



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“NUEVAS TECNOLOGIAS EN PINTURAS EPÓXICAS BASE AGUA
ANTICORROSIVAS”**

**TRABAJO ESCRITO VÍA CURSOS DE EDUCACIÓN CONTINUA
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

RICARDO ATAHUALPA PERALTA AVILA



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: RAFAEL HERRERA NAJERA

VOCAL: FRANCISCO JAVIER RODRIGUEZ GOMEZ

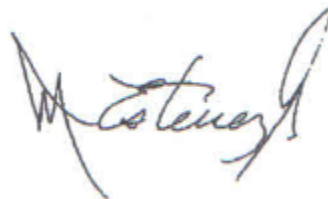
SECRETARIO: MARINA ESTEVEZ GALLARDO

1er. SUPLENTE: CUAUHEMOC GALVEZ CALDERON

2° SUPLENTE: JORGE RAFAEL MARTINEZ PENICHE

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: JUAN GUILLERMO VILLASANA # 177 COL.
AVIACIÓN CIVIL, C.P. 15740, MÉXICO D.F.

ASESOR DE TEMA: MARINA ESTEVEZ GALLARDO



SUSTENTANTE: RICARDO ATAHUALPA PERALTA AVILA



Índice

1. CAPÍTULO I.....	1
1.1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO	1
2. CAPÍTULO II.....	3
2.1 ANTECEDENTES.....	3
2.1.1 Primera Generación.....	9
2.1.2 Segunda Generación.....	9
2.1.3 Tercera Generación.....	10
2.1.4 Cuarta generación.....	10
2.2 CONCLUSIÓN DEL CAPÍTULO	11
3. CAPÍTULO III.....	12
3.1 RESINAS EPÓXICAS TIPO 5 Ó QUINTA GENERACIÓN	12
3.1.1 Tiempo de vida útil de la mezcla.....	14
3.1.2 Resistencia a la corrosión.....	16
3.2 CONCLUSIÓN DEL CAPÍTULO	19
4. CAPÍTULO IV	20
4.1 DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES PARA LA TECNOLOGÍA DE RECUBRIMIENTOS BASE AGUA.....	20
4.1.1 Investigación sobre el desempeño de nano y micro polianilina para evitar la corrosión en un nuevo recubrimiento epóxico base agua.....	20
4.1.2 Preparación e investigación de las propiedades anticorrosivas por medio de nano recubrimiento epoxi-arcilla base agua modificada por Na ⁺ -MMT TM y Cloisite 30B TM	25
4.2 CONCLUSIÓN DEL CAPÍTULO	30
5. CAPÍTULO V	31
5.1 CÓMO SE FORMULAN LAS PINTURAS EPÓXICAS BASE AGUA	31
5.1.1 Estequiometría.....	32
5.1.2 Agente curante	36
5.1.3 Resistencia al congelamiento	37
5.1.4 Antiespumantes	37
5.1.5 Inhibidores “Oxidación Instantánea” ó “Flash Rust”	38

5.1.6 Promotores de adhesión.....	39
5.1.7 Aditivos	40
5.1.7.1 Fungicidas	40
5.1.7.2 Catalizadores.....	40
5.1.7.3 Dispersantes.....	40
5.1.8 Espesantes	41
5.1.9 Pigmento.....	41
5.2 CONCLUSIÓN DEL CAPÍTULO	44
6. CONCLUSIONES GENERALES.....	46
7. BIBLIOGRAFIA	47

Índice de Figuras

Figura 1. Reacción entre bisfenol A y bisfenol F con epiclorhidrina para la formación de bisfenol A diglicidiléter y bisfenol F diglicidiléter (Resinas epóxicas). (May 1988)	4
Figura 2. Reacción entre la resina epóxica y la amina, para formar el entrecruzamiento. (May 1988).....	5
Figura 3. Entrecruzamiento de la resina epóxica con ayuda del agente curante. (Atom 2011).....	5
Figura 4. Amina alifática. (Eric Ablett, Dominick Bellizzi, James Byers, Sarah Cove, Max Dobrusin, Adam Frey y Jeff Hanke 2010-2011).....	6
Figura 5. Estructura de poliamidas. (Poliamidas s.f.)	6
Figura 6. Amina aromática (E. Konig s.f.).....	7
Figura 7. Amina cicloalifática (Tipos de agentes curantes s.f.).....	7
Figura 8. Aducto de amina (Tipos de agentes curantes s.f.)	8
Figura 9. Fin de la vida útil de la mezcla, usando resinas epóxicas Tipo 5 (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005)	16
Figura 10. Después de 2000 horas en la cámara salina (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005).....	18
Figura 11. Comparación en la interfase entre el recubrimiento de metal y las muestras (a) nano polianilina y (b) micro polianilina (M.R. Bagherzadeh, M. Ghasemi, F. Mahdavi y H. Shariatpanahi 2011).....	21
Figura 12. Paneles recubiertos con micro polianilina (MP), nano polianilina(NP) y una de referencia (Referencia) después de 650 horas de exposición en la cámara	

salina mediante ASTM B117 (Práctica estándar para operar cámara salina) (M.R. Bagherzadeh, M.	23
Figura 13. Superficie del plato con recubierto con micro polianilina, después de retirar la película. (M.R. Bagherzadeh, M. Ghasemi, F. Mahdavi y H. Shariatpanahi 2011)	24
Figura 14. Resultado después de 500 horas de exposición a la cámara salina. (M.R. Bagherzadeh, T. Mousavinejad 2012)	27
Figura 15. Imagen obtenida por Microscopía Electrónica de Transmisión en el recubrimiento 30BE-R (M.R. Bagherzadeh, T. Mousavinejad 2012).....	29
Figura 16. Cómo afecta la proporción de agente curante (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005).....	34

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades típicas de las Resinas Epóxicas tipo 5 (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005).....	13
Tabla 2. Propiedades típicas de un Agente Curante (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005)	13
Tabla 3. Comparación en desempeño de un esmalte blanco (aplicado sobre acero Cold Rolled a 2 mil secas) (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005)	14
Tabla 4. Factores que afectan la vida útil de la mezcla.....	15
Tabla 5. Prueba de adhesión de acuerdo con la norma ASTM D3359 (M.R. Bagherzadeh, M. Ghasemi, F. Mahdavi y H. Shariatpanahi 2011).....	22
Tabla 6. Orden en que se agregan los diferentes componentes y la abreviación. (M.R. Bagherzadeh, T. Mousavinejad 2012)	26
Tabla 7. Resultados obtenidos después de 500 horas de exposición a cámara salina de mediante ASTM B117. (M.R. Bagherzadeh, T. Mousavinejad 2012).....	27
Tabla 8. Prueba de adhesión de acuerdo con la norma ASTM D3359 (M.R. Bagherzadeh, T. Mousavinejad 2012).....	28
Tabla 9. Punto de inicio de formulación No. 1700 utilizando resina epóxica tipo 5. (Cook 2001).....	31
Tabla 10. Características en el punto de inicio de formulación No. 1700 (Cook 2001)	32
Tabla 11. Desempeño de esmaltes blancos en varias estequiometrías (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005)	35
Tabla 12. Mejoras del recubrimiento variando la cantidad de resina y agente curante en la formulación (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005).....	36
Tabla 13. Cantidades óptimas de PVC para colores rojos (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005).....	44

1. CAPÍTULO I

1.1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO

En los últimos años, nuestro planeta se ha visto muy afectado como consecuencia del cambio climático generado por el calentamiento global producto de la emisión de gases de efecto invernadero; es por esto que el uso de agua como solvente es tan importante, ya que no genera emisión de gases lo que provoca que sea muy limpio para el medio ambiente.

Los conceptos y las tecnologías existentes para las pinturas tradicionales base solvente son en gran parte aplicables para los recubrimientos base agua. Peligro de incendio y problemas toxicológicos se eliminan en gran medida con esta tecnología. La simplicidad de la aplicación, bajo COV (Compuestos Orgánicos Volátiles), no requiere solventes HAP (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos), limpieza y menor olor residual en el recubrimiento son una de las características por las cuales es apreciada la tecnología base agua.

En México, esta tecnología es muy poco conocida. De ahí la importancia de esta tesina, para que conozcamos la tendencia actual del mercado extranjero en cuanto a pinturas anticorrosivas se refiere.

OBJETIVO

Conocer los aspectos más importantes de la tecnología base agua anticorrosiva que rigen en la formulación y fabricación de pinturas, así como sus propiedades de resistencia a la corrosión y los nuevos materiales que se han estado desarrollando para esta tecnología.

2. CAPÍTULO II

2.1 ANTECEDENTES

Las resinas epóxicas se comercializan desde hace casi 60 años. Fue rápidamente determinado que son útiles en la formulación de recubrimientos directos al metal con una excelente adhesión, resistencia química, y resistencia a la corrosión. Se han utilizado ampliamente como primers en metales con un excelente desempeño. Como ejemplo, prácticamente en la actualidad todos los automóviles fabricados en el mundo están recubiertos con resinas epóxicas, porque ha representado una resistencia excepcional a la corrosión.

Las resinas epóxicas más utilizadas por el momento, todavía son las basadas en bisfenol A diglicidiléter y bisfenol F diglicidiléter, las cuales se obtienen por medio de la reacción entre el bisfenol A y F con epiclorhidrina. La figura 1 muestra la reacción entre el bisfenol A y F con epiclorhidrina, para la formación la resina epóxica de bisfenol A diglicidiléter y la resina epóxica de bisfenol F diglicidiléter.

