



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

BARNICES REDUCIBLES CON AGUA PARA  
BOTES DE REFRESCO Y CERVEZA



TRABAJO ESCRITO

CARLOS LUJANO SANCHEZ

INGENIERO QUIMICO

1992



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## C O N T E N I D O

	pag.
<b>I N T R O D U C C I O N</b>	<b>3</b>
<b>1.- GENERALIDADES</b>	<b>4</b>
1.1.- Tipos de Envases	5
1.2.- Factores que influyen en la selección del barniz o recubrimiento	8
1.3.- Tipos de barnices o recubrimientos orgánicos para envases	16
1.4.- Fabricación de lata de refresco o cerveza de dos piezas	34
<b>2.- RECUBRIMIENTOS TERMOFIJOS ACRILICOS EPOXI-AMINICOS REDUCIBLES CON AGUA</b>	<b>38</b>
2.1.- Generalidades	38
2.2.- Métodos de Polimerización	45
2.3.- Técnicas de Polimerización	51
2.4.- Catalizador	52
2.5.- Mecanismo de Polimerización	53

2.6.-	Materias Primas	54
2.7.-	Preparación del Interpolimero	63
2.8.-	Preparación del Barniz, Aplicación.	67
3.-	ANÁLISIS DEL MERCADO Y PERSPECTIVAS ANTE EL TRATADO DE LIBRE COMERCIO	68
4.-	CONCLUSIONES	95
5.-	BIBLIOGRAFIA	96

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

El principal objetivo del presente trabajo es el de contribuir al mayor uso de barnices reducibles o adelgazables con agua, para que de esta manera se disminuya la emisión de vapores de solventes a la atmósfera. Los barnices tradicionalmente utilizados son reducidos o adelgazados con solventes, la razón de utilizar la alternativa de barnices reducibles con agua, se debe al considerable incremento de contaminación ambiental principalmente en las zonas urbanas e industriales.

La Contaminación Ambiental es causada por el tráfico vehicular en aproximadamente 70-80%, el 30-20% es causado por el área industrial.

La Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE), ahora SEDESOL, ha estado emitiendo cada vez más reglamentos para reducir y controlar la Contaminación Ambiental y por lo tanto cada uno de nosotros debemos cooperar dentro de nuestro alcance a disminuir la Contaminación Ambiental.

El uso de barnices orgánicos, base agua para proteger el interior de latas de refresco o cerveza deben cumplir varias condiciones, no deben impartir color, olor y sabor al contenido de la lata metálica, debe presentar resistencia a la corrosión, determinada vida de anaquel y otras más.

## GENERALIDADES

El mercado de barnices o recubrimientos especiales para envases es muy variado, abarca desde envases para alimentos que contienen 59 mililitros (2 onzas) del producto, hasta carros tanque o tanques estacionarios que contienen millones de litros. Los barnices o recubrimientos empleados en los tanques grandes son diferentes a los empleados en envases pequeños.

El presente trabajo solamente tratará a los envases pequeños, lata de refresco y cerveza. Unicamente trataremos los recubrimientos orgánicos para recubrir el interior del envase o lata de refresco o cerveza. El propósito primordial del recubrimiento es el de proteger el contenido del envase metálico, pero la identificación o características de la publicidad que se muestra en el exterior del envase es a veces uno de los factores que controlan la decisión de los tipos de recubrimientos que pueden usarse.

Considerando que las cualidades protectoras del recubrimiento, algunas ocasiones, el producto debe ser protegido para evitar posibles contaminaciones del mismo envase, mientras que otras veces es importante proteger el envase para que no se corroa. El término general "recubrimiento" en la industria de los envases se relaciona con todos aquellos formadores de película orgánica, con la excepción de las tintas.

## 1.1.- TIPOS DE ENVASE

### 1.1.1.- ENVASES PARA ALIMENTOS Y BEBIDAS (SANITARIOS)

El envase sanitario más común es el bote de tres piezas, el cual consiste de un cuerpo y dos tapas, la costura del cuerpo puede ser una costura simple de cierre seco y ésta puede ser soldada o puede sellarse con un recubrimiento orgánico. El método usado para hacer la costura es importante debido a los diferentes grados de temperatura que se necesitan. Las tapas o finales son generalmente unidos al cuerpo, por una operación conocida como doble costura, en esta operación, la circunferencia de la tapa y el final del cuerpo se enrizan simultáneamente, generalmente esto es una operación de alta velocidad, en la cual se ejerce presión en ambos lados de la costura. Algunos envases como los de la leche evaporada tienen los finales o tapas soldados al cuerpo, sin embargo estos envases raramente usan recubrimientos o barnices orgánicos.

La otra categoría grande de envases sanitarios es el envase de dos piezas en el cual el cuerpo y el final son una pieza continua de metal. El otro final tiene doble costura en el cuerpo y esto se efectúa después de llenado el envase de refresco o cerveza, el material de construcción de estos envases puede ser lámina estañada o aluminio, este tipo de envases ha incrementado su uso y producción ya que el envase es más ligero, por lo tanto más económico, por otro lado, ahorra etapas en el proceso de producción. Actualmente existen equipos que producen 400 envases por minuto.

#### 1.1.2.- ENVASES PARA PINTURA

La mayoría de los envases metálicos para pintura, consisten de un fondo, de un cuerpo, de un anillo en la parte alta del envase y de una tapa que se encaja con presión, dentro del anillo o aro de la cubeta.

#### 1.1.3.- ENVASES PARA AEROSOL

El envase para aerosol, spray, de tres piezas, consiste de un fondo, un cuerpo y de una cúpula, su fabricación es generalmente como la que se indicó en la sección de envases sanitarios, excepto que debe preverse que el envase requiere gran resistencia, aparte de los tres componentes mencionados, otros dos componentes de metal necesitan recubrimientos, estos son la válvula y la tapa, la tapa protege la válvula durante el embarque.

Los envases de aerosol de dos piezas se fabrican por prensado del cuerpo del envase de tal modo que el fondo es una parte integral del costado de la pared (cuerpo), estos envases, desde luego, necesitan válvula y tapa.

#### 1.1.4.- CUBETAS Y TAMBORES

Las cubetas y tambores se fabrican generalmente de tres piezas y se construyen con lámina de acero rolada en frío o rolada en caliente, la costura del cuerpo, generalmente va soldada.



#### 1.1.5.- TUBOS DEPRESIBLES

Los tubos depresibles se hacen generalmente por un proceso de extrucción y un tipo muy especial de recubrimiento, se aplica sobre y en el interior del envase ya formado, muy poca deformación ocurre durante el llenado y tapado del tubo, pero usualmente ocurre severa deformación cuando el consumidor lo usa, esto se debe de tomar en cuenta al formular el recubrimiento para este tipo de envases, los cuales son generalmente llenados con pasta para dientes, pomadas medicinales, etc.

#### 1.1.6.- ENVASES MISCELANEOS

Aparte de los envases mencionados anteriormente, hay una gran variedad de envases metálicos clasificados como botes de línea general, muchos se usan especialmente para alimentos o para otros productos como artículos para casas, productos automotrices, tabaco, medicina, etc., éstos sin embargo, no envuelven algunos sistemas especiales de fabricación. Se aplicarán los recubrimientos interiores orgánicos en el caso que los necesiten y los recubrimientos exteriores o de decoración deberán resistir los "ambientes" a los cuales el envase recubierto esté sujeto.

## 1.2.- FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SELECCION DEL RECUBRIMIENTO

Existen infinidad de recubrimientos químicos para recubrir envases, la relación del recubrimiento está en función de lo que se va a envasar. Sin embargo se debe aceptar que existen por lo menos tres factores básicos que influyen en la selección del recubrimiento del envase.

- A).- Necesidades dictadas por el producto envasado.
- B).- Necesidades, por la construcción del envase.
- C).- Necesidades, por los métodos de fabricación usados en la preparación o llenado del envase.

### A) NECESIDADES DICTADAS POR EL PRODUCTO ENVASADO

#### A.1).- ALIMENTOS

El recubrimiento no debe impartir olor ni sabor al producto, el recubrimiento no debe absorber olor ni sabor. El Food and Drug Administration y el US Department of Agriculture of USA, establece las guías para el empaqueo de carne roja y de aves de corral. El FDA establece las guías para el recubrimiento para todos los otros tipos de alimentos. Con una o dos excepciones, los productos alimenticios son ácidos. Los productos ácidos débiles son muy difíciles de empaquetar, pero los productos ácidos fuertes, presentan dificultades serias.

Los productos que pueden producir azufre o compuestos de él durante su proceso, en contacto con el estaño o con el fierro producen una mancha o tinte negro sobre el metal, el cual es probablemente sulfuro de estaño o de fierro.

En algunos casos de extrema formación, el depósito negro puede mezclarse con el producto alimenticio, por lo tanto, es esencial que el recubrimiento actúe como una barrera a los compuestos de azufre en el empaqueo de productos tales como carne, pescado, maíz, frijoles, etc.

Muchos productos necesitan esterilizarse, ya sea inmediatamente antes del empaque o después de que el envase ha sido empaçado y sellado. Para aquellos productos que se pre-esterilizan, el recubrimiento debe resistir cambios de temperatura, dependiendo del producto empaçado el recubrimiento debe resistir temperaturas desde 63°C, durante 45 minutos, como la cerveza, hasta 121°C durante 90 minutos para algunos productos de carne.

Durante la esterilización el recubrimiento no debe perder adherencia al metal o degradarse de alguna manera.

La estabilidad del color del producto empaçado es importante. Idealmente, no debe existir absorción del color del producto debido a la presencia de un recubrimiento. Los productos típicos que pueden dar coloración en el recubrimiento son los jitomates y las espinacas. Otros productos pueden mostrar un cambio de color debido a una atmósfera reductora que prevalece en el envase y el color del producto ligeramente ácido se empaça en un envase sin recubrimiento o mal recubierto, este blanqueado que no se desea, puede ocurrir con productos de color oscuro, en este caso es necesario que el envase sea completamente recubierto para prevenir el blanqueado, por otra parte, productos como las peras y el pure de manzana, los cuales pueden mostrar un efecto café en un envase totalmente recubierto, generalmente se empaçan en un envase metálico recubierto parcialmente para producir una atmósfera reductora y así mantener el color de cuando se empaçó.

En los productos grasos, en que la grasa puede ser un disolvente para algunos materiales del recubrimiento, es esencial que el recubrimiento no se ablande al contacto con el producto graso para prevenir que se desprenda al sacar el producto del envase.

Muchos productos de carne y pescado, cuando se procesan en el envase se adhieren a las paredes del envase a no ser que haya suficiente material graso para prevenir la adherencia, en aquellos casos en donde el producto no contiene suficiente grasa, es necesario agregar un producto al recubrimiento que desaloje el producto fácilmente, esto es una necesidad en envases para jamón, alimentos para perros y otros productos que contienen aceites esenciales, como aceites de aromas y fragancias, aceite de menta y otros, que algunas veces son difíciles de envasar debido a que el aceite esencial actúa como un disolvente y plastificante para el recubrimiento y una vez que el aceite se absorbió la funcionalidad del recubrimiento decae.

#### A.2).- PRODUCTOS NO ALIMENTICIOS

Este grupo comprende pinturas, productos del petróleo, productos químicos, aerosoles, etc., no existen guías específicas que puedan fijarse debido a que los productos varían ampliamente. Para productos acuosos, el PH va desde muy ácido a muy alcalino. En los productos orgánicos hay una muy amplia variedad de disolventes. Probablemente el producto con más problema es aquel que contiene componentes orgánicos y acuosos, tal como algunos limpiadores, ya que el componente orgánico puede solvatar el recubrimiento y el componente acuoso puede corroer el envase.

## B) NECESIDADES DICTADAS POR LA CONSTRUCCION DEL ENVASE

### B.1).- SUSTRATOS METALICOS

Los envases metálicos se fabrican generalmente de acero cubierto con cromo, hoja de lata (tin plate), lámina estañada, de aluminio o de aleaciones principalmente de aluminio. Actualmente algunos envases contienen hasta tres metales en su lámina de construcción.

Las categorías de los sustratos de acero incluyen de calibre delgado, llamado comúnmente lámina negra, así como los de calibre grueso, llamado comúnmente acero rolado en frío. En estas categorías se deben incluir varios tipos de aceros pretratados químicamente, los cuales tienen en su superficie un compuesto de cromo fosforoso del mismo acero o de algún otro elemento metálico. Las superficies a las cuales se pretratan químicamente, generalmente son más resistentes a la corrosión y generalmente proporcionan mejor adherencia al recubrimiento. Los llamados aceros libres de estaño, los cuales consisten de acero tratado químicamente, se agrupan en esta categoría.

