



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESCRIPCIÓN DEL MECANISMO DE FUNCIONAMIENTO DE LOS
ADITIVOS PROMOTORES DE ADHESIÓN PARA SUSTRATOS DIFÍCILES**

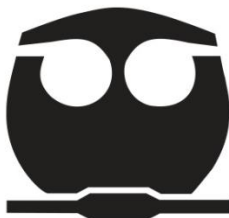
**TRABAJO ESCRITO VIA CURSOS DE
EDUCACIÓN CONTINUA**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ROBERTO RAYMUNDO DÍAZ COLÍN



MÉXICO, D.F

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: MARINA ESTÉVEZ GALLARDO

VOCAL: FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

SECRETARIO: FLAVIO SALVADOR VAZQUEZ MORENO

1er SUPLENTE: MARIA DEL CARMEN GUZMÁN RESÉNDIZ

2do SUPLENTE: JORGE RAFAEL MARTÍNEZ PENICHE

FACULTAD DE QUÍMICA

Asesor: I.Q MARINA ESTÉVEZ GALLARDO

Sustentante: ROBERTO RAYMUNDO DÍAZ COLÍN

AGRADECIMIENTOS

Porque el agradecimiento es la memoria del corazón, agradezco...

...A mis padres por haber sido y ser ejemplo vivo de lucha y esfuerzo, honestidad y entrega, son estos valores los que me han permitido llegar hasta este momento de mi vida satisfecho de que todo lo logrado es completamente mío.

...A mis hermanas por su apoyo en los momentos difíciles y en el día a día.

...A Fabi por su confianza, amor y dedicación.

...A Marina, mi asesor en este trabajo escrito que me permite concluir esta etapa de mi vida.

...A la UNAM y a la sociedad mexicana que contribuye en la educación pública, porque a ellos debo el haber tenido la oportunidad de cursar, de manera gratuita, una carrera profesional de calidad. ¡Siempre estaré en deuda con ellos!

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	6
2. DESARROLLO	8
2.1. Adhesión	8
2.1.2 Adhesión química.....	11
2.1.3. Adhesión dispersiva	12
2.1.4. Adhesión electrostática	12
2.1.5. Adhesión difusiva.....	13
2.2. Tratamiento de superficies.....	14
2.2.1. Ataque Químico	15
2.2.2. Tratamiento por flama.	15
2.2.3. Tratamiento por descarga de alto voltaje o corona.....	16
2.2.4. Tratamiento por Plasma	19
2.2.5. Promotores de adhesión	21
3. DISCUSIÓN.....	21
3.1. La tecnología de los promotores de adhesión.....	21
3.1.1. Promotor de Adhesión	22
3.2. Evidencia de la actividad de acoplamiento.....	22
3.3 Mecanismo de la promoción de adhesión	23
3.3.1 Teoría química de enlace.....	23
3.3.2 Teoría de capa deformante.....	24
3.3.3 Teoría de la humectabilidad superficial.....	24
3.3.4 Teoría de la contención de capa.....	24
3.3.5 Teoría del enlace hidrolítico reversible.....	25
3.3.6 Reforzamiento con oxido.....	25
3.3.7 Otros mecanismos.....	26
3.3.7.1. Redes de Interpolimero/ (tangling) de cadenas	26
3.3.7.2. Reacciones ácido-base.....	26
3.4 Métodos de uso en la tecnología de adhesión.....	27

3.5 Promotores de adhesión por tipo	28
3.5.1 Silanos	28
3.5.1.1 Reacciones de acoplamiento de silanos.....	29
3.5.1.2 Naturaleza de las capas de silano en metales y vidrio	32
3.5.1.3 Comportamiento de los silanos en la tecnología de adhesión	33
3.5.2 Zirconatos.....	35
3.5.3. Titanatos.....	38
3.5.4 Promotores de adhesión que contienen cromo	40
3.5.5 Otros promotores de adhesión	42
3.5.5.1 Compuestos que contienen fosforo.....	42
3.5.5.2. Aminas.....	43
3.5.5.3 Resinas orgánicas	44
3.6 Efectos de otros promotores de adhesión	44
3.7. Descripción general de un sistema de recubrimiento automotriz OEM:	45
3.7.1. Sustrato	45
3.7.2. Promotores de adhesión (ya descritos en 3.1.1)	46
3.7.2.1. Propiedades de los promotores de adhesión Clorados.....	46
3.7.2.2. Funcionalidad de Promotores de Adhesión	46
3.7.3Primario.....	47
3.7.4. Base.....	47
3.7.5. Incoloras.....	47
3.8. La evaluación de promotores de adhesión	50
3.8.1 Prueba de adhesión mecánica	50
3.8.2 Esfuerzo de desgarramiento	50
3.8.3 Prueba con gravelómetro	50
3.8.4.2 Prueba de inmersión en agua.....	51
3.8.4.3 Lavado con alta presión	51
3.8.5 Resistencia a la gasolina	51
3.9. Evaluación de productos comerciales	52
4. CONCLUSIONES.....	61
5. BIBLIOGRAFÍA.....	62

Índice de tablas

Tabla 1 (materiales que presentan dificultad de adherencia)	8
Tabla 2 (Comparacion de la energía superficial de diversos materiales).....	9
Tabla 3 (Evidencia de la actividad de acoplamiento)	23
Tabla 4 (<i>Promotores de Adhesión típicos de silano comercialmente disponibles</i>).....	29
Tabla 5 (Agentes acopladores típicos de Zirconato)	37
Tabla 6 (Agentes acopladores típicos de Titanato)	39
Tabla 7 (Resultados de resistencia a gasolina por 1-hora con método GM 9501P de CP 730-1 y otros CPOs).....	53
Tabla 8 (Resultados de condensación Cleveland por 504-horas de CP 730-1 y otros CPOs).....	54
Tabla 9 (Resultados de resistencia a gasolina de AP 550-1 y AP 440-1 por 1-hora. Método Juntunen modificado por Ford).....	58
Tabla 10 (Resultados de AP 550-1 y AP 440-1 de resistencia condensación Cleveland de 504-horas)	59

OBJETIVO

A partir de una revisión bibliográfica, describir el mecanismo mediante el cual un aditivo permite aplicar un recubrimiento a un sustrato cuyas características físicas y químicas, le hacen presentar la propiedad de “difícil adherencia”.

Este trabajo bibliográfico incluirá un análisis de la eficiencia de estos productos, en particular, el uso de poliolefinas cloradas como promotor de adhesión en un sistema de recubrimiento OEM (Pintura Automotriz Original) mediante pruebas específicas que permiten evaluar la eficiencia de estos productos.

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos son materiales que al momento de ser aplicados sobre una superficie (sustrato), protegen, embellecen o impiden que elementos extraños entren en contacto con la misma. Los recubrimientos incluyen, pero no se limitan a pinturas, barnices, lacas y recubrimientos para mantenimiento industrial, y pueden ser aplicados tanto en unidades o equipos móviles como a superficies estacionarias.

Existe una amplia variedad de recubrimientos para satisfacer los requerimientos específicos de cada necesidad.(1)

Las principales aplicaciones de los recubrimientos son:

- Instalaciones en general, tanques y tubería industrial
- Envases para bebida
- Electrodomésticos
- Autopartes en general
- Muebles metálicos
- Partes metálicas en general
- Partes plásticas en general
- Construcción y mantenimiento de naves industriales
- Acabado y/o Repintado automotriz
- Fachadas, oficinas y arquitectónicos en general

Es fácil imaginar, dada la lista anterior, la variedad de materiales que deben ser decorados o protegidos por un recubrimiento, así como la diversidad de las propiedades físicas y químicas de cada uno de ellos.

Muchos de estos materiales presentan poca o nula afinidad con los diversos tipos de recubrimientos existentes, en consecuencia, la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato resulta difícil, por lo que es necesario hacer un tratamiento previo de la superficie sobre la cual será aplicado dicho recubrimiento para lograr una adhesión adecuada que le permita cumplir con la función de proteger y decorar de manera eficiente y duradera.

Algunos materiales que presentan esta dificultad de adherencia se ejemplifican en la tabla1:

Tabla1

Plásticos	Metales no ferrosos	Minerales vitrificados
Poliolefinas	Aluminio	Gres ¹
ABS	Zinc	Porcelanas
Polietileno	Cromo	Piezas refractarias
Polipropileno	Cobre	
PVC	Magnesio	

¹**Gres** (palabra proveniente del francés *grès*, arenisca) es un tipo de producto cerámico con abundancia de fundentes, cuyos materiales son molidos en presencia de agua, y sometidos a un proceso de prensado y cocción que confieren al producto final una resistencia mecánica mayor que la de los materiales cerámicos convencionales. El gres se utiliza como material de acabado en suelos y paramentos tanto de interior como de exterior. El gres puede estar esmaltado, en cuyo caso también se denomina azulejo. Las piezas de gres esmaltadas y de pequeño tamaño reciben el nombre de *gresite*

2. DESARROLLO


2.1. Adhesión

La adhesión es la propiedad de la materia por la cual se unen dos superficies de sustancias diferentes cuando entran en contacto, y se mantienen juntas por fuerzas intermoleculares.

La cohesión es distinta de la adhesión. La cohesión es la fuerza de atracción entre partículas adyacentes dentro de un mismo cuerpo, mientras que la adhesión es la interacción entre las superficies de distintos cuerpos. En los gases la fuerza de cohesión puede observarse en su licuefacción que tiene lugar al comprimir una serie de moléculas y producirse fuerzas de atracción suficientemente altas para producir una estructura líquida. En los líquidos, la cohesión se refleja en la tensión superficial causada por una fuerza no equilibrada hacia el interior del líquido que actúa sobre las moléculas superficiales y también en la transformación de un líquido en sólido cuando se comprimen las moléculas lo suficiente.

Uno de los aspectos esenciales para conseguir una unión correcta entre el recubrimiento y el sustrato es el contacto entre ellos. De forma simplificada se puede decir que la energía superficial relaciona el estado de los electrones superficiales, es decir, si estos tienen una energía de excitación alta, si están siendo solicitados en varias direcciones por átomos cercanos, o si están en reposo, deduciéndose que las superficies con baja energía superficial no son polares, mientras que aquellas que presentan una energía alta son generalmente polares esto se ejemplifica en la tabla 2.

Tabla2 Comparacion de la energía superficial de algunos materiales

Material	Energía superficial
Óxidos Metálicos.....	Muy alta
Dacrón.....	
Acrílicos.....	
P.V.C.....	
Polietileno.....	
Siliconas.....	
Teflón.....	
	Muy baja

Así, los líquidos solo mojan sólidos cuya energía superficial sea superior a la suya propia, es el caso por ejemplo del agua que moja bien una superficie metálica, pero no lo hace sobre una superficie de polietileno.

Si colocamos una gota de recubrimiento sobre una superficie limpia y plana, obtenemos que en corto tiempo las orillas de la gota formaran un ángulo de contacto con la superficie del sólido. Este ángulo de contacto da la afinidad del recubrimiento sobre el sustrato, de modo que si la gota de recubrimiento se extiende en una película delgada con un ángulo de contacto cero, no deja duda alguna de que el recubrimiento ha mojado bien al sólido y está en íntimo contacto con él. Por el contrario si la gota no se extiende sobre la superficie, o incluso, se retrae elevando el ángulo nos indicará la poca o nula afinidad del recubrimiento con el sustrato. (Figura 1)

El problema que se plantea con las superficies no mojables se puede solucionar modificando su estructura superficial para incrementar la polaridad y la energía superficial hasta el punto en que sea posible el mojado por el recubrimiento. (2)

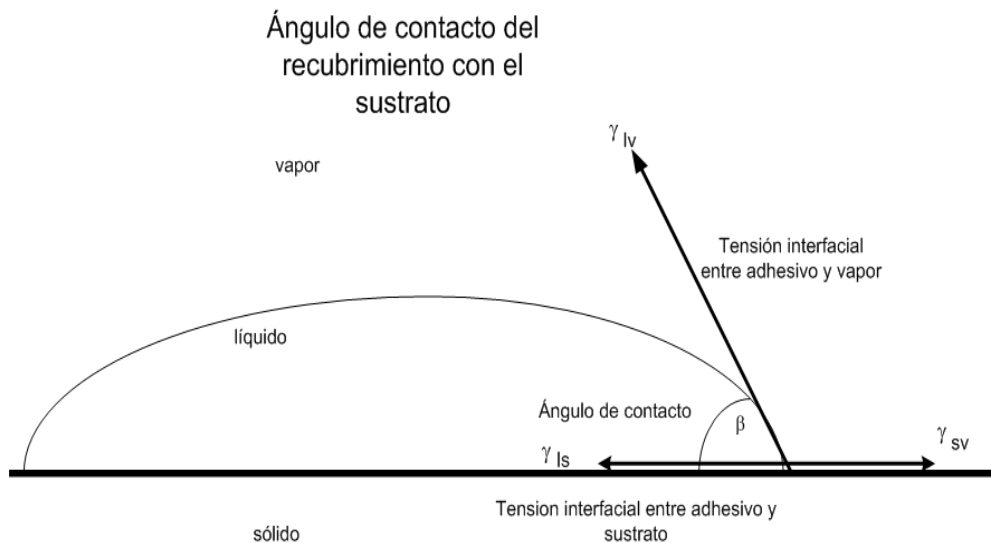


Figura1 ángulo de contacto de un líquido sobre una superficie

El fenómeno de la adhesión ha sido objeto de un profundo estudio durante las últimas décadas. Sin embargo, no existe una teoría unificada que explique el fenómeno en conjunto, sino diferentes modelos que justifican cada caso particular. En la mayoría de los casos, ninguna de ellas por sí sola sería capaz de explicar plenamente el fenómeno de la adhesión, siendo necesaria la combinación de varias. Es por ello que en los libros de texto aparecen descritas todas ellas.

Básicamente, se pueden distinguir dos tipos de fenómenos en la interfase sustrato-adhesivo (o recubrimiento): los de tipo físico y los de tipo químico. Las diferentes teorías pueden encuadrarse dentro de esta primera división:

1. Fenómenos físicos:

- a) Modelo de adhesión mecánica.
- b) Teoría de la difusión.
- c) Teoría eléctrica.

2. Fenómenos químicos:

- a) Teoría de la adsorción termodinámica o mojado superficial.

