

B. RELACIÓN PIGMENTO/MATERIAL FORMADOR DE PELÍCULA

Capítulo VI. Principios de formulación de pinturas base solvente orgánico

CAPÍTULO VI. FORMULACIÓN DE PINTURAS BASE SOLVENTE ORGÁNICO

VI.1 INTRODUCCIÓN

Las propiedades de una película de pintura y su comportamiento en servicio dependen de la formulación considerada, de la tecnología de elaboración, de la forma de aplicación y de las condiciones de secado/curado. El formulador o el fabricante de la pintura solo controla la selección de sus componentes, la relación cuantitativa entre ellos y el método de dispersión de los pigmentos que determina la eficiencia de esta última; las restantes variables son importantes y muy decisivas en cuanto al resultado final ya que pueden anular el esfuerzo tecnológico realizado durante la elaboración.

Considerando que se ha optado por las materias primas adecuadas, la relación pigmento/ligante influye sobre importantes propiedades de la película de pintura tales como el brillo, la permeabilidad, la adhesión, la elongación, la resistencia a la abrasión, el poder cubriente, etc. Cabe mencionar que en este trabajo, se ha generalizado el concepto de pigmento ya que incluye los funcionales y también los extendedores o cargas.

En la formulación de pinturas era una práctica común considerar las masas de las respectivas materias primas con el objetivo de facilitar su preparación; inclusive, la sustitución de los componentes se realizaba peso a peso. Sin embargo, a mediados del siglo XX se abandonó el concepto anterior por aquél que contempla los volúmenes de los componentes y se basa en la geometría del sistema pigmento/ligante.

VI.2 CONCENTRACIÓN DE PIGMENTO EN VOLUMEN (PVC) Y SU VALOR CRÍTICO

La relación cuantitativa entre el pigmento y el ligante habitualmente se expresa como concentración de pigmento en volumen de la película seca y se lo indica como PVC (pigment volume concentration).

La expresión matemática que define esta relación está dada por $PVC = V_P / (V_P + V_L)$, donde V_P es el volumen de pigmento y V_L representa el volumen de ligante.

Resulta oportuno considerar los casos extremos del sistema pigmento/ligante: solo pigmento implica una PVC de 100% mientras que ligante como único componente significa una PVC de 0%.

Sin embargo, entre ambos extremos existen relaciones intermedias que conducen a geometrías conformadas por:

Pigmento, ligante y aire, en la que los intersticios entre las partículas están ocupados solo parcialmente por el material formador de película.

Pigmento y ligante, en la que los espacios vacíos están totalmente completados por el aglutinante y además hay un exceso de este último, por lo que la densidad de empaquetamiento de las partículas de pigmento no alcanza su máximo valor.

Un importante concepto fue desarrollado por van Loo, Asbeck y Laiderman con respecto al valor de la PVC en el que la demanda de ligante por parte del pigmento, en su máximo grado de empaquetamiento, está exactamente satisfecha.

Este punto único, intermedio entre los casos extremos antes mencionados, fue llamado por los autores citados como **CPVC (concentración crítica de pigmento en volumen)**.

Resumiendo, un valor de PVC superior al de la CPVC significa que la cantidad de ligante no es suficiente para completar los espacios vacíos e inversamente un valor de PVC inferior a la CPVC indica que el aglutinante está en exceso y las partículas de pigmento no están en contacto entre sí. Consecuentemente, los cambios abruptos en las propiedades de las películas están asociados al punto de transición definido como CPVC, Figura VI.1.

VI.2.1. Relación entre la PVC y el factor de empaquetamiento

El factor de empaquetamiento θ cuantifica el grado o densidad de empaquetamiento de las partículas de pigmento, contemplando además los espacios intersticiales ocupados por aire; por consiguiente, se define como $\theta = V_P / (V_P + V_L + V_A)$, donde V_P es el volumen de pigmento, V_L es el volumen de ligante y V_A representa el volumen de aire intersticial.

