

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

CONTRIBUCION DE ESTUDIO DE LOS
POLIURETANOS EN LACA.

ALFREDO MALDONADO GARCIA

INGENIERO QUIMICO

1 9 7 3

M-165593



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A MIS PADRES:

Con admiracion y agra
decimiento.

A MIS HERMANOS:

Irma, Jesús y Antonio

Con todo cariño.

A MIS FAMILIARES

A MI NOVIA:

Rosita, con todo mi amor.

Con estimacion y agradecimiento
a todas aquellas personas-
que contribuyeron en la realizacion
de este trabajo.

PRESIDENTE

JULIO TERAN ZAVALAETA

VOCAL

HECTOR SOBOL ZASLAV

SECRETARIO

FERNANDO ITURBE HERMANN

1er. SUPLENTE

ANTONIO REYES CHUMACERO

2o. SUPLENTE

MARGARITA GONZALEZ TERAN

SITIO DONDE SE DE
SARROLLO EL TEMA.

SAYER LACK MEXICANA S.A.

ASESOR DEL TEMA

. JULIO TERAN ZAVALAETA

C O N T E N I D O

- I.- INTRODUCCION

- II.- CONSTITUCION QUIMICA

- III.- ISOCIANATOS

- IV.- RESINAS

- V.- SISTEMAS DE DOS COMPONENTES

- VI.- SISTEMAS DE UN COMPONENTE

- VII.- COMPARACION DE UN RECUBRIMIENTO DE UN BARNIZ POLIURETANO Y DE UN BARNIZ POLIESTER SOBRE MADERA.

- VIII.- CONCLUSIONES

- IX.- BIBLIOGRAFIA

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

Desde la más remota antigüedad el hombre ha empleado la pintura como medio de expresión artística y como medio de protección. Las pinturas han evolucionado a través de los siglos - como una consecuencia de las necesidades tan diversas y específicas, de manera que, actualmente se formulan con extremada precisión con el objeto de obtener acabados adecuados a cualquier tipo de necesidad.

De esta manera se encuentran ya recubrimientos para metal, madera, hule, etc., que pueden soportar las condiciones de intemperismo más extremas por mucho tiempo, soportan también la acción química de disolventes, ácidos, bases, sales y de muchos materiales corrosivos.

De los recubrimientos que son relativamente nuevos, encontramos a los de poliuretano, los cuales poseen muchas cualidades deseables y de no haber sido por el hecho de que originalmente tenían un peligro bastante elevado por los vapores de isocianato que se desprendían cuando eran aplicados, el desarrollo comercial hubiera sido mucho más rápido de los que se ha visto hasta ahora.

Históricamente, los alemanes fueron los primeros en usar a los poliuretanos en cantidades comerciales en la industria. - En 1937 Otto Bayer y sus colaboradores descubrieron las reacciones de adición entre las diaminas y los disocianatos, tiempo

después descubren las reacciones de adición entre glicoles e isocianatos, ambas reacciones son fundamentales en la obtención de poliuretanos.

En 1942 la empresa Dupont, patenta el uso de los diisocianatos para acelerar el endurecimiento de resinas alquídicas, Durante la guerra se producen adhesivos de poliuretano que unen hule y metal, ya para 1947, hay aplicaciones de espuma rígida de poliuretanos a aviones y es muy notorio el incremento de la producción de recubrimientos de superficie y de adhesivos con base poliuretánica.

Cabe señalar que el avance fué mucho más espectacular en el uso de los poliuretanos como espuma que como laca, pero recientemente se han podido obtener isocianatos que presentan mucho menor peligro de evaporación y por tanto, existe mucho menor riesgo en su aplicación.

Los recubrimientos de poliuretano presentan importantes propiedades que los han hecho conquistar muchos sectores de aplicación. Si bien éstos entran en consideración para las más diferentes aplicaciones, su idoneidad puede atribuirse en todos los casos a tres grupos de propiedades características:

- a).- Buenas propiedades mecánicas de las películas.
- b).- Resistencia a los productos químicos y a los disolventes.
- c).- Estabilidad a la intemperie.

Además, su resistencia al calor durante largo tiempo a una temperatura de 150°C aproximadamente y su buen comportamiento frente a las emanaciones radioactivas, lo han puesto como un recubrimiento muy especial.

Ahora bien, no todos los recubrimientos de poliuretano poseen en igual medida, todas estas propiedades, pero gracias al número tan grande de posibilidades de variación, se está en condiciones de adaptar especialmente a cualquiera de ellos a las exigencias impuestas en cada caso.

Debido a la diversidad de productos que se tienen para obtener los recubrimientos de poliuretano, resulta conveniente agruparlos en dos grandes bloques:

a) .- Sistemas de un solo componente.

Definidos así por que lo constituyen prepolímeros disueltos y compuestos que se encuentran "bloqueados" en sus grupos reactivos. Su aplicación se efectúa ya sea en la forma de suministro o diluido debidamente y dependiendo del tipo de componentes secará a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas.

b) .- Sistema de dos componentes.

Lo esencial en la aplicación de éstos es que los dos componentes sean íntimamente mezclados, por lo general, esto es realizado un poco antes de su aplicación.

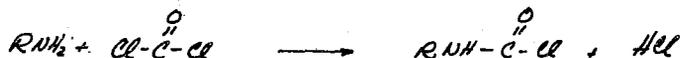
Todos estos sistemas de dos componentes secan a temperatura ambiente y si el secado se efectúa a una temperatura más--

elevada, las propiedades de la película se logran de una forma más rápida y segura.

CONSTITUCION QUIMICA

Academicamente los poliuretanos son clasificados como -- los variantes químicos de los ésteres polimerizados del ácido-- carbámico. Siendo el ácido carbámico un producto inestable y -- por ende difícil en su manejo, el producto que se emplea en la-- realidad para la obtención de los poliuretanos es el cloruro del ácido carbónico o gas fósgeno.

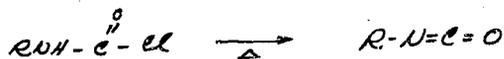
La reacción del gas fósgeno (COCl_2) y una amina primaria-- es:



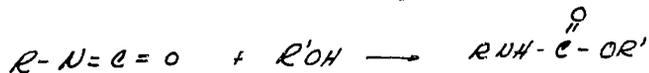
El segundo halógeno puede ser desplazado por la reacción-- con un alcohol y dar uretano:



Ahora bien, si se calienta el derivado monoclorado, se-- obtiene un isocianato:



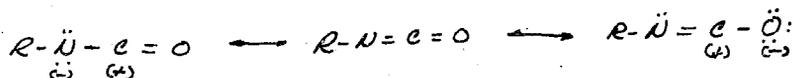
Este isocianato haciéndolo reaccionar con un alcohol nos-- dará también un uretano:



Esta reacción se efectua mediante un mecanismo de adición-- y es la que en realidad ocurre en todos los procesos para obte-- ner poliuretanos, esto es, la reacción entre un isocianato y com

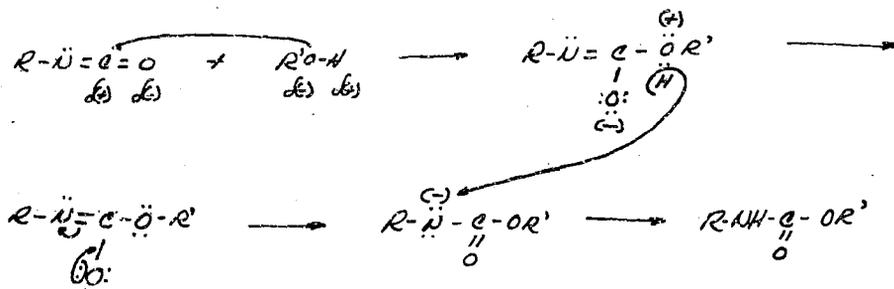
puestos que contengan hidrógenos activos en su molécula.

Se puede explicar la reacción anterior si consideramos - desde el punto de vista de la teoría orbital molecular, que los isocianatos tienden a formar un híbrido de resonancia, cuya máxima densidad de carga es hacia el oxígeno y la mínima hacia el carbono:



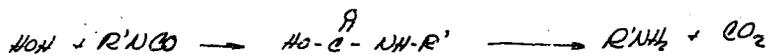
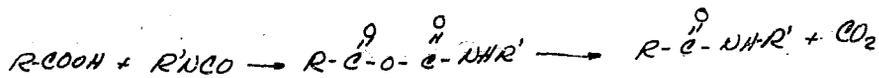
Por eso, todas las reacciones de los isocianatos con compuestos que contengan hidrógenos activos en su molécula, se realizan mediante ataques nucleofílicos sobre el carbono electrofílico del isocianato.

Siendo entonces el mecanismo de reacción entre un isocianato y un alcohol:



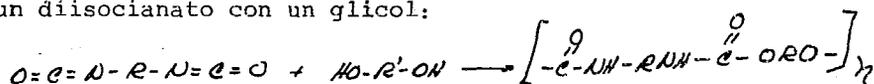
Lo mismo que la reacción de adición anterior, los grupos isocianatos pueden reaccionar también con compuestos amino o --imino, así como también con grupos de ácido carboxílico libres. En los casos citados en primer lugar, por desplazamiento del hildrogeno resultan grupos urea, y en el último caso se produce --

un anhídrido intermedio inestable que en la mayoría de los casos, se descompone en una amida con desdoblamiento de dióxido de carbono.



