



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

Recomendación de sistemas de pintura
para uso industrial

Tesis Mancomunada

Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a n

JULIAN MANUEL CALVO IGLESIAS
JOSE GABRIEL CICERO RODRIGUEZ

1 9 8 3



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO

1. INTRODUCCION
2. ANTECEDENTES
 - 2.1 Fundamentos de la tecnología de pinturas
 - 2.2. Formadores de película
 - 2.2.1 Resinas alquidálicas
 - 2.2.2 Resinas epóxicas
 - 2.2.3 Resinas vinílicas
 - 2.2.4 Resinas de hule clorado
 - 2.3 Pigmentos
 - 2.3.1 Clasificación
 - 2.3.2 Propiedades
 - 2.4 Solventes
 - 2.4.1 Clasificación
 - 2.4.2 Propiedades
 - 2.5 Formulación de Pinturas
 - 2.5.1 Concentración volumétrica del pigmento
 - 2.5.2 Concentración crítica volumétrica del pigmento
 - 2.6 Sistemas de Pintura
3. DISCUSION
 - 3.1 Primarios
 - 3.2 Acabados
 - 3.3 Ambientes

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Control de calidad de materia prima

4.2 Preparación de las pinturas

4.3 Fórmulas desarrolladas

4.4 Control de calidad para producto terminado

4.5 Preparación de paneles de prueba

4.6 Control de los paneles de prueba

5. RESULTADOS

5.1 Pinturas formuladas

5.2 Paneles de prueba

6. CONCLUSIONES

7. BIBLIOGRAFIA

1 INTRODUCCION

El empleo de los metales, principalmente el acero, ha sido y continuará siendo la espina dorsal de todo sistema industrial. El metal por sus propiedades, bajo costo y disponibilidad casi ilimitada, tiene aplicaciones cada día mayores. El hierro existe en muy variadas aleaciones y se considera como uno de los materiales más versátiles de que dispone el hombre. Tiene sin embargo, una desventaja, y es que resulta vulnerable al ataque del ambiente, humedad atmosférica, agua dulce o salada, gases, ácidos y otros elementos, en mayor o menor intensidad. El caso más frecuente, sin duda es, la humedad ambiental. El ataque de éste u otro elemento se traduce en el fenómeno conocido con el nombre genérico de "corrosión". Su inmediata consecuencia es la destrucción progresiva del metal, siendo capaz de destruir todo lo que el hombre ha levantado. En nuestro medio, donde se han creado grandes complejos industriales, los fenómenos de polución, contaminación ambiental, y sobre todo, los complejos que son afectados por el ambiente marino, pueden originar grandes pérdidas en mantenimiento y tiempo útil de las instalaciones. La oxidación del hierro y del acero tienen de particular que en ellos no se forma una película compacta, tal como sucede con el aluminio y otros metales no ferrosos, en los que esta delgada película actúa como aislante contra mayores efectos y por esa causa, la oxidación nunca pasa de ser superficial; en el hierro, la misma naturaleza porosa de la oxidación contribuye a que el fenómeno prosiga con la misma intensidad; aún bajo capas de escamas de oxidación, la corrosión continúa penetrando. La atmósfera y el ambiente influyen mucho en la velocidad de destrucción del acero.

Puesto que el metal no se oxida mientras que en su superficie no trabajen

los factores químicos y de humedad, el recubrimiento con pinturas adecuadas, que actúen como aislantes, es el sistema más práctico y económico para prevenir la corrosión y evitar las ingentes pérdidas que ella representa.

El acero debe protegerse desde el comienzo. La capa de pintura tiene un costo ínfimo comparado con el metal a proteger y su aplicación salva efectivamente cuantiosas inversiones. Debido a ésto la industria de pinturas es una de las más importantes y de mayor proyección, de lo cual hablan los siguientes datos: Producción total de pinturas en el año de 1980: 203 millones de litros, equivalentes a 9,051 millones de pesos, con un crecimiento anual del 6%.

Uno de los grandes problemas en el área de recubrimiento, es el de la correcta selección del material a utilizar, y ésto depende de la superficie sobre la cual se va a aplicar, del medio al que va a estar expuesto y sobre todo del rendimiento que se quiera obtener.

Al encontrarnos con este problema, nos hemos propuesto hacer un estudio comparativo de diferentes sistemas de pinturas para proponer una serie de alternativas en el uso óptimo de los recubrimientos, y poder recomendar el sistema más apropiado para prevenir problemas y asegurar su uso final en un ambiente determinado.

En el presente trabajo se incluye un resumen de los fundamentos de la tecnología y formulación de pinturas, una discusión general del diseño de los experimentos realizados y la metodología de investigación seguida, así como los resultados y conclusiones obtenidos y la bibliografía consultada para la realización de esta tesis.

2 ANTECEDENTES

2.1 Fundamentos de la tecnología de pinturas

Se conoce con el nombre de pintura a la película adherida a un sustrato, y tiene como funciones principales: aislar el sustrato del medio y decorarlo, es una mezcla de varias sustancias, puede contener desde 2 hasta 20 componentes, cada uno de los cuales le infiere ciertas propiedades específicas. Algunos de estos componentes, pueden tener efectos muy significativos aún cuando sean usados en proporciones abajo del 0.1%, en cambio en algunos otros su variación en un rango más amplio puede no causar un efecto drástico.

Básicamente las pinturas contienen tres componentes principales y varios aditivos, que proporcionan características tales como fluidez, tixotropía, secado, nivelación, etc. Los componentes principales son:

FORMADORES DE PELICULA (Generalmente llamados resinas, vehículos
o polímeros).

PIGMENTOS

SOLVENTES

De éstos solamente los dos primeros son los que forman la película. Los solventes únicamente proporcionan propiedades en la aplicación.

2.2 Formadores de película

Los vehículos son los que determinan las características principales en un recubrimiento. La función de un vehículo o resina es la de dar una película homogénea la cual es responsable de la adhesión a

la superficie, resistencia a las condiciones climáticas y resistencia química y mecánica.

Antiguamente los vehículos estaban hechos de diferentes aceites tanto vegetales como animales, pero esos materiales eran de secado lento; la polimerización de esos materiales se llevaba a cabo en presencia de oxígeno atmosférico y se lograba alguna aceleración en el secado con el uso de diferentes complejos metálicos, esos materiales son normalmente conocidos como secantes. Recientemente las pinturas basadas en este tipo de materiales están en su totalidad sustituidos por la fabricación de modernos jabones y son también, normalmente, de secado conveniente, esto es para mantener la pintura en buen estado.

En la actualidad existen diferentes y muy variados tipos de resinas, las más comunes son: alquidídicas, epóxicas, vinílicas, de hule colorado, acrílicas y de poliuretano, y otras de uso más específico como: inorgánicas, de silicenos, de cumarona indeno, etc.

Las resinas que trataremos en este estudio son las siguientes:

ALQUIDALICAS

EPOXICAS

VINILICAS

DE HULE COLORADO

2.2.1 Resinas alquidídicas

Las resinas alquidídicas constituyen las resinas más utilizadas en

pinturas, dadas las propiedades que le infieren a los esmaltes y a los barnices como son: belleza, flexibilidad y durabilidad a la intemperie.

El término alquidal fué usado originalmente por Kienle, en 1927, para describir los productos de la reacción de polimerización entre alcoholes polivalentes y ácidos polibásicos y sus anhídridos. En la actualidad el término alquidal o alquidal puro está restringido a los productos que tienen como base al anhídrido ftálico y se excluyen muchas resinas que deberían estar en este grupo general, como las derivadas del anhídrido maleico.

Las resinas alquidílicas son usadas principalmente en la industria de los recubrimientos; en esta industria los términos alquidal, resina alquidílica y solución alquidílica son usados en forma intercambiable. Los alquidales son manejados como soluciones en solventes orgánicos (30-70% en peso de resinas alquidílicas).

Historia

La reacción de policondensación entre ácidos y alcoholes polifuncionales es ampliamente conocida. Berzelius en 1847 obtuvo un polímero resinoso, quebradizo, que fué el primer poliéster obtenido de la condensación sistemática de productos de resinas poliéster fué inventada por Van Bemmelen en 1886, quien preparó los glicéridos de

ácidos succínico y cítrico y de una mezcla de ácidos succínico y benzóico. Estudios adicionales sobre este tipo de polímeros fueron hechos por Debus en 1856, Lourenco en 1863, Furaro y Danesi en 1880. Desplats, en 1859 preparó ésteres de etilén glicol con ácido dextro tartárico, y en 1894 Volúnder preparó ésteres con ácidos maleico, fumárico y succínico del mismo etilén glicol.

En 1901, Smith preparó la primera resina del anhídrido ftálico pero hasta 1912 no se hizo un esfuerzo combinado para preparar resinas alquidálicas de valor comercial. Los estímulos iniciales hacia una investigación detallada en resinas alquidálicas provinieron de la industria eléctrica cuando la Compañía General Electric, en ese año, investigó estos productos poliméricos por su característica aislante. Callahan, Friedburg, Arsem, Dawson y Howell de los laboratorios General Electric estudiaron intensamente la reacción del anhídrido ftálico con glicerina. Ellos señalaron que cuando parte del anhídrido ftálico es reemplazado por un ácido monobásico como el oleico, los productos fueron más flexibles y tuvieron mejores propiedades solubles que el ftalato de glicerina. Merced a diversos descubrimientos logrados durante la primera Guerra Mundial, las resinas alquidálicas conquistaron un lugar importante y permanente en la rama de revestimientos protectores. Entre otras cosas que cooperaron al éxito inicial de estas resinas, son de mencionar la producción a bajo costo de anhídrido ftálico mediante el proceso Gibbs de oxidación del naftaleno, la producción de soluciones de nitrato de celulosa de poca viscosidad y la fabricación de nuevos disolventes industriales.

Ello no obstante, hasta 1927 no se advirtieron todas las posibles aplicaciones de las resinas alquidálicas. En esos días, Kienle consiguió una patente para la preparación de modificaciones con ácidos grasos de aceites secantes, pero algún tiempo después se vió que eran exageradas algunas pretensiones de la patente. Estas resinas de Kienle eran verdaderos barnices. La patente de Kienle de 1927 fué el origen del desarrollo de las resinas alquidálicas en el ramo de pinturas y barnices.

Clasificación

Existen diferentes tipos de clasificaciones para las resinas alquidálicas, las principales son las siguientes:

- a. Por la clase de aceite que contienen, se clasifican en secantes y no secantes. Los aceites más comunes en los alquidales secantes son los de: soya, linaza, perilla, girasol, pescado, oiticica, tung, y de ricino deshidratado. Los más comunes en los alquidales no secantes son los aceites de coco, de ricino y de semillas de algodón.
- b. También son clasificados de acuerdo con la cantidad de aceite y de anhídrido ftálico que contienen los alquidales, en una forma arbitraria en: cortos, medianos, largos y muy largos.
- c. Otra forma de clasificación es con respecto a los agentes modificadores: modificadas con resinas naturales o con resinas de ósteros, modificadas con anhídrido maleico, con compuestos

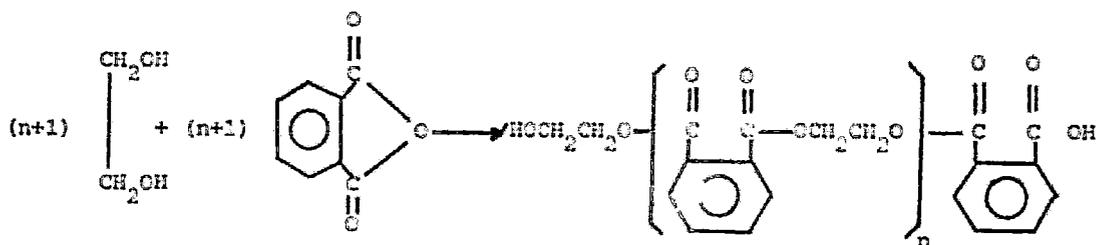
fenólicos, modificadas con resinas ureicas o con aminorresinas.

Preparación

Durante la preparación de las resinas alquidúlicas ocurren bastantes reacciones, de las cuales las más importantes son:

- a. Reacciones de condensación: que incluye la reacción principal; esterificación; intercambio de ésteres, alcoholes o ácidos; y eterificación.

Un ejemplo de esterificación es la reacción entre el anhídrido ftálico y el dietilén glicol.



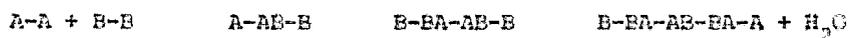
Glicol

Anhídrido ftálico

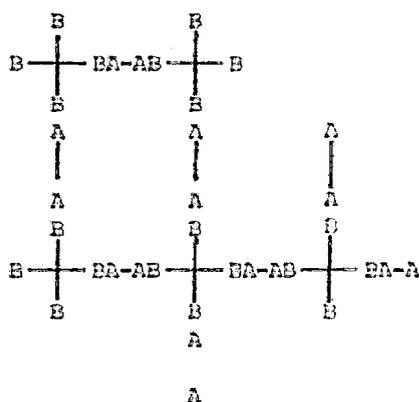
Resina glicoftálica

- b. Reacciones de adición de hidrocarburos insaturados - Contenidos en los ácidos grasos monobásicos, incluyen reacciones de radicales libres o del tipo de Diels-Alder.
- c. Reacciones colaterales - Tales como descarboxilación.
- d. Reacciones de polimerización - La polimerización se efectúa por

un proceso de condensación, por la esterificación intermolecular del ácido y del alcohol, como se muestra en el siguiente proceso: considerando un poliol tal como el etilén glicol y un ácido polibásico como el ácido adípico y utilizando B-B para identificar al glicol y A-A para el ácido (en donde AB será el éster) se tendrá:



Estos polímeros lineales resultan si tanto el ácido como el alcohol tienen dos grupos reactivos, pero si cualquier ingrediente contiene más de dos grupos reactivos los polímeros resultantes no son lineales y pueden tener una configuración tridimensional, como se daría el caso si en el proceso anterior se reemplazara el ácido adípico por el pentaeritritol, que en la notación simplificada sería $B \begin{array}{c} B \\ | \\ B \\ | \\ B \\ | \\ B \end{array} B$, el resultado del proceso será:



MANUFACTURA

Como se dijo anteriormente, la preparación de resinas alquidálicas consiste principalmente en un proceso de esterificación, en el cual el ácido polibásico y el poliol reaccionan con varios aceites o ácidos grasos y agentes modificadores.

Cuatro son los métodos básicos para la fabricación de las resinas alquidálicas: el del ácido graso, el del ácido graso-aceite, el de dilución en aceite y el método de la alcoholisis.

USOS

Las resinas alquidálicas se utilizan dentro de la industria de los recubrimientos para decorar o proteger una gran variedad de sustratos. Dependiendo de la clase y cantidad de ácidos grasos y aceites presentes en los alquidales se determina el uso final, y que debido a esto las propiedades varían en lo que se refiere a velocidad de secado, brillo, retención de color, resistencia al intemperismo y a solventes, adhesión, flexibilidad y dureza.

ALQUIDALES CORTES

Los alquidales cortos son los que contienen 20-45% de ácidos grasos (más del 35% de anhídrido ftálico) requieren de solventes fuertes como el xilol; los recubrimientos hechos de estos resinas son generalmente aplicados por aspersión o por inmersión debido a su rápido secado.

Tales esmaletes tienen buena retención de color, de brillo y son resistentes al intemperismo, así como a soluciones moderadas de ácidos y álcalis.

ALQUIDALES MEDIOS

Los alquidales medios son los que contienen de 40-55% de aceite (35-35% de anhídrido ftálico). Dentro de la clasificación de las resinas alquidáticas éstas son las más versátiles y pueden ser aplicadas con brocha, por aspersión o con rodillo, algunas de estas resinas pueden ser usadas en acabados herméticos con resinas epoxi. La resina alquidal media, secada al aire tiene un alto brillo, durabilidad y flexibilidad, su tiempo de secado es muy corto. Este tipo de resinas tienen una aplicación casi universal.

ALQUIDALES LARGOS

Los alquidales largos son un 55-70% de aceite, (30-35% de anhídrido ftálico), son de baja viscosidad, alta dureza y generalmente se aplican con un contenido alto de sólidos, éstos son aplicados en diferentes climáticas y son compatibles con una gran variedad de aceites y vehículos alcurresinosos.

Estos alquidales secan muy lentamente, tienen buenas propiedades en su aplicación con brocha, así como durabilidad. Estos tipos de alquidales son usados en tintas de impresión, en pinturas decorativas para exteriores y para partes estructurales en productos interiores en la fabricación de pintura. Tienen poca resistencia a la abrasión, a los ácidos y bases, pero buena resistencia al intemperismo.

USOS DE ALQUIDALES EN ACABADOS INDUSTRIALES

Los acabados industriales pueden ser clasificados por el uso final que se les quiera dar, los cuales incluyen: primarios, enlaces y acabados. Como acabados pueden ser claros o pigmentados, también pueden ser esmaltes que den brillo, semimatos o mates.