Se puede establecer una comparación entre el valor de la PVC el cual se basa solo en el contenido de sólidos del sistema y el citado factor θ ; de este modo, el análisis de las ecuaciones mencionadas permite concluir que para valores de PVC inferiores a los de la CPVC, la PVC y θ son idénticos mientras que para valores superiores a la CPVC, la PVC y el factor θ son diferentes.

VI.2.2 Relación entre la PVC y la porosidad

La porosidad de una película seca indica la presencia de espacios vacíos ocupados por aire, es decir que existe sólo para valores de $PVC > CPVC$. Esta puede ser expresada como porosidad total PT o

bien como índice de porosidad IP; la primera consiste en considerar el porcentaje volumétrico de aire sobre la totalidad de la película mientras que el índice contempla sólo la fracción del espacio intersticial ocupado por aire.

Una de las formas de expresar la porosidad de una película es a través de la ecuación dada por $PT = (PVC - CPVC) / PVC$.

La porosidad también se puede calcular con la expresión $IP = (PVC - CPVC) / [PVC - (1 - CPVC)]$; de este modo, ambas porosidades están vinculadas por $PT = IP (1 - CPVC)$.

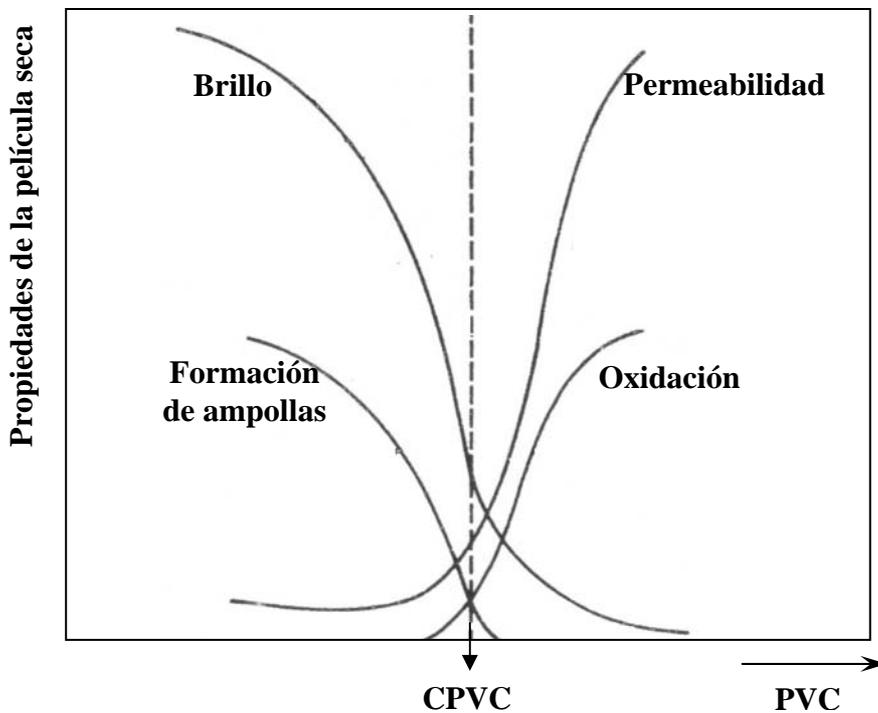


Figura VI.1. Variación de las propiedades de la película de pintura en función de la PVC

VI.3 VARIABLES QUE INFLUYEN SOBRE LA CPVC

El valor de la CPVC de la pintura recién elaborada depende de las siguientes variables:

Características del vehículo. Capacidad de humectación, viscosidad, peso y tamaño molecular de la resina, etc.

Tipo de pigmento. Forma y distribución de tamaño de la partícula, propiedades de la superficie, etc.

Naturaleza y contenido de agentes tensioactivos. Especificidad de absorción sobre la superficie del pigmento, longitud de la molécula orgánica modificatoria del tamaño de la partícula, etc.