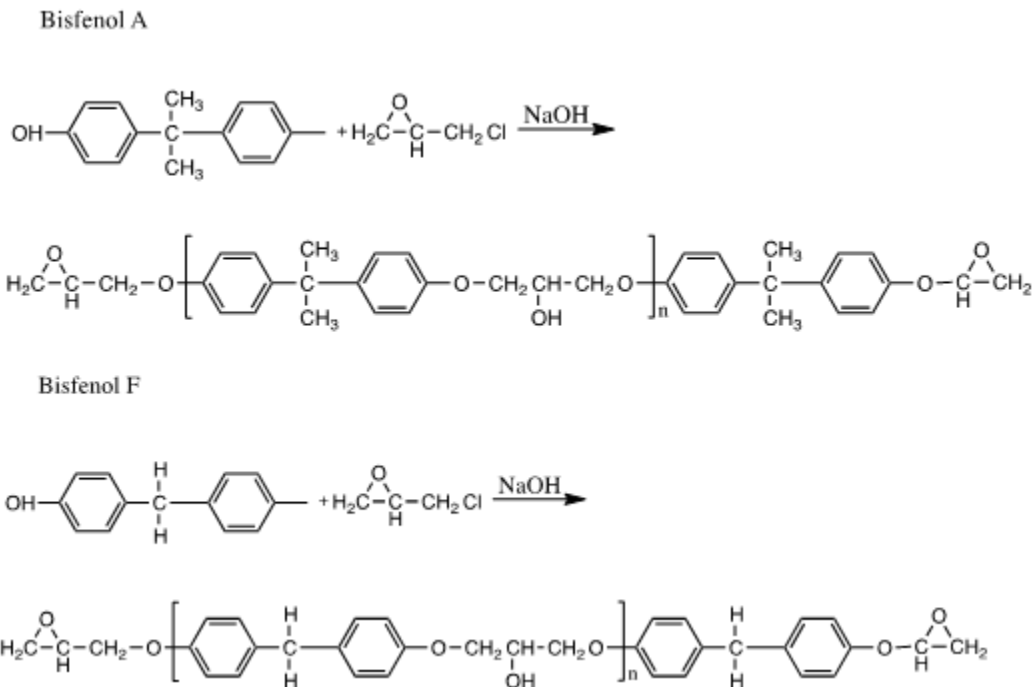


Figura 1. Reacción entre bisfenol A y bisfenol F con epiclorhidrina para la formación de bisfenol A diglicidiléter y bisfenol F diglicidiléter (Resinas epóxicas). (May 1988)

Lo que se busca con los sistemas epóxicos es que se produzca un entrecruzamiento, con el fin de formar una especie de red. Lo que se obtiene al formar el entrecruzamiento es que las propiedades iniciales del polímero cambian. El entrecruzamiento se puede formar por medio de reacciones químicas, en el caso de los sistemas epóxicos la reacción se llevará a cabo con aminas, las cuales son llamadas agentes curantes o agentes reticulantes. La figura 2 muestra la reacción que se lleva a cabo entre la resina epóxica y la amina.

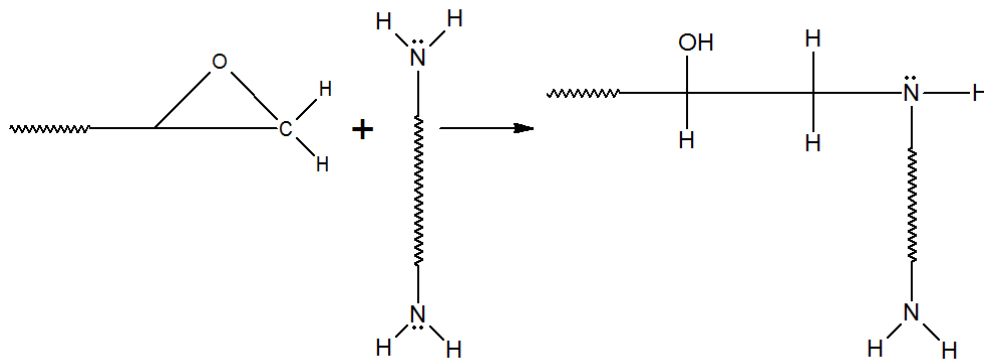


Figura 2. Reacción entre la resina epóxica y la amina, para formar el entrecruzamiento. (May 1988)

El sistema seguirá reaccionando hasta formar una molécula grande, la figura 3 muestra el entrecruzamiento de la resina epóxica con ayuda del agente curante.

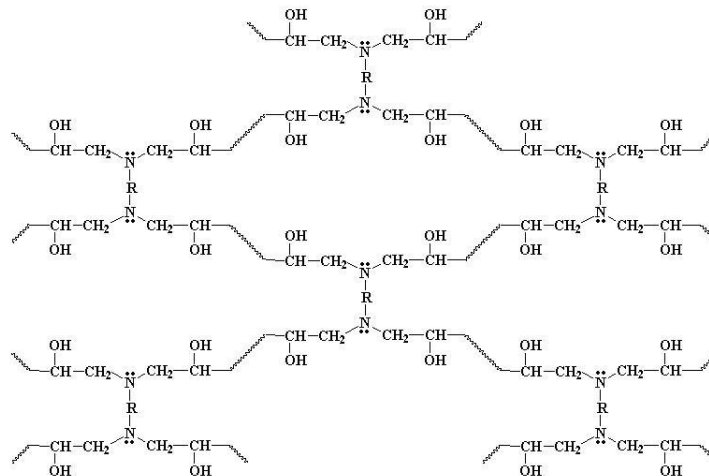


Figura 3. Entrecruzamiento de la resina epóxica con ayuda del agente curante. (Atom 2011)

Normalmente los agentes curantes que se utilizan en los sistemas epóxicos son:

Aminas alifáticas: Son en su mayoría líquidos de baja viscosidad con un olor característico e irritante. En general son moléculas pequeñas y muy volátiles. La figura 4 muestra un ejemplo de una amina alifática.

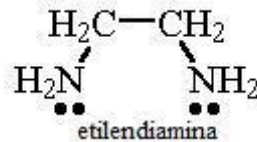


Figura 4. Amina alifática. (Eric Ablett, Dominick Bellizzi, James Byers, Sarah Cove, Max Dobrusin, Adam Frey y Jeff Hanke 2010-2011)

Poliámidas: Estos compuestos actúan de forma similar a las aminas alifáticas. Son obtenidos a través de reacciones de dimerización de aminas alifáticas con diácidos o ácidos grasos de cadena larga, resultando polímeros de alto peso molecular que varían de un líquido viscoso hasta un sólido. La figura 5 muestra la estructura de las poliámidas.

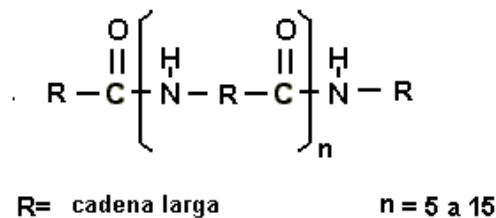


Figura 5. Estructura de poliámidas. (Poliámidas s.f.)

Aminas aromáticas: En la actualidad están siendo poco utilizadas debido a su alto grado de toxicidad. Generalmente son aminas sólidas que necesitan ser fundidas y mezcladas en caliente con una resina y posteriormente curadas a altas

temperaturas. Debido a este proceso son emitidos muchos vapores tóxicos. Una vez curado, este sistema proporciona buena resistencia química, eléctrica, excelente resistencia a la hidrólisis y buena resistencia térmica. La figura 6 muestra un ejemplo de amina aromática.

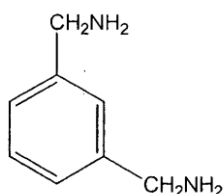


Figura 6. Amina aromática (E. König s.f.)

Amina cicloalifática: a diferencia de las aromáticas no poseen anillos aromáticos esto hace que presenten menor volatilidad, mayor estabilidad a la luz, menor reactividad y mejor retención de colores. En estado puro encontramos grandes dificultades en el curado a temperatura ambiente, debido a su baja reactividad. La figura 7 muestra un ejemplo de amina alifática.

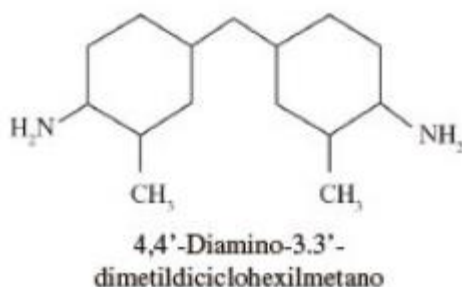


Figura 7. Amina cicloalifática (Tipos de agentes curantes s.f.)

Aduetos de aminas: Son mezclas de resinas que han reaccionado parcialmente y que tiene un exceso de amina. Con esto obtenemos un mejor entrecruzamiento y una mayor conversión. La figura 8 muestra un ejemplo de aducto de amina.

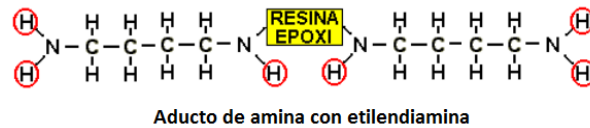


Figura 8. Adueto de amina (Tipos de agentes curantes s.f.)

Históricamente, los mejores desempeños como primer han sido aquellos que pueden ser curados a temperatura ambiente y todos ellos han sido a base de resinas epóxicas base solventes. Sin embargo a pesar de que proporcionan un excelente desempeño, tienen la desventaja de poseer un relativo alto contenido de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs).

Hace unos 30 años, los químicos comenzaron a formular resinas epóxicas base agua y agentes curantes que pudieran formularse con el objetivo de obtener bajos niveles de COVs. El problema técnico que se plantea es que la resina bisfenol A ó F es muy hidrofóbica y raramente se dispersa en el agua. Fue por esto que se desarrollaron surfactantes para que se pudieran dispersar este tipo de resinas en el agua. Existen históricamente 5 generaciones que marcaron el desarrollo de las resinas epóxicas base agua, a continuación se muestra qué sucedió en cada una de estas generaciones.

2.1.1 Primera Generación

En esta primera generación (Tipo 1) se utilizaron apropiados surfactantes para lograr dispersar la resina epóxica líquida en agua y formar una emulsión. Los agentes curantes utilizados en esta generación normalmente eran aminas alifáticas. El uso de surfactantes y aminas solubles en agua, da lugar a películas de revestimiento que son relativamente hidrófilas.

Como tal, no proporcionan buena resistencia a la corrosión cuando se aplican a sustratos metálicos. Sin embargo son muy útiles cuando se aplican a sustratos no metálicos, tales como pisos de concreto o mampostería. La debilidad de su pobre hidrofobicidad no es evidente en estas aplicaciones. Con los recubrimientos formulados por estos materiales, se puede conseguir cero COVs.