Los sustratos que pueden ser recubiertos con estos acabados incluyen: metal, madera, textil, papel, cuero, hule, etc. Dentro de los usos finales que se les dá a estos acabados están las industrias: automotriz, mueblera, de equipos electrónicos y cables, de materiales de construcción, etc. La selección de los acabados para su uso depende:

- a) De la calidad de aplicación, por métodos como por ejemplo de: aspersión, inmersión, brocha, rodillo y método de aspersión sin aire.
- b) Funcionamiento del revestimiento en servicio; en términos de flexibilidad; abrasión; resistencia a la degradación; estabilidad a la exposición en interiores o exteriores; resistencia al rayado, a la dureza, a los ácidos, a las grasas, a la gasolina; estabilidad al calor y resistencia a la corrosión.
- c) Facilidad económica

De esta forma los resinas alquidáticas pueden ser variadas en su composición, en el costo, así como en su funcionamiento y en su aplicación. Las propiedades que determinan su funcionamiento son: dureza, brillo inicial, retención de brillo, retención de color y

velocidad de curado.

Frecuentemente se adicionan pequeñas cantidades de una resina arilo para incrementar la velocidad de horneado, obteniendo mayor dureza y una mejor resistencia química.

PIGMENTOS

Las resinas alquídicas son compatibles con la mayoría de los pigmentos conocidos, tanto orgánicos como inorgánicos. La selección del pigmento es debida principalmente a la durabilidad del pigmento, ya que si se tiene una resina alquídica de alta resistencia al envejecimiento será necesario el uso de pigmentos de gran estabilidad.

Los pigmentos más utilizados en alquídicos son: los cromatos de plomo, óxidos de hierro y las telurinas.

SOLVENTES

El uso de los solventes está en función tanto del sustrato al cual vaya a ser aplicado como al tipo de alquídico usado.

Los principales solventes son los alifáticos (como nafta, acetona y gasolina), aunque también se tiende a utilizar los clorados para alquídicos modificados.

SECANTES

El secado de los alquídicos se acelera con el uso de sales metálicas solubles en aceite, de las cuales las principales son las de cobalto, manganeso, plomo y calcio.

CARACTERISTICAS

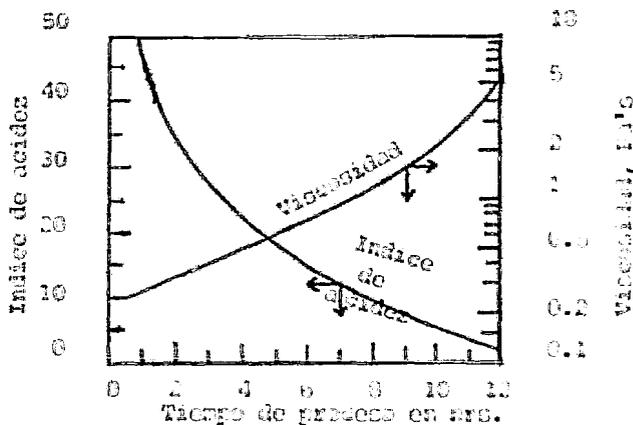
a) Desde el punto de vista del control de calidad:

Indice de acidez - Son los miligramos necesarios de KOH para neutralizar un gramo de resina sólida, y nos muestra una medida del grado de esterificación, entre más bajo sea éste más cerca se encuentra del punto de gelación. Este índice sirve para conocer el momento de parar la reacción.

Color - Desde el punto de vista del control de calidad nos sirve para detectar impurezas o malas condiciones en el proceso.

Viscosidad - Es una de las características más importantes para el uso final del alquidal, depende del grado de esterificación al que se haya llegado en la reacción. Es importante para poder mantener las partículas en suspensión.

Tanto la viscosidad como el índice de acidez son indispensables para el buen control de las resinas en su fabricación y evitar la gelación de la resina, como se muestra la gráfica siguiente:



Nota: Para convertir Pa's a poise, hay que multiplicar por 10.

b) Desde el punto de vista como producto terminado.

Las principales características de los alquidales como grupo son:

Tienen un rápido secado, buena adhesión, flexibilidad, resistencia a intemperismo marino y buena durabilidad.

MEZCLAS CON OTRAS RESINAS

Las resinas alquidáticas son compatibles, en condiciones especiales, con las siguientes resinas: de hule clorado, fenólicas, epóxicas y poliamídicas, así como con copolímeros de cloruro-acetato de vinilo, con poliisocianatos y con monómeros vinílicos y acrílicos, principalmente.

RIESGOS DE SENSIBILIDAD

Se requiere de un mínimo de precauciones para la producción y manejo de las resinas alquidáticas, tales como: el uso de guantes de cuero o de hule, ropa adecuada, lentes de protección y mascarilla; ya que algunas materias primas, así como las mismas resinas, tienen un pequeño grado de toxicidad.

Sin embargo, los mayores riesgos que se corren con estas resinas son de dos tipos:

El primero es debido a la volatilidad y al punto de inflamación de los solventes y de las resinas.

El segundo riesgo consiste en las quemaduras causadas por resinas calientes, la manera más segura de evitar éstas es la higiene y el

cuidado en el manejo de todos los materiales empleados. El tratamiento de urgencia para una quemadura, es no quitar la resina para evitar la infección y el choque, lo siguiente es enfriar la resina con agua, aplicar una pomada sobre la resina y poner un vendaje flojo hasta que sea atendido por un médico.

2.2.2 Resinas epóxicas

Las resinas epóxicas son productos polimerizados termofijos. Estos productos se obtienen industrialmente por la reacción de la epiclorhidrina con bisfenol A en presencia de hidróxido de sodio, constituyen uno de los materiales más nuevos y versátiles en la industria de los recubrimientos, ya que su estructura molecular sugiere una gran estabilidad mecánica y química.

Las resinas epóxicas como clase exhiben una combinación notable de propiedades como son: su excelente adhesión y resistencia química; poseen también un alto grado de resistencia al impacto, abrasión y otros tipos de daños mecánicos.

El término resina epóxica se debe considerar como un producto intermedio, ya que para "curar" la resina, se necesitan resinas modificadoras, coaguladores o catalizadores.

Existen muchos tipos de resinas epóxicas; las hay de peso molecular bajo con alto contenido de anillos epóxicos, de apariencia líquida; así como las hay de tipo sólido que son polímeros de pesos moleculares más elevados.

HISTORIA

La formación de un compuesto diepoxi fué descrita por primera vez por Lindemann en Alemania en 1891; pero pasaron muchos años antes de que se pensara que esta clase general de productos podía tener valor industrial. En 1932, una patente alemana describió la formación de grandes polímeros por reacción de compuestos epoxi con diaminas. Esta reacción clave, ha resultado ser el medio más importante para el curado de resinas epoxi en aplicaciones de plásticos estructurales.

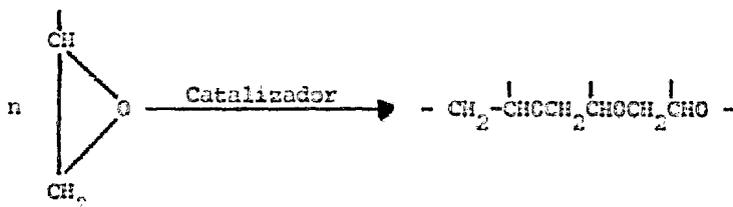
El uso industrial de las resinas epóxicas comenzó en 1946, cuando se empezó a disponer de epiclorhidrina en cantidad y a un precio suficientemente bajo para poder usarla como intermedio de polímeros. El desarrollo de las aplicaciones industriales de las resinas epóxicas, fué el resultado de investigaciones efectuadas independientemente por la casa Ciba en Suiza y la firma Devco & Reynolds en los Estados Unidos. Desde 1950, una extensa investigación de las aplicaciones de estos productos en los laboratorios de las compañías Ciba, Hakelite y Devco & Reynolds ha extendido el uso de estas resinas en gran número de industrias, de las cuales la compañía Shell Chemical con licencia de Devco & Reynolds desarrolló las resinas epóxicas para la industria de recubrimientos, sobre todo en el aspecto de agentes curantes.

En época reciente se han incrementado una gran variedad de resinas epóxicas así como de agentes curantes.

Clasificación

Las resinas epóxicas se clasifican de diferentes maneras, la más importante es la que se refiere al tipo de curado. Existen tres medios para curar una resina epóxica: por polimerización catalítica, por copulación y por esterificación.

- a) Polimerización catalítica - Este método comprende una reacción en los grupos terminales por la cual se abre el anillo epoxi.

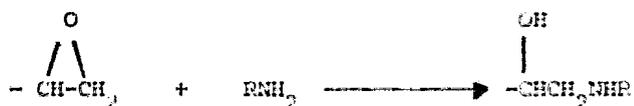


Son particularmente activos como catalizadores los ácidos de Lewis, como el trifluoruro de boro.

- b) Polimerización por copulación - En este método de curado, la resina epóxica reacciona con un reactivo polifuncional formando una unión entre una y otra molécula de resina epóxica. Esto puede hacerse por apertura del anillo epoxi o por reacción con grupos hidroxilos o por ambos procesos.

Existen diversos grupos copuladores entre los que destacan: diaminas primarias (alifáticas y aromáticas), N,N-dimetil aminas, amino aductos de resina epoxi, aminas terciarias, diisocianato, anhídridos y ácidos y resinas correaccionantes.

Diaminas primarias - Son los reactivos más usados en la copulación y reaccionan con el grupo epoxi en la forma siguiente:

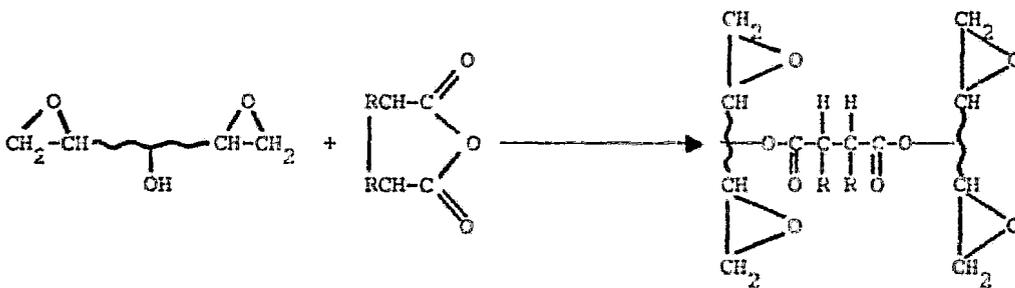


Como el producto es una amina secundaria, puede reaccionar de nuevo en la misma forma, además las bases son catalizadoras para la formación de poliésteres, así que se obtienen productos de gran complejidad.

Las aminas alifáticas (las principales son: etilén diamina, dietilén triamina, trietilén triamina y trietilén pentamina), además de la piperidina, la dialquil poliamina y el metaxililón diamina, poseen como principales características: un curado rápido, poca estabilidad, son fuertemente exotérmicas, tienen alta toxicidad, además de una relación crítica y relativamente bajo punto de calor de distorsión.

Las aminas aromáticas que se usan actualmente son: fenilén diamina, metilén-diamilina y bis p-amino fenil sulfato. Con materiales altamente técnicos y curan muy lentamente, pero poseen gran estabilidad.

Anhídridos y ácidos - Las resinas epoxiadas copulan con los anhídridos de ácidos dibásicos en caliente, la principal reacción es la esterificación.

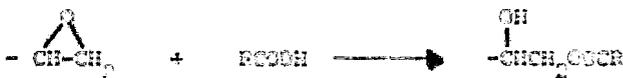


Reacción que puede llegar a tener diferentes tipos de enlace.

En la práctica industrial los anhídridos más usados son el ftálico, el dodecenil succínico y el dianhídrido pirenclítico, tienen como características: alto valor de distorsión, buenas propiedades eléctricas, largos períodos de vida, se curan en caliente.

Resinas correaccionantes - Las resinas epóxicas sólidas de alto punto de fusión se mezclan con resinas de urea-formaldehído o de fenol-formaldehído en un solvente adecuado.

- c) Polimerización por esterificación - La reacción entre un grupo epoxi terminal con un ácido orgánico es la que sigue:



También los grupos hidroxilo sufren reacciones de esterificación. Los productos de reacción son poliésteres resinosos. En las operaciones industriales se usan temperaturas de 250 - 280°C.

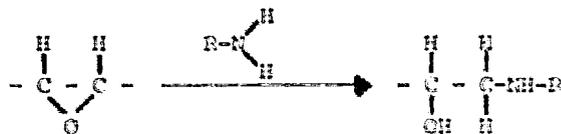
Los ésteres de resinas epóxicas varían mucho en sus propiedades según los siguientes factores: su peso molecular, el grado de esterificación, el tipo del ácido orgánico usado, las condiciones de la esterificación.

Reacciones del grupo epoxi

El grupo epoxi es capaz de reaccionar con cualquier material que tenga un hidrógeno activo, reacciona rápidamente con grupos oxhidrilo, carboxilo, aminas primarias y secundarias, alcoholes, etc.



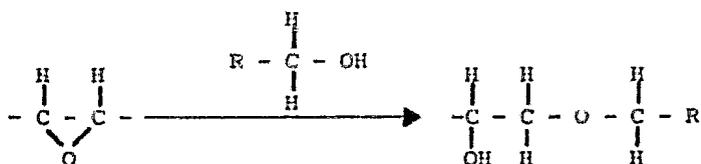
Reacción de grupos epoxi con un grupo carboxilo.



Reacción de grupos epoxi con una amina primaria.



Reacción de grupos epoxi con una amina secundaria.



Reacción de grupos epoxi con un grupo enhidrido.

Preparación

Los materiales más usados para la síntesis de resinas epóxicas son el bisfenol A y la epiclorhidrina, siendo ambos productos derivados del gas natural.

La epiclorhidrina es producida generalmente por cloración del propileno, obteniendo así el cloruro de alilo, el cual se hace reaccionar con ácido hipocloroso, produciendo diclorhidrina, que al contacto con sosa cáustica a elevada temperatura da lugar a la formación de epiclorhidrina.

Varios son los procesos que se efectúan en la fabricación del bisfenol, uno de ellos implica al benceno del gas de carbón de piedra o de procedencia petroquímica.

La acetona puede obtenerse, tratando el propileno con ácido sulfúrico, para obtener el alcohol isopropílico, que por oxidación produce la acetona. Esta se combina con fenol, para dar lugar, finalmente, al bisfenol A.

Si dos moléculas de epiclorhidrina se condensan con una de bisfenol A, dan lugar a una molécula resinosa caracterizada por los dos grupos epoxi funcionales y a dos uniones éter, las cuales no son muy

el HCl formado, en la actualidad se adicionan más de dos moles de epíclorhidrina, usualmente, y el exceso es eliminado después de la reacción.

Las resinas de alto peso molecular requieren de equipo adecuado para agitar el polímero fundido.

En el proceso, la epíclorhidrina y el bisfenol A son cargados en el reactor con hojuelas de NaOH y una pequeña cantidad de solvente inerte. La temperatura es elevada hasta alcanzar 90 ó 95°C.

El producto se forma rápidamente y es una especie de emulsión con un 30% de concentración en el polímero fundido, quizá conteniendo algo de solvente.

Después de varios ciclos de lavado con agua se pasa a una centrífuga para separar el solvente y el agua bajo vacío a 150°C, se pueden lograr resinas de alto peso molecular haciendo reaccionar el polímero de bajo peso molecular con una cantidad extra de bisfenol A y la ayuda de un catalizador. Se ve que para este proceso se utiliza tanto una condensación como una ruptura de enlaces.

Pigmentos

Por las características intrínsecas de las resinas epíxicas los pigmentos que se pueden usar con estas resinas son aquellos que poseen excelente resistencia química y mecánica. Por otra parte es necesario que sean pigmentos fijados con buena retención a la luz, y la solubilidad que tengan sea baja, sobre todo en solventes activos volátiles.

en las resinas epóxicas.

Solventes

Las resinas epóxicas son solubles en cetonas, ésteres y éteres-alcoholes y en algunos disolventes clorados. Las resinas epóxicas sólidas no son solubles en alcoholes, hidrocarburos aromáticos y alifáticos, aunque los hidrocarburos aromáticos y los alcoholes no son disolventes activos, muestran un poder de disolución latente cuando se usan en combinación con solventes activos.

La más deseable combinación de solventes, para las resinas epóxicas, es una mezcla de solventes oxigenados y de hidrocarburos aromáticos. Para obtener un buen balance entre las propiedades de fluir y de desprendimiento de solvente, la parte de solventes oxigenados deberá contener solventes con relativamente alto punto de ebullición, y el resto de los solventes debe ser de bajo punto de ebullición.

Los éteres no son recomendados para las epoxianaciones de los componentes, ya que el solvente puede reaccionar con el agente curante.

Ciertos solventes oxigenados con muy alto punto de ebullición, tales como el ciclohexanol y los glicéoles, contribuyen a mejorar el brillo y la fluidez, pero tienen la tendencia a quedar retenidos en la película por mucho tiempo.

Aditivos

El principal aditivo es la cera stearilada, que tiene como función dar estabilidad y plasticidad a la película. Otro de los aditivos

es el silicón, éste funciona en algunos casos, para mejorar la nivelación de la película.

Características

Las resinas epóxicas industriales a base de bisfenol A son algo amarillas por el efecto cromofórico de los enlaces fenólicos, en comparación las resinas epóxicas a base de polioles alifáticos, son incoloras.

