plantillas tónicas (llamadas también "cuadros" ó "stenciles") y el que se efectúa en máquinas de rodillos; ambos procedimientos son semejantes a los usados en la industria textil para el estampado de tejidos, a los cuales se les hicieron diversas adaptaciones y modificaciones.

#### I — ESTAMPADO A MANO.

En el estampado a mano la inversión inicial requerida es relativamente pequeña pero, en contraposición, los costos de la mano de obra son bastante elevados. El volúmen de producción es bajo si se le compara con el que se obtiene en el estampado a máquina. Este método de estampación se emplea cuando se desean obtener dibujos que, por su amplitud, no se podrían estampar en máquina.

Los principales artefactos necesarios en el estampado a mano son los siguientes: la mesa, los cuadros ó stenciles y las rasuetas ó maniguetas.

La mesa de estampación es generalmente de madera, de construcción sólida, cuya longitud suele estar comprendida entre 30 y 60 metros, aunque puede construirse hasta de 100 metros con el fin de que pueda extenderse sobre élla un rollo completo de película plástica. La anchura varía entre 1.50 y 2 metros, suficiente para estampar vinílicos. La altura más apropiada es de un metro para que los obreros trabajen con la mayor comodidad posible.

La superficie de la mesa se cubre con un fieltro grueso de lana

que sirve de almohadilla elástica, encima del cual se coloca una tela de algodón. Tanto ésta como aquél se sujetan bien tensos a los bordes de la misma. A lo largo de las orillas de la misma se montan dos barras ó raíles del fierro en los que se insertan unas grapas del mismo metal que se pueden fijar a diversas distancias entre sí mediante un tornillo de que están provistas. A estas grapas se adaptan los topes del cuadro estampador con el objeto de ajustarlo en los sitios en los que deba depositarse el color sobre la película, viniendo a constituir los puntos de referencia, reportado ó registrado, necesarios para que el dibujo resulte con toda perfección.

El órgano fundamental en la estampación es el cuadro ó stencil, cuya construcción requiere especial cuidado, por lo que se hará la descripción detallada de la misma: en un bastidor de madera se adapta bien estirada una tela de malla muy fina, hecha de un material que resista la acción de los ingredientes contenidos en los colores de estampación, principalmente la de los solventes. Puede emplearse tela de molino (algodón ó bien, una malla de seda. Las dimensiones de estos bastidores, cuya forma es rectangular, varían según la magnitud del dibujo, pero pueden estar comprendidas entre 60 y 100 cm. de ancho por 100—110 cm. de longitud, correspondiendo ésta última a la anchura de la película que se haya de estampar. La operación más delicada es la formación del dibujo en la malla, de manera que la zona abarcada por el mismo resulte permeable al color de estampación, mientras que éste no pueda atravesar el resto de la superficie del tamiz. Se pueden seguir diversos caminos para lograr este fin. En esta tesis se empleó un procedimiento fotoquímico que se describirá a continuación:

Se comienza por hacer en cartulina el dibujo completo coloreado, del que se obtienen copias parciales de los dibujos correspondientes a cada color y que se han de reproducir uno a uno en su cuadro respectivo, ya que se precisará de uno de éstos por cada color. Se calca el dibujo parcial en una placa de vidrio ó en papel transparente, teniéndolo preparado para aplicarlo después sobre una capa de gelatina sensibilizada que se extiende con un pincel ó un cepillo sobre la gasa tamiz, previamente lavada con agua y todavía húmeda, operando en un cuarto iluminado con luz amarilla. Esta pasta de gelatina sensibilizada se puede preparar según la siguiente receta:

90 g. gelatina pura.  
15 g. Cromato de amonio.  
895 g. agua destilada.

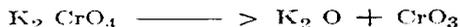
---

1000 g.

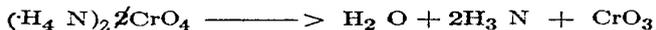
Se disuelven la gelatina y el cromato en el agua, a baño

maría, a 50—65° C. La malla, una vez adaptada al cuadro y recubierta de la gelatina seca sobre la que se ha colocado el papel ó el vidrio que contiene el dibujo, se somete a la luz del sol durante dos horas, ó sea, el tiempo necesario para que se impresione ó sensibilice por las regiones transparentes del papel ó del vidrio, mientras que al no atravesar los rayos del sol los lugares ocupados por las líneas del dibujo, quedará la gelatina sin atacar, la cual será eliminada mediante un lavado con agua a 30—40° C.

El método antes descrito para la preparación de los cuadros ó stenciles se basa en la acción que ejercen las sales de cromo y aluminio sobre la gelatina. En efecto, si se añade una cantidad apropiada de cualquiera de estas sales a un sol de gelatina, ésta última se vuelve insoluble aún en agua caliente. La causa de este fenómeno no ha sido bien dilucidada hasta la fecha, existiendo al respecto varias teorías. Al parecer se forman combinaciones no bien definidas de gelatina con óxido de aluminio ú óxido de cromo, que sólo pueden disolver soluciones más ó menos ácidas. La acción insolubilizante de las sales de cromo es mayor todavía que la de las de aluminio. Con referencia a las primeras y tomando como tipo los cromatos y bicromatos, que son las sales más usadas en estas sensibilizaciones, se puede decir que, debido a su alto poder de oxidación, al ser mezclados con la mayor parte de las materias orgánicas tienden a reducirse, oxidando al mismo tiempo a aquéllas. Esta modificación de las materias orgánicas se produce con mucha lentitud en la obscuridad, mientras que en presencia de la luz tiene lugar más rápidamente y tanto más cuanto más intensa es ésta. La acción de la luz se hace sentir en grado mínimo es las soluciones mixtas de materias coloides y cromatos. ó bicromatos. Sólo en las capas secas esta acción es notable. La reducción sufrida por el cromato de potasio se puede expresar por la siguiente reacción:



Siendo el óxido de potasio un álcali fijo, constituye un fuerte obstáculo al proceder de la reacción, la cual sólo puede iniciarse. En cambio con el cromato de amonio la reacción ocurre como sigue:



Se comprende que siendo volátil el amoníaco se elimina a medida que se forma y así la reacción de reducción puede continuarse hasta el fin. El anhídrido crómico formado ejerce después una acción oxidante sobre la materia orgánica, en este caso la gelatina, provocando su insolubilización. El anhídrido crómico no sólo ejerce su

función insolubilizadora por medio de la oxidación, sino también entrando en combinación con la gelatina para formar los derivados cromatados de la misma a que se hacía referencia en renglones anteriores. Esto último queda comprobado por los análisis realizados por Lumiere en gelatina insolubilizada, quien encontró un contenido de Cr203 equivalente a 3.3—3.5 g. por 100 de gelatina. El cromato neutro de amonio, mezclado con la gelatina, exige más tiempo para reducirse a la luz que el bicromato, por lo que la insolubilización requiere una exposición a la luz mayor, pero tiene la ventaja de que las mezclas se conservan más tiempo sin alterarse.

En la estampación de películas vinílicas la gelatina insolubilizada sobre la malla se puede dejar sin recubrir con otra substancia, ya que los colores de estampación que se van a usar no la atacan; pero en caso de desearse una mayor duración del cuadro ó si éste se va a someter a un trabajo muy duro, se le puede recubrir con un barniz ó una laca inatacable por los solventes. La construcción del cuadro se termina colocándole en el bastidor dos argollas ó topes para adaptarlo a las grapas, a que se hizo mención con anterioridad, al realizar la operación del estampado.

