

52



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

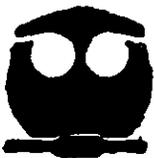
FACULTAD DE QUIMICA

RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS
EN CONTACTO CON ALIMENTOS

TRABAJO ESCRITO VIA CURSOS
DE EDUCACION CONTINUA
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

AVELINO DOMINGUEZ RODRIGUEZ

300131



MEXICO. D. F. EXAMENES PROFESIONALES 2001
FACULTAD DE QUIMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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:

Presidente	Prof. Carlos Guzmán de las Casas
Vocal	Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Secretario	Prof. Marcos Enríquez Rodríguez
1er. Suplente	Prof. Gerardo Miguel Farfán de Aquino
2do. Suplente	Prof. Sara Elvia Meza Galindo

Sitio donde se desarrolló el tema: Biblioteca de la Facultad de Química, UNAM, México, D. F.



M. en C. Carlos Guzmán de las Casas
ASESOR DEL TEMA



Avelino Domínguez Rodríguez
SUSTENTANTE

Dedicatoria

A mis padres Teodosio Domínguez Hernández y Genoveva Rodríguez de Domínguez que son el origen de mi fuerza; mi cariño y amor no serán suficientes para agradecerles todo.

Agradecimientos

A mis hermanos René, Germán, Margarita, Antonia y en especial a Hugo y Genoveva por su gran apoyo y cariño.

A Noemí, Avelino y Luis Alberto por darle un gran sentido a mi vida que me impulsó en la realización de este trabajo, los amo.

A mis compañeros y profesores del diplomado: Helmut Schubart, Ángel Ruíz, Marina Estévez, Manuel Saucedo, José Luis Ríos, Manuel Sánchez, Marcos Enríquez, Rocío Cassaigne, Jesús Gracia, Carlos Lara y Alejandra Soriano que lo hicieron más agradable e interesante.

A los excelentes profesores de la facultad: M. en C. Carlos Guzmán, Dr. Francisco Javier Rodríguez, Dra. Sara Meza, Alejandro Anaya, Alberto Bremauntz, José Antonio Ortiz, Jorge Trinidad Martínez, Jorge Rojo, Javier Padilla y tantos a los que agradezco mi formación en esta universidad y con los que estoy en deuda.

A la FQ-UNAM por permitirme conocer a todos ustedes y a todos mi gratitud y agradecimiento por participar y contribuir en mi formación académica.

RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS EN CONTACTO CON ALIMENTOS

Índice:

- 1.- Introducción
- 2.- Conceptos de Alimentos
 - 2.1 Definición de Alimentos
 - 2.2 Clasificación de los Alimentos
- 3.- Regulaciones para Recubrimientos Anticorrosivos en contacto con Alimentos
 - 3.1 Legislación de la Administración de Alimentos y Medicamentos
 - 3.2 Requerimientos de los recubrimientos en contacto con Alimentos
 - 3.3 Sustancias permitidas para estar en contacto con alimentos
- 4.- Conceptos de Polímeros
 - 4.1 ¿Qué es un polímero?
 - 4.2 Tipos de polímeros
 - 4.2.1 Polímeros termoplásticos
 - 4.2.2 Polímeros termofijos
 - 4.3 Mecanismos de polimerización
 - 4.3.1 Polimerización
 - 4.3.2 Polimerización por adición
 - 4.3.3 Polimerización por condensación
 - 4.4 Curado de películas plásticas de recubrimientos
 - 4.4.1 Recubrimientos anticorrosivos
 - 4.4.2 ¿Qué es el curado?
 - 4.4.3 Tipos de secado
 - 4.4.4 ¿Qué es la corrosión?
- 5.- Introducción a los Recubrimientos con resinas Epóxicas
 - 5.1 Desarrollo histórico
 - 5.2 Materias primas para la obtención de resinas Epóxicas
 - 5.3 Sistemas de recubrimientos con resinas Epóxicas
 - 5.4 Características mecánicas de la película curada
 - 5.4.1 Espesor de película
 - 5.4.2 Dureza
 - 5.4.3 Adhesión
 - 5.4.4 Flexibilidad
 - 5.4.5 Resistencia al impacto
 - 5.4.6 Resistencia a la tensión
 - 5.4.7 Resistencia a la abrasión
 - 5.4.8 Resistencia a la corrosión
- 6.- Conclusiones
- 7.- Bibliografía

1.- INTRODUCCIÓN

El presente trabajo tiene como objetivo primordial el uso de recubrimientos anticorrosivos en contacto con alimentos, en la formulación y aplicación del recubrimiento anticorrosivo, así como la comparación de propiedades entre los diversos sistemas de recubrimientos anticorrosivos que se usan en envases y empaques que están en contacto con alimentos.

Los Alimentos se definen como "toda sustancia no tóxica capaz de satisfacer las necesidades nutritivas del organismo: necesidad de materia, necesidad de calor, necesidad de energía mecánica". Los alimentos son tan antiguos como el hombre mismo, que en su evolución, aprendió a transformar y conservar los alimentos para satisfacer sus necesidades. Las industrias alimentarias, con la especialización y división de funciones del hombre moderno, son las encargadas de acopiar, mezclar, transformar, envasar, conservar y distribuir los alimentos. El envase de alimentos protege al alimento de la contaminación externa, pero no debe pasarse por alto que el envase por sí mismo no es totalmente inerte y puede transferir sustancias hacia el alimento envasado. El material del envase para un alimento en particular se selecciona cuidadosamente para asegurar que el envase es compatible con el alimento, de que no habrá sustancias procedentes del envase que migren hacia el alimento y que puedan provocar que dicho alimento no sea apto para comer, ó que organolépticamente sea inaceptable para el consumidor.

La salud humana junto con la seguridad alimentaria y la calidad son de suma importancia por lo que requieren una legislación para asegurar que existe el control necesario sobre cualquier sustancia que pudiera ser transferida al alimento envasado. Las sustancias destinadas para estar en contacto con alimentos son reguladas por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) en los Estados Unidos de América y se aplican en países como México con legislaciones atrasadas con respecto a las normas establecidas. La FDA establece los requisitos para cualquier tipo de material para envases de alimentos, así como de los equipos de proceso, y de las sustancias adicionadas deliberadamente a los alimentos. Ésta ley actual y sus normas están establecidas en el Título 21 del Código de Regulaciones Federales (CFR) de la FDA.

Bajo ésta ley, cualquier sustancia que vaya a estar en contacto con alimentos, con ciertas excepciones, es considerada peligrosa a menos que su uso esté de acuerdo con la regulación establecida por la FDA, esto incluye no únicamente el polímero base, sino también los monómeros y catalizadores residuales y ciertos compuestos (tales como estabilizadores, antioxidantes, plastificantes, pigmentos, lubricantes, rellenos, etc..) que pueden migrar del material del envase al alimento envasado. El uso de algunas de éstas sustancias es permitida si son reconocidas como seguras y autorizadas por la ley.

La utilización de películas plásticas en contacto con alimentos aplicadas sobre sustratos de hojalata, lámina y aluminio principalmente, posee muchas ventajas. Son muy impermeables, muy resistentes y pueden obtenerse con muy diversos grados de impermeabilidad. Por otra parte, esta gran variedad de películas plásticas exige un gran cuidado en el material a utilizar para cada producto. Se tienen películas plásticas de polietileno de alta y baja densidad, polipropileno orientado biaxialmente, cloruro de polivinilo rígido, poliestireno, poliéster (polietilén tereftalato, PET) y de resinas epóxicas.

En el presente trabajo se dará un enfoque principalmente a las resinas epóxicas para recubrimientos anticorrosivos en contacto con alimentos ya que son las más utilizadas para éste propósito. La decisión del uso y aplicación de las Resinas Epóxicas obedece a la versatilidad de éstas para ser formuladas con una amplia variedad de agentes de curado y modificadores, dependiendo del uso final que se desee obtener.

Las propiedades más importantes de los sistemas basados en resinas Epóxicas que los hacen preferidos sobre un amplio rango de productos plásticos disponibles son:

Buen brillo. Excelente resistencia a agentes químicos. Excelente resistencia a disolventes. Excelentes propiedades eléctricas. Excelente dureza. Excelente adhesión a una variedad de sustratos. Excelente flexibilidad. Excelente resistencia a la abrasión. Excelente resistencia al impacto. Bajo encogimiento en el curado. Facilidad de fabricación, ya que se pueden reproducir formas complicadas utilizando resinas líquidas y agentes de curado a temperatura ambiente.

En el campo de los plásticos, las resinas epóxicas se clasifican como resinas termofijas y se utilizan en la industria de pinturas para formular recubrimientos curables. Las resinas epóxicas se curan y convierten a un estado termofijo mediante una reacción química entre la resina y un agente curador. Dependiendo del tipo de curador esta reacción se puede ó no llevar a cabo a temperatura ambiente. Las resinas ya curadas son termofijas por lo que no son solubles en solventes ni se pueden fundir con temperatura.

2.- Conceptos de alimentos

2.1 Definición de Alimentos¹

Tendrán la consideración de alimentos todas las sustancias o productos de cualquier naturaleza, sólidos o líquidos, naturales o transformados, que por sus características, aplicaciones, componentes, preparación y estado de conservación, sean susceptibles de ser habitual e idóneamente utilizados en la nutrición humana. (Krause y Mahan)

Otra definición es: Toda sustancia no tóxica capaz de satisfacer las necesidades nutritivas del organismo. (Laulaine)

2.2 Clasificación de los alimentos¹

Son muchas las formas en que se pueden clasificar los alimentos. Así, se pueden dividir en:

- Alimentos naturales simples. Son todos aquellos que la naturaleza nos ofrece sin necesidad de manipulación, salvo las tareas de siembra, cultivo y recolección, como en el caso de productos vegetales. También se incluyen las carnes procedentes de la matanza de animales sin más transformación.
- Alimentos naturales complejos. Son todos aquellos resultantes de la manipulación de alimentos simples hasta formar otros nuevos (pan, azúcar, aceite, embutidos, mermeladas, etc.)