Por la configuración del uretano, se deduce que el poliuretano no puede corresponder al polímero formado por la repetida combinación de la unidad más pequeña, que en este caso es el uretano. En cambio sí puede ser un polímero formado por dos diferentes monómeros y definirlo como un copolímero.

El poliuretano es normalmente formado por tratamiento de un diisocianato con un glicol:



Es de gran ayuda para el conocimiento de la formación de un polímero el concepto funcional expuesto por Kienle "la reactividad o funcionalidad de la polimerización de las moléculas se expresa como un número de puntos reactivos de cada molécula".

Si llamamos m y n al grado de reactividad de las moléculas podremos entender la termoestabilidad de estos compuestos. Los polímeros de ligaduras cruzadas ó reticulación tridimensio-

nal resultan si m es igual a 3 o más y n es igual a 2, o viceversa, a este tipo de polímero se le define como plástico termo fijo, Si ambas m y n son igual a 2 resultará un polímero termoplástico, si cualquiera de las dos es igual a 1, no habrá formación de polímero.

En la reacción anterior en el diisocianato m es igual a 2, y en el glicol n es igual a 2, el polímero es termoplástico.

Para los recubrimientos es forma de película es necesario la reticulación tridimensional, por lo que, uno de los componentes de reacción, por lo menos debe contener en su molécula 3 ó más grupos reactivos.

Si usamos por ejemplo un poliéster con grupos hidroxilos insertados en la cadena y con un número n igual a 3 o más y un isocianato con m igual a 2 tendremos como resultado la reticulación tridimensional.

Por lo tanto dependiendo del uso que se le vaya a dar al poliuretano, se seleccionará el tipo de isocianato y el tipo de compuesto que tenga hidrógenos activos en su molécula.

A continuación se detallarán los principales isocianatos y compuestos ó resinas utilizados en la industria de los recubrimientos de poliuretano.

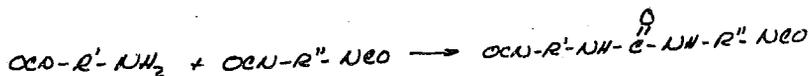
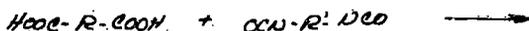
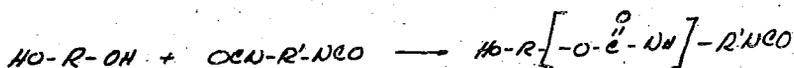
ISOCIANATOS

El grupo isocianato es muy activo y reacciona muy rápidamente con materiales que contienen hidrógenos activos en su estructura química.

La velocidad de la reacción depende de la temperatura, pero también es afectada por:

- a).- El tipo de isocianato que se emplee.
- b).- El tipo de grupo que reacciona. Los grupos amínicos reaccionan en general mucho más rápidamente que los grupos hidróxilo, reaccionando el tipo primario más rápidamente que el secundario.
- c).- La presencia o ausencia de catalizadores.

Las reacciones más importantes que se efectúan durante el secado y curado de acabados de uretano, son las que se refieren a la reacción de los isocianatos.



Aunque un número de reacciones laterales pueden y han --
ocurrido para complicar esta aparente simplicidad, se pueden --
seleccionar las condiciones, aductos, catalizadores, que aseguren desde el punto de vista práctico, que las reacciones presenten una imagen cuantitativa y sustancialmente verdadera de los procesos de poliuretano.

Se debe hacer notar que la reacción entre isocianatos y grupos amínicos es tan rápida que no es práctico usar resinas--
poliamídicas para preparar lacas, pues su tiempo de vida una vez--
mezcladas es demasiado corta, por esta razón los sistemas de dos componentes basados en aminor e isocianatos son únicamente de --
interés académico.

La principal reacción que se efectúa en los acabados de poliuretano es la primera, con compuestos que contengan grupos--
alcohólicos, pero como los poliésteres generalmente usados contienen algo de ácidos y siempre hay humedad en la atmósfera --
además de una pequeña cantidad en la resina (hasta 0.2%) las --
otras reacciones también se presentan aunque en menor escala.

De los isocianatos utilizados en los recubrimientos de --
poliuretano encontramos a:

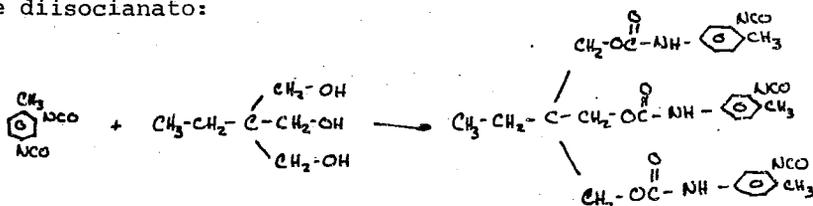
- 1.- Diisocianato de toluileno.
- 2.- Diisocianato de hexametileno.
- 3.- Isocianatos adicionados.
- 4.- Isocianatos de punto de ebullición elevado.

DIISOCIANATO DE TOLUILENO.

Es el más ampliamente fabricado y el más económico, en su preparación se obtiene una mezcla de dos isómeros, la 2-4 y la 2-6, siendo la primera la más reactiva.

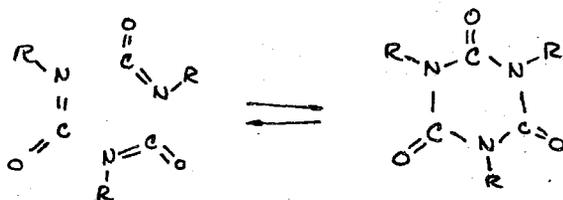
Una de las desventajas iniciales de los procesos de poliuretano fué la naturaleza tóxica de los primeros isocianatos empleados, el diisocianato de toluileno (T.D.I.), no se puede manejar en estado monomérico ya que tiene una presión de vapor relativamente alta y la aspiración constante de los vapores puede producir una condición asmática y otros desordenes bronquiales. Por lo general el asma no reaparece una vez que se deja de estar expuesto a los vapores, pero una persona sensibilizada puede sufrir subsecuentes ataques al volver a trabajar con isocianatos.

Para contrarrestar estos efectos se fabricaron prepolímeros o poliisocianatos condensados, que tienen la característica de retener los grupos reactivos y eliminan a los isocianatos volátiles. Estos prepolímeros se preparan haciendo reaccionar un poliol, o una mezcla de un poliol y un diol, con un exceso de diisocianato:

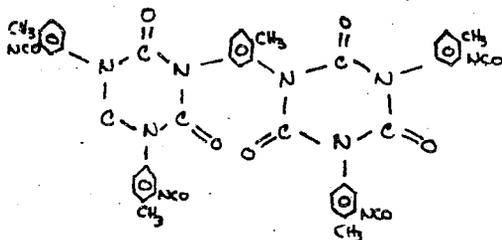


Este aducto es relativamente no volátil y presenta 4 --- p.p.m. de isocianato volátil. En consecuencia, el uso y manejo de estos materiales presentan mucho menor riesgo que si se usara el T.D.I. puro. Debe considerarse que aquí se presenta una fórmula estructural simplificada y que las moléculas que se obtienen en la realidad son muy complejas.

El T.D.I. puede transformarse también por polimerización en poliisocianatos de alto peso molecular que pueden manipularse sin peligro alguno. En este caso se aprovecha la formación de anillos de cianurato:



La estructura idealizada para la formación del polímero de T.D.I. es:



Este poliisocianato se caracteriza principalmente por el

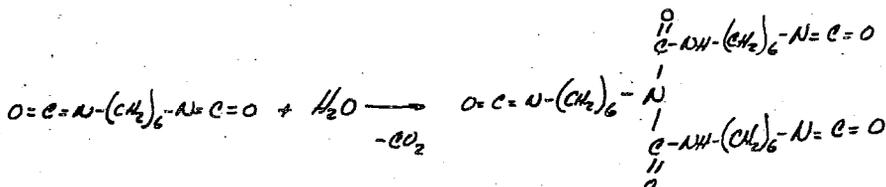
hecho de que se permite la obtención de barnices y esmaltes que secan con extraordinaria rapidez.

DIISOCIANATO DE HEXAMETILENO.-

Puede también adquirirse en escala industrial, pero por los mismos motivos que el T.D.I., no es tampoco adecuado usarlo en forma de monómero.



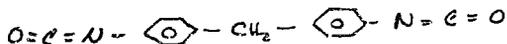
Por reacción con el agua puede obtenerse un poliisocianato de alto peso molecular que ya no es volátil.



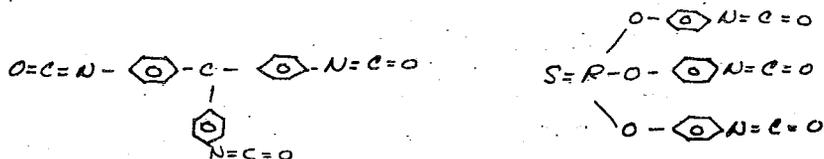
Este poliisocianato muestra solamente indicios del diisocianato de partida y se comporta de forma impecable desde el punto de vista de la higiene industrial.