Molino dispersor. Tipo, características operativas, tiempo de dispersión, etc.

Estabilidad de la dispersión. Naturaleza liofóbica o liofílica del sistema pigmento / material formador de película, tipo y contenido de agente tensioactivo, condiciones de almacenamiento en el envase, etc.

VI.3.1 Influencia de la eficiencia de la dispersión

La dispersión de un pigmento consiste en separar las partículas aglomeradas y distribuir las lo más uniformemente posible en el seno del vehículo; consecuentemente, la eficiencia de la dispersión influye marcadamente sobre el valor de la CPVC y depende fundamentalmente de las propiedades fisicoquímicas del vehículo, de la naturaleza de las partículas del pigmento, del tipo y cantidad de surfactante seleccionado y del equipo dispersor empleado.

Con el fin de estudiar la influencia del grado de dispersión, Asbeck definió UCPVC como la concentración crítica de pigmento en volumen para un estado mono disperso (partícula discreta o individual) y lo correlacionó con la CPVC; de este modo obtuvo la ecuación dada por $CPVC = UCPVC - (UCPVC)^2 [(D-d) / D]^3$, donde d representa el diámetro de la partícula individual y D es el diámetro del aglomerado.

Se concluye que la CPVC aumenta con la eficiencia de la dispersión, es decir a medida que el agregado final está constituido por un menor número de partículas discretas.

VI.3.2 Influencia del grado de empaquetamiento de las partículas

Las variables que afectan el grado de empaquetamiento de las partículas de un pigmento en su disposición espacial son fundamentalmente la forma, el tamaño y la distribución de tamaño; además, estas últimas como así también la eficiencia de la dispersión están vinculadas con el área externa del cuerpo sólido y consecuentemente influyen sobre el valor de la CPVC de cada sistema. Cabe mencionar que desde un punto de vista práctico la predicción del grado de empaquetamiento resulta engorrosa dado la gran cantidad de variables involucradas.

Las partículas individuales de los pigmentos varían significativamente en su **forma**; ellas fundamentalmente pueden ser:

Esféricas. Tienen un radio único y exhiben la menor área superficial para un volumen dado.

Nodulares. Son redondeadas, sin extensión notable en ninguna dirección en particular.

Laminares. Presentan forma de láminas y en consecuencia elevada área superficial considerando una cantidad definida de pigmento.

Por su parte, los métodos usuales para la determinación del **tamaño promedio y la distribución de tamaño** son aplicables en un rango específico; los más frecuentes son observación directa, sedimentación, tamizado, filtración, ópticos y área superficial.

Se debe tener en cuenta que la forma, el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas del pigmento influyen significativamente sobre diversas características de las pinturas tales como comportamiento reológico, poder cubriente, aspecto y brillo de la película, durabilidad y resistencia al tizado, cuarteado y agrietado, etc.

Área externa de las partículas de pigmento. El área específica de las *partículas individuales* multiplicada por la masa define el área superficial. Por su parte, la superficie específica puede calcularse si se conoce la forma geométrica de las partículas. Así, por ejemplo, el área superficial de una esfera de diámetro d es πd^2 y su masa es $\rho \pi d^3/6$, siendo ρ su densidad; en consecuencia, la superficie específica de las partículas esféricas resulta $6/\rho d$.

Habitualmente la forma geométrica es muy diferente e irregular y en consecuencia la superficie específica no puede calcularse; en todos los casos, generalmente se emplea un equipo de absorción de un gas inerte basado en la teoría de B.E.T. (abreviación de Brunauer, Emmett y Teller).

Asimismo, el área por unidad de masa de la *asociación de partículas o agregados* se determina en base a la velocidad específica de disolución del pigmento (partícula discreta, estado estacionario), en condiciones operativas perfectamente controladas; determinada la masa disuelta y el tiempo transcurrido se calcula el área específica de los agregados.