Las resinas epóxicas, como grupo, tienen seis características principales:

- a) Viscosidad - Es un índice muy útil para determinar el endurecimiento, y nos muestra la resistencia que ofrecen las resinas a fluir cuando son sometidas por un esfuerzo cortante.
- b) Equivalente epoxi - Es el peso de la resina en gramos que contiene un gramo equivalente de epoxi, este equivalente puede ser determinado haciendo reaccionar una cantidad conocida de resina con exceso de ácido clorhídrico y se titula el exceso de éste.
- c) Equivalente oxhidrilo - El equivalente oxhidrilo es la cantidad de resina que contiene un peso equivalente de grupos oxhidrilo. El método más usual para determinarlo consiste en esterificar con alrededor del doble de la cantidad teórica de ácidos grasos de linaza, los grupos oxhidrilo a una temperatura de 225°C hasta obtener un valor de acidez constante, para después titular el exceso de los ácidos grasos, calculando así los grupos oxhidrilo

más los grupos epoxi. Un grupo epoxi debe considerarse como equivalente de dos grupos oxhidrilo.

- d) Peso molecular promedio - Este peso puede ser determinado por métodos de elevación de puntos de ebullición, se habla de peso molecular promedio debido a que la resina varía considerablemente en su estructura y en el número de unidades repetidas, aún se da el caso de que la resina contenga un pequeño porcentaje de monómeros.
- e) Punto de ablandamiento - Las resinas epóxicas pueden graduarse cualitativamente por su punto de ablandamiento, con el método de capilar y anillos o por el de mercurio de barras.
- f) Calor de distorsión - La temperatura de calor de distorsión se determina por el procedimiento ASTM D 648-56, este valor es un buen criterio para la determinación de los efectos de los diluyentes e impurezas presentes, la volatilización de agentes curantes y la cantidad adecuada de éster, para lograr un sistema epoxifíco.

A continuación se da una tabla comparativa de algunas de las características físicas de las resinas epóxicas.

P.Equivalente Epóxico	P. M. Promedio	P. E. para la Esterificación. °C	Punto de Fusión. °C	Viscosidad cps.
175-195	330	85	Líquido	500-700
175-190	370	85	Líquido	8,000-10,000
180-195	360	85	Líquido	10,000-12,000

P. Equivalente Epóxico	P. M. Promedio	P. E. para la Esterificación °C	Punto de Fusión °C	Viscosidad cps.
230-280	470	105	Líquido	>90,000
425-550	900	145	65-75	D - G
875-1025	1400	175	95-105	Q - V
2000-2500	2900	200	125-135	Y - Z ₁
2500-4000	3750	220	145-155	Z ₂ - Z ₅

En la tabla se observa que al aumentar el peso molecular aumenta también el punto de fusión, el peso equivalente para la esterificación, la viscosidad y el peso equivalente epoxi.

Mezclas con otras resinas

Las resinas epóxicas son compatibles con ciertas resinas alquidálicas, resinas fenólicas, resinas de polivinil-formaldehído, polivinil-acetal y resinas de urea; tienen mala compatibilidad con aceites vegetales, algunas resinas alquidálicas, derivados de celulosa, resinas de melamina-formaldehído, resinas metilacrílicas y de silicones; también son incompatibles con los cauchos (natural y sintético) y con muchas resinas vinílicas.

Ventajas y desventajas

Existen dos usos principales de las resinas epóxicas: en el área de los recubrimientos y en el de los plásticos estructurales, en donde se usan como adhesivos. Sin embargo en el área de los recubrimientos es en donde se usan en mayor cantidad. Las ventajas que las hacen importantes en los recubrimientos son, principalmente:

- a) Versatilidad - Existen muchas maneras de curar estas resinas, las hay en una gran variedad, además de tener un amplio rango de posibles modificaciones para hacerlas útiles en distintas aplicaciones, como son: para uso tanto industrial como marino, recubrimientos interiores para tuberías, primarios y acabados de aviones y recubrimientos extraduros para los pisos.
- b) Adhesión - Debido a sus grupos altamente polares tiene excelente adhesión.
- c) Excelentes propiedades físicas - La espaciado de los puntos reactivos imparte dureza y flexibilidad al polímero, por lo cual demuestran un alto poder de tensión, resistencia al impacto, así como de distorsión por calor. Tiene además una contracción muy baja.
- d) Resistencia química - Los enlaces que poseen uniones carbono-carbono y del grupo éter, que son los más estables en la química orgánica, tendrán alta resistencia química a los ataques de solventes, de álcalis, de ácidos, etc. Además por los grupos epoxi terminales y los hidroxilo espaciados, que con los puntos de reacción con los agentes curantes, formando al reaccionar polímeros tridimensionales.
- e) Propiedades eléctricas satisfactorias - Por lo cual son únicamente necesarias para recubrimientos especializados en el campo electrónico.
- f) Impermeabilidad - Esto se logra debido a los altos espesores

que se pueden obtener, formando con ésto una "barreza".

Las principales desventajas son: la inestabilidad de los grupos aromáticos a los rayos ultravioletas, produciendo que caleen, y la necesidad de añadir grupos fenólicos, convertidos en grupos éster, para mejorar la retención del color.

Medidas de seguridad

Es indispensable para el manejo de resinas epóxicas, el uso de equipo adecuado, como son lentes, guantes y mascarillas, no tener contacto directo con las resinas, ya que pueden producir dermatitis, así como problemas respiratorios, por la alta volatilidad de los solventes utilizados tanto en la fabricación como en la aplicación de la pintura.

2.2.3 Resinas vinílicas

Las resinas vinílicas se pueden definir como polímeros orgánicos termostables solubles en ciertos disolventes orgánicos. Los polímeros vinílicos y sus copolímeros, comprenden un grupo muy importante de resinas para recubrimientos de tipo orgánico. Fueron de los primeros polímeros sintéticos de adición que ganaron un lugar en la industria y tienen una amplia gama de usos en recubrimientos industriales y en pinturas especiales. Las hay de muy variadas composiciones para sus diferentes usos específicos y se pueden utilizar como soluciones en solventes orgánicos, en soluciones de "altos sólidos", como polvo, etc.

Desde un punto de vista puramente químico, las resinas vinílicas deben incluir a todos los polímeros formados a partir de los monómeros que contienen el grupo vinilo ($H_2C=CH-$). Hay materiales tan importantes como el polietileno, el poliestireno, los poliacrílicos y metacrilatos que deben ser considerados vinílicos. Pero éste hace demasiado pesado a este grupo, por lo cual en la industria de recubrimientos el término vinílico está restringido a dos tipos de polímeros: el cloruro de vinilo y el acetato de vinilo, sus copolímeros y los productos derivados de ellos.

Características

Las resinas vinílicas son formadas por un proceso de polimerización. Es decir, que las unidades monoméricas con iniciadores apropiados, son añadidas en forma conjunta para formar cadenas con uniones sencillas carbono-carbono, estas cadenas son mucho más grandes que las unidades monoméricas, frecuentemente, de cientos o miles de éstas. Las uniones sencillas son formadas al abrirse la doble ligadura de los grupos vinilo.

El cloruro de polivinilo, es formado por la adición de unidades monoméricas iguales, el caso contrario es el del copolímero de 65% en peso de cloruro de vinilo y 35% en peso de acetato de vinilo, en donde intervienen dos tipos diferentes de monómeros.

Las propiedades físicas y químicas de las resinas vinílicas, dependen de la longitud de las cadenas, así como de la naturaleza química, el tamaño físico y la proporción de los radicales que las componen.

Las grandes cadenas carbono-carbono de las resinas vinílicas, hacen que éstas sean termoplásticas, es decir, deformables bajo el calor. Son también fuertes y relativamente inmunes al ataque de reactivos químicos como son ácidos y álcalis. Entre más grande es la cadena, los polímeros tienden a ser más fuertes, pero también menos solubles y aumentan con esto la viscosidad de las soluciones.

Los diferentes radicales incluidos en las cadenas, también influyen en propiedades significativas, pueden incrementar la permeabilidad y la solubilidad, también pueden aumentar la adhesión a las superficies, la cohesión y la compatibilidad con otro tipo de resinas. Así, los grupos cloruro en el cloruro de polivinilo, añaden cierta polaridad, debido a ésto, el polímero es relativamente impermeable y se disuelve en solventes polares. El copolímero con acetato de vinilo, es mucho más soluble en un rango más amplio de solventes, sin afectar demasiado la permeabilidad.

Historia

El cloruro de polivinilo fué reportado por primera vez en 1872, por Bauman y el acetato de vinilo en 1913, por Klatte y Rollett. Sin embargo, el desarrollo comercial fuerte empezó a la mitad de los años veintes. El acetato de polivinilo fué importante como adhesivo, en cambio, el cloruro de vinilo dió problemas para disolverlo y tenía tendencia a oscurecerse con el calor o expuesto a la luz.

Un avance muy significativo fué logrado en 1928, por Reid, quien

mostró que copolimerizando algo de acetato de vinilo con cloruro de vinilo, el producto era mucho mejor en propiedades que la de los otros polímeros obtenidos en forma separada. Esos copolímeros, fueron mucho más solubles en solventes disponibles. Con ésto, se le dió una mayor atención a este tipo de copolímeros, y en los años treinta, ya se tenían copolímeros para determinadas aplicaciones. Al mismo tiempo, se lograron grandes progresos con el cloruro de polivinilo en lo que se refiere a plasticidad y elasticidad.

En 1936, se desarrollaron las resinas vinil-butiral o acetales, para obtener una mejor película adhesiva en la laminación de vidrio inastillable, encontrándose también su aplicación en el campo de los recubrimientos. En los primeros años de la década de los cuarentas se investigó su uso en los "primarios de lavabos".

Clasificación

Desde el punto de vista de aplicación en la industria de pinturas, las resinas vinílicas se pueden dividir en dos grupos: resinas copolímeros cloruro-acetato de vinilo; y resinas vinil butiral.

I. Resinas copolímeros cloruro-acetato de vinilo

Cloruro de vinilo - El cloruro de vinilo o monocloroetileno ($H_2C=C H Cl$), es con mucho el monómero vinílico con más importancia comercial, su producción anual es gigantesca. Es un líquido, gas inflamable a temperatura y presión ordinaria, con un punto de ebullición de $-13.5^{\circ}C$, es manejado industrialmente como líquido.

Tiene un peso molecular de 62.50, un peso específico de .913 a 20/4°C, un índice de refracción de 1.405 a 10°, una solubilidad de 0.78 en peso en agua a 20°C, un calor de polimerización de 23 Kcal/qmol.

Industrialmente, el mono-cloruro de vinilo puede ser obtenido por diferentes procesos como son:

- a) A partir de acetileno y cloruro de hidrógeno en fase gaseosa, en presencia de cloruro mercuríco (HgCl_2) como catalizador. La principal reacción es:



- b) A partir de etileno, vía dicloro etileno: se hace reaccionar, primero, el cloro y el etileno, resultando el dicloro etileno. Este es pirolizado a cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno.



- c) Por la oxidación de etileno: se hace reaccionar el etileno con oxígeno y cloruro de hidrógeno para formar dicloro etileno, el cual es pirolizado para formar el cloruro de vinilo. Las principales reacciones son:



Acetato de vinilo - El acetato de vinilo ($\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$) es incoloro, líquido flamable, con olor picante, segundo en importancia comercial entre las resinas vinílicas.

Tiene un peso molecular de 86.09, un peso específico de .9338 a 20/4°C, un índice de refracción de 1.3953 a 10°, una solubilidad de 2% en peso en agua a 20°C, un calor de polimerización de 21.3 Kcal/gmol.

Existen dos procesos comerciales para obtenerlo, uno a partir del etileno y el otro a partir de acetileno.

a) Por medio de la adición de ácido acético al acetileno:



b) Adición oxidativa de ácido acético sobre etileno:



Esta reacción puede llevarse a cabo tanto en fase por como en forma líquida. Ambos reacciones dependen de catalizadores de paladio.

Procesos de polimerización

Los monómeros pueden ser inducidos a la polimerización por la adición de catalizadores y/o iniciadores. Los iniciadores son usualmente peróxidos o compuestos azo, los cuales a la temperatura de reacción forman radicales libres. Los radicales libres reaccionan

con las unidades monoméricas, eliminando la doble ligadura, con lo cual se forman nuevos centros de activación, los cuales pueden reaccionar con otros monómeros, y así sucesivamente. La reacción de propagación continúa con monómeros que estén cerca de las cadenas en crecimiento, hasta que otras reacciones ocurran o hasta que no haya más unidades monoméricas cercanas.

Los procesos de polimerización involucran cuatro pasos principales:

1. La formación de los radicales
2. Iniciación
3. Propagación
4. Terminación

Existen seis procesos básicos para la polimerización de las resinas vinílicas, de los cuales, dos manejan sistemas homogéneos y cuatro, sistemas heterogéneos.

Los sistemas homogéneos son:

1. "Bulk": Los monómeros son polimerizados por ellos mismos.
2. En solución - los monómeros se polimerizan en un solvente en el que, tanto los monómeros como el polímero, son solubles.

Y los sistemas heterogéneos son:

1. "Bulk" - los monómeros son polimerizados por ellos mismos, el polímero no es soluble en los restos de los monómeros.

2. Precipitación - Los monómeros son diluidos con solventes, y el polímero va precipitando conforme se va formando.
3. Suspensión - Los monómeros son suspendidos como pequeñas gotas en agua y después polimerizados.
4. Emulsión - Los monómeros son emulsionados en agua con ayuda de agentes emulsificantes, y dispersados en forma estable hasta la aparición de pequeñas partículas de polímeros.

Solventes

Las resinas vítreas son fácilmente disueltas a temperatura ambiente por las cetonas, los compuestos nitrogenados y ciertos ésteres e hidrocarburos clorados, formando soluciones transparentes, es decir requieren de solventes polares relativamente fuertes. El tolueno y el xileno tienden a hinchar la resina sin disolverla. El agua, los alcoholes y los hidrocarburos alifáticos los precipitan fuertemente. Para sistemas que requieren solventes no inflamables se recomienda el uso de una mezcla de tetrahidrofurano y haluros de etileno.

Pigmentos

Las resinas vítreas pueden ser pigmentadas por bastantes pigmentos, las cantidades sugeridas de base sobre la necesidad de tener un buen poder cubriente y una adecuada protección de la resina a la luz ultravioleta.

Existen algunas restricciones en cuanto a los pigmentos a utilizar, como con los que contienen formas inestables de zinc y hierro.

Pigmento sintético de Óxido de hierro pueden usarse en acabados horneables a temperaturas menores a 150°C.

Las cargas se usan para reducir costos, aumentar el poder cubriente y los sólidos totales. Pueden reducir la vida del recubrimiento, si contienen impurezas solubles en agua. Los ampliadores más utilizados son los carbonatos de calcio, silicatos, asbestos, laritas, miccas y talcos.

Plastificantes

Los plastificantes usados deben tener, además de compatibilidad con la resina, una evaporación mínima en la película y no decolorar durante la molienda, el horneado o en la exposición. El plastificante ayuda, además de proporcionar flexibilidad a la película, en la evaporación del solvente.

Los plastificantes de tipo aromáticos son frecuentemente usados, no siendo así, con los de naturaleza cetánica. Los plastificantes tipo fosfato no son recomendados para pinturas para exteriores, por su limitada estabilidad al calor y a la luz. El fosfato de dietilo (DEP) y el fosfato de tricresilo (TCP) son los más usados.

Ventajas y desventajas

Los recubrimientos a base de resinas vinílicas tienen, relativamente, poca tendencia al sublimiento; gran resistencia al ataque del ambiente; una compatibilidad limitada con aceites, ceras y resinas; poca adhesión a temperaturas de secado al aire; con la exposición a la luz

ultravioleta o al calor, tienden a decolorar y degradarse, por lo que es necesario estabilizarlas, bien sea haciendo la película muy delgada, adicionándole estabilizadores, pasivando el metal o por aplicación de un primario.

Propiedades

El cloruro de vinilo, al igual que todas las resinas vinílicas que contienen cloro (como el 1,1-dicloroetileno), es de bajo costo comparado con otro tipo de resinas vinílicas, es fácil de polimerizar, y además el cloro proporciona: polaridad, tenacidad, relativamente alto punto de ablandamiento y que no sean flamables los polímeros a los que se le adiciona. El principal problema de este tipo de resinas es su tendencia a descomponerse y liberar HCl, bajo los efectos del calor o de la luz ultravioleta, así como la de desarrollar color bajo las mismas condiciones. Con la experiencia obtenida se ha logrado minimizar esta tendencia.

Las mejores propiedades de los copolímeros de acetato de vinilo, su bajo costo, amplia versatilidad y excelente desempeño, han hecho que estos copolímeros tengan una posición dominante en el mercado de los recubrimientos.

El acetato de vinilo difiere considerablemente de las resinas de cloruro de vinilo por ser menos resistente a los solventes y a la humedad. Inversamente su tolerancia a la luz y al calor es muy superior. Su adhesión es por lo general, bastante buena.

Como ya se mencionó anteriormente, el cloruro de vinilo tiene poca solubilidad en solventes orgánicos, por lo que es necesario copolimerizarlo con el acetato de vinilo, dando productos de diferentes grados de solubilidad.

El contenido del cloruro de vinilo varia de 85 a 97%.

Son tres los factores que afectan las propiedades de las resinas vinílicas:

1. La proporción de cloruro de vinilo y acetato de vinilo.
2. El grado de polimerización.
3. La cantidad y tipo de otros modificantes utilizados.