Las rasquetas ó maniguetas sirven para extender el color sobre el cuadro ó stencil y pueden ser de dos tipos principales: el primero está constituido por piezas de madera ó de metal unidas por tornillos y que aprisionan una lámina de cuero ó de hule que es la que reparte el color, a cuyo efecto debe tener una longitud igual ó menor a la anchura del bastidor portador del tamiz ó stencil. El segundo tipo es el de la maniqueta hecha de una sola pieza y generalmente de madera, a la que se le ha redondeado y pulido la crista que ha de reemplazar la lámina de cuero. El mejor resultado en la estampación de películas plásticas fué obtenido mediante el primer tipo de rasqueta por las razones que más adelante se anotarán.

#### **Práctica de la operación:**

Para estampar por el procedimiento que se reseña se extiende sobre la mesa la película plástica, manteniéndola tensa tanto a lo ancho como a lo largo mediante pinzas de presión especialmente diseñadas, ó bien, mediante alfileres que sujeten sus orillas a las telas que recubren la superficie de la mesa. Para ésto es necesario que la película tenga una buena resistencia al desgarre, pues en caso contrario se deteriora y se desliza con relación al ajuste del dibujo ó reportado. A continuación el obrero comienza a estampar por un extremo de la mesa, colocando sobre la película el cuadro correspondiente al primer color y ajustándolo mediante las grapas de la mesa y los topes del cuadro de que ya se hizo mención. Vierte

cierta cantidad de color sobre el tamiz, en una parte del mismo impermeabilizada al efecto, y con una rasqueta lo arrastra repasándolo de atrás a adelante y viceversa, por toda la superficie de la malla del cuadro, pasando entonces la pasta por las zonas permeables ocupadas por el dibujo. Levanta entonces el cuadro y va repitiendo la misma operación anterior hasta quedar reproducido el dibujo en toda la extensión de la película. Substituyendo el primer cuadro con otro, que contenga el dibujo parcial correspondiente a otro color, se realizan análogas operaciones y así sucesivamente hasta terminar el estampado completo por la aplicación de los diferentes cuadros necesarios para reproducir el dibujo proyectado, teniendo en cuenta, como se dijo anteriormente, que para cada color será necesaria una plantilla que lleve el dibujo parcial respectivo.

Durante las pruebas de estampación que se realizaron, fué necesario dejar fijados los siguientes factores de importancia en la misma:

1o. Finura de la malla de los cuadros, 2o. Clase de rasqueta que se debe emplear, 3o. Rapidez de secado de la tinta y 4o. Viscosidad más adecuada de la misma.

1o. La finura de la malla es quizá el factor mecánico que más influye en los resultados del estampado a mano de los películas plásticas. Si la malla empleada es demasiado abierta dejará pasar mucho color y, como consecuencia, la capa de éste que se deposite sobre la película será muy gruesa, con los resultados siguientes: en primer lugar se notará al tacto mucha diferencia entre las superficies estampadas y las no estampadas. En segundo lugar, al secarse esta gruesa capa de color sufrirá una contracción demasiado fuerte para que la pueda resistir la película plástica, por lo cual ésta será arrastrada en dicha contracción formándose arrugas alrededor de la figura estampada. Si se considera el caso contrario, es decir, aquél en que se emplea malla demasiado fina, ésta se empieza a tapar al poco tiempo de empezar a estampar, debido a que la masa de estampación no alcanza a pasar a través de la malla, depositándose entonces en los intersticios de ésta y originando una estampación defectuosa. Este defecto de las mallas finas podría ser superado disminuyendo la viscosidad de los colores mediante la adición de solventes y diluyentes, pero, según pruebas hechas, la adición de solventes provoca la aparición de arrugamientos en la película por excesivo ataque de la misma. Los mejores resultados en la estampación a mano, se obtuvieron adoptando una malla de finura media. De esta manera se lograron anular casi completamente todos los efectos nocivos anteriormente anotados. La finura de este tamiz fué de 100—130 mallas por pulgada.

2o. En cuanto a las rasquetas que se deben emplear, como era

de preverse los mejores resultados se obtuvieron usando rasquetas de hule, debido a que facilitan más la penetración del color a través de las mallas del tamiz y arrastran de una manera más completa el color sobrante, permitiendo así el uso de mallas más finas, sin que se presente el fenómeno del taponamiento y posibilitando por consiguiente la obtención de películas de color de un espesor más pequeño.

3o. Las tintas de estampación deben poseer la necesaria fluidez para poder atravesar sin dificultad las mallas del cuadro y para que puedan ser manejadas con facilidad por medio de la rasqueta. Por otra parte, su viscosidad debe ser lo suficientemente grande para que la tinta, al ser estampada, se mantenga dentro de los límites marcados por los contornos del dibujo, sin fluir fuera de estos límites. Después de numerosos ensayos, se llegó a la conclusión práctica de que la viscosidad más apropiada para una tinta de este tipo es la que está comprendida entre 60 y 80 cp. a 20°C.

4o. Por lo que se refiere a la rapidez de secado de las tintas de estampación a mano, ésta debe graduarse cuidadosamente, ya que si es demasiado grande, la tinta se secará en el mismo tamiz, tapándolo, sin llegar a depositarse sobre la película vinílica. Este hecho se acentúa tanto más cuanto que con un marco se ha de estampar en toda su longitud la pieza de película extendida sobre la mesa, lo cual quiere decir que la malla del tamiz debe permanecer perfectamente libre de taponamientos durante el tiempo más ó menos largo que se emplee en esta operación. Para que no se presente este inconveniente el tiempo de secado debe ser un poco mayor del comprendido entre los pases de rasqueta efectuados al estampar dos tramos consecutivos de película plástica, ya que a cada tramo la rasqueta acarreará nueva cantidad de tinta fresca. En la práctica se han obtenido los siguientes datos con promedio: al estampar una pieza de película de 50 m de largo con marcos de 60 cm. de ancho, el número de tramos es de 83. Esta longitud de película se stampa en 8 minutos aproximadamente, ó sea, que se stampa un tramo cada 6 segundos, es decir, cada 6 segundos se pasa color a través del tamiz para que se deposite sobre la película. Teniendo en cuenta ésto y calculando un 20% de tiempo en exceso, comprendiendo en éste último el empleado en algunas operaciones auxiliares, así como los retardos que se puedan registrar durante la estampación, se tiene que el tiempo de secado deberá estar comprendido entre 8 y 9 segundos. Ahora bien, aunque una gran parte de los líquidos contenidos en el color de estampación se volatilizan en el tiempo señalado y antes de que sea necesario retirar la película plástica de la mesa, prácticamente se verificó que siempre quedaba una cantidad residual equivalente aproximadamente al 4—5% de dichos líquidos. Esta cantidad era suficiente para producir cierta pegajosidad en las figuras estampadas, lo

cual representaba un problema en el enrollamiento de la película. Por tanto, se optó por forzar la volatilización de los líquidos residuales por medio de un ligero calentamiento. De esta manera se pudo obtener una estampación desprovista de pegajosidad.

Al efecto, se logra el secado completo haciendo pasar el material por una cámara de aire caliente cuya cursa se recorre en 2 minutos y a una temperatura de 40—45° C. Esta temperatura no provoca en la película reblandecimientos peligrosos debidos a su termoplasticidad, ni tampoco origina la aparición de pegajosidad en la misma. Después de salir de la cámara de aire caliente, la película debe enfriarse con el fin de que, si en el enrollamiento posterior se produce alguna arruga ésta no sea perenne. Este enfriamiento se puede llevar a cabo por medio de un tambor de doble pared, por la que circula agua fría. Después de este tratamiento el material puede enrollarse y enviarse al almacén para su venta.