ISOCIANATOS DE PUNTO DE EBULLICION ELEVADO.-

Puede utilizarse diisocianatos como el difenil metano -- 4-4' diisocianato:



Ocasionalmente se llegan a usar triisocianatos, los cuales vienen disueltos en cloruro de acetileno:



Todos los tipos de isocianatos descritos contienen grupos cianatos libres y la unión con compuestos conteniendo hidrógenos activos polivalente debe tener lugar solamente poco antes de la aplicación debido a la reactividad de los grupos cianato.

ISOCIANATOS ADICIONADOS.

Estos isocianatos son compuestos que tienen sus grupos cianatos "bloqueados" o "enmascarados", en ellos se aprovecha la importante propiedad de formar con el fenol, cresol, ester acetoacético, metil etil cetoxima, etc., ligaduras termolábiles que son fácilmente dissociables a altas temperaturas.

Esta clase de productos no contienen grupos cianatos libres, por lo que no reaccionan a la temperatura ambiente con el agua ni con alcoholes y solamente al destilar los componentes protectores se liberan los grupos cianatos de forma que las reacciones de adición pueden tener lugar nuevamente.

En consecuencia, con tales poliisocianatos bloqueados -- pueden obtenerse a la temperatura ambiente composiciones de barnices estables que pueden emplearse como barnices de secado al horno, otra característica es que se pueden usar alcoholes como disolventes, que no se pueden utilizar en los sistemas de dos componentes.

Existen también una serie de prepolímeros de poliuretano, de alto peso molecular, con grupos cianatos libres. Estos poliisocianatos están en condiciones de entrar en reacción con la humedad del aire, formando películas de poliurea.

RESINAS

Con esta designación se conoce a un extenso surtido de materiales que contienen hidrógenos activos en su molécula e incluyen a poliésteres, poliéteres y copolímeros con grupos hidróxilo libres.

Con los isocianatos pueden endurecerse o combinarse casi todos los compuestos polioxi, no obstante, con estos compuestos no se obtienen en todos los casos, los mismos buenos resultados como con las resinas poliéster y poliéter que son generalmente usadas.

En comparación con las combinaciones de resinas de poliéster y poliéter los demás compuestos pueden comportarse más desfavorablemente por lo que concierne a la adherencia, estabilidad de tono y a los agentes atmosféricos, así como también a la resistencia de disolventes y productos químicos. Por estas razones, antes de emplearse sería conveniente considerar la posibilidad de efectuar un ensayo previo.

Se hace mención en la literatura a cierto tipo de modificaciones o combinaciones a las resinas usadas con resinas sintéticas, resinas alquídicas, aceites, que favorecen las condiciones de lijado, pulido, adherencia así como al efecto anticorrosivo.

Existen también ciertas desventajas al utilizar estas combinaciones como cuando se utiliza el aceite de ricino, los

aceites y resinas alquidálicas que contienen ácidos grasos no-- saturados, dan en la reacción con los isocianatos fuertes amari-- llamientos, ésto ha de atribuirse a los peróxidos que se produ-- cen durante el secado.

Las resinas epoxídicas contienen grupos hidróxilo secun-- darios de reacción más lenta, por este motivo reaccionan tan -- solo lentamente con los grupos isocianato, sin embargo, pueden-- endurecerse a la temperatura ambiente o también a temperaturas-- más bajas, dando películas muy adherentes sobre diversos fondos. Es posible realizar una combinación de resinas epoxídicas con -- los tipos de resinas usadas y reaccionarlas después con los --- isocianatos.

Las formulaciones de combinación con las resinas de sili-- cona son sólo compatibles en medida limitada. Los límites-- de compatibilidad deben determinarse en todos los casos previa-- mente mediante ensayos, ya que entre otros factores dependen de la combinación del poliéster empleado, de la combinación de los disolventes, así como también del tipo de silicona.

Los polímeros de vinilo conteniendo grupos hidróxilo, -- empleados solos o en combinación con tipos de poliéster adecua-- dos, son particularmente apropiados para pinturas flexibles so-- bre fondos de plástico.

Como consecuencia de estas razones, en la mayoría de --- los recubrimientos de poliuretano son empleadas resinas satura--

das tipo poliéster y poliéter como resinas básicas y las demás resinas únicamente se usan en modificaciones para mejorar las características que dan en la película las resinas básicas.

Por conveniencia y para evitar complicaciones posteriores se va a referir a los sistemas de resinas polioxi/isocianato como sistemas de resinas poliéster/isocianato por las razones expuestas anteriormente y sólo se hará referencia a otro tipo de compuesto cuando sea necesario.

Todas estas resinas son utilizadas en los sistemas de dos componentes, pero no así, en los sistemas de un solo componente.

SISTEMAS DE DOS COMPONENTES

COMPOSICION.-

La composición de este tipo de sistemas de dos componentes, los cuales tan sólo se mezclan poco antes de su aplicación consta de:

Componente I.- Solución homogénea o molienda de:

-) a) Resinas.
- b) Disolventes
- c) Pigmentos, colorantes, cargas.
- d) Productos de mateado.
- e) Productos auxiliares.

Debe entenderse que no necesariamente todos estos productos constituyen al componente, si bien, las resinas y disolventes son siempre utilizados, no así los demás, y su uso está condicionado por el tipo de características que debe reunir el componente.

RESINAS.

Las definidas anteriormente.

DISOLVENTES.

Los tipos de disolventes y diluyentes que se emplean en la formulación de estos sistemas, deben ser anhidros. De los disolventes que normalmente se usan están las cetonas, ésteres, éterésteres e hidrocarburos clorados.

Como productos de dilución pueden emplearse al mismo tiempo hidrocarburos aromáticos tales como el tolueno, xileno o los hidrocarburos aromáticos de más alto punto de ebullición. Los hidrocarburos alifáticos no poseen ningún poder disolvente, pero pueden utilizarse como productos de dilución en pequeñas cantidades junto con disolventes auténticos, siempre que se evaporen más rápidamente que estos últimos.

Todos los disolventes que contienen grupos reactivos, especialmente grupos hidróxilo primarios o secundarios, no deben emplearse en absoluto o solamente en forma limitada, ya que reaccionan con los isocianatos e impiden la reacción de éste con la resina. Los alcoholes terciarios reaccionan a la temperatura ambiente tan lentamente con los isocianatos que pueden emplearse en determinados casos como auténticos disolventes de la resina.

PIGMENTOS, COLORANTES, CARGAS.-

Algunos tipos de pigmentos (en particular los fuertemente básicos con compuestos solubles) pueden catalizar la reacción reduciendo así el tiempo de vida de las mezclas de barniz o esmalte preparadas. Por este motivo en la preparación del esmalte hay que prestar atención al emplear sólo aquellos pigmentos que no disminuyen la estabilidad de la mezcla.

Deben utilizarse pigmentos y colorantes que no reduzcan las propiedades de resistencia a la intemperie, estabilidad del tono y del brillo de la película formada, por lo que deberán se

leccionarse con sumo cuidado.

Un comportamiento desfavorable muestran aquellos pigmentos que tienden a la floculación y producen en el barniz una no table viscosidad estructural. La humectación del pigmento es influenciada por la composición del disolvente usado para el amasado.

En aquellas mezclas de pigmentos que tienden a separarse se les podría remediar, amasándolos a fondo en presencia de productos auxiliares de humectación y empleando conjuntamente productos antiseparadores.

Para la coloración transparente de los barnices pueden - emplearse además de pigmentos transparentes, también colorantes solubles. Los colorantes solubles no muestran por lo general la misma solidez a la luz que los pigmentos utilizables.

De las cargas que pueden emplearse están el espato pesado, microtalco, óxido de magnesio micáceo, polvo de amianto, -- creta, etc.

PRODUCTOS DE MATEADO.

Si se requiere regular a un determinado grado de brillo- a la película formada con este tipo de barnices se pueden em- -- plear productos de mateado como por ejemplo ácidos silícicos coloidodispersados.

Estos productos son dispersados frecuentemente antes de- su empleo y se incorporan a continuación en la solución transpa

rente de la resina.

PRODUCTOS AUXILIARES.-

En muchos casos es conveniente el empleo simultáneo de - productos auxiliares con el objeto de alcanzar óptimas propieda des de aplicación y de la película. En caso necesario, puede me jorarse la fluidez de los barnices y esmaltes, mediante aditi-- vos apropiados, los derivados de celulosa y los polímeros de vi nilo son productos que especialmente mejoran la fluidez.

Se puede utilizar acetobutirato de celulosa, nitrocelulo sa, la etil celulosa, el acetato de polivinilo (baja viscosidad) el polivinilo (baja viscosidad), el polivinilbutiral. Otros pro ductos que influyen fundamentalmente en la fluidez son determi nados copolímeros a base de cloruro de vinilo y acetato de vi-- nilo, así como determinadas resinas de urea.

Muchas veces se requiere una viscosidad más elevada para la aplicación de barnices y esmaltes, esta viscosidad puede al canzarse tomando medidas especiales o recurriendo al empleo de productos auxiliares.

Una medida sencilla de adoptar es la reticulación previa de la solución de resina, pudiendo así regular el grado de viscosidad deseada. Esta reticulación previa se efectua mezclando del 5 al 10% de la parte del isocianato, necesaria para la com binación con la solución de la resina.