2.1.1. Adhesión mecánica.

El modelo de adhesión mecánica representado en la figura 2, es el primero y más antiguo de todos. Según este modelo, la adhesión se debe a un anclaje del polímero (adhesivo) en los poros y rugosidades superficiales del sustrato. La penetración del adhesivo en la orografía superficial del sustrato provoca que la zona de contacto real entre los dos materiales sea varias centenas de veces superior a la correspondiente a la superficie aparente de contacto. Por tanto, rugosidad y porosidad son factores favorables a la adhesión. Es preciso asegurar una buena humectación del sustrato por el adhesivo, puesto que las cavidades no alcanzadas por el adhesivo constituyen puntos potenciales de iniciación de rotura de la unión adhesiva.(3)

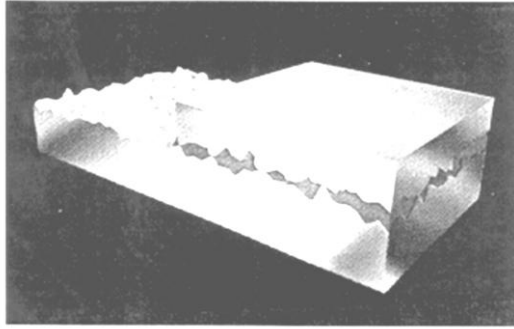


Figura 2. Representación del mecanismo de adhesión mecánica

2.1.2 Adhesión química

Dos materiales pueden formar un compuesto químico al unirse. Las uniones más fuertes se producen entre átomos donde hay permutación (enlace iónico) o se comparten electrones (enlace covalente). Un enlace más débil se produce cuando un átomo de hidrógeno que ya forma parte de una partícula se ve atraída por otra de nitrógeno, oxígeno o flúor, en ese caso hablaríamos de un puente de hidrógeno.

2.1.3. Adhesión dispersiva

También conocida como teoría de la adsorción termodinámica o mojado superficial. Explica muchas de las uniones adhesivas que se realizan habitualmente. Algunos autores apoyan la idea de que al poner en contacto íntimo dos sólidos no importa que haya o no difusión porque cuando se produce, las fuerzas intermoleculares que se desarrollan en la interfase son suficientes para garantizar una adhesión del mismo orden de magnitud, no existiendo por tanto una frontera clara entre difusión y adsorción termodinámica. En esta teoría estas fuerzas se denominan "fuerzas de humectación o mojabilidad" porque cuando se forma una unión adhesiva se pasa por una fase de contacto entre el líquido y el sólido, y este proceso es al fin y al cabo de mojado.

En general, se distinguen diferentes tipos de fuerzas involucradas en el fenómeno de adsorción:

Enlaces secundarios:

- a) Fuerzas de Van der Waals.
- b) Puentes de hidrógeno.

Enlaces primarios:

- a) Enlace iónico.
- b) Enlace covalente.

A pesar de su debilidad relativa, los enlaces secundarios generan en la práctica uniones suficientemente fuertes, dado que la superficie que entra en juego es considerable. Los enlaces primarios mejoran la durabilidad de las adhesiones y suelen ser necesarios para la adhesión de materiales cerámicos y vidrio. (3)

2.1.4. Adhesión electrostática.

La teoría eléctrica representada en la figura 3, compara el sistema adhesivo/sustrato a un condensador plano cuyas placas están constituidas por la doble capa eléctrica que se forma cuando dos materiales de naturaleza diferente se ponen en contacto, por ejemplo un polímero y el vidrio. La existencia de una doble capa eléctrica es fundamental para explicar los fenómenos de adhesión, pero no puede considerarse un modelo universal, y sólo se puede aplicar a determinados casos particulares. Además, la contribución a la adhesión debida a fuerzas de Van der Waals es en algunos casos superior a la procedente de interacciones electrostáticas. (3)

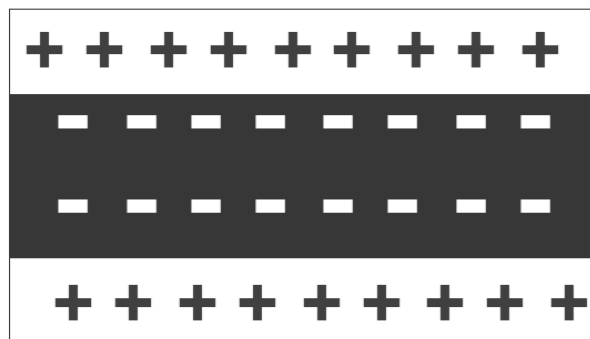


Figura3. Representación del mecanismo de adhesión electrostática

2.1.5. Adhesión difusiva.

La teoría de la difusión que se representa en la figura 4, se utiliza para explicar la adhesión de los polímeros entre sí. Plantea la adhesión como resultado de una interdifusión de las moléculas de los planos superficiales, lo que genera una zona de transición entre el adhesivo y el adherente, la cual sustituye la noción de interfase pura sin espesor por la noción de interfase espesa o densa o "interfase". El mecanismo parece ser basado en la migración de las cadenas poliméricas largas que son mutuamente solubles. Este fenómeno se encuentra limitado a la autoadhesión, a la adhesión de polímeros compatibles y quizás también a la soldadura termoplástica o con disolvente.(3)

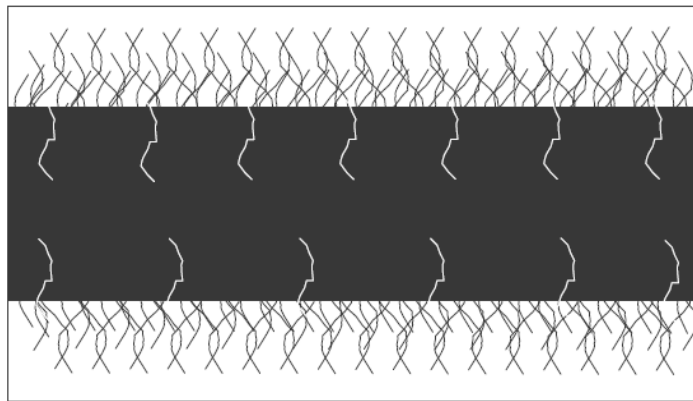


Figura4. Representación del mecanismo de adhesión difusiva

2.2. Tratamiento de superficies

La adhesión es un fenómeno de superficie. El espesor dentro del cual tienen lugar las interacciones entre adhesivo y sustrato (interfase adhesiva) tiene una magnitud del orden de las distancias intermoleculares. Es claro suponer que cualquier sustancia intermedia va a

interferir en este fenómeno. Es más, cualquier capa exterior de composición o estructura diferente de la del seno del sustrato va a afectar la calidad de cualquier adhesión.

Cuando se buscan uniones reproducibles con durabilidad se necesitan procesos que aseguren la aptitud de la superficie para adherir o lo que es lo mismo, que se halle exenta de cualquier agente extraño que provenga del entorno o del mismo sustrato. Estos procesos se denominan tratamientos superficiales.

La superficie de las películas fabricadas sobre todo de poliolefinas (familia a la que pertenecen los polietilenos y el polipropileno), es químicamente inerte. Los enlaces químicos que unen los átomos de carbono que forman sus moléculas son no polares, por tanto, poco receptoras de tintas o recubrimientos, dicho de otro modo hay poca o nula adherencia de dichos materiales. Para desarrollar esa propiedad es necesario tratar la superficie de esas películas.

2.2.1. Ataque Químico

El ataque químico se logra lavando la superficie por tratar con una solución que elimine polvo y grasa, aplicando después otra solución que ataca la estructura molecular superficial, por ejemplo, ataque con ácido crómico en caliente, aplicación de una solución de benzofenona, por mencionar ejemplos.

En el caso del POM (polióxido de metileno), plástico de muy difícil adherencia, se requiere un ataque con una solución de ácido fosfórico caliente durante unos minutos, se vuelve a lavar y se seca. Estos métodos tienen serios problemas, entre los cual está el riesgo de manipular sustancias peligrosas además de la contaminación ambiental que significa, por ello casi no se usan.

2.2.2. Tratamiento por flama.

El tratamiento de los plásticos mediante flama se ha venido utilizando durante muchos años en el proceso de fabricación para hacer las superficies de plástico receptoras a varios tipos de adhesivos o recubrimientos. El tratamiento mediante flama cambia la estructura

molecular de la superficie del polietileno y de algunos otros plásticos, al utilizar una flama oxidante para producir un estado de superficie polarizada que permita una buena fijación del adhesivo o recubrimiento en aplicaciones para etiquetado de impresión o decoración.

El plástico a tratar deberá estar limpio y libre de suciedad y grasa antes de su preparación. Para un mejor tratamiento por flama, la punta azul de la envolvente de la flama deberá estar justamente en contacto con la superficie del material que esté siendo tratado (Las partes internas de la flama que se ven de color amarillo o rojo contienen partículas en combustión incompleta y no producen un tratamiento tan efectivo como la envolvente azul externa).

Se utilizan con mucha frecuencia quemadores diseñados para que produzcan una banda continua de flama, unas veces recta y otras curvadas, dependiendo de los objetos a tratar. Esto no quiere decir que no se puedan utilizar una serie de quemadores pequeños para obtener los mismos resultados.

Para obtener una "atmósfera" apropiada en la punta de la flama, deberá haber un ligero exceso de oxígeno. Esto se conseguirá modificando ligeramente la proporción de la mezcla de aire/gas. En caso de utilizar gas natural, la relación aire/gas recomendada es de 10 partes de aire por 1 parte de gas por volumen. Si se ajusta la mezcla para una proporción de 11 - 12 a 1, se asegurará en la punta de la flama una temperatura correcta de oxidación. En caso de utilizar gas propano la proporción recomendada es de 2 a 1 por lo que será suficiente ajustar la mezcla para una proporción de 2.5 – 2.6 a 1.

El tiempo de exposición del material a la flama acondicionadora debe ser muy corto. Normalmente, será suficiente una duración del tratamiento de un segundo, con todos los demás factores correctos. Las operaciones de tratamiento por flama en que se exceda el tiempo de exposición del plástico tenderán a deformarlo o ablandarlo, lo que podrá presentar algún problema. En otras palabras, el tratamiento por flama NO es un tratamiento por calor, el objetivo de la flama no es calentar sino oxidar la superficie que se está tratando cambiando temporalmente su estructura, incrementando, mediante esa oxidación, su tensión superficial.

Una vez tratado el material, no tocar la superficie antes de efectuar la aplicación. Para verificar si el tratamiento ha sido correcto se podrá efectuar una prueba de agua, vertiendo agua en la superficie tratada. Si el agua se descompone en gotitas, la superficie habrá

recibido un tratamiento incorrecto. Si el tratamiento ha sido correcto el agua se distribuirá por el material formando una película homogénea.(4)

2.2.3. Tratamiento por descarga de alto voltaje o corona.

El tratamiento corona aumenta la energía de la superficie de las películas plásticas, foils², papel y polímero a fin de incrementar la permeabilidad de los mismos para favorecer la adhesión de las tintas, recubrimientos y adhesivos.

El tratamiento da mejores resultados cuando un substrato es tratado en el momento de la extrusión y en la línea de producción antes de su conversión.

Tanto las películas como los objetos de polímero poseen superficies impermeables (no porosas) y químicamente inertes cuyas tensiones son bajas, lo que las hace no receptivas para adherirse a los substratos, tintas para imprimir, adhesivos y recubrimientos.

Las películas pre-tratadas (llamamos pre-tratadas a aquellas películas a las cuales se les ha tratado la superficie en el momento de su producción) presentan una energía mayor en su superficie, la cual resulta crucial a la hora de lograr una buena calidad, ya sea en la impresión, en el recubrimiento o en los productos laminados.

Aquellas películas que no han sido tratadas en el momento de su producción no aceptarán apropiadamente ni la impresión, ni el recubrimiento, ni el laminado. Cabe destacar que, algunas veces, aunque la película haya sido tratada en el momento de su producción, esto no siempre garantizará que en el futuro la impresión, el recubrimiento o el laminado se logren fácilmente.

Cada tipo de película posee una energía de superficie intrínseca, la cual puede ser aumentada por medio del tratamiento corona en el momento de la producción de la misma. (Este nivel de tratamiento disminuye a medida que pasa el tiempo.) Entonces, la película

² laminado plano, entregado en rollos, de espesores tan finos que llegan hasta los 6,35 micrómetros (0,00635 mm.). El uso principal del foil es el *embalaje* de una multitud de productos, especialmente aquellos que necesitan una adecuada barrera a la humedad y a los rayos ultravioletas (como los alimentos o los medicamentos). Además, en espesores más altos se puede utilizar para la industria de los bienes de consumo (envases semi rígidos), la construcción (membranas asfálticas) o el transporte (radiadores de automóviles)

puede imprimirse o cubrirse inmediatamente después de la producción ya que, luego de haber transcurrido unos pocos días o semanas, pierden suficiente energía en la superficie como para no ser aptos para imprimirlos o recubrirlos.

Como resulta casi imposible garantizar que la película será convertida dentro del límite de tiempo requerido, con frecuencia, será necesario volver a realizar el tratamiento en línea. Es importante destacar que el tratamiento que se le pueda dar a la película no reemplazará al tratamiento primario que se realiza en el momento de su producción. De hecho muchas películas, especialmente las poliolefinas (mezcla de polietileno y polipropileno), son casi imposibles de tratar si dicho tratamiento se realiza después de haber sido extruidos.

Un sistema de tratamiento corona consta de dos componentes principales: la fuente de potencia, o generador y la estación de tratado.

La fuente de potencia acepta los 50/60 Hz estándar de potencia eléctrica y los convierte a una fase simple de una frecuencia mayor (nominalmente de 10 a 30 kHz) de potencia, la cual alimenta a la estación de tratado.

A la vez, la estación de tratado aplica dicha potencia a la superficie del material a través de un espacio de aire (luz), por medio de un par de electrodos a alta potencia y por medio del rodillo, el cual sostiene el material. Sólo aquel lado del material que se encuentre de cara al electrodo deberá mostrar un aumento en la tensión de la superficie (Si se aplica el tratamiento al otro lado del material este fenómeno se conoce como "tratamiento al lado posterior").

Un sistema de tratamiento corona, en su forma más simple, puede ser descrito como un capacitor. El voltaje se aplica a la placa superior la cual, en el caso de un sistema de tratamiento corona, sería el electrodo. La porción dieléctrica del capacitor estará compuesta por algún tipo de cubierta del rodillo, aire y substrato en la tratadora.

El componente final o placa inferior tiene la forma de un rodillo dieléctrico conectado a tierra. En el sistema de tratamiento corona, la acumulación progresiva de voltaje ioniza el

aire de la abertura creando la descarga corona, la cual hará que aumente la tensión de la superficie del substrato que pasa sobre el rodillo.