## II — ESTAMPADO A MÁQUINA.

El estampado a máquina es el más indicado para obtener grandes producciones, a un precio moderado, mediante una inversión inicial relativamente alta. La mano de obra es mucho menor que en el estampado a mano, siendo éste el factor que más contribuye a abaratar el producto obtenido. El mismo tipo de máquinas que se emplea en la estampación de textiles, se puede usar para vinílicos, siempre que se hagan algunas modificaciones en lo referente a la alimentación, las presiones, las temperaturas y, especialmente, en la tensión y en el grabado de los rodillos.

Los órganos fundamentales en una máquina estampadora son los siguientes:

1o. La unidad estampadora (una por cada color) compuesta de: rodillo estampador, rodillo alimentador, rasqueta ó cuchilla, canca y mecanismo de registrado ó raportado.

2o. El cilindro compresor.

Además de éstos existen, naturalmente, otros órganos que vienen a constituir el mecanismo completo de la máquina, cuya descripción detallada caería fuera del objeto de esta tesis.

Por otra parte, adscritos a la máquina están el rollo alimentador, la cámara ó los tambores de secado y, en último término, el tambor de enfriamiento necesario en la estampación de vinílicos.

Los rodillos estampadores suelen ser de cobre y están constituidos por cilindros huecos cuya superficie externa tiene un diámetro uniforme, pero interiormente son ligeramente cónicos a fin de facilitar la introducción del vástago de acero ó mandril, que se realiza con

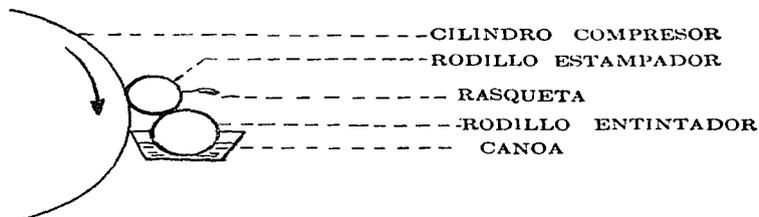
la ayuda de máquinas especiales. Los mencionados rodillos son desmontables y se ajustan debidamente para que los dibujos de los diversos cilindros sean estampados en el correcto lugar que les corresponde; este ajuste se realiza mediante el mecanismo de raportado ó registrado, consistente en una rueda dentada colocada en uno de los extremos del mandril y provista de un tornillo micrométrico, que engrana con el piñón del mecanismo impulsado por el motor, de suerte que su movimiento se transmite a cada uno de los rodillos estampadores que funcionan, los cuales arrastran al cilindro compresor por la presión que sobre él ejercen, ya que en la mayoría de las máquinas de rodillos es a los ejes de éstos y no al del cilindro compresor a donde se aplica la fuerza motriz.

La pastera ó canoa tiene por objeto el de contener el color de estampación, de donde éste es tomado por el rodillo entintador ó alimentador y transmitido al estampador. El rodillo entintador, que generalmente es de madera cubierta de paño ó de caucho, va sumergido parcialmente en la canoa y se apoya por su eje en unas ranuras colocadas en dos bordes opuestos de la misma; en uno de sus extremos lleva un piñón que engrana con otro unido al eje del cilindro estampador, de tal suerte que, al moverse éste arrastra al entintador, que al girar se baña del color contenido en la canoa y lo comunica al rodillo estampador de un modo continuo; pero como el grabado practicado en hueco lo constituye un surco que sigue las líneas del dibujo el color no solamente lo llenará sino que embadurnará totalmente la superficie del cilindro. Para eliminar el exceso de color, dejando el que rellena los huecos y limpiando el que recubre las partes no grabadas, se pone en contacto con el rodillo estampador una cuchilla ó rasqueta, constituida por una lámina de acero muy afilada é inserta en una armadura metálica que lleva a sus extremos dos salientes para apoyarse en los cojinetes del bastimento de la máquina y dos mangos perpendiculares al eje, a cuyos extremos se unen unas correas que pasan por dos poleas y terminan en unos contrapesos, con el objeto de que mantengan la presión que debe ejercer la rasqueta sobre la superficie del cilindro estampador y que es regulable mediante tornillos con el fin de que no sea ni excesiva ni deficiente. Para que la cuchilla no actúe siempre en los mismos puntos del cilindro va animada de un movimiento de vaivén originado por una articulación uno de cuyos extremos va inserto en la parte media del portarasqueta y el otro al eje del cilindro compresor, que en su movimiento rotatorio, transmite el rectilíneo en sentido horizontal a la rasqueta.

El tambor compresor suele envolverse en una tela especial, de urdimbre de lino y trama de lana, denominada "lapping"; el objeto de la cual es conseguir una presión elástica del estampador sobre la

película plástica, a la que acompaña la tela auxiliar ó "camisa" y el fieltro sin fin, que preferentemente debe ser de hule, de manera que la presión se ejerce sobre película, camisa, fieltro y lapping. Próxima a la máquina se instala la cámara ó los tambores de secar y posteriormente el cilindro de enfriamiento.

El esquema que se inserta a continuación ilustra los principales órganos de estampación, en una máquina de rodillos:



Al operar con la máquina, la película sale del rollo colocado en un bastidor en la parte posterior y va pasando por una serie de barras de hierro, que tienen por objeto el de desarrugar la película y regularizar un tanto la tensión. Después llega al cilindro compresor, paralelamente al cual se coloca generalmente un rodillo auxiliar para que la película pase entre él y el compresor, siguiendo alrededor de este último pasa entre el estampador y el compresor, en cuyo punto recibe la impresión del color correspondiente; siguiendo el camino alrededor del compresor va encontrando sucesivamente los estampadores correspondientes a los demás colores, después de lo cual la película sale de la máquina acompañada por la camisa y el fieltro sin fin. El fieltro regresa a la máquina antes de entrar a la cámara de secado mientras que la camisa recorre parte de ella para que así sequen las impresiones que pudo haber sufrido durante la estampación, y es recogida después para volver a ser utilizada. La película recorre totalmente la cámara de secado, saliendo por el extremo opuesto de la misma y pasando al tambor de enfriamiento y de ahí a su enrollamiento para la venta.

En el proceso descrito en las anteriores líneas existen varios factores que influyen notablemente en el éxito de la operación de estampación de vinílicos. Estos factores son: 1o. velocidad, 2o. tensión,

3o. presión, 4o. grabado de los rodillos estampadores, 5o. Rapidez de secado de las tintas y 6o. viscosidad de las mismas.

1o. Velocidad. La velocidad se determina teniendo en cuenta dos factores principales, a saber: la extensión del dibujo y el número de colores del mismo. En efecto, cuanto más extenso sea el dibujo, mayor cantidad de tinta deberá pasar de los grabados del rodillo estampador a la película, por lo tanto el tiempo necesario será mayor y la velocidad de la máquina deberá disminuirse. En cuanto al número de colores, cuanto mayor sea menor deberá ser la velocidad, pues si ésta es muy grande, no da tiempo a que la impresión dejada por un rodillo estampador se alcance a secar, al menos en su mayor parte, para que al llegar a la altura del siguiente no lo ensucie, provocando en la película manchas indebidas.