En la primera generación no se utilizaron surfactantes suficientemente apropiados, por lo tanto no se lograba la emulsión deseada y no conseguía obtener la calidad de los sistemas epóxicos base solvente. (A Klippstein, M Cook y S Monaghan 2012)

2.1.2 Segunda Generación

En la segunda generación (Tipo 2) se intentó mejorar específicamente el tiempo de secado y la resistencia al agua. Se intentó mejorar cambiando las resinas epóxicas líquidas por resinas epóxicas sólidas. Esto provocó que la molécula de la resina fuera mayor y por lo tanto existiera un menor entrecruzamiento provocado por la reacción de la resina epóxica sólida y el agente curante.

Requería el uso de otros disolventes en pequeñas concentraciones llamados co-solventes para ayudar al proceso de formación de película, ya que es muy difícil de lograr a niveles muy bajos de COV.

El desempeño del sistema de (Tipo 2) se mejora específicamente. Esto se debe en gran medida a la baja demanda de un agente curante. Sin embargo, la resistencia a la corrosión es todavía débil, por lo que sólo se podía utilizar como primer para metales cuyo desempeño es ligero o para sustratos no metálicos. (A Klippstein, M Cook y S Monaghan 2012)

2.1.3 Tercera Generación

La próxima generación (Tipo 3) se compone por la dispersión de una resina epóxica líquida o sólida, y una dispersión de resina acrílica, para así formar una mezcla epoxy-acrílica. Estos sistemas son muy hidrofílicos, por lo tanto son más fáciles de emulsionar. Los cuales proporcionan mejores propiedades de resistencia a la intemperie por ser más resistentes al amarillamiento. Sin embargo, estos recubrimientos no muestran resistencia a la corrosión cuando se aplican a sustratos metálicos, por lo que son más útiles sobre concreto. (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005)

2.1.4 Cuarta generación

En la cuarta generación (Tipo 4) se utilizan los agentes curantes como ayuda para poder emulsificar la resina epóxica con el agua. Estos dan un buen desempeño en los pisos o albañilería, pero dan malos resultados en el metal. (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005)

Durante 25 años, la tecnología de epóxicos a base de agua dio malos resultados a la resistencia a la corrosión y ninguno de ellos dio la protección contra la corrosión del metal tan bueno como los recubrimientos epóxicos base solvente. Así que el mito desarrollado de que no es posible formular revestimientos epóxicos base agua, se mantuvo por mucho tiempo. El hecho de que son necesarios los surfactantes hidrófilos para dispersar las resinas epóxicas y los agentes de curado, proveen la justificación a este mito.

2.2 CONCLUSIÓN DEL CAPÍTULO

El entrecruzamiento favorece que se modifiquen las propiedades iniciales de un sistema. Este sistema necesita que haya un mayor entrecruzamiento para que existan más cambios en las propiedades iniciales; las cuales se desea modificar su rendimiento anticorrosivo.

Para aumentar el entrecruzamiento nos apoyamos en los aductos de amina, ya que nos ayudará a que reaccione la mayor parte de la resina con el agente curante.

Un menor peso molecular favorecerá el entrecruzamiento, por lo tanto lo que se busca en una resina epóxica es que sea de bajo peso molecular.

3. CAPÍTULO III

3.1 RESINAS EPÓXICAS TIPO 5 Ó QUINTA GENERACIÓN

La última generación de las resinas epóxicas base agua fue desarrollada utilizando la tecnología de "tipo 1", por lo tanto se utiliza un surfactante para formar la emulsión. Este tipo de surfactante que se utiliza es no iónico. Se entiende por surfactante no iónico aquellos que sin ionizarse, se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes débiles (hidrófilos) tales como enlace tipo éter ó grupos hidroxilos en su molécula. Las propiedades generales y comportamiento de los agentes tensoactivos se deben al carácter dual de sus moléculas (grupo hidrófilo e hidrofóbico). El grupo hidrófilo ejerce un efecto solubilizante y tiende a llevar a la molécula a disolución completa. El grupo hidrofobo, en cambio, debido a su insolubilidad tiende a contrarrestar la tendencia del otro. Sí se logra el equilibrio adecuado entre los dos grupos se ve que la sustancia no se disuelve por completo, concentrándose en la interfase con sus moléculas orientadas de tal forma que los grupos hidrófilos se orientan hacia la fase acuosa, mientras que los hidrofobos hacia la no acuosa o a la fase vapor.

En esta generación también se mejora el entrecruzamiento, esto es gracias a que se utilizan aductos de amina (más hidrofóbico), lo que hace que mejoren las propiedades anticorrosivas. La tabla 1 muestra un ejemplo de una resina epóxica base de agua con este tipo de propiedades.

Tabla 1. Propiedades típicas de las Resinas Epóxicas tipo 5 (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005)

Nombre	EPI-REZ™ 6520-WH-53 ¹
Descripción	Modificación "primera generación"
Peso equivalente de la Resina epóxica	500-600
Viscosidad (Brookfield, 25°C, cP)	1000-6000
Sólidos (% peso)	52.0-54.5
Peso por galón (lb)	9
Apariencia	Lechosa
Contenido de VOC	<4% propilenglicol metil éter

La tabla 2 nos muestra las propiedades típicas de un agente curante usando en los sistemas tipo 5

Tabla 2. Propiedades típicas de un Agente Curante (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005)

Nombre	EPIKURE™ 6870-W-53 ²
Descripción	Modificación de la poliamina
Peso equivalente de la Amina H (en sólidos)	225
Viscosidad (Brookfield, 25°C, cP)	8000
Sólidos (% peso)	53
Peso por galón (lb)	9.1
Apariencia	Lechosa
Contenido de VOC	Ninguno

La Tabla 3 compara el desempeño de una resina epóxica tipo 5, con una resina epóxica convencional base solvente.

¹ Fabricante: Momentive

² Fabricante: Momentive

Tabla 3. Comparación en desempeño de un esmalte blanco (aplicado sobre acero Cold Rolled a 2 mil secas) (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005)

Características	Resina epóxica Tipo 5	Resina epóxica solvente	Normativa o método de prueba ASTM
COV (lb/galón)	1.02	3.07	NOM-123-ECOL-1998
Tiempo que tarda en secarse el recubrimiento (hrs.)	4	8.5	ASTM D1640
Dureza después de 24 hrs.	2B	4B	PRUEBA DE LAPIZ
Dureza después de 14 días	H	F	PRUEBA DE LAPIZ
Impacto (m*kg)	140/140	160/160	ASTM D522
Dureza del recubrimiento después de 1000 hrs en la Cámara salina.	8F - 6F	6F	PRUEBA DE LAPIZ
Inmersión en agua (días @ 25°C)	>250	>250	ASTM D870
Resistencia a la abrasión (gr de pérdida)	>300	>300	ASTM D4060

La resina epóxica Tipo 5 es más rápida en el tiempo de secado, desarrolla mayor dureza después de 14 días y bajo COV, en comparación con la resina epóxica solvente. Otras características que se pueden observar son la resistencia al impacto, resistencia a la inmersión en agua y la resistencia a la abrasión, las cuales podemos observar que tienen el mismo desempeño.

3.1.1 Tiempo de vida útil de la mezcla

Inmediatamente después de mezclar el agente curante con la resina comienzan a reaccionar, por lo tanto el pintor tiene un tiempo límite para aplicar el recubrimiento, hasta que la reacción llegue a un punto crítico, una vez que se llega a este punto algunas propiedades se afectan como:

- Aumento de viscosidad dramáticamente

- Disminuye el brillo

Hay algunos factores que tienen una influencia directa al tiempo de vida útil; la tabla 4 nos muestra los factores que afectan la vida útil de la mezcla.

Tabla 4. Factores que afectan la vida útil de la mezcla.

Factores que tienen influencia	Tiempo de vida útil de la mezcla
Cantidad de resina epóxica	Aumenta
Cantidad de agente curante	Aumenta
Adición de ácido al agente curante	Aumenta
Temperatura	Disminuye
Viscosidad inicial muy grande	Disminuye

El problema con muchos recubrimientos epóxicos base agua es que no tienen un tiempo detectable de vida útil. Una de las razones por las que no podemos observar este tiempo es porque permanecen líquidos, por lo que el pintor puede seguir utilizando la pintura sin darse cuenta de esta situación. Las propiedades que se ven afectadas por esta circunstancia son el desempeño del brillo, el cual se degrada significativamente si se usa más allá del tiempo de vida útil. La característica que permitió observar este fenómeno fue el aumento dramático de la viscosidad, por lo cual en ese momento el pintor debe detener la aplicación. El brillo se mantiene durante su vida útil y no desciende hasta que la viscosidad empieza a subir. La figura 9 muestra los resultados al final de la vida útil de la mezcla.