El acero cubierto con cromo consiste de un recubrimiento de cromo y óxidos de cromo sobre la base de acero, este tipo se llama acero libre de estaño, pero debe considerarse en una categoría por sí mismo, ya que la superficie es inicialmente una hoja de cromo, más que un compuesto químico como se dijo antes. La hoja de lata (tin-plate) consiste de un recubrimiento de estaño sobre la base de acero, de manera de prevenir una rápida oxidación del acero, los fabricantes depositan una película de óxido controlada sobre la superficie. Los óxidos y los métodos de producirlos han sido variados a través de los años, el más común a la fecha es el que se refiere como tratamiento dicromato catódico.

Los sustratos de aluminio varían desde el aluminio puro, como el usado en hojas, hasta aleaciones de aluminio que se usan cuando se necesita gran resistencia. El aluminio y sus aleaciones puede usarse con o sin pretratamiento químico, dependiendo de la aleación y del uso final.

#### **B.2).- FABRICACION**

Muchos envases o componentes del envase se fabrican después de que el metal ha sido recubierto, la fabricación típica de envases constituye la formación de las tapas del envase, cuerpos del envase con costura lateral, cacerolas, bandejas, etc., la fabricación intermedia es típica de las tapas o tapones como las corcholatas.

Operaciones tales como el troquelado y planchado de envases metálicos en los cuales la pared lateral del envase termina solamente con la mitad del espesor del metal inicial, son casi imposibles de hacer a partir de hoja lisa prerecubierta. Tales envases se fabrican generalmente con la presencia de grandes cantidades de lubricante. Los lubricantes son eliminados posteriormente y el envase ya fabricado después se recubre.

#### **C) NECESIDADES DICTADAS POR LOS METODOS DE FABRICACION USADOS EN LA PREPARACION O LLENADO DEL ENVASE**

##### **C.1).- TECNICAS DE APLICACION DEL RECUBRIMIENTO**

Las láminas son generalmente recubiertas con un

aplicador de rodillos, las hojas de lámina recubiertas se pasan por un horno, para que seque o cure el recubrimiento. La construcción de los soportes de las láminas es tal que el lado de atrás de la lámina descansa contra un soporte de acero, el cual consiste de tubo metálico o barra doblada en forma W. Este método de transportación metálica necesita que cualquier recubrimiento en contacto con el soporte sea resistente al ablandamiento por temperatura, cuando viaja a través del horno.

Los rollos de lámina son generalmente recubiertos con un aplicador de rodillo reverso, solamente un lado de la lámina puede ser recubierto antes de la entrada de la unidad de curado.

Envases prefabricados, para los cuales la aplicación del recubrimiento previamente a la fabricación no es práctica, se aplican los recubrimientos por aspersión en el interior. Los envases cilíndricos, como los de refresco y cerveza se sostienen con un sujetador, mientras se aplica el recubrimiento por aspersión hasta asegurar completo recubrimiento. El recubrimiento de la parte exterior de un envase prefabricado se hace generalmente por medio de un rodillo, el recubrimiento exterior por medio de rodillo es muy generalizado para envases pequeños. El recubrimiento exterior por medio de aspersión es recomendado para envases grandes.

#### C.2).- SECADO Y CURADO

Ya que la aplicación del recubrimiento a envases o a láminas para envases es una operación de alta velocidad, el recubrimiento debe secar o curar en un corto tiempo, generalmente en menos de diez minutos. Las condiciones de horneado pueden variar de acuerdo con el sustrato y en si el

recubrimiento. Aquellos recubrimientos que secan por simple evaporación del disolvente necesitan temperaturas de la superficie metálica alrededor de 180 - 220°C dependiendo del tiempo de horneado y de recubrimiento utilizado.

Los tipos de calentamiento del horno pueden ser aire caliente, calor por inducción y calor radiante, el primero es el más usado, debido a su más bajo costo. El calor por inducción tiene uso limitado, ya que solamente los sustratos de acero pueden calentarse económicamente por este método y muchas de las instalaciones de aplicación por rodillos y su curado deben ser capaces de manejar tanto acero como aluminio. El calor radiante con fuentes infrarojas ofrecen algunas posibilidades donde la absorción radiante es uniforme, el color afecta la velocidad de curado, el curado por ultravioleta y radiación electrónica están actualmente bajo investigación extensa, este último tipo de curado tiene grandes posibilidades, debido a que solamente el recubrimiento por sí mismo es directamente afectado, algunas de las desventajas son el costo del equipo y la limitación de la composición del recubrimiento que son posibles ser curables por radiación. Ya que muchos recubrimientos contienen cantidad apreciable de ingredientes volátiles, el problema del control de efluente desde el aplicador o en la unidad de curado es extremadamente importante, no solamente hay ahí disolvente evaporado por los recubrimientos, sino muchos de ellos también muestran una pequeña pérdida de peso, especialmente aquellos que curan por condensación con evolución de producto de peso molecular bajo. Dependiendo del tipo de composición del efluente, puede existir un peligro de explosión, un peligro de salud, o una simple molestia debida a los olores.



### C.3).- MOBILIDAD Y RESISTENCIA A PEGARSE

En la aplicación de cualquier recubrimiento, el tiempo entre su aplicación y el tiempo en que las piezas recubiertas pueden manipularse, enrollarse, o ser movidas en un sistema transportador es muy importante. En aquellos casos en que las láminas son apiladas o enrollados el recubrimiento no se debe presentar blando o pegajoso a la temperatura en que se apilan; la cual en algunos casos es de 60°C. Tampoco las unidades que se apilan no deben presentar pegajosidad para que no exista levantamiento del recubrimiento.

**1.3. TIPOS DE BARNICES O RECUBRIMIENTOS  
ORGANICOS PARA ENVASES**

**1.3.1.- OLEORESINOSOS**

**1.3.2.- HIDROCARBONADOS**

**1.3.3.- ALQUIDALES Y POLIESTERES**

**1.3.4.- FENOLICOS**

**1.3.5.- NITROGENADOS**

**1.3.6.- ACRILICOS**

**1.3.7.- EPOXI-TERMOFIJOS**

**1.3.8.- VINILICOS**

### 1.3.1.- OLEORESINOSOS

Son el tipo más antiguo de recubrimiento utilizado en el empaqueo, su uso fue una extensión natural de los barnices hechos para otras aplicaciones protectoras. Son combinaciones de un aceite o un derivado de aceite y una resina. Se usan principalmente el aceite de linaza, tung y de ricino deshidratado, la composición del componente resinoso es muy variable y puede consistir de resinas naturales, de productos de polimerización de materiales de hidrocarburos saturados, resinas fenólicas o de combinaciones de cualquiera de éstas. A medida que el recubrimiento tiene más aceite es más flexible, pero más lento su secado, las combinaciones más recomendadas para estos recubrimientos oleorresinosos son de 50% de aceite secante 50% de resina, estas combinaciones tienen la velocidad de secado necesario, adherencia, flexibilidad y resistencia al producto, se pueden utilizar secantes metálicos para acelerar el secado de la película aplicada.

El principal uso de los oleorresinosos es para recubrir envases para frutas y vegetales, estos recubrimientos constituyen muchos de los llamados "recubrimientos dorados", cuando se usan sin pigmento, son llamados comunmente cromo esmalte "R" regulares o "F" para tintas. Cuando se usan con óxido de zinc (grado alimenticio libre de plomo) a niveles de 10-20% de óxido de zinc y 90-80% de oleorresinoso, el recubrimiento se llama "C" (de corn, maíz), se usa el óxido de zinc para que reaccione con los compuestos de azufre, como frijol, pescado. Esta reacción produce compuestos de zinc de color pálido, probablemente sulfuro de zinc, y por ello, no cambia la apariencia del recubrimiento durante el proceso o vida de almacenamiento del envase, si no se utilizara óxido de zinc en el recubrimiento, el compuesto de azufre emigra hacia la película y desarrolla un sulfuro de estaño o de fierro de -

color negro, indeseable, sobre la superficie metálica.

Uno de los mayores usos de los oleorresinosos, es como capa base (base coat) para envases que necesitan un sistema de dos capas.

Los recubrimientos oleorresinosos son los más generalmente usados para el interior de coronas (corcholatas) que usan empaques de corcho o empaques de vinil.

Los oleorresinosos también constituyen el recubrimiento más usado para muchos envases miscelaneos donde se necesita resistencia débil a la corrosión como productos derivados del petroleo, productos secos, etc. Para estos tipos de productos débilmente corrosivos o no corrosivos, se usa acero o lámina negra.

La mayor ventaja de los recubrimientos oleorresinosos son su bajo costo y aplicación general para envases de alimentos. Son de bajo costo debido a la disponibilidad de aceites y resinas de precio relativamente bajo, también su habilidad para utilizarse con sólidos relativamente altos (40-50%) en disolventes de costo bajo, tales como los hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

Las mayores desventajas de los oleorresinosos son su limitada flexibilidad, la de no soportar muchos productos. La limitada flexibilidad es un factor importante durante la fabricación de las partes del envase, hecho de que muchas frutas y vegetales sean ligeramente ácidas, permite el uso de oleorresinosos en envases para contener estos productos. Los productos que son sensitivos a sabores aceitosos no pueden ser empacados en contacto con recubrimientos oleorresinosos.

### 1.3.2.- HIDROCARBONADOS

Los recubrimientos en los cuales las resinas hidrocarbonadas constituyen la mayor parte de la película son limitadas en número. El grupo más importante de estos recubrimientos lo constituyen las resinas de polibutadieno. Mediante técnicas controladas de polimerización, la configuración molecular apropiada puede obtener, subsecuentemente oxidación y modificaciones hechas durante la polimerización, pueden emplearse para introducir grupos polares oxigenados. Solamente el desarrollo de grupos polares durante la preparación de la resina o durante el horneado del recubrimiento sobre el metal, se puede obtener la adecuada adherencia a los sustratos metálicos. La principal ventaja de la resina de polibutadieno es que se producen de productos petroquímicos básicos, en calidad tal como puede ser el caso de recubrimientos oleoresinosos elaborados de productos agrícolas.

La principal desventaja de los recubrimientos de resina polibutadieno es su mala flexibilidad, se pueden hacer modificaciones para poder mejorar su flexibilidad pero tales modificaciones generalmente resultan como pérdida de resistencia química lo cual se debe a la naturaleza de la cadena de hidrocarburo.

El principal uso de la resina de polibutadieno es en el campo de envases metálicos, como una capa de base para el interior de envases para cerveza y bebidas.

### 1.3.3.- ALQUIDALES Y POLIESTERES

En el área de recubrimientos para envases los alquidales ocupan un lugar importante.

Este tipo de recubrimiento se emplean para recubrir el exterior de una gran variedad de envases. Los alquidáticos pueden formularse para producir barnices de alto brillo con rápido secado. Su uso como recubrimiento interior de envases para alimentos es limitado debido a las trazas de ácido ftálico o uno de sus derivados de bajo peso molecular, lo cual imparte olor y sabor a muchos productos.

El alquidal común, producto de ácido ftálico, aceite o un derivado de aceite y un poliol, tiene limitaciones debido al ácido ftálico y aceite usado.

Los recubrimientos alquidáticos se pueden clasificar en secantes o no secantes esa clasificación se debe al tipo de aceite utilizado para formular la resina alquidática, como sabemos los aceites secantes son los que contienen más dobles enlaces, insaturados, este tipo de aceites son como el aceite de linaza, girasol, soya, tung, etc. Los aceites no secantes, no contienen dentro de su cadena dobles ligaduras, por lo cual se consideran saturados, como ejemplo, aceite de coco, ricino, etc.

Los barnices o recubrimientos secantes necesitan de un catalizador o aditivo para acelerar el secado de la película del recubrimiento, generalmente son sales metálicas del ácido nafténico. Estos recubrimientos necesitan para secar, una buena ventilación, ya que reaccionan con el oxígeno del aire.

Los barnices o recubrimientos no secantes necesitan reaccionar con otra resina, también necesitan temperatura, para así producir un producto termofijo, infusible e insoluble. De otra manera no secaría o curará el barniz o recubrimiento.

Se han desarrollado poliesteres que son más resistentes químicamente. Estos son llamados alquidales libres de aceite, los cuales se producen a partir de polioles y ácidos dicarboxílicos diferentes al ácido ortoftálico, como el ácido isoftálico y el ácido adípico.

Dependiendo de la formulación del poliester se pueden obtener productos con mejor retención de color, sin amarillamiento. El poliester debe reaccionar con un correactante para curar y así obtener un recubrimiento termofijo satisfactorio.

El principal uso de los alquidales es para capas pigmentadas y barnices, para este uso, los alquidales se modifican con resinas nitrogenadas o químicas como resinas de urea -formaldehído- butiladas o melamina - formaldehído butiladas, ya formulada la pintura o barniz necesitan ser horneadas para curar o reaccionar para así producir una película termofija de menor amarillamiento.

Existen modificaciones de las resinas alquidales y una de las más importantes es utilizada en el campo de los envases. La reacción de un alquidal con monómeros polimerizables, generalmente se utilizan monómeros vinílicos y acrílicos, por lo cual se les denomina resina alquidal acrílica, estirenadas.