Las propiedades más sobresalientes son: completa ausencia de olor y sabor; resistencia a los ácidos y a los álcalis; son insolubles en alcoholes, grasas, aceites e hidrocarburos alifáticos; alta resistencia a la intemperie, al agua dulce y salada; excelente dureza y flexibilidad; son de color transparente (en solución); son fácilmente aplicadas, por cualquier método; son termoplásticas y tienen buena resistencia al envejecimiento.

II. Resinas vinil-butiral.

Las resinas de polivinil-butiral son polímeros modificados por sustitución de dos grupos hidroxilo del alcohol polivinílico, por un mol de butiraldehído. Generalmente se obtiene hasta usando el polímero de acetato de vinilo para obtener el alcohol polivinílico, el cual reacciona con el butiraldehído, para formar la resina vinil-butiral.

Debido a que las resinas PVB retienen algunos grupos de alcoholes polivinílicos que no reaccionaron, contribuyen éstos a las propiedades deseables de estas resinas. Son resinas duras, flexibles, termoplásticas, resistentes a golpes, capaces de reaccionar con muchas resinas, reduciendo con ésto la termoplasticidad de la película.

Los alcoholes son los mejores disolventes para las resinas PVB, siendo también disolventes el cellosolve y muchos ésteres y cetonas. Estas resinas son más solubles en mezclas de solventes que en uno solo de ellos. El agua es un efectivo acoplante para reducir las viscosidades de dichas mezclas.

La resina PVB es compatible con muchas resinas naturales, con pocos aceites y algunas resinas fenólicas.

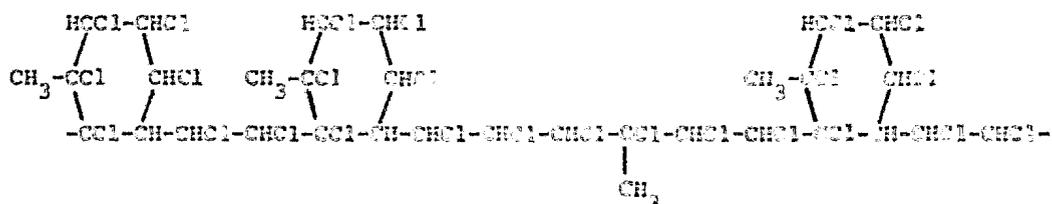
Los recubrimientos basados en PVB exhiben excelente adhesión a superficies fenólicas y celulósicas. El principal uso de estas resinas se encuentra en los "primarios de lavado".

2.2.4 Resinas de hule clorado.

El hule clorado es una resina sólida, formadora de película, hecha de la cloración del hule natural. La principal reacción es la adición de cloro a las dobles ligaduras de las unidades del isopreno (C_5H_8).

En un principio se pensó que la cloración no provocaba cambios en la estructura básica del polímero, pero análisis elementales demostraron que el grado de cloración nunca alcanza el nivel esperado (69.29%).

Trabajos posteriores encontraron que la reacción es más compleja, ya que durante la cloración alguna ciclización y sustitución llega a ocurrir (probablemente vía ión carbonio). El hule clorado contiene aproximadamente 65% en peso de cloro, y sus propiedades difieren ampliamente de las del hule natural. Parker considera que la estructura es la siguiente:



Este tipo de estructura ha sido aceptada al tener como soporte estudios de infra rojo.

El hule clorado se consigue de sus precursores como un polímero lineal en estado amorfo, con un rango de viscosidad nominal de 5 a 100 cps. Cada grado de viscosidad es obtenido en un rango de $\pm 10\%$ de la viscosidad nominal. El peso molecular varía de 3,500, para la selección de 5 cps, hasta 20,000 para la selección de 100 cps.

El hule clorado tiene una excelente resistencia al ataque de ácidos y álcalis, así como al de la corrosión; también es excelente su resistencia al agua dulce o salada, por su baja permeabilidad; tiene muy baja resistencia a solventes y aceites, es no inflamable y de alta resistencia eléctrica. Se usa principalmente por ser una resina termoplástica, y, a que su degradación, solamente por evaporación del

solvente. Es utilizada en recubrimientos debido a que imparte sus propiedades en mezclas con otras resinas, formando así, resinas modificadas. No plastificada, la resina es extremadamente quebradiza. No tiene punto de fusión, pero empieza a descomponerse a los 125°C. La película formada por la resina resiste al ataque de hongos, moho y otros microorganismos.

Propiedades físicas y químicas

El hule clorado es insípido, inodoro, no tóxico, con un contenido de humedad (máximo) de 0.5%, su peso específico es de 1.64, con una elongación de 3.6 a 3.3%, su módulo de elasticidad es de 1.4×10^5 psi, su constante dieléctrica es de 3.1 para 1000 ciclos y su índice de refracción es de 1.596.

Historia.

Durante mucho tiempo se creyó que el hule tenía resistencia al cloro. Berzelius recomendaba tuberías de hule para el manejo de gases que contenían cloro. Hamly reportó la acción de cloro sobre los productos de la destilación destructiva del hule, y en 1859, Traun observó que el cloro, cuando pasaba en una solución de hule en disulfuro de carbono, producía una sustancia blanca, la cual no era elástica ni flexible. En el mismo año, Ebelhard y Haveman describieron el efecto del cloro gaseoso en hule, y también en una solución de hule tetracloruro de carbono, la acción del gas en el sólido fué lenta y estuvo acompañada por hinchariento y formación de cristales, los cuales fue-

ron lavados en agua para arrastrar el cloro, después de esto, fué encontrado que los cristales eran solubles en los solventes usuales del cloro. Helm sumergió pequeñas piezas de hule en agua saturada de cloro y obtuvo así un cristal, el cual, después de lavado y secado, puede ser prensado en una plancha caliente.

La primera vez que se pudo clorar el hule en solución, fué en 1801 por Roxburgh, y se mejoró la reacción en 1865 por Hurtzig.

Aunque la resina sólida se desarrolló en procesos comerciales en los E.U. y europa antes de 1939, el principal desarrollo se efectuó en 1946. Desde 1960 hubo un gran incremento en su uso, y dos de los más grandes productores ampliaron sus plantas, lo cual dió resultado una producción mundial de cerca de 50 millones de libras por año.

Mecanismo de halogenación

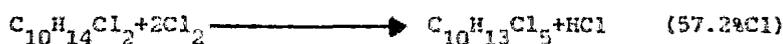
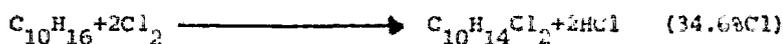
Sobre la base de la estructura molecular del hule, los halógenos pueden ser adicionados directamente sobre la ligadura insaturada. El cloro, por ejemplo, puede proporcionar hidrocarburos clorados que contienen 51% de cloro.

En la práctica, sin embargo, tanto la adición como la sustitución ocurren en tanto esté presente el ácido clorhídrico.

El curso de la reacción se cree que se lleva a cabo por etapas: en la primera el cloro es añadido directamente y forma como producto $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}_2-$ con cerca de 36% de cloro. Entonces la reacción procede, por desprendimiento de una o más moléculas de ácido

clorhídrico, a formar una mezcla de $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ y $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ ésto es seguido de la adición de cloro a las dobles ligaduras para formar mezclas de tri y tetra derivados con un porcentaje de 67%.

Bloomfield indica que la reacción envuelve simultaneamente sustitución y adición seguida de ciclización:



El principal problema en la preparación del hule clorado es la eliminación o prevención contra productos inestables, los cuales pueden producir rápidamente descomposición en el material.

El hule clorado puede ser obtenido tanto de cloro gaseoso como de cloro líquido. El hule puede ser clorado en su propio estado sólido (en forma de lámina); así como en solución que puede ser de cloroformo, tetracloruro de carbono, etc.; o como latex.

Solamente la cloración del hule en solución tiene una escala sustancial de producción comercial.

Peachey empleó un método en el que se cloraba una solución al 4% de hule en CCl_4 . La mezcla era agitada y enfriada hasta alcanzar las propiedades requeridas para el producto final. Peachey también sugirió el uso de otros solventes.

Otro método es el de mezclar soluciones de hule y de cloro en presencia de agua. Con esto se elimina la formación de espuma y consecuentemente pérdidas de solvente, obteniendo al final de la reacción hule clorado en solución.

Existen otros tipos de procesos para la obtención del hule clorado, como los desarrollados por C. Ellis, en donde el hule clorado es mezclado con un solvente volátil como benceno, tolueno, etc. y agitado en una atmósfera de cloro.

Solventes.

El hule clorado tiene solubilidad en un amplio rango de solventes, como son los hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, ésteres y cetonas. Sin embargo, los mejores y más económicos solventes para el hule clorado, son los hidrocarburos aromáticos. Es insoluble en hidrocarburos alifáticos y alcoholes.

Al lado de los solventes aromáticos normales como el tolueno, xileno y homólogos (tales como el tri-/tetrametilbenceno ("aromacol" H)), el hule clorado es también soluble en solventes derivados del petróleo como el "solvesso" 100 y 150; "shellcol" A o E; "cosol" No. 2, etc. En iguales concentraciones, la viscosidad del hule clorado en solución de xileno es un poco mayor a la de la solución de tolueno: la viscosidad aumenta con el trimetilbenceno y es considerablemente alta con tricloroetileno o acetato de "cellosolve".

Es posible pues, usar numerosas mezclas de solventes, de las cuales

Plastificantes

La película no plastificada, del hule clorado, es una película dura, pero quebradiza. Para ser usado en recubrimientos, el hule clorado debe ser plastificado.

La selección del plastificante depende en primer término, del uso a que se vaya a destinar el recubrimiento; si se requiere mantener las propiedades del hule clorado, por ejemplo la resistencia química, entonces se deben usar plastificantes que tengan las propiedades que posee el hule clorado, como es el caso de plastificantes no saponificables, del tipo de las parafinas cloradas o el difenilo clorado, esta tendencia descarta a los ésteres plastificantes como son el ftalato de dibutilo o el ftalato de dioctilo, los cuales son rápidamente saponificables. Los plastificantes saponificables son utilizados para otros fines; si la retención del color es tan importante como la resistencia química, se puede pensar en la posibilidad de usar ésteres ftálicos; si se necesita flexibilidad a bajas temperaturas, los ésteres, también, la pueden proporcionar.

Las parafinas cloradas son ampliamente utilizadas porque su comportamiento es muy parecido al del hule clorado, y lo son más, desde que las hay inertes. Se prefieren las parafinas que contienen 40 - 45% de cloro, pero son utilizadas en mezcla con las que contienen 70% de cloro. Cuando el hule clorado es reemplazado por este tipo de plastificantes la formulación resulta más económica.

La cantidad de los plastificantes es muy importante, ya que afecta las propiedades de la película. Si la pintura tiene poco plastificante, la película puede ser dura pero quebradiza, y la adhesión es baja. Si la pintura está pasada de plastificante, la película puede ser suave y más termoplástica, y consecuentemente, puede sufrir mayor retención de polvo; la permeabilidad de la película también es afectada.

Al mismo tiempo que el plastificante afecta las propiedades mecánicas de la película, la naturaleza y cantidad de éste pueden afectar la permeabilidad al vapor de agua.

Si se tiene un exceso de plastificante, se hace decrecer la permeabilidad de la película; si se utiliza la misma cantidad de plastificante, la permeabilidad decrece con el aumento del peso molecular del plastificante utilizado. Como lo muestran los siguientes datos de los laboratorios ICI:

Plastificante	Relación Hule/plastificante	Permeabilidad al vapor de agua (g/m ² /24Hr/mil)
Parafina clorada	90/10	26
42% C1	82/20	25
	70/30	33
	65/35	53
	60/40	84
Parafina clorada	80/20	29
54% C1	70/30	28
	65/35	30

	60/40	32
Difenilo clorado	80/20	19
	70/30	17
	65/35	17
	60/40	18
Ftalato de dioctilo	90/10	26
	80/20	30
	70/30	88
	65/35	156
Ftalato de dibutilo	80/20	185
	70/30	186
	60/40	215

La plastificación tiene un marcado efecto en la permeabilidad, más no siendo, así con los diferentes grados de viscosidad del hule clorado, ya que no hay gran diferencia en la permeabilidad de una película, de igual grosor, hecha de 20 cps a la de una de 90 cps, con el mismo nivel de plastificación. Sin embargo las propiedades mecánicas de la película de la pintura de 90 cps son bastante diferentes a la película formada con la pintura de 20 cps, con la misma cantidad de plastificante.

Pigmentos.

El dióxido de titanio es valioso no solo para los blancos, sino también en pinturas coloreadas, por sus excelentes propiedades protectoras. El óxido de zinc, por otro lado, no debe ser empleado en grandes cantidades en acabados, no solamente por su pobre resistencia a las condiciones climáticas, sino también porque puede reaccionar violenta-

mente con el hule clorado cuando se alcanzan temperaturas de 216 a 220°C. Este pigmento debe, por lo tanto, no ser usado en pinturas para estufas. El hule clorado sólido no debe ser mezclado en seco con óxido de zinc.

La selección de los pigmentos está basada en principios generales; para pinturas que necesitan resistencia química, los pigmentos deben ser resistentes a los ácidos, álcalis y solventes, es decir deben ser inertes. La mayoría de los pigmentos inorgánicos son aceptados satisfactoriamente.

De los pigmentos orgánicos, el azul y verde de ftalocianinas, y los amarillos y rojos arilamidas, son satisfactorios.

El amarillo cromo, el naranja molibdato, etc. no tienen resistencia química. Pueden ser usados en pinturas si al mismo tiempo es incorporado un aceptor de ácido, como el carbonato de calcio.

El aluminio da excelentes resultados para primarios expuestos al agua, pero requiere especial cuidado, ya que la gelación puede ocurrir bajo condiciones especiales, ésto es debido a que el aluminio reacciona violentamente con materiales clorados.

Una mezcla de 0.5 a 1.0% de óxido de hierro rojo y óxido de magnesio en el total de la pintura da una estabilidad para poder almacenar la pintura, sin riesgo alguno. La mica y el óxido de hierro micáceo son utilizados como pigmentos del tipo "barrera".

Película formada.

Como el hule clorado es una resina termoplástica, da comparativamente, una película de bajo grosor. Para poder proporcionar en una sola aplicación el espesor deseado, es necesario hacer la pintura más tixotrópica, ésto puede ser logrado de varias maneras, por ejemplo con el uso de espesantes, como son el bentogen, cabosil o thixatrol. Estos materiales son los más efectivos, pero pueden dar problemas en la manufactura a menos que la temperatura sea debidamente controlada.

Estabilidad.

Otro tipo de aditivos que son requeridos para las pinturas de hule clorado, son los que les confieren estabilidad; los problemas de estabilidad son comunes con los polímeros clorados de mayor peso molecular. Dadas las condiciones necesarias, se puede desprender ácido clorhídrico. Esta reacción es autocatalítica puede llevar a la gelación. Por lo tanto en todas las formulaciones debe incorporarse una pequeña cantidad de acceptor de ácido, como el óxido de propileno, resina epóxica, etc. Hay otro tipo de estabilizadores como el óxido de zinc y sales de plomo.

El contenido de agua en los solventes y aditivos, debe ser tan bajo como sea posible para tener una máxima estabilidad.

El hule clorado no es muy estable a la radiación ultravioleta, particularmente, en la presencia de óxido de zinc. La degradación por la

luz, causa desprendimiento de ácido clorhídrico.

Mezclas de hule clorado con otras resinas.

El hule clorado tiene buena compatibilidad con muchas resinas, naturales o sintéticas de diferentes tipos y las mezclas se pueden hacer con el objeto de una cierta combinación de propiedades. Así, se puede utilizar en mezcla con resinas de metacrilato para obtener mayor resistencia a la luz, o en mezcla con alguna resina alquidólica contribuye con mayor capacidad para ser espreado, mayor resistencia a los aceites, y se logra un buen grosor de película.

Algunos de los principales tipos de resinas usadas en mezclas con el hule clorado son: resinas alquidólicas de aceite medio y largo, resinas alquidólicas de aceite corto (modificadas), resinas acrílicas, parafinas cloradas y difenilo clorado, resinas de curar la-indano, resinas naturales y naturales modificadas, de melamina, fenólicas y de urea-formaldehído. La compatibilidad puede ser completa o en proporciones limitadas. En alquidólicas de aceite medio y corto, la compatibilidad es mejor a menores niveles de alta viscosidad.

Ventajas y desventajas.

Debido a que las pinturas de hule clorado curan por evaporación de solvente, pueden ser aplicadas, con gran éxito, a temperaturas cercanas a los 0°c, como sucede en los países escandinavos durante el invierno, en donde, es imposible recomendar pinturas epoxicas curadas con aminas, a causa de las bajas temperaturas (menores a 5°c). En

esta razón las pinturas de hule clorado son muy populares en Europa.

Otra gran ventaja de las pinturas a base de hule clorado, es que pueden ser disueltas en solventes aún después de largo tiempo de exposición.

A causa de su rápido secado, pueden ser re-aplicadas rápidamente por pinturas que tengan tendencia a disolver las capas anteriores, y su adhesión será siempre buena.