Sin embargo, no pueden adoptarse generalmente estas medidas para los barnices y esmaltes reactivos. Por consiguiente, para aumentar la viscosidad es más frecuente emplear productos auxiliares debido a su manipulación más sencilla y segura.

Entre otros, se presentan algunos copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, polivinil butiral, nitrocelulosa, ácidos silícicos en dispersión coloidal y aceite de ricino hidrogenado.

El aceite de ricino hidrogenado y los ácidos silícicos en dispersión coloidal originan una fuerte tixotropía, pudiendo se aplicar los barnices y esmaltes sobre superficies verticales en capas de gran espesor. Sin embargo la extensibilidad, especialmente de los barnices y esmaltes aplicables con brocha, que da desfavorablemente influenciada.

Los espesantes de bentonita o montmorilanita se emplean para evitar la sedimentación de los pigmentos y de las materias de carga.

El empleo de productos de aireamiento, como auxiliares para evitar la formación de burbujas en la película, resulta -- particularmente ventajoso al trabajarse por el procedimiento de aplicación con brocha, cortina o rodillo. Aunque los productos usados son incompatibles con el sistema, en el caso de una dosificación exacta ya no se comprueba en la película seca el débil enturbiamiento ocasionado en los barnices transparentes.

PREPARACION.-

El componente I ya sea de un sólo constituyente o de una combinación escogida, se disuelve en una mezcla adecuada de disolventes. Después de la adición de los productos auxiliares a las soluciones, se diluye hasta la concentración deseada.

La coloración transparente se logra agregando colorantes solubles, no así para la obtención de esmaltes pigmentados en donde se requiere la molienda. Los trabajos de preparación se llevan a cabo por los procedimientos usuales en la industria de barnices y esmaltes.

Este componente posee prácticamente una estabilidad ilimitada al almacenaje si su preparación fué exacta. El envasado se efectúa en los recipientes usuales en la industria de barnices y esmaltes.

El componente II se aplica ya sea en la forma de suministro o diluido debidamente, para evitar una gelación prematura-- este componente no deberá amasarse con pigmentos o variarse de alguna otra forma.

Se ha prestado una atención muy especial al almacenaje y al envío de todos los tipos de isocianatos que contienen isocianatos libres. Todos los recipientes que contienen este tipo de componentes deben estar herméticamente cerrados ya que los grupos isocianatos pueden reaccionar con el agua o con la humedad del aire, lo que tiene por consecuencia un leve aumento de la -

viscosidad hasta llegar a la gelación.

Han dado resultado los recipientes de hojalata y los recipientes barnizados internamente. Los cierres de los recipientes han de ser de un material inerte frente a estos componentes.

Si se utilizan recipientes de vidrio deberán antes ser examinados cuidadosamente ya que la alcalinidad, que a veces -- existe en las paredes puede influir en la estabilidad al almacenaje.

APLICACION.-

Lo esencial en la aplicación de los barnices y esmaltes de poliéster/isocianato es que los dos componentes sean íntimamente mezclados. En algunos casos es conveniente dejar reaccionar previamente la mezcla antes de aplicarla.

Debido a la reacción que se produce inmediatamente después de la mezcla se produce lentamente un aumento de la viscosidad, que finalmente origina la gelación del barniz o esmalte. No obstante, puede regularse normalmente sin ninguna dificultad un barniz o esmalte para poder estar en condiciones de aplicarlo durante un día entero de trabajo. En algunos casos, el tiempo en que puede ser aplicado es más largo o más corto. Es conveniente calcular siempre la cantidad de barniz mezclado de acuerdo con el consumo inmediato, es decir, no debe prepararse nunca más cantidad de la que se necesitará durante una jornada.

El tiempo de vida (pot-life) de un barniz depende de los siguientes factores.

- a).- De la concentración isocianato/resina.
- b).- De la proporción NCO/OH en el ligante.
- c).- Del tipo isocianato/resina escogido.
- d).- Del porcentaje eventual de acelerante.
- e).- De la temperatura de la mezcla.
- f).- De la composición y de la cantidad de los disolventes.

g) .- De la influencia de los productos auxiliares, pigmentos, materias de carga, etc., empleados.

Si los dos componentes isocianato/resina se encuentran ya mezclados y se necesita conservarlos durante la noche o en largas pausas de trabajo se recomienda conservarlos a temperaturas muy bajas.

La aplicación de los barnices y esmaltes de dos componentes, puede tener lugar en principio siguiendo cualquiera de los procedimientos conocidos. Debido a la diferente reactividad de los distintos tipos de isocianato, la viscosidad de los correspondientes barnices puede aumentar con diferente rapidez, una vez mezclados entre sí los dos componentes.

Los barnices aplicables con brocha pueden prepararse utilizando disolventes de alto punto de ebullición y evitando el uso de isocianatos que originen un rápido aumento de la viscosidad y un breve pot-life.

Los barnices y esmaltes de aplicación con pistola por los procedimientos usuales de aire a presión, exigen una determinada relación entre el contenido en sustancia sólida y la viscosidad relativamente baja, así como también el empleo de una adecuada mezcla de disolventes.

Pueden también aplicarse por inmersión y con muñeca, por los tradicionales rodillos lo mismo que mediante la máquina decortina, sin embargo, como estos procedimientos de aplicación -

suponen una viscosidad inicial de los barnices relativamente -- elevada, deberán utilizarse solamente aquellas combinaciones de isocianato/poliéster que en esta consistencia garanticen un aumento de la viscosidad relativamente lento. Los barnices o es-- maltes aplicables a cortina requieren por regla general el em-- pleo conjunto de espesantes.

TIEMPOS DE SECADO.-

El secado de las pinturas de isocianato/resina pueden -- tener lugar a la temperatura ambiente, los tiempos de secado pueden ser muy diferentes en función de los tipos de isocianatos -- empleados. También al utilizarse un solo tipo de isocianato resultan diferencias en los tiempos de secado, si se recurre al -- empleo de distintos tipos de resinas.

La reacción puede efectuarse también a temperaturas más-- bajas, siendo en este caso la duración mayor, naturalmente, la-- reacción de secado es notablemente acelerada a temperaturas más altas. A medida que aumentan las temperaturas se incrementan -- la adherencia, la dureza, la elasticidad y la resistencia de las películas.

PROPIEDADES Y APLICACIONES.-

Debido a las propiedades específicas de los diferentes tipos de barnices y esmaltes, es conveniente explicar éstas teniendo en cuenta sus sectores de aplicación.

Los barnices y esmaltes de dos componentes encuentran su mayor aplicación en los siguientes sectores:

- a) .- Esmaltado de metales.
- b) .- Barnizado de madera.
- c) .- Barnizado de hule.
- d) .- Barnizado de hormigón, fibrocemento y semejantes.
- e) .- Barnizado de plásticos, caucho y otros.

ESMALTADO DE METALES.-

Como en el caso de otros recubrimientos sobre metal, la superficie debe estar perfectamente limpia y libre de grasa para obtener los mejores resultados. Aunque un tratamiento previo no sea un requisito para obtener buena adherencia con recubrimientos de poliuretano a menos que la superficie metálica esté muy tersa o pulida, estos tratamientos pueden ser provechosos. Por ejemplo en el caso del acero, el tratado con chorro de arena o de munición, producen superficies que permiten la obtención de una adherencia verdaderamente excelente. Para un sistema de acabado que requiera la resistencia máxima a los agentes químicos, se ha encontrado que es necesario un espesor de película de por lo menos 5 milésimas de pulgada y que consiste de tres capas---

de laca, como mínimo.

En muchos casos no es posible limpiar con chorro de arena y lo más que se puede hacer es limpiar con cepillo de alambre para quitar las escamas de óxido. En este caso se recomienda -- usar una capa previa de un primario que frecuentemente aumenta la adherencia.

En lugares en que las condiciones no son muy severas, como por ejemplo, la exposición a la atmósfera ordinaria, se obtienen resultados satisfactorios con un primario y una mano de acabado.

Al formular lacas para proteger al metal es necesario -- considerar el tipo de condiciones contra las cuales se requiere la protección. La posibilidad de contactos de la película con productos químicos, ya sea en estado líquido o de vapor, como por ejemplo, en una planta de productos químicos, requiere el empleo de una resina muy ramificada y de un isocianato polifuncional que produzcan una película muy compacta y resistente.

Para condiciones menos severas y en donde el metal pueda estar expuesto a cambios de clima, se requiere de un recubrimiento más flexible. Este deberá poder resistir sin fallar, las expansiones y contracciones del metal. En estos casos el recubrimiento del poliuretano deberá basarse principalmente sobre una resina altamente ramificada, pero debe incluirse determina-

da proporción de una resina con poca ramificación, que actúa -- en efecto, como plastificante interno.

BARNIZADO DE MADERA.

Los barnices de dos componentes a base de poliéster/isocianato satisfacen todas las exigencias impuestas con respecto a un barnizado excelente de la madera: dureza, elasticidad dura dera, resistencia al rayado y a la abrasión, resistencia a los golpes, resistencia al agua, a los disolventes y a los agentes químicos, resistencia a los agentes atmosféricos.

Como es de esperarse, se requieren de diferentes formula ciones para recubrimientos para madera en sus muchas posibles - aplicaciones. Consideremos por ejemplo, un acabado para muebles un acabado resistente a la intemperie y una laca para pisos.