La Administración de Alimentos y Medicamentos² (FDA) realiza una clasificación de los alimentos de la manera siguiente:

- Productos líquidos, No-ácidos (pH arriba de 5.0); pueden contener sal o azúcar o las dos, e incluir emulsiones de aceite en agua de bajo o alto contenido de grasa.
- Productos líquidos, Ácidos (pH de 5.0 o menor); puede contener sal o azúcar o las dos, e incluir emulsiones de aceite en agua de bajo o alto contenido de grasa.
- Líquidos, productos ácidos o no-ácidos conteniendo aceite o grasa libre; puede contener sal, e incluir emulsiones de bajo o alto contenido de grasa.
- Productos Lácteos y modificados:
 - o Emulsión agua en aceite, con alta o baja grasa.
 - o Emulsión aceite en agua, con alta o baja grasa.
- Grasa y aceites con baja humedad.
- Bebidas:
 - o Conteniendo alcohol
 - o Sin alcohol
- Productos para panadería
- Sólidos secos.

3.- Regulaciones para Recubrimientos anticorrosivos en contacto con Alimentos.

3.1 Legislación de la Administración de Alimentos y Medicamentos³ (FDA)

La FDA establece los requisitos para cualquier tipo de material para envases de alimentos, así como de los equipos de proceso, y de las sustancias adicionadas deliberadamente a los alimentos. Bajo esta ley, cualquier sustancia que vaya a estar en contacto con alimentos, con ciertas excepciones, es considerada peligrosa a menos que su uso esté de acuerdo con la regulación establecida por la FDA, esto incluye no únicamente el polímero base, sino también los monómeros y catalizadores residuales y ciertos compuestos (tales como estabilizadores, antioxidantes, plastificantes, pigmentos, lubricantes, rellenos, etc.) que pueden migrar del material del envase al alimento envasado. La ley estipula que la cantidad de un aditivo que puede ser adicionado indirectamente a los alimentos como resultado del uso de artículos que están en contacto con alimentos no tiene que exceder la cantidad que es requerida para alcanzar el efecto técnico deseado en el artículo para alimentos. Algunos contaminantes son permitidos, cuando son inevitables bajo condiciones de buenas prácticas de manufactura. La FDA establece la suficiente tolerancia de éstos contaminantes para la protección de la salud pública.

3.2 Requerimientos de los recubrimientos en contacto con alimentos².

Los recubrimientos resinosos y poliméricos pueden ser usados sin peligro para recubrir artículos en contacto con alimentos destinados para uso en la producción, manufactura, procesamiento, preparación, tratamiento, envasado y transporte de alimentos de acuerdo con las recomendaciones siguientes:

- (a) El recubrimiento es aplicado como una película continua o esmalte sobre un sustrato metálico, o el recubrimiento es destinado para uso repetido en contacto con alimentos y es aplicado a cualquier sustrato adecuado como una película continua o esmalte que sirve como una barrera funcional entre el alimento y el sustrato. El recubrimiento es caracterizado por una o más de las descripciones siguientes:
- (1) Los recubrimientos curan por oxidación.
 - (2) Los recubrimientos curan por polimerización, condensación, y/o curado sin oxidación.
 - (3) Recubrimientos preparados de sustancias prepolymerizadas
- (b) Los recubrimientos son formulados de sustancias opcionales que pueden incluir:
- (1) Sustancias generalmente reconocidas como seguras en alimentos.
 - (2) El uso de sustancias que son permitidas por las regulaciones o que son permitidas por autorización previa y empleadas bajo condiciones específicas aprobadas.
 - (3) Cualquier sustancia empleada en la producción de recubrimientos resinosos o poliméricos que está sujeta a una regulación y conforme con cualquier especificación de esa regulación.

3.3 Sustancias permitidas para estar en contacto con Alimentos².

Algunas sustancias permitidas por la FDA para estar en contacto con alimentos son las siguientes:

- (1) Resinas Fenólicas como el polímero base formado por la reacción de fenoles con formaldehído.
- (2) Resinas poliéster (incluyendo tipo alquidal), como los polímeros básicos, formados como ésteres de ácidos polibásicos y monobásicos por reacción con alcoholes polihídricos y monohídricos.
- (3) Polímeros de estireno, como el polímero básico: Poliestireno, Estireno copolymerizado con acrilonitrilo.
- (4) Polietileno y copolímeros como el polímero básico: Polietileno, copolímero de etileno-etil acrilato, copolímero de etileno-isobutil acrilato, copolímero de etileno-acetato de vinilo.
- (5) Polipropileno como el polímero básico: Polipropileno, aducto de Polipropileno y anhídrido maléico.
- (6) Acrílicos y sus copolímeros, como el polímero básico: Acrilamida con etilacrilato y / o ácido metacrílico, subsecuentemente reaccionado con formaldehído y butanol.
- (7) Modificadores (para aceites y alquidales, incluidos los poliésteres), como el polímero básico: butil metacrilato, ciclopentadieno, ésteres de metil/etil/butil/octil de ácido acrílico, metil metacrilato, estireno, vinil tolueno.
- (8) Sustancias resinosas vinílicas, como el polímero básico: Acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, butiral polivinilo, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, polivinilpirrolidona, estearato de polivinilo, y copolímeros de cloruro de vinilo.
- (9) Resinas Epóxicas, como el polímero básico:
 - (a) 4,4'-sec-Butilidenedifenol-epiclorhidrina
 - (b) 4,4'-sec-Butilidenedifenol-epiclorhidrina reaccionado con ácidos grasos ó aceites secantes.
 - (c) 4,4'-sec-Butilidenedifenol-epiclorhidrina químicamente tratada con: melamina formaldehído ó fenol formaldehído ó urea formaldehído.
 - (d) Polibutadieno epoxidado.
 - (e) Glicidil éteres formados por la reacción de resinas fenol novolac con epiclorhidrina:
 - 4,4'-Isopropilidenedifenol-epiclorhidrina.
 - 4,4'-Isopropilidenedifenol-epiclorhidrina reaccionado con aceites secantes ó ácidos grasos.
- (10) Catalizadores y agentes curantes para resinas epóxicas:
 - (a) 3-Aminoetil-3, 5, 5-trimetilciclohexilamina.
 - (b) Cianoguanidina.
 - (c) Ftalato de dibutilo
 - (d) 3-Dietilaminopropilamino.
 - (e) Dietilentriamina
 - (f) Difenilamina.
 - (g) Etilendiamina
 - (h) Polietilenoipoliamina
 - (i) Ácido salicílico
 - (j) Tetraetilpentamina
 - (k) Poliamidas derivadas de Ácidos (adípico, azelaico, sebáico, ácidos de aceites vegetales con o sin dimerización) y Aminas (dietiléntriamina, difenilamina, etiléndiamina, hexametiléndiamina, tetraetilpentamina, trietiléntetramina).
 - (l) Óxido de estireno

- (m) Anhídrido trimelítico
- (n) Trietiléntetramina
- (11) Plastificantes:
 - (a) Citrato de acetil tributilo
 - (b) Citrato de acetil trietilo
 - (c) Estearato de butilo
 - (d) p-terbutil fenil salicilato
 - (e) Flalato de dietilo
 - (f) Glicerol
 - (g) Triacetato de glicerilo
 - (h) Propilén glicol
 - (i) Sorbitol
 - (j) Citrato de trietilo
- (12) Antioxidantes:
 - (a) Hidroxianisol butilado
 - (b) Hidroxitolueno butilado
 - (c) 2, 4, 5-Trihidroxibutirofenona
- (13) Aceites secantes, incluyendo los triglicéridos de ácidos grasos
- (14) Aceites secantes sintéticos.
- (15) Agentes activos superficiales: Dioctil sulfosuccinato de sodio, Dodecilbencensulfonato de sodio, Lauril sulfato de sodio.
- (16) Silicones como el polímero básico:
 - (a) Resinas de siloxano originadas de metilhidrógeno polisiloxano, dimetil polisiloxano, y metilfenil polisiloxano.
 - (b) Resinas de siloxano originadas de la reacción catalizada por platino del producto de Vinilo conteniendo dimetilpolisiloxano con metilhidrógeno polisiloxano y dimetilmetilhidrógeno polisiloxano, donde el platino no excede 150 partes por millón.
- (17) Catalizadores curantes (cross-linking):
 - (a) Tetrabutyl titanato
 - (b) Dilaurato dibutil de estaño
- (18) Elastómeros, como el polímero básico:
 - (a) Copolímero de butadieno-acrilonitrilo
 - (b) Copolímero de butadieno.acrilonitrilo-estireno
 - (c) Copolímero de butadieno-estireno
 - (d) Hule clorado
 - (e) 2-cloro-1,3-butadieno (neopreno)
 - (f) Poli-isobutileno
 - (g) Hule hidroclorado
 - (h) Copolímero de estireno-isobutileno
 - (i) Hule natural (látex natural o látex natural sólido, ahumado o no-ahumado)
- (19) Secantes obtenidos de la reacción de un metal con un ácido para formar la sal correspondiente:
 - (a) Metales: Aluminio, calcio, cerio, cobalto, fierro, litio, magnesio, manganeso, zinc, zirconio.
 - (b) Sales: Linoleato, naftenato, octoato, oleato, palmitato, resinato, ricinoleato, estearato, caprilato, isodecanoato.
- (20) Resinas de Urea-formaldehído, como el polímero básico: Urea-formaldehído, urea-formaldehído químicamente modificado con metil, etil, propil, isopropil, butil, o alcohol isobutilico, Urea-formaldehído químicamente modificado con catalizadores de amina, y el ácido dodecil bencensulfónico como agente curante de resinas urea-formaldehído.
- (21) Aditivos para resinas Epóxicas: Butilato de aluminio, ácido benzoico, anhídrido succínico, poliamidas de aceites vegetales dimerizados y catalizadores de aminas, aminopropiltrimetóxi silano.