En lo referente al diámetro de las partículas discretas d y al de los agregados D , estos pueden cuantificarse microscópicamente. Los diámetros medios d y D se calculan según la ecuación $\sum Ni (\text{diámetro})^2 / \sum Ni$, donde Ni es el número con que cada partícula o

asociación está presente en la dispersión; la expresión diámetro hace referencia a los valores de d o D .

Factores de forma y tamaño. El *factor de forma de la partícula individual* surge de relacionar la superficie específica real de la partícula discreta determinada por B.E.T. con aquella correspondiente a la partícula individual calculada como esférica a partir del diámetro d con la expresión $6/\rho d$. Este factor consigna el desvío de la esfericidad de las partículas discretas, Figura VI.2.

El análisis de esta última permite concluir que el aumento de tamaño de la partícula discreta conduce a un mayor valor del factor de forma, lo cual implica un más alto desvío de la esfericidad.

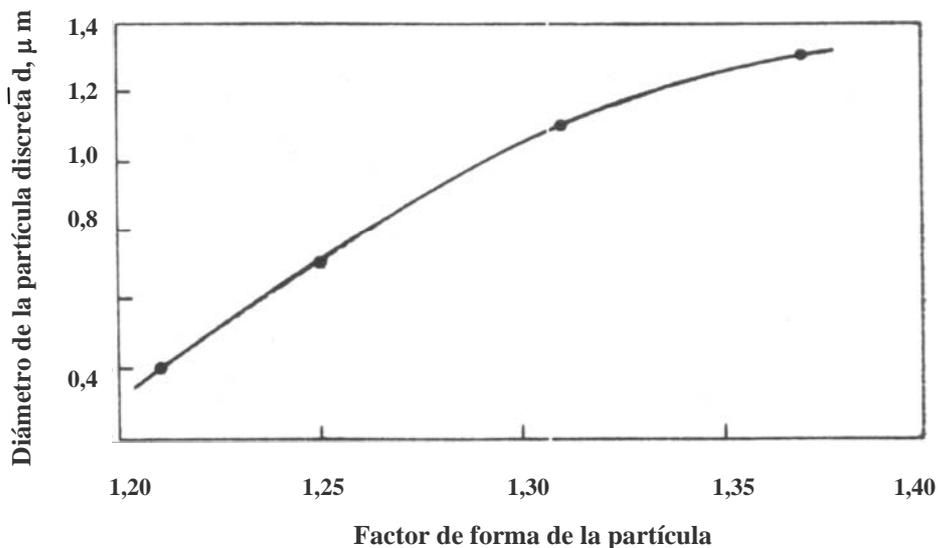


Figura VI.2. Factor de forma de la partícula

En referencia al *factor de forma del agregado*, este se calcula a partir del área específica real de la asociación de partículas dividido por aquellas calculadas como esféricas a partir del diámetro D con la expresión $6/\rho D$. Este factor indica el desvío de la esfericidad de los agregados y presenta relevancia ya que permite calcular el área específica real de los mismos para una dispersión en la cual se han determinado los valores de d y D , Figura VI.3.

En la figura mencionada precedentemente se observa que para un diámetro medio de agregado D , partículas discretas de mayor diámetro medio d conducen a asociaciones de partículas más apartadas de la esfericidad; de este modo se pone de manifiesto que las asociaciones así conformadas tienen una mayor área específica real.

El *factor de tamaño del agregado* se puede estimar relacionando el área específica real de las partículas discretas determinadas por B.E.T. con el área específica real de las partículas asociadas; asimismo, está vinculado con la eficiencia de la dispersión y es el índice relativo del número de partículas que conforman la asociación, Figura VI.4.

El análisis de la figura permite concluir que para un tamaño dado de partícula discreta un factor de tamaño del agregado más alto indica un mayor diámetro medio de este último (más cantidad de partículas discretas, menor área específica de partículas asociadas) y por lo tanto una eficiencia más reducida de la dispersión.