2o. Tensión. La naturaleza de la película vinílica, por su elasticidad principalmente, requiere una tensión uniforme durante todo el trayecto que recorre en la máquina. Por lo tanto todas las partes recorridas deben tener la misma velocidad lineal ya que variaciones en ésta provocarían cambios de tensión en algunos tramos del trayecto. Deben evitarse especialmente los jalones bruscos al arrancar y parar la máquina. El problema de la tensión, aunado con la elasticidad de la película reviste importancia, sobre todo en lo referente al registro ó raportado de los rodillos en las estampaciones a varios colores, ya que este registro se hace bastante difícil por la distorsión que, en mayor ó menor escala, siempre se produce en la película debido a pequeñas diferencias de tensión que es casi imposible controlar, pero que, sin embargo, se pueden reducir al mínimo si se usa sólo la tensión estrictamente necesaria.

3o. Presión. La presión aplicada por los rodillos estampadores sobre el presor, debe ser sólo la necesaria para moverlo. Es de importancia que la película presente un espesor uniforme, pues en caso contrario la presión que ejercerían los rodillos no sería uniforme, lo que redundaría en perjuicio de la estampación.

4o. Grabado de los rodillos estampadores. Este es el factor más importante en la estampación de vinílicos a máquina. Al realizarla se debe tender a depositar sobre el material plástico una película de color lo más delgada posible, por las mismas razones expuestas cuando se trató de estampado a mano, a las cuales se viene a añadir el hecho de que se puede secar mucho más rápidamente una película delgada de color que una gruesa debido principalmente a que la cantidad de solvente que se ha de volatilizar es menor. Por otra parte, la cantidad de color gastada estampando películas delgadas es menor, lo cual, en grandes producciones es un factor económico

de importancia. Ahora bien, para poder estampar películas delgadas de color, el grabado del rodillo debe ser lo más superficial posible, lo cual se logra de dos maneras principalmente: por medio del fotograbado y por medio del grabado en pantógrafo. El primero método es el más apropiado tanto por la finura de la grabación obtenida como por la mayor rapidez con que se realiza y la gran riqueza de detalles que se puede obtener. La finura puede estar comprendida entre los números 80 y 175 de malla en el fotograbado, mientras que en el grabado en pantógrafo puede ser de 30 a 60 achuras por centímetro.

5o. Rapidez de secado de las tintas. Si se supone que el arco que tiene que recorrer la película entre dos rodillos estampadores consecutivos es de 40 cm. de longitud, y se toma una velocidad media de trabajo de unos 25 m. por minuto, el tiempo que tardará la película en recorrer los 40 cm. será de 1 segundo aproximadamente, que deberá ser el mismo en que seque lo suficientemente para no ensuciar los rodillos subsiguientes. -- Ahora bien, como en el caso del estampado a mano, en el estampado a máquina siempre queda una cierta cantidad de pegajosidad en las figuras estampadas, pegajosidad debida a la incompleta volatilización de los líquidos contenidos en las tintas de estampación depositadas sobre la película. Así pues, es necesario un secado posterior a la estampación, el cual se puede llevar a cabo por medio de tambores ó de cámaras de aire caliente. Este último método es el más indicado pues el primero, que se produce por contacto directo de superficies calientes sobre la película puede desarrollar pegajosidad en la misma. En las cámaras de aire caliente la temperatura suficiente para volatilizar todos los líquidos residuales es de 40—45° C durante 2—4 minutos, después de los cuales se pasa el material por el rodillo de enfriamiento y de ahí al enrollamiento.

6o. Viscosidad de las tintas. Las tintas destinadas a estampar a máquina deben poseer la suficiente fluidez para llenar los grabados en hueco realizados en los rodillos estampadores, mientras que su viscosidad debe ser la necesaria para que la tinta, al ser estampada se mantenga dentro de los límites marcados por los contornos del dibujo, sin fluir fuera de estos límites. La viscosidad que se encontró más apropiada para este tipo de tintas, después de numerosos ensayos prácticos, fué de 50—60 cp. a 20° C. En el capítulo siguiente se estudiará la manera de lograr estas características en las tintas de estampación.

---

## CAPITULO III.

### TINTAS PARA ESTAMPAR VINILICOS.

#### I — CARACTERISTICAS.

Para que una tinta destinada a la estampación de vinílicos pueda ser considerada como de buena calidad, debe reunir las siguientes características:

- 1o. Solidez a la luz, a los álcalis, etc.
- 2o. Rapidez de secado: de 1 a 2 segundos en las destinadas al estampado en máquina y de 8 a 9 segundos en las de estampe a mano.
- 3o. Viscosidad: de 50 a 60 cp. en las primeras y de 60 a 80 cp. en las segundas.
- 4o. Ausencia de exudación.
- 5o. Unión íntima entre la película de color y el material estampado.

La primera de las mencionadas características, está impuesta por el uso que se va a dar al producto estampado y depende casi totalmente del pigmento que se use en la preparación de la tinta.

La rapidez de secado, de la cual ya se trató en el capítulo anterior, está determinada por la volatilidad de los líquidos empleados, principalmente del solvente y el diluyente.

En cuanto a la ausencia de exudación, se logra mediante una selección cuidadosa de los plastificantes.

La viscosidad depende de la cantidad de resina que interviene en la manufactura de la tinta, aunque también el diluyente ejerce

cierta influencia a este respecto.

Por último, la unión íntima entre el color y el material estampado, será el resultado de una buena formulación y aplicación de las tintas.

## II — COMPOSICION.

Los colores destinados a la estampación de vinílicos están constituidos fundamentalmente por una dispersión de pigmentos en una resina vinílica previamente disuelta en solventes adecuados. Por lo anterior, se puede decir que estas tintas son verdaderas pinturas, ya que, según la definición de la A. S. T. M. (Designación D—16-24), pintura es una dispersión de pigmentos en un vehículo, destinada a ser aplicada en forma de película sobre una superficie con fines decorativos ó de protección. Por lo tanto, en las tintas de estampación se pueden considerar dos elementos principales:

- a) los pigmentos.
- b) el vehículo.

Bajo el nombre de pigmentos están incluidos, según la misma designación D—16-24 de la A. S. T. M., todas aquellas partículas sólidas usadas en la preparación de la pintura y substancialmente insolubles en el vehículo, entendiéndose por este último, la porción líquida de una pintura, así como cualquier substancia disuelta en dicha porción líquida. Así pues, en una tinta para estampar vinílicos se deben considerar como pigmentos:

- 1o. los colores.
- 2o. los opacantes.
- 3o. los estabilizadores.

Mientras que el vehículo estará constituido por:

- 1o. el solvente.
- 2o. el diluyente.
- 3o. la resina vinílica y
- 4o. el plastificante.

A continuación se estudiará cada uno de estos elementos constitutivos en el mismo orden en que se han enunciado, es decir, en primer lugar los pigmentos y a continuación el vehículo.

### 1o. Pigmentos.

Se ha dicho en párrafos anteriores lo que se entiende por pigmentos. Entre éstos destacan en primer lugar los colores, que

constituyen un factor de gran importancia en la manufactura de las tintas, puesto que de ellos depende en gran parte la solidez y el buen aspecto de la estampación. Mas antes de poder asentar cuáles son los más apropiados es necesario hacer algunas consideraciones.