4.- Conceptos de Polímeros

4.1 ¿ Qué es un polímero⁴?

Un polímero es una molécula muy grande formada por la reacción de muchas moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Las propiedades de una molécula varían al modificar su tamaño, como se observa en la tabla siguiente :

4.3 Mecanismos de polimerización

4.3.1 Polimerización⁴:

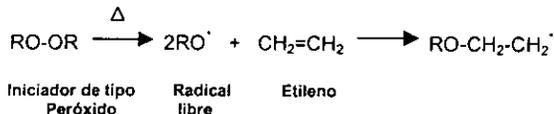
Los polímeros se forman haciendo reaccionar entre sí muchas moléculas pequeñas ó monómeros, éstos pueden ser iguales para dar homopolímeros ó mezcla de diferentes para dar copolímeros, cada tipo de polímero tiene propiedades diferentes, pero todos dan como resultado moléculas grandes:



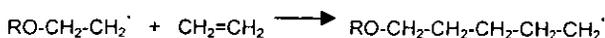
4.3.2 Polimerización por adición⁴:

La polimerización por adición es la combinación de monómeros por reacción entre enlaces dobles del carbono (C=C) o etilenos. El enlace doble se rompe por la acción de un iniciador apropiado, tal como un radical libre (compuesto de un electrón desapareado) que se puede obtener por ruptura de un enlace peróxido (-O-O-). El proceso para obtener el polímero final es el siguiente:

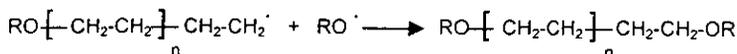
1.- iniciación:



2.- Propagación:



3.- Terminación:



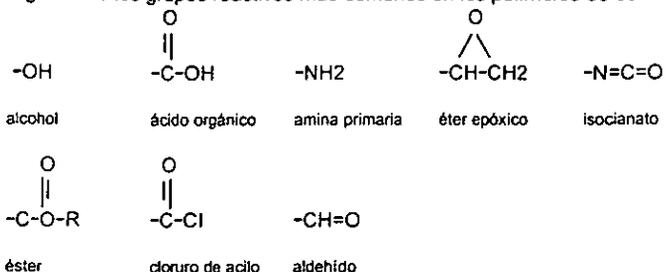
Los polímeros de adición son los de uso más común actualmente, principalmente los de cloruro de polivinilo, polietileno y estireno.

4.3.3 Polimerización por condensación⁴:

Los polímeros de condensación se obtienen mediante una serie de reacciones químicas, que se basan en dos centros activos que pueden unirse para formar un enlace químico y por lo tanto un nuevo compuesto (además pueden o no dar productos secundarios).

Si se usan moléculas bifuncionales, las reacciones pueden repetirse, formándose una cadena polimérica larga. Las reacciones típicas de ésta clase desprenden subproductos tales como H₂O, HCl, CO₂ o CH₃OH, aunque se han logrado desarrollar varias reacciones que no desprenden subproductos que degradarían las propiedades en determinadas aplicaciones (reacción con grupos epóxicos).

Algunos de los grupos reactivos más comunes en los polímeros de condensación son:



4.4 Curado de películas plásticas de recubrimientos:

4.4.1 Recubrimientos anticorrosivos⁵:

Los recubrimientos anticorrosivos son sistemas líquidos, semilíquidos o sólidos (en forma de polvo), los cuales al ser aplicados sobre una superficie deben perder su parte volátil (si es que la tienen) y depositarse continua y firmemente adherida al sustrato con la finalidad de que puedan ejercer sus funciones decorativas o de protección sobre el mismo.

Este método es ampliamente utilizado como una forma de protección contra la corrosión. Un recubrimiento está compuesto básicamente de:

- Un vehículo o aglutinante y
- Pigmentos.

A su vez un vehículo está formado por la apropiada mezcla de:

- Resinas ó polímeros
- Solventes y
- Aditivos.

Los pigmentos por su parte pueden clasificarse en:

- Pigmentos inhibidores,
- Cargas ó inertes y
- Pigmentos, colorantes ó entonadores.

Una resina es un compuesto orgánico o inorgánico de tipo polimérico capaz de formar una película y que fija al pigmento con adherencia al sustrato metálico ó capa previa. Deben formar capas o barreras flexibles, durables, impermeables al medio ó ambiente, "curan" o polimerizan por secado al aire o por reacción química entre los ingredientes del recubrimiento.

Los solventes son líquidos orgánicos de base alifática ó aromática cuya función principal es la de disolver las resinas y aditivos dando un medio adecuado para la dispersión del pigmento y se eliminan del recubrimiento a través del proceso de secado. Algunas propiedades del recubrimiento tales como viscosidad, facilidad de aplicación y porosidad dependen del solvente.

Los aditivos son productos que se usan en pequeñas cantidades para dar a los recubrimientos una o más propiedades deseables. Los aditivos son productos tales como:

- Agentes secantes: Éstos tienen la propiedad de acelerar el proceso de oxidación y polimerización de la resina durante su secado a fin de obtener películas sólidas en corto tiempo, como ejemplos se tiene a nafenatos de cobalto, manganeso y calcio.
- Agentes antioxidantes: Tienen la finalidad o propiedad de inhibir o retardar la oxidación superficial del recubrimiento líquido que se manifiesta como una "nata" ya sea en recipientes abiertos o cerrados, algunos ejemplos son: Etilmetilcetoxima, Butiraldioxima.
- Agentes estabilizadores de la dispersión: Éstos evitan el asentamiento o separación del pigmento manteniendo la dispersión durante tiempos razonables, algunos ejemplos son: bentonitas, lecitina y thixina.
- Agentes modificadores de flujo y viscosidad: Éstos son productos que imparten al recubrimiento la "tixotropía" y poder de nivelación dando películas continuas y uniformes, algunos ejemplos son: thixina, bentonitas, poliamida, etil amina etanol y mono oleato de glicerilo.
- Agentes surfactantes: son compuestos orgánicos que facilitan la humectación y dispersión del pigmento, evitan la formación de espuma, aumentan la humectación del recubrimiento sobre el

sustrato metálico, algunos ejemplos son: ácido oleico, ácidos orgánicos, jabones solubles en agua, estearatos de aluminio y calcio.

- Agentes de adición especiales: Éstos modifican otras propiedades del recubrimiento dándole efectos específicos tales como, poder biocida, plastificantes, absorción de rayos UV, ejemplo: óxido cuproso.

Los Pigmentos son sustancias sólidas orgánicas o inorgánicas que reducidas a tamaños de partículas inferiores a 25.4 micras (1 mil. de pulgada) y dispersas en el vehículo imparten a la película seca del recubrimiento propiedades tales como:

- resistencia a la corrosión,
- resistencia mecánica,
- poder cubriente,
- protección a la resina contra rayos UV

Algunas de las características deseables de los pigmentos son:

- sin reactividad con el vehículo,
- facilidad de humectación,
- facilidad de dispersión,
- resistencia al calor, luz y agentes químicos.

Los pigmentos se clasifican en: pigmentos inhibidores, cargas o inertes, pigmentos entonadores. Los efectos obtenidos de la "formulación-comportamiento" de un recubrimiento representa una de las variables más importantes puesto que el pigmento (inhibidor, entonador y carga) debe estar en cantidad suficiente para lograr las propiedades mecánicas y anticorrosivas deseadas pero sin estar en exceso tal que la "resina disponible no alcance a ocluirlo totalmente". Ésta relación se maneja a través del concepto PVC (concentración volumétrica de pigmento) y determina la "concentración" de "pigmento" en "volumen" en la película seca. El valor más adecuado en cada caso deberá determinarse experimentalmente.

4.4.2 ¿Qué es el curado⁵ ?

El curado de una película de recubrimiento es un proceso de secado que viene acompañado de cambios en la parte no volátil debido a reacciones químicas bajo la influencia de catalizadores o de agentes curantes. En el curado de la película estas reacciones pueden ser por oxidación o por polimerización que requieren la fusión de los componentes de la formulación para formar películas más duras y resistentes.