En el primer caso se necesita formular con una resina -- altamente ramificada y con un isocianato polifuncional para pro ducir una película dura que se pueda pulir. En el segundo caso-- se necesitará una película algo más flexible que resista la --- distorsión debido a expansiones y contracciones producidas por los cambios climatológicos. Las lacas para este uso se formulan a base de una resina altamente ramificada, un alquidial modifi-- cado con aceite que ayuda a conservar el brillo y las propieda-- des generales de la película y un poliisocianato. Para el tercer caso se necesitará un recubrimiento que tenga bastante flexibi-- lidad asociada a buena resistencia a la abrasión. Estas propie-

dades de resistencia le permiten resistir impactos y abrasiones sin fallar por estrellarse o despostillarse la película. Así -- pues, una laca para pisos debe basarse en una resina ramificada y de un isocianato esencialmente bifuncional.

BARNIZADO DE HULE.

Para este fin se requiere de recubrimientos que tengan excelente flexibilidad, se puede aplicar la laca ya sea sobre hu- le curado o hule sin curar en cuyo caso la laca y el hule se cu- ran en una sola operación.

Los acabados de uretano son excelentes lacas para hule y se pueden usar sobre hule que va a estar en contacto con acei- tes, combustibles u ozono, brindando una excelente protección-- contra estos materiales. Además de aprovechar las propiedades - de resistencia a los productos químicos se puede también hacer-- uso de sus propiedades de resistencia a la abrasión y a raspadu ras.

Sin embargo, se debe hacer notar que se pueden obtener - resultados muy variables sobre hule, esto depende en gran parte si el hule contiene una elevada proporción de cera. En este caso la cera emigrará a la superficie y servirá de desmoldante. Los mejores resultados se obtienen con hules que no contengan abso- lutamente cera.

El hule en planchas o las piezas moldeadas de hule des-- pués de procesarse, generalmente tienen algo de cera o de des--

moldante adherido en la superficie, es esencial quitar estos -- materiales con un disolvente apropiado antes de aplicar la laca.

La formulación de una laca para hule requiere por lo general de una resina poco ramificada y de un isocianato polifuncional, para asegurar una buena flexibilidad.

BARNIZADO DE HORMIGON, FIBROCEMENTO Y SEMEJANTES.-

Tales fondos deben encontrarse perfectamente secos por -- lo menos en la superficie, el agua que aun se encuentra en el -- fondo ha de tener siempre después del barnizado una posibilidad de salir por otros lugares sin tener que atravesar la película, ya que de lo contrario, ésta puede ser levantada del fondo.

La capa del fondo debe ser de difícil saponificación, la composición de las capas ulteriores de la película se rige por los esfuerzos a los que ésta quedará expuesta más tarde.

La composición y las propiedades de las diferentes pintu-- ras de acabado corresponden a las combinaciones indicadas para-- el pintado de metales.

BARNIZADOS DE PLASTICOS, CAUCHO Y OTROS.

Los plásticos han de dotarse frecuentemente de un barni-- zado final, que puede cumplir con diversas funciones, tales co-- mo coloración y logros de efectos decorativos, inscripción, el-- evitar la pegajosidad de la superficie, protección contra la in-- temperie, contra el agua, los disolventes y los productos qui--

nicos.

El gran número de plásticos a barnizar y sus diferentes propiedades requieren en la mayoría de los casos, la preparación del fondo y el empleo de barnices ajustados especialmente para este fin. La preparación del fondo sirve para mejorar la adherencia del barniz y puede efectuarse mediante aspersionado (decapado), hinchamiento o limpieza de la superficie, pudiendo también resultar necesario el empleo de un agente adherente o la aplicación de un procedimiento especial de barnizado.

SISTEMAS DE UN COMPONENTE

- a) DE ENDURECIMIENTO A LA HUMEDAD
- b) DE SECADO AL HORNO

DE ENDURECIMIENTO A LA HUMEDAD.-

Los barnices y esmaltes de un solo componente de endurecimiento a la humedad, son prepolímeros de poliuretano disueltos, transparentes o pigmentados, conteniendo grupos isocianatos libres, éstos forman películas de poliurea bajo la influencia de la humedad del aire, en virtud de la reacción que tiene lugar entre el isocianato y el agua.

Los prepolímeros pueden obtenerse a base de isocianatos polivalentes y alcoholes polivalentes, las proporciones de mezcla deben ser tales que el prepolímero resultante contenga todavía grupos cianatos libres y permanezca soluble.

Los prepolímeros secan con la humedad, por lo que son sensibles a la misma, por consiguiente, para la obtención de productos estables al almacenaje, solamente han de utilizarse materias primas anhidras. Mientras que los compuestos polioxi apropiados se suministran prácticamente exentos de agua, los disolventes empleados para la preparación de los barnices o esmaltes pueden contener cantidades perjudiciales de humedad.

En los casos en que no se disponga de disolventes anhidros o si los métodos especiales de deshidratación son dema

siado complicados, mediante el empleo conjunto de desecantes especiales puede simplificarse el procedimiento de obtención y alcanzarse en forma más fácil y segura la estabilidad al almacenaje de los barnices y esmaltes de un solo componente.

La obtención tiene lugar en un tanque de mezcla seco, de ser posible en una atmósfera de nitrógeno seco. Los componentes se mezclan íntimamente entre sí en el siguiente orden:

Disolvente deshidratado, productos auxiliares necesarios, la resina y el poliisocianato; una vez mezclados los componentes comienza la reacción de polimerización, que a una temperatura normal termina al cabo de unos siete días.

Mediante temperaturas más altas se acelera la reacción. Ha de prestarse atención a que durante el tiempo de reacción no pueda penetrar humedad alguna. Por este motivo muchas veces, es conveniente envasar el barniz inmediatamente después de que acaba la reacción.

Los pigmentos y la materia de carga pueden contener cantidades considerables de humedad, por esta razón, su aplicación en los barnices y esmaltes endurecibles con la humedad hace absolutamente necesario un secado térmico o una deshidratación especial.

La estabilidad al almacenaje de estos barnices y esmaltes se logra manteniendo las normas de fabricación y con-

un almacenaje impecable en recipientes apropiados de 6 hasta 12 meses.

El tamaño de los recipientes deberá calcularse según el consumo previsto, dado que el contenido de los recipientes empezados puede mostrar una estabilidad reducida. Por ello, después de abrir los recipientes debe consumirse el contenido en el espacio de pocos días.

Los barnices y esmaltes de poliuretano de un solo componente, se preparan y suministran la mayoría de las veces, listos para su aplicación, por lo que no es necesario efectuar una mezcla con otros componentes o diluirlos antes de su aplicación.

La aplicación puede efectuarse siguiendo cualquiera de los procedimientos conocidos, sin embargo, los métodos de aplicación que originan un excesivo contacto del barniz con la humedad del aire sólo son convenientes en el caso de un gran consumo de barniz.

El secado de pinturas de un solo componente depende del contenido de humedad en el aire y del tipo de isocianato usado. Los tiempos de secado se reducen mediante contenidos más elevados de humedad en el aire o mediante el uso de aceleradores, pero, puede quedar afectada la resistencia a la intemperie de las películas formadas por este tipo de barnices al utilizar aceleradores.

Los barnices transparentes de un solo componente se -- utilizan principalmente para fondos de madera (suelos parquet, revestimientos de interiores). Otros sectores de aplicación -- son la impregnación y el barnizado del hormigón. Las pinturas pigmentadas de un solo componente entran en consideración, -- por ejemplo para fines anticorrosivos, para el tratamiento de superficies de hormigón fibrocemento, así como para toda clase de fines de decoración.

DE SECADO AL HORNO.

Los barnices y esmaltes de este tipo son productos a ba se de dos componentes, pero uno de los cuales tiene los gru-- pos reactivos bloqueados, por eso cuando se mezclan con el -- otro componente no reaccionan, y se aplican prácticamente co-- mo los esmaltes de un solo componente de secado al horno.

En estos barnices y esmaltes pueden emplearse general-- mente los mismos tipos de compuestos polioxi utilizados para la obtención de barnices y esmaltes de dos componentes. Ade-- más, son utilizados también los compuestos que se suministran disueltos en alcohol y que normalmente no pueden ser utiliza-- dos en los otros sistemas.

En la preparación del barniz, los componentes se combi-- nan en solución, a estos se agregan eventualmente soluciones de productos auxiliares para mejorar la fluidez, aumentar la-- viscosidad y evitar la formación de burbujas, a continuación--

se diluye hasta la concentración deseada.

Las soluciones obtenidas de la forma descrita se presentan como barnices transparentes brillantes, de secado al horno.

La aplicación de los barnices o esmaltes de un solo componente de secado al horno puede efectuarse por todos los procedimientos conocidos para los esmaltes de secado al horno.

La temperatura de secado al horno es dado por la temperatura de descomposición del componente con grupos isocianatos bloqueados y asciende prácticamente a 160-180°C.

Las propiedades de las películas obtenidas con estos productos son comparables prácticamente a los sistemas de dos componentes de secado al aire. Sin embargo, estos barnices sólo pueden ser empleados en aquellos fondos que son resistentes a las condiciones de secado al horno, por este motivo, han encontrado aplicaciones en los siguientes sectores:

- a).- Esmaltado de alambre.
- b).- Barnizado del caucho.