Alquidales estirenados producen un secado muy rápido, buen brillo, duro, generalmente se usan para recubrimiento pigmentado exterior de tambores.

#### 1.3.4.- FENOLICOS

Las resinas fenólicas son el producto de la reacción de fenol o cresol y formaldehído. Las resinas fenólicas se utilizaron como un modificador de recubrimientos oleoresinosos, de tal manera que fueran compatibles con aceite, generalmente no condensan por sí mismo y consecuentemente no se consideran formadores de película, sin embargo, si una resina fenólica producto de fenol y formaldehído tiene un número significativo de grupos metilhidroxilo en el polímero éstos pueden correaccionar y formar una película. Tales tipos de resina se producen generalmente por catálisis alcalina.

Las resinas fenólicas como resina principal, algunas veces dan problemas de humectación sobre superficies metálicas y es práctica común agregar de un 10-15% de una resina compatible de peso molecular alto, para dar mayor viscosidad a la solución y permitir buen mojado o humectado de la lámina. Una resina común que se usa con las resinas fenólicas es el polivinil-butiral, además esta resina vinílica puede incrementar ligeramente la flexibilidad.

El principal uso de los recubrimientos fenólicos es donde se requiere una excelente resistencia a la corrosión o resistencia al manchado de azufre o sales de azufre producidas por el producto envasado. Analizando lo anterior, los recubrimientos fenólicos se usan tanto para el exterior como el interior de envases para pescado, se pueden usar sin pigmentar o pigmentados con aluminio, lo cual previene o enmascara el manchado ocasionado por los sulfuros producidos por el pescado. La razón probable de la efectividad de los recubrimientos fenólicos en proporcionar resistencia a la corrosión y al manchado, es la capacidad de la resina fenólica de reaccionar



con el sustrato metálico y formar con él un compuesto orgánico metálico con excelente adherencia. Otra propiedad de los recubrimientos fenólicos es la de que cuando están completamente curados, producen una película resistente a una gran variedad de productos químicos orgánicos. Esto hace a los recubrimientos fenólicos se usen en la industria de cubetas y tambores, en donde el recubrimiento debe de resistir cualquier acción disolvente del producto empacado o envasado. El recubrimiento fenólico puede usarse sin pigmentar o pigmentado con bioxido de titanio y óxido de hierro rojo o amarillo para dar el color típico.

Los recubrimientos fenólicos también se usan en otros tipos de envases que necesitan una gran resistencia química del y al producto, como los tubos depresibles, algunos envases para aerosoles, envases para pintura de latex (principalmente de polivinil acetato).

Una de las desventajas de los recubrimientos fenólicos es su extrema fragilidad, cuando se curan a un máximo grado, en este punto en el cual tienen su mejor resistencia a los disolventes. En el punto de total entrecruzamiento se tiene muy poca flexibilidad la película aplicada y horneada.

Una razón por la cual los recubrimientos fenólicos pueden usarse en aplicaciones para cubetas y tambores con película relativamente gruesa (20 a 40 mg/pulg<sup>2</sup>) es que las cubetas y tambores no están sujetos a considerable deformación durante su fabricación o uso.

Otra de las características de los recubrimientos fenólicos es que son generalmente de color dorado al ser aplicado y horneado, por ello no es posible obtener una película fenólica, curada sin color.

Se ha mejorado la flexibilidad de las resinas fenólicas y conservado sus características, cuando se modifica con resinas epoxi o polimeros vinílicos compatibles.

#### 1.3.5. NITROGENADOS

A pesar de que las resinas nitrogenadas nunca sustituyen la parte predominante de un recubrimiento para envases, las resinas amínicas son modificadores para varias de las resinas que se utilizan en el campo de recubrimientos para envases.

Las resinas nitrogenadas comprenden el grupo preparado de la urea, melamina y benzoguanamina, reaccionados con formaldehído, constituyen la mayoría de las resinas nitrogenadas usadas en recubrimientos para envases, para producir las resinas nitrogenadas compatibles con otras resinas se reaccionan con un alcohol tal como butanol, para introducir suficientes grupos hidrocarburo, para que así las resinas nitrogenadas sean solubles en disolventes orgánicos comunes. Durante la reacción de curado o entrecruzamiento de las resinas nitrogenadas con las otras resinas del recubrimiento, el alcohol se elimina, junto con los otros disolventes.

Las propiedades que hacen a la urea, melamina y benzoguanamina, atractivas, son el que esas resinas tienen un amplio grado de compatibilidad, son incoloras. La reacción de las resinas nitrogenadas y las otras resinas del recubrimiento deben de efectuarse en sistemas ligeramente ácido, tales como los producidos por un alquidal, ya que la reacción de entrecruzamiento, procede más rápidamente bajo condiciones ácidas. Otra propiedad significativa es que estas resinas nitrogenadas imparten dureza a los recubrimientos, haciendo por

lo tanto que los alquidales modificados con las resinas nitrogenadas, tengan uso como recubrimientos exteriores para una amplia variedad de envases metálicos.

#### 1.3.6. ACRILICOS

Las resinas acrílicas abarcan los polimeros preparados con esterés o derivados del ácido acrílico o metacrílico, acrilamida y otros monómeros copolimerizables. De acuerdo a la formulación se pueden obtener infinidad de resinas con características determinadas. Mediante la inclusión de monómeros con grupos reactivos funcionales, tales como, carboxilo, amida, hidroxilo y glicidilo (epoxi), se pueden obtener polimeros que pueden formularse para obtener entrecruzamiento durante la aplicación y horneado.

La propiedad principal de las resinas acrílicas es el hecho de que muchas de ellas son incoloras y no tienden a amarillarse durante su almacenamiento, su color claro las hace útiles en la formulación de recubrimientos que deben soportar altas temperaturas debidas a subsecuentes ciclos de horneado o de procesos, a los cuales se somete, ejemplos de tales ciclos, envases para carne y envases procesados asepticamente.

Otra propiedad que hace interesantes a las resinas acrílicas, es su habilidad para adherirse a plastisoles vinílicos y no mostrar ningún deterioro de tal unión.

Se usan como capas base, las resinas acrílicas mezcladas con otras resinas, como vinílicas, epoxicas y otras más en recubrimientos para interiores. No se usan puras acrílicas para envases ya que tienen el inconveniente de que algunas resinas acrílicas contienen residuos de monómeros o el

polímero puede romperse durante subsecuente calentamiento para regenerar el monómero, otra desventaja de los recubrimientos acrílicos es su olor característico. Muchos acrílicos cuando se formulan para obtener películas flexibles para resistir el troquelado de fabricación, son muy blandos para manejarse en equipo comercial (máquinas vendedoras) más aún, cuando el metal recubierto sale del horno, debe tener suficiente resistencia a la pegajosidad para que el metal recubierto no se pegue a la lámina adyacente.

La formulación de recubrimientos acrílicos, con una excelente resistencia a la corrosión, puede obtenerse al combinarse con resinas nitrogenadas y epoxicas, para así obtener películas de recubrimiento ya curado con buen brillo, resistencia al amarillamiento, resistencia a la corrosión y una excelente dureza.

#### 1.3.7. EPOXI TERMOFIJOS

Las resinas epoxi utilizadas en recubrimientos para envases, están basadas en la reacción de condensación entre la epíclorhidrina y difenoles, tal como el Bisfenos A y presenten la estructura como sigue:



La resina epoxi, debido a sus grupos epoxi e hidróxilo, pueden reaccionar con resinas nitrogenadas, tales como urea y melamina formaldehído butiladas o metiladas, también pueden reaccionar con aminas, poliamidas. La reacción de una resina epóxica con una amina puede ocurrir a temperatura ambiente o ligeramente alta, dependiendo de la composición de la amina. Cuando la resina epóxica se reacciona con resinas como los de ureaformaldehído y fenólicas, se considera que la reacción se lleva a cabo a través del grupo metil-hidroxi, a temperaturas aproximadamente de 150°C o más.

Cuando se formulan recubrimientos epoxinitrogenados, la composición de la formulación es aproximadamente 40% de resina nitrogenada y 60% de resina epoxi.

Las propiedades de la película de polímero aplicada y horneada varían, dependiendo de la reactividad de la resina nitrogenada y de la reacción epoxi-nitrogenada, cuando se formulan con exceso de resina nitrogenada se producen películas de barniz, quebradizas la mayoría de estas composiciones son incoloras. Los recubrimientos epoxicos - resinas nitrogenadas son duros y tienen muy buena resistencia a productos alcalinos.

Las formulaciones de resinas epoxi-fenólicas, pueden variar en composición, mediante una gran gama, si la resina fenólica es también un formador de película por sí misma. Si la resina fenólica no es un formador de película, entonces las composiciones se formulan generalmente en la misma reacción que como con las resinas nitrogenadas. Cuando se usan resinas fenólicas típicas, se obtienen películas de color dorado.

Las resinas epóxicas generalmente reaccionan muy rápido con las aminas de tal modo que es necesario mezclar los dos componentes en el momento que se van a usar, generalmente

se utilizan aminas de bajo peso molecular tal como la dietilentriamina, tetra etilen pentamina. Algunas aminas de peso molecular grande, las cuales pueden ser poliamidas con grupos amino libres al extremo o de la cadena estos materiales imparten estabilidad a la mezcla. La ventaja de las composiciones epoxi-amino es la de su baja temperatura de curado, la desventaja de este tipo de composición, es la de que muchas aminas son difíciles de manejar desde el punto de vista de seguridad y ecología.

Las composiciones epoxi-amino encuentran gran uso en donde se necesita un recubrimiento sin color, adherente y tenaz, con buena resistencia. Pueden usarse estas composiciones en botes para pintura y para aerosoles, donde se envasan productos alcalinos, se usan para lámina estañada como para aluminio, con buen éxito como capas base (base coats).

Los epoxi-fenólicos difieren de las composiciones epoxi/amino, discutidos antes, solamente en tres características.

- A) Son generalmente no incoloras
- B) No son muy resistentes a los alcalis
- C) Tienen superior resistencia a la corrosión

Los recubrimientos epoxi-fenólicos se usan donde se requiere una gran resistencia a la corrosión, son excelentes recubrimientos para recubrir interior de cubetas y tambores, también en el campo de los envases sanitarios (para alimentos) son ampliamente recomendados.

### 1.3.8.- VINILICOS

Estos recubrimientos orgánicos, se basan en polimeros y copolimeros a base de cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno y otros compuestos, no saturados que contienen el grupo  $CH_2 = CH-R$ .

Los homopolimeros cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno son polimeros que generalmente tienen poca solubilidad en disolventes orgánicos. Los copolimeros de cloruro de vinilo acetato de vinilo y otros, generalmente mejoran la solubilidad en disolventes orgánicos y por lo tanto pueden usarse en solución. Uno de los copolimeros vinílicos más común es el de cloruro de vinilo y acetato de vinilo.

El acetato de polivinilo y sus derivados constituyen una clase de resinas vinílicas termoplásticas, se encuentran disponibles en una gran variedad de pesos moleculares.

La eterificación parcial del alcohol polivinílico con aldehidos nos lleva a las resinas acetal conocidas como polimeros de formal, acetal y butiral. Las resinas acetal son mucho menos sensibles al agua que cualquiera de los acetatos o alcoholes polivinílicos.

Algunas resinas derivadas del acetal de acetato de polivinilo son incoloras y permanecen sin amarillamiento aún en altas temperaturas de secado, son muy resistentes a la corrosión.

Los copolimeros de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y/o cloruro de vinilideno constituyen la mayoría de resinas vinílicas termoplásticas, ya que las resinas obtenidas



de los tres principales constituyentes tienen mala adherencia a los sustratos, es necesario usar otros monómeros copolimerizantes, tal como, pequeñas cantidades de ácido maleico, ácido acrílico y otros, al utilizar estos materiales se obtienen copolímeros con suficiente polaridad lo cual se refleja en mejor adherencia de la película del copolímero sobre el sustrato metálico.

Las propiedades de las series de polímeros de vinilo termoplásticos que los hacen atractivos, son su gran flexibilidad, la no impartición de color y sabor de la película aplicada, ya seca las desventajas de las resinas vinílicas es que necesitan disolventes activos para su disolución y producir soluciones que puedan aplicarse, en algunas soluciones, el costo del disolvente, es equivalente al costo de la resina, otra desventaja de las resinas a base de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno es que cuando se someten a altas temperaturas o a bajas temperaturas durante periodos prolongados, pueden descomponerse y formar residuos corrosivos de cloro, probablemente ácido clorhídrico.

La película del copolímero se puede volver amarilla o café. Esta descomposición se cataliza por medio de metales como el fierro. Los recubrimientos vinílicos son ideales para envases que continuamente se están presionando como los tubos de pastas dentales, ya que como se mencionó anteriormente este tipo de recubrimientos vinílicos presentan buena flexibilidad.