Hasta ahora, la teoría más aceptada es la que dice que los electrones que se aceleran en el espacio de aire, ocasionan las descargas eléctricas en el material y rodillo base, rompen la molécula de oxígeno (O_2) en el espacio de aire y originan radicales libres (O_1) que a su vez se unen a moléculas de oxígeno y forman moléculas de Ozono (O_3); éste último gas es altamente corrosivo y oxida todos los materiales que se encuentren a su alrededor, sean metales o plásticos

Por este medio, la cara de la película expuesta al aire sufre alteraciones que la hacen receptiva a tintas y recubrimientos. (5)

2.2.4. Tratamiento por Plasma

Se denomina procesamiento por plasma a un conjunto de técnicas de tratamiento de materiales ya sea tratamientos superficiales de recubrimiento con una película delgada de otro material o por alteración de la estructura superficial, o bien por tratamientos volumétricos de modificación de la forma o composición química del material original que se realizan utilizando gases parcialmente ionizados, denominados genéricamente "plasma". Las técnicas de modificación superficial, que utilizan plasmas de baja presión, permiten adaptar las propiedades de la superficie de los materiales tratados a las condiciones de servicio, satisfaciendo así necesidades funcionales imposibles de cumplir por el material de base. En el caso de un recubrimiento, si éste se produce como resultado de reacciones químicas superficiales, el proceso de deposición se denomina CVD (Chemical Vapor Deposition) y por el contrario, si se produce como resultado de procesos puramente físicos, se denomina PVD (Physical Vapor Deposition).

¿Qué es el plasma?

Si se aporta energía bajo la forma de calor a un material sólido, éste se funde y pasa al estado líquido. Si se calienta el líquido, éste se evapora y pasa al estado gaseoso. Si finalmente se calienta el gas a una temperatura suficientemente elevada, sus partículas adquieren la energía cinética necesaria como para producir, durante una colisión inelástica, la ruptura de los lazos electrostáticos que unen a los electrones orbitales con los núcleos

atómicos de las especies presentes. Este proceso se denomina «ionización» y da lugar a la creación de electrones libres e iones positivos, que se suman como nuevas partículas a las especies no ionizadas del gas. El medio gaseoso formado por electrones libres, iones positivos y especies neutras se denomina genéricamente «plasma» y constituye, junto con los estados sólido, líquido y gaseoso, el llamado «cuarto estado de la materia».

Dado que el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas, un plasma es macroscópicamente un fluido eléctricamente neutro, si bien se comporta como un buen conductor de la electricidad bajo efectos de un campo eléctrico. A pesar de que los plasmas no existen en nuestro planeta en forma espontánea, se estima que el 99% de la materia en el universo se encuentra en esta forma. En el laboratorio, un plasma puede producirse en forma térmica por aporte de calor a un gas o bien en base a una descarga eléctrica gaseosa.

En el caso de plasmas a baja presión (= 1 Torr) producidos en base a descargas eléctricas de baja corriente ("glow discharge"), los electrones libres se mueven con una alta energía cinética, en virtud de su pequeña masa, y se comportan como un fluido caliente. Por el contrario, los iones y los neutrones, que constituyen las especies pesadas del plasma por su mayor masa, se comportan como un gas frío, con una temperatura próxima a la del medio ambiente. En estas condiciones, utilizando gases apropiados, los electrones pueden crear mediante colisiones inelásticas con las especies pesadas una gran variedad de especies y radicales químicamente reactivos, cuyo contacto con los materiales a tratar constituye la base de los procesos de tipo reactivo para modificación superficial, como así también son la base para procesos reactivos volumétricos para tratamiento de efluentes gaseosos contaminantes.

Por otra parte, aún cuando no medien reacciones químicas entre las especies gaseosas del plasma, es posible dar un potencial negativo al material a tratar y así acelerar a los iones positivos del plasma hacia su superficie. El bombardeo iónico resultante produce recubrimientos con propiedades superiores a los que se obtienen con el método clásico de evaporación en vacío. Este es un ejemplo de los métodos físicos de deposición en fase vapor, denominados genéricamente métodos PVD ("Physical VaporDeposition"). La condición de alta reactividad química en un medio gaseoso frío y la posibilidad de modificar las condiciones de una superficie en base al bombardeo de especies iónicas,

constituyen características únicas y distintivas de los plasmas de baja presión para el procesamiento de materiales y son la base de los distintos métodos existentes a tal efecto. Por el contrario, para presiones mayores y en particular a presión atmosférica, se establece un equilibrio termodinámico entre las distintas especies que componen el plasma y todas ellas tienen la misma temperatura. En esas condiciones, el plasma se denomina "térmico". Los «plasmas térmicos» pueden alcanzar una temperatura superior a los 10.000°C mediante descargas eléctricas de arco utilizando un dispositivo llamado "antorcha de plasma". Estas temperaturas no son accesibles por otros procesos térmicos y abren nuevas y múltiples posibilidades de procesamiento de materiales. Este tipo de plasmas se utiliza en los procesos de recubrimientos superficiales por proyección de material, o «plasma spray», que es particularmente apto para recubrimientos en obra de grandes superficies, o bien para aplicaciones de corte, soldadura y fusión de metales en hornos de plasma para metalurgia extractiva. (6)

2.2.5. Promotores de adhesión

La aplicación de recubrimientos duraderos a plásticos de poliolefinas es un desafío para la industria de recubrimientos. Las características de las superficies plásticas como baja polaridad, baja energía de superficie, baja porosidad y alta resistencia a solventes producen una situación en la cual la mayoría de los recubrimientos no se adhieren. Se han desarrollado tecnologías diversas para aumentar la afinidad de los plásticos a recubrimientos(7). Estas tecnologías incluyen los tratamientos ya descritos (flama, tratamiento corona, aguafuerte química, exposición a la luz UV, aditivos agregados al plástico) y ahora abordaremos el uso de promotores de adhesión. Cada uno de estos métodos tiene utilidad pero el uso de promotores de adherencia es la tecnología más común, principalmente, en la industria automotriz. La utilidad general de los promotores de adherencia resulta de sus propiedades como el balance de costo, facilidad de aplicación, comportamiento y flexibilidad. El desarrollo de promotores de adherencia puede ser difícil ya que estos materiales deben proveer adherencia excelente y mantener esas propiedades sobre una amplia gama de temperaturas, contacto con agua y solventes y abrasión mecánica por choques. Todo esto implica una gran exigencia a un recubrimiento aplicado en una capa tan delgada como cinco micras.

3. DISCUSIÓN

3.1. La tecnología de los promotores de adhesión.

Ha sido mostrado por Walker (8) que varios tipos de capas orgánicas pierden por arriba del 85% de su adhesión inicial bajo condiciones de remojo con agua, que los adhesivos muestran pérdidas marcadas de uniones con el agua, y que el reforzamiento de fibra de vidrio es fácilmente degradable. Para mejorar la unión inicial entre adhesivo y sustrato, deben ser usados los promotores de adhesión. Esto funciona debido al mejoramiento de humectabilidad del sustrato o por una unión secundaria por fuerzas de Van der Waals, interacciones dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno, o reacciones ácido-base. Fuerzas relativamente débiles en el rango de 5-8kcal/mol se ven involucradas. Si la estabilidad hidrolítica de las uniones es lograda, el uso de un agente de acoplamiento / promotor de adhesión que es capaz de formar uniones químicas primarias requiere 50-250kcal/mol. La distinción importante es la naturaleza del enlace formado, solo los agentes de acoplamiento forman enlaces primarios y pueden por lo tanto definirse como un compuesto capaz de reaccionar químicamente tanto con el polímero como con el sustrato, aunque existe poca evidencia de que la reacción con el polímero no es necesariamente un prerequisite. Debe de notarse que el agente de acoplamiento puede funcionar como promotor de adhesión. Opiniones recientes sugieren que solo un rango limitado de compuestos organometálicos son verdaderos agentes de acoplamiento.

3.1.1. Promotor de Adhesión

Son aditivos para mejorar la adhesión del recubrimiento sobre el sustrato, se les puede llamar genéricamente aditivos de anclaje o adherencia.

Los hay de dos diferentes modos de uso, como pre-tratamiento del sustrato y como componente de la formulación de la pintura.

Se les puede clasificar en tres grupos:

- Resinas promotoras de adherencia (generalmente Oligómeros³)
- Aditivos promotores de adherencia (generalmente compuestos de bajo PM que actúan por uniones químicas)
- Aditivos de humectación de sustratos (mejoradores del anclaje físico)

Algunos de los promotores de adhesión comercialmente disponibles son:

Resinas Fenólicas (para pinturas industriales) Poliésteres especiales para "can/coilcoating", silanos con distintos grupos funcionales, titanatos, zirconatos, zirco-aluminatos, ester de alquil fosfatos, estos son útiles para sustratos metálicos, superficies metálicas y vidrios. Para plásticos están disponibles las poliolefinas cloradas.

3.2. Evidencia de la actividad de acoplamiento

Estudios de enlace interfacial han atraído la atención de varios investigadores, usando una variedad de técnicas espectroscópicas. La evidencia de la actividad de acoplamiento ha sido demostrada en los casos que se presentan en la tabla 3.

Tabla3

<i>Evidencia de la actividad de acoplamiento</i>		
Enlace	Agente de acoplamiento/sustrato	Método
Si-O-Al	Silano/Al ₂ O ₃	FTIR
Cr-O-Al	Volan/Aluminio	ESCA
Zr-O-Al	Zirconato/Aluminio	
Si-O-Fe	Silano/Hierro	SIMS
Si-O-Si	Silano/SiO ₂	NMR
Si-O-Pb	Silano/Oxido de Plomo	FTIR
Ti-O-Si	Titanato/SiO ₂	FTIR
<p><i>FTIR: Transformada de Fourier Infrarrojo; ESCA: Espectroscopia electrónica para análisis químico; SIMS: Espectroscopia de masas de iones secundarios; NMR: Resonancia magnética nuclear.</i></p>		

³ Se dice que una molécula constituye un **oligómero** cuando los radicales asociados son distintos entre sí. La naturaleza orgánica está llena de estos casos multifuncionales.

3.3 Mecanismo de la promoción de adhesión

Teorías del mecanismo de la promoción de adhesión han sido descritas en detalle por Rosen(9) con la única referencia de silanos, pero cabe mencionar que varias de las teorías propuestas se aplican de igual manera a los agentes de acoplamiento en general. Los mecanismos propuestos se describen a continuación.

3.3.1 Teoría química de enlace

Como se aplica en los silanos, la teoría postula que los grupos trialcoxisilanos se unen químicamente con los silanoles en una superficie con sustrato mineral por la reacción del grupo hidrolizado alcoxi, formando enlaces interfaciales de 50-100 kcal/mol a 50-250kcal/mol. Los grupos organo funcionales de los silanos se unen químicamente a las moléculas del polímero. Ambas reacciones fueron consideradas esenciales si un verdadero acoplamiento es logrado. Por lo tanto, el postulado original para silanos, es igualmente aplicable a otros agentes promotores de adhesión, incluyendo los titanatos y los zirconatos. Se ha destacado que si bien los enlaces covalentes podrían ser formados entre el polímero y la superficie mineral, algunos enlaces covalentes de oxano, son fácilmente hidrolizables, y ejemplos de enlaces estables hidrolíticos han sido logrados en ausencia de reacción química con el polímero(10)

3.3.2 Teoría de capa deformante

Esta teoría postula que la zona de interfase es plástica, permitiendo que la tensión entre el polímero y la superficie mineral se auto libere sin ruptura de enlaces. La tensión interna es así reducida. Se ha sugerido que en el caso de los silanos, la película es tan delgada como para permitir esto. Sin embargo, es posible que la presencia de un agente de acoplamiento pueda causar una adsorción preferencial. La aceptación de este punto de vista es dado por un número de investigadores los cuales reportan que la cantidad de promotor de adhesión usado es crítico, y que su uso excesivo puede resultar en un fracaso de la adhesión(10)

3.3.3 Teoría de la humectabilidad superficial

Erickson y Plueddemann sugieren que particularmente en sistemas completos, la humectabilidad completa de la superficie del mineral puede mejorar la adhesión por absorción física que puede exceder las fuerzas cohesivas del polímero. Sin embargo, es difícil de ver como la absorción física puede proveer de enlaces de reforzamiento cuando el polímero se encuentra compitiendo con el agua y posiblemente otros enlaces débiles en la capa superficial, y donde enlaces químicos también están presentes.(10)

3.3.4 Teoría de la contención de capa

En efecto, esta teoría postula una reacción química entre el promotor, polímero y el sustrato mineral como en la teoría de enlace químico, pero también sugiere la presencia de un módulo intermedio entre el polímero y el sustrato, que transfiere tensión superficial del módulo mayor al módulo relativamente menor del polímero. La tecnología de adhesión ha reconocido este principio en primers especialmente formulados para usarse cuando se une polímeros de caucho con metales.(10)

3.3.5 Teoría del enlace hidrolítico reversible

Como mejor referencia esta es una teoría combinada, ya que postula la reacción química de un agente de acoplamiento, sustrato y polímero de la teoría del enlace químico, junto a la interfase rígida de la teoría de la capa contenedora y la interfase plástica de la teoría de la capa deformante. Esto permite la relajación de tensión por el rompimiento reversible de enlaces tensos sin pérdida de adhesión en la presencia de agua. Esto también dice que cuando los enlaces de un sustrato Si-O o Ti-O son rotos por intrusión del agua, estos deben de volver a formarse con alguna recuperación de la adhesión. Esto es probable porque el puente de hidrógeno es un aspecto particularmente importante de esta teoría, especialmente en el caso de los silanos. La recuperación de la adhesión entre capas de uretano y epóxido y sustratos metálicos secados después de inmersión en agua ha sido demostrado por Walker. Es generalmente aceptado de que algunos agentes acopladores de

silano no necesitan reaccionar con un polímero químicamente para proporcionar un mejoramiento inicial de la adhesión húmeda.(10)

3.3.6 Reforzamiento con óxido

Esta teoría postula que un mecanismo primario por el cual el acoplamiento con agentes de silano mejora la adhesión inicial y la adhesión de mojado, es por medio de una reacción con superficie de óxido en un metal para incrementar la fuerza cohesiva del óxido y claramente, en el caso del óxido de aluminio, incrementa la fuerza de mojado del óxido por la inhibición de la hidratación del óxido. Esto tiene el efecto de causar cualquier fayo que se produzca en la capa más débil de nuevo. Esto puede incluso explicar, en parte, las diferencias en fuerzas de enlace logradas con diferentes agentes de acoplamiento y diferentes metales.