4.4.3 Tipos de secado⁵ :

- **Secado al aire:** El secado al aire consiste en algunos casos en una simple evaporación de la parte volátil del recubrimiento, pero en otros, el proceso no es tan simple y viene acompañado de una serie de cambios en la parte no volátil debido ya sea a oxidación con el oxígeno del aire, a la influencia de catalizadores, etc. Este tipo de secado se efectúa generalmente a temperatura ambiente, pero puede ser "forzado" a temperaturas que oscilan entre 35-90° C con el fin de acelerar la formación de la película. Este método está influenciado directamente por las condiciones del medio tales como temperatura, humedad, corrientes de aire, etc.
- **Secado por evaporación de disolventes:** En este caso la película seca exclusivamente por evaporación de los disolventes del sistema sin que se efectúe ningún cambio químico en la estructura de los materiales formadores de la película; como ejemplo tenemos los diferentes tipos de lacas a base de celulosa, las pinturas emulsionadas a base de copolímeros vinílicos o acrilovinílicos, etc. La evaporación del disolvente se puede efectuar al aire, o puede ser forzada por medio del calor.
- **Secado por oxidación:** En este grupo se encuentran los esmaltes y barnices formulados a base de aceites secantes, los cuales toman el oxígeno del aire en sus dobles ligaduras polimerizándose y formando películas duras y más o menos resistentes.
- **Secado por influencia de agentes exteriores diferentes del oxígeno:** Tenemos en este grupo por ejemplo, los recubrimientos a base de poliuretano, los cuales al combinarse con los radicales OH del agua de la atmósfera forman películas extremadamente duras y altamente resistentes. También se pueden considerar en este grupo los esmaltes de tipo catalizado, los cuales son mezclados en el momento de la aplicación. En este caso las cadenas poliméricas se forman por una interacción de los componentes y generalmente la película resultante tiene una gran resistencia a los agentes químicos, abrasión, etc.
- **Secado al horno:** Se efectúa por polimerización o fusión de los componentes de la película bajo la influencia de la temperatura. Desde luego, cualquiera que sea el proceso de formación de la

película debe ir acompañado por la evaporación respectiva de disolventes. Debido al alto costo de los equipos de secado, éste método se emplea solamente en ciertos tipos de industrias cuyo ritmo de producción es muy elevado y en las cuales se requiere el uso de acabados de alta calidad, por ejemplo en fábricas de refrigeradores, lavadoras, automóviles, máquinas de coser, envases para alimentos y toda clase de artículos litografiados, que son producidos en serie. En éste grupo se encuentran la mayoría de los esmaltes industriales, los cuales secan por una combinación de evaporación de disolventes y fusión o polimerización de sus diversos componentes bajo la influencia del calor. Ésta polimerización puede llevarse a cabo en sistemas lineales en cuyo caso la película formada será termoplástica o reversible al calor o bien en sistemas tridimensionales con ligaduras cruzadas en cuyo caso la película será irreversible al calor o termofija, y con mayores resistencias. Los artículos pintados pueden ser de metal, plástico, vidrio, etc., y los ciclos de horneo son variables tanto en tiempo como en temperatura de acuerdo con el tipo de acabado, velocidad en las líneas de producción, etc.

4.4.4 ¿Qué es la corrosión^{5,11}?

Se puede definir la corrosión como un proceso por el cual un metal vuelve a una forma más estable, casi tal como se le encuentra en la naturaleza. La influencia que han tenido los metales en el progreso de la humanidad ha sido decisiva. Como no pueden utilizarse en su estado natural, deben someterse a un proceso de transformación para tenerlos como productos terminados de gran utilidad. Principalmente por la acción de los agentes de la naturaleza agua y aire, y algunas veces en colaboración con otros elementos como concentraciones, temperatura, activación microbiana, etc., tienden a volver a una forma más estable. Un ejemplo es la corrosión del hierro que por la acción de los elementos se convierte en óxido de hierro. Los materiales de uso más frecuente en la fabricación de los envases para alimentos son el aluminio, la hojalata y la chapa cromada, si bien la hojalata sigue siendo el material de mayor utilización. **La corrosión de la hojalata por los alimentos envasados es un proceso electroquímico que se desarrolla como consecuencia de la propia estructura del material. La falta de continuidad de las capas metálicas como consecuencia de su propia porosidad y de los daños o defectos mecánicos del material permite que el producto envasado entre en contacto con los distintos metales que forman la hojalata, con la consiguiente formación de pilas galvánicas, actuando el alimento como electrolito. La presencia de la aleación soldante en la costura lateral del envase convencional de tres piezas, así como el barnizado de la hojalata, con la conductividad propia de la película de barniz, significan una contribución adicional a la formación de pilas galvánicas. Dada la presencia mayoritaria de hierro y estaño en la hojalata, en la práctica el sistema descrito puede compararse a una pila formada por ambos metales. La corrosión de la hojalata por los alimentos ácidos produce la disolución del estaño y la formación de gas hidrógeno que se acumulan en el interior del envase y es una manifestación extrema de la corrosión. En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. Tal corrosión es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que pueda existir este tipo de corrosión (se requiere asimismo de contacto eléctrico entre la zona anódica y la catódica).**

5.- Introducción a los Recubrimientos con Resinas Epóxicas⁶:

Las Resinas Epóxicas han sido usadas como componentes de recubrimientos para envases en contacto con alimentos por más de 50 años. Los Epóxicos basados en bisfenol A (BPA) tales como el 4,4'-isopropilidenedifenol y el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano son permitidos por la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos para ser usados como recubrimiento de envases en contacto con alimentos; además los epóxicos basados en bisfenol A son permitidos para el mismo uso en la Unión Europea (EU). Mientras que la Unión Europea ha establecido un límite específico de migración en alimentos de 3 mg / kg (3 partes por millón, 3 ppm.), la Administración de Alimentos y Medicamentos no ha establecido un límite comparable sobre el bisfenol A (BPA).

5.1 Desarrollo histórico⁶:

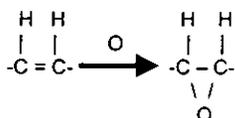
Las resinas Epóxicas fueron ofrecidas comercialmente en 1946 y son ahora usadas en una gran variedad de industrias. Las posibilidades comerciales para las resinas Epóxicas fueron primero reconocidas por DeTrey Freres in Suiza y por DeVoe y Reynolds en los Estados Unidos. DeTrey Freres produjo una resina epóxica basada en bisfenol A de baja fundición que daba una composición termofija con anhídrido ftálico. Durante 1939, una resina de peso molecular alto fue producida en los Estados Unidos de bisfenol A y epíclorhidrina. Inmediatamente después de la Segunda Guerra Mundial, DeVoe y Reynolds patentó una serie de composiciones de resinas epóxicas incluyendo ésteres de resinas. En los años 40⁶, dos compañías

de Estados Unidos, Shell Chemical Co. y Union Carbide Corp., iniciaron investigación sobre resinas epóxicas basadas en bisfenol A. al mismo tiempo. En 1955, la Dow Chemical Co. Y Reichhold, Inc. se unieron a la patente común y empezaron a comercializar resinas epóxicas. En los años 1960s, CIBA Products C. comercializó y manufacturó resinas o-cresol novolac de glicidilos, que fueron desarrollados por Koppers Co. como polímeros resistentes a altas temperaturas. Dow ofreció resinas fenol novolac de glicidilos, Shell introdujo éteres de poliglicidilo de fenol tetrafuncional, y Union Carbide desarrolló una resina de p-aminofenol de triglicidilo. La epoxidación de ácido peracético de olefinas fue desarrollado en los años de 1960s por Union Carbide en los Estados Unidos y por CIBA AG en Europa para estructuras cicloalifáticas. FMC Corp. desarrolló una resina epóxica basada en la epoxidación de ácido peracético de polibutadieno de bajo peso molecular, pero los productos fueron descontinuados en 1965. En los años de 1970s, Shell Chemical Co., introdujo resinas de glicidilo de bisfenol A hidrogenado, pero su comercialización fue limitada.

5.2 Materias primas para la preparación de resinas Epóxicas⁵:

Cuando se habla de resinas epóxicas, se refiere a moléculas que contienen el grupo epóxico funcional y también a moléculas que tienen dos grupos de este tipo, ya que las resinas epóxicas, para llegar a formar compuestos termoestables y de ligaduras cruzadas de mayor utilidad, deben ser bifuncionales. El término Epóxico se deriva del prefijo griego "ep" que significa "sobre" o "entre" y del sufijo "oxi" que denota "oxígeno", o sea un compuesto que tiene un átomo de oxígeno entre otros dos átomos.

Para formar grupos epóxico, es necesario insertar un átomo de oxígeno entre dos átomos de carbón que se encuentren unidos entre si por una doble ligadura, como se muestra a continuación:



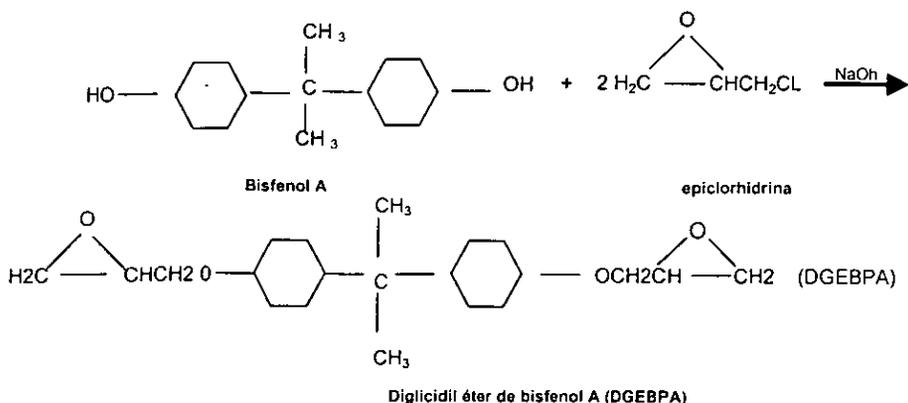
La mayoría de las reacciones usadas para el curado de las resinas epóxicas ocurre a través del grupo epóxico. Es tal la capacidad de éste grupo a reaccionar con una amplia variedad de reactivos, lo que les confiere a éstas resinas su gran versatilidad. Los materiales más usados para la síntesis de resinas epóxicas son Bisfenol A y Epiclorhidrina, siendo ambos productos derivados del gas natural.