Para que los dibujos estampados se distingan y resalten sobre el fondo uniforme de la película plástica, es condición indispensable que la capa de color depositada sobre ella sea opaca, es decir, que posea alto poder cubriente. La opacidad o poder cubriente de una pintura, así como el lustre de la misma, dependen de varios factores y principalmente del índice de refracción de los pigmentos y del vehículo, así como del grado de dispersión de aquéllos. En efecto, el índice de refracción de los pigmentos determina la cantidad de luz que pueden transmitir. Cuanto más alto es más luz reflejan y por consiguiente menos luz transmiten, ó sea, que su poder cubriente ó opacidad es mayor. Por otra parte, conforme el índice de refracción del medio (en este caso el vehículo) se aproxima en valor al de los pigmentos, la opacidad disminuye.

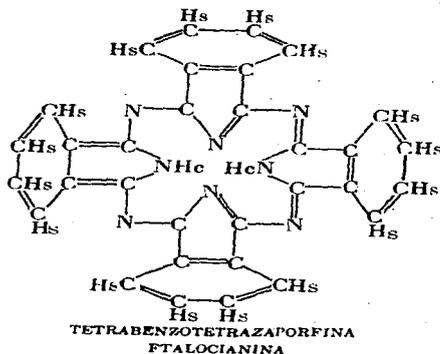
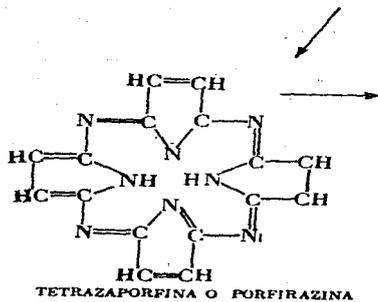
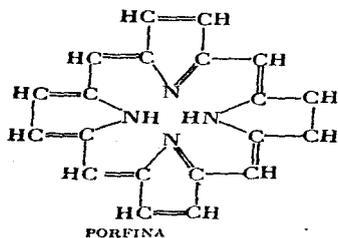
Por tanto, la opacidad de la tinta es proporcional al índice de refracción de los pigmentos, o más exactamente, a la diferencia entre dicho índice y el del vehículo. También lo es a la superficie total de las partículas de los pigmentos, ya que cuanto más pequeñas son éstas, es decir, cuanto mayor superficie total tienen, más luz reflejan en todas direcciones y, por tanto, menos luz transmiten. Esto último es verdad hasta cierto límite, pasado el cual el índice comienza a descender hasta alcanzar un mínimo con los colores solubles, los cuales poseen un poder cubriente muy bajo.

De lo anterior se deduce que, para que un color sea adecuado para preparar este tipo de tintas, debe ser insoluble y estar finamente dividido y dispersado en el vehículo. Además debe poseer buena solidez a la luz y a los álcalis, de manera que permita esperar un largo uso del producto estampado sin que se registren cambios de tono ó de matiz en las estampaciones.

En el mercado se encuentran bastantes colores que reúnen las condiciones necesarias de insolubilidad, finura y solidez. Muchos de ellos son sales inorgánicas de diversos metales, mientras que otros más son de naturaleza orgánica, como las ftalocianinas y los llamados indantrenos. Aquí sólo se describirán someramente algunos de los tipos más importantes pertenecientes al grupo de colores orgánicos, por ser éstos los más interesantes tanto por su estructura como por su calidad.

Las ftalocioninas, son pigmentos verdes y azules relacionados estructuralmente con los grupos cromóforos de algunas materias na-

turales tales como la clorofila y la hemina. El núcleo fundamental de éstas últimas es la porfina, de la cual pueden considerarse derivadas las ftalocianinas según se representa a continuación:



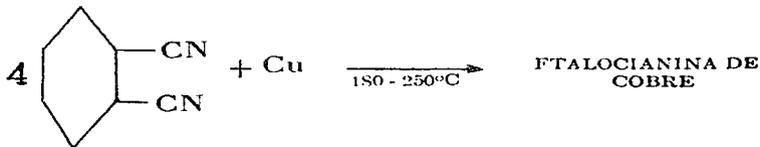
En esta representación de la derivación estructural de las ftalocianinas se han marcado con H<sub>s</sub> los átomos de hidrógeno unidos a los núcleos bencénicos y los cuales han sido reemplazados por numerosos

radicales orgánicos, mientras que los átomos de hidrógeno centrales (marcados H<sub>c</sub>) han sido substituídos, además, por varios metales.

La reacción fundamental para obtención de ftalocianinas es la interacción entre un ortodinitrilo aromático y un metal ó derivado metálico. El producto es siempre una ftalocianina metálica, pero la desmetalización puede efectuarse simultánea o posteriormente a la reacción de obtención, la cual puede expresarse así:



Como caso concreto y típico se representa a continuación la reacción de obtención de la ftalocianina de cobre:



Todas las ftalocianinas son muy estables a la luz y al calor y totalmente insolubles en agua, salvo los derivados sulfonados, que presentan cierto grado de solubilidad. Son prácticamente insolubles en los solventes orgánicos usuales. Son solubles en los ácidos fosfórico, clorosulfónico, fluorhídrico anhidro, etilsulfúrico, tricloroacético y sulfúrico conc. de cuyas soluciones se precipitan por dilución con agua para obtener así el color finamente dividido. Son altamente resistentes a los agentes oxidantes. Pueden ser halogenadas, y especialmente cloradas, obteniéndose por este medio las ftalocianinas verdes.

Las ftalocianinas de mayor interés comercial son:

1o. La ftalocianina de cobre (Azul Heliogen B o azul Monastral BS), la cual absorbe casi totalmente las partes roja y amarilla del espectro reflejando sólo bandas azules y verdes y acercándose, por tanto, al azul puro,—y

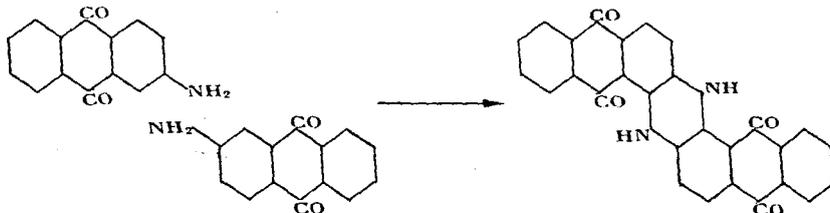
2o. La ftalocianina clorada, en la cual los átomos de hidrógeno de los núcleos benzénicos han sido remplazados por cloro. (verde Heliogen G ó verde Monastral GS).

Los colores conocidos comercialmente bajo el nombre de "indam-

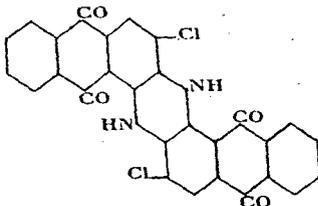
trenos" son, en general, derivados de la antraquinona y constituyen uno de los grupos más variados y desarrollados así como de mayor importancia industrial. Junto con los derivados del índigo, son conocidos en la industria textil bajo el nombre de colorantes a la cuba.

Aquí sólo se describirán algunos tipos característicos como son: el azul indantreno GCD, el rojo indantreno BN y el anaranjado oro de indantreno G, cuyo uso se ha extendido mucho en la industria de los plásticos y que por su solidez y belleza pueden usarse ventajosamente en las tintas para la estampación de vinílicos.