#### VINILICOS TERMOFIJOS

Algunos polímeros vinílicos, disponibles en el mercado, contienen grupos carboxilo, hidroxilo o epoxico, al

lado de la cadena del polímero. Estos grupos reaccionan con modificadores durante el horneado del recubrimiento. Los modificadores más comunes son las resinas epoxicas y las de urea formaldehído. Una fórmula básica típica es 70% de copolímero vinílico que contenga grupos hidroxilo, 20% de resina epóxica y 10% de resina de urea formaldehído butilada. El rango de horneado puede ser de 120°C hasta 205°C, a mayores temperaturas puede ocurrir degradación del polímero.

Los recubrimientos vinílicos termofijos pueden impartir color y sabor al contenido del envase, dependiendo del modificador que se utilice.

La ventaja que tienen los recubrimientos vinílicos termofijos sobre los termoplásticos, es que son más resistentes al ablandamiento producido por el calor como por ejemplo en el proceso de esterilización, en este caso las condiciones pueden ser de 90 min a 130°C.

#### VINILICOS PARA DISPERSION

Los vinílicos para dispersión, son utilizados para formular organosoles y plastisoles, normalmente son homopolímeros de cloruro de vinilo, tales polímeros son insolubles en disolventes orgánicos, esta característica hace que estos polímeros, en presencia de compuestos orgánicos de punto de ebullición alta, puedan fundirse en alta temperatura y así obtener recubrimientos utilizados en envases. Los agentes

fundentes más usados son los platificantes dioctil ftalato, dibutil ftalato.

Las ventajas de los recubrimientos vinílicos de dispersión, es que pueden aplicarse en películas gruesas cuando es necesario, porque generalmente necesitan menor cantidad de material volátil para obtener un fluido que pueda trabajarse. Se pueden formular para obtener buena flexibilidad, buena adherencia a metal y buena resistencia al producto, incluyendo resistencia a la esterilización, la cual se lleva a temperaturas elevadas. El recubrimiento puede marcarse ligeramente, cuando se presiona o frota contra metal, pero generalmente no se rompe o se desgarran la película, a pesar de que muestra la marca del frotado.

Una desventaja de las dispersiones de vinilo es que no son soluciones y presentan partículas sólidas.

Los vinilos para dispersión se emplean donde se necesita excelente resistencia al producto, asociada con excelente flexibilidad, esta los hace útiles para cierres, envases troquelados, para sellos de tapas.

#### 1.4 FABRICACION DE LA LATA DE REFRESCO O CERVEZA DE DOS PIEZAS

Los envases convencionales de tres piezas consisten de un cuerpo cilíndrico enrollado, con una costura lateral soldada y con el fondo y la tapa engargolada. Un nuevo concepto en la fabricación de envases metálicos, el cual empezó con envases de aluminio, está ahora ganando terreno en la producción de envases de lámina estañada de dos piezas sin costura. Los envases D & I estirados y con la pared planchada, se producen a partir de lámina plana; primero por medio de obtención de un disco, el cual se transforma en una copa, y luego por reducción del espesor de las paredes de la copa, mediante un proceso de planchado, en el cual un "estampador" forza la copa a través de una serie de "dados" anulares. Estos dados anillados son ligeramente más pequeños que el diámetro total del estampador más la lámina estañada, para que siendo forzada a través de estos dados de menor tamaño, el metal es estirado y "planchado". Este es el trabajo "endurecido" resultante de ésta operación que produce aumento de resistencia a las paredes del envase. Mediante planchado, la copa es extendida y forma un cuerpo de envase sin costura - con paredes muy delgadas y con un fondo integrado que retiene el espesor original de la lámina. La rigidez del envase de pared adelgazada es ayudada por la presión interna del envase que produce la cerveza o las bebidas carbonatadas envasadas.

Los envases D&I tienen ventaja para envasar bebidas. La naturaleza integral del envase es de mucho valor para los envasadores; la ausencia de la costura lateral y la eliminación del engargolado del fondo, eliminan dos fuentes posibles de fugas. Más aún, el engargolado de la tapa puede hacerse con gran confianza, debido a que no existe costura lateral en el cuerpo del envase y una pestaña uniforme y lisa es posible.

Existe un considerable ahorro de peso, respecto a los envases convencionales de tres piezas y cuando los finales tienen "cuello", es posible ahorro de espacio y el uso de empaclado múltiple, utilizando plástico o collar de cuerda se facilita bastante.

\*las copas pasan primero a través de un dado, el cual reduce el envase hasta su diámetro final y luego a través de dos dados de planchado de paredes. El espesor de la pared es reducido de 0.013 a 0.047 pulgadas (0.33 a 0.13 milímetros).

#### TECNOLOGIA DEL ENVASE D & I

Una descripción general de la Tecnología envuelta en la producción de envases de lámina estañada D & I, fué publicada por Kaercher en 1972. Esta describe el proceso usado en escala comercial por American Can Company.

La lámina estañada TP es nominalmente calibre 118 libras por "base box" (aproximadamente 0.33 mm. de espesor). Ambas superficies están igualmente recubiertas con estaño acabado mate, E 5.6/5.6 gramos por metro cuadrado (E.50) La fabricación del envase se inicia con el desenrollado y engrasado de la Tira de Lámina estañada, la cual es llevada hacia una prensa múltiple cortadora de discos y formadora de copas. Seis discos son cortados y prensados en copas, lado por lado a través del ancho del rollo, de modo que a una tasa de prensado de cien golpes por minuto, seiscientos copas se producen cada minuto. Estas copas se relubrican y son llevadas dentro de la prensa de planchado, en donde un estampador las fuerza a través de una serie de dados anulares. Para prevenir que las paredes se tornen muy calientes de modo que el estaño refluya en la pared lateral, una gran cantidad de enfriador pasa a través del sistema de dados y es solamente por las

buenas propiedades retenedoras de lubricante de la lámina estañada mate, lo cual previene que este lubricante sea lavado. Está bien fundamentado que el estaño es también un excelente lubricante de estaño/sólido para las operaciones de formado del acero y que por lo tanto, ayuda en la operación de planchado, la cual tiene lugar a velocidades de 140-200 cuerpos por minuto.

Durante este planchado, las superficies interiores y exteriores del envase están sujetas a diferentes esfuerzos. El recubrimiento de la superficie exterior encuentra severo trabajo mecánico y pulido, de modo que se obtiene un acabado más brillante que el obtenido para lámina estañada por flujo convencional. El recubrimiento interno no se pule, por lo que queda una superficie relativamente mate.

A poco tiempo, pasando a través de una prensa de planchado, la base del envase es dentada para darle una gran resistencia. El envase es removido del estampador por un mecanismo de desconectado y pasa luego a una máquina recortadora en donde éste es cortado a una altura uniforme, ya que cualquier proyección o muesca en el borde recortado - puede resultar en el inicio de una rotura, cuando el envase es "pestañado". Los residuos de la superficie del envase se eliminan por medio de lavado y después de la limpieza, la superficie se pasiva químicamente para prevenir oscurecimiento durante el horneado y para asegurar adherencia del subsecuente recubrimiento aplicado de "barniz". El paso final en el desengrasado es un enjuagado con agua desionizada, de modo que no queden manchas en la superficie de lámina estañada, después del secado. Esta superficie, luego aparece brillante y atractiva base para la litografía. La decoración exterior se aplica inmediatamente después del lavado; después de la

impresión, tanto la superficie exterior como la interior del envase, se protegen contra la corrosión por medio de recubrimiento transparente aplicado por aspersión.

Las operaciones finales involucran una reducción en el diámetro de la parte superior del envase (cuello), seguido por la formación de la pestaña - para preparar el envase para el cierre. Por medio del "encuellado" del final del envase, el tamaño de elongación del metal en la pestaña se reduce, y existe menos oportunidad de rompimiento de la pestaña en el acero ya sumamente trabajado en frío. Este proceso de producción, de estirado y de planchado, es continuo y se lleva menos de una hora, incluyendo todo el barnizado y decoración; control de calidad cercano es posible, debido a la naturaleza integrada de las operaciones. Se dice que los envases D & I tienen una capacidad consistente para envasado, ya que los estampadores endurecidos usados en su fabricación resisten al desgaste y producen diámetros uniformes; los envases varían solamente + 0.03 onzas fluidas (0.8 mililitros) en capacidad.

## 2.- RECUBRIMIENTOS TERMOFIJOS ACRILICOS - EPOXI AMINICOS REDUCIBLES CON AGUA

### 2.1.- GENERALIDADES

Este tipo de materiales se emplean para barnizar o recubrir interiormente envases metálicos de hoja de lata estafada o de aluminio.

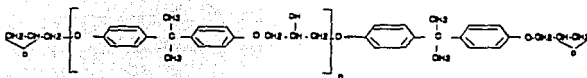
La Tecnología se basa en la obtención de polímeros termoplásticos acrílicos-epoxi-aminicos en solución reducibles con agua, para ser aplicados por aspersion sin aire, en el interior de botes de cerveza o refresco, para ser horneadas o cuarados a determinadas condiciones de temperatura y tiempo y así obtener película de polímero termofijo. Tales películas curadas no imparten color, olor y sabor al contenido del envase.

Con la implantación de la Regla 66 en Los Angeles, California USA para el Control de la Contaminación y con las restricciones de la EPA, se tuvo que desarrollar una nueva tecnología sobre que polímeros base agua que se emplearan en el campo de los recubrimientos químicos y que al aplicarse no contaminaran la atmósfera.

Este tipo de recubrimientos se basa en polímeros dispersables en agua obtenidos a partir de un polímero acrílico con un grupo funcional carboxilo, modificado con una resina epoxica y una amina terciaria. El polímero puede ser entrecruzado por la adición de una resina nitrogenada, la mezcla del agente de entrecruzamiento y el polímero acrílico - epoxi-amino, es un recubrimiento estable a temperatura ambiente, este recubrimiento es ampliamente reducible con agua



la resina epoxi que se utiliza puede ser de la siguiente estructura.

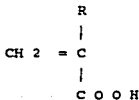


donde "n" es un número entero de 1-12, la resina epoxi utilizada en este trabajo contiene dos grupos epoxi en sus extremos de su cadena y su peso equivalente epóxico se encuentra entre el rango de 750-5000 de preferencia entre 1500-4000. Una de las resinas que más se prefiere es la resina epoxica de la Compañía Shell, "Epon 1004" el valor promedio de "n" es 5, con un peso equivalente epóxico de 875-1025. El peso equivalente epóxico se define como los gramos de resina conteniendo 1 gramo equivalente de epoxico de acuerdo a ASTM-D D-1652. Los recubrimientos donde se utiliza la resina epóxica "epon 1004" ofrecen las siguientes propiedades, excelente brillo, flexibilidad, resistencia química de la película. Otra resina epóxica que se puede utilizar es la "epon 1007", donde el valor promedio de n es 11, teniendo un peso equivalente epóxico en promedio de 2175+50, los recubrimientos que se obtienen con la utilización de esta resina, presentan las siguientes propiedades, brillo, flexibilidad, mayor resistencia química. También se utiliza la resina epoxi "epon 1009" con un peso equivalente epóxico de 3000.

La cantidad de resina epoxi utilizada en estas formulaciones está en función de la cantidad de polímero acrílico y del uso del recubrimiento, debe ser como mínimo 50% preferentemente en el rango de 65-90% de resina epoxi. El polímero acrílico con un grupo funcional carboxílico. Dicho grupo funcional carboxílico, derivado de un monómero ácido etilénicamente insaturado tal como el ácido acrílico o ácido metacrílico.

Los polímeros utilizados en este trabajo están compuestos de ésteres del ácido acrílico o metacrílico, estireno, ácido acrílico o ácido metacrílico.

Estos polímeros se prepararan por la técnica de polimerización convencional de radical libre utilizando como mínimo un monómero insaturado etilénicamente y un monómero ácido insaturado etilénicamente de la siguiente estructura



donde R puede ser hidrógeno o un radical alkyl de 1-6 átomos de carbono.

El número ácido del polímero acrílico con el grupo funcional carboxílico está entre 100-500 el cual corresponde a concentraciones alrededor 10-77% del monómero ácido por peso del polímero.

El número ácido corresponde al número de miligramos de KOH requerido para neutralizar un gramo del polímero.

Los monómeros vinílicos aromáticos que son utilizados para ser copolimerizados con los monómeros ácidos, se pueden representar por la estructura



donde R, R1, R2, R3 pueden ser hidrógeno o un radical alkyl de 1-5 átomos de carbono como por ejemplo estireno, metil estireno, vinil tolueno y otros. El monómero más utilizado es el estireno.

Los esteres del ácido acrílico o ácido metacrílico que se utilizan son: metil, etil, propil, n-butil, isobutil y 2-etil hexil esteres del ácido acrílico o ácido metacrílico. También se utilizan monómeros hidroxialquil (meta) acrilato, tales como; hidroxietil acrilato, hidroxipropil acrilato, hidroxietil metacrilato, hidroxipropil metacrilato o mezclas de estos alrededor del 10-20% pueden ser incluidos dentro del copolímero.