Tienen por lo general excelente resistencia química y al agua, y mientras sean aplicadas sobre superficies limpias y secas, su resistencia a ser limpiadas será mejor que el de los tipos de resinas, como las vinílicas.

También es notoria su resistencia a la flora y al crecimiento de algas. Su principal desventaja es la de sus límites de aplicación por frío y debido a ésta, debe aplicarse únicamente en verano.

Otra desventaja de su sistema, y a tener resistencia a la adhesión, por que a altas temperaturas es muy suave y se resquebraja fácilmente. A bajas temperaturas la película tiende a ser quebrada y a perder adhesión después de un impacto, pero su recuperación química es la tendrán muy buena, en condiciones similares.

2.3 Pigmentos.

Un pigmento puede definirse como un sólido pulverulento, que es insoluble o sustancialmente insoluble en el vehículo en que se usa.

Imparte color por absorción selectiva de la luz visible y afecta la opacidad del medio en que se dispersa, por su contribución a la dispersión de la luz. Al mismo tiempo, altera las propiedades reológicas o de flujo del sistema que se pigmente, así como su durabilidad. Una función importante del pigmento es la de decorar u oscurecer la superficie a la cual va a ser aplicada la pintura. Una segunda función es la de proteger la superficie del deterioro del tiempo y los elementos, siendo un caso raro cuando la durabilidad de un vehículo orgánico no es aumentada por la adición de un pigmento.

Sin embargo, hay muchas otras razones para la incorporación de pigmentos en una pintura. La primera de éstas, es la de dar consistencia en cantidad y tipo a la pintura. La segunda, es la de controlar la cantidad de penetración del vehículo en el sustrato. Y otra podría ser la de dar un espesor de película adecuado, utilizando pigmentos seleccionados para este fin.

Para lograr que una pintura tenga un acabado determinado en brillo, es decir, que sea de alto brillo, brillante, mate o algún punto intermedio, se debe jugar con el tipo y la cantidad de pigmento.

2.3.1 Clasificación.

Los pigmentos pueden dividirse en los siguientes tipos: pigmentos anticorrosivos, pigmentos tipo "barrera", pigmentos coloridos, amplificadores o extendedores.

- a) Pigmentos anticorrosivos.- Su función primordial es la de prevenir la corrosión de metales, pudiendo ser ésta, de manera quími-

ca o electroquímica.

Entre los principales pigmentos anticorrosivos se encuentran:

Minio de plomo.- Es probablemente el más conocido de los anticorrosivos; cuando es usado en conjunto con aceite de linaza, da excelentes resultados, especialmente para recubrir aceros con preparación manual; ésto se debe a la formación de complejos de plomo, los cuales refuerzan la película y también mejoran la adhesión a un sustrato pobre. El minio de plomo es un pigmento anticorrosivo muy bueno en combinación con resinas de hule clorado o con resinas epóxicas.

Cromato de zinc.- Este pigmento es excelente anticorrosivo, por la liberación de los iones cromato, lo cual pasiva al acero. Puede ser empleado en una amplia variedad de vehículos y es de los más usados en la industria de protección al acero.

Fosfato de zinc.- Este pigmento anticorrosivo es ampliamente usado en el Reyno Unido. Puede ser usado en casi cualquier vehículo, y debido a su transparencia natural, puede ser empleado en pinturas de cualquier color.

Zinc.- El zinc metálico es ampliamente usado como primario, para dar lo que muchos consideran como el mínimo resultado, en lo que a protección anticorrosiva se refiera. Al principio su acción protectora es galvánica y despues por la formación de una barrera impermeable. Para dar una buena protección galvánica se re-

quieren altas concentraciones de zinc, cerca del 90% en peso de zinc sobre el total de la película seca. Debido a que la reacción del zinc con el agua de lluvia es alcalina, reacciona con vehículos saponificables como los alquidales, lo cual hace que estos vehículos no sean utilizados con zinc. Las resinas más utilizadas con zinc son las epóxicas, las de poliuretano, las de hule clorado y las inorgánicas. Para que el zinc tenga un íntimo contacto con el acero, éste deberá ser limpiado a metal blanco.

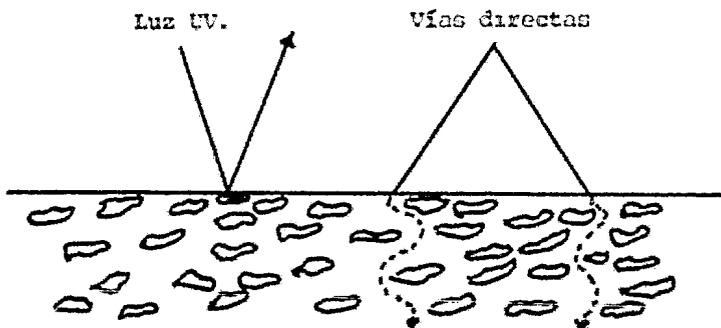
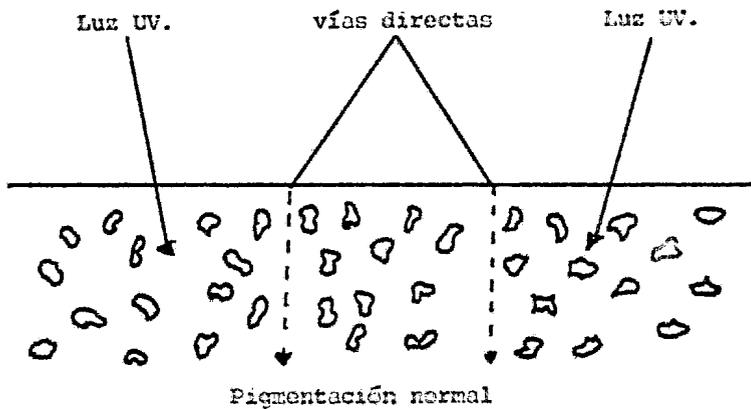
Otros pigmentos anticorrosivos, basados en plomo, son el sulfato de plomo básico, plomo metálico, plumbato de calcio. Existen otros pigmentos anticorrosivos que se pueden conseguir, pero que no han logrado una aceptación general, como son: metaborato de bario, molibdato de calcio, molibdato de zinc y silicocromato de plomo.

- b) Pigmentos tipo "barrera".- Los más comunes son las hojuelas de aluminio y el óxido de hierro micáceo. Esos materiales son usados frecuentemente en forma conjunta, para que el aluminio "blanquee" el gris obscuro (casi negro) del óxido de hierro micáceo.

Aluminio.- Es usado en forma de laminillas (hojuelas) de aluminio puro que flotan horizontalmente entre las capas del vehículo, orientadas en forma paralela, de tal modo, que proporciona una excelente protección contra: la humedad, los vapores corrosivos, los aceites y las atmósferas salinas; proporcionando ade-

más una alta reflectividad a los rayos ultravioleta.

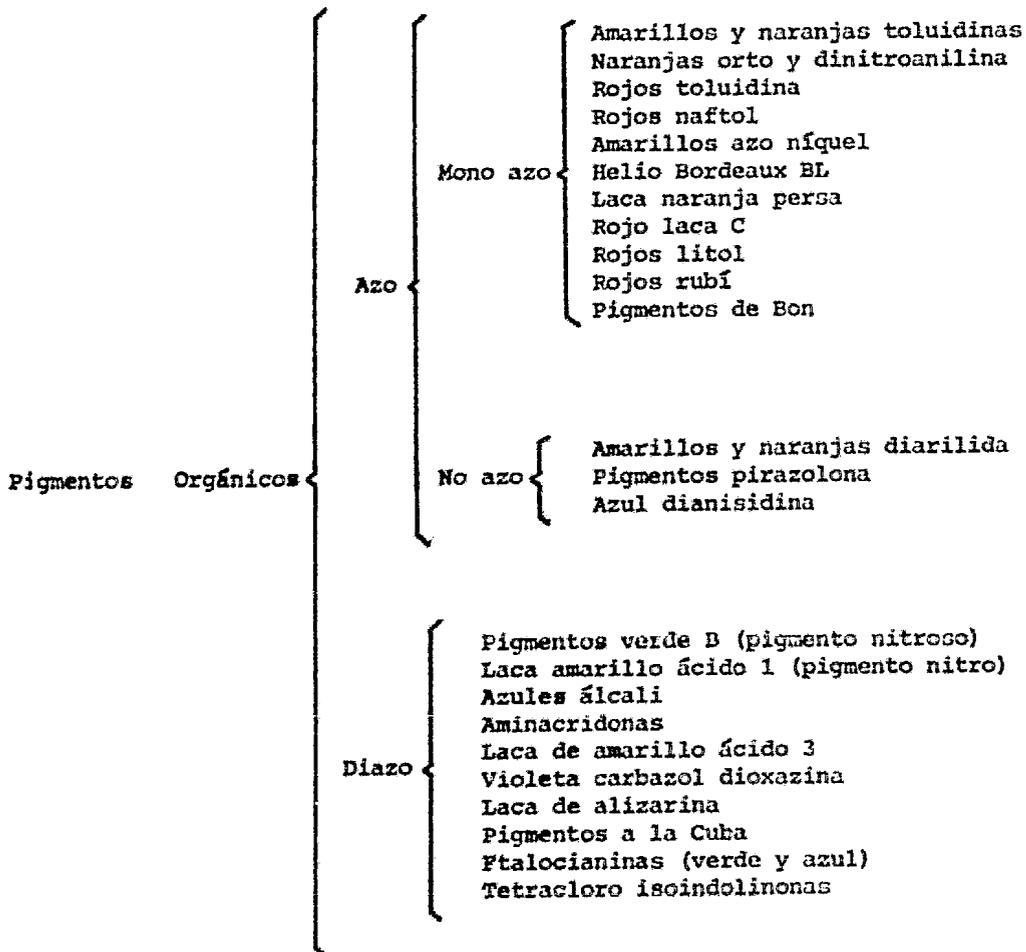
Oxido de hierro micaceo.- Es bien sabido que el uso del óxido de hierro micaceo aumenta la durabilidad de las pinturas que lo contienen; puede ser usado tanto en acabados como en enlaces. Para lograr que la impermeabilidad aumente, es necesario tener un alto nivel de concentración del hierro micaceo (alrededor del 80% en peso del total de la pigmentación). El siguiente diagrama muestra como la impermeabilidad de la película aumenta y como el vehículo puede ser protegido de la degradación de la luz ultravioleta:

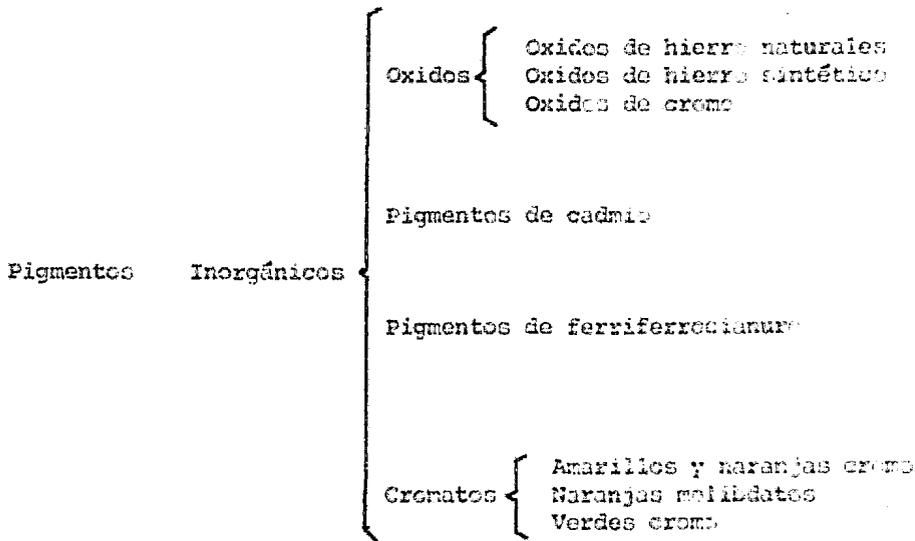


Pigmentación con óxido de hierro micaceo

c) Pigmentos coloridos.- El más común de los pigmentos coloridos es el dióxido de titanio, que es el blanco universal.

La siguiente clasificación comprende a todos los pigmentos coloridos en forma general:





Existe una diferencia muy notable entre las características de los pigmentos inorgánicos y las de los pigmentos orgánicos, siendo las principales las siguientes:

Pigmentos inorgánicos:

Son pesados, no tienen buena fluidez.

Tienen buen poder cubriente.

Son de difícil dispersión, muy duros para moler.

Tienen bajo poder tintorial.

Son resistentes al calor, soportan altas temperaturas.

Tienen buena resistencia a la luz, no se decoloran fácilmente.

Pigmentos orgánicos:

Son ligeros, dan buena fluidez.

Tienen bajo poder cubriente.

Son de fácil dispersión, muy blandos para moler.

Tienen buen poder tintorial.

No resisten el calor, no soportan altas temperaturas, aunque hay excepciones.

No son resistentes a la luz, existen, sin embargo, muchos que tienen excelente resistencia.

Tienen una gama limitada de colores.

Poseen una tonalidad sucia.

Son de bajo costo.

Tienen poca absorción de aceite, por lo que se necesita mucha cantidad de pigmento para dar una consistencia adecuada.

Tienen una gama muy amplia de colores.

Poseen una tonalidad limpia.

Son de un costo muy elevado.

Tienen mucha absorción de aceite, por lo que se requiere poca cantidad de pigmento para una consistencia adecuada.

Entre los grupos específicos, responsables del color (cromóforos), tenemos los siguientes:

Se encuentran presentes en los amarillos y naranjas del tipo azo los grupos: azo ($-N=N-$), carbonilo ($>C=O$) y dobles enlaces conjugados.

Otro cromóforo característico, es el azometano ($>C=N-$), se encuentra presente en los amarillos y naranjas pirazolona.

El grupo nitro ($-N \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$) puede encontrarse en cualquier anillo aromático, obteniéndose en los amarillos, tonos más verdosos.

También están presentes, para intensificar o modificar el color (auxocromos), desplazando la longitud de onda de absorción en la parte visible del espectro, a mayores (bato-cromicos) o menores (ipso-cromicos) longitudes de onda.

- d) Ampliadores o extendedores.- Estos pigmentos, debido a recientes progresos en la tecnología química, han adquirido gran im-

portancia, siendo en la actualidad, componentes imprescindibles en la formulación de un gran número de pinturas. Se ha demostrado también, que los ampliadores imparten ciertas características de gran importancia en: la aplicación, secado y durabilidad de la pintura, a parte de rebajar el costo de la misma, pues generalmente, son de bajo precio.

Otras características son: la carencia de color, tienen resistencia química y al agua, retención y uniformidad de color, estabilidad de flujo. Aunque ningún pigmento ampliador, en forma aislada, posee todas las propiedades requeridas para una pintura.

Los pigmentos ampliadores son conocidos, también, como "cargas".

El pigmento ampliador más utilizado es el carbonato de calcio, confiere durabilidad, por lo cual es utilizado en pinturas para exteriores.

Otros pigmentos ampliadores bastante utilizados son: talco (silicato de magnesio), caolín (silicato de aluminio), baritas (sulfato de bario), mica (orto silicato de aluminio y potasio).

2.3.2 Propiedades.

Las principales propiedades de los pigmentos son: color entero; color reducido; poder tintorial; forma, tamaño y distribución de las partículas; facilidad de dispersión; efecto sobre la viscosidad del vehículo; sangrado y estabilidad.

Color entero.- El color entero se refiere al color que se observa en un pigmento al ser dispersado en una resina, es el complementario de la longitud de onda absorbida.

Color reducido.- Se refiere al color que se observa al reducir el tono del pigmento, cuando se mezcla con un pigmento blanco, y dispersarlo en una resina.

Poder tintorial.- El poder tintorial está relacionado con el color reducido, se obtiene al mezclarlo con un pigmento blanco en una relación preestablecida. Es una característica importante, porque a menor cantidad de poder tintorial, mayor será la cantidad de pigmento necesario para lograr el tono deseado.

Poder cubriente.- Es la capacidad del pigmento para reflejar la luz, depende principalmente, del tamaño de partícula y del grado de dispersión.

Forma, tamaño y distribución de las partículas.- La forma, el tamaño y la distribución de las partículas varía ampliamente. Hay pigmentos que tienen una forma esferoidal, otros pueden ser aciculares, fibrosos, micaceos, etc.

El tamaño de los pigmentos va de los 0.4 micrones a 44 micrones, aunque hay pigmentos que llegan a tener un tamaño superior a este límite. La distribución de las partículas puede ser: en forma de aglomerados o de agregados.

Pero el factor más importante para la determinación de estas características, es el tamaño de los aglomerados, es decir, la distribución de las partículas.

En la limpieza del tono, la única influencia es la pureza química de las partículas.

Facilidad de dispersión.- La facilidad de dispersión varía según los pigmentos y los vehículos en que se dispersen. Los procesos de dispersión no disminuyen el tamaño de partícula, lo que hacen es romper las aglomeraciones, de modo que cada partícula se moje totalmente con el vehículo y se separe de sus compañeras. Las fuerzas de cohesión varían desde floculados unidos hasta agregados de partículas que están casi cementados.