Esto parece diferir de cualquier simple teoría que pueda explicar el mecanismo de adhesión para cada sistema como la composición de la partícula de superficie, de la fibra de relleno o carga, del recubrimiento, y adhesivos aplicados de carácter metálico y otro sustrato mineral. Plueddemann opina que todas las teorías de adhesión describen factores que están involucrados en el enlace a través de agentes acopladores de silano y este punto de vista es probablemente aplicado generalmente al campo entero de la promoción de adhesión.(10)

3.3.7 Otros mecanismos

Además de las teorías iniciales de promoción de adhesión, hay otros mecanismos que pueden ser operativos e importantes y son para aplicación general.

3.3.7.1. Redes de Interpolimero/ (tangling) de cadenas

Ha sido sugerido que en el caso de los agentes de acoplamiento de silanos, la interdifusión de segmentos de siloxanol con moléculas de polímeros puede ser un factor de unión de matrices termoplásticas. La interpenetración de redes de polímeros (IPNs = Interpenetrating polymer networks), no necesariamente requieren uniones de cruce en el silano u otro agente de acoplamiento y la matriz del polímero. Plueddeemann expresa su punto de vista que establece la fuerte interpenetración de una capa de unión que involucra un efecto mutuo difícil de la interacción mecánica y química en la interfase. Un mecanismo similar ha sido sugerido para titanatos(10)

3.3.7.2. Reacciones ácido-base

Una descripción comprensiva de las reacciones ácido-base es tratada en detalle en los volúmenes 4 (No. 4), 5, y 8 (1990) y volumen 5 (No.1) (1991) del Journal of Adhesion Science and Technology y una descripción detallada más allá del alcance de este capítulo. Desde que diferentes óxidos de metal, tienen diferente punto isoeléctrico en agua y por lo tanto, pueden comportarse como ácido o base; La adición de un material que tenga propiedades ácidas a los adhesivos que vayan a ser usados en sustratos básicos, o materiales básicos para ser usados en sustratos ácidos, pueden mejorar la adhesión. El trabajo con capas de epoxido y poliuretano de composición similar a los adhesivos, ha mostrado ser de naturaleza básica; el pH de las superficies remojadas en agua, se conoce que es de 8-10. El aminosilano APES y AAMS son fuertemente básicos cuando se les aplica superficies de óxido que tienen puntos isoeléctricos en el rango de 9.1 (Al^{3+}) a 12.0 (Fe^{2+}), por esto se puede esperar que produzcan una superficie básica. Incluso, del silano no puede esperarse el mejoramiento de la adhesión a un polímero básico por una reacción ácido-base, aunque los dos han demostrado que mejoran el mojado y la adhesión inicial de los epóxidos y los uretanos.(10)

3.4 Métodos de uso en la tecnología de adhesión

En general, los promotores de adhesión podrían ser usados como pretratamientos o como aditivos. En la antigüedad, los promotores eran usados también en solución con un disolvente apropiado o mezcla de disolventes, o incluso como primer de formulación; en la actualidad, puede ser incorporado en el concepto de autoenlace en el adhesivo. La técnica de tratamiento por filtrado puede ser tomada como representante de las dos propuestas. Existen ventajas y desventajas inherentes en ambas propuestas: los métodos de pretratamiento permiten la adhesión específica del promotor que va a ser usado en un sustrato específico para obtener una adhesión óptima, pero tiene la desventaja de introducir un proceso que no está bajo control de manufactura. En la teoría el concepto aditivo de autoenlace es muy deseable, pero en la práctica existen varios parámetros críticos que necesitan ser reconocidos, incluyendo el potencial de reacción del polímero, el agotamiento por el agua, y la vida de estante. En la tecnología de adhesión como contraposición a la tecnología de recubrimientos, el aprovechamiento del aditivo podría no ser tan efectiva.(10)

3.5 Promotores de adhesión por tipo

Existen diversos compuestos químicos que son utilizados como agentes de acoplamiento o promotores de adhesión. A continuación se describen algunos de ellos.

3.5.1 Silanos

Los silanos, de estructura general $R-Si(OR')_3$, donde R es un grupo organofuncional y R' es un grupo hidrolizable, constituyen el grupo tecnológicamente más importante de promotores de adhesión en uso hoy en día, y cuenta con un contexto sólido en la teoría asociada. Las moléculas de silano son bifuncionales, porque contienen grupos silanol polares y grupos organofuncionales capaces de reaccionar con polímeros. El rango de viabilidad comercial de los silanos es amplia y se expande continuamente. Los promotores de adhesión de silano típicos son mostrados en la tabla 4.

Tabla4

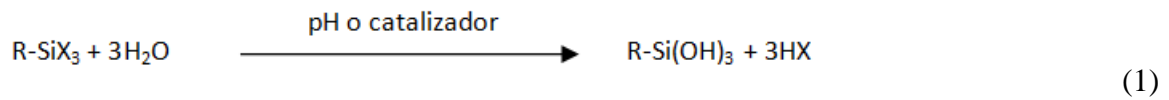
<i>Promotores de Adhesión típicos de silano comercialmente disponibles</i>			
Descripción química	Estructura	GRUPO FUNCIONAL	
		Con polímero	Con sustrato
3-Cloropropiltrimetiloxisilano	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Cloro	Metoxi
Viniltriethoxisilano	$\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Vinil	Etoxi
γ -Metilacriloxipropiltrimetoxisilano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	Metacriloxi	Metoxi
γ -Glicidoxipropiltrimetoxisilano	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH} \quad \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$	Epóxido alifático	Metoxi
γ -Mercaptopropiltrimetoxisilano	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Mercapto	Metoxi
γ -Aminopropiltriethoxisilano	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Amino	Etoxi
N- β -(Aminoetil)Aminopropiltrimetoxisilano	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Amino Diamino	Metoxi

Otros silanos que están teniendo un interés creciente son los silanos con grupos funcionales fluoroalquil, donde la química y los usos de estos ha sido analizada extensamente por Owen y Williams, metacrilato catiónico, y estiril silanos cationicos.(10)

3.5.1.1 Reacciones de acoplamiento de silanos

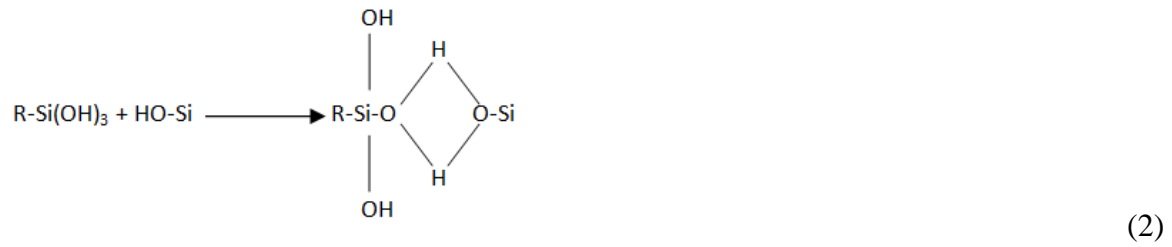
Las reacciones de interés en el acoplamiento de silanos se resumen a continuación:

(a) Hidrólisis del grupo silano:

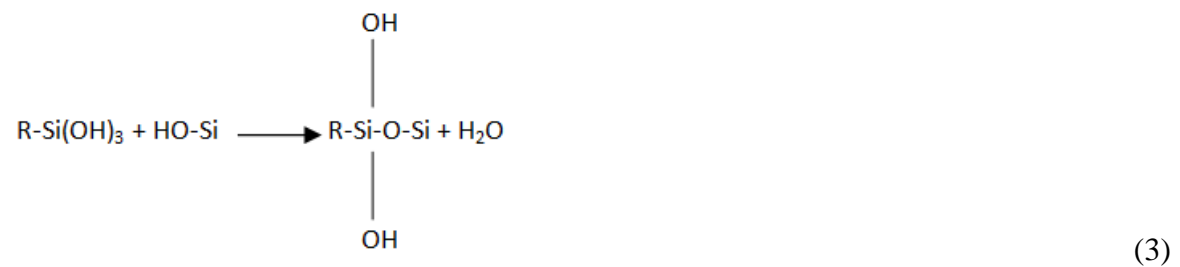


Donde HX es usualmente un alcohol

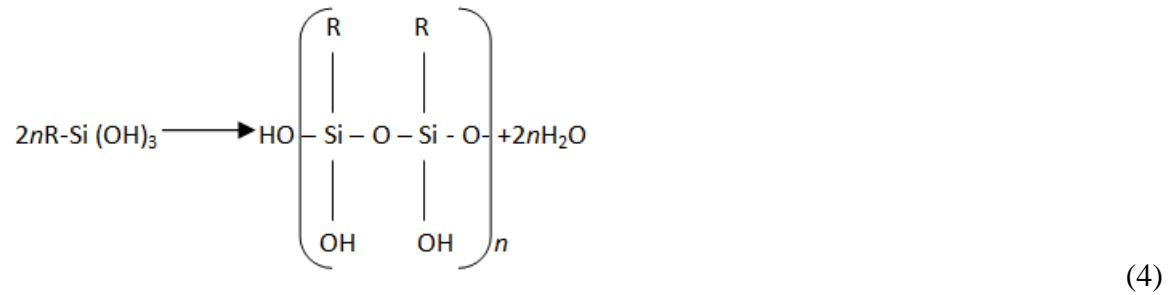
(b) Puente de hidrógeno con la superficie



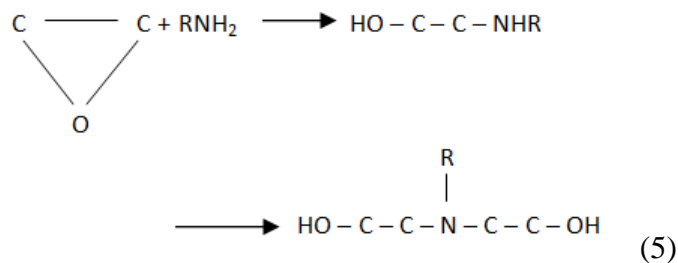
(c) Condensación con la superficie



(d) Polimerización



(e) Reacción con el polímero



En este caso, la reacción del grupo amino primario en un amino-silano con un grupo epóxido.

La hidrólisis, ecuacion. (1), puede tener lugar en la superficie por una reacción de la superficie con agua o una solución, previa a la aplicación, ocurriendo la reacción rápidamente en una solución acuosa neutra o ligeramente ácida y lentamente en solventes hidrocarbonados. Los amino-silano son auto catalíticos, y no dependen enteramente de la hidrólisis por solubilidad acuosa. La polimerización, ecuacion. 4, puede ocurrir no solo en la superficie, sino también en la condensación de los trioles de silano, $RSi(OH)_3$ para formar siloxanos oligomericos como se muestra en la Ecuacion. (3) vía disiloxanoles y trisiloxanoles, pero también pueden formarse en solución antes de la aplicación. La

velocidad a la que ocurre y a la que los oligómeros se vuelven insolubles depende de la concentración de silano, el pH de la solución, la presencia de sales catalíticas solubles, y el tipo de silano. El pH es un factor particularmente importante en la tecnología de silanos.

El grupo hidrolizado silanol puede reaccionar con una superficie inorgánica con grupos hidroxilo para formar puentes de hidrógeno, ecuación. (2), seguida de una condensación para formar enlaces oxano, Ecuación. (3). Esto muestra que tanto la formación de los puentes de hidrógeno como los enlaces de oxano son reversibles. Ecuación (5), la reacción con el polímero, es el ejemplo típico de varias de las reacciones posibles, dependiendo de los grupos funcionales en el silano y el polímero. En el trabajo de capa superficial, Walker ha postulado una variedad de reacciones posibles entre los silanos y los grupos funcionales presentes en las composiciones de epóxido y poliuretano.(10)

3.5.1.2 Naturaleza de las capas de silano en metales y vidrio

Bascom emplea una variedad de técnicas en su estudio de la estructura de las capas de silano, colocadas en sustratos de vidrio y de metal, y concluye que las capas de silanos con grupos funcionales vinil-, amino-, y cloro- fueron depositadas como polisiloxanos, algunos de los cuales pueden fácilmente ser removidos de la superficie por solventes orgánicos o agua. Las medidas del ángulo de contacto en el remanente retenido fuertemente en el material, indica que se trata de una estructura polimérica abierta desde que fue fácilmente penetrada por la humedad de líquidos. La tensión superficial crítica de la capa de silano no fue un factor importante en la promoción de adhesión por silanos, lo cual es indicado por varios valores medidos por debajo del valor mínimo Y_c de cerca de 35 dyn/cm para poliésteres y 43dyn/cm para los epóxidos, en el mojado óptimo ocurrido. Esto sugiere que en el vidrio, el papel de los silanos reactivos se equipara a la reactividad con la polaridad (como se describe en los parámetros de solubilidad) de los grupos organo funcionales. Plueddemann concluye que la reactividad del silano en la co polimerización es mucho más significativa que la polaridad o la humectabilidad.

Las capas colocadas a partir de solventes no polares, son relativamente delgadas ($>1000\text{Å}$) y fácilmente alterada por solventes polares. Una capa de silano adsorbida puede constar de

diferentes sustratos: una interface de silano con enlaces covalentes, una capa intermedia relativamente entrecruzada, y capa sobrepuesta de un material no entrecruzado. En la práctica, las capas adsorbidas tanto en metales como en vidrio son discontinuas, y consisten de islas discretas o aglomerados, llamando a este suceso la teoría de button-down.

La estructura molecular de las capas de silano ha sido demostrado que dependen en gran medida del pH de la solución a la cual este ha sido depositado. Usando espectroscopia infrarroja modificada para examinar las capas de γ -aminopropiltrimetoxisilano (APS) adsorbidas en superficies de hierro y aluminio, Boerio y Williams demostraron que la naturaleza de la capa depende en gran medida del pH. Cuando se deposita con soluciones a pH por debajo de 9.5, las capas fueron de la estructura indicada por la interacción esperada con óxidos que contenían grupos funcionales amino accesibles para la reacción con el polímero. Cuando la solución tenía un pH mayor a 9.5, la estructura de la capa fue de manera contraria, sugiriendo una reacción entre los grupos amino de la superficie. En este caso los grupos organofuncionales no fueron accesibles para la reacción con el polímero. Además, esta estructura boca abajo resultó ser menos estable hidrolíticamente hablando.