Para ciertos usos se puede incluir dentro de la cadena, acrilamida, metacrilamida, N-isobutoximetil (meta) acrilamida.

De preferencia el medio líquido para la polimerización es una mezcla de alcoholes, generalmente 62% de butanol y 38% de butil cellosolve.

La cantidad de catalizador o iniciador para la polimerización es la cantidad usualmente utilizada. Puede ser cualquier iniciador que se descomponga en una vida media de 0.5 a 2.5 hr. en temperatura de reflujo del medio líquido, en el cual se efectúa la reacción.

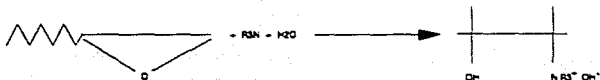
Se prefiere utilizar, tertiary butil perbenzoato, tertiary butil peroxy-pivalato y tertiary butil peroxy-isobutirato u otro peróxido.

El peso molecular promedio del polímero con grupo funcional carboxilo, utilizado en recubrimientos base agua, es del rango de 3,000 - 40,000.

Entre los solventes que más se utilizan están, isopropanol, butanol, 2-etil hexil, alcohol, ciclohexanol, glicoles, etilen glicol, dietilen glicol, etilen glicol mono-etil eter, etilen glicol mono-butyl eter. Cabe aclarar que estos solventes se utilizan en pequeñas cantidades para solubilizar las resinas. Todos los anteriores solventes tienen dentro de su cadena el grupo OH, lo cual los hace polares, con cierta afinidad a ser solubles en agua.

Exactamente no se sabe como reacciona el polímero con grupo funcional carboxílico con la amina terciaria. Se cree que primero reacciona la amina terciaria con el grupo funcional carboxílico para formar la correspondiente sal, por otro lado, puede disociarse la amina para reaccionar con los grupos epoxi de la resina epoxi. En cualquier caso, la resultante sal cuaternaria de amonio puede reaccionar con el polímero con grupo funcional carboxílico para producir una sal cuaternaria de amonio mezclada con el polímero con grupo funcional carboxílico.

La reacción de aminas terciarias con materiales conteniendo grupos epoxi en medio acuoso, se puede presentar esquemáticamente como sigue:



Se recomienda disolver una parte de amina terciaria por cinco de agua esta relación debe ser en peso, finalmente agregar la resina nitrogenada y ajustar propiedades o características del recubrimiento.

Otra manera de preparar el recubrimiento es como sigue:

-Disolver la resina epoxi en un solvente del tipo alkanol, butil cellosolve, metil cellosolve, agregar el polímero con grupo funcional carboxílico, adicionar la amina terciaria, ajustar con agua desmineralizada con una resistividad de 50 000 ohms, finalmente adicionar la resina nitrogenada en solución con alquil cellosolve.

Ajustar propiedades con amina terciaria y agua.

Algunas aminas son: trimetil amina, dimetil etanol amina, metil dietanol amina, etil metil etanol amina, dimetil etil amina, dimetil propil amina, dimetil benzil amina, 1-hidroxi 2 propil amina, las aminas más utilizadas trimetil amina o dimetil etanol amina.

La cantidad de amina terciaria necesaria en la formulación del recubrimiento base agua está en función de la cantidad del monómero carboxílico en la cadena.

El camino para preparar el recubrimiento, se recomienda primero disolver la resina epoxi en el polímero con el grupo funcional carboxílico, en el medio base solvente, adicionar la amina terciaria disuelta en agua, adicionar lentamente la amina terciaria, hasta completar la sal cuaternaria de amonio del polímero, completar con agua.

Este recubrimiento tiene excelente utilidad en la industria de botes para refresco, en donde se puede aplicar en el interior de botes de dos piezas (D & I) y en botes de 3 piezas. Se puede utilizar el método de aspersión sin aire, la película aplicada se encuentra en el rango de 0.3 a 1.3 mg/cm<sup>2</sup> o 2-8 mg/inch<sup>2</sup>,

## 2.2. METODOS DE POLIMERIZACION

Desde el punto de vista químico existen dos tipos de polimerización:

A) Por adición.- Es la unión de los monómeros para dar el polímero únicamente.

B) Por condensación.- Es la unión de los monómeros para dar el polímero y un subproducto.

La polimerización puede llevarse a cabo de tres maneras diferentes:

C) Homopolimerización.- Es la polimerización de "n" moléculas de monómero para dar un polímero final.

D) Copolimerización.- Es la polimerización de dos o más tipos de monómeros, teniendo la cualidad cada uno de ellos de poder homopolimerizarse.

E) Heteropolimerización.- Es similar a la copolimerización, pero aquí uno o más de los monómeros no es capaz de homopolimerizarse.

La polimerización puede ser:

F) Lineal.- Cuando se unen los monómeros en un mismo plano, siendo estos polímeros suaves y elásticos.

G) Ramificada.- Cuando se unen los monómeros en todos los planos posibles quedando los polímeros en forma de ramas, siendo estos duros y quebradizos.

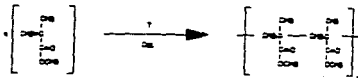
Después de analizar lo anteriormente expuesto, podemos concluir la condición necesaria para que pueda llevarse a cabo una polimerización es la no saturación o sea la existencia de dobles ligaduras o triples ligaduras.

La polimerización se puede llevar a cabo de cuatro maneras:

- A) Polimerización en masa
- B) Polimerización en suspensión
- C) Polimerización en emulsión
- D) Polimerización en solución

#### A) POLIMERIZACION EN MASA

Se lleva a cabo introduciendo el monómero en un recipiente adecuado y llevándolo a una temperatura determinada, generalmente en presencia de un catalizador de polimerización, poco a poco el monómero se va polimerizando por la acción del catalizador y de la temperatura. Cuando el polímero es soluble en el monómero, se obtiene una masa transparente cada vez más viscosa, a medida que se enriquece en polímero, hasta que finalmente se endurece, en el caso de que el polímero no sea soluble en el monómero, se obtiene una masa turbia que incluye una cierta cantidad de monómero, como ejemplo del primer tipo tenemos la polimerización del metacrilato de metilo que se llama polimetacrilato de metilo y se lleva a cabo según la siguiente reacción.





Un ejemplo del segundo tipo es la polimerización del acrilonitrilo. En ambos casos es necesario moler, pulverizar y secar para eliminar el monómero residual.

Como es natural, este procedimiento presente graves inconvenientes, pues es sumamente difícil llegar a obtener productos homogéneos, debido a que al aumentar la viscosidad del polímero, llega a ser imposible continuar la agitación, produciéndose sobrecalentamientos y obteniéndose algunas veces coloraciones indeseables, además que dificulta grandemente el control de la marcha de la polimerización.

#### B) POLIMERIZACION EN SUSPENSION

Esta operación se lleva a cabo suspendiendo un monómero o mezcla de monómeros en una fase líquida por medio de agitación mecánica con la condición de que el monómero y el polímero obtenido sean insolubles en dicha fase. Las partículas suspendidas se polimerizan posteriormente sin dejar de agitar. Al líquido dispersante que generalmente es agua se le agregan agentes dispersantes que impiden el choque de las partículas durante la polimerización así como catalizadores solubles en la fase dispersante.

El polímero se puede obtener en forma de partículas esféricas y a veces en gránulos irregulares, los cuales se separan fácilmente por asentamiento al suspender la agitación. Otra ventaja de este método es que el calor de polimerización que es tan alto, aquí disminuye.

Estas ventajas son las que han hecho que este tipo de polimerización sea el método comercial más importante para la

polimerización de monómeros olefinicos, un ejemplo típico de la polimerización en suspensión es la del acetato de vinilo, también la obtención de resinas epoxicas de muy alto peso molecular.

### C) POLIMERIZACION EN EMULSION

Este método consiste en colocar el monómero en emulsión usando como fase dispersante el agua y efectuando así la polimerización, para que esta sea lo más eficaz posible, es necesario partir de una emulsión perfecta, cosa que llega a conseguirse con una agitación intensa y la adición de un agente emulsionante que facilite la operación, el uso de los agentes emulsionantes depende de si se quiere obtener el polímero en emulsión y después obtener el polímero en forma sólida, naturalmente que en el primer caso es necesario tener desde un principio una emulsión de partículas muy finas, mientras que en el segundo caso es hasta conveniente tener una emulsión de partículas toscas que permitan una fácil floculación y lavado del polímero.

Una de las ventajas de este método es su fácil reacción a temperaturas comparativamente bajas y bajo condiciones de trabajo moderadas para dar productos de alto peso molecular. Otra de sus ventajas es la del uso del agua en vez de algún solvente caro e inflamable.

Son 8 a 9 ingredientes básicos necesarios para llevar a cabo una polimerización en emulsión.

1. Fase Básica.- Representa un 60 - 80 % del peso total y generalmente es agua libre de toda clase de impurezas orgánicas

2. Monómero Principal.- Compuesta que se va a polimerizar y que representa un 60 - 80% del peso del polímero final o sea un 15 - 30% de la emulsión.

3. Monómero Adicional.- Componente que solamente se usa en el caso de la polimerización, que generalmente corresponde a un 20 - 40% del polímero final o un 5 - 10% de la emulsión.

4. Agente emulsificante.- Tiene por misión ayudar a formar una emulsión lo más perfecta posible, representa un 0.2 - 2% del polímero final.

5. Estabilizador.- Es un coloide protector contra la precipitación de la dispersión.

6. Regulador de la tensión superficial.- Tiene por objeto regular las dimensiones de las partículas coloidales y son en general alcoholes aromáticos.

7. Catalizador.- Su objeto es acelerar la formación del polímero, se deben de usar catalizadores solubles en agua como peróxido de hidrógeno, persulfato de potasio, representa de 0.1 a 1% de polímero final.

8. Regulador.- Parece que tienen influencia en la producción de polímeros de cadenas ramificadas. Generalmente son compuestos alifáticos clorados tales como el tetracloruro de carbono o el hexacloruro. Representa de 2 - 4% del peso del polímero final.

#### D) POLIMERIZACION EN SOLUCION

La polimerización en solución como su nombre lo indica, consiste en colocar el monómero en un medio solvente y en este estado efectuar la polimerización con la condición de escoger un catalizador adecuado. Esta polimerización es muy usada industrialmente para monómeros tipo vinílico. En muchos casos se usan los métodos de polimerización en solución para producir polímeros suministrados en el mismo solvente en que se lleva a cabo dicha polimerización. Esta polimerización es la más usada en el laboratorio para experimentar, por la razón de que los productos así obtenidos son generalmente fáciles de extraer de los recipientes o reactores que los contienen.

Se pueden representar dos casos:

- A) El monómero y el polímero son solubles en el solvente usado, como es natural, en este caso al finalizar la polimerización se obtiene una solución del polímero que contiene ligeras cantidades de monómero no polimerizado como impurezas.
- B) El polímero no es soluble en el solvente usado, en este caso, a medida que el polímero se va formando, va precipitándose en forma de partículas muy finas.

Efectuar la polimerización de esta manera, permite el uso de una agitación conveniente y así evitar sobrecalentamientos locales, además existen otras ventajas como son; el mejor control de las reacciones, las soluciones formadas tienen una viscosidad media que se puede emplear en el campo de los recubrimientos.

Entre las limitaciones de esta polimerización están; pesos moleculares más bajos de los polimeros que los obtenidos por los métodos en masa, suspensión y emulsión, el elevado costo del solvente, inflamabilidad de la operación, en casos de emergencia, es difícil controlar la exotermia de la reacción, provocando derrames o fuego.

### 2.3. TECNICAS DE POLIMERIZACION

Existen dos que son las que se emplean y son; Técnica de adición en partes y técnica de adición total.

En la preparación de los polímeros del presente trabajo se utilizará la técnica de adición por partes y consiste en añadir a intervalos la mezcla de monómeros al solvente que se ha escogido, de acuerdo con el uso que tendrá la resina.

La técnica de adición por partes es con el objeto de controlar el incremento de temperatura, debido al carácter exotérmico de la reacción. En cambio en la adición total, es casi seguro que habría una reacción muy violenta con producción de espuma y volatización de monómeros y solvente.

La adición de mezcla de monómeros se agregará en intervalos iguales, cuando el solvente que se va a emplear, ha alcanzado la temperatura de ebullición en el reactor, en este momento se deja de suministrar calor, se procede a agregar los monómeros.

Los intervalos de tiempo en que se deben de agregar la

mezcla de monómeros, depende de lo exotérmica que sea la reacción. Se debe mantener a reflujo la reacción sin suministro de calor externo.

Cuando se ha agregado toda la mezcla de monómeros es cuando se le suministra calor externo a la reacción por determinado tiempo, hasta obtener viscosidad y sólidos deseados.

#### 2.4. CATALIZADOR

La activación de monómeros, se puede iniciar por varios caminos:

A) Acción de calor.- Por medio de calentamiento se pueden activar monómeros acrílicos y por lo tanto se generan radicales libres, pero en muy baja concentración, entonces la polimerización requeriría mucho tiempo.