Efecto sobre la viscosidad del vehículo.- Los pigmentos varían enormemente en su influencia sobre la viscosidad de las pinturas. Con algunos pigmentos se necesita diez o veinte veces más cantidad para producir el mismo aumento de viscosidad en un vehículo determinado, que con otros pigmentos. Las principales generalidades al respecto son:

- a) Cuanto más grande es el tamaño de partícula, normalmente, se obtiene menor aumento en la viscosidad.
- b) Los pigmentos que tienen partículas de forma redondeada, producen generalmente, menos viscosidad que los que tienen formas de partícula laminares o aciculares.

- c) Los pigmentos básicos tienden a producir un espesamiento mayor que los pigmentos neutros, debido a que los pigmentos básicos reaccionan con vehículos ácidos. En algunos vehículos ácidos, los pigmentos básicos producen un aumento progresivo en la viscosidad, hasta que el material líquido se solidifica en el envase.
- d) Existen otros pigmentos, inorgánicos y orgánicos, de tamaño de partícula fina, que causan problemas por el incremento de la viscosidad de los vehículos que los contienen cuando están almacenados. Se cree que tiene lugar algún tipo de reacción química o de cambio físico.

Sangrado - La mayoría de los pigmentos son completamente insolubles en todos los aceites, resinas y solventes. Sin embargo, ciertos pigmentos orgánicos tienen una solubilidad limitada en algunos de estos materiales y se condensan como "pigmentos que sangran".

El sangrado de los pigmentos, se manifiesta cuando se tita la capa superior de la pintura, y se debe a la disolución parcial que sufren estos pigmentos. Con frecuencia es posible reducir el sangrado al mínimo, mediante una formulación adecuada.

Estabilidad al:

la luz - Muchos pigmentos se alteran, en mayor o menor grado, con la luz, en la intensidad y en el tiempo. Los pigmentos son menos alterables en concentraciones elevadas.

Humedad.- Los pigmentos tienen una utilidad limitada cuando son solubles en agua, sensibles a las gotas de agua o afectados de cualquier forma por la humedad.

Reactivos químicos - Muchos pigmentos se pueden degradar, o cambiar de color, cuando son utilizados en pinturas aplicadas sobre superficies que deben ser resistentes a los álcalis, ácidos o a otros reactivos químicos.

Agentes atmosféricos.- Tanto el pigmento como el vehículo influyen sobre la resistencia al medio. Ambos deben tener una elevada resistencia, si se quiere que el acabado tenga el mejor brillo, la mejor estabilidad de color posible, así como resistencia a la formación de grietas, resquebrajamiento y formación de escamas y ampollas.

2.4 Solventes.

Las principales funciones de los solventes son: la de disolver las resinas, para proveer el medio de dispersión de los pigmentos; y proporcionar las características adecuadas para una buena aplicación.

Aunque no permanecen en la película, una vez que ha secado ésta, son necesarios para el proceso de aplicación, determinando o influyendo en muchas propiedades de aplicación, tales como: consistencia, tiempo de secado y fluidez, éste se debe a que los solventes con los que, principalmente, varían la viscosidad, las propiedades de flujo y la velocidad de secado.

También influyen en el grado de solubilidad de las resinas, con lo

cual afectan, además de la viscosidad, el brillo, la dispersión de los pigmentos y las propiedades fundamentales del secado de la película, como son: flexabilidad, dureza y durabilidad.

Como los solventes son, básicamente, un material no recuperado, su costo es muy importante, por lo que una pintura para conseguir las propiedades deseadas, a un precio competitivo, usa más de un solvente, y en algunos casos hasta media docena de solventes conocidos. Todo ésto hace que la industria de las pinturas sea el consumidor más grande de solventes industriales.

2.4.1 Clasificación

Los solventes se pueden clasificar por su composición química, procedencia, características generales o por sus propiedades físicas. La clasificación más generalizada es la de su composición química y que comprende seis grupos: terpenos, hidrocarburos, oxigenados, furanos, nitroparafinas y clorados. Los últimos tres grupos son los de menor importancia.

Terpenos - Son solventes que se obtienen de los pinos, son los más antiguos en recubrimientos. Tienen una importancia muy selectiva, por la razón de ser más caros que los hidrocarburos y tener un olor muy fuerte. Los principales solventes en este grupo son: la trementina y el dipenteno. Otro solvente conocido de este grupo es el aceite de pino.

Hidrocarburos - Son conocidos con este nombre los solventes obtenidos del petróleo y que contienen cuerpos formados, solamente, por

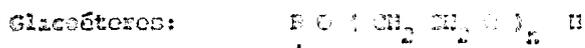
carbón e hidrógeno. También se pueden obtener del alquitrán de hulla, aunque en menor proporción.

Los hidrocarburos pueden ser divididos en dos categorías principales: hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos.

Dentro de los hidrocarburos alifáticos se encuentra la gas-nafta, que es posiblemente, el solvente más utilizado en pinturas, por su bajo costo, por ser casi inodoro y tener el óptimo poder de disolución sobre las resinas alquidúlicas.

Oxigenados - Existe una amplia variedad de solventes oxigenados que pueden ser usados en la industria de recubrimientos. Pueden ser clasificados en: ésteres, cetonas, glicéteres, alcoholes y otros.

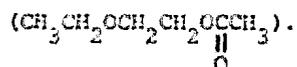
La estructura química de los grupos funcionales es la siguiente:



Esteres - Son una clase muy importante, y bastante conocida en la industria de los recubrimientos. Se pueden encontrar en un amplio rango de puntos de ebullición, son buenos solventes para muchas de las resinas usadas en recubrimientos. Entre los solventes más importantes de este grupo tenemos: acetato de etilo ($CH_3CH_2OOCCH_3$),



acetato de butilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_3$) y el acetato de "cellosolve"



Cetonas - Las cetonas como grupo, son más recientes que los ésteres en los recubrimientos. Exhiben un poder de disolución más fuerte que los ésteres, y también, son útiles para muchas resinas. Las tres cetonas más importantes son: acetona (CH_3CCH_3), metil isobutil ceto-

na ($\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CHCH}_3$) y metil etil cetona ($\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$).

Glicéteres - Son consideradas de evaporación lenta. Tienen características de solvencia muy específicas, por lo cual son usadas en cantidades limitadas. Los solventes más utilizados son: los derivados del "cellosolve" ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) y los derivados del carbitol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

Alcoholes - Los alcoholes son aceptados como componentes de sistemas de solventes para una gran variedad de resinas, por si solos, son solventes para muy pocas resinas. Los solventes más importantes de este grupo son: butanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) e isopropilal ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$).

2.4.2 Propiedades

Las propiedades que se deben tomar en cuenta para la selección adecuada de los solventes son las siguientes:

Poder de disolución - Es la capacidad que tiene cada solvente, para disolver una resina, por esta razón es la propiedad más importante de los solventes. Como regla se tiene: las resinas polares necesitan solventes polares y las no polares de solventes no polares, es decir, que si la composición química del solvente es parecida a la de la resina, el poder de disolución es mucho mayor, que si la composición no es tan parecida. Como ejemplo de esto tenemos que las resinas más polares requieren de solventes como los ésteres y las cetonas; las pinturas de aceite, los barnices oleoresinosos y las resinas alquidálicas largas, requieren de solventes hidrocarbonados alifáticos no polares; las resinas alquidálicas cortas requieren de solventes hidrocarbonados aromáticos levemente polares; etc.

Velocidad de evaporación - La volatilidad de un solvente es una de las principales características, ya que es la que gobierna la velocidad de evaporación, y con esto, en la mayoría de los casos, el tiempo de secado. La velocidad de evaporación varía mucho entre los solventes, debido a que algunos se evaporan en pocos segundos, mientras que otros necesitan de varias horas para evaporarse. Cuanto más rápida es la evaporación, más rápido es el secado y menor será, la tendencia a correrse y formar arrugas del recubrimiento, sin embargo pueden aparecer otros defectos como: la formación de "cáscara de naranja", marcas de las brechas, etc. La necesidad de obtener un término medio en la velocidad de evaporación, es la razón principal de las mezclas de solventes.

También es muy importante conocer la forma en que va a ser aplicada

el recubrimiento, para obtener la óptima velocidad de evaporación, y de esta forma conseguir una buena nivelación, fluidez, retención de color, etc. La óptima velocidad de evaporación varía, desde una muy rápida velocidad para las aplicaciones con pistola de aire, una velocidad intermedia para las pinturas aplicadas con brocha, hasta velocidades muy lentas para aplicaciones por inmersión.

Olor - Como los solventes se evaporan una vez aplicados, contaminan el aire a su alrededor. Esos olores pueden ser desagradables, especialmente, cuando las pinturas se aplican en interiores y con una ventilación deficiente. Existe la tendencia a utilizar solventes inodoros en pinturas para interiores o para conservación, con éste, se evitan molestias.

Toxicidad - La toxicidad de los vapores emitidos por los solventes es de mucha importancia, ya que pueden causar una enfermedad o una fuerte indisposición a la gente que trabaja con ellos. Debido a esto, algunos solventes que podrían ser útiles, no se emplean en recubrimientos.

Color - La mayoría de los solventes utilizados son de color blanco, agua, o parecido, para que puedan ser utilizados en cualquier pintura colorada.

Puesto que en muchos requerimientos los solventes son el componente de mayor proporción, esta propiedad constituye una necesidad importante.

Punto de inflamación - Los valores del punto de inflamación indican las temperaturas atmosféricas a las cuales los vapores entran en ignición con chispas estáticas, por la acción de llamas, chispas producidas por golpes de herramientas, zapatos o equipo eléctrico. Casi todos los solventes, excepto los que contienen cloro, son inflamables.

2.5 Formulación de pinturas

La formulación de pinturas consiste en encontrar la relación adecuada entre las materias primas que la componen, para lograr un producto que satisfaga las necesidades requeridas, haciendo la pintura, técnica y económicamente competitivas.

En una formulación de pinturas se requiere tanto de la parte científica como de la experiencia. La parte científica emplea técnicas químicas y matemáticas, la concentración volumétrica del pigmento es una de las más importantes. En la parte de la experiencia entran los conocimientos adquiridos por la observación y el estudio, principalmente del comportamiento de las materias primas bajo ciertas condiciones y en su relación con otras materias primas, etc.

Una eficiente fabricación es también una consideración importante en una buena formulación.

La necesidad de hacer un producto competitivo es muy obvio, si el producto es sobre formulado, el costo puede elevarse demasiado, y

aunque sea un producto considerablemente bueno, existe la posibilidad de que no sea aceptado en el mercado, por su alto costo.

Los principios básicos para una buena formulación son un amplio conocimiento de las propiedades de las materias primas, así como sus limitaciones, su interrelación con otras materias y el aspecto económico.

Muchos otros factores deben ser considerados para una buena formulación. Requerimientos de producción; propiedades de aplicación; características de secado, color, brillo, poder cubriente, etc; disponibilidad de materias primas en el mercado nacional y algunas otras.

Una vez lograda la selección de materias primas para realizar la formulación están significativamente controladas por la relación de pigmento y vehículo, especialmente de sus respectivos volúmenes. La relación pigmento-vehículo en volumen determina el brillo, el secado, la brochabilidad, el punto de fluidez, retención a la mancha, durabilidad, viscosidad y otras propiedades.

2.5.1 Concentración volumétrica del pigmento

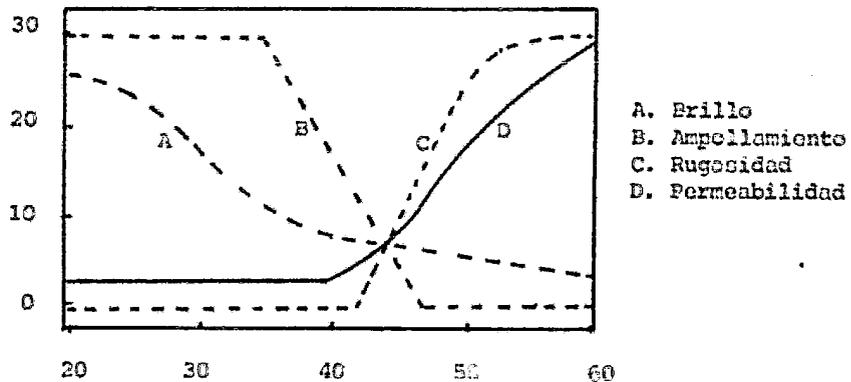
Muchas de las propiedades de una pintura están determinadas por la concentración volumétrica del pigmento (CV) de la película. Este es un porcentaje, expresado como un número, y representa el volumen del pigmento dividido entre la suma del volumen del pigmento y el volumen de sólidos del vehículo, multiplicado por 100.

$$\text{CVP} = \frac{\text{Volumen del pigmento}}{\text{Volumen del pigmento} + \text{Vol. de sol. del vehículo}} \times 100$$

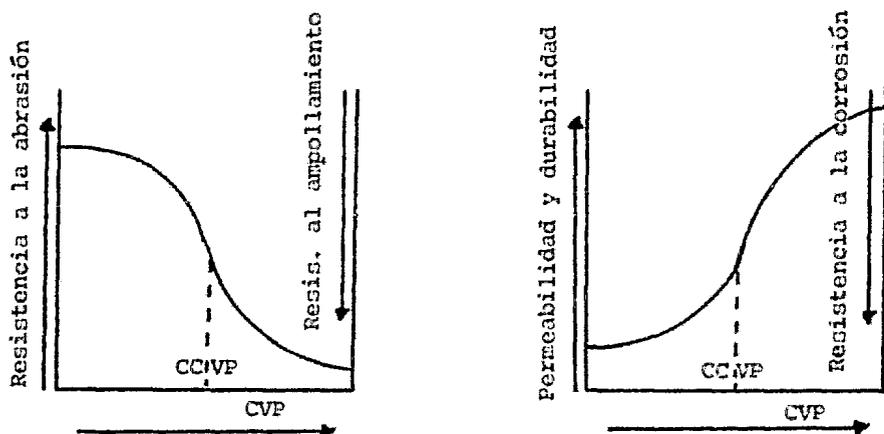
2.5.2 Concentración crítica volumétrica del pigmento

Cuando hay suficiente pigmento presente para asegurar que toda la resina ha sido completamente absorbida en la superficie, la concentración crítica volumétrica del pigmento (CCVP) ha sido obtenida. En este punto no existe vacíos entre las partículas de pigmento. Este valor es crítico por que arriba o abajo de este valor las propiedades de la formulación cambian drásticamente. Arriba de este valor, la pintura empieza progresivamente a ser más frágil, más quebradiza y polvosa.

El óptimo CVP para un recubrimiento primario se encuentra un poco abajo del CCVP. Como puede observarse en las siguientes figuras:



Concentración volumétrica del pigmento



A bajos valores de CVP la película tiene buena resistencia a la abrasión y a la corrosión, pero es propensa al ampollamiento, tiene baja permeabilidad y alto brillo. A valores altos de CVP, la resistencia al ampollamiento aumenta, así como también la permeabilidad, pero deteriorando las otras propiedades.

Un acabado con valor de CVP de 10 a 20% posee un alto brillo. Los recubrimientos con un CVP de 20 a 35%, tienen generalmente, un acabado semimate. Arriba de valores de CVP de 35%, los acabados son mates.

Las fallas que pueden presentarse en una pintura, generalmente dependen, de una inadecuada formulación. A continuación presentamos algunas de las fallas, más comunes, sus causas y la manera de corregirlas.

Discontinuidades de la película - Si la corrosión se presenta en forma de puntos de oxidación más o menos extendidos, se debe a

discontinuidades de la capa del recubrimiento, motivadas por mala calidad del material, mala aplicación con pistola de aire, uso de solventes inadecuados o falta de fluidez del material, que no penetra en las irregularidades de la superficie del metal.

Pérdida de adhesión - La película del recubrimiento queda adherida a la superficie metálica por atracción molecular o por la unión mecánica entre ambos. Al no ocurrir lo anterior la película se desprende fácilmente. Para evitar esta falla, es necesario emplear recubrimientos primarios a base de materiales que tengan una buena adherencia sobre la superficie metálica y que ésta se prepare convenientemente, para eliminar cualquier material extraño que impida el contacto íntimo entre ambos.

También pueden ocurrir pérdida de adhesión entre las diferentes capas de recubrimiento. Esta falla se presenta cuando:

- a) Se repinta una superficie
- b) Hay incompatibilidad de recubrimiento y solventes
- c) Hay contaminación entre capas.

Para el caso a), se recomienda que el recubrimiento nuevo se aplique sobre el recubrimiento viejo después de que éste sea tratado con algún solvente, o en casos particulares, lijando con el fin de aumentar su rugosidad.

Ampollamiento - El ampollamiento es causado por solución de solventes, gases o líquidos en o bajo la pintura, y que ejercen una presión mayor que la adhesión de la pintura en el área bajo esfuerzo.

El ampollamiento se presenta principalmente, en los recubrimientos, cuando éstos se encuentran expuestos a ambientes húmedos y a contaminación entre capas, o cuando el recubrimiento seca superficialmente con mayor rapidez a la especificada para cada tipo de material. Las ampollas por vapores de solventes se evitan si los recubrimientos se formulan convenientemente y se aplican en los espesores por capas recomendados.

Agrietamiento - El agrietamiento es el resultado de esfuerzos mecánicos que actúan sobre la película y su magnitud depende de la flexibilidad y adhesión de los recubrimientos. El agrietamiento se evita únicamente, por la formulación de los recubrimientos a base de aditivos que proporcionen una flexibilidad satisfactoria.