En una investigación de epóxidos en conjunto con hierro y titanio, usando γ -APS como primer, Boerio concluyó que aunque la estructura de la capa formada por γ -APS adsorbida encima de los dos metales fue muy similar, el comportamiento de la capa como promotor de adhesión fue muy diferente. El concluyó que el comportamiento estuvo determinado por la orientación de las moléculas de APS hacia la superficie de óxido, y en parte por la estructura total de la película. La orientación estuvo determinada por el punto isoeléctrico del óxido y del pH al cual la capa fue adsorbida sobre el óxido. Una explicación comprensiva de la estructura de la capa de silano APS es presentada por Ishida y colaboradores.(10)

3.5.1.3 Comportamiento de los silanos en la tecnología de adhesión

Boerio y colaboradores muestran que el promedio de tensión de corte del epóxido/titanio en conjunto con el γ -APS al pH de 10.4 o 8.0 tampoco muestra decremento en la fuerza después de la inmersión en agua a 60°C por 60 días; controles sin el primer mostraron

pérdidas del 75% de su fuerza original. Epóxido/hierro en conjunto, con APS a pH 8.0, conservaron 75% de su fuerza original después de 60 días. Kaul y colaboradores investigaron la fuerza del epóxido/aluminio en un lapso de tiempo con γ -APS, y esto mostró que el uso de γ -APS resultó en una baja fuerza de unión comparada con el control que no contenía el primer, y una capa más delgada se produjo incluso con una menor fuerza de unión. La retención de fuerza del control sin primer después de la inversión a 55°C fue de aproximadamente 80% del original, mientras que el que si contenía el primer con secado estándar (1 h a 25°C en vacío) mantenía solo 50% de la fuerza seca. La pieza con primer y deshidratada (10 días a 110°C en vacío) antes de ser unida, mostró más del 95% de retención).

En un artículo particularmente útil, Gledhill y colaboradores investigaron los efectos del tipo de silano, el pH de la solución, la edad de la solución y el secado, en la fuerza de unión de la resina epóxica base bisfenol a diglicidil. En la configuración de la pieza usada como control, Varios silanos fueron investigados. La pieza sin primer mostró una caída en la fuerza de unión de 37 a 5.8 MPa después de 1500 horas de inmersión en agua a 60°C. La pieza tratada con una solución acuosa al 1% de γ -glicidoxi-propiltrimetoxisilano (GPMS), añejadas por periodos de 24 horas antes de la aplicación, muestran una fuerza de retención entre 17.5 y 34.4 MPa después del mismo tiempo de inmersión en agua, con un pico de retención entre 30 y 90 minutos de añejamiento. En un experimento similar usando una solución de 95 partes de etanol con 4 partes de agua, no hubo dependencia del añejamiento de la solución, la pieza registró una fuerza baja, y no hubo evidencia de incremento de resistencia al agua. El intento de acelerar el secado de la capa acuosa de γ -GPMS, resultó en una marcada reducción en la fuerza de unión. En un estudio con adhesivos de bismaleimida, los mismos autores mostraron que el uso de una solución acuosa de γ -APS incremento la fuerza de unión de una pieza sin primer de 9.7MPa-23MPa, pero fue muy dependiente del pH de la solución.

Kerr y Walker investigaron la fuerza de unión de dos sistemas de adhesivos poliéster - poliamida y el adhesivo poliéster-difenilmetano diisocianato aplicados en acero templado, acero inoxidable y aluminio, usando un rango de silanos como primarios de pre tratamiento y aditivos. Esto mostró que no todos los silanos fueron efectivos como

promotores de adhesión en todos los sustratos. El silano más efectivo fue γ -mercaptopropiltrimetoxisilano (MPS) en acero, y acero templado, y N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano (AAMS) en aluminio desengrasado y acero inoxidable, con uretano, donde se tuvo un 20% de mejoramiento en la fuerza de unión. AAMS fue el más efectivo en aluminio desengrasado con epóxido.

En juicios comparativos, se encontró que todos los silanos fueron más efectivos cuando fueron usados como pre tratamientos más que como aditivos, un hallazgo completamente opuesto al encontrado en el caso de los recubrimientos, donde el opuesto es el verdadero. Después de la exposición al 100% de humedad relativa por periodos de 2 años, el acero inoxidable al que se colocó capa de MPS y γ -GMPS mostraron un equilibrio en la retención de fuerza de unión, más del doble que los controles no cubiertos. En vidrio, los valores de retención fueron cuatro o cinco veces más grandes.

Hong y Boerio describieron un uso particularmente práctico de los silanos en la obtención de buena adhesión a un sustrato de acero contaminado con aceite mineral. Ellos mostraron que la adición de 5% de γ -GMPS a adhesivos de epóxido amidoamina curado [Epon 828 y VII5 (both Shell Chemical Co.)] a acero templado contaminado con aceite, incrementa la fuerza de unión inicial de 968 psi a 1556 psi. Más sorprendentemente, la inmersión del espécimen en agua hirviendo por 12 horas incremento a 1681 psi, mientras que el control sin silano decreció a 665 psi.(10)

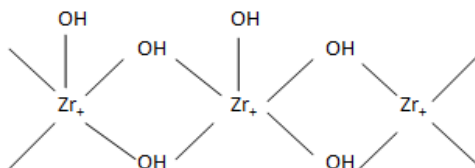
3.5.2 Zirconatos

Compuestos organometálicos basados en zirconio son promovidos activamente como promotores de adhesión y se hace mención de su función como agentes de acoplamiento. Los compuestos de zirconio parecen tener un muy difundido potencial para uso en la industria de polímeros desde que existen tanto en forma soluble en agua como solventes orgánicos.

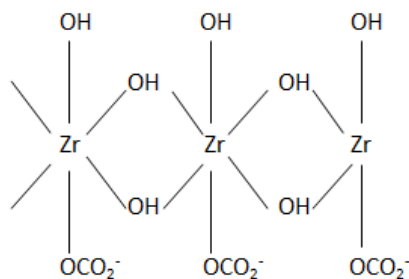
La química acuosa es dominante por hidrólisis, dependiendo de la concentración del zirconio y el ión hidrógeno, y de la naturaleza y concentración de los aniones presente.

Dependiendo del ligante presente, las especies poliméricas en solución pueden ser catiónicas, aniónicas o neutras. Una representación simplificada estructural de las especies poliméricas de zirconio se muestran a continuación:

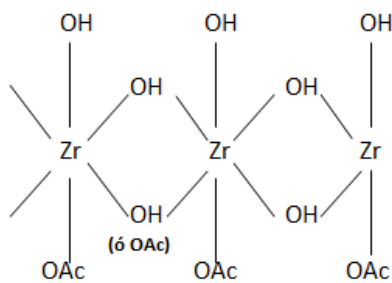
CATIONICO: Oxidloruro de zirconio



ANIÓNICO: Carbonatoamónico de zirconio

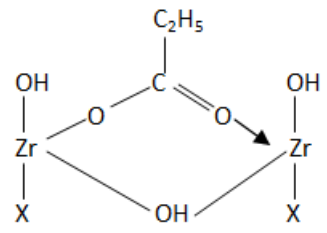


NEUTRO: Acetato de Zirconio



Los compuestos solubles en solvente, incluyen al acetilacetato de zirconio, metacrilato de zirconio y la familia de neoalkoxil zirconatos. Algunos zirconatos comercialmente disponibles se muestran en la tabla 5.

Tabla 5

Agentes acopladores típicos de Zirconato	
Descripción Química	Estructura
Neoalcoxitrineodecanoil zirconato	$\text{RO-Zr} \left(\text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{C}_9\text{H}_{19} \right)_3$
Neoalcoxitrin(dodecanoil)benzen sulfonil Zirconato	$\text{RO-Zr} \left(\text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{S} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_{12}\text{H}_{25} \right)_3$
Neoalcoxitrin(etilenediaminoetil) Zirconato	$\text{RO-Zr} \cdot (\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)_3$
Neoalcoxitrin(m-aminofenil)zirconato	$\text{RO-Zr} \cdot (\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2)_3$
Propionato de zirconio	 <p style="text-align: center;">X=OH ó O₂CC₂H₅</p>

Wang ha descrito la síntesis de una línea soluble de bases de Schiff, de polímeros de coordinación basados en zirconio. (N, N', N'', N'''-tetrasalicilideno-3,3'-diaminobenzidina), zirconio, y otros copolímeros híbridos, los cuales han demostrado mejorar la adhesión en vidrio, sustratos de aluminio para poli (metil metacrilato), polietileno, y polipropileno cuando son usados en compuestos con altos puntos de fusión.

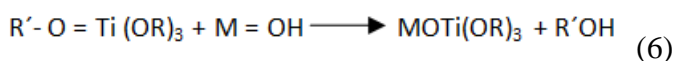
Estudios en el copolímero reactivo PVA (alcohol vinílico comercial), copolímeros de vinil acetato estabilizados con N-metilol acrilamida, y emulsiones de un homopolímero no reactivo de PVA, han mostrado que la resistencia de estos materiales a la inmersión en agua fría, y a la inmersión en agua hirviendo, pueden mejorar considerablemente con la adición de zirconio oxiclorado, zirconio hidroxiclorado y nitrato de zirconio. Estas mejoras en la

resistencia al agua se considera que ocurren en los primeros casos por la interacción entre especies de zirconio polinuclear y grupos funcionales en el polímero y en el último, por reacción con un estabilizador coloidal. En este caso, los compuestos de zirconio son funcionales por un proceso de insolubilización más que como un promotor de adhesión per se, pero el resultado final es un incremento en la adhesión húmeda.

Otros agentes acopladores que contienen zirconio son los zircoaluminatos, los cuales se describen en la literatura como polímeros inorgánicos, los cuales son materiales de masa molecular baja, y que contienen radios atómicos específicos de zirconio y aluminio con dos radicales orgánicos: uno para la estabilidad molecular general y el segundo que confiere organofuncionalidad; El rango comercial incluye compuestos con grupos funcionales amino-, carboxi-, y metacriloxi-. Se afirma que la adición de estos materiales a adhesivos y recubrimientos mejoran el mojado de adhesión.(10)

3.5.3. Titanatos

Un gran número de titanatos patentados se comercializan por Kenrich Petrochemicals, Inc, bajo el nombre comercial de Ken-React, y la mayoría de los datos publicados a cerca de los titanatos, emana de ésta fuente. Se dice que un agente de acoplamiento de titanato típico, provee de seis funciones, mientras que solo tres podrían ser consideradas relevantes para su uso como promotores de adhesión: La reacción del grupo alcoxi del titanato con protones libres en la superficie mineral para formar una capa mono -molecular orgánica en el sustrato; una trans-esterificación resulta del entrecruzamiento con grupos carboxilo e hidroxilo en el polímero, y posiblemente el ligamento de cadenas. Los agentes acopladores de titanato son únicos en esto, y su reacción con protones libres en la superficie del sustrato resulta en una capa mono-molecular en la superficie del mineral se trate de una partícula de recubrimiento o sustrato metálico. La reacción procede de acuerdo a la siguiente ecuación:



Donde R'O es una fracción hidrolizable. Cassidy y Yager especulan que los enlaces de Ester son hidrolizados y una coordinación o condensación ocurre entre el grupo hidroxilo resultante y los grupos superficiales del sustrato. Calvert y colaboradores infieren la

presencia de enlaces fuertes entre el tistearato isopropoxititanico y SiO₂ y Al₂O₃ lo que impide remover el agente acoplador mediante una inmersión constante en agua caliente.

Los estudios de espectroscopia de rayos X de fotoelectrón hechos por Yang y colaboradores muestran que las superficies de aluminio y del acero tratadas con di (dioctil) pirofosfato fueron cubiertas con el agente acoplador de titanato, y en el caso del acero, los grupos octil de la molécula de titanato fueron sobrepuestos, confirmando el punto de vista de que el titanato modifica las superficies de oxido de metal hidrofílico con una capa orgánica hidrofílica. La posibilidad ha sido aumentada de que los sitios de superficie ácida en el vidrio podría catalizar la condensación con la superficie de silanoles cuando el quelato acetil acetonato de titanio es usado. La variedad de tipos químicos incluye monoalcoxi, quelato, neoalcoxi y cicloheteroátomos. Algunas de las variedades que se encuentran a nivel comercial de agentes acopladores de titanato, se muestran en la tabla 6.

Tabla6

Agentes acopladores típicos de Titanato		
Descripción química	Estructura	Tipo
Isopropil tri(N-etilaminoetilamino) titanato	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-O-Ti(-O-C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3 \end{array}$	Monoalcoxi
Isopropil triisostearoil titanato	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-O-Ti(-O-CCH}_{17}\text{H}_{35})_3 \end{array}$	Monoalcoxi
Titanio di(dioctilpirofosfato)oxi acetato		Monoalcoxi
Tetraisopropil di(dietilfosfito)titanato	$(\text{CH}_3\text{-CH-O-})_4\text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H-P(OC}_8\text{H}_{17})_2 \end{array} \right)$	Coordinado
Neoalcoxitri[p-N-(β-aminoetil)aminofenil] titanato	$\text{RO - Ti(OC}_6\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3$	Neoalcoxi

Si bien, existen varias referencias del mejoramiento de la adhesión de recubrimientos obtenidos por el uso de titanatos, los datos numéricos son escasos, y algunos disponibles

están en función de su uso en conjunto con adhesivos. La literatura contiene evidencia contradictoria en los valores de los promotores de adhesión de titanato, y en una investigación de 8 titanatos estudiados con resina acrílica, solo dos titanatos actuaron mejor que los controles sin titanato, por esta razón se ha dicho que los alquil titanatos son efectivos como agentes acopladores para polietileno. Usando isopropil tri-isostearyl titanato como primario para piezas de polietileno/ Al_2O_3 , Sung y colaboradores sugirieron que la función de este titanato particular como promotor de adhesión en un sistema, observaron que al calentar el titanato por arriba de 70°C en vacío, resultaba en un incremento significativo en la fuerza necesaria para desprender el recubrimiento.

Calvert y colaboradores han demostrado la presencia de isopropil isoestearato e isopropil laurato en el isopropil triisostearyl titanato comercial, y concluyeron que por esta razón, el producto comercial no funcionaba como promotor de adhesión; el tratamiento con 70°C al vacío remueve estos esteres de ácidos grasos. Se ha sugerido por el autor que las fallas en la obtención de mejora en la adhesión usando titanatos pueden remediarse al aislar el compuesto puro. (B. Nordenheim, private communication, 1988). Es posible que la adhesión se mejore cuando los titanatos comerciales son usados como aditivos más que como primarios de pre tratamiento.