B) Acción de luz.- La irradiación de rayos ultravioleta sobre los monómeros vinílicos, produce también radicales libres. Este tipo de activación se emplea en el campo de poliésteres no saturados en combinación con monómeros vinílicos, tales como el estireno, metil metacrilato, butil acrilato, etc.

C) Descomposición térmica.- Este método es el más empleado para la producción de radicales libres los cuales se utilizan en la preparación de resinas acrílicas en solución o suspensión, estas sustancias productoras de radicales libres son compuestos orgánicos como peróxidos, compuestos azo. En el presente trabajo emplearemos los peróxidos

## 2.5. MECANISMO DE POLIMERIZACION

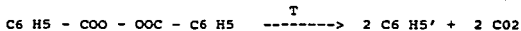
Tres son los pasos fundamentales:

Iniciación, propagación y terminación.

El paso de iniciación implica la disociación del catalizador en radicales libres, los que activan radicales poliméricos, al reaccionar con los monómeros.

Tomando como ejemplo el peróxido de benzoilo tenemos:

### Iniciación:

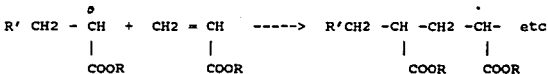


peróxido de benzoilo

radical fenilo R'



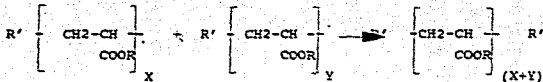
### Propagación:



### Terminación:

Este puede ser mediante una unión entre los extremos activados de dos cadenas crecientes y puede estar representada

por la siguiente ecuación:

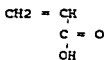


## 2.6. MATERIAS PRIMAS

Los monómeros insaturados etilénicamente, se emplearon sin remover el inhibidor, obteniéndose muy buenos resultados. A continuación tendremos las especificaciones de las materias primas empleadas:

### ACIDO ACRILICO

Fórmula:



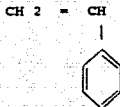
Apariencia: líquido claro transparente, olor muy picante característico.

Peso molecular teórico -----	72.06
Pureza -----	98.8 %
Agua (Karl Fischer) -----	0.12%
Inhibidores, MEHQ -----	180-200 ppm
Punto de fusión	
Pureza 96% a 750 mm Hg -----	125.5 °C
Pureza 100% a 760 mm Hg -----	141.9 °C
Peso específico, 25°C -----	1.045 - 1.050



**ESTIRENO**

Fórmula:



Peso Molecular:	-----	104.14
Apariencia:	Líquido Transparente Claro	
Peso Específico 25°C	-----	0,9074
Punto de ebullición:	-----	146 °C
Solubilidad:	Insoluble en agua, soluble con alcoholes, cetonas, hidrocarburos aromáticos	
Inhibidor:	200 - 300 ppm, MERQ	
Indice de refracción a 25°C	-----	1.5439
Viscosidad a 25°C	-----	0.80 cps max
Color APHA	-----	10 max.
Flash Point	-----	21°C

Aldehidos (como benzaldehido)	-----	0.02 max
Peróxidos (como H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	-----	0.01 max
Sulfuros (como azufre)	-----	0.003 max
Cloruros (como Cl)	-----	0.015 max

**Precaución:** Evite contacto con la piel y no aspire los vapores.

#### AGUA DESMINERALIZADA

**Apariencia:** líquido claro, transparente, sin olor ni sabor.

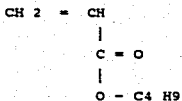
Peso por litro ----- 1 kg

Dureza ----- 0

Ohms, Resistividad ----- 100,000 min

**BUTIL ACRILATO**

Fórmula:



**Apariencia:** líquido claro transparente, olor muy característico, desagradable para la mayoría de las personas

<b>Pureza:</b>	-----	97% mínimo
<b>Peso específico, 25°C</b>	-----	0.892 - 0.895
<b>Índice de refracción, 25°C</b>	-----	1.414 - 1.417
<b>Rango de destilación</b>	-----	
	Inicio --	143.5 °C
	5 % ---	145.7 °C
	95 % ---	148.0 °C
<b>Acidez, como ácido acrílico</b>	-----	0.009 % max
<b>Agua (Karl Fischer)</b>	-----	0.20 % max
<b>Inhibidor</b>	-----	0.0090 - 0.012%
<b>Color (cuando se envasa) APHA</b>	-----	30 max

DIMETIL ETANOL AMINA

Fórmula :	( CH 3 ) 2	N C2 H4 OH
Peso Molecular:	-----	89.14
Color, APHA	-----	20 max
Peso específico a 20° / 20°C	-----	0.8865 - 0.8885
Peso por litro	-----	0.8864 kg
Indice de refracción a 20° C	-----	1.4296
Amina terciaria, % en peso	-----	98 %, min
Contenido de agua, % en peso	-----	0.5 %, max
Solubilidad	----- en agua --	completa
Rango de destilación	----- inicio -	130.5° C
	final --	136 ° C

**Precaución:** Evite ingestión, inhalación, contacto con la piel y ojos  
muy reactiva con secantes y peróxidos.

**BUTANOL**

Fórmula : C 4 H 9 OH

Apariencia: líquido claro, incoloro, con olor característico

Color, APHA ----- 10 max

Peso específico a 20° / 20° C ----- 0.810

Índice de refracción ----- 1.3993

Acidez, como ácido acético, % en peso - 0.005 % max

Rango de destilación ----- 116 - 119 °C

Contenido de agua % en peso ----- 0.10 max

Pureza, % en peso ----- 99% min

**Precaución:** Evite ingestión, inhalación, contacto con la piel y con los ojos.

**ETILEN GLICOL MONOBUTIL ETER, BUTIL CELLOSOLVE**

Comercialmente conocido como:

Jeffersol EB : 809 ,                      Dowanol EB : 224 ,

Butil Cellosolve : 636 ,                      Ektasolve EB: 255 ,

Butil Oxitol : 743

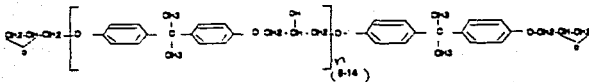
Apariencia : líquido claro, transparente con olor  
característico.

Color, APHA -----	10 max
Peso específico a 20°C -----	0,900 - 0,904
Índice de refracción a 20°C -----	1.4193
Acidez, como ácido acético -----	0.01 % max
Agua, en peso -----	0.20 % max

**Precaución:** Evite inhalación y contacto con piel y  
ojos.

## RESINA EPOXY

Las resinas epoxi empleadas son producto de la reacción de bisfenol y epíclorhidrina. La estructura de la resina empleada, está representada de la sig. forma:



Nombre Comercial: Epon 1007 de la compañía Shell

Peso equivalente epóxico ----- ( ASTM D 1652 )	2000 - 2500
Color, Gardner ( ASTM D 1544 ) -----	5 max
Viscosidad, poises -----	18 - 28
Punto fusión °C -----	125 - 135
Indice de refracción, 20°C -----	1.598
Apariencia -----	hojuelas
Peso por litro, kg a 20°C -----	1.151
Peso Molecular (aproximado) -----	2900
Peso equivalente (gr resin para espe- cificar una mole de acido) -----	200

## 2.7 PREPARACION DEL INTERPOLIMERO

Equipo empleado:

Matraz de tres litros, con tres bocas

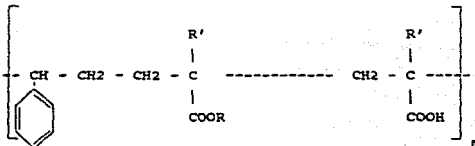
Termómetro, control de temperatura

Refrigerante

Agitador

canastilla eléctrica

El polímero que se desea obtener, estará representado por la siguiente estructura:

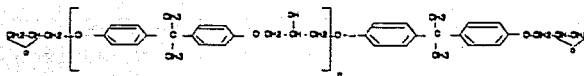


Donde : R: Metil, etil, butil, hexil, etc.

R': hidrógeno, metil

El polímero epóxico estará integrado al polímero por medio de un injerto, podemos representar el polímero epoxi de la siguiente forma:





donde se recomienda  $n < 10$

La polimerización por adición se efectúa a temperatura de reflujo, del butanol, la formulación que trataremos es la siguiente:

### **RESINA 3**

	kg peso	gr
BUTIL CELLOSOLVE	9.0	189.0
BUTANOL NORMAL	11.5	241.5
RESINA EPOXI DE SHELL 1007	20.5	430.5
ESTIRENO	1.4	29.4
BUTIL ACRILATO	0.4	8.4
ACIDO ACRILICO	2.7	56.7
PEROXIDO ORGANICO	0.5	5.0
DIETANOL AMINA	2.5	52.5
AGUA DESMINERALIZADA	51.5	1081.5
	<hr/>	<hr/>
	100.0	2100.0

## PROCESO DEL LABORATORIO

Cargar al matraz de reacción, butanol y butil cellosolve, Iniciar agitación, burbujeo de CO<sub>2</sub> y calentamiento hasta una temperatura de 60°C, cuando obtengamos esta temperatura, agregar poco a poco la resina epoxi epon 1007, previamente debe pulverizarse la resina para evitar asentamientos o rotura del matraz, ya que se ha agregado totalmente la resina, mantener a esta temperatura con agitación durante 2 hr, en este momento tendremos una solución transparente, ligeramente ambar, a temperatura de 60°C, se suspende el suministro de calor.

En un recipiente de vidrio se mezclan los monómeros, agregando también el peróxido orgánico, teniendo esta mezcla, se agrega al matraz de reacción en cinco partes iguales en un periodo de 120 minutos, manteniendo la temperatura de reflujo de 110°C, temperatura de reflujo de butanol, cuando se terminan de agregar los monómeros se mantiene la reacción a temperatura de reflujo durante 4 horas, se agregan 3 gr de peróxido orgánico y se mantienen 3 horas más de reflujo. La reacción es completa cuando se tienen las siguientes características:

‡ No volátiles	-----	54 ± 1
Viscosidad, Gardner	-----	M-O según Gardner
Número Acido	-----	45-55
Color, Gardner	-----	3 máximo

Quando se ha terminado la reacción se pasa a otro recipiente donde se agregará la amina y el agua, se deberán obtener las sig. características:

‡ No volatiles ----- 25 ± 1

Viscosidad, copa Ford # 4 a 25°C ----- 40 - 70 segundos.

## 2.8. PREPARACION Y APLICACION DEL BARNIZ

La formulación para este barniz, la prepararemos con las siguientes condiciones:

90 partes de Resina A
10 partes de Hexametoxi - butil - melamina
<hr/>
100

La relación anterior debe sr en base seca, por lo tanto la fórmula del barniz quedará de la siguiente forma:

	gr
Resina A -----	720
Resina Hexametoxi-butil melamina al 70% -----	28
Butil cellosolve -----	10
Agua desmineralizada -----	242
	<hr/>
	1000

Las características de este barniz, serán las sig:

% No volátiles -----	20 ± 1
Viscosidad, copa Ford # 4 a 25°C -----	30 ± 5
PH -----	7.5 - 8.0
Densidad -----	1,00 ± 0.2

## 2.8. APLICACION DEL BARNIZ

El recubrimiento base agua, se aplica por medio de aspersión (pistola) sin aire. El envase se hace girar, al menos dos revoluciones durante la aspersión del barniz, para asegurar cubrimiento completo y esta unidad puede lograr una velocidad de línea de 400 envases por minuto. Los envases son horneados en un horno tipo malla alrededor de 230°C durante 80-180 seg, para eliminar todo el solvente y curar el recubrimiento. Para envases, para cerveza se recomienda una sola pasada de barniz por aspersión. Pero para bebidas carbonatadas, dos pasadas (capas) son recomendadas.

La viscosidad de aplicación debe ser ajustada en el momento en que se va a aplicar con la máquina aplicadora Airless.

El peso de la película del barniz por area, ya curada o sea seca es del rango de, 2.5 a 4.0 mg/pulg<sup>2</sup>.

### 3.- ANALISIS DEL MERCADO Y PERSPECTIVAS ANTE EL TRATADO DE LIBRE COMERCIO

La Industria de Pinturas produce materiales para la impresión, protección y decoración de superficies. Sus características de formulación y producción varían de acuerdo al método de aplicación y al tipo de bien sobre el que se utilizan.

Los productos de pintura más importantes que se elaboran en México se clasifican, por sus usos principales en: pinturas de consumo e industriales.

Las pinturas de consumo se utilizan en recubrimientos de madera, esmaltes, barnices domésticos, pinturas emulsionadas, recubrimientos para repintado automotriz, mantenimiento industrial y marino y pinturas para artes manuales.

Por su parte, las pinturas industriales se aplican en equipo original automotriz, en latas para refresco o cerveza, en los rollos metálicos y en general artefactos metálicos.