ESMALTADO DE ALAMBRE.-

Las temperaturas de horneado usadas son muy superiores a la temperatura de disociación del isocianato adicionado. Una propiedad muy útil de los esmaltes para alambre a base de uretano es que son autosoldables, la soldadura durante cuatro o cinco segundos a una temperatura del orden de los 350°C es to

do lo que necesita para obtener una buena junta mecánica y eléctrica.

Aunque las propiedades físicas y eléctricas de los esmaltes para alambre son muy buenas y de hecho superiores a la de los esmaltes oleoresinosos las propiedades de flexibilidad, resistencia al choque térmico y a los disolventes se pueden mejorar incluyendo en la laca una proporción que puede ser hasta del 25% de determinadas resinas de polivinil-formal.

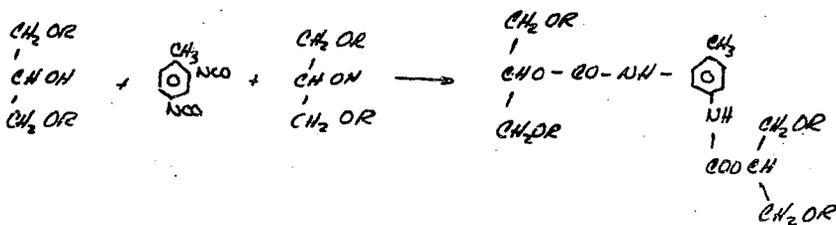
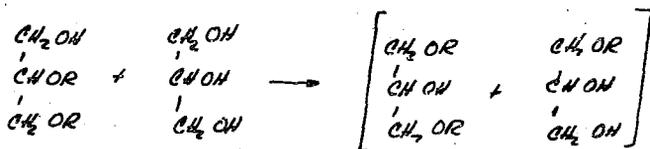
BARNIZADO DE CAUCHO.-

Para la aplicación es importante saber que la vulcanización y el secado al horno del barniz pueden realizarse al mismo tiempo, con aire caliente.

ACEITES URETANIZADOS.-

Los aceites uretanizados se conocen como recubrimien-
to de uretano de un componente, no se deben confundir con --
los sistemas de dos o un componente horneables que ya se tra-
taron. Secan exactamente de la misma manera que los aceites-
secantes o los alquidales modificados con aceites secantes, -
por oxidación con aire.

Se preparan convirtiendo un aceite secante en una mez-
cla de mono y diglicéridos, los grupos hidroxilos libres se-
hacen reaccionar con un diisocianato, el producto que resul-
ta está compuesto principalmente de cadenas de hidrocarburos
no saturados ligados por grupos uretano y núcleos aromáticos.
El proceso completo se puede representar en la forma siguien-
te:



Como se puede observar, esta reacción no afecta en ninguna forma a las dobles ligaduras de las cadenas de hidrocarburos, por lo que éstas conservan intactas su flexibilidad.

Se dice que tienen propiedades de secado rápido, dando películas duras y resistentes, con excelente resistencia a la abrasión, buena durabilidad al exterior, así como buena resistencia al agua y a los productos químicos.

Las propiedades generales de resistencia de estos materiales no son tan buenas como las de los recubrimientos de uretano de dos componentes.

COMPARACION DE UN RECUBRIMIENTO DE
BARNIZ POLIURETANO Y UN BARNIZ
POLIESTER SOBRE MADERA

En México, las resinas poliéster aplicadas a superficies de madera han tenido gran demanda en los últimos 10 años y han desplazado en gran cantidad a los recubrimientos de nitro celulosa y de lacas naturales. Brinda muchas características muy ventajosas en lo que se refiere a brillo, resistencia a la abrasión, resistencia a los disolventes y a los agentes atmosféricos, durabilidad, y aun cuando su precio es más alto, comparativamente está más que compensado por las ventajas que ofrece.

Recientemente se han lanzado al mercado los recubrimientos poliuretánicos que proporcionan características muy comparables a los recubrimientos de poliester sobre madera.

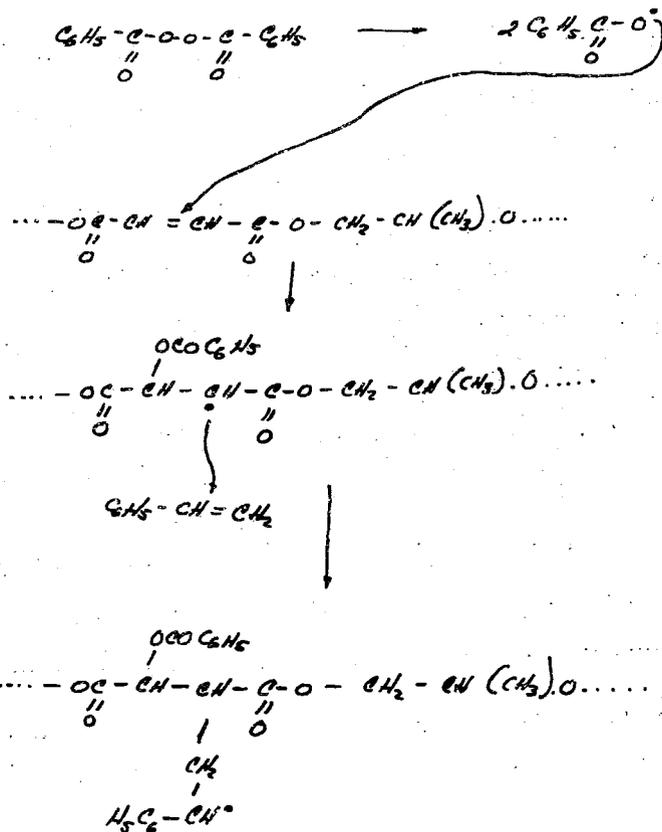
Por este motivo, este estudio está encaminado a proporcionar una imagen comparativa entre los dos recubrimientos.

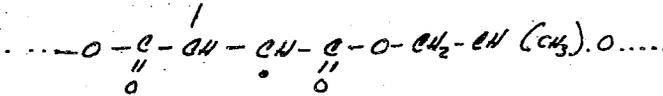
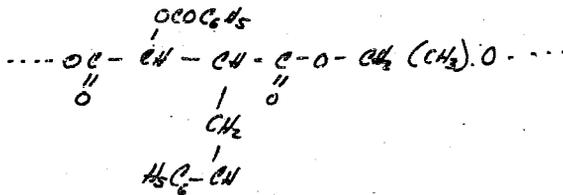
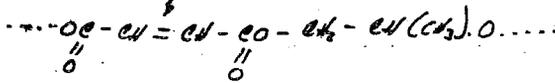
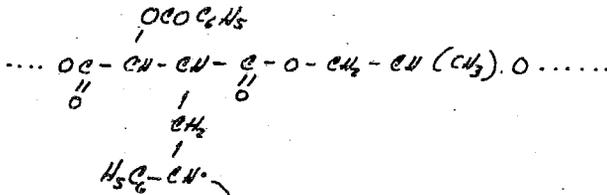
Los poliésteres utilizados en estos recubrimientos, son poliésteres insaturados dispersados en monómeros insaturados como solventes, los cuales pueden ser copolimerizados en presencia de peróxidos y aceleradores.

La formación de la película de poliéster es una forma de reacción en cadena, el acelerador usualmente naftenato de cobalto descompone al peróxido en radicales libres, estos radicales libres atacan las dobles ligaduras de los poliésteres insatura-

dos y permiten así la adición del monómero de estireno. Esta --
 reacción es exotérmica y aumenta acumulativamente hasta el pun-
 to de gelación.

La forma más simple de las reacciones que se efectúan en
 la polimerización están representadas por:





CONTINUA REACCION EN CADENA

Ahora bien, dependiendo del tipo de poliéster utilizado - existirán cualidades diferentes en el producto terminado.

Puede decirse, que el uso de un poliéster o de un poliuretano para recubrimiento de madera, depende de diversos factores:

1.- Tipo de Acabado.

- a) Acabados de alta calidad con un solo componente.
- b) Acabados de alta calidad con poro abierto.

2.- Clase de fondo o de madera que se quiera recubrir.

3.- Características de calidad en cuanto a resistencia física y química.

4.- Tiempo de operación.

5.- Costo.

1.- TIPO DE ACABADO.

Los acabados más frecuentes en la Industria de la madera - se pueden citar de la siguiente manera:

- a) Acabados de alta calidad con un solo componente.

Los acabados de barniz poliéster son siempre de poro cerrado, es decir, el barniz poliéster llena completamente las imperfecciones de la madera así como los canales de las vetas. Este proceso implica por lo mismo una gran cantidad de material a-

usarse.

En comparación, se puede mencionar que un acabado de este tipo no es posible igualarlo exactamente con un barniz poliuretano único. Los barnices de poliuretano forman su "estado final" sobre el material a barnizar, pero existe el problema de que no es posible aplicar capas gruesas de barniz por la formación de Bióxido de carbono en la reacción de polimerización - debido a la reacción con agua o con radicales ácidos, el cual tiene que eliminarse de las películas de barniz.

Si la película de acabado poliuretano es demasiado gruesa, se presentarán defectos de burbujas de gas que quedarán atrapadas en el espesor de la película.