El azul de indantreno GCD deriva directamente del indantreno, el cual se prepara fundiendo beta-aminoantraquinona con potasa cáustica a unos 250° C, según la siguiente reacción:

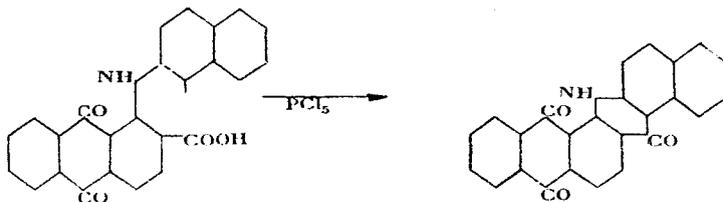


El indantreno es poco sólido en presencia de oxidantes, los cuales transforman su anillo hidroazínico en azínico, cambiando su tono de azul a amarillo. Para aumentar su solidez se halogena tratándolo con una mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico, produciéndose así el azul indantreno GCD cuya fórmula es la siguiente:

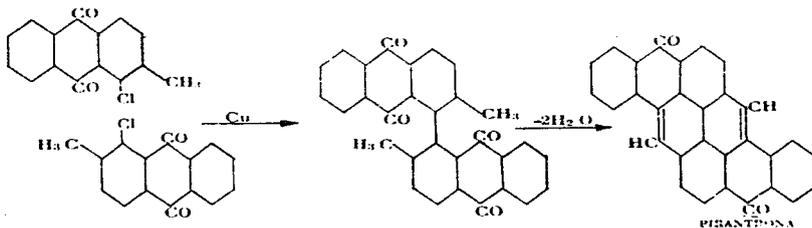


El rojo indantreno BN es una antranaftocridona. Se obtiene a partir del ácido 1-cloroantraquinón-2-carboxílico, el cual, al condensarse con la beta-naftilamina en presencia de polvo de cobre,

da el ácido 1-naftanilidoantraquinón-2-carboxílico, que tratado por pentacloruro de fósforo se transforma en rojo indantreno BN:



El anaranjado oro de indantreno G es la pirantrona. La 1-cloro-2-metil-antraquinona da en la calefacción con polvo de cobre el 2-2'-dimetil-1-1' diaantraquinonilo; cuando éste se calienta con cloruro de zinc ó con potasa cáustica sólida se cierra el ciclo, con separación de dos moléculas de agua, dando pirantrona:



Al hacerse uso de todos estos colorantes debe evitarse el recurrir a aquéllos que han sido preparados para ser empleados en la industria textil, ya que éstos últimos han sido "standarizados" mediante la adición de sulfato de sodio ú otras sustancias extrañas que pueden resultar en perjuicio de la calidad de las tintas de estampación para vinílicos. — En general, los colores usados en la preparación de estas tintas son empleados en proporción de 12—15% sobre el peso total de las mismas.

Además de los colores, son considerados también como pigmentos los opacantes y los estabilizadores. Los primeros ejercen el papel de ajustadores del índice de refracción, con el fin de disminuir la cantidad de luz reflejada por la superficie de la película de color estampa-

da y que origina el excesivo lustre ó brillo de la misma, característica indeseable en la mayor parte de los casos. Los opacantes son colores blancos tales como el óxido de titanio, el óxido y el sulfuro de zinc, el carbonato básico de plomo, etc. Se usan en proporciones que varían bastante según cada caso particular y que generalmente se encuentran comprendidas entre 1 y 3% sobre el peso de la tinta de estampación. En cuanto a los segundos, ó sean, los estabilizadores, su empleo se hace necesario ya que en la composición de las tintas entran resinas vinílicas, las cuales tienen cierta tendencia a descomponerse y amarillear bajo la influencia de la luz y el calor, según se asentó ya en el capítulo I. Los estabilizadores empleados en este caso, son los mismos que allí se enumeraron, su acción es análoga y semejante también la proporción en que se usan, ó sea, de 0.5 a 5% sobre el peso de la resina empleada. En ocasiones, los opacantes ó los colores usados tienen propiedades estabilizadoras como sucede con el carbonato básico y los cromatos de plomo, en cuyo caso se hace innecesario el empleo de estabilizadores propiamente tales.

## 2o. Vehículo.

El vehículo, en las tintas para la estampación de vinílicos, no sólo constituye el necesario medio dispersante del pigmento, sino que ejerce también la función de fijador del mismo a la película plástica, función que se lleva a cabo mediante la disolución parcial de la superficie de esta película efectuada por el solvente contenido en el vehículo. Este último debe aportar a la tinta cierto grado de viscosidad, determinado ya experimentalmente según se dijo en el capítulo II, y la cual se logra mediante la mayor ó menor adición de resina vinílica. El uso de este tipo de resina con preferencia a cualquier otro, está basado en la posibilidad que presenta para la obtención de estampaciones de una solidez a los diversos agentes análoga a la del material estampado, simplificando al mismo tiempo la formulación de las tintas mediante el empleo de un solo solvente que actúa como fijador y como disolvente de la resina del vehículo.— Las resinas vinílicas más apropiadas por su fácil solubilidad, son los copolímeros de cloruro de vinilo y de vinilideno ya mencionados con anterioridad y conocidos comercialmente bajo el nombre de Geón Serie 200. También es adecuado para la preparación de estos vehículos el copolímero de cloruro y acetato de vinilo conocido como Vinylite VYHH. El peso molecular medio de estas resinas permite obtener soluciones de alta viscosidad mediante el empleo de cantidades moderadas de resina, lo cual representa una economía. Por estar más al alcance del que esto escribe, el Geón 202 fué la resina usada en todos los ensayos.

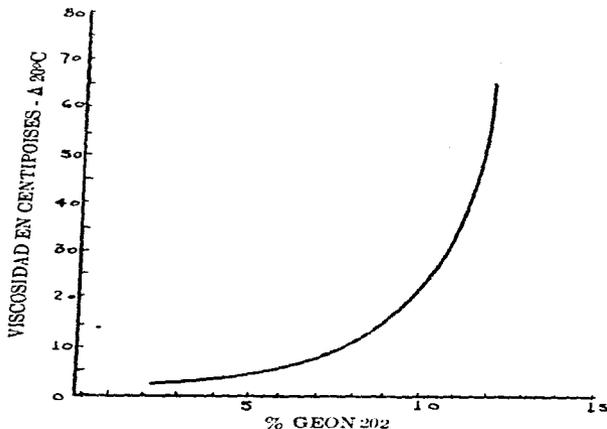
Por lo que se refiere a los solventes, después de numerosas prue-

bas se llegó a la conclusión de que el mejor en la práctica es la metil etil cetona, por su mayor poder solvente que permite obtener soluciones de viscosidad adecuada, admitiendo porcentajes apreciables de diluyentes y presentando además la ventaja de ser más abundante y económica que la generalidad de los demás solventes para resinas vinílicas.

Los diluyentes están desprovistos de acción solvente sobre la resina y su adición tiene por objeto abaratar el producto, ya que, en general, son más económicos que los solventes usados en estas tintas, así como variar la rapidez de secado y la viscosidad de las mismas. Por su mayor compatibilidad con la metil etil cetona así como por su inocuidad hacia el material por estampar y su costeabilidad se eligió el tolueno como el diluyente más apropiado.

A continuación se discuten las proporciones en que deben usarse la resina, el solvente y el diluyente, ó sea, el geón 202, la metil etil cetona y el tolueno, para obtener un buen vehículo.