Solamente es claro decir que en la literatura comercial se enfatiza que es crítico el uso de la cantidad correcta de agentes acopladores de titanato. El uso de cantidades excesivas es probablemente el factor más significativo en las pruebas que presentan problemas de aplicación. Esta erróneamente recomendado que los titanatos seleccionados deben examinarse en rangos de concentraciones de 0.1 a 2.0% en peso en un sistema de recubrimiento e incluso más bajas para sistemas sin recubrimiento. El exceso de titanato puede resultar en grupos alcoxi sin reaccionar en la superficie, por lo cual, se pierde la adhesión al polímero. Esto puede llevar a una conclusión errónea de que un titanato particular es inadecuado e incluso perjudicial.

En general, los titanatos con más fracciones orgánicas polares como el isopropiltri(N-etilendiamino) etil titanato y el nelakcoxitri [-P-N-(β -aminoetil) amino fenil] titanato, son recomendados para la promoción de adhesión a sustratos polares. Los titanatos con

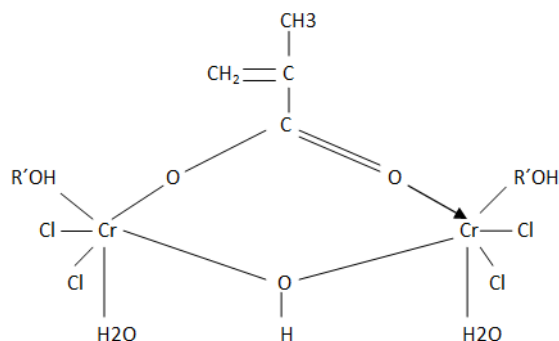
relativas fracciones no polares, como los carboxi titanatos alifáticos y el isopropiltri (dioctilfosfato) titanato, se adherirán mejor a sustratos no polares.(10)

3.5.4 Promotores de adhesión que contienen cromo

Los promotores de adhesión que contienen cromo se clasifican en dos clases: en inorgánicos y complejos orgánicos. Ejemplos de los primeros son los recubrimientos de conversión con cromatos usados ampliamente en la industria aeroespacial, por el pretratamiento del aluminio y sus derivados. Si bien actúan como recubrimientos anticorrosivos, también mejoran la adhesión de pintura sustancialmente. Los recubrimientos de conversión con cromatos que podrían ser los de fosfato de cromo (amorfo, acelerado o no acelerado), podrían ser aplicados por cepillado sumergido, o por aspersión. El tipo de fosfato de cromo cristalino es normalmente restringido para superficies de acero.

Ejemplos de los tipos orgánicos son los complejos de coordinación de cloruro de cromo trivalente con ácidos carboxílicos (Volan manufacturado por Du Pont). El complejo de metacrilato de cromo es bien conocido en la tecnología de fibra de vidrio. En una solución acuosa, el cloruro de cromo se hidroliza para formar sales básicas que forman sales oligoméricas a través de la solvatación de grupos hidroxilo de las moléculas de cromo adyacentes. Los grupos hidroxilo también se unen a los grupos silanol de la superficie del vidrio vía puentes de hidrógeno, y posibles enlaces covalentes con el oxano. Los grupos ácidos orgánicos desarrollan un enlace bastante estable con el cromo por coordinación con los átomos de cromo adyacentes. Han sido propuestos otros complejos de cromo con grupos funcionales de ácidos carboxílico.

La siguiente es una estructura típica:



Volan (82), ha dicho que un compuesto trivalente de cromo coordinado con fumarato es un promotor de adhesión efectivo para recubrimientos de polietileno en aluminio.

3.5.5 Otros promotores de adhesión

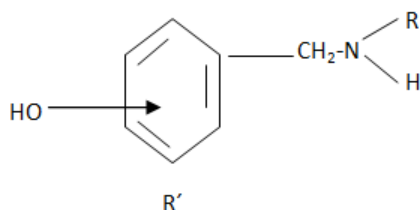
Además de los promotores de adhesión organometálicos, un gran número de compuestos inorgánicos, organometálicos y orgánicos han sido investigados, usualmente en adhesivos específicos, en recubrimientos o en sustratos seleccionados. Una cantidad conocida de agentes de acoplamiento en uso al principio en 1969 es proporcionada por Cassidy y Yager. Aunque mucha de la información reportada de otros promotores de adhesión incluyen su uso con recubrimientos, es probable que varios pudieran estar disponibles para uso con adhesivos y por lo tanto han captado un interés especial.(10)

3.5.5.1 Compuestos que contienen fósforo

El tritolil fosfato (TTP) ha sido examinado como pre tratamiento para vidrio en epóxido laminado y adhesivos termoplásticos para unión de poli(cloro vinil) a aluminio, acero con zinc y acrilonitrilo-butadieno estireno con aluminio. Los esterres Mono- y di fosfato, están disponibles como primarios que promueven la adhesión para adhesivos de acrílico en metal, fosfato ácido insaturado ha sido propuesto como primario para el uso en metales que van a ser unidos con adhesivos iniciados por radicales libres, y los esterres de tiofosfato han sido sugeridos como adhesivos para ser usados en plásticos, cerámicas y metales.(10)

3.5.5.2. Aminas

De las hidroxibenzaminas se ha reportado que mejoran la adhesión en una amplia variedad de recubrimientos con zinc y cadmio y otros sustratos metálicos cuando son usados como pre tratamientos o como aditivos. Las aminas del hidroxietileno insaturado, se ha dicho que mejoran la adhesión en sistema a base de agua, y las aminas han sido evaluadas como promotores de adhesión para adhesivos de isocianato aromático aplicado sobre vidrio y otros sustratos. Las aminas alifáticas primarias mejoran la unión de poliolefinas y el polietilen poliamina oxietilado para la unión polímero-polímero.



La 4-Etilpiperidina ha mostrado ser un buen promotor de adhesión, la aminoetilpiperidina ha mostrado ser benéfica en sistemas acero-epóxido, y los primarios basados en derivados de piperidina mejoran la adhesión de los adhesivos a aluminio y a acero templado. Los derivados de piridina como el 2-(2-metiletil) piridina son reportados como primarios

efectivos para la unión de polímeros no polares y cristalinos con adhesivos de cianoacrilato(10)

3.5.5.3 Resinas orgánicas

Una amplia variedad de resinas orgánicas han sido reportadas, como promotoras de adhesión en varios sustratos diferentes, Mahajan y Ghatge han reportado que el uso de resina epóxica líquida (con un equivalente epóxico de 260) mejoran sustancialmente la adhesión inicial de selladores polisulfato a aluminio anodizado. Primarios de fluorocarbono oxigenado mejoran la unión a sustratos de poliacetal y poliamida-imida. Un primario a base de copolímero etilen-vinil mercaptoacetato ha demostrado que mejora la adhesión de adhesivos epóxicos al acero. Los primarios que contienen fiorganopolisiloxano, mejoran la adhesión a elastómeros de silicón, y una resina de polieter con grupos ácidos aminofosfórico son mejoradores de la adhesión al acero, al hierro galvanizado y al aluminio.

3.6 Efectos de otros promotores de adhesión

Debe notarse que efectos colaterales pueden ser posibles cuando se usan promotores de adhesión/agentes acopladores como aditivos en adhesivos y recubrimientos, usualmente benéficos, pero no siempre es así.

Los efectos benéficos del uso de titanatos incluyen la de aglomeración, el mejoramiento de mojado, mejora la resistencia a la corrosión, incrementa la hidrofobicidad, la conductividad eléctrica en sistemas de conducción, y la resistencia a la acidez. Toda la reología de los sistemas de recubrimiento podría ser cambiada tanto por silanos como por titanatos para formulación de productos. Los silanos, particularmente los amino silanos, podrían funcionar como agentes de curado o aceleradores de la adhesión de adhesivos de epóxido y poliuretano, pero pueden reducir la vida del sistema mixto. Estos efectos adversos pueden ser considerados en la selección, o en el rechazo de los promotores de adhesión, incluso si la adhesión es la principal preocupación.(10)

3.7. Descripción general de un sistema de recubrimiento automotriz OEM:

3.7.1. Sustrato

La poliolefina termoplástica, también conocida como TPO (Thermoplastic Polyolefin), es ampliamente utilizada en defensas, molduras laterales de la carrocería y partes plásticas en interiores de los autos. La TPO es muy difícil de humedecer debido a su baja energía superficial y, por lo tanto, es difícil de pintar. (11)

Propiedades generales del sustrato:

Propiedades físicas

- La densidad del polipropileno, está comprendida entre 0.90 y 0.93 gr/cm³
Por ser tan baja permite la fabricación de productos ligeros o de bajo peso.
- Es un material más rígido que la mayoría de los termoplásticos. Una carga de 25.5 kg/cm.² aplicada durante 24 horas no produce deformación apreciable a temperatura ambiente y resiste hasta los 70 grados C.
- Posee una gran capacidad de recuperación elástica.
- Tiene una excelente compatibilidad con el medio.
- Es un material fácil de reciclar
- Posee alta resistencia al impacto.

Propiedades mecánicas

- Puede utilizarse en calidad de material para elementos deslizantes no lubricados.
- Tiene buena resistencia superficial.
- Tiene buena resistencia química a la humedad y al calor sin deformarse.
- Tiene buena dureza superficial y estabilidad dimensional.

Propiedades eléctricas

- La resistencia eléctrica transversal es superior a 1016 Ω cm.
- Por presentar buena polaridad, su factor de pérdidas es bajo.
- Tiene muy buena rigidez dieléctrica.

Propiedades químicas

- Tiene naturaleza no-polar, y por esto posee gran resistencia a agentes químicos.
- Presenta poca absorción de agua, por lo tanto no presenta mucha humedad.
- Tiene gran resistencia a soluciones de detergentes comerciales.
- El polipropileno como los polietilenos tiene una buena resistencia química pero una resistencia débil a los rayos UV (salvo estabilización o protección previa). (12)

3.7.2. Promotores de adhesión (ya descritos en 3.1.1)

3.7.2.1. Propiedades de los promotores de adhesión Clorados

- Aumenta la solubilidad de la base de polipropileno, aumenta la compatibilidad con otras resinas, reduce la temperatura de transición vítrea (Tg)⁴.
- Los productos con 20% de cloro en peso son útiles como primarios, solamente son soluble en solventes aromáticos, tienen compatibilidad limitada con resinas, al hornear se producen las propiedades máximas.
- Los productos con 30% de cloro en peso se utilizan como aditivos, son solubles en aromáticos, ésteres, cetonas, tienen más compatibilidad con resinas, y forman la película a temperaturas ambientales.

3.7.2.2. Funcionalidad de Promotores de Adhesión

- Funcionalidad orgánica

Aumenta la adherencia de la pintura o tinta a la capa de promotor de adhesión, el efecto de resistencia a la gasolina depende del tipo de modificación, grado de sustitución, y limitaciones en el proceso de producción, puede afectar la resistencia al agua positivamente o negativamente dependiendo en el tipo de grupos químicos utilizados.

⁴Es la temperatura a la que se da una pseudotransición termodinámica en materiales vítreos. Se encuentra en vidrios, polímeros y otros materiales inorgánicos amorfos. En esta temperatura el polímero deja de ser rígido y comienza a ser ahulado o blando. Se entiende que es un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del material.

La funcionalidad puede reemplazar la cloración, es muy dependiente en la selección de la base de poliolefina.

3.7.3 Primario

Una capa de primario en los plásticos automotrices es una necesidad para el recubrimiento final de plásticos rígidos tales como SMC (SheetMoldedComposites), poliéster o sustratos base nylon. El papel del primario es cubrir cualquier pequeña imperfección que pudiera estar presente como resultado del proceso de moldeo o a la naturaleza misma del plástico. También actúa como una capa conductiva que facilita la aplicación electrostática de las capas de recubrimiento posteriores. El primario también protege el sustrato contra los efectos nocivos de los rayos UV. Con frecuencia, los primarios se colorean para poder emplear una película de base con el mínimo espesor y reducir al máximo los posibles daños por el golpeteo de grava en el pavimento.

3.7.4. Base

La base (basecoat) es la capa de recubrimiento que aporta el color y los efectos estéticos. Ésta debe dar una apariencia uniforme desde el inicio y durar muchos años sin desvanecerse. Para cumplir con los requerimientos de los vehículos modernos, las bases con frecuencia incluyen micas, hojuelas de aluminio y otros efectos de pigmentación, que pueden incorporarse en una capa de base o en una capa independiente, por ejemplo en dos tonos. Si se utilizan dos capas de base, la estructura de sándwich que se forma con la clara se denomina tri-capa (tricoat topcoat) (11)

3.7.5. Transparentes

La transparente es la capa del recubrimiento que forma la última interface con el medio ambiente. Es responsable de la mayor parte del desempeño tecnológico y debe tener capacidad para resistir las agresiones ambientales, las máquinas del lavado de autos y otros agentes externos. Para mejorar el desempeño contra todos estos factores, los sistemas de recubrimiento para los OEMs pasaron de los sistemas monocapa a los sistemas bicapa (base/clara). La clara en combinación con la base forma la última capa automotriz y da al vehículo su apariencia final (11)

Desde un punto de vista químico, un polímero funcionalizado se puede definir, como un compuesto con grupos funcionales específicos, que es capaz de participar en diferentes procesos químicos sin sufrir degradación.

Las ventajas ofrecidas por los materiales funcionalizados son múltiples, y sus aplicaciones se han hecho extensivas a diversas áreas. Esto hace que, materiales inertes puedan ser funcionalizados adecuadamente y ser utilizados como adhesivos. Además, la introducción de grupos funcionales puede servir como *punto de anclaje* de diferentes moléculas orgánicas. (13)

Una poliolefina clorada es justamente, un polímero funcionalizado, con la estructura que se ejemplifica en la figura 5.

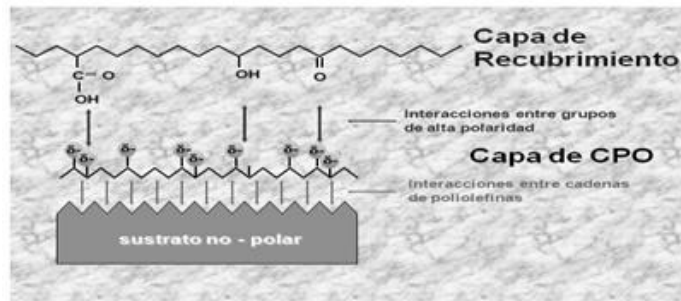
Figura 5 representación de un polímero funcionalizado



La parte de la molécula formada por la cadena principal del polímero le proporciona afinidad con el sustrato, mientras que sus grupos funcionales la hacen afín con los grupos funcionales que contiene la resina base de la capa de recubrimiento.