PREPARACIÓN DE RESINAS EPOXICAS⁹

Químicamente hay dos procedimientos para la preparación de las resinas epóxicas y uno de ellos consiste, en epoxidar una doble ligadura. El otro, es introducir el grupo epóxico indirectamente haciendo reaccionar dos moléculas, teniendo una de ellas esa unión epóxica. Las resinas epóxicas usadas hasta ahora se basan en éste último proceso, e incluyen la interreacción del Bisfenol A con la Epiclorhidrina en presencia de un álcali.

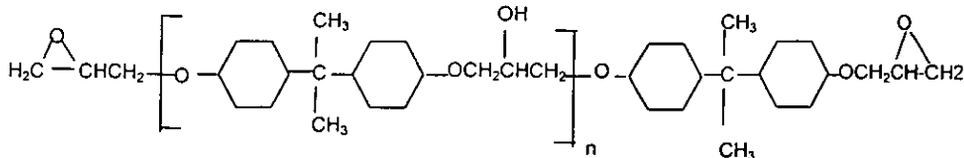
Las resinas epóxicas líquidas de bajo peso molecular se preparan reaccionando Bisfenol A con Epiclorhidrina en presencia de un álcali, para dar el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) que es una resina epóxica, de acuerdo a **figura 1**:

Figura 1



Las resinas epóxicas de alto peso molecular (las cuales son sólidas) generalmente se producen a partir del éter diglicidilode bisfenol A (DGEBA), bisfenol A y un catalizador que promueve una reacción en cadena, que nos puede producir resinas epóxicas de pesos moleculares diferentes, como se muestra en la figura 2:

Figura 2



El peso molecular de la resina está en función de la relación de los reactivos. Las resinas epóxicas líquidas tienen valores de n de 0 a 1, los grados sólidos de resinas tienen valores más altos de n que las anteriores. El efecto de la razón molar de epiclorhidrina a bisfenol A sobre el peso molecular promedio de la resina líquida se muestra a continuación:

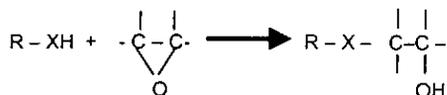
Epiclorhidrina: Bisfenol A	Peso Molecular
10:1	370
2:1	450
1.4: 1	791

El efecto de la relación de Epiclorhidrina – Bisfenol A sobre las propiedades de resinas sólidas se muestra en la tabla siguiente:

Razón molar ECH:BPA	valor n	Peso molecular	Peso por epóxico (WPE)	Punto fusión °C
1.57:1.0	2.0	900	450-525	65-75
1.22:1.0	3.7	1400	870-1025	95-105
1.15:1.0	8.8	2900	1650-2050	125-135
1.11:1.0	12.0	3750	2400-4000	145-155

Es importante notar que las resinas epóxicas de bajos pesos moleculares tienen pocos o ningún grupo hidroxilo y que por lo tanto son curadas sólo por los grupos epóxicos normalmente bajo condiciones ambientales. Las resinas epóxicas de peso molecular mediano ó alto curan principalmente por los hidroxilos de su estructura siendo necesario el uso de temperaturas elevadas ó de horneado para su curado.

La química de la mayoría de los agentes curantes comúnmente usados con las resinas epóxicas está basado en reacciones de poliadición que resultan en un acoplamiento tan bueno como el entrelazado. La mayoría de los agentes curantes usados son compuestos que contienen hidrógenos activos (poliaminas, poliamidas, poliácidos, etc.) los cuales reaccionan como se muestra en la ecuación siguiente:



Resultando en la correspondiente hidroxiamina, éster, y feniléter. Las resinas epóxicas y los agentes curantes conllevan más de una reacción por molécula y el proceso de curado para formar una estructura tridimensional tiene como resultado múltiples reacciones entre las moléculas de epóxicos y los agentes curantes.

Las **propiedades** más importantes de los sistemas basados en resinas epóxicas que los hacen preferidos sobre un amplio rango de productos plásticos disponibles son las siguientes:

- La estructura molecular de las resinas les proporciona una alta resistencia química contra un amplio rango de condiciones corrosivas extremas. Estas propiedades se derivan de la naturaleza aromática de su estructura y la buena estabilidad química de los enlaces éter fenólicos.

- Las resinas epóxicas exhiben una muy buena adherencia a una amplia cantidad de materiales que incluyen metales, madera, concreto, vidrio, cerámica y muchos plásticos. Esto se debe a la presencia de grupos polares en la resina ya curada.
- Presentan bajo encogimiento durante el curado que permite ceñirse a tolerancias muy estrictas en la construcción de piezas estructurales y la formulación de adhesivos de alto desempeño ya que se minimizan los esfuerzos residuales.
- Facilidad de fabricación ya que se pueden reproducir formas complicadas utilizando resinas líquidas y agentes de curado a temperatura ambiente.
- Muy buenas propiedades físicas como durabilidad, flexibilidad, resistencia a la abrasión y al impacto.

Existen siete **características** principales de las resinas epóxicas, que se usan como guía para su estructura y utilidad^{5,8}:

1. Viscosidad
2. Equivalente epóxico
3. Equivalente hidroxilo
4. Peso molecular promedio
5. Punto de ablandamiento
6. Solubilidad
7. Compatibilidad

Viscosidad:

Para medir la viscosidad en resinas líquidas se mide generalmente con viscosímetros tipo Brookfield. Para medir la viscosidad de resinas sólidas, es necesario hacer una solución al 40% de sólidos en butil carbitol y ésta es determinada en tubos del tipo Gardner Holt.

Equivalente epóxico:

El equivalente epóxico es el peso de la resina en gramos que contiene un gramo equivalente de epóxico. Las resinas de bajo peso molecular tienen un equivalente epóxico de 175 a 225, por el contrario las de alto peso molecular tienen valores más altos, puesto que en cada una de tales moléculas hay largas cadenas entre los grupos epóxicos. Si la cadena de la resina es lineal, sin ramificaciones, y posteriormente asume un grupo epóxico terminal, el equivalente epóxi (peso) es la mitad del promedio del peso molecular de la resina.

Equivalente hidroxilo:

El equivalente hidroxilo es la cantidad de resina (en peso) que contiene un peso equivalente de grupos hidroxilos. Un grupo epóxico debe tomarse como equivalente de dos grupos hidroxilo.

Peso molecular promedio:

La estructura de la masa resinosa varía considerablemente así como el número de unidades repetidas por molécula. Las resinas Epóxicas varían en forma física según se incrementa el peso molecular. Tres grados de peso molecular de resinas Epóxicas sólidas se usan en las categorías reconocidas de sistemas de recubrimientos epóxicos: (1) resinas con Peso por epóxico de 450-600 usados en sistemas curados por poliaminas, (2) resinas con Peso por epóxico de 950 se usan para preparar ésters de ácidos grasos y (3) resinas con Peso por epóxico de 2000-4000 que se usan para recubrimientos de horno modificados de resinas fenólicas y amínicas.

Punto de ablandamiento (punto de fusión) :

Las resinas epóxicas de alto peso molecular pueden graduarse cualitativamente por su punto de ablandamiento con el método de bola y anillo, o bien por el de mercurio de Durran. Estos miden la temperatura a la cual la resina alcanza un ablandamiento arbitrario.

Se muestra la **TABLA 1** con las características de resinas epóxicas comerciales:

TABLA 1

Viscosidad, cp (73 F) (23 C) ^a	Punto de fusión °C ^b	Peso por galón, lb	Equivalente epóxico wt ^c	Equivalente hidroxilo wt ^d	Peso molecular promedio wt	Funcionalidad hidroxilo ^e
90-150		10.2	140-160	65	306	
500-700		9.5	175-195	85	330	
5,000-10,000		9.7	175-190			
10,000-16,000		9.7	180-195	85	380	
>90,000		9.7	230-280	105	470	
D-G	65-75	9.9	425-550	145	900	6.00
Q-U	95-105	9.6	875-1025	175	1400	7.75
Y, Z ₁	125-135	9.6	2000-2500	200	2900	13.00
Z ₂ -Z ₅	145-155	9.9	2500-4000	220	3750	17.50

(a) Resinas epóxicas (peso molecular 306 a 470) sobre resina suministrada; todos los otros tipos de viscosidad en solución al 40% en peso en butil cacetol.

(b) Método de mercurio de Durran

(c) Gramos de resina conteniendo 1 gramo equivalente de epóxico.

(d) Gramos de resina requerida para esterificar completamente 1 gramo de ácido monobásico.

(e) La funcionalidad hidroxilo incluye dos grupos hidroxilo por cada grupo epóxico.

Solubilidad:

Las resinas de glicidil éter grado sólido son realmente solubles en solventes polares tales como cetonas, ésteres, alcoholes éter, y los solventes hidrocarbonados clorados también disolverán éstas resinas. Los alcoholes se incluyen como solventes en formulaciones de resinas epóxicas como solventes auxiliares ya que se mezclan con solventes más fuertes. La mayor parte de las formulaciones de solventes contienen de 30 a 50% de un adelgazador aromático, tales como tolueno ó xileno en combinación con solventes polares, ya que proporcionan una reducción sustancial de costos pero disminuyen moderadamente la solvencia de la mezcla. Debido a sus bajos costos, los aromáticos usualmente se incluyen como solventes acompañantes por su buen desempeño, aunque se han establecido leyes para control ambiental (como la regla 66 de Los Angeles) que limitan el contenido de aromáticos a un máximo de 20% en volumen.