A nivel mundial la industria observa una tendencia importante hacia la globalización vía la realización de fusiones entre compañías, para lograr mayores niveles de especialización y nuevas líneas de productos. En la industria nacional también se ha presentado, aunque en menor medida.

La Industria de Pinturas creció de 1986 a 1990 a una tasa promedio anual de 14%. El crecimiento fue superior al observado por el Producto Interno Bruto (PIB), en el mismo periodo.

La Industria de Pinturas atiende distintos mercados a los que ofrece una gran variedad de productos para protección y decoración de todo tipo de superficies. Las características de las pinturas varían según los métodos de aplicación y los fines de las mismas.

Actualmente en México, al igual que en USA y en Canada, existen un gran número de pinturas que reúnen todos los requerimientos para el recubrimiento de construcciones, automóviles, muebles, equipos, maquinaria, aparatos electrodomésticos, latas, medios de transporte y carga. En el caso de las pinturas arquitectónicas ó domésticas, las condiciones son diferentes en los tres países debido a los hábitos de consumo y a la diferencia en el poder adquisitivo de los mercados.

En México se fabrican aproximadamente veinte tipos distintos de pinturas de consumo e industriales, así como barnices, lacas, esmaltes y emulsionadas. En las pinturas de consumo, las emulsionadas, esmaltes y barnices arquitectónicos ocupan casi el 50% del valor producido. En el área de las pinturas industriales, las destinadas a la industria automotriz, son las más importantes ya que absorben el 10% del valor. Las empresas que conforman este sector emplearon a 13 mil 500 personas en 1990.

En México existen cinco grandes compañías que producen pinturas de consumo e industriales, las cuales realizaron en 1990, el 39% de las ventas y ocuparon al 30% del personal empleado en la industria, una de esas compañías es de capital mexicano, otra de capital alemán y tres de capital estadounidense.

En Canadá, la presencia de subsidiarios multinacionales en el mercado de pinturas es muy importante, de las doce empresas más grandes que participan con aproximadamente el 60% del mercado, solo dos son de capital canadiense. En el caso de la industria en Estados Unidos, 4 de las 10 empresas más importantes son de capital multinacional.



**RECUBRIMIENTOS**  
**PARTICIPACION DE LAS LINEAS DE PRODUCTO**  
**EN EL VALOR DE LA PRODUCCION**

<b>PINTURAS DE CONSUMO</b>	<b>¢</b>
PINTURAS EMULSIONADAS ARQUITECTONICAS	27. 9
PINTURAS Y BARNICES ARQUITECTONICOS	21. 2
RECUBRIMIENTOS PARA MADERA	6. 2
RECUBRIMIENTOS PARA REPINTADO AUTOMOTRIZ	11. 3
MANTENIMIENTO INDUSTRIAL Y MARINO	6. 0
PINTURAS PARA ARTES MANUALES	0. 5
<b>PINTURAS INDUSTRIALES</b>	
AUTOMOTRIZ EQUIPO ORIGINAL	10. 0
RECUBRIMIENTOS SANITARIOS LITOGRAFICOS (LATAS)	4. 4
PINTURAS INDUSTRIALES EN POLVO	1. 2
RECUBRIMIENTOS PARA APARATOS ELECTRODOMESTICOS	0. 8
RECUBRIMIENTOS PARA FABRICACIONES METALICAS	5. 7
THINNERS Y DISOLVENTES	4. 8
<hr/>	
<b>TOTAL</b>	<b>100. 0</b>

La producción de pinturas en Estados Unidos es 23 veces mayor que la nacional, mientras que la de Canadá es aproximadamente 2.4 veces mayor.

**FLUJOS COMERCIALES ENTRE MEXICO,  
ESTADOS UNIDOS Y CANADA**

En 1990, la industria nacional realizó exportaciones totales por 3.8 millones de dólares (MDD), las cuales se dirigieron principalmente al mercado de Estados Unidos.

En 1990, las importaciones mexicanas de pinturas ascendieron a 34.8 MDD, el 89 % de estas, 31.0 MDD pagaron un arancel de 15 % y el 11 % restante, 3.8 MDD, fueron gravados con 10 %.

MEXICO  
PRINCIPALES PROVEEDORES  
1990

PAIS	* MDD	%
1. ESTADOS UNIDOS	27.2	78.2
2. ALEMANIA FEDERAL	3.0	8.6
3. SUIZA	1.7	4.9
4. JAPON	1.0	2.8
5. REINO UNIDO	0.4	1.1
6. ITALIA	0.3	0.9
7. ESPAÑA	0.3	0.9
8. BRASIL	0.2	0.7
9. HOLANDA	0.2	0.5
10. FRANCIA	0.2	0.5
11. OTROS	0.3	0.9
<b>TOTAL IMPORTADO:</b>	<b>34.8</b>	<b>100.0</b>

\* MDD, Millones de Dólares

## INDUSTRIA DE ENVASES METALICOS, SECOFI

La actividad industrial de esta área se orienta a la elaboración de envases, tapones corona, cubetas y otros productos de hojalata ó lamina de aluminio, que se utilizan para empacar alimentos preparados, bebidas y otros bienes. El proceso de fabricación consiste, básicamente, en la transformación de la hojalata y el aluminio en envases metálicos.

Este artículo presenta un perfil de la rama en México y su relación con los mercados de Estados Unidos y Canadá. Primeramente se describe, en forma general, la rama, su estructura productiva y el desarrollo comercial que ha experimentado en México. Posteriormente, se mencionan los regímenes arancelarios y no arancelarios para la importación de envases metálicos vigentes en Estados Unidos y Canadá y la situación de la rama en el Acuerdo de Libre Comercio entre Canadá y Estados Unidos (ALC). Finalmente se detallan los avances en las mesas de trabajo establecidas para la negociación del Tratado de Libre Comercio.

La Industria de envases metálicos incluye a más de 30 empresas ubicadas en 11 estados de la República Mexicana y el Distrito Federal, entre las que destacan, el estado de México, Jalisco, Baja California y Guanajuato. En conjunto, la industria proporciona 25,700 empleos, de los cuales 13 mil son directos y 12,700 indirectos.

El 70% de las empresas de este sector industrial están afiliadas a la Asociación de Fabricantes de Envases Metálicos (AFEMAC), la cual está integrada por cuatro grupos que participan en todos los segmentos del mercado.

Además de los productores que conforman estrictamente la industria de envases, existen algunas empresas de otros sectores que se han integrado verticalmente para autosabastecerse, principalmente de latas y corcholatas.

Durante los últimos cuatro años, la industria ha conocido un crecimiento promedio de 13.4 % en la producción de latas para bebidas y el 4 % en la producción de latas para alimentos. Además, ha experimentado una evolución tecnológica, en sus procesos de producción de latas para alimentos (sanitaria) y de aluminio para bebidas.

La producción de envases metálicos es intensiva en capital, por lo que el mantenimiento y desarrollo de su proceso productivo requiere de financiamiento de largo plazo e inversiones en capital de trabajo. La industria requiere para su producción, importar insumos como lámina de acero, lámina de aluminio, hojalata, lámina cromada y lámina negra, cuya producción en México es insuficiente o no existe.

En 1990 México importó el 80 % de la hojalata y de las láminas cromada y negra que utilizó la industria de envases metálicos. Los principales proveedores fueron Japón, La Comunidad Económica Europea (CEE) y Sudamérica.

El valor de la lámina representa aproximadamente el 60 % del costo total de la lata terminada, por lo que las variaciones en el precio de este insumo repercuten de manera importante en el precio del producto terminado.

Actualmente, tanto el principal destino de las exportaciones de envases como el origen de las importaciones mexicanas es Estados Unidos.

Las exportaciones de la industria en 1990 fueron de 16 millones de dólares (MDD) y a Estados Unidos se exportó el 88% del total. Entre los productos exportados destacaron: tapón corona, tapas y tapones, incluyendo tapas de aluminio, tambores y envases de hojalata.

Además de las exportaciones directas de los productos propios de la industria, estas también se realizan de manera indirecta a través del sector de alimentos y bebidas enlatadas; estas exportaciones representaron una proporción equivalente al 20 % del valor exportado por el sector.

México realizó importaciones en 1990 de 41 países por un valor de 22.9 MDD en productos del sector de envases metálicos. Estados Unidos figuró como el principal proveedor, con un monto de 20.8 MDD, que representaron el 90 % del valor de las importaciones por este concepto. Canadá, por su parte, fue el decimoséptimo proveedor, habiendo ascendido el valor de las importaciones de origen canadiense a 30 mil dólares.

MEXICO  
 PRINCIPALES PAISES PROVEEDORES  
 DE ENVASES METALICOS  
 1990

PAIS	MDD	%
1. ESTADOS UNIDOS	20.8	90.8
2. PERU	0.7	3.1
3. ALEMANIA	0.4	1.8
4. FRANCIA	0.4	1.8
5. ESPAÑA	0.2	0.9
6. REINO UNIDO	0.1	0.4
7. GUATEMALA	0.1	0.4
8. ITALIA	0.1	0.4
9. BELGICA - LUXEMBURGO	0.1	0.4
<b>TOTAL IMPORTADO</b>	<b>22.9</b>	<b>100.0</b>

## IMPORTACIONES EN ESTADOS UNIDOS Y CANADA

### ESTADOS UNIDOS

Este país realizó importaciones del sector envases metálicos por 163.7 MDD, en 1990 y el principal proveedor fue Canadá, de donde importó 45.4 MDD, equivalente al 27.7 % del total. México fue el sexto país abastecedor en este renglón manufacturero, con 8.7 MDD, que representaron el 5.4 % del valor de las importaciones totales.

Los productos mexicanos más importantes del sector adquiridos por Estados Unidos, durante 1990, fueron los tapones corona (corcholatas) y los recipientes de aluminio.



ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

ESTADOS UNIDOS  
PRINCIPALES PAISES PROVEDORES  
DE ENVASES METALICOS  
1990

PAIS	MDD	%
1. CANADA	45.4	27.7
2. ALEMANIA	32.5	19.8
3. INGLATERRA	24.1	14.7
4. FRANCIA	15.5	9.5
5. BRASIL	11.9	7.3
6. MEXICO	8.7	5.4
7. ESPAÑA	8.4	5.1
8. VENEZUELA	7.0	4.3
9. JAPON	5.3	3.3
10. TAIWAN	4.9	2.9
TOTAL IMPORTADO	163.7	100.0

**CANADA**

Este país realizó importaciones provenientes de 23 países, por un monto de 138.6 MDDC en 1990.

El principal proveedor fue Estados Unidos con operaciones por 127.2 MDDC, equivalente al 91.8 % del valor total.

Canadá no adquirió, durante el periodo, productos de origen mexicano de este sector.

CANADA  
 PRINCIPALES PAISES PROVEDORES  
 DE ENVASES METALICOS  
 1990

PAIS	MDD	%
1. ESTADOS UNIDOS	127.2	91.8
2. INGLATERRA	4.2	3.0
3. ALEMANIA	2.6	1.9
4. HOLANDA	1.3	0.9
5. JAPON	1.0	0.7
6. ITALIA	0.9	0.6
7. FRANCIA	0.8	0.6
8. TAIWAN	0.2	0.1
9. AUSTRALIA	0.2	0.1
10. BELGICA	0.2	0.1
<b>TOTAL IMPORTADO</b>	<b>138.6</b>	<b>99.8</b>

**LOS ENVASES METALICOS EN EL ACUERDO DE LIBRE COMERCIO  
CANADA - ESTADOS UNIDOS . (ALC)**

La mayor parte de las fracciones del sector dentro del ALC tuvieron un período de desgravación lento, 10 años a partir de la instrumentación del acuerdo. Para 1999 todo el comercio de envases metálicos entre Estados Unidos y Canadá estará libre del pago del arancel.

**AVANCES EN LA NEGOCIACION DEL TRATADO DE LIBRE COMERCIO  
CON CANADA Y ESTADOS UNIDOS (TLC)**

Las negociaciones que involucran a este sector se están realizando en las mesas de trabajo de Aranceles y Barreras No Arancelarias, Reglas de Origen y Normas.

En la mesa de Aranceles y Barreras no Arancelarias, los envases metálicos se encuentran incorporados en las citas de propuestas arancelarias que se intercambiaron en Dallas, Texas, el 19.09.91. La revisión trilateral de las fracciones del sector se realizó en la Ciudad de México el día 14 de noviembre de 1991.

Las Reglas de Origen se revisaron en la tercera reunión trilateral celebrada en Washington, Estados Unidos, en agosto de 1991.

Dentro de la mesa de trabajo de normas, los envases metálicos están incluidos en el subgrupo de Salud y Seguridad, en el cual se analizan problemas relacionados con normas de Salud e Higiene de los alimentos enlatados en los tres países.

Las negociaciones buscan lograr acceso preferencial e incondicional a los productos del sector envases metálicos en los mercados de Estados Unidos y Canadá, mediante la consolidación de los esquemas preferenciales de los dos países y del acuerdo de un periodo de desgravación adecuado para los tres países a efecto de poder realizar los ajustes que se requieren.