El resultado es un conjunto de interacciones que darán como resultado alguno o varios de los tipos de adhesión ya mencionados con anterioridad entre el sustrato, entre el promotor de adhesión y la capa de recubrimiento. Estas interacciones quedan ejemplificadas en la figura 6.

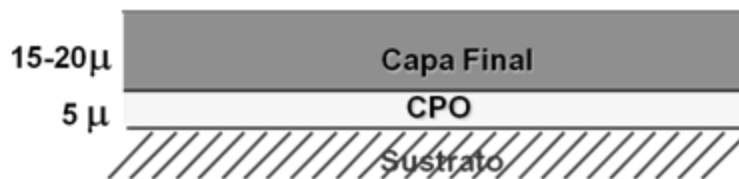
Figura 6 Representación de las interacciones sustrato-promotor de adhesión-recubrimiento



El control del grosor de la capa de promotor de adhesión es crítico.

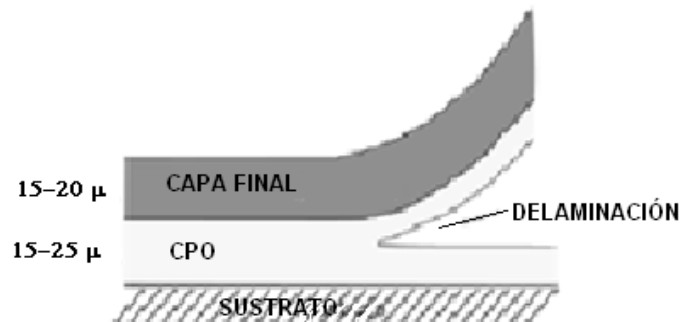
La aplicación de capas delgadas que se encuentren entre 5-7 micras de espesor, tienen cohesión suficiente para soportar el recubrimiento (Figura 7)

Figura 7



La aplicación de capas gruesas con espesor mayor a 10 micras no tienen cohesión suficiente para resistir delaminación. (Figura 8)

Figura 8



3.8. La evaluación de promotores de adhesión

El comportamiento de promotores de adhesión puede ser difícil de evaluar. Muchos materiales proveen adhesión excelente de pinturas y tintas a sustratos de poliolefina. Las dificultades se presentan cuando los desafíos ambientales sobre la vida de la parte pintada son considerados. Para partes automotores exteriores, estos incluyen contacto con agua, gasolina, y otros fluidos del coche, condiciones de lavado que incluyen agua a presión y temperatura alta y daño mecánico como impactos de proyectiles y choques. Algunas pruebas han sido desarrolladas para medir el comportamiento del recubrimiento en condiciones que reproducen las reales de uso.

3.8.1 Prueba de adhesión mecánica

La prueba fundamental para el comportamiento de un promotor de adherencia es la adhesión mecánica utilizando fuerzas que pueden potencialmente desgarrar el recubrimiento del sustrato. La prueba más común de estas es la adhesión de cinta(14) en la cual el recubrimiento se corta en forma de cuadrícula; una cinta sensible a la presión se pega encima y acto seguido se separa rápidamente de la superficie. Se mide entonces el porcentaje de la pintura que permanece adherida a la superficie.

3.8.2 Esfuerzo de desgarramiento

El esfuerzo de desgarramiento es otra prueba en la que una correa flexible se cubre con el recubrimiento y entonces es jalado con un equipo de resistencia a tensión que mide el esfuerzo real requerido para remover el recubrimiento. Esta prueba es útil para identificar la interfase más débil del sistema.

3.8.3 Prueba con gravelómetro

La prueba con gravelómetro mide la resistencia de los recubrimientos a impactos con proyectiles como la grava de la calle. En esta prueba una muestra es bombardeada con grava a temperaturas entre -30 a 40°C para observar el daño físico al recubrimiento con impactos múltiples a alta velocidad.

3.8.4 Resistencia al agua

La resistencia al agua es un desafío difícil para un promotor de adherencia; complicado por la variedad de condiciones en que las partes pintadas están expuestas al agua: Humedad, inmersión, agua aspirada con o sin sal y lavado con agua caliente a presión alta. Las pruebas para medir la resistencia al agua de recubrimientos incluyen Condensación Cleveland(15) e inmersión en agua.

3.8.4.1 Prueba de condensación Cleveland

En la prueba de Condensación Cleveland los paneles pintados están expuestos a 100% de humedad a temperaturas entre 40-60°C por 504 horas o hasta que haya falla de adherencia.

3.8.4.2 Prueba de inmersión en agua

La inmersión en agua es similar con la diferencia que las muestras se ponen en un baño de agua a 40°C(15). Durante la prueba las muestras se observan periódicamente para detectar formación de ampollas y para hacer la prueba de adhesión de cinta.

3.8.4.3 Lavado con alta presión

El lavado con alta presión puede producir fuerzas del doble de magnitud de las que se encuentran en las pruebas de adhesión de cinta. En esta prueba una muestra cortada en “X” se expone a agua atomizada a presión y temperatura altas de una máquina de lavado a presión⁵. La presión del agua, la temperatura, la distancia entre la muestra y el atomizador de agua, la duración de la prueba y la interpretación de los resultados puede cambiar dependiendo de las especificaciones del fabricante de autos. El agua atomizada usada en la prueba también puede raspar los grados más blandos de TPO que puede interpretarse como un fracaso del recubrimiento cuando en realidad el fracaso está en el sustrato.

3.8.5 Resistencia a la gasolina

La resistencia a la gasolina también es un requerimiento importante para recubrimientos automotores. Hay dos métodos comunes para probar la resistencia que incluyen el método

⁵Como los de Alfred Kärcher GmbH & Co. Alemania. Algunos métodos especifican equipo de Kärcher y frecuentemente esta prueba se llama la Prueba Kärcher.

GM 9501P usando una mezcla de gasolina simulada por 45% tolueno y 55% nafta y el método Juntunen modificado por Ford que usa una mezcla de gasolina simulada por 45% iso-octano, 45% tolueno y 10% alcohol etílico. El método de Ford es mucho más severo. Para hacer la prueba la muestra se corta en una patrón de cuadrícula 10 x 10 y luego se sumerge en la mezcla especificada por 60 minutos o más. La muestra se observa cada 15 minutos para determinar el porcentaje de área sin daño al recubrimiento y para medir las áreas con fracaso parcial o “lifting”.

Otra variable importante en la evaluación de un promotor de adhesión es la gama de sustratos usados en la industria y los tipos diferentes de imprimantes, capas base, capas transparentes, y mono-capas usadas en acabados automotores. El sustrato puede afectar el comportamiento de los promotores de adhesión pues su composición puede variar desde homopolímero de propileno hasta TPO con un nivel de modificación alto y modulo bajo. Es prudente evaluar el promotor de adhesión sobre varios grados de sustratos. Los sistemas de pintura aplicados sobre un imprimante con promotor de adhesión son también muy variables. En sistemas bicapa, la capa base típicamente es una melamina de un componente (1K) o uretano de dos componentes (2K). También la capa transparente puede ser una composición de 1K o 2K. Sistemas mono-capas pueden ser lacas termoplásticas, 1K termoplástico o 2K termofijo. Las condiciones para el curado de la pintura pueden extenderse desde tan bajo como 60°C para recubrimientos de repintado hasta 120°C para algunos sistemas OEM. Finalmente la formulación del imprimante es otra variable importante. La composición del imprimante puede ser tan sencilla como una solución de promotor de adhesión diluido a 5% de sólidos y aplicado en una capa delgada (<10 micras) o tan complicada como una mezcla con otras resinas y pigmentos aplicada en una capa de 25 micras.

3.9. Evaluación de productos comerciales

Se evalúan dos productos nuevos que representan un avance en la tecnología de promotores de adhesión. El primero de estos es el CP 730-1® de Eastman, una CPO con 21-22% de cloro en peso. Los objetivos del proyecto fueron el aumento de la resistencia a la gasolina de pinturas de 1K – 1K capa base / capa transparente sin sacrificios en la

resistencia al agua, para permitir la aplicación de todo tipo de pinturas independientemente de las condiciones de curado y para producir igual adherencia sobre todo tipo de sustratos TPO comparado con CPOs similares. El CP 730-1® fue formulado en un imprimante de 5% de sólidos y se evaluó su resistencia a agua y gasolina comparado con dos CPOs disponibles comercialmente usando dos tipos de TPO y dos sistemas de pinturas disponibles comercialmente. También se evaluó la resistencia del CP-730-1® al agua atomizada a alta presión (prueba Kärcher) usando un sistema bicapa de 1K – 2K pintura comercial de repintado y una pintura de repintado monocapa 2K. Ambos sistemas fueron aplicados y curados a 60°C según las instrucciones del proveedor. Los promotores de adhesión para la prueba Kärcher fueron aplicados como un imprimante sencillo de sólidos bajos o como un imprimante formulado usando una resina de poliuretano aromático y pigmento de bióxido de titanio con concentración de CPO a 10% de los sólidos del sistema de resinas. El comportamiento de CP 730-1 en la prueba Kärcher fue comparado con otros cuatro tipos de CPO. Los resultados de Condensación Cleveland y resistencia a gasolina están mostrados en las Tablas 7 y 8. Los resultados para las pruebas Kärcher se muestran en las Figuras 5-10.

Tabla7

Resultados de resistencia a gasolina por 1-hora con método GM 9501P de CP 730-1 y otros CPOs

Sistema de Pintura ¹	Tipo TPO	Proveedor de Pintura	CP 730-1		CPO-A		CPO-B	
			% Retenido	% Lifting	% Retenido	% Lifting	% Retenido	% Lifting
1K/1KBase Plateada	A ⁴	1	100	0	0 ²	N/A ²	93	49
1K/1K Base Blanca	A	1	100	0	13	13	98	74
1K/1K Base Blanca	B ⁵	2	100	0	82	82	100	6
1K/1KBase Plateada	B	2	100	0	0 ³	N/A ³	100	0

¹CPO aplicada a un espesor de 2.5-7 micras con secado en aire. Horneado de la pintura a 125°C por 20 minutos.

²Todas las muestras con CPO-A fracasaron completamente en 43 minutos. Lifting no aplica en casos de fracaso completo.

³Todas las muestras con CPO-A fracasaron completamente en 40 minutos. Lifting no aplica en casos de fracaso completo.

⁴ A = Solvay D-161B

⁵ B = Solvay Sequel 1440

Tabla8

Resultados de condensación Cleveland por 504-horas de CP 730-1 y otros CPOs

Sistema De Pintura ²	Tipo TPO	Proveedor de Pintura	CP 730-1		CPO-A		CPO-B	
			% Retenido	Ampolla ¹	% Retenido	Ampolla	% Retenido	Ampolla
1K/1K Base Plateada	A ³	1	100	8F	100	8F	100	8F
1K/1K Base Blanco	A	1	100	8F	100	8M	100	8F
1K/1K Base Blanco	A	2	100	8F	100	8D	100	4F
1K/1K Base Plateada	B ⁴	1	100	8F	100	8F	100	8F
1K/1K Base Blanco	B	1	100	8F	100	8F	100	8F
1K/1K Base Blanco	B	2	100	6F	100	8D	100	6M

¹Índice de Ampollas: Tamaño es 2, 4,6, o 8 con 2 el más grande y 8 el más pequeño. Densidad es una escala de letras en que F = Pocos, M = Mediano, y D = Denso Una muestra sin ampollas es 10 en la escala.

²CPO aplicada a un espesor de 2.5-7 micras con secado en aire. Horneado de la pintura a 125°C por 20 minutos.

³A = Solvay D-161B

⁴B = Solvay Sequel 1440

CP 730-1 mostró resistencia superior a la gasolina y fue el único CPO no afectado con todas las combinaciones de pintura y TPO; lo cual cumple con uno de los tres objetivos del proyecto. CPO-B en segundo lugar no mostró daño solamente en un caso y exhibió lifting no aceptable en dos de los cuatro sistemas. Debido a que las pruebas incluyen cuatro tipos de capas base de dos proveedores y dos tipos de TPO los resultados indican que el CP 730-1 es aplicable más universalmente que todos los otros grados de CPO probados.

Las pruebas de Condensación Cleveland muestran que el CP 730-1 no perdió ninguna adhesión en ninguno de los sistemas probados y presentó algún ampollamiento solamente en una muestra. Ninguna de las CPOs probadas perdió adhesión y todos mostraron formación de ampollas a niveles distintos dependiendo de la combinación de capa base y TPO usado. En este caso el CPO-A ocupó el segundo lugar con solo el desarrollo de ampollas pequeñas de tamaño 8 con densidad variable dependiendo de la pintura y TPO usado. Los resultados indican que el CP 730-1 ha logrado una mejor resistencia a la gasolina sin sacrificar la resistencia al agua, tal como se deseaba.