Si las capas de material son delgadas, el gas formado en la reacción tendrá oportunidad de ser expulsado. En este caso es necesario usar un fondo o sellador que necesariamente implica otra operación teniendo como objeto el eliminar las imperfecciones de la madera.

- b) Barnizado de alta calidad en los cuales se necesita un Poro abierto o semiabierto.

Los barnices poliéster están impedidos de formar películas que dejen el poro abierto, la razón es que el barniz poliéster está disuelto en un disolvente que también formará parte de la reacción, de tal manera que materialmente hablando se aplica el 100% de materiales que se van a depositar, de manera

que capas muy delgadas de barniz poliéster darán como resultado acabados imperfectos.

En el caso de un barniz poliuretano, el cual en cualquier caso se encontrará disuelto con diferentes disolventes que no -- forman reacción y que son eliminados por evaporación que van formándose el contorno de los poros de la madera.

2.- CLASE DE FONDO O DE MADERA QUE SE QUIERA CUBRIR:

Se puede decir que las diferencias en cuanto a clase de -- fondo o madera se encuentran en lo resinoso de las maderas. Si -- las maderas a usarse son demasiado resinosas los barnices poliés -- ter deberán ser protegidos con otro material que sea compatible -- con las resinas de la madera y que al mismo tiempo resista la ac -- ción de las resinas.

3.- CARACTERISTICAS DE CALIDAD EN CUANTO A RESISTENCIA FI -- SICA Y QUIMICA:

Siendo el principal objeto conocer el comportamiento de -- los recubrimientos de poliéster y poliuretano aplicados en madera, las pruebas fueron efectuadas en recubrimientos sobre madera, -- aún cuando en las normas del código ASTM se propongan otros ti -- pos de superficies a recubrir.

La preparación de estos recubrimientos se realizó de la -- siguiente forma:

- a) Buen lijado de la madera.

- b) Se aplicó un fondo aislante de poliuretano necesario para cualquier acabado de poliéster. Al acabado poliuretano se le aplicó un fondo catalizado (poliuretano) con mayor por ciento de sólidos que el aislante.
- c) Se aplicaron los acabados.
- d) Lijado y pulido en el caso del poliéster. El poliuretano de brillo directo.

CARACTERISTICAS FISICAS.

Dureza: se utilizó el durómetro HG-1015 (Gardner) conforme a la norma D676-55 T del Código ASTM. El Durómetro es un instrumento convencional y tiene una escala de 0 a 100, la lectura máxima se obtiene cuando el Durómetro es aplicado a una superficie impenetrable, sometido a una carga constante de 822 g.

Poliéster se obtuvo una lectura de 100

Poliuretano " " " de 100.

Como esta prueba no demuestra una diferencia real de dureza en las películas, se tuvo que utilizar otro durómetro y aplicarlo sobre capas mucho más gruesas de recubrimiento.

Se vaciaron sobre moldes 100g. de material de cada uno de los polímeros. Se dejó a que endurecieran en un lapso de 7 días, después del cual se hicieron las determinaciones.

Se utilizó el durómetro impresor Barcol G Y Z J 935 con -
escala aproximada de 50 a 110 Rockwell "R".

Dureza Poliéster : 86, 85, 85 - 85

Dureza Poliuretano: 62, 63, 65 - 63

FACTOR DE REFLEXION:

Se utilizó un Luxómetro para determinar el factor de re-
flexión, esto es la relación de la luz reflejada por una superfi-
cie a la luz incidente sobre ella.

Las mediciones se hicieron de la siguiente manera:

- a) Se coloca la célula del Luxómetro contra la superficie.
- b) Se retira la célula hasta obtener lecturas constantes-
desde una distancia que varía de 15 a 25 cm.
- c) Se coloca el Luxómetro con la célula dirigida en senti-
do contrario a la superficie.

$$\text{Factor de Reflexión} = \frac{\text{Lectura en (b)}}{\text{Lectura en (c)}}$$

Lectura en (b) para Poliéster = 75, 72, 73 --- 73

		% Luz Reflejada
Factor de reflexión para Poliéster	= $\frac{73 \text{ Luxes}}{652 \text{ Luxes}}$ = 0.112	11.2 %

Lectura en (b) para Poliuretano = 48, 51, 51 --- 51

$$\text{Factor de reflexión} = \frac{51 \text{ Luxes}}{652 \text{ Luxes}} = 0.078 \quad \begin{array}{l} \% \text{ Luz Reflejada} \\ 7.8 \% \end{array}$$

para Poliuretano

Todas las lecturas fueron realizadas en un cuarto completamente oscuro y las muestras fueron de color negro.

FLEXIBILIDAD.

Se utilizó el método convencional de aplicarlos sobre una pequeña lámina metálica y someterla a flexiones continuas.

Poliéster: Fractura a las 17 flexiones: Mala adherencia

Poliuretano: A las 50 no había fractura: Buena adherencia

RESISTENCIA QUIMICA.

Se utilizó una modificación a la prueba D543-60T del código ASTM. Las muestras de dimensiones de 20 x 20 cm. fueron aplicadas con los recubrimientos y pulidos.

Se les añadieron 20 gotas de reactivo a la superficie y fueron cubiertas con vidrio de reloj sellándolos a la madera para evitar al máximo la evaporación, manteniéndolos así por un período de 7 días, después del cual se lavaron en un chorro ligero de agua y se mantuvieron a la temperatura ambiente por un lapso de 24 hs. antes de hacerles el análisis.

SISTEMA DE ANALISIS.

Las muestras fueron registradas visualmente por el tipo y grado de ataque en:

- A: Ataque no aparente.
- B: Muy leve ataque, aparece satisfactorio.
- C: Algo de ataque, usual en algunas ocasiones.
- D: Atacado, no recomendado.

Además, se les hizo determinaciones de dureza y del factor de reflexión en las zonas de ataque.

REACTIVO	RESISTENCIA QUIMICA		FACTOR DE REFLEXION		DUREZA	
	POLIESTER	POLITURETANO	POLIESTER 11.2	POLIURETANO 7.8	POLIESTER 100	POLIURETANO 100
HCl 10%	A	A	11.2	7.8	100	100
HNO ₃ 40%	B	D	10.8	-	100	98
H ₂ SO ₄ 30%	A	A	11.2	7.8	100	100
Na OH 40%	B	D	5.9	-	100	95
HCl conc.	A	A	11.2	7.8	100	100
HNO ₃ conc.	C	D	-	-	97	95
H ₂ SO ₄ conc.	D	D	-	-	83	55
Ac. Acético conc.	B	B	9.0	6.3	100	98

4.- TIEMPO DE OPERACION.

Los barnices poliéster necesitan de un tiempo de curado - aproximadamente de 12 hs. como mínimo, pero debido a que se someterá a un proceso de lijado y pulido la película, como medida - de seguridad normalmente se le deja un tiempo de curado que se - pueda extender hasta 24 hs.

En la mayoría de los casos los poliuretanos tienen un - - tiempo de secado al tacto de 10 minutos y un tiempo de curado de 3 a 4 horas.

5.- COSTO.

Las formulaciones utilizadas fueron:

Para el recubrimiento de Poliuretano.

Componente A:

Spenkel P49-75S. Prepolímero con menos de 1% de Diisocianato libre disuelto en acetato de etilo para dar el 75% - de Sólidos.

Componente B:

Poliftal. Poliéster saturado de cadena corta y ramificado.

Cálculo.

La proporción de spenkel a Poliftal para obtener películas de recubrimiento es generalmente de 0.7 a 1.4 equivalente de (NCO) por un equivalente de (OH). Mayor cantidad de (NCO) ocasiona incremento innecesario del costo y fre-

cuentemente da lugar a una película quebradiza y con exce
sivo amarillamiento. El exceso de material de poliftal --
abate el costo pero sacrifica dureza y resistencia.

Una ecuación simplificada para calcular la relación este-
quiométrica entre los componentes que contienen el grupo Isocia-
nato y el grupo hidróxilo se puede expresar como sigue:

$$W = \frac{\% \text{ Isocianato}}{\text{Valor Hidróxilo}} \times 1333$$

En donde, W es el peso del compuesto que contiene Hidróxi-
lo necesario para reaccionar con 100 partes del compuesto que --
contiene Isocianato sobre la base de 1 a 1, es decir, un grupo -
Isocianato por cada grupo Hidróxilo.

El porcentaje de Isocianato se refiere al prepolímero tal -
como se surte y no implica el contenido de sólidos del componen-
te que lleva el (NCO). El valor Hidróxilo indica la cantidad de-
grupos (OH) que contiene el compuesto. El factor 1333 es un núme-
ro de conversión que convierte el valor Hidróxilo en partes de -
compuesto polihidróxilo que se requiere para reaccionar con una-
cantidad dada de compuesto con Isocianato.

Así, para determinar la cantidad de poliftal que se re- -
quiere para reaccionar con 100 partes de Spenkel P49-75S en pro-
porción de 1 a 1 es:

Spankel P49-75	% NCO = 11.8
Poliftal	Valor OH = 290

Sustituyendo la Ecuación:

$$W = \frac{11.8}{290} \times 1333 = 54.2 \text{ Partes de Poliftal}$$

Resultando finalmente una formulación de:

Spankel P49-75S	100 Partes
Poliftal	54.2 Partes
Acetato de Etilo*	40 Partes
Toluol*	65 Partes

(*) Grado Uretano (sin humedad, Grupos OH)

COSTO DE RECUBRIMIENTO POR UNIDAD DE AREA

Este cálculo está basado en la cantidad de recubrimiento-
que se necesita por m² de superficie.