Corrugado - Se presenta en recubrimientos que han sido aplicados en capas gruesas, que secan rápidamente por efecto de la temperatura o por un exceso de agentes secantes en la superficie. Para aminorar este defecto, los recubrimientos se deben aplicar bajo las condiciones de secado para los cuales fueron formulados, y en capas de un espesor conveniente.

Caleo - Consiste en la fletación del polvo en la superficie de los recubrimientos, ocasionado por la degradación de la resina, a consecuencia de la acción combinada de los rayos solares y del oxígeno. El caleo excesivo sólo se evita con la formulación apropiada del recubrimiento, para la cual se debe tener en cuenta la naturaleza química del vehículo y su resistencia al intemperie, así como la relación

de vehículo a pigmento. Los recubrimientos con un bajo contenido de vehículo se calcan rápidamente.

Corrosión bajo película - Ataca al metal debajo de la película y se presenta en dos formas: granular y filiforme. La primera se caracteriza por la presencia de áreas granuladas e irregulares; la segunda tiene aspecto de filamentos. Se debe a defectos en la preparación de la superficie, permeabilidad o falta de adherencia del mismo. Esta falla se evita con el empleo de recubrimientos que tengan una alta resistencia al paso de los agentes corrosivos y que además hayan sido aplicados en forma tal que no queden sobre la superficie metálica grietas o cavidades, que no hayan sido debidamente impregnadas con el recubrimiento.

2.6 Sistemas de pintura

En la actualidad hablar de un recubrimiento óptimo es hablar de un sistema de pintura, ya que sería difícil lograr todos los requerimientos necesarios en una sola pintura. Por esta razón se utilizan pinturas para un uso específico, como puede ser el caso de pinturas anticorrosivas, pinturas tipo "barrera" y pinturas de acabado.

Pinturas anticorrosivas - Generalmente reconocidas como primarias, su principal función es pasivar el metal al que están adheridas; sirven también para humectar el metal aislándolo del ambiente.

Pinturas tipo "barrera" - Se utilizan para aumentar el grosor de películas, reforzando la capa primaria.

Pinturas de acabado - Sus usos principales son: decorativo, es decir, proporcionando una excelente apariencia; y como protección directa del medio, ésto se debe a que es la capa que recibe el ataque directo del medio, como puede ser la humedad, la salinidad, reactivos químicos, daños mecánicos, etc.

3 DISCUSSION

Para la óptima selección de un sistema de pintura es necesario conocer: las características específicas de cada tipo de pintura; así como el medio al que van a estar expuestas. Para lograr ésto se propone una serie de experimentos que comprueben la funcionalidad de cada una de las pinturas tratadas en esta tesis.

Por medio de los experimentos se determinará prácticamente las propiedades de las pinturas y así lograr una recomendación adecuada para los diversos problemas específicos.

Los sistemas propuestos están basados en dos clases de pinturas: primarios y acabados, los cuales serán tratados en forma separada.

3.1 Primarios

Para obtener las características de los primarios se aplicarán sobre un sustrato ideal, Los primarios que proponemos son:

Primario alquidálico de ercato de zinc. Basado en: Gaynes N. I. "Formulation of Organic Coatings". Cuya formulación es:

Amarillo de zinc Y-539-D	30.00 %
Talco micronizado	4.70 %
Estearato de aluminio	0.30 %
Beckosol P-27-50	50.00 %
Naftenato de Pb al 24%	0.50 %
Naftenato de Co al 6%	0.15 %
Naftenato de Ca al 4%	0.30 %
Butanol	0.50 %
Xilol	13.55 %

Primario epóxico catalizado. Basado en Esp. PEMEX RP 6-74. Cuya Formulación es:

Componente epóxico.

Oxido de fierro	6.50 %
Oxido de plomo	15.00 %
Talco micronizado	22.50 %
Epikote 1001 X-75	20.00 %
Xilol	6.00 %
Bentogen	1.00 %
Butanol	0.50 %
MIBK	23.50 %
Urea formaldehido	5.00 %

Componente poliamídico.

Versamid 115	51.00 %
Xilol	49.00 %

La relación de mezcla de esta formulación es de 4 a 1 en volumen.

Primario vinílico de cromato de zinc. Basado en Gaynes N. I. "Formulation of organic coatings". Cuya formulación es:

Amarillo de zinc Y-539-D	10.00 %
Talco micronizado	9.00 %
VAGH	18.00 %
Fosfato de tricresilo	1.40 %
Estearato de aluminio	0.10 %
MIBK	28.50 %
MEK	12.00 %
Toluol	21.00 %

Primario de hule clorado. Basado en Esp. PEMEX RP 9-80. Cuya formulación es:

Oxido de fierro	1.50 %
Oxido de plomo	15.00 %
Thixatrol ST	0.30 %
Alloprene 8-10	17.00 %
Cereclor 70	5.50 %
Cereclor 42	5.50 %
Talco micronizado	15.00 %
Xilol	39.70 %

3.2 Acabados.

Para una mejor evaluación del acabado, éstos se probarán sobre un sustrato ideal, que en nuestro caso será un primario, manteniendo constante la adherencia sobre dicho sustrato y así poder observar el comportamiento del acabado en los ambientes que serán, posteriormente, mencionados.

Acabado alquidático blanco. Basado en: Gaynes N. I. "Formulation of organic coatings". Cuya formulación es:

Bióxido de Titanio Rutílico	25.80 %
Estearato de aluminio	0.20 %
Beckosol P-26-671-50	60.00 %
Naftenato de Pb al 24%	0.40 %
Naftenato de Co al 6%	0.20 %
Naftenato de Ca al 5%	0.20 %
Antinata	0.10 %
Varsol # 1	13.10 %

Acabado epóxico mata sal blanca. Basado en Especificación PEMEX - RA 21-74.

Componente epóxico.

Bióxido de titanio rutílico	19.60 %
Talco micronizado	7.10 %
Bentogen	1.00 %
Epikote 1001 X-75	44.50 %
Urea formaldehido	3.50 %
MIBK	19.00 %
Butanol	0.50 %
Xilol	4.80 %

Componente poliamídico.

Versamid 115	33.50 %
Xilol	66.50 %

Acabado vinílico altos sólidos blanco. Basado en Especificación PEMEX RA 22-74.

Bióxido de titanio rutílico	19.70 %
VMCH	10.00 %
VYHH	10.00 %
Fosfato de Tricresilo	4.00 %
MIBK	33.80 %
Xilol	22.50 %

Acabado de hule clorado blanco. Basado en Especificación PEMEX RA-27-80.

Bióxido de titanio rutílico	20.00 %
Allcprene R-10	20.50 %
Cereslor 70	9.50 %
Cereslor 42	4.75 %
Epiclorhidrina	0.15 %
Xilol	45.10 %

3.3 Ambientes.

Hemos clasificado los ambientes en tres tipos, debido a que son los ambientes más representativos y son:

- a) Ambiente moderado. Referible a atmósfera rural o residencial, es decir con una ausencia apreciable de vapores industriales y de alta salinidad.
- b) Ambiente marino o químicamente moderado. Cubre el ambiente marino e industrial.
- c) Ambiente agresivo. Quedan comprendidos dentro de este grupo los ambientes con alto contenido de vapores químicos, incluyendo el ambiente marino agresivo y radiactividad.

Las formulaciones propuestas son las que, a nuestra consideración, cubren las características más importantes, es decir son formulaciones tipo.

Fueron obtenidas de Especificaciones PEMEX y del libro "Formulation of Organic Coatings" de Norman I. Gaynes.

Las especificaciones PEMEX en la actualidad son las más completas y reconocidas en su tipo, en el mercado industrial nacional.

El libro de Norman I. Gaynes fue creado por colaboradores de compañías ampliamente reconocidas en los recubrimientos industriales. (Atlas Paint and Barnish Company, Flood and Conklin Paint Company e International Paint Company).

La parte experimental consistirá en someter pánecos de prueba de los diferentes tipos de pintura a condiciones que simulen los ambientes propuestos, éstos son:

Cámara de niebla salina.

Intemperismo.

Inmersión en agua.

Flexibilidad y adherencia por: Balanza de rayado.

Impactómetro.

Cinta adhesiva.

Los sistemas de pinturas se obtendrán de acuerdo a formulaciones tipo, manufacturadas con los mismos parámetros de proceso, el mismo control de calidad de las materias primas que intervienen en su composición, a fin de tener una base de comparación homogénea y correlacionar las diferencias en los resultados de las pruebas de ambientes al sistema probado.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Para determinar las características de las pinturas la secuencia de pasos seguidos fué:

Control de calidad de materia prima.
Preparación de las pinturas.
Fórmulas desarrolladas.
Control de calidad para producto formulado.
Preparación de páneces de prueba.
Control de los páneces de prueba.

4.1 Control de calidad de materia prima.

Para poder llevar a cabo la manufactura de una pintura es necesario realizar un estricto control de cada uno de sus componentes, ya que la calidad final de una pintura depende directamente de su control. Consideramos que las pruebas mínimas con las que debe cumplir una materia prima son las siguientes:

Resinas. Peso específico (ASTM D 1963 - 74), viscosidad (ASTM D 2196-68), color (ASTM D 1544 - 80), contenido de no volátiles (ASTM D 1644-75), valor de iodo (ASTM D 1959 - 69), valor ácido (ASTM D 1639 - 70) y rango de solubilidad (ASTM D 3132 -72).

Pigmentos. Peso específico (método ASTM D 153 - 54), absorción de aceite (ASTM D 281 -31), poder tintoreo (ASTM D 332 - 80), diferencia de color (ASTM D 2244 - 79), distribución del tamaño de partícula (ASTM D 3360 - 80), sangrado de pigmentos (ASTM D 279 -73) y contenido de humedad en pigmentos (ASTM D 280 - 75).

Solventes. Claridad y limpieza (ASTM D 2090 -70), olor (ASTM D 1296 - 79), índice de bromo (ASTM D 1491 - 78), punto de inflamación (ASTM D-

56 - 79), velocidad de evaporación (ASTM D 3539 - 76), rango de destilación (ASTM D 1078 - 78), materia no volátil en solventes (ASTM D 1353 -78) y valor Kauri Butanol (ASTM D 1133 - 78).

4.2 Preparación de las pinturas.

La fabricación de una pintura consiste en dispersar el pigmento en un medio llamado vehículo. Se puede dividir en cuatro partes principales que son:

Premezcla. Es la mezcla del pigmento con un vehículo adecuado.

En la premezcla, las tres principales consideraciones son:

- a) Preparación de un vehículo al 25% en sólidos para dispersión del pigmento.
- b) La cantidad del vehículo utilizado en la dispersión deberá ser de 2 a 3 veces el volumen del pigmento.
- c) La viscosidad de esta premezcla deberá ajustarse en un rango de 72 - 82 UK.

Estas consideraciones son tomadas en base a la teoría y experiencia, para lograr un tiempo mínimo de molienda y uso óptimo del equipo.

Dispersión. La dispersión es la parte más importante en la fabricación debido a que una gran variedad de propiedades depende del grado de dispersión obtenido.

El grado de dispersión se mide generalmente en unidades Hegman. Estas

unidades nos dan una relación directa del tamaño tanto de las partículas como de los aglomerados. Este grado de dispersión es específico de cada pintura y está basado en el método ASTM D 1210 - 79.

Completar. En esta parte se adiciona lo restante de la resina, aditivos y parte del solvente.

Ajuste. El ajuste consiste en lograr las propiedades finales, como son viscosidad y peso específico, color y propiedades de aplicación.

4.3 Fórmulas desarrolladas.

1. Primario alquidílico de cromato de zinc.	partes.
Cargar en tanque limpio con agitador de alta velocidad.	
Beckosol P-27-50	12.00
Xilol	10.00
Adicionar poco a poco y espolvoreando a baja velocidad.	
Amarillo de zinc Y-539-D	30.00
Talco micronizado	4.70
Estearato de aluminio	0.30
Ajustar viscosidad de pasta (70-82 UK).	
Butanol	0.50
Pasar pasta a molino y dispersar hasta finura de 5 H.	
Completar con:	
Beckosol P-27-50	38.00
Naftenato de Pb al 24%	0.50
Naftenato de Co al 6%	0.15
Naftenato de Ca al 4%	0.30
Xilol	1.55
Ajustar viscosidad (600-1500 cps).	
Xilol	2.00
Filtrar	
	<hr/>
	100.00

2. Primario epóxico catalizado RP 6-74.	partes.
Componente epóxico.	
Cargar en tanque limpio con agitador de alta velocidad.	
Epikote 1001 X-75	10.00
MIBK	14.00
Xilol	6.00
Adicionar poco a poco y espolvoreando a baja velocidad.	
Bentogen	1.00
Talco micronizado	22.50
Oxido de fierro	5.50
Oxido de plomo	15.00
Ajustar viscosidad de pasta (72-82 UK).	
Butanol	0.50
Pasar pasta a molino hasta finura de 5 H. Completar con:	
Epikote 1001 X-75	10.00
Urea formaldehido	5.00
MIBK	5.00
Ajustar viscosidad (650 cps).	
MIBK	4.50
Filtrar	<hr/>
	100.00
Componente poliamídico.	
Cargar en tanque limpio con agitación.	
Xilol	49.00
Versamid 115	51.00
Agitar hasta obtener una solución homogénea. Filtrar.	<hr/>
	100.00
3. Primario vinílico de eremato de zinc.	partes.
Cargar en tanque limpio con agitador de alta velocidad.	
Toluel	7.00
MIBK	10.00
Adicionar poco a poco hasta disolución completa:	

VAGH	6.00
Adicionar poco a poco y espolvoreando a baja velocidad.	
Amarillo de zinc Y-539-D	10.00
Talco micronizado	9.00
Estearato de aluminio	0.10
Ajustar viscosidad de pasta (72-82 UK).	
MEK	1.50
Pasar pasta a molino y dispersar hasta finura de 5H.	
Completar con solución vinílica.	
Preparar solución con:	
Toluol	10.00
MEK	12.00
VAGH	12.00
Adicionar:	
MEK	12.00
Fosfato de tricresilo	1.40
Ajustar viscosidad (600-1200 cps).	
MEK	5.00
Toluol	4.00
Filtrar.	
	<hr/> 100.00

4. Primario de hule clorado RP 9-80.	partes.
Cargar en tanque limpio con agitador de alta velocidad.	
Xilol	18.00
Adicionar poco a poco hasta disolución completa.	
Alloprene R-10	4.00
Cereclor 70	2.00
Adicionar poco a poco a baja velocidad.	
Thixatrol ST	0.30
Talco micronizado	15.00
Oxido de fierre	1.50
Oxido de plomo	15.00
Ajustar viscosidad de pasta (72-82 UK).	

Xilol	0.50
Pasar pasta a molino y dispersar hasta finura 5 H.	
Completar con solución de hule clorada.	
Preparar solución con:	
Alloprene R-10	13.00
Cereclor 70	3.50
Xilol	20.00
Adicionar:	
Cereclor 42	5.50
Oxido de propileno	0.50
Ajustar viscosidad (450 cps).	
Xilol	1.20
Filtrar	
	<hr/> 100.00

5.- Acabado alquidálico blanco. partes.

Cargar en tanque limpio con agitador de alta velocidad.

Beckosol P-26-671-50	12.00
Varsol # 1	10.00
Adicionar poco a poco y espolvoreando a baja velocidad.	
Bióxido de titanio	25.80
Estearato de aluminio	0.20
Ajustar viscosidad de pasta (72-82 CM).	
Varsol # 1	0.50
Pasar pasta a molino y dispersar hasta finura de 5 H.	
Completar con:	
Beckosol P-26-671-50	48.00
Naftenato de Ni al 240	0.40
Naftenato de Zn al 60	0.20
Naftenato de Cu al 50	0.20
Antinata	0.10
Ajustar viscosidad (300-900 cps).	
Varsol # 1	2.60
Filtrar	
	<hr/> 100.00

6. Acabado epóxico catalizado blanco RA 21-74. partes.

Componente epóxico.

Cargar en tanque limpio con agitador de alta velocidad.

Epikote 1001 X-75 8.00

MIBK 8.00

Xilol 4.00

Adicionar poco a poco y espolvoreando a baja velocidad.

Bentogen 1.00

Talco micronizado 7.10

Bióxido de titanio 19.60

Ajustar viscosidad de pasta (72-82 UK).

Butanol 0.50

Pasar pasta a molino y dispersar hasta finura de 6.5 H.

Completar con:

Epikote 1001 X-75 36.50

Urea formaldehído 3.50

MIBK 10.00

Ajustar viscosidad (300-1000 cps).

MIBK 1.00

Xilol 0.80

Filtrar

100.00

Componente poliamídico.

Xilol 66.50

Versamid 115 33.50

Filtrar.

100.00

7. Acabado vinílico alto sólidos blanco RA 22-74. partes.

Cargar en tanque limpio con agitador de alta velocidad.