Las Reglas de Origen, deben ser claras, transparentes, y de fácil verificación, además de tener la flexibilidad necesaria para permitir el abasto de materiales básicos y algunos componentes de acuerdo con los cambios tecnológicos que ocurren dentro de esta industria. Al mismo tiempo, deben asegurar que una parte importante del proceso productivo de los envases se realice dentro de la región.

## LA INDUSTRIA CERVECERA

La Industria Cervecera participa de manera muy importante en la actividad económica de México. La calidad de cerveza mexicana ha permitido que el sector exporte exitosamente a los Estados Unidos en donde compite con 400 marcas mundiales, además de las estadounidenses.

México, al igual que Canadá, participa con el 1 % de las ventas totales en el mercado estadounidense. Esto es de gran importancia si se considera que, en conjunto, las cervezas importadas en este mercado solo alcanzan el 5 % del total de las ventas.

La capacidad de producción de la industria cervecera en México es cinco veces menor a la de Estados Unidos. A diferencia de Canadá y Estados Unidos donde el envase no es retornable.

## PRODUCCION Y COMERCIO DE LA CERVEZA EN MEXICO

La Industria Cervecera se encuentra integrada por 20 plantas industriales localizadas principalmente en el Distrito Federal, Nuevo León, Veracruz y Yucatán. La industria cuenta con mil centros de distribución en todo el país.

En conjunto, la industria otorga empleo a 300 mil personas, de las cuales 100 mil son directos y 200 mil indirectos, de los cuales estos últimos, la gran mayoría se concentran en los rubros agrícola, comercial, transporte, empaque, vidrio, maquinaria y equipo de mantenimiento y refacciones.

El nivel de producción de la industria ha crecido en los últimos años de manera significativa. De 1987 a 1990, la tasa de crecimiento promedio anual fue de 11 %, llegando a producir en 1990, un volumen de 40 millones de hectolitros.

Los principales insumos que la industria utiliza son: cebada, malta, envases de lata y botellas de vidrio, los cuales se compran tanto a proveedores domésticos como a extranjeros.

Las operaciones de comercio internacional de la cerveza se efectúan a través de una sola fracción arancelaria, la 2 203.00.01, que comprende exclusivamente cerveza de malta.

México realizó en 1990 importaciones totales de cerveza de malta por un monto de 10.8 millones de dólares (MDD) mientras que las exportaciones provinieron de 15 países y se les aplicó un arancel de 20 por ciento.

Nuestro principal proveedor fue Estados Unidos, participando con el 91.6 % del valor total importado, 9.9 MDD, seguido por Holanda con una participación del 5.6 %, 0.6 MDD y Alemania con 2.8 %, 0.3 MDD. En 1990 no se adquirió cerveza de origen canadiense.

MEXICO  
PRINCIPALES PAISES PROVEEDORES  
DE CERVEZA  
1990

PAIS	* MDD	%
1. ESTADOS UNIDOS	9.9	91.6
2. HOLANDA	0.6	5.6
3. ALEMANIA	0.3	2.8
TOTAL	10.8	100.0

\* MDD Millones de Dólares



## ESTADOS UNIDOS

El valor total de las importaciones de Estados Unidos, durante 1990 ascendió a 884.8 millones de dólares (MDD).

El principal país proveedor fue Holanda, con un monto de 353.1 MDD, que representó el 39.90 % del total, el segundo proveedor más importante fue Canadá, con 158.9 MDD.

México ocupó el tercer lugar 153.3 MDD, el 17.30 % del total importado.

**ESTADOS UNIDOS  
PRINCIPALES PAISES PROVEEDORES  
DE CERVEJA**

1990

PAIS	MDD	%
1. HOLANDA	353.1	39.90
2. CANADA	158.9	18.00
3. MEXICO	153.3	17.30
4. ALEMANIA	117.9	13.30
5. INGLATERRA	31.7	3.60
6. IRLANDA	21.2	2.40
7. AUSTRALIA	20.2	2.30
8. JAPON	17.1	1.90
9. CHINA	6.2	0.70
10. DINAMARCA	5.2	0.60
<b>TOTAL IMPORTADO</b>	<b>884.8</b>	<b>100.0</b>

## CANADA

Durante 1990, Canadá realizó importaciones de cerveza de 31 países, por un valor de 57.9 MDDC, de los cuales la cerveza mexicana participó el 7.5 %, 4.3 MDDC, ocupando el cuarto lugar como país proveedor.

Estados Unidos fue el proveedor de Canadá, con una participación de 56.6 % del valor de las importaciones totales, 32.8 millones de dólares canadienses.

CANADA  
 PRINCIPALES PAISES PROVEEDORES  
 DE CERVEZA  
 1990

PAIS	MDD	%
1. ESTADOS UNIDOS	32.8	56.6
2. HOLANDA	6.2	10.8
3. INGLATERRA	5.6	9.8
4. MEXICO	4.3	7.5
5. ALEMANIA	4.1	7.0
6. AUSTRALIA	1.7	2.9
7. BELGICA	1.3	2.2
8. FRANCIA	0.7	1.2
9. DINAMARCA	0.6	1.0
10. JAPON	0.6	1.0
<b>TOTAL IMPORTADO</b>	<b>57.9</b>	<b>100.0</b>

En 1990, Canadá exentó a la cerveza mexicana del pago de arancel a la importación, en que el arancel ponderado aplicado a la cerveza importada de origen estadounidense fue de 4.5 por ciento.

#### **LA CERVEZA EN EL ACUERDO DE LIBRE COMERCIO CANADA - ESTADOS UNIDOS**

En el acuerdo celebrado entre estos dos países, se estableció que en Canadá y Estados Unidos, el arancel de la cerveza disminuirá en un lapso de 10 años.

#### **AVANCES EN LA NEGOCIACION (TLC)**

Las negociaciones que involucran a este sector se están realizando en las mesas de trabajo de Aranceles y Barreras no arancelarias; Reglas de Origen y Normas.

#### **ARANCELES Y BARRERAS NO ARANCELARIAS**

La cerveza se encuentra incorporada en las listas de propuestas arancelarias que se intercambiaron en Dallas, Texas, el 19 de septiembre de 1991. En reuniones posteriores, se ha visto la posibilidad de reducir estos obstáculos, en especial las canadienses.

Normas. Para efectos prácticos este grupo se subdividió en tres subgrupos:  
Fitosanitarias, de Medio Ambiente e Industriales.

En el fitosanitarias se busca un acuerdo conjunto que satisfaga a los tres países y en el subgrupo de normas industriales se están elaborando los principales generales que serán aplicables a los productos en general.

Reglas de Origen. No existe ningún problema con los insumos de la cerveza y el producto final, debido a que todos cumplen con la regla de cambio de capítulo. Esta regla permite la importación extrazonal de la malta para la elaboración de la cerveza, motivo por el cual no existe objeción alguna en este aspecto.

## ANALISIS DEL MERCADO

Es significativa la participación en el mercado de barnices orgánicos para el recubrimiento interior de envases metálicos, ya que el consumo estimado para el año de 1990 en nuestro país, fue de 8,000 toneladas.

El mercado local está distribuido de la siguiente manera:

<u>COMPANIA</u>	<u>%</u>
BASF -----	38
Atlas Marlux -----	14
Aries -----	14
Optimus -----	12
Glidden -----	7
General Paint -----	10
Bayem -----	5
	<hr/>
	100

AÑO : 1990

Se hace la observación de que todos los recubrimientos que se usaron fueron en base solvente.

Los recubrimientos para interiores base agua iniciaron su uso a nivel producción a inicios del año 1991, aunque cabe aclarar que en años anteriores, se iniciaron las pruebas piloto, pero fue hasta finales de 1990 y principios de 1991 cuando se inició su uso a escala industrial.

Deseo hacer notar que a la fecha solamente una compañía de las anteriormente mencionadas es la que verdaderamente ha dado impulso a los recubrimientos base agua. La compañía GLIDDEN, actualmente es la líder en México y USA en el campo de recubrimientos orgánicos para interiores y exteriores de envases metálicos. Todos los recubrimientos que se están empleando actualmente son productos importados de USA., no se fabrican en México.

Los barnices solubles en agua no se producen en México, debido a que no se cuenta con la Tecnología necesaria para producir estos recubrimientos, solamente dos ó tres compañías transnacionales pueden producir estos recubrimientos, estas compañías son las que controlan el mercado de barnices solubles en agua para envases metálicos.

Con la aparición del TLC, los empresarios de las pequeñas y medianas compañías de recubrimientos tendrán un reto para competir con las grandes compañías. Por lo cual es recomendable que se inicie un programa de capacitación e investigación tecnológica para así poder competir en el mercado de recubrimientos base agua.



#### 4. CONCLUSIONES

Me gustaría concluir el presente trabajo, enunciando las diferentes razones por las cuales es necesario emplear recubrimientos base agua:

- Requerimientos de contaminación
- Menores gastos en seguros
- Menor costo de los recubrimientos base agua, comparativamente con los base solvente
- Los requerimientos de equipo para aplicación segura se evitan
- No flamabilidad
- Menor toxicidad debida al reemplazo del solvente por agua
- Mayor seguridad del personal
- Ningún olor, No hay retención de solventes que afecte al sabor de los productos envasados
- No son explosivos.

Espero que la información que pude ofrecerles estimule la curiosidad y los ánimos para iniciar o continuar su trabajo con sistemas base agua.

A todos los involucrados agradezco la oportunidad que me brindaron para presentar este trabajo.

5.- B I B L I O G R A P H I A

- KAZYS SEKMAKAS. DE SOTO INC.  
"WATER SOLUBLE EPOXY ESTER COPOLYMERS FOR INTERIOR CAN USE. USA. 4,292,737 PATENT. OCT. 13, 1981.
  
- WILLIAM STEINMETZ. E I DUPONT NEMOURS AND CO.  
"WATER BORNE COATING COMPOSITION MADE FROM MODIFIED EPOXY RESIN, POLIMERIC ACID AND TERTIARY AMINE". USA. 4302 373 PATENT. NOV. 24, 1981.
  
- HENRY FLEMING PAYNE. ORGANIC COATING TECHNOLOGY. VOL. II "PIGMENTS AND COATINGS". JOHN WILEY AND SONS INC. NEW YORK, USA, 1961.
  
- HOWARD L. GERHART. "TO THE SYMPOSIUM ON THERMOSETTING ACRILIC RESINS". OFICIAL DIGEST. VOL. 33. NUMBER 437, 680 - 683, 1961.
  
- JAMES D. MURDOCK AND GORDEN H. SEGALL  
"THERMOSETTING COMPOSITIONS BASED ON ACIDIC COPOLYMERS CROSS- LINKED WITH DIEPOXIDES". OFICIAL DIGEST. VOL 33, NUMBER 437, 709 - 718, 1961.
  
- JOHN C. PETROPOULOS, CHARLES FRAZIER AND LEONARD E. CADWELL. "ACRILIC COATING CROSS-LINKED WITH AMINO RESINS". OFICIAL DIGEST. VOL 33, NUMBER 437, 719-735, 1961.
  
- DOUGLAS D. APPLGATH. "EPOXY RESINS IN THERMOSETTING ACRILICS". OFICIAL DIGEST VOL 33, NUMBER 437, 737-744, 1961.

- ROBINSON PETER V. "DESIGN OF WATER REDUCIBLE POLYMERS FOR USE IN FOOD CONTACT APPLICATIONS". JOURNAL OF COATING TECHNOLOGY. VOL 53, NUMBER 674, 23 -30 PAG., MARCH 1981.
  
- KORDOMENOS P.I AND NORDSTROM J.D. "POLYMER COMPOSITIONS FOR CATIONIC ELECTRODEPOSITABLE COATING". JOURNAL OF COATING TECHNOLOGY. VOL 54, NUMBER 686, MARCH 1982.
  
- ZHENG - ZHONG JIN, YONG - DONG H, AND YONG ZHU. "A FURTHER STUDY OF WATER - SOLUBLE ACRILIC RESIN AND COATING". JOURNAL OF COATING TECHNOLOGY. VOL 60, NUMBER 757, 31-35 PAG. FEBRUARY 1988.
  
- SECOFI. "CERVEZA ANTE EL TRATADO DE LIBRE COMERCIO". EL MERCADO DE VALORES. NUMERO 5. PAG. I-VI. 1° MARZO DE 1992.
  
- SECOFI. "PINTURAS Y TINTAS ANTE EL TRATADO DE LIBRE COMERCIO". EL MERCADO DE LIBRE COMERCIO. NUMERO 10 PAG. V-VIII. 15 MAYO 1992.
  
- SECOFI. " ENVASES METALICOS EN EL TRATADO DE LIBRE COMERCIO". EL MERCADO DE VALORES. NUMERO 7. PAG I-IV. 1° ABRIL 1992.