Compatibilidad

Los materiales resinosos son considerados compatibles cuando se pueden disolver en un disolvente común para dar: (1) soluciones claras que no se separan, y (2) películas claras con buen brillo. Las resinas Epóxicas tienden a ser más compatibles con polímeros aromáticos y menos compatible con materiales alifáticos, y la compatibilidad disminuye al incrementarse el peso molecular.

Se muestra la TABLA 2 con mezclas de solventes para Resinas de glicidil éter (Composición - % en volumen):

TABLA 2

	Peso por epóxico (WPE)		Peso por epóxico (WPE)	
	450-650		2000-4000	
	A ^a	B ^b	A	B
Etilen glicol monoetiléter	31	30	-	-
Metil isobutil cetona	36	-	-	-
Acetato de Etilén glicol monoetiléter	-	-	53	40
Xileno	33	-	47	-
Tolueno	-	12	-	20
Solvente aromático, punto ebullición 322-55 F (161-179 C)	-	8	-	-
Alcohol isopropílico	-	50	-	-
Alcohol isobutilico	-	-	-	40
Razón de evaporación, n acetato de butilo=1.0	0.87	0.97	0.32	0.41

(a) Recomendación antes de la regla 66
(b) Sistema de solvente conforme a requisitos de regla 66

5.3 SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS DE RESINAS EPÓXICAS⁵

Los sistemas Epóxicos de dos componentes consisten en seleccionar una serie de materias primas y formularlas hasta alcanzar unas propiedades deseadas en el producto final.

SISTEMAS EPÓXICOS CURADOS CON AMINAS³

Estos sistemas representan una extraordinaria combinación de ventajas como la resistencia a agentes químicos y solventes equivalente a un sistema curado por calor (horno) y con la utilidad de un sistema que seca al aire, ó cura de 3 a 7 días a temperatura ambiente. De ésta manera, éstos sistemas son adecuados como recubrimientos de mantenimiento industrial y marino, y otros ambientes corrosivos porque ellos pueden ser aplicados a grandes estructuras donde el curado por calor no sería práctico. En el lado negativo, el hecho de que el agente curante debe ser envasado por separado y adiccionarlo sólo antes de usarlo los hace menos conveniente desde el punto de vista del pintor ya que los recubrimientos convencionales vienen listos para usarlos.

Los siguientes factores deben ser considerados en la **FORMULACIÓN** de los sistemas curados con aminas:

1. Las porciones de agente curante y resina epóxica son envasados por separado para formar una mezcla homogénea antes de aplicarlos.
2. En un sistema curado por aminas, el agente curante es envasado como una solución clara . La resina epóxica ó componente base, contiene el resto de ingredientes de la formulación, tales como el pigmento, aditivos y solventes.
3. La alta tensión superficial de las resinas epóxicas frecuentemente causa defectos tales como cráteres y/o ojos de pescado en el recubrimiento aplicado. Esta tendencia puede ser superada por medio de agentes de control de flujo.
4. La vida útil de trabajo de un sistema depende de la temperatura, contenido de no volátiles y composición de solventes, así como del tipo de agente curante y de los aceleradores si son incluidos. Los sistemas comerciales son usualmente formulados de tal modo para dar una vida útil de 16 a 24 horas después de la adición del agente curante.

TIPOS DE AGENTES CURANTES DE AMINAS^{5,6}

El principal tipo de agentes curantes de aminas disponibles son poliaminas, aductos de poliaminas y resinas poliamidas.

- (a) **Poliaminas:** En sistemas de recubrimientos de resinas epóxicas, las poliaminas alifáticas son preferidas a las aminas aromáticas porque las aminas alifáticas reaccionan más fácilmente con grupos epóxicos a temperatura ambiente. La cantidad estequiométrica de amina requerida para curar una resina epóxica particular puede ser determinada si el peso equivalente de la amina y el equivalente epóxico de la resina son conocidos, usando la ecuación:

Cantidad estequiométrica de amina * 100 partes de resina = peso equivalente Amina * 100 / equivalente epóxico de resina

Se muestra la **TABLA 3** con algunos agentes curantes de aminas y propiedades que imparten a la película curada de recubrimientos:

TABLA 3

Amina	Peso equivalente	Propiedades de recubrimientos
Dietilen triamina	21	Tiene una excelente flexibilidad y resistencia al impacto, buena resistencia a solventes. Volátil, corta vida útil, produce "velo", olor punzante y curado rápido. No usar por debajo de 55 F (13 C) o bajo alta humedad.
3,3-Aminobispropil amina	26	Equivalente a Dietilen triamina
Trietilentetramina	24	Mejora la resistencia al agua y cura más rápido.
Tetraetilenpentamina	27	La mejor resistencia a solventes, pero cura muy rápido.
m-Xililendiamina	34	Menor tendencia al "velo", mejora la resistencia al agua, pero pobre resistencia a solventes.

- (a) **Aductos de poliaminas:** Éstos aductos son hechos por la reacción de resinas epóxicas de bajos pesos moleculares (250-500 WPE) con un exceso de poliaminas típicas tales como dietilen triamina, obteniéndose resinas epóxicas con aminas terminadas. Las ventajas que ofrecen éste tipo de agentes curantes son la disminución de la volatilidad e irritación potencial de las aminas. Una solución de un aducto de amina preparado de DTA y una resina de 500 WPE es normalmente usada a 20-25 partes por 100 partes de resina en una base no-volátil.
- (b) **Poliamidas:** Los agentes curantes de poliamidas normalmente usados en sistemas de resinas epóxicas son los productos de la reacción de poliaminas con ácidos grasos dimerizados. Éstos materiales son aminas terminadas y son adecuados en un amplio rango de valores amino, la mayor parte ampliamente usados en recubrimientos epóxicos en un rango de valores amino de 85 a 350, siendo el valor preferente cercano a 240. Como en los otros sistemas curados por aminas, las resinas epóxicas con Peso por Epóxico (WPE) cerca de 500 son usadas. El sistema poliamida muestra la menor tendencia hacia el "velo" de todos los sistemas curados por aminas. En un recubrimiento curado con poliamida, 40-50 partes de una poliamida con un valor amino de 240 serán usados para curar 100 partes de una resina epóxica con 500 WPE. Además, las poliamidas no son tóxicas ni irritables y dan a la composición del recubrimiento una larga vida útil por varios días.

Se muestra la **TABLA 4** con resinas poliamidas comúnmente usadas en recubrimientos y sus propiedades:

TABLA 4

Valor amino	85-95	230-246	330-360	350-400
Viscosidad, poises 25 C	Sólido	-	500	150
Viscosidad, poises 40 C	-	575	100	40
Viscosidad, poises 75 C	-	31-38	7.0-9.0	2.0-6.0
Viscosidad, poises 150 C	7.0-12.0	-	-	-
Punto de ablandamiento °C				
ASTM E-28 modificado	48	fluido viscoso	fluido	fluido
Punto de ignición °C ASTM D-8:	325	295	265	185
Libras por galón 25 C	8.1	8.1	8.1	8.1
Color, gardner, max.	12	12	12	12
Partes en peso de poliamida por 100 partes de resina (PHR) para curar resina epóxica con peso por epóxico (WPE) de 450-500	100-120	40-50	30-35	25-30

COMPARACIÓN DE SISTEMAS DE CURADO CON AMINAS Y POLIAMIDAS^{5,6}

El curado de resinas Epóxicas es más rápido con las aminas alifáticas que con las resina del tipo poliamida, además de la mejor resistencia a disolventes fuertes son los factores más importante del sistema amino curado.

El uso de resinas poliamida con resinas Epóxicas proporciona tres propiedades importantes que no pueden obtenerse con la resina epóxica sola: aumenta la adhesión y flexibilidad, la resina poliamida es un agente humectante por lo que las aplicaciones se efectuarán con menores defectos en su superficie y la impregnación de los pigmentos será excelente, y finalmente la resina poliamida es un inhibidor de la corrosión. Por el contrario, el uso de resina poliamida disminuye la resistencia a disolventes fuertes y proporciona composiciones que no curan tan rápidamente como lo hace el sistema amino. Los sistemas de poliamidas no son tóxicos ni irritantes a la piel, mientras que el sistema amino-epóxico si lo es.

En **TABLA 5** se muestra la resistencia de recubrimientos curados con aminas a solventes y químicos, en paneles de prueba de recubrimiento claro, con espesor de película promedio de 6-8 milésimas de pulgada:

TABLA 5

Solvente orgánico	Tiempo de exposición			
	1 semana	2 semanas	1 mes	2 meses
Acetona	ss	ss	ss	ss
Metil etil cetona	ss	ss	ss	ss
Metil isobutil cetona	ss	ss	ss	ss
Alcohol etílico	u	u	u	u
Alcohol sec-butílico	u	u	u	u
Metil isobutil carbinol	u	u	u	u
Tolueno	u	u	u	u
Xileno	u	u	u	u
Dietilen triamina	falló en 1 semana			
Ácido acético glacial	falló en 1 día			
Solvente inorgánico				
Hdróxido de sodio 20% en peso	u	u	u	u
Hidróxido de amonio 27% en peso	falló en 1 semana			
Vapor de amoniaco	u	u	u	u
Ácido fosfórico 85% en peso	falló en 1 día			
Ácido sulfúrico 70% en peso	u	se decoloró	se decoloró	se decoloró
Ácido sulfúrico 80% en peso	falló en 1 semana			
Ácido sulfúrico 90% en peso	falló en 1 día			
Ácido nítrico 30% en peso	u	falló		
Hipoclorito de sodio 5% en peso	u	u	u	falló
Agua	u	u	u	u

u - no afectado
ss - ligero ablandamiento
s - ablandamiento

ACABADOS DE HORNEO FENOL-EPÓXICOS MODIFICADOS⁸:

Éstos recubrimientos industriales ofrecen el máximo de resistencia a solventes y corrosivos. Los sistemas fenólicos modificados son ampliamente usados como recubrimiento de interiores de **ENVASES EN CONTACTO CON ALIMENTOS** y además como revestimientos de tambores y tanques. Debido a su alto nivel de resistencia química, los sistemas epoxi-fenólicos también encuentran utilidad como recubrimiento para interior de tuberías industriales, así como para cables eléctricos y barnices impregnantes por sus magníficas propiedades eléctricas. Éste tipo de sistema es especificado en diversas especificaciones militares que requieren de propiedades de resistencia química excepcional.