Cuando se disuelve Geón 202 en metil etil cetona al 100%, el incremento en la viscosidad sigue la curva que a continuación se ilustra:

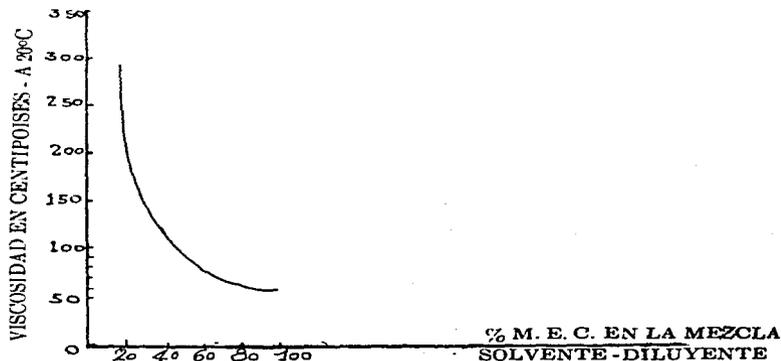


Esta curva presenta tres regiones: en la primera, que corresponde a concentraciones de resina inferiores al 7%, la solución es muy fluida y móvil; en la segunda, que abarca las concentraciones comprendidas

entre el 7 y el 12%, el incremento en la viscosidad al aumentar la concentración se hace más rápido hasta que al alcanzarse el 12% se comienzan a notar comportamientos anormales, por los cuales la viscosidad se vuelve muy sensible a cambios pequeños de temperatura, apareciendo además la tixotropía, que es el fenómeno por el cual la viscosidad se puede hacer variar notablemente por simple agitación; por último, la tercera región abarca, las porciones de curva correspondientes a concentraciones superiores al 12%, en las cuales generalmente se produce la gelificación completa de la solución.

Ahora bien, en la manufactura de las tintas para estampar a máquina, cuya rapidez de secado (de 1 a 2 seg.) debe ser mayor que la de las destinadas al estampado a mano, es conveniente usar sólo la metil etil cetona (P. E. 80° C), sin agregar tolueno (P. E. 110° C), ya que con éste se disminuiría la rapidez de secado de la tinta. La viscosidad será pues, en este caso, función única de la cantidad de resina que se use, la cual se puede fijar haciendo uso de la gráfica anterior. Así se tiene que, para obtener la viscosidad más adecuada para este tipo de tintas (50—60 cp. a 20° C), es necesario usar la resina al 10.5—11% con respecto al peso de metil etil cetona.

Por lo que se refiere a las tintas de estampar a mano, la presencia en ellas del tolueno se hace necesaria no sólo para disminuir la rapidez de secado que sería excesiva si sólo se usara en ellas metil etil cetona, sino también para aumentar la viscosidad hasta el grado más adecuado (60—80 cp. a 20° C), ya que al agregar tolueno o cualquier otro diluyente a una solución de resina, la viscosidad aumenta con el porcentaje de diluyentes como se puede ver por la siguiente curva que se refiere a una solución al 11% de Geón 202:



En esta curva se distinguen dos regiones principales, a saber: la región rica y la región pobre en solvente. La viscosidad en la primera de ellas crece gradualmente, mientras que en la segunda pequeños aumentos en la proporción de diluyente originan grandes incrementos en la viscosidad hasta llegar a un límite en que se produce la precipitación de la resina. Se ha escogido una concentración del 11% porque si se emplea menor porcentaje de resina, la viscosidad es más baja de lo necesario, a menos que se usen grandes proporciones de diluyente, en cuyo caso la rapidez de secado disminuye demasiado. En cambio, si se usan porcentajes mayores de resina se corre el peligro de que se presenten los comportamientos anormales a los cuales ya se hizo referencia en anteriores líneas. Se tiene pues que, a temperatura y concentración de resina constantes, la viscosidad es función de la cantidad de diluyente. Por la curva anterior se ve que la viscosidad óptima para una tinta de estampado a mano, se logra usando la metil etil cetona y el tolueno en proporción de 70% de la primera por 30% del segundo.

Los últimos elementos que forman parte del vehículo en las tintas para estampar vinílicos son los plastificantes. En el capítulo I se explicó ya cuál es el objeto de los mismos, así como cuáles son los más usados en la plastificación de resinas vinílicas y aquí sólo se añadirá a lo ya expresado en ese lugar que en la formulación de las tintas se deben escoger con gran cuidado para que no se produzcan exudaciones que demeritarían el producto. Entre todos los plastificantes ensayados el que mejor resultado dió a este respecto fué el dioctil ftalato (DOP). La proporción en que se deben usar es de un 32—40% con respecto al peso de resina empleado.

Las tintas de que se ha tratado hasta ahora son demasiado concentradas para los casos comunes y corrientes de estampación, ya que como se ha dicho contienen un 12—15% de color. Casi siempre es necesario diluirlas ó "cortarlas". Para ésto se les agrega un "clear" o "extender" el que fundamentalmente tiene la misma composición que la tinta concentrada, con la sola diferencia de que el color que se usa en su preparación es blanco y en menor proporción.

De igual manera, para cuando se hace necesario variar la viscosidad de la tinta, ó bien, su rapidez de secado, se prepara un "thinner", compuesto por el mismo solvente o mezcla de solvente y diluyente contenida en la tinta concentrada. Sin embargo, en estos casos se debe proceder con cautela ya que a menudo sucede que una excesiva proporción de thinner es causa de arrugamientos en la película plástica estampada, debidos principalmente a un excesivo ataque ó dilución de la misma con la consiguiente pérdida de resistencia.

Tanto el "clear" como el "thinner" se agregan a la tinta inre-

diatamente antes de ser aplicada y se incorporan a ella por simple agitación.

### III —PREPARACION.

En la preparación de estas tintas en escala de laboratorio el siguiente procedimiento es el que rinde mejores resultados: se comienza por obtener la solución de resina; para ellos se dispone la metil etil cetona con o sin diluyente en un matraz 'erlenmeyer' y se va agregando lentamente y con agitación la resina en polvo, procurando que no se formen grumos, pues éstos son más difíciles de disolver. No se debe seguir el proceso inverso: agregar el solvente a la resina, porque hay mucha mayor tendencia a la formación de los mencionados grumos. Una vez que se tiene la resina dispersada en el solvente, se procede a su disolución calentando a reflujo y en baño María ó de vapor, para evitar, por una parte la volatilización del solvente, y por otra sobrecalentamientos locales que podrían carbonizar ó quemar la resina. La solución se puede facilitar mediante una agitación moderada para no producir burbujas en el seno de la solución. El calentamiento se debe efectuar a 65—70° C que es la temperatura óptima de disolución del Geón 202 en metil etil cetona.

Por otra parte se prepara la dispersión de pigmentos para lo cual éstos últimos, es decir, el color, el opacante y el estabilizador se empañan cuidadosamente con el plastificante. En la actualidad se encuentran en el mercado numerosos colores insolubles de partículas tan finamente divididas, que hacen innecesario el empleo de molinos de tintas para efectuar esta dispersión.

Por último, se mezclan las dos preparaciones, es decir, la solución de la resina y la pasta de pigmentos, agregando la primera a la segunda lentamente y agitando, para producir de esta manera la tinta concentrada que, al momento de usarse, se mezclará con la proporción deseada de "extender", el cual se prepara de manera análoga al color concentrado, así como con el "thinner" en caso de ser necesario.