	%	\$/Kg	300g/m ²	400g/m ²		
Spengel P49-75S	38.5 %	25.00	2.95	3.94		
Poliftal.	20.9 %	11.00	0.692	0.923		
Acetato de Etilo	15.6 %	6.00	0.279	0.371		
Toluol	25.0 %	1.50	<u>0.113</u>	<u>0.151</u>		
			4.034	5.285		
500g/m ²	600g/m ²	700g/m ²	800g/m ²	900g/m ²	1200g/m ²	
4.92	5.90	6.90	7.88	8.85	11.80	
1.54	1.394	1.63	1.85	2.076	2.768	
0.60	0.558	0.651	0.745	0.837	1.116	
<u>0.251</u>	<u>0.226</u>	<u>0.264</u>	<u>0.302</u>	<u>0.339</u>	<u>0.452</u>	
7.311	8.078	9.445	11.777	12.102	16.136	

PARA EL RECUBRIMIENTO DE POLIESTER

Poliéster Insaturado	-	100	Partes
Acetato de Etilo	-	20	Partes
Naftenato de Cobalto 6%	-	0.5	Partes
Parafina	-	0.05	Partes
Peróxido de M.E.K.	-	1	Parte

COSTO POR UNIDAD DE AREA

Este cálculo está basado en la cantidad de recubrimiento que se necesita por m² de superficie.

	%	\$/Kg	300g/m ²
Poliéster Insaturado	82.0 %	20.00	4.926
Acetato de Etilo	16.61 %	6.00	0.299
Naf. Co. 6 %	0.42 %	19.00	0.025
Parafina	0.042 %	60.00	0.008
Peróxido de M.E.K.	0.82 %	50.00	<u>0.124</u>
			5.382

	400g/m ²	500g/m ²	600g/m ²
Poliéster Insaturado	6.52	8.210	9.852
Acetato de Etilo	0.398	0.500	0.598
Naf. Co. 6 %	0.033	0.042	0.050
Parafina	0.011	0.013	0.016
Peróxido de M.E.K.	<u>0.165</u>	<u>0.207</u>	<u>0.248</u>
	7.127	8.972	10.764

La Cantidad de Material utilizado para cada recubrimiento
fué:

POLIÉSTER

Recubrimiento primario Fondo Aislante: 200g/m² = 1.000
 Acabado Poliéster : 600/m² = 10.764
 \$ 11.764 /m²

POLIURETANO

Recubrimiento primario Fondo catalizado: 300g/m² = 3.500
 Acabado Poliuretano 600g/m² = 8.078
 \$ 11.578 /m²

C O N C L U S I O N E S

De los resultados obtenidos en las pruebas experimentales y de lo expuesto anteriormente se llegó a lo siguiente:

- a) En acabados de poro abierto o semiabierto los barnices Poliuretano son mejores a los de poliéster.
- b) En acabados de poro cerrado, los barnices Poliéster no pueden ser igualados con los barnices Poliuretano ya -- que presentan mejores características de brillo, estabilidad a la luz y dan una superficie muy tersa.
- c) Los barnices Poliéster tienen las siguientes caracte-- rísticas de calidad a su favor: Dureza, Resistencia -- Química y Estabilidad a la luz.

Los barnices Poliuretano por lo contrario, tienen mejo-- res características de calidad en cuanto a: Flexibili-- dad, Adherencia y Resistencia a la Abrasión.

- d) El tiempo de operación es reducido por los barnices de Poliuretano en un medio a un tercio de tiempo de los -- barnices Poliéster.
- e) Aparentemente el uso del barniz de Poliuretano disminu-- ye el costo de aplicación, ya que el costo de materia-- prima es igual y no necesita de un acabado de abrillan-- tado como en el caso del Poliester. Pero, si tomamos -- en cuenta que el barniz de Poliuretano no está recu--

briendo con la misma cantidad que se aplica, debido a que sus disolventes se evaporan al formar la película, esto da como consecuencia una película más delgada. - Además se debe tener cuidado en no formar películas gruesas en la aplicación para evitar posibles imperfecciones provocadas por burbujas.

Así que, para poder obtener una película del mismo es pesor que la del Poliéster se necesitaría aproximadamente el doble del material, ya que este se encuentra disuelto y ajustado a \pm 50% de material no volátil. - Esto aumentaría el costo en un 40% aproximadamente. Además, siendo el recubrimiento de madera más solicitado para muebles y puertas, el recubrimiento de Poliuretano se encuentra todavía en desventaja como para poder desplazar al recubrimiento de Poliéster.

En la actualidad el recubrimiento de Poliuretano es utilizado para:

- 1.- Recubrimiento de muebles para acabado brillante sinpular, en partes como cantos, sillas, molduras, etc.
- 2.- Acabados para pisos.
- 3.- Recubrimientos para muebles de trabajo pesado como barras de cantina, escritorios, etc.
- 4.- Acabados para albercas.

5.- Acabados para pieles.

6.- Recubrimientos marinos.

7.- Pinturas para aviones.

Posiblemente, en un futuro se podrán fabricar Isocianatos que brinden mejores características que los actuales y que sean mucho más baratos.

En México sólo se fabrican los Isocianatos aromáticos y se importan los alifáticos.

B I B L I O G R A F I A

- (1) Allse Brook W.E., "Isocianatos en recubrimientos de superficies, "Paint Manufacture 25, 456-61, (1955).
- (2) A. Lowe, "La Química de las Lacas basadas en Isocianatos", Chim. Peintures, Vol. 27 No. 8, 216-23, - -- (1964).
- (3) A. Lowe, "La Química de las Lacas basadas en Isocianatos", Chim. Peintures, Vol. 27 No. 9, 243-8, - -- (1964).
- (4) Arnold R.G. & Nelson J.A., "Recientes avances de los Isocianatos orgánicos", Chemical Review, 57, 47 - -- (1957).
- (5) Blanco Matas Alberto y Luis Yves Villegas Ch., "Tecnología de Pinturas y Recubrimientos orgánicos", Editorial Química, S.A., la. Edición (1966).
- (6) B.M. Letsky, "La posición corriente de los acabados de Poliéster y poliuretano", Prod. Finishing (London), Vol. 17 No. 1, 64-70, (1964).
- (7) B.M. Letsky, "La posición corriente de los acabados de poliéster y Poliuretano". Prod. Finishing (London) Vol, 17 No. 2, 56-70 (1964).
- (8) Bayer Boletin, Desmodur/Desmophe.
- (9) Dombrow B.J. "Poliurethanes Reinhold Publishing. Co. The Guinn Co. Inc. New York 1957.
- (10) G. Mennicken, "Nuevos Desarrollos en el campo de las lacas de Poliuretano", Journal oil Chemists Assoc, -- Vol. 49 No. 8 639-47 (1966).

- (11) Hamann K. "El Desarrollo de Poliéster para Lacas y --
Pinturas", *Angew Chem.* 62 A 325-34 (1950).
- (12) I.C.I. Boletín, "Superficies recubiertas de Poliuretano".
- (13) Klime G.M. "Plastics in Germany 1939-1945, Modern --
Plastics 23, 152 A-P (1945).
- (14) Monsanto Chemical Co. Boletín Técnico 1953.
- (15) Mouton E.J. "Uso y Aplicación de Isocianatos en Lacas
y Pinturas", *Plástica* 8, 232-5 (1955).
- (16) Orsini M. "Nuevos Poliuretanos para recubrimientos de
piso", *Peintures, Pigments, Vernis* 1969 45 (9), 592--
600.
- (17) Payne, *Organic Coating Technology*, John Wiley & Sons -
Inc. New York-London 1960.
- (18) Reilly C.B. y Orchin M. "Preparación y Propiedades de-
recubrimiento de Poliuretano". *Industrial & Enginne--
ring Chemistry* 48, 59-63 (1956).
- (19) Sanders J.H. & Slocome R.J., "La Química de los Iso--
cianatos orgánicos", *Chemical Review* 43, 203-18, (1948).
- (20) Saunders J.H. y Frisch K.C. *Poliuretanos, Química y -
Tecnología, II Partes* New York, Interscieng Publi--
shers 1962-1964.
- (21) Shearing H.H. "Lacas Uretánicas Industriales", *Paint-
Oil Coulor J.* 143 (1954), 198 (1963).
- (22) Terensio Vignola "Sintésis Molecular de Lacas", *Ind.-
Vernice* (Milan) 4, 124-9 (1950).

- (23) Symposium on Isocianatos Polimers, American Chemical Society, Division of Paints, Plastics & Printing Ink Chemistry, Atlantic City. September 1956.
- (24) Anónimo, "Propiedades de Aceites de Poliuretano", -- Chemical Age 54, 481-84- (1955).
- (25) Anónimo, "Resinas de Isocianatos para recubrimientos," Paint & Varnish Production 45, No. 12, 25, 31, 97, - No. 13, 25-30, 70-1 (1955).