La **TABLA 7** muestra la resistencia de sistemas epóxi-fenólicos a una variedad de solventes y químicos.

(a) **TIPO DE RESINA EPÓXICA USADA:** Los sistemas epóxi-fenólico modificados de horneado dependen principalmente para combinarse de la reacción entre los grupos metilol de la resina fenólica y los grupos hidroxilo secundarios de la resina epóxica. Por ésta razón, las resinas de altos pesos moleculares (2000-4000 WPE) en que los grupos hidroxilo predominan son usadas en ésta clase de acabados. Como el peso molecular del componente de la resina epóxica es incrementado, en las propiedades del sistema se notarán los efectos siguientes:

- La resistencia química y resistencia a solventes se incrementan.
- La flexibilidad y resistencia al impacto son mejoradas.
- Las características de flujo son mejoradas.

En el lado negativo, la viscosidad incrementada resultante del alto peso molecular requiere más solvente para alcanzar la viscosidad de aplicación, lo cual causa bajos sólidos de aplicación. Las propiedades de resistencia química y a solventes se muestra en la **tabla 7**.

(b) **TIPO DE RESINA FENÓLICA USADA:** Muchas resinas fenólicas del tipo reactivo se combinarán con las resinas epóxicas. La resina fenólica líquida usada en la proporción de una parte de resina fenólica a tres partes de resina epóxica produce un sistema que desarrolla excepcional resistencia química y a solventes. Incrementando el nivel de resina fenólica se mejora la resistencia química y a solventes al costo de flexibilidad y resistencia a álcalis.

- (c) **CATALIZADORES:** La reacción entre los grupos metilo de la resina fenólica y los hidroxilos secundarios en la resina epóxica es bastante lenta, y requiere un catalizador ácido para conseguir hacer un programa práctico. Ácido fosfórico, butil fosforico y paratoluensulfónico han sido encontrados útiles en un rango de 0.5 a 3% basados en sólidos del vehículo. En recubrimientos pigmentados, éstos catalizadores pueden causar floculación del pigmento.

TABLA 7

A. Películas no afectadas en inmersión a tres meses en los agentes siguientes a temperatura del cuarto (todas las soluciones son acuosas):

Solventes	Químicos
Etol	Hidróxido de sodio conc.
Isopropanol	Hidróxido de amonio (10%)
sec-butanol	Ácido acético (1%)
n-butanol	Ácido graso de Linaza
Metil isobutanol	Ácido sulfúrico (hasta 75%)
Alcohol diacetona	Ácido hidroclicóric (hasta 20%)
Hexilén glicol	Ácido nítrico (hasta 10%)
Glicerina	Ácido fosfórico (hasta 85%)
Tetracloruro de carbono	Detergente líquido (100%)
Metil isobutil cetona	Detergente líquido (50%)
Tolueno	Detergente sólido (1%)
Xileno	Metóxido de sodio (40% en metanol)
Dietil éter	Clorito de sodio (25%)
Bis-cloroetil éter	Hipoclorito de sodio (5%)
	Hipoclorito de calcio (5%)
	Agua
	Niebla salina a 38 C. Por 500 hrs.

B. Películas no afectadas por los siguientes materiales, expuestas por tres semanas a 66 C, con ciertas excepciones:

Isopropanol	Metil isobutil cetona
sec-butanol	Hidróxido de sodio 20% (hirviendo 24 hrs)
Metil isobutil carbinol	Hidróxido de sodio 73% (138 C, 2 semanas)
Etol	Glicerina
Alcohol diacetona	Glicerina (77 C, 6 emanas)
Hexilén glicol	Agua

C. Películas ligeramente blandas después de 1 mes a temperatura del cuarto en acetona, metil etil cetona, ácido hidroclicóric (36%), ácido sulfúrico (78%), y peróxido de hidrógeno (15%)

- (d) **ADITIVOS DE CONTROL DE FLUJO:** El uso de agentes de control de flujo es requerido en sistemas de recubrimientos de resinas epóxicas para prevenir imperfecciones en la película tales como cráteres y ojos de pescado. Se incorporan en un nivel de 1% basado en los sólidos del vehículo.
- (e) **COMBINACIÓN DE SOLVENTES:** El sistema de recubrimiento epoxi-fenólico modificado es realmente soluble en mezclas de solventes polares y aromáticos. Un buen balance de características de flujo y sólidos de aplicación es obtenido con una mezcla de partes iguales de xileno y acetato de etilén glicol monoetiléter.

ACABADOS EPÓXICOS BASE AGUA^{8,10}:

Las diversas regulaciones que limitan el uso de solvente orgánico para minimizar la contaminación atmosférica han dado lugar al desarrollo de sistemas de resinas epóxicas base agua. Éstos recubrimientos son sistemas de dos componentes epóxico-poliámidas en el cual el componente epóxico es una emulsión basada en una mezcla apropiada de una resina epóxica líquida y un monómero epóxico alifático. La baja

viscosidad impartida a la resina epóxica por el diluyente alifático (por ejemplo el hidroxietil celulosa) es deseable para asegurar una coalescencia de la resina co-reactante durante la formación de la película mientras se evapora el agua. El componente del agente curante de poliámidas es suministrado en una mezcla de solvente aromático de alto punto de ebullición y un solvente miscible en agua libre de hidroxilo tal como un acetato de etilén glicol monoetiléter. Como en el caso de un sistema epóxico convencional de dos componentes, el componente del agente curante es envasado por separado.

Algunos fabricantes¹⁰ tienen una gran variedad de recubrimientos para aplicación interior y exterior de envases metálicos y tapas para alimentos, tanto para envases de aluminio y lámina de acero de dos y tres piezas. Todos los recubrimientos internos para envases cumplen con los requerimientos de la FDA, ya que todas las formulaciones están libres de residuos de epóxicos y diglicidil éter de bisfenol A. Para envases de alimentos de lámina de acero de tres piezas, los recubrimientos internos epoxi-fenólicos y organosol están disponibles en tono claro, blanco, dorado, óxido de zinc y aluminizado que ofrecen excelente resistencia química y al ensuciamiento. Asimismo ofrecen una variedad de recubrimientos para tapas, que incluyen un sistema de dos capas epóxi-fenólico dorado ó aluminizado cubiertas con organosol. Para envases de lámina de acero de dos piezas, los recubrimientos epoxi-fenólicos para interior en tono dorado, aluminizado y óxido de zinc están disponibles para zonas poco profundas y organosol y poliéster para zonas profundas. Para envases de alimentos de pared acerada están disponibles recubrimientos internos base agua y base solvente. Los recubrimientos "base" para exterior y barniz completan los recubrimientos para envases de alimentos.

5.4 Características mecánicas de la película curada⁵:

5.4.1 Espesor de película:

La mayor parte de las propiedades tales como brillo, dureza, flexibilidad, adhesión, resistencia al impacto, a la corrosión y a los agentes químicos dependen en mayor o menor grado del espesor de película depositado sobre el sustrato. El grosor de película adecuado dependerá en cada caso del tipo material usado y propiedades que se deseen en la película aplicada. Uno de los aparatos más comunes para medir el espesor de película es el ELCÓMETRO, que mide espesores de película de recubrimientos no magnéticos aplicadas sobre una base de hierro o acero. El indicador marca directamente en la escala tanto en fracciones de pulgada como micras el grosor de la película interpuesta entre la superficie ferrosa y los contactos metálicos del aparato.

5.4.2 Dureza:

A medida que avanza el curado de la película de recubrimiento ya sea por simple evaporación de disolventes, o polimerización de sus componentes, el grado de dureza de la misma va aumentando hasta llegar a un máximo que puede ser alcanzado en el término de semanas o bien de unos cuantos minutos dependiendo del tipo de material y de las condiciones de secado, que representa una mejor resistencia de la película a los agentes exteriores.

El ensayo de dureza por el procedimiento al lápiz (Wilkinson y Gardner) es uno de los métodos más sencillos para la determinación de dureza en películas de recubrimiento que puede ser usado sobre superficies de cualquier forma y en cualquier posición. El método consiste en tratar de rayar la superficie de recubrimiento con lápices de creciente dureza que va desde 6B hasta 9H. La graduación del lápiz que penetra la película de recubrimiento se reporta como la dureza del material.