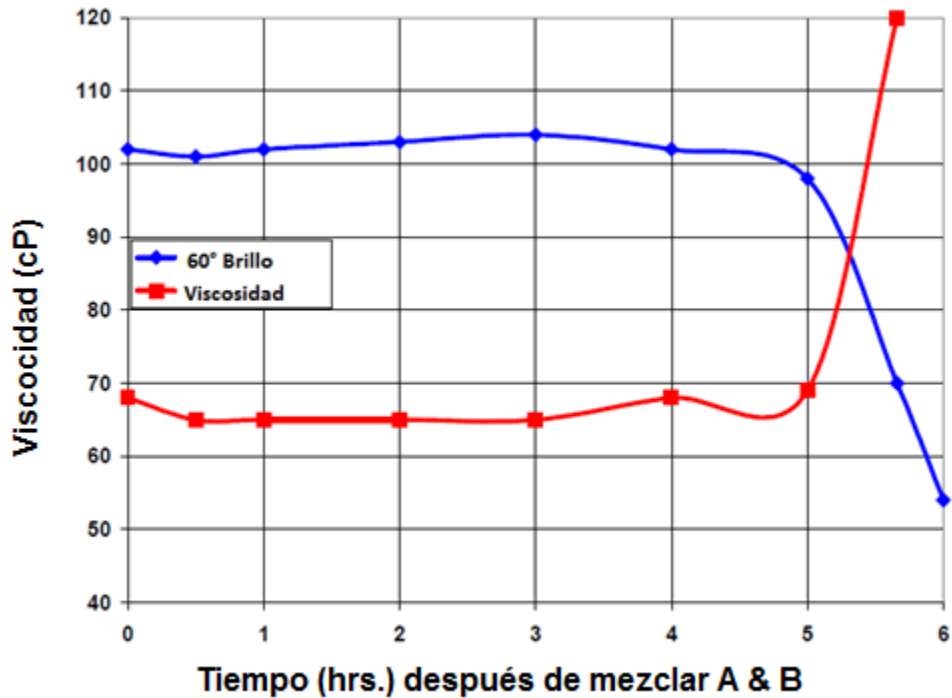


Figura 9. Fin de la vida útil de la mezcla, usando resinas epóxicas Tipo 5 (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005)

3.1.2 Resistencia a la corrosión

La corrosión se define como el deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno. De manera más general, puede entenderse como la tendencia general que tienen los materiales a buscar su forma más estable o de menor energía interna. Siempre que la corrosión esté originada por una reacción electroquímica (oxidación), la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura, de la salinidad del fluido en contacto con el metal y de las propiedades de los metales en cuestión. Otros materiales no metálicos también sufren corrosión mediante otros mecanismos. El proceso de corrosión es natural y espontáneo.

La corrosión es una reacción química (oxidorreducción) en la que intervienen dos factores: la pieza manufacturada y el ambiente, o por medio de una reacción electroquímica.

En la literatura se compararon los desempeños que tiene la resina epóxica tipo 5 la resina epóxica base solvente después de 2000 horas en una cámara salina, los resultados se muestran en la figura 10. La resina epóxica base solvente es frecuentemente utilizada en el recubrimiento de metales. Por más de 40 años este último sistema ha dado una excelente protección contra la corrosión. Ambos recubrimientos fueron aplicados en acero laminado en frío a 3 milésimas de pulgada de película seca, los cuales se curan completamente por 7 días y luego se someten a la exposición a niebla salina según el método de ASTM B117 y con la evaluación D1654-92.



**Resina epóxica base solvente
(poliamida)**

Resina epóxica base agua

Figura 10. Después de 2000 horas en la cámara salina (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005)

Podemos observar que la resina epóxica base agua tienen un mejor desempeño comparado con la resina epóxica base solvente, existen muchos factores para que este tipo de desempeño se pueda dar en la resina epóxica base agua, uno de los factores más importantes en la pintura es la formulación, por lo cual en los capítulos posteriores se tocará este tema.

3.2 CONCLUSIÓN DEL CAPÍTULO

Los sistemas epóxicos tipo 5 mejoraron notablemente su desempeño anticorrosivo, esto es debido a que existe un mayor entrecruzamiento de nuestro sistema y gracias a que se puede formar una adecuada emulsión entre la resina epoxica y el agua, con la ayuda de los surfactantes no iónicos. Debido a esto los sistemas tipo 5 tienen desempeños anticorrosivos parecidos a los recubrimientos base solvente.

A pesar de esto los sistemas epóxicos base agua tienen ciertas desventajas que los sistemas epóxicos base solvente no tienen, uno de los más importantes es el tiempo de vida útil de la mezcla, es por ello la importancia de una buena formulación del recubrimiento.

4. CAPÍTULO IV

4.1 DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES PARA LA TECNOLOGÍA DE RECUBRIMIENTOS BASE AGUA

Existen muchos materiales que han sido desarrollados en los últimos años para mejorar esta tecnología, por medio de este trabajo mencionaremos 2 de los que considero más importantes en cuanto a recubrimientos base agua anticorrosivos.

4.1.1 Investigación sobre el desempeño de nano y micro polianilina para evitar la corrosión en un nuevo recubrimiento epóxico base agua.

En esta investigación se buscó una mejor resistencia a la corrosión mediante la inclusión de nano y micro polianilina en la resina epóxica base agua, mediante la formación de una película de óxido estable en la superficie del metal, comúnmente llamado pasivación.

Existen varios tipos de polímeros conductores como: polipirrol, politiofeno y polianilina, que han recibido últimamente mucha atención por sus efectos anticorrosivos. Entre los polímeros conductores, la polianilina es la más estudiada porque tiene relativamente alta conductividad eléctrica, tiene estabilidad térmica, es sencillo en su síntesis y es de un bajo costo.

Los polímeros conductores pueden ser usados por lo menos en tres diferentes configuraciones:

1. Como recubrimiento
2. Como primer
3. Como aditivo para modificar un recubrimiento orgánico

La polianilina funciona muy bien como anticorrosivo en el acero debido al aumento en el potencial de corrosión y también por la propiedad catalítica redox de la polianilina en la formación de la capa de óxido estable en el metal.

La técnica de microscopía electrónica de barrido se usó para el estudio de la interface entre el recubrimiento y el metal, utilizando nano y micro polianilina mostradas en la figura 11.

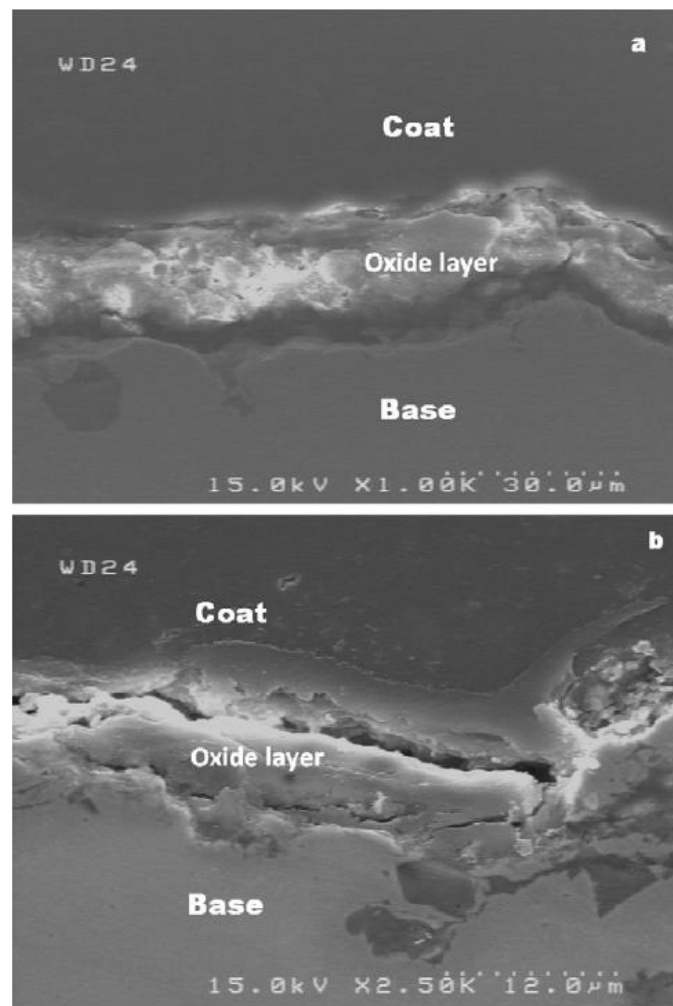


Figura 11. Comparación en la interfase entre el recubrimiento de metal y las muestras (a) nano polianilina y (b) micro polianilina (M.R. Bagherzadeh, M. Ghasemi, F. Mahdavi y H. Shariatpanahi 2011)

La comparación de las microfotografías mostró que la capa de óxido estable formada en la interfase tenía mejor uniformidad cuando se usaron partículas de nanopolianilina. La estabilidad es debida al tamaño de las partículas de polianilina y a su mejor dispersión en el recubrimiento.

La prueba de adhesión se investigó de acuerdo con la norma ASTM D3359 (Métodos estándar para la medición de adhesión por la prueba de cinta) antes y después de la exposición en la cámara salina por 650 horas. La tabla 5 muestra los resultados de la prueba de adhesión.

Tabla 5. Prueba de adhesión de acuerdo con la norma ASTM D3359 (M.R. Bagherzadeh, M. Ghasemi, F. Mahdavi y H. Shariatpanahi 2011)

Recubrimiento	Resultado	
	Antes de la cámara salina	Después de la cámara salina
NP	5B	5B
MP	5B	5B
Referencia	5B	4B

De acuerdo con los resultados obtenidos las muestras que contienen nanopolianilina y micropolianilina tienen una mejor adhesión en comparación con una muestra de referencia, esto podría ser debido a que existe una capa de óxido por debajo de la película. La figura 12 muestra 3 paneles recubiertos el primero es

un recubrimiento que contiene nanopolianilina, el segundo es un recubrimiento que contiene micropolianilina y el tercero es un recubrimiento base agua de referencia. Las muestras se pueden observar después de 650 horas de exposición en la cámara salina.