La proporción en que se mezclan el color concentrado y el "extender" varía según la fuerza del color que se desee obtener. Los tonos de más bello aspecto se obtienen mezclándolos en proporción de 1:3 y 1:5, es decir, una parte de color concentrado por 3 ó 5 partes de "extender". Sin embargo, se pueden mezclar, con resultados aceptables, hasta en proporción de 1:10. Por lo que se refiere al "thinner", aunque su uso es innecesario la mayor parte de las veces, se puede emplear en proporciones que varían entre 5 y 10% sobre el peso total de la mezcla tinta-extender. Mayores porcentajes son desacon-

sejables pues, como ya se dijo, provocan un excesivo ataque de la superficie estampada.

En escala industrial las operaciones de preparación de las tintas son las mismas, sólo que se emplean aparatos que permiten mayor producción. Como por ejemplo, la disolución de la resina se lleva a cabo en recipientes de acero inoxidable, provistos de doble pared por la que circula vapor, así como de condensador de reflujo y agitador. Así mismo se usan mezcladores apropiados, etc.

#### IV — PRUEBAS DE SOLIDEZ.

Los diferentes tipos de solidez que hay que considerar en un estampado sobre vinílicos son:

- a). Solidez a la luz.
- b). Solidez a los jabones y a los álcalis.
- c). Solidez al frote (fijación de la película de color)

##### a) Solidez a la luz.

Para hacer esta prueba se efectuaron estampaciones en forma de rectángulo con los diversos colores, las cuales se fijaron a un cartón y se cubrieron con otro bastante grueso, de tal manera que la mitad quedara expuesta a la acción del sol. Después de un determinado número de horas de exposición, se quitó la cubierta notándose enseguida la línea divisoria en caso de haberse registrado algún cambio.

Todas las tintas ensayadas registraron buena solidez a la luz, sobresaliendo aquéllas en cuya preparación se usaron ftalocianinas ó indantrenos. Los colores concentrados soportaron de 80 a 90 horas de exposición sin presentar cambio alguno. La solidez de las tintas mezcladas con "extender" en proporciones mayores de 1:3, fué menor, pues sólo llegó a 50—60 horas después de las cuales ya se notaron algunos cambios de tonos y de fuerzas.

##### b) Solidez al jabón y a los álcalis.

Durante el uso del material estampado, habrá ocasiones en que será necesario lavarlo con jabón, el cual no siempre será neutro, por lo cual las estampaciones deberán ser sólidas a estos dos agentes. Para valuar este grado de solidez se trataron muestras estampadas de los diversos colores con soluciones de jabón y de carbonato de sodio al 5%, a la temperatura ambiente durante 24 horas, habiéndose registrado una ligera exudación del plastificante contenido, no tanto en la tinta estampada, sino en la película sobre la que se estampó. A mayores temperaturas el fenómeno se hace más notable, mas en este

caso no tiene importancia, puesto que los artículos estampados no se van a lavar a la ebullición, ni mucho menos.

**c) Solidez al frote.**

Al frotar repetidamente las estampaciones con una tela de lona blanca, no se registró ningún coloreamiento de la misma. Por otra parte, la unión entre la capa de tinta estampada y la película plástica sobre la que se estampó es tan íntima que aquélla no se puede desprender, ni aún sometiéndola a tratamientos bruscos como el frotamiento con lija, produciéndose antes la destrucción total del material que el desprendimiento de la capa de color estampada.

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

De todo lo contenido en esta tesis se derivan las siguientes conclusiones:

- 1a. La estampación de películas de material plástico vinílico tiene por objeto aumentar la demanda de este material, mediante el mejoramiento de su aspecto.
- 2a. Esta estampación se puede efectuar con la misma maquinaria y mediante métodos análogos a los usados en la industria textil, con ciertas variantes.
- 3a. Las tintas necesarias para esta estampación están constituidas fundamentalmente por una dispersión de pigmentos en resinas vinílicas.
- 4a. La solidez y el aspecto de las estampaciones son satisfactorios.
- 5a. Contándose en México con la maquinaria y los elementos necesarios, se considera factible y provechoso para la economía del país, el establecimiento de esta nueva industria ya sea independientemente o como un nuevo renglón en las fábricas de estampados textiles, evitándose de esta manera el seguir importando la película plástica estampada como hasta ahora se ha hecho.

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

- Bancroft, D. Wilder "Applied Colloid Chemistry". McGraw-Hill Book Co., Inc. Nueva York (1932).
- Earrón Harry. "Modern Plastics". Chapman & Hall Ltd. Londres. (1946.)
- Berckman, Morrel and Egloff. "Catalysis. Inorganic and Organic". Reinhold Publishing Corp Nueva York (1935).
- Black Crayton K. "Vat dyes as pigments". Ind. Eng. Chem. 32, 1304, (1940).
- Brous and Semon. "A new plastic: Koroseal". Ind. Chem. 27, 667, (1935).
- Buser K. "Plasticizer absorption of pigments". C. A. 27, 3091, (1933).
- Clark F. G. "Coloring materials for vinyl compounds". Ind. Eng. Chem. 35, 368 (1943).
- Davidon and McClure. "Vinyl resins". Ind. Eng. Chem. 25, 645. (1933).
- Dent, Barrett and Linstead. "The Phthalocyanines". J. Chem. Soc. 1719, (1936).
- Depew and Eide. "Effect of particle shape of white pigments on opacity". Ind. Eng. Chem. 32, 537, (1940).
- Douglas S. D. "Vinyl resins: influence of chemical composition upon properties and uses" Ind. Eng. Chem. 32, 315 (1940).
- Ellis Carleton. "The chemistry of synthetic resins". Reinhold Publishing Corp. Nueva York. (1935).
- Geret H. "Pigment and Vehicle". C. A. 26, 2068 (1932).
- Green and Weltmann. "Analysis of the thixotropy of pigment-vehicle suspensions. Basic principles of the hysteresis loop". Ind. Eng. Chem. An. Ed. 15, 201 (1943).
- Goolittle K. Arthur "Phase diagram method of solvent evaluation". Ind. Eng. Chem. 30, 199 (1938).

- Gurevich and Berezhenskaya. "Mono and polydispersed pigments"  
C. A. 34, 6102 (1940)
- Karrer Pablo. "Tratado de química orgánica" Manuel Marín Editor.  
Barcelona (1943)
- Marvel and Riddle. "The structure of vinyl polymers. IX— Catalysts"  
J. Am. Chem. Soc. 62, 2666 (1942.).
- Mason and Manning. "The technology of plastics and resins". D. Van  
Nostrand Co. Inc. Nueva York (1946).
- Molleson G. C. "Paints and Painting" David McKay Co. Philadelphia  
(1939)
- Morrel Rober S. "Synthetic resins and allied plastics" 2d. E. Orford  
University Press. H. Milford (1943).
- Namias Rodolfo "Manual Teórico práctico de química fotográfica"  
Bailey—Bailliere. Madrid (1921).
- Quarles R. W. "Ketones as solvents for vinyl resins". Ind. Eng. Chem.  
35, 1033, (1943).
- Reed M. C. "Behavior of plasticizers in vinyl chloride-acetate resins"  
Ind. Eng. Chem. 35, 896 (1943).
- Richards K. M. "Colors and pigments for plastics". Chem. and Ind.  
454 (1936).
- Riquelme Manuel. "Estampado de fibras textiles". Manuel Marín  
Editor. Barcelona (1936)
- Searle Alfred "Fillers and extenders for paints". Paint manuf. 12, 216  
(1942).
- Wakeman Reginald "The chemistry of comercial plastics". Reinhold  
Publishing Corp. Nueva York. (1947).