5.4.3 Adhesión:

La adhesión de un recubrimiento depende básicamente de las fuerzas polares desarrolladas en la interfase formada con el sustrato y éstos a su vez dependen de la naturaleza de los materiales formadores de película y de la orientación de los diferentes componentes dentro de la misma durante el proceso de secado, por ejemplo las resinas epóxicas muestran particularmente una buena adhesión sobre gran variedad de sustratos. La adhesión es influenciada por muchos otros factores, tales como tipo de superficie, preparación de la misma, etc.

El medidor de adhesión DIN53-151 es uno de los métodos más sencillos para la determinación de adhesión en películas de recubrimiento y consta de una hoja de acero con 20 ranuras paralelas distanciadas 1 mm. entre sí la cual es colocada firmemente sobre la película que se ensaya y se realizan cortes cuadrículados; enseguida se presiona fuertemente sobre la zona rayada una cinta tipo masking tape, la cual se despegue rápidamente con un movimiento, y el despegue parcial o total de los cuadros de recubrimiento nos sirven para determinar y clasificar el grado de adherencia del recubrimiento al sustrato.

5.4.4 Flexibilidad:

La flexibilidad es aquella propiedad que permite la deformación de la película aplicada sin deterioro de la misma. Uno de los aparatos más prácticos para la determinación de flexibilidad es el Mandril Cónico (ASTM D 522-41) sobre el cual son dobladas las láminas de prueba en un ángulo de 180° por medio de una barra paralela a la superficie del cono y accionada con una palanca. La lamina se examina antes de ser separada del mandril, considerando el desprendimiento de la película de recubrimiento en forma de hojuelas como falta de adhesión mientras que el agrietamiento o la fractura son interpretadas como falta de flexibilidad.

5.4.5 Resistencia al impacto:

Esta prueba unida a las anteriores nos proporciona una medida de la adhesión y flexibilidad de las películas de recubrimiento y lo mismo que todas ellas debe ser efectuada en condiciones estándar en lo que se refiere a tipo y preparación del sustrato, espesor de película, etc.

La lámina de prueba es colocada sobre la base del aparato que consiste en una masa metálica con peso variable y terminada en bola, la cual se encuentra dentro de un tubo guía en posición vertical y es accionada por un perno que se mueve a lo largo de una abertura en el tubo, la cual tiene grabada una escala desde cero hasta cincuenta centímetros o su equivalente en pulgadas. El peso es dejado caer sobre la lámina de prueba desde diferentes alturas tomándose como resultado la altura máxima de caída del mismo sin rompimiento de la película. Los resultados se dan en Kg / cm o en libras / pulgada.

5.4.6 Resistencia a la tensión:

La habilidad de la película para permanecer intacta y sin deterioro, es lo que se denomina como resistencia a la tensión y la determinación de la misma es un complemento de las pruebas anteriores. El resultado generalmente es reportado en Kg /cm² y es el máximo de tensión unidireccional que puede ser tolerado por una película sin ruptura.

5.4.7 Resistencia a la abrasión:

La resistencia a la abrasión de una película es la habilidad para resistir el uso mecánico es de hecho una valiosa ayuda para fijar la duración de la película de recubrimiento.

5.4.8 Resistencia a la corrosión:

La gran mayoría de los acabados orgánicos, tanto de tipo industrial como de mantenimiento son aplicados sobre superficies metálicas las cuales se encuentran expuestas al peligro de la corrosión ya sea debido a condiciones de intemperismo extremas, o bien a la exposición continua en atmósferas industriales, etc. Una forma de proteger las superficies metálicas contra la corrosión es aplicando una película de recubrimiento cuya función es dar el máximo de protección al sustrato, formando una barrera entre éste y los agentes externos atmosféricos la cual impide el paso de la humedad. Ahora bien la efectividad de esta barrera depende en gran parte del grado de impermeabilidad del recubrimiento.

La resistencia a la corrosión en niebla salina (ASTM B-117) es una de las pruebas más severas para la evaluación de la resistencia a la corrosión de los sistemas de recubrimientos.

6.- Conclusiones:

Aparte de tener que cumplir con las demandas cada vez más estrictas de los usuarios que desean siempre un mejor desempeño de los productos, se están estableciendo una serie de leyes y decretos para el control ambiental y para la reducción de emisiones a la atmósfera de solventes orgánicos volátiles. Existen dos maneras de disminuir el porcentaje de las emisiones de solventes orgánicos a la atmósfera: Una es la de reducir la cantidad de solventes orgánicos en la formulación ó sea diseñar sistemas de altos sólidos y la Segunda es reemplazar el solvente por uno mucho menos contaminante que es el agua, es decir, diseñar sistemas de resinas epóxicas base agua.

Las resinas epóxicas han sido el ligante preferido de muchos de los recubrimientos industriales, ya que no desprenden subproductos durante el curado.

Las propiedades más importantes de los sistemas basados en resinas epóxicas que los hacen preferidos sobre un amplio rango de productos plásticos disponibles son las siguientes:

- La estructura molecular de las resinas les proporciona una alta resistencia química contra un amplio rango de condiciones corrosivas extremas. Estas propiedades se derivan de la naturaleza aromática de su estructura y la buena estabilidad química de los enlaces éter fenólicos.

- Las resinas epóxicas exhiben una muy buena adherencia a una amplia cantidad de materiales que incluyen metales, madera, concreto, vidrio, cerámica y muchos plásticos. Esto se debe a la presencia de grupos polares en la resina ya curada.
- Presentan bajo encogimiento durante el curado que permite ceñirse a tolerancias muy estrictas en la construcción de piezas estructurales y la formulación de adhesivos de alto desempeño ya que se minimizan los esfuerzos residuales.
- Facilidad de fabricación ya que se pueden reproducir formas complicadas utilizando resinas líquidas y agentes de curado a temperatura ambiente.
- Muy buenas propiedades físicas como durabilidad, flexibilidad, resistencia a la abrasión, al impacto y a la tensión.

El curado de resinas Epóxicas es más rápido con las aminas alifáticas que con las resina del tipo poliamida, además de la mejor resistencia a disolventes fuertes son los factores más importante del sistema amino curado.

El uso de resinas poliamida con resinas Epóxicas proporciona tres propiedades importantes que no pueden obtenerse con la resina epóxica sola: aumenta la adhesión y flexibilidad, la resina poliamida es un agente humectante por lo que las aplicaciones se efectuarán con menores defectos en su superficie y la impregnación de los pigmentos será excelente, y finalmente la resina poliamida es un inhibidor de la corrosión. Por el contrario, el uso de resina poliamida disminuye la resistencia a disolventes fuertes y proporciona composiciones que no curan tan rápidamente como lo hace el sistema amino.

Los recubrimientos industriales de horno epoxi-fenólicos modificados ofrecen el máximo de resistencia a solventes y corrosivos. Los sistemas fenólicos modificados son ampliamente usados como recubrimiento de interiores de **ENVASES EN CONTACTO CON ALIMENTOS** y además como revestimientos de tambores y tanques. Debido a su alto nivel de resistencia química, los sistemas epoxi-fenólicos también encuentran utilidad como recubrimiento para interior de tuberías industriales, así como para cables eléctricos y barnices impregnantes por sus magníficas propiedades eléctricas. Éste tipo de sistema es especificado en diversas especificaciones militares que requieren de propiedades de resistencia química excepcional.

Algunos fabricantes¹⁰ tienen una gran variedad de recubrimientos epoxi-fenólicos para aplicación interior y exterior de envases metálicos y tapas para alimentos, tanto para envases de aluminio y lámina de acero de dos y tres piezas. Todos los recubrimientos internos para envases cumplen con los requerimientos de la FDA, ya que todas las formulaciones están libres de residuos de epóxicos y diglicidil éter de bisfenol A.

7.- BIBLIOGRAFÍA

- 1) A. Madrid, I. Cenzano, J. M. Vicente, Nuevo Manual de Industrias Alimentarias, Mundi Prensa Libros S. A. Madrid, (1994), Pags. 15-16
- 2) Title 21, Volume 3 Code of Federal Regulations (C.F.R.), Section 175.300 Resinous and Polymeric Coatings: Sustances for use as components of Coatings, page 160-177. http://www.access.gpo.gov/nara/cfr/waisidx_00/21cfr175_00.html
- 3) Mark, Bikales, Overberger, Menges, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2nd Edition, Volume 14, (1985), Page 299-305.
- 4) W.E. Driver, Química y Tecnología de los Plásticos 3^a: Reimpresión, CECSA México, (1991), páginas 11 a 37 y 42 a 44
- 5) A. Blanco Matas, L. Sánchez Reyes, I. Y. Villegas, Tecnología de Pinturas y Recubrimientos Orgánicos, Editorial Química, S.A., México, (1975), Vol. I pags. 14 a 19 y 164 a 204, Vol. II pags. 1220 a 1252 y 1326 a 1330
- 6) Dr. R. Heiss, Principios de Envasado de los Alimentos, Guía Internacional, Editorial Acribia, Zaragoza España, (1970), Pags. 69-73.
- 7) "Potential exposure to bisphenol a from food-contact use of epoxy coated cans" Borodinsky, L., Howe, S.R., and Lyon, R.S. "Journal of coatings technology, 70, No.877, 69 (1998)
- 8) Allen, R.A., Epoxy resins in coatings, Edited by Willard H, Madson, U.S.A., (1981), page 8 to 43
- 9) Mark, Bikales, Overberger, Menges, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2nd Edition, Volume 6, (1985), Page 322-379
- 10) PPG Packaging Coatings; www.ppg.com/packaging/food.htm
- 11) J. Ávila, J. Genesca, "Más allá del herrumbre", FCE, CONACYT, México, (1986), pp. 23 a 38, Vol. I