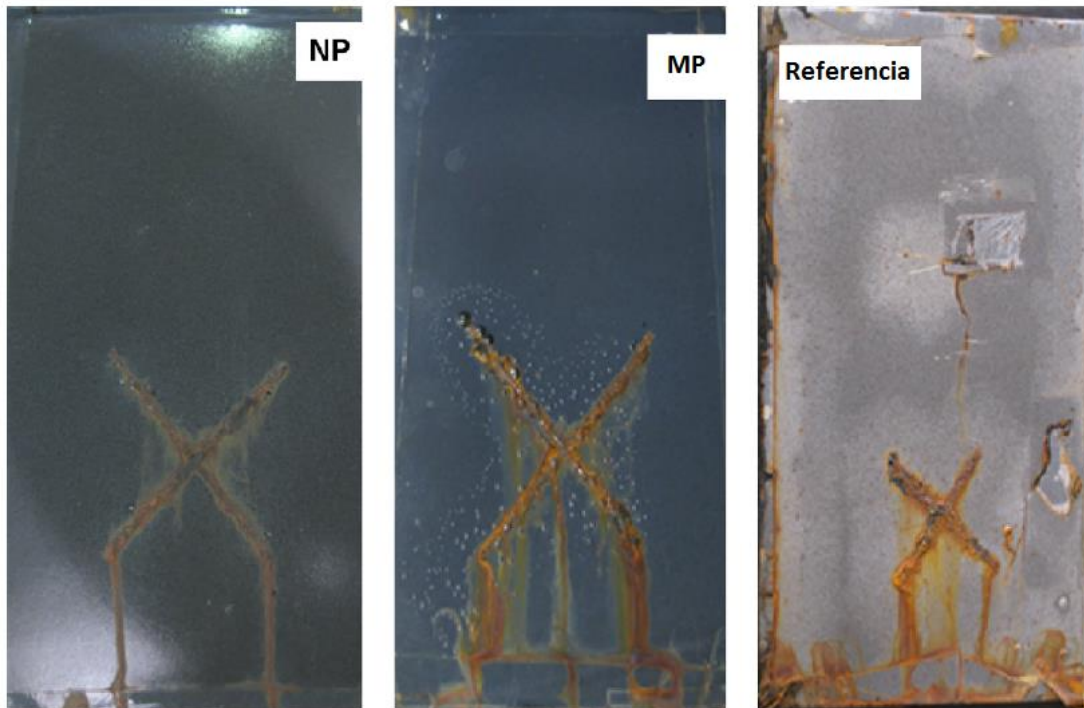


Figura 12. Paneles recubiertos con micro polianilina (MP), nano polianilina(NP) y una de referencia (Referencia) después de 650 horas de exposición en la cámara salina mediante ASTM B117 (Práctica estándar para operar cámara salina) (M.R. Bagherzadeh, M.

Las muestras que contienen polianilina (MP y NP) mostraron una mejor eficiencia de resistencia a la corrosión debido a la formación de una capa de óxido estable que se formó en la superficie del metal. En muestra de MP, se puede observar que las partículas de polianilina se aglomeran y no fueron distribuidas homogéneamente, no sé formo una capa de óxido y por lo tanto se tiene más posibilidades de absorción de agua, en comparación con el de NP. Se puede

observar la formación de una capa de óxido estable y de una mejor adherencia al metal en comparación con la muestra de referencia.

Después de retirar la película, podemos observar en la figura 13 que hay una capa de óxido sobre el metal. Por debajo de la capa de óxido se encuentra el metal sin óxido u otra falla. Esto ocurre porque la polianilina es un polímero conductor, que confiere protección activa mediante el intercambio de electrones con el sustrato metálico. Los electrones producidos por la oxidación del metal en el sitio de la corrosión fluirán y rodearán a la superficie del metal, para después ser consumidos por el oxígeno.

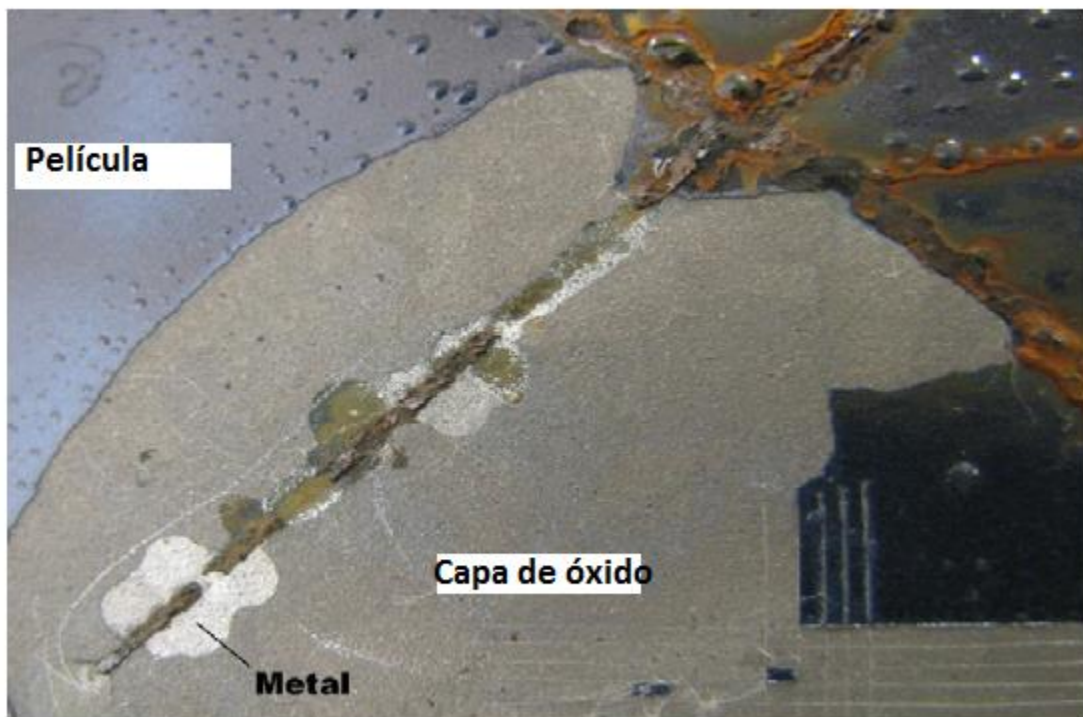


Figura 13. Superficie del plato con recubierto con micro polianilina, después de retirar la película. (M.R. Bagherzadeh, M. Ghasemi, F. Mahdavi y H. Shariatpanahi 2011)

4.1.2 Preparación e investigación de las propiedades anticorrosivas por medio de nano recubrimiento epoxi-arcilla base agua modificada por Na⁺-MMT^{TM3} y Cloisite 30B^{TM4}

Los sistemas epóxicos son los sistemas orgánicos más comunes en sistemas anticorrosivos, esto es debido a sus excelentes propiedades químicas, su buena resistencia a la corrosión y por su buena adherencia. En estudios recientes, se ha encontrado que una de las maneras de mejorar estos tipos de sistemas es usando nano partículas como lo observamos en la investigación anterior. La nanoarcilla es el material más prometedor gracias a sus grandes propiedades anticorrosivas y su propiedad de barrera en sistemas epóxicos base agua.

En otras investigaciones se encontró que usando 2% de montmorillonita (un mineral del grupo de los silicatos, subgrupo filosilicatos y dentro de ellos pertenece a las llamadas arcillas) en resinas epóxicas base solvente había un mejor desempeño en sus propiedades anticorrosivas. (T.T.X. Hang, T.A. Truc, T.H. Kam, V.K. Oanh, J.B. Jorcin, N. Pebere 2007)

A su vez se encontró que adicionando Na⁺- montmorillonita (nanoarcilla) a un sistema de resina de poliacrilato base agua, aumentaba el desempeño anticorrosivo en comparación de aquellos que no ocupaban. (M. Lai, K. Chang, J. Yeh, Sh. Liou, M. Hsieh, H. Chang 2007)

Adicionalmente se encontró un buen desempeño en los sistemas anticorrosivos, agregando 3% en peso de Cloisite 30B (nanoarcilla orgánica), para los sistemas de resinas epóxicas base solvente. (M.R. Bagherzadeh, F. Mahdavi 2007)

³ Fabricante: Sourthern Clay Products

⁴ Fabricante: Sourthern Clay Products

Debido a estas investigaciones se probó la Na⁺- montmorillonita y Cloisite 30BTM en sistemas epóxicos base agua. Se hicieron diferentes tipos de recubrimientos con Na⁺- montmorillonita (Na⁺-MMTTM), Cloisite 30BTM (30BTM), y con un endurecedor (E); la diferencia entre cada muestra era el orden en que se agregaba cada componente, como se muestra en la tabla 6. Cada muestra de Na⁺-MMTTM y 30BTM contiene 5% en peso. La estequiometría en que se agregaron 2.7/1 (Resina epóxica/endurecedor).

Tabla 6. Orden en que se agregan los diferentes componentes y la abreviación.
(M.R. Bagherzadeh, T. Mousavinejad 2012)

Orden en que se agrega	Abreviación
Resina epóxica + endurecedor	R-E (Referencia)
(NA ⁺ MMT TM + Resina epóxica) + endurecedor	NA ⁺ R-E
(Cloisite 30B TM + Resina epóxica) + endurecedor	30BR-E
(NA ⁺ MMT TM + endurecedor) + Resina epóxica	Na ⁺ E-R
(Cloisite 30B TM + endurecedor) + Resina epóxica	30BE-R

La tabla 7 nos muestra los resultados de las pruebas de la cámara salina de los recubrimientos. También nos muestra la apariencia de los recubrimientos después de 500 horas de exposición a una cámara salina los cuales son mostrados en la figura 14.

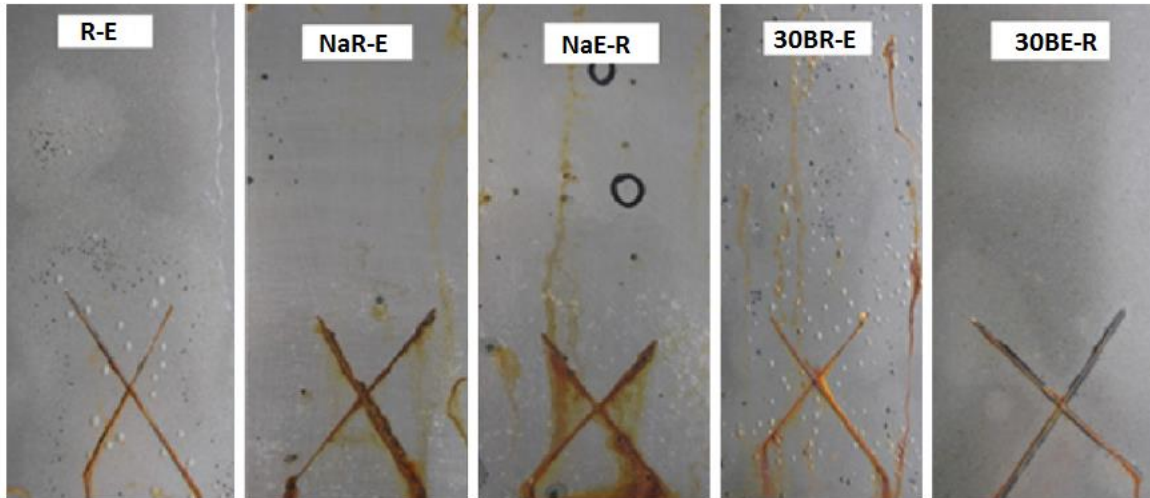


Figura 14. Resultado después de 500 horas de exposición a la cámara salina. (M.R. Bagherzadeh, T. Mousavinejad 2012)

Tabla 7. Resultados obtenidos después de 500 horas de exposición a cámara salina de mediante ASTM B117. (M.R. Bagherzadeh, T. Mousavinejad 2012)

Recubrimientos	Resultados
R-E	Se observaron pocas ampollas y trazas de óxido. La penetración del agua por la aberturas era de 3cm
Na ⁺ R-E	Se observaron muchas burbujas en la superficie y en las aberturas. La penetración del agua por las aberturas era de 5cm
30BR-E	Se observaron muchas burbujas grandes en la superficie y las aberturas. La penetración del agua por las aberturas era de 5cm
Na ⁺ E-R	Se observaron un montón de ampollar en la superficie y en las aberturas. La penetración del agua por la aberturas era de 3 cm
30BE-R	No se observaron burbujas y óxido. La penetración del agua por las aberturas era de 1 cm

Debido a que el Na⁺MMTTM es muy hidrofílica, tuvo mayor probabilidad de absorber agua y por lo cual sería una de las razones por las que se observan más

dañados los recubrimientos que contienen esta arcilla. Los resultados de la prueba de cámara salina nos indican que el recubrimiento 30BE-R tiene excelentes características anticorrosivas en comparación con el de referencia y con los demás recubrimientos.