Figura 9 Resultados de Prueba Kärcher de CP 730-1



Figura 10 Resultados de Prueba Kärcher de CPO-A



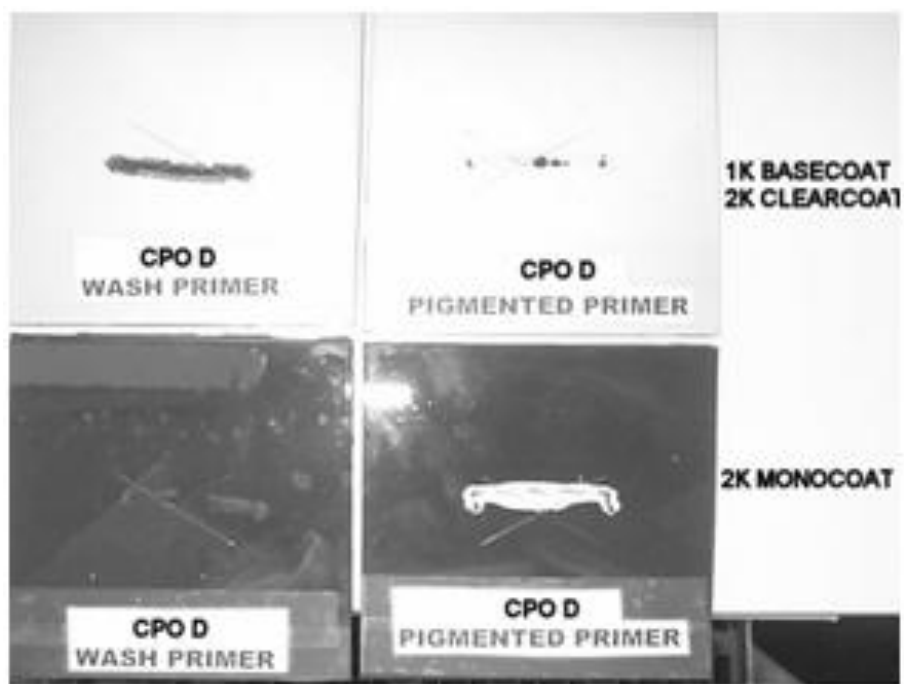
Figura 11 Resultados de Prueba Kärcher de CPO-B



Figura 12



Figura 13 Resultados de Prueba Kärcher de CPO-D



Las condiciones usadas para las pruebas con equipo Kärcher fueron: Presión de agua de 67 bar (980 psi), temperatura del agua 70°C, separación entre el panel y el atomizador de agua de 10 cm, duración de la prueba de 1 minuto y tasa de flujo del agua de 700 litros por hora tal como se especifica en el método de Renault. Los resultados muestran que CP 730-1 tiene las mejores propiedades de todos los cinco CPOs probados aunque los resultados de CP 730-1, CPO-C y CPO-D son muy parecidos. En el caso de la pintura de 1K monocapa aplicada sobre el imprimante pigmentado la mayoría del fracaso fue entre la capa de imprimante y el acabado. En todas las otras combinaciones la mayoría del fracaso mostrado fue entre el promotor de adhesión y el sustrato. En algunos casos el fracaso mostrado ocurrió a causa de la abrasión del sustrato y no a causa del desgarramiento del recubrimiento.

El otro producto nuevo evaluado fue AP 550-1® de Eastman promotor de adhesión no clorado. En el 2000 Eastman Chemical Company introdujo su primer producto no clorado, AP 440-1. Comparado a CPO este promotor de adhesión tiene resistencia superior a la gasolina y mejor desempeño en sistemas de capa base de 2K con temperatura baja de curado. Hay algunas desventajas a AP 440-1 que incluyen resistencia a agua reducida y adhesión baja con capa bases de 1K. Se emprendió un proyecto para desarrollar un

producto mejorado sin pérdida de las propiedades buenas del AP 440-1. El resultado es la introducción del AP 550-1.

Para evaluar el éxito del desarrollo del AP 550-1 el producto fue probado con resistencia de Condensación Cleveland, resistencia a la gasolina con el método Juntunen modificado por Ford y resistencia a agua caliente atomizada a alta presión Kärcher. Las pruebas de Condensación Cleveland y resistencia a gasolina utilizaron dos grados de TPO y combinaciones de pinturas de 1K/1K (horneada de 120°C por 40 minutos), 1K/2K (horneada de 120°C por 40 minutos) y 2K/2K (horneada de 80°C por 40 minutos). Los resultados con AP 550-1 comparado con AP 440-1 se muestran en las Tablas 9 y 10.

Tabla9

Resultados de resistencia a gasolina de AP 550-1 y AP 440-1 por 1-hora. Método Juntunen modificado por Ford

Sistema de Pintura	Tipo de TPO	Proveedor de La Pintura	AP 550-1		AP 440-1	
			% Retenido	% Lifting	% Retenido	% Lifting
1K / 1K	A ⁴	1	100	0	23 ¹	8 ¹
1K / 2K	A	3	100	0	0 ²	N/A ²
2K / 2K	A	4	100	0	100	0
1K / 1K	B ⁵	1	100	0	74	50
1K / 2K	B	3	18	0	11 ³	0 ³
2K / 2K	B	4	100	0	100	0

¹ 2 de 3 muestras fracasaron completamente en 30 minutos. La cifra es de una muestra con pintura retenida después de 1 hora.

² Todas las muestras fracasaron en 30 minutos. Lifting se evalúa solamente cuando alguna pintura permanece al fin de la prueba.

³ 2 de 3 muestras fracasaron completamente en 30 minutos. El resultado es de una muestra con pintura retenida después de 1 hora.

⁴ A = Montell Hifax CA187

⁵ B = Solvay Sequel 1440

Tabla10

Resultados de AP 550-1 y AP 440-1 de resistencia condensación Cleveland de 504- horas

Sistema de Pintura	Tipo de TPO	Proveedor de La Pintura	AP 550-1		AP 440-1	
			% Retenido	Ampollas	% Retenido	Ampollas
1K / 1K	A ³	1	100	8F	0 ¹	N/A ¹
1K / 2K	A	3	100	8F	66 ²	8F
2K / 2K	A	4	100	8F	100	8F
1K / 1K	B ⁴	1	100	8F	0 ¹	N/A ¹
1K / 2K	B	3	100	8F	100	8F
2K /	B	4	100	8F	100	8F

¹ Todas las muestras fracasaron completamente en 24 horas. Si no hay pintura que permanece, no hay ampollas.

² 1 de 3 muestras fracasó en 216 horas.

³ A = Montell Hifax CA187

⁴ B = Solvay Sequel 1440

Los resultados más favorables de AP 550-1 vienen de las pruebas de Condensación Cleveland. Estas pruebas indican que con el AP 550-1 se ha logrado una mejor resistencia al agua y la adhesión deseada para 1K capas base. No hubo pérdida de adhesión mostrada en ninguna de las muestras hechas con AP 550-1 comparada con las hechas con AP 440-1 que perdieron adhesión con 1K capa bases. Los resultados de resistencia a la gasolina son parecidos con AP 550-1 mostrando propiedades iguales o mejores que AP 440-1 en todos los casos.

La resistencia superior a la gasolina según el método de Ford es evidente en la Figura 6 con una comparación entre AP 550-1, CP 730-1 y otros dos grados de CPO. La severidad de esta prueba fue aumentada por la adición de una prueba de adhesión con cinta después de un baño de 1 hora en gasolina. Esta foto muestra que AP 550-1 no fue afectada por la gasolina en 1 hora. La muestra con CP 730-1 tiene algo de lifting mientras que ambos CPO-A y CPO-E fracasaron completamente.

Figura 8: Resistencia a La Gasolina Juntunen Modificado Por Ford de AP 550-1, CP 730-1, CPO-A y CPO-E

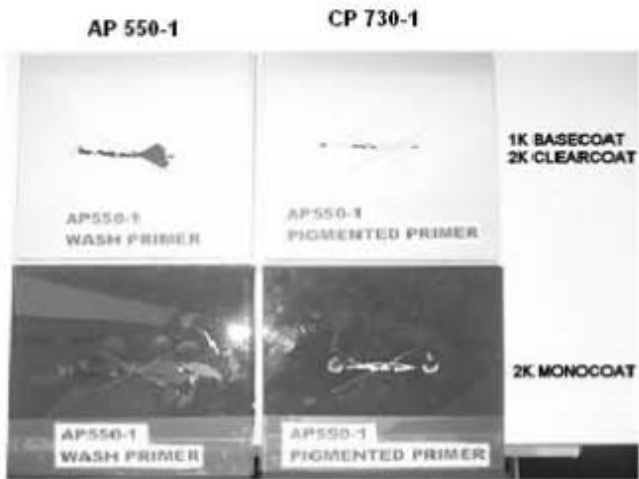
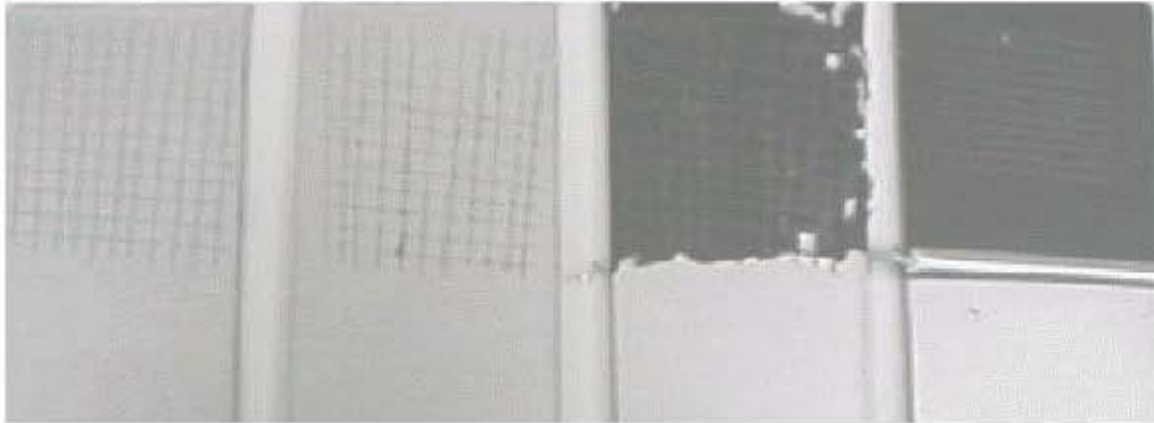


Figura 9: Resultados de Prueba Kärcher de AP 550-1

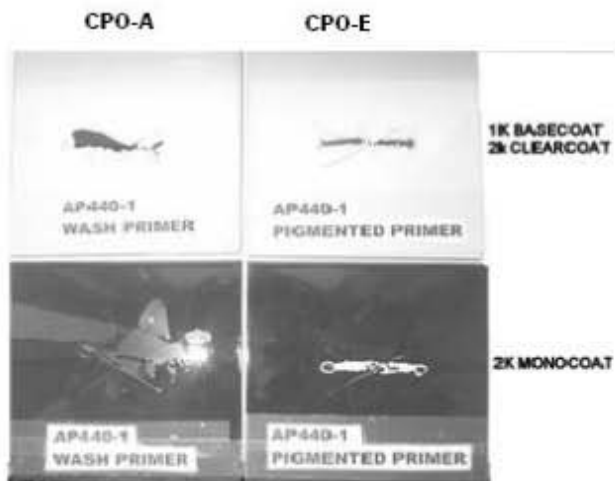


Figura 10: Resultados de Prueba Kärcher de AP 440-1

Las pruebas de Kärcher usaron los mismos sustratos y recubrimientos que se utilizaron en la evaluación de las CPOs. Las muestras con AP 550-1 y AP 440-1 se muestran en las Figuras 7 y 8. Los resultados de las pruebas con el equipo de Kärcher muestran que los promotores de adhesión no clorados tienen adhesión menor cuando se usan como imprimantes sencillos pero cuando se usan en un sistema con resina y pigmento la adhesión es parecida a los mejores resultados con CPO.

4. CONCLUSIONES

Dada la gran variedad de sustratos y promotores de adhesión que se encuentran disponibles, resulta difícil analizar cada caso en particular. Es por esto que en el análisis de los mecanismos de adhesión se utilizó al grupo de los silanos para ejemplificar estos mecanismos en términos generales.

Se describen los métodos que ponen a prueba la eficiencia de los promotores de adhesión, la diferencia en el resultado final de resistencia a factores ambientales que demandan gran desempeño en las propiedades que debe proporcionar los promotores de adhesión.

Se ha demostrado también que los promotores de adhesión /agentes de acoplamiento juegan un papel primordial en el desarrollo de tecnología de adhesivos, y debe tomarse en cuenta la importancia de la unión promotor-sustrato y el polímero, efectos del pH, edad de la solución, dosis y grosor de la capa. El comportamiento de los agentes de acoplamiento o promotores de adhesión puede depender mucho de las propiedades físicas resultantes del método de aplicación, así como de la química involucrada.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. <http://www.psm-dupont.com.mx/paginas/recubrimientos.htm>. [En línea]
2. **F. Lisea, L. Bilurbina.** “*Adhesivos industriales*”. s.l. : Marcombo, S.A., 1990. págs. 16,17.
3. **Madrid, Mario.** [En línea]
https://www.ulpgc.es/hege/almacen/download/7071/7071377/curso_de_adhesivos.pdf.
4. [En línea] [Citado el: 19 de febrero de 2010.]
<http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?66666UuZjcFSLXTtmXTVmXTyEVuQEcuZgVs6E Vs6E666666-->.
5. *Enercon Surface Treating Systems.* [En línea] [Citado el: 14 de febrero de 2010.]
<http://www.enerconind.com/espanol/treating/basics.html>.
6. *Revista materiales.* [En línea] [Citado el: 14 de febrero de 2010.]
http://www.rmateriales.com.ar/index.php?option=com_content&view=article&id=128%3Aprocesamiento-de-materiales-por-plasma&catid=42%3An8&Itemid=71.
7. **Ryntz, R.A.** *Adhesion to Plastics.* s.l. : Global Press, 1998. pág. p. 177.
8. **Walker, P.** *Official Digest 37.* 1965. pág. 1965.
9. *Journal of Coating Technology.* **Rosen, M. R.** (1978), Vol. 50;644.
10. **Mittal, A. Pizzi and K.L.** *Handbook of Adhesive Technology, 2nd Ed.*
11. [En línea] [Citado el: 11 de febrero de 2010.]
http://www2.dupont.com/Performance_Coatings/es_MX/products/OEMs/Plastic/index.html.
12. [En línea] [Citado el: 11 de febrero de 2010.]
<http://materiales.eia.edu.co/ciencia%20de%20los%20materiales/articulo-el%20polipropileno.htm>.
13. [En línea] 15 de febrero de 2010. <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/DIC03/Strumia1.pdf>.
14. ASTM Method D3359 , Vol. 6.01. *Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.* s.l. : ASTM Annual Book of Standards.
15. Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Controlled Condensation. *ASTM Method D4585.* s.l. : ASTM Annual Book of Standards, Vol. 6.01.
16. “*Chlorinated Polyolefin Primers: Structure-Property Relationships*”. **Templeton, L. K., Williams, K., Lawinczak, J.E., Callahan, M.** Novi, MI, 1998. TPO in Automotive Applications Conference.

17. **M.K. Chaudhury, T.M. Gentle, E.P. Plueddemann.** [En línea] [Citado el: 18 de febrero de 2010.]
http://www.lehigh.edu/mkc4/Desktop/mkc4/public/www-data/our%20papers/_0315144101_001.pdf.

18. [En línea] [Citado el: 11 de febrero de 2010.]
http://es.wikipedia.org/wiki/Adhesi%C3%B3n#Mecanismos_de_adhesi.C3.B3n.