Xilol 8.00

MIBK 8.00

Adicionar poco a poco hasta disolución completa.	
VMCH	3.00
VYHH	3.00
Adicionar poco a poco y espolvoreando a baja velocidad.	
Bióxido de titanio	19.70
Ajustar viscosidad de pasta (72-82 UK).	
MIBK	0.50
Pasar pasta a molino y dispersar hasta finura de 6.5 H.	
Completar con solución vinílica.	
Preparar solución con:	
Xilol	9.90
MIBK	20.10
VMCH	6.90
VYHH	6.90
Adicionar:	
Fosfato de tricresilo	4.60
Ajustar viscosidad (900-3000 cps).	
MIBK	4.90
Xilol	4.50
Filtrar.	
	<hr/>
	100.00
8. Acabado de hule clorado blanco RA 27-00.	partes
Cargar en tanque limpio con agitador de alta velocidad.	
Xilol	20.00
Adicionar poco a poco hasta disolución completa.	
Alloprane R-10	5.00
Ceracior 70	2.50
Adicionar poco a poco y espolvoreando a baja velocidad.	
Bióxido de titanio	20.00
Ajustar viscosidad de pasta (72-82 UK).	
Xilol	0.50

Pasar pasta a molino y dispersar hasta finura de 6.5 H.

Completar con solución de hule clorado.

Preparar solución con:

Xilol	20.00
Alloprene R-10	15.50
Cereclor 70	7.00
Adicionar:	
Cereclor 42	4.75
Epiclorhidrina	0.15
Ajustar viscosidad (300 cps).	
Xilol	4.60
Filtrar.	
	100.00

4.4 Control de calidad para producto formulado.

Durante la manufactura, es necesario probar la pintura, para asegurar que el proceso se lleva correctamente. Al finalizar la fabricación, se efectúan otras pruebas, para comprobar que la pintura estuvo bien procesada.

Estas pruebas son:

- a) Durante el proceso.- Viscosidad de pasta (ASTM D 562-55) y finura (ASTM D 1210-79).
- b) Pruebas finales.- Peso específico (ASTM D 1475-60), viscosidad (ASTM D 1200-79), poder cubriente (ASTM D 1905-60), secado (ASTM D 1640-69) y brillo (ASTM D 523-60).

Los siguientes datos son los establecidos por las Especificaciones

PEMEX para aceptar las pinturas.

Pintura.	Peso esp. g/cm ³	Viscosidad cps	Poder cub. m ² /lt.	Secado (hrs.) al tacto-duro	Brillo
P. alquidálico de cromato de zinc.	1.10-1.30	600-1500	16	1-8 24*	mate
P. epóxico catali- lado.	1.26 mín.	650 mín.	16	1.0 máx. 24*	mate
P. vinílico de cro- mato de zinc.	1.22 mín.	600-1200	16	1.5 máx. 4*	mate
P. de hule clorado RP 9-80.	1.15 mín.	450 mín.	16	1.0 máx. 1-4	mate
A. alquidálico--- blanco.	0.90-1.25	300-300	16	4.0 más. 24*	brillante
A. epóxico catali- lado bco. RA 21-74	0.98-1.30	300-1000	16	1-4 24*	brillante
A. vinílico altos sól. bco. RA 22-74	1.04 mín.	900-3000	16	0.5 más. 4*	semimate
A. de hule clorado blanco RA 27-80	1.00 mín.	300 mín.	16	1.0 máx. 1-4	brillante

NOTA.- El * significa máximo.

4.5 Preparación de pñeles de prueba.

Preparación de superficie.- Una adecuada preparación de superficie es esencial para el éxito de nuestros sistemas. La importancia de remover grasa, aceite, escama de laminación, óxidos, recubrimientos viejos y otros contaminantes de la superficie, se debe tener siempre presente. Una buena preparación de superficie se logra con la limpieza de chorro abrasivo cercano a metal blanco (Especificación SSFC-SP 10 o por la norma sueca SA 2 1/2).

Aplicación.- Existen diferentes métodos de aplicar una pintura, a sa-

ber, con brocha, rodillo, aspersión convencional, aspersión sin aire, etc.

En nuestro caso, los páneces de prueba, fueron aplicados por aspersión con aire (convencional) a 50" de viscosidad en copa Ford # 4, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ de temperatura y a una humedad relativa abajo del 85%. A los siguientes espesores (medidos según métodos: ASTM D 1212-79 para película húmeda y ASTM D 1005-51 para película seca):

Pintura	Película húmeda	Película seca
Primario alquidílico de cromato de zinc.	3.6 mils	1.5 mils
Primario epóxico catalizado RP 6-74	5.0 mils	2.0 mils
Primario vinílico de cromato de zinc.	9.4 mils	2.0 mils
Primario de hule clorado RP 9-80.	8.3 mils	3.0 mils
Acabado alquidílico blanco.	10.5 mils	4.0 mils
Acabado epóxico catalizado blanco RA 21-74.	9.3 mils	4.0 mils
Acabado vinílico altos sólidos blanco RA 22-74.	20.0 mils	5.0 mils
Acabado de hule clorado --- blanco RA 27-80.	8.6 mils	3.0 mils

Secado y curado - Las pruebas fueron realizadas después de 7 días de haber sido aplicado el recubrimiento, debido a que éste es el tiempo mínimo necesario para cubrir las características especificadas por el método ASTM D 1640-69.

4.6 Control de los páneces de prueba.

a) Cámara de niebla salina. Esta prueba es útil en la determina-

ción de fallas en las pinturas expuestas a condiciones atmosféricas marinas, este método está basado en: ASTM B 117-73.

- b) Intemperismo.- Determinación de la resistencia de pinturas sometidas a la intemperie por exposición en un aparato de intemperismo acelerado, según el método ASTM D 1735-62.
- c) Inmersión en agua.- Este método cubre la determinación de la resistencia de las pinturas en inmersión en agua de una manera acelerada. Este método está basado en: ASTM D 870-54.
- d) Flexibilidad.- Determinación de la flexibilidad en por ciento de elongación de pinturas, usando el aparato llamado mandril cónico, según método ASTM D 522-60.
- e) Adherencia.- Determinación del nivel de adherencia entre una pintura y la superficie sobre la cual se aplica, usando los aparatos: balanza de rayado o impactómetro, según métodos: ASTM D 2197-68 y ASTM D 3281-73.

5 RESULTADOS

Especificaciones a las que fueron sometidos los pñeles de prueba.

Pintura.	Cámara de niebla Salina.	Intemperismo.	Inmersión en agua.	Flexibilidad.	Adherencia.	
					D 2197	D 3281
Primario alquidálico de cromato de zinc.	200 hrs.	300 hrs.	24 hrs.	10 %	4 Kg	4 Kg
Primario epóxico catalizado RP 6-74.	300 hrs.	500 hrs.	14 días	10 %	8 Kg	8 Kg
Primario vinílico de cromato de zinc.	200 hrs.	300 hrs.	7 días	10 %	4 Kg	4 Kg
Primario de hule clorado RP 9-80.	200 hrs.	500 hrs.	30 días	10 %	4 Kg	4 Kg
Acabado alquidálico blanco.	200 hrs.	200 hrs.	48 hrs.	12 %	4 Kg	4 Kg
Acabado epóxico catalizado blanco RA 21-74.	500 hrs.	750 hrs.	14 días	12 %	6 Kg	6 Kg
Acabado vinílico altos sólidos blanco RA 22-74.	500 hrs.	500 hrs.	7 días	12 %	4 Kg	4 Kg
Acabado de hule clorado --- blanco RA 27-80.	300 hrs.	500 hrs.	30 días	10 %	4 Kg	4 Kg

Las materias primas utilizadas fueron aquellas que cumplieren con los requisitos según especificaciones mencionadas, inciso 4.1, por lo que, los resultados caen dentro de los límites señalados.

La preparación de las pinturas se efectuó bajo los mismos parámetros de procesamiento para las fórmulas desarrolladas, inciso 4.3, por lo que los resultados del control de las pinturas formuladas y los páneces de prueba bajo experimentación nos indican las ventajas de cada sistema, los cuales se señalan a manera de tabla.

5.1. Pinturas formuladas

Pintura	Peso esp. g/cm ³	Viscosidad cps	Poder cub. m ² /lt.	Secado (hrs) al tacto-duro	
Primario alquidálico de cremato de zinc.	1.22	650	pasa	3.00	18
Primario epóxico catalizado RP 6-74.	1.29	800	pasa	0.70	20
Primario vinílico de cremato de zinc.	1.05	750	pasa	1.00	2
Primario de hule clorado RP 9-80.	1.37	500	pasa	0.50	1.5
Acabado alquidálico blanco.	1.13	800	pasa	3.50	22
Acabado epóxico catalizado de blanco RA 21-74.	1.15	900	pasa	2.00	20
Acabado vinílico alto sólido RA 22-74 blanco.	1.10	2600	pasa	0.25	1
Acabado de hule clorado blanco RA 27-80.	1.25	350	pasa	0.50	2

5.2 Páneles de prueba.

Pintura	cámara de niebla salina	Intempe- rismo	Inmersión en agua	Flexibi- lidad	Adherencia D 2197 D 3281	
Primario alquidálico de cro- mato de zinc	pasa	pasa (calea)	pasa	pasa	pasa	pasa
Primario epóxico catalizado RP 6-74	pasa	pasa (calea)	pasa	pasa	pasa	pasa
Primario vinílico de cromato de zinc	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa
Primario de hule clorado RP 9-80	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa
Acabado alquidálico blanco	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa
Acabado epóxico catalizado blanco RA 21-74	pasa	pasa (calea)	pasa	pasa	pasa	pasa
Acabado vinílico alto sólido blanco RA 22-74	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa
Acabado de hule clorado blanco RA 27-80	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa

Para recomendar un recubrimiento, en un problema industrial determinado, es necesario tener la combinación, como ya se mencionó anteriormente, de dos o más pinturas, de esta manera se puede garantizar que el sistema de pinturas no tendrá fallas. Los sistemas más simples, son aquellos en que tanto el primario como el acabado son del mismo tipo de resina, con lo cual se evita, problemas de adherencia entre capas.

Basándonos en los resultados obtenidos y en nuestra experiencia en la industria, proponemos los siguientes sistemas, para diferentes ambientes:

Sistema I - Primario alquidálico de cromato de zinc y acabado alquidálico blanco.

Debido a que el primario proporciona: Una excelente humectación, excelentes características inhibidoras de la corrosión en un ambiente húmedo sin salinidad, un secado rápido, etc., además de ser duro y resistente, puede ser aplicado con diferentes preparaciones de superficie y el acabado puede proporcionar altos espesores, es duro, brillante, con buena flexibilidad, adherencia, humectación, es resistente a la intemperie, con buena retención de color y brillo, no resiste ácidos, álcalis no solventes, se utiliza, preferentemente, en ambientes secos y húmedos sin salinidad; este sistema es recomendado para las siguientes industrias: Industria cementera, en tanques de almacenamiento, y en cualquier tipo de industria que se encuentre en un ambiente moderado.

Sistema II - Primario epóxico catalizado RP 6-74 y acabado epóxico catalizado blanco RA 21-74.

Este sistema tiene las siguientes características: Primario: Excelente adhesión al acero, máxima resistencia en ambientes químicos y húmedos con o sin salinidad. El acabado: Tiene excelente brillo, es duro y resistente a la abrasión, a corrosivos químicos y solventes, así como a ambientes marinos y húmedos con o sin salinidad. Por lo que este sistema es recomendado para las siguientes industrias: químicas, petroquímicas, plantas de tratamiento, plataformas marinas, plantas eléctricas, industria alimenticia, etc.

Sistema III - Primario vinílico de cromato de zinc y acabado vinílico alto sólido blanco RA 22-74.

En este sistema, tanto el acabado como el primario, poseen las siguientes características: Insensibles a las aplicaciones a bajas temperaturas, resistencia al intemperismo y a agentes químicos, al ambiente húmedo con o sin salinidad y a la inmersión en agua potable. Además el primario posee excelente capacidad para detener la corrosión bajo película. Por estas características, este sistema es recomendado para: Plataformas marinas, plantas de pulpa y papel, plantas químicas, tuberías, plantas de fertilizantes, tanques de almacenamiento, etc.

Sistema IV - Primario de hule negro EP 9-82 y acabado de hule negro blanco RA 27-82.

Primario - Tiene buenas características inhibitorias de la corrosión en ambiente húmedo con o sin salinidad, es resistente a atmósferas corrosivas ácidas y alcalinas, a detergentes y a ciertos agentes oxidantes, presenta buena adhesión al acero y al concreto, se recomienda su uso en instalaciones continuamente húmedas o sumergidas en agua dulce o salada.

Acabado - Forma una película de alta impermeabilidad, con excelente resistencia a las condiciones de exposición en ambientes: Salino, húmedo con o sin salinidad, marino y exposición al agua cruda y potable. Por las características mencionadas, este sistema se recomienda en: Plantas de fertilizantes, plantas de pulpa y papel, plantas químicas, estructuras marinas, y en general en donde sea necesario un recubrimiento que tenga que estar continuamente húmedo o sumergido en agua, ya sea dulce o salada.

Cuando los recubrimientos han sido empleados para proteger las instalaciones contra los efectos de la corrosión y dicha protección no ha sido efectiva, durante el plazo esperado, es posible encontrar la falla, mediante la correcta interpretación de la prueba aplicada.

Las pinturas desarrolladas en esta tesis no presentaron fallas, debido a que se utilizaron formulaciones tipo, desarrolladas y ajustadas a las normas de las Especificaciones PEMEX.

6 CONCLUSIONES

Especificación de sistemas

Ambiente	Preparación de superficie	Primarios			Acabados			Appli- ca ción	Observaciones
		Recubrimiento	No. de ca pas	qps	Recubrimiento	No. de ca pas	qps		
Moderado	Limpieza con chorro abrasivo comercial	P. alquidático de cromato de zinc.	2	1.5	A. alquidático blanco	2	1.5	brocha o aspersión	sistema alquidático
		P. de hule clo- rado RP 9-80	2	1.5	A. de hule clo- rado blanco	2	2	aspersión	sistema de hule clorado
Químicamente Moderado	Limpieza con chorro abrasivo a metal bco	P. epóxico cat. RP 6-74	1	2	A. epóxico cat. blanco RP 6-74	2	2	aspersión	sistema epóx. catalizado
		P. vinílico de cromato de zinc	2	1	A. viníl. al. sól.bco.ra 22-74	2	3	aspersión	sistema vinílico
		P. de hule clo- rado RP 9-80	2	1.5	A. de hule clo. blanco RA 27-80	2	2	aspersión	sistema de hule clorado
Agresivo	Limpieza con chorro abrasivo a metal bco	P. epóxico cat. RP 6-74	1	2	A. epóxico cat. blanco RP 6-74	2	2	aspersión	sistema epóx. catalizado
		P. vinílico de cromato de zinc	2	1	A. viníl. al. sól.bco.RA 22-74	2	2	aspersión	sistema vinílico
		P. de hule clo- rado RP 9-80	2	1.5	A. de hule clo. blanco RA 27-80	2	3	aspersión	sistema de hule clorado

7 BIBLIOGRAFIA

Tecnología de pinturas y recubrimientos orgánicos (Tomo I).

Alberto Blanco Matas y Luis Ives Villegas.

Editorial Química, S. A. (1966).

Formulation of organic coatings.

Norman I. Gaynes.

D. Van Nostrand Company, Inc. (1967).

Technology of paints, varnishes and lacquers.

Charles R. Martens,

Reinhold Book Corporation (1968).

Tecnología de los recubrimientos de superficies.

Dean H. Parker,

Ediciones Uamo (1965).

Organic Coatings Technology.

Henry Fleming Payne,

Johon Wiley & Sons, Inc. (1954).

Uses of epoxy resins.

W. G. Potter.

Chemical Publishing Company (1976).

Principles of polymers systems.

Ferdinand Rodríguez.

Mc. Graw Hill Book Company (1970).

Paint Testing Manual.

G.G. Sward.

American Society for Testing and Materials.

Technical publication 500 (1972).

Federation series coatings technology.

Wayne R. Fuller.

Federation societies for paint technology (1964).

The Kline guide to the paint industry.

Joan E. Huber.

Charlens H. Kline & Co, Inc. (1978).

Chemical synonyms and trade names.

William Gardner.

Oxford technical press (1968).

Chemical economics handbook,

Stanford research institute.

ITII Users practical selection handbook.

Int. technical information institute (1976).

World surface coatings abstracts.

Faint research asociation.

Modern Plastics encyclopedia.

Mc. Graw Hill (1980-1981).

Encyclopedia of chemical technology.

kirk-Othmer,

Johon Wiley & Sons (1978).

Encyclopedia of polymer science and technology.

Ierman F. Mark y Norman G. Gaylord.

Johon Wiley & Sons (1967).

Chlorinated rubber, its production and utilication.

R. C. Grover

PAINTINDIA (marzo 1976).

What specifiers should know about the painting of steel.
Consulting Engineer (June-November 1980).

Los sistemas de pintado y sus características.
Gabe David.
Production Engineer (Jul-Ago. 1981).

Recubrimientos para protección anticorrosiva
Requisitos de calidad, muestreo y pruebas, preparación
de superficie, aplicación e inspección de recubrimientos.
Petróleos Mexicanos (Normas para proyecto de obras).

Annual Book of ASTM standards
Partes 27, 28 y 29
American Society for Testing and materials.

Manual de Protección Industrial
Cía. Mexicana de Pinturas International, (1982).

El mercado Mexicano en cifras
Asociación Nacional de Fabricantes de pinturas y tintas (1980).