La tabla 8 muestra las pruebas de adhesión, los recubrimientos fueron expuestos a 500 horas en la cámara salina. Estos resultados muestran una excelente adhesión antes de ser expuestos a la cámara salina.

Tabla 8. Prueba de adhesión de acuerdo con la norma ASTM D3359 (M.R. Bagherzadeh, T. Mousavinejad 2012)

Recubrimiento	Resultado	
	Antes de la cámara salina	Después de la cámara salina
R-E	5B	3B-4B
Na ⁺ R-E	5B	2B-3B
Na ⁺ E-R	5B	3B
30BR-E	5B	3B
30BE-R	5B	>4B

En los recubrimientos con Na⁺R-E y Na⁺E-R hubo una mayor disminución en la adhesión, esto puede ser debido a las propiedades hidrofílicas de la arcilla Na⁺-MMT.

La adherencia de 30BR-E disminuyó de 5B a 3B en comparación con 30BE-R, el cual no ha mostrado un cambio significativo en la adhesión después de 500 horas de exposición en la cámara salina. La distribución adecuada de las nanopartículas

Cloisite 30B™ ayuda a endurecer y genera una barrera, por lo que se obtiene un gran desempeño de anticorrosión.

La dispersión de las capas intercaladas en los recubrimientos epóxicos a base de agua se examinó por medio de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), tal como se muestra en la figura 15.

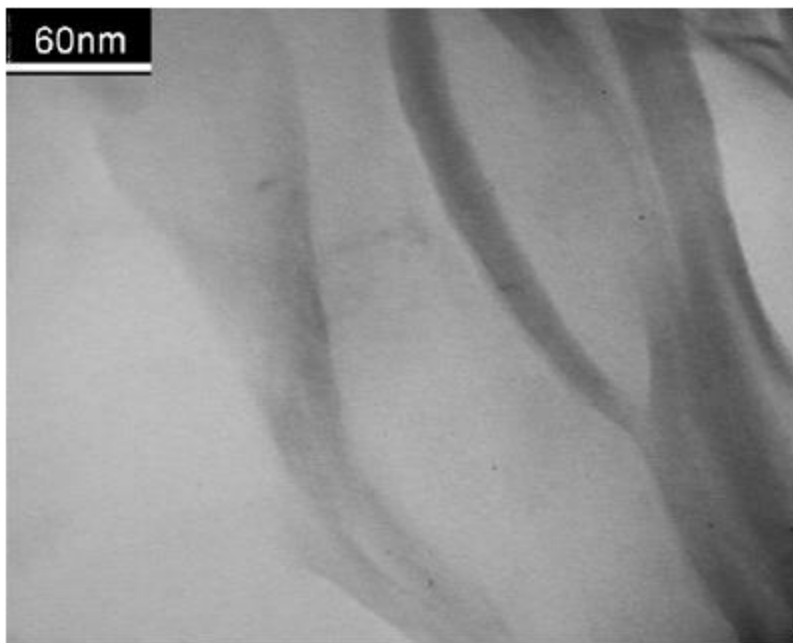


Figura 15. Imagen obtenida por Microscopía Electrónica de Transmisión en el recubrimiento 30BE-R (M.R. Bagherzadeh, T. Mousavinejad 2012)

El espacio entre las capas de arcilla es de aproximadamente 50 nm con el recubrimiento Cloisite 30B™. Además la imagen que se obtuvo por medio de MET observa la película seca que contiene la muestra Cloisite 30B™ y se puede ver que existe la presencia de estructuras intercaladas.

Gracias a esto podemos concluir que la arcilla Cloisite 30B™ tiene una mejor capacidad de dispersión en los recubrimientos epóxicos base agua y da mayor protección anticorrosiva.

4.2 CONCLUSIÓN DEL CAPÍTULO

El tamaño de partícula de la emulsión tiene un factor muy importante en los recubrimientos, ya que puede llegar a afectar el desempeño anticorrosivo del sistema, el primer trabajo resalta la importancia de ello. Por lo tanto se debe tener cuidado en lograr un tamaño de partícula óptimo para nuestro sistema.

La importancia de cómo se agrega cada componente a la mezcla es fundamental. El segundo trabajo muestra lo relevante de agregar cada componente en orden, ya que puede llegar a desestabilizar la emulsión y esto dar como resultado que no obtengamos el mismo desempeño en nuestro sistema. Por otra parte podemos observar que no todos los aditivos anticorrosivos suelen tener el mismo efecto anticorrosivo, por lo tanto se debe tener cuidado en escoger los aditivos adecuados para nuestro recubrimiento.

5. CAPÍTULO V
5.1 CÓMO SE FORMULAN LAS PINTURAS EPÓXICAS BASE AGUA

La Tabla 9 nos muestra la formulación de un primer blanco utilizando la tecnología de las Resinas epóxicas tipo 5.

Tabla 9. Punto de inicio de formulación No. 1700 utilizando resina epóxica tipo 5.
(Cook 2001)

Material	Distribuidor	Libras	Galones
Parte A			
EPI-REZ 6520-WH-53	Momentive Specialty Chemicals	300	33.33
Dowanol PPh	Dow Chemical Co.	30.6	3.47
EFKA 2526 Defoamer	Elementis	3	0.35
Ti-Pure R-960	DuPont	100	3.1
10 ES Wollastocoat	NYCO Minerals Inc.	100	4.12
Sparmite A Barytes	Elementis Pigments Inc.	67	1.83
Haloz SW-111	HALOX Pigments	94.7	3.98
Wet Ground Mica, 325 mesh	Franklin Industrial Minerals	7	0.3
Alta velocidad para dispersar a 5-6 Hegamn. Reducir la velocidad y agregar			
EPI-REZ 6520-WH-53	Momentive Specialty Chemicals	147.8	16.42
CoatOSil 1770	Momentive	8.6	0.98
Agua desionizada		101.2	12.12
Total de la parte A		959.9	80.8
Parte B			

EPI-REZ 6870-WH-53	Momentive Specialty Chemicals	180	19.78
Raybo 60	Raybo Chemical Co.	2	0.22
Total Parte B		182	20
Total Parte A & B		1142.5	100

Tabla 10. Características en el punto de inicio de formulación No. 1700 (**Cook 2001**)

Relación de mezcla en volumen	4:1
Peso total en sólidos (%)	62.7
Volumen total en sólidos (%)	48.9
PVC (%)	27.2
VOC (g/l)	98
Tiempo de inducción	Ninguno
Tiempo de vida útil (horas)	5 - 6

5.1.1 Estequiometría

La estequiometría es la relación de hidrógeno que hay en la amina con la resina epóxica que está en una formulación particular. Como regla general, se podría formular en una relación estequiometria de 1:1. Esto tiende a maximizar la densidad de reticulación. Una proporción de 1:1 se calcula simplemente usando los pesos equivalentes de la resina y el agente curante. Para calcular las partes

por peso de agente curante a utilizar por 100 partes de resina (phr), en una base de sólidos, se calcula:

$$\text{Phr de agente curante} = \frac{\text{H equivalentes en amina en peso}}{\text{resina epóxica equivalente en peso}} \times 100$$

Para la resina en la tabla 1 y el agente curante en la tabla 2, se obtiene:

$$\text{Phr de agente curante} = \frac{225}{550} \times 100 = 41g \text{ de agente curante}$$

41 gramos de agente de curante a 53% de sólidos es una solución de agente curante de 77.4 g.

$$41g \text{ de agente curante} * \frac{100\% \text{ sólidos}}{53\% \text{ sólidos}} = 77.4 g \text{ de agente curante}$$

100 gramos de resina epóxica a 53% de sólidos es 188.8.

$$100 g \text{ de resina} * \frac{100\% \text{ sólidos}}{53\% \text{ sólidos}} = 188.8 g \text{ de agente curante}$$

Así una relación teórica de 1:1 para este sistema sería una proporción de 188.8 partes en peso de dispersión de resina y 77.4 partes en peso de agente de curante, o cualquier relación de equivalentes (por ejemplo, aproximadamente 40 partes de agente curante de dispersión a 100 partes en peso de dispersión en la resina epóxica).

La Figura 16 muestra algunos de los efectos de aumentar el nivel de agente curante en una formulación.

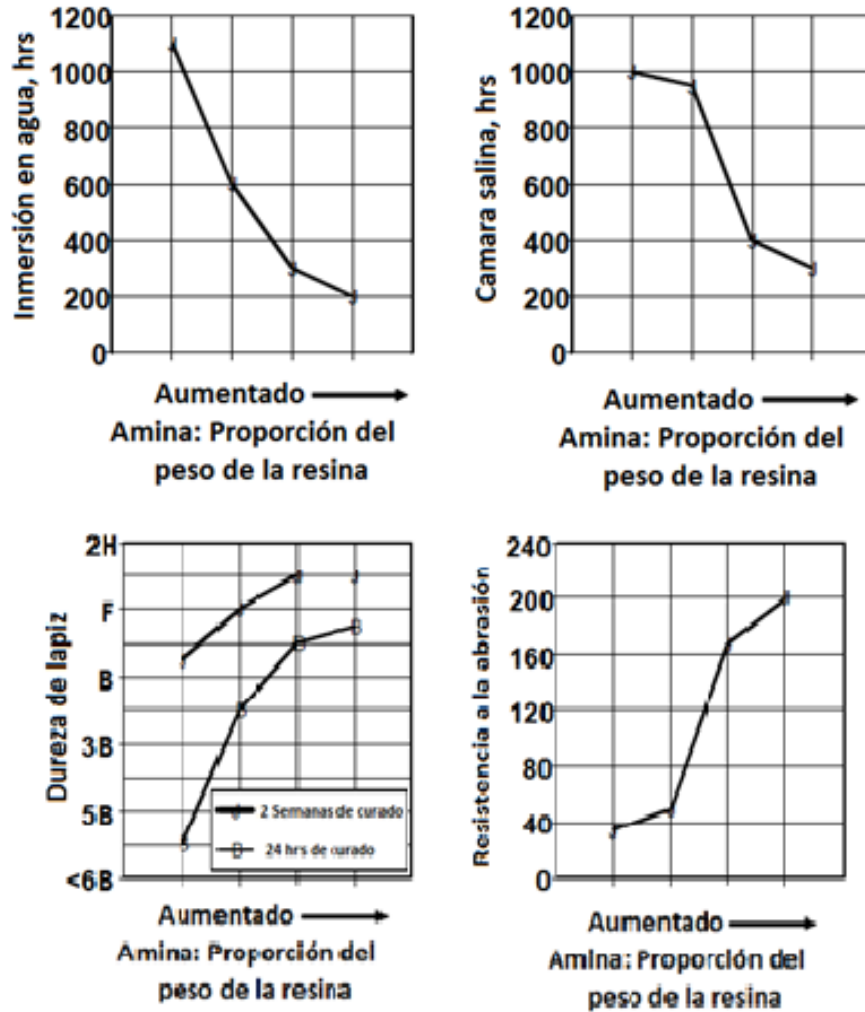


Figura 16. Cómo afecta la proporción de agente curante (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005)

Se evaluaron los esmaltes blancos sobre la base de la resina epóxica base agua Tipo 5 en estequiometrías de 65% a 130% del contenido de amina teórico. Los resultados se proporcionan en la Tabla 11. En general, el aumento de la proporción de agente curante resultó en tiempos de secado más rápido, se desarrolló una mejor dureza veinticuatro horas después y resistencia al impacto. La resistencia en la cámara salina es mejor a proporciones inferiores de aminas.

Estas observaciones concuerdan con las tendencias en la Tabla 11, pero es importante observar que el mejor equilibrio de las propiedades es al 100% de estequiometría (+ / - aproximadamente el 15%). Por esta razón, el sistema Tipo 5 se formula normalmente a partir de una estequiometría 1:1. Si una formulación debe ser optimizada aún más para un mejor desempeño específico, se podrá ajustar la estequiometría de la resina epóxica / amina para lograr los resultados deseados.

Tabla 11. Desempeño de esmaltes blancos en varias estequiometrías (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005)

Propiedad	65%	85%	100%	115%	130%
COV calculado (lb/galón)	1.07	1.03	0.99	0.96	0.94
COV calculado (gr/litro)	128	123	119	116	112
Tiempo de secado sin estar pegagoso, hr	5.75	4	3	2	2.5
Tiempo verdadero de secado, hr	8.5	8	8	4	8
Dureza de lápiz, 24 hrs	5B	2B	HB	HB	HB
Dureza de lápiz, 14 días	F	H	H	H	H
Impacto (Dir. / Rev.) en libras	24 / 4	36 / 4	36 / 12	52 / 36	56 / 16
Resistencia a la abrasión	149	308	165	337	365
Resistencia a la inmersión (25°C), día	>51	>51	>51	>51	37
Cámara Salina, hrs	960	960	960	432	264

5.1.2 Agente curante

Las aminas como agente curante son la parte más hidrofílica de la formulación, como lo observamos anteriormente, la rapidez de reacción de las aminas con la resina epóxica es la más veloz. Por lo tanto la cantidad de agente curante afecta significativamente a la formulación, lo cual influirá en el desempeño del recubrimiento.

La tabla 12 nos muestra algunos de los efectos que tendría la formulación si aumentamos la cantidad de agente curante con respecto a la resina y viceversa.

Tabla 12. Mejoras del recubrimiento variando la cantidad de resina y agente curante en la formulación (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005)

Aumentando la cantidad de agente curante con respecto a la resina mejora:	Aumentando la cantidad de resina con respecto al agente curante mejora:
Tiempo de vida útil de la mezcla Resistencia al ácido Resistencia al agua Resistencia a la humedad Resistencia a la corrosión	Rapidez de curado Brillo Adhesión Resistencia a los solventes Resistencia al amarillamiento

5.1.3 Resistencia al congelamiento

La exposición de los recubrimientos epóxicos base agua a temperaturas menos de 30°F puede causar congelamiento y desestabilizar la dispersión. Este efecto puede ser reversible y recuperarse la dispersión a temperaturas cálidas. También puede ocurrir que estos efectos sean permanentes y no se recuperen. Esto normalmente pasa cuando el recubrimiento se expone a temperaturas menores de 20°F. Por lo tanto el recubrimiento tiene que ser protegido.

En los recubrimientos con resina epóxica base agua los co-solventes que funcionan bien contra el congelamiento son la el alcohol diacetona y el propilenglicol éter.

5.1.4 Antiespumantes

Se requieren antiespumantes para suprimir la generación de espuma durante la fabricación, el llenado, el tintado y la aplicación de la pintura. Las mejores opciones se encuentran empíricamente. Debe establecerse que el antiespumante será efectivo a lo largo de la vida útil deseada del producto. El formulador debe seleccionar cuidadosamente el antiespumante y optimizar la cantidad de espumante que se va a añadir, para evitar problemas tales como:

- Mala aceptación de color
- Mala adherencia entre capas
- Defectos superficiales en el recubrimiento como cráteres
- Sensibilidad al agua

En teoría se puede utilizar aproximadamente un 0.5% en peso, pero esto debe ser cuidadosamente evaluado y verificado para cada formulación.

5.1.5 Inhibidores “Oxidación Instantánea” ó “Flash Rust”

Oxidación instantánea es un fenómeno esporádico que puede ocurrir durante la aplicación de recubrimientos epóxicos a base de agua en sustratos metálicos con condiciones de alta humedad. También puede ser un problema cuando las pinturas a base de agua se aplican en días frescos y húmedos debido a que el tiempo de secado se hace más lento. Se cree que la oxidación de los iones férricos a ferrosos sobre el sustrato de metal hace que se formen manchas de óxido, las cuales son distintivas del hidróxido férrico; un fenómeno conocido como la oxidación superficial. Existen varios inhibidores tales como el naftenato de plomo, aminas terciarias, cromatos o dicromatos que no deben utilizarse porque son incompatibles o ineficaces. Sales de nitrito (se prefieren las sales de calcio o de potasio) pueden añadirse a la resina epóxica o al agente curante. Existen dos productos comerciales, los cuales dan muy buenos resultados, pero se deben usar en el agente curante ya que provocan la inestabilidad en la resina epóxica:

- Nitrito de sodio; RAYBOR 60™ (Raybo Chemical)
- Nitrito de sodio; Flash-XR 150™ (Halox)

La resistencia a la oxidación instantánea de una formulación específica depende del contenido de sólidos del recubrimiento. Si un aplicador reduce la viscosidad de un recubrimiento a base agua simplemente por adición de agua, entonces hay una mayor posibilidad de que ocurra la oxidación instantánea debido a que la concentración total de agua en la fórmula ha aumentado. El aumento de la

cantidad de aditivo contra la oxidación instantánea puede compensar esto, pero se necesita comprobar que la formulación tiene suficiente resistencia al agua y resistencia a la corrosión para su aplicación.

5.1.6 Promotores de adhesión

Los promotores de adhesión se han utilizado para mejorar la humectación del sustrato y la adhesión, especialmente en acero galvanizado, cold rolled y aluminio. También han dado mayor dureza, aumenta la velocidad de curado y mejora la resistencia a la corrosión.

La estructura química del aditivo es importante. Los silanos epóxicos-funcionales, silanos trietoxi o dietoxy metil silanos son aquellos que dan la mejor estabilidad.

Los aditivos que han dado un buen desempeño en recubrimientos epóxicos base agua son:

- Silano trietoxi; CoatOSilR 1770™ (Momentive Performance Materials)
- Dietoxy metil silano; SilquestR A2287™ (Momentive Performance Materials)
- Silano trietoxi; DynasylanR GLYEO™ (Evonik)

Los promotores de adhesión se añaden del 1-3% en peso, proporcionan un mejor desarrollo de la dureza, reducen el tiempo de secado y se desarrolla una mejor resistencia a la niebla salina. Por ejemplo a 25 ° C y 55% de humedad relativa el tiempo de curado para un esmalte blanco a base de agua, para llegar a una dureza de lápiz 3B se redujo de 72 horas a sólo 30 horas mediante el uso de CoatOSil 1770™ con una cantidad de 1.5% en peso.

5.1.7 Aditivos

5.1.7.1 Fungicidas

Los fungicidas no son necesarios en la formulación con resinas epóxicas base agua, ya que no se usan espesantes celulósicos, los cuales son alimento de los hongos y bacterias, por lo tanto no son tan susceptibles a este tipo de problema. Además estos aditivos pueden causar problemas de estabilidad. En lo que respecta a crecimiento de moho en los recubrimientos secos, los sistemas epóxicos base agua son más resistentes a este tipo de ataque a causa de su mayor dureza. Por estas razones los fungicidas no se utilizan en formulaciones epóxicas base agua.

5.1.7.2 Catalizadores

Los catalizadores de curado son útiles para disminuir el tiempo requerido para alcanzar una dureza mínima. Sin embargo al aumentar la reactividad, también suelen disminuir el tiempo de vida de la mezcla. Un catalizador comúnmente utilizado es el 2,4,6 - tris (dimetil amino-metil) fenol (por ejemplo, EPIKURE 3253TM).

5.1.7.3 Dispersantes

Los agentes dispersantes son generalmente necesarios para cubrir el pigmento, ya que este es susceptible de absorber surfactantes que afectarían negativamente a la estabilidad de la dispersión y el brillo. Los dispersantes iónicos deben evitarse en los sistemas epóxicos base agua, ya que pueden causar que el recubrimiento

genere pobre resistencia al agua. Además son muy recomendables para las resinas epóxicas base agua de alto desempeño.

5.1.8 Espesantes

Son utilizados para mantener la estabilidad del componente mediante la prevención de la sedimentación. Muchos espesantes son usados comúnmente en revestimientos de látex, pero no son adecuados para recubrimientos epóxicos, ya que contienen o se neutralizan con amoníaco u otras aminas, como los espesantes celulósicos. Y por lo tanto estos neutralizadores reaccionarán con los grupos epóxicos causando problemas en la viscosidad. Los siguientes materiales pueden ser utilizados en la formulación de resinas epóxicas base agua:

- Silicas Pirogenadas; AEROSIR R812™ (Evonik)
- Arcillas de Attapulgite; Attagel R 50™ (BASF)
- Bentonitas Modificadas; Bentone R LT™ (Elementis Specialities)

5.1.9 Pigmento

Hay tres métodos para dispersar los pigmentos en sistemas epóxicos base agua. La mejor forma para dispersar los pigmentos es en la resina epóxica. Esto tiende a dar el mejor desempeño y la estabilidad. También es posible dispersar los pigmentos en el agua, para después mezclarlo con la resina epóxica, sin embargo esto a menudo requiere el uso de más dispersante que puede afectar negativamente al desempeño. La otra manera de dispersar los pigmentos es con el agente curante, los cuales son generalmente buenos para humedecer los

pigmentos. Algunos agentes de curado desestabilizan al pigmento, por lo que debe comprobarse si no existe una desestabilización.

Las características más importantes en los pigmentos que utilizan recubrimientos epóxicos base agua son:

- Baja absorción de agua y aceite
- Bajo contenido de sales solubles
- Bajo Carácter iónico
- Las cargas se recomiendan para mejorar el empaquetamiento de los pigmentos
- Los pigmentos anticorrosivos deben tener una solubilidad aceptable en agua y un PH mayor a 6

Pigmentos de color más recomendados

- Blancos
 - Dióxido de Titanio, la dosis típica es de 1.25 a 2.00 lkg/litro de pintura
- Negros
 - Negros Humo, Forzosamente neutros, la dosis típica es de 0.01 a 0.05 kg/litro de pintura
- Rojo óxido
 - RO-4097 Kroma Red TM (Elementis Pigmentos Inc.) o equivalente, en general funciona bien, la dosis típica es de 0.75 a 1.25 kg/litro de pintura
- Amarillo óxido

- Se prefieren con un PH neutro y que no contenga sales solubles, la dosis típica es de 0.75 a 1.25 kg/litro de pintura

Cargas

- Metasilacato de calcio, es un extendedor de película y un reforzador de película.
- Sulfato de Bario, mejora la resistencia química y mejora la resistencia al agua.
- Mica malla 325 (silicato de aluminio y potasio), mejora la resistencia al agua y a la humedad.
- Microesfera de cerámica de silica-alumina, muy baja absorción de aceite.
- NO SE RECOMIENDA: Carbonato de Calcio por su carácter altamente iónico, el cual puede afectar la estabilidad del sistema epóxico.

Pigmentos anticorrosivos

Son altamente recomendables para sistemas anticorrosivos. La clave para encontrar un pigmento inhibidor aceptable es buscar uno con un adecuado equilibrio de solubilidad. La solubilidad excesiva o insolubilidad producirá no tener un buen recubrimiento.

Se han encontrado excelentes resultados cuando se utiliza una combinación de fosfato de calcio (HALOX 430™) y un inhibidor de corrosión orgánico (HALOX 520™).

El PVC (Concentración en volumen de pigmento) debe estar en un rango óptimo de 30-45. A niveles más bajos de PVC generalmente no resultan en buenos

recubrimientos ya que tienen menor resistencia a la humedad y una mayor tendencia a la oxidación. La Tabla 13 resume los niveles de pigmento típicos.

Tabla 13. Cantidades óptimas de PVC para colores rojos (Hexion Specialty Chemicals, Inc. 2005)

Tipo de pigmento	% Volumen
Pigmento anticorrosivo	5.4 - 8.5
Color de pigmento (rojo)	4.9
<u>Cargas</u>	
Metasilacato de calcio	12.5
Microesfera de cerámica de silica-alumina	10.1
Sulfato de bario	1.2 - 4.4
	0.9
Total	~ 38

5.2 CONCLUSIÓN DEL CAPÍTULO

Una buena formulación en los sistemas epóxicos base agua es indispensable para un buen recubrimiento anticorrosivo, debido a que este sistema no es homogéneo en toda la mezcla, se debe tener cuidado en no afectar la estabilidad de la mezcla. Por lo tanto estos sistemas no pueden ser formulados de la misma manera que los sistemas epóxicos base solvente.

La proporción de resina y de agente curante utilizado en la formulación de recubrimientos epóxicos base agua también es un aspecto muy importante a

considerar, y este puede afectar considerablemente las propiedades de nuestro sistema. En este capítulo se pudo observar que la relación estequiometría que requiere nuestro sistema es de 1:1 entre la resina y el agente curante debido a que se obtiene un mejor desempeño.

6. CONCLUSIONES GENERALES

Los recubrimientos epóxicos base agua demostraron tener un desempeño anticorrosivo acorde a los recubrimientos epóxicos base solvente, esto se logró gracias a los nuevos materiales que se han desarrollado en los últimos años. La intención de este trabajo fue mostrar que es posible formular recubrimientos epóxicos base agua con un desempeño semejante al de recubrimientos que llevan años en el mercado, pero una ventaja la cual es que son amigables con el medio ambiente.

La tendencia del mercado actual nos marca una pauta en los recubrimientos anticorrosivos. Todo indica que es hacia una industria amigable con el medio ambiente; por lo tanto este trabajo es una alternativa para poder llegar hacia ese objetivo que nos marca el mercado actual.

En México actualmente los recubrimientos epóxicos base solvente son los más utilizados debido a que han tenido muy buen desempeño anticorrosivo. Pero debido al control que existe hacia productos no amigables al medio ambiente, se han investigado alternativas de mercado, dejando a los sistemas epóxicos como un posible sustituto. Aún falta mucho por investigar en estos sistemas pero dado los resultados que se han ido obteniendo en la actualidad, podemos concluir que serán un buen sustituto de los sistemas epóxicos base solvente.

7. BIBLIOGRAFIA

- A Klippstein, M Cook y S Monaghan. «Water-Based Epoxy Systems.» *Elsevier*, 2012: 519-539.
- Atom. *Tecnología de los plásticos*. 7 de Junio de 2011.
<http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/06/pegamento-epoxi.html> (último acceso: 16 de Abril de 2014).
- Cook, Michael. *Formulating novel aqueous epoxy resin systems for metal primer applications*. Nürnberg: Air Products, 2001.
- E. König, Schütze y Pedain. *Dispersion de agentes de recubrimiento post-reticulables*. s.f.
<http://invenes.oepm.es/InvenesWeb/detalle?referencia=E96119696> (último acceso: 16 de Abril de 2014).
- EnginZone. s.f. <http://www.enginzone.org/portal/cursos/presencial/corrosion/astm-inspeccion-de-recubrimientos-de-proteccion> (último acceso: 14 de Mayo de 2014).
- Eric Ablett, Dominick Bellizzi, James Byers, Sarah Cove, Max Dobrusin, Adam Frey y Jeff Hanke. *ExpBasQuimica-G1-zb-09-10*. 1-30 de Enero-Diciembre de 2010-2011.
<http://expbasquimica-g1-zb-09-10.wikispaces.com/Sintesis> (último acceso: 13 de Abril de 2014).
- Hexion Specialty Chemicals, Inc. *Formulating High-Performance Waterborne Epoxy Coatings*. Ohio, E.U.A.: Hexion Specialty Chemicals, 2005.
- M. Lai, K. Chang, J. Yeh, Sh. Liou, M. Hsieh, H. Chang. «Advanced environmentally friendly anticorrosive materials prepared from water-based polyacrylate-Na+.» *European Polymer Journal*, 2007: 4219–4228.
- M.R. Bagherzadeh, F. Mahdavi. «Comparison between the effect of nanoglass flake and montmorillonite organoclay on corrosion performance of epoxy coating.» *Progress in Organic Coatings*, 2007: 117-120.
- M.R. Bagherzadeh, M. Ghasemi, F. Mahdavi y H. Shariatpanahi. «Investigation on anticorrosion performance of nano and micro polyaniline in new.» *Progress in Organic Coatings*, 2011: 348-352.
- M.R. Bagherzadeh, T. Mousavinejad. «Preparation and investigation of anticorrosion properties of the water-based epoxy-clay nanocoating modified by Na+-MMT and Cloisite 30B.» *Progress in Organic Coatings*, 2012: 589-595.
- May, Clayton A. «Epoxy Resins Coating.» En *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, de Clayton A. May, 719-782. New York: Marcel Dekker, 1988.

Poliamidas. s.f. <http://natyamiguisd.wix.com/amidas#!poliamidas> (último acceso: 15 de Abril de 16).

T.T.X. Hang, T.A. Truc, T.H. Kam, V.K. Oanh, J.B. Jorcin, N. Pebere. «Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay.» *Surface and Coatings Technology*, 2007: 7408-7415.

Tipos de agentes curantes. s.f. <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso04-05/epoxi/pagina4.html> (último acceso: 16 de Abril de 2014).

NOTA DE HEXION AHORA ES MOMENTIVE.