Por su parte, el *factor de forma y tamaño del agregado* se cuantifica dividiendo el área específica real de las partículas discretas calculadas por B.E.T. con el área específica de la asociación de partículas calculada como esférica a partir del diámetro D con la expresión $6/\rho D$, Figura VI.5.

A través de su propia definición y de los valores experimentales de los factores de forma de agregado y tamaño de agregado, se deduce que este factor resulta igual al producto de ambos; además, dado que el de tamaño es mayor que el de forma, el comportamiento del factor de forma y tamaño del agregado presenta los lineamientos del primero de los mencionados.

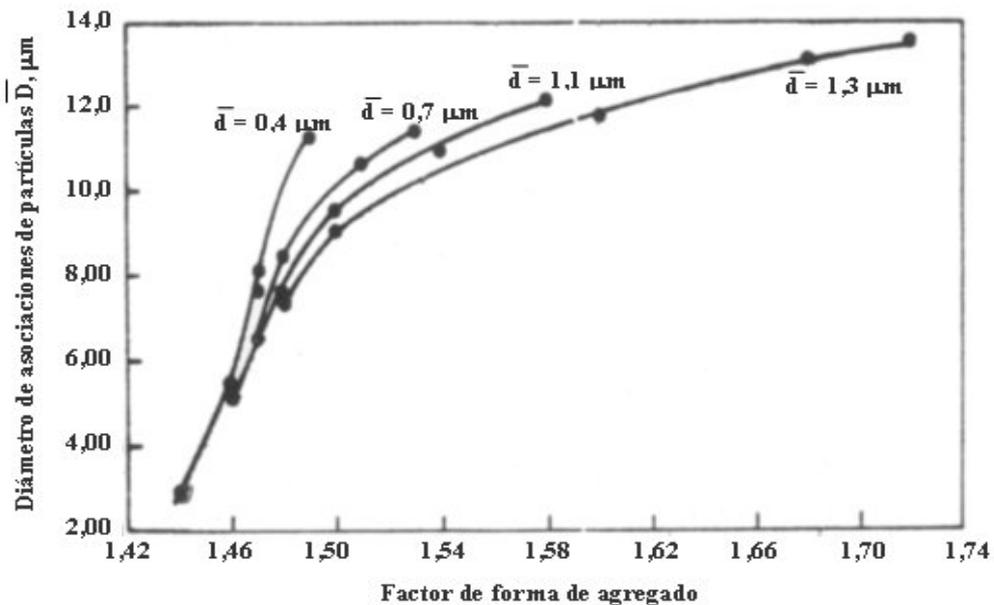


Figura VI.3. Factor de forma del agregado

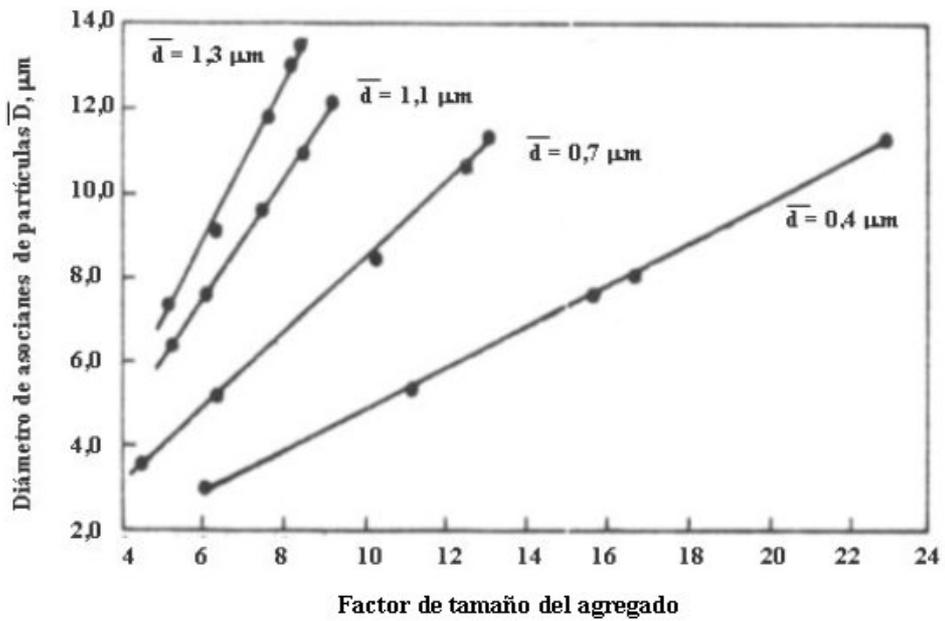


Figura VI.4. Factor de tamaño del agregado

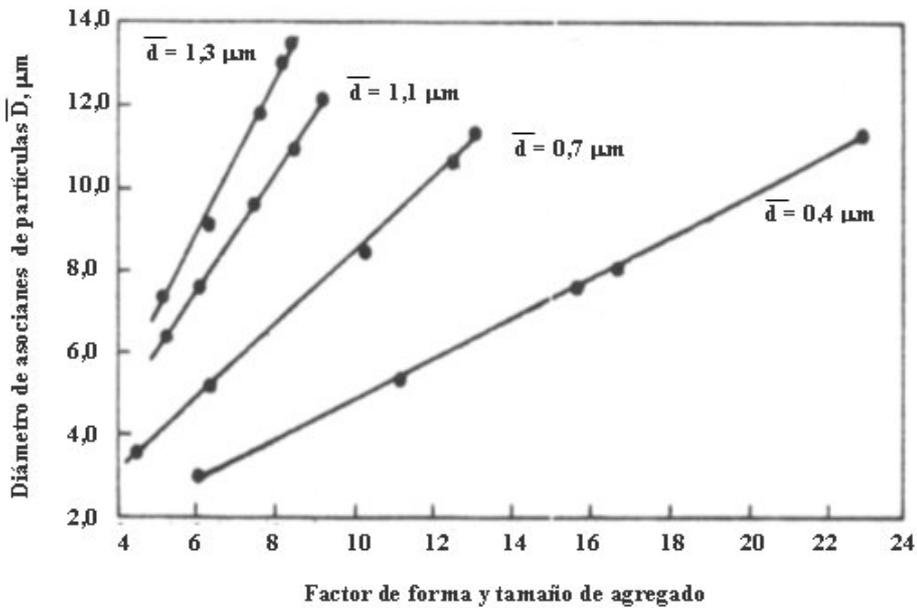


Figura VI.5. Factor de forma y tamaño del agregado

Cabe mencionar que la importancia de este factor se debe a que permite determinar el área específica real de las partículas discretas para una determinada dispersión de partículas de pigmento, multiplicando el área específica de las partículas asociadas (calculadas a partir de D) por el factor de forma y tamaño del agregado extraído de la figura anterior para el valor correspondiente de d .

En resumen de lo expuesto anteriormente, los métodos para establecer el tamaño promedio de las partículas están generalmente basados en el peso o volumen medio geométrico, medio aritmético, medio cuadrático y también en el área específica.

La distribución del tamaño de las partículas se indica habitualmente en forma gráfica a través de correlaciones entre un rango de tamaño para cada frecuencia y el diámetro medio para contenidos porcentuales acumulativos.

En referencia a los pigmentos comerciales, éstos pueden ser provistos con un rango estrecho de tamaños de partícula (dióxido de titanio, carbonato de calcio precipitado, etc.) o bien con límites amplios (arcillas, óxido de cinc, carbonato de calcio natural, etc.).

Como se mencionara, la forma, el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas influyen sobre el grado de empaquetamiento y en consecuencia resulta obvio que una combinación de partículas grandes y otras más pequeñas, en una relación adecuada entre ellas, genere un sistema más densamente empaquetado que las partículas de un solo tamaño. Cabe mencionar que las partículas antes citadas pueden provenir de un solo pigmento o bien de una mezcla binaria, ternaria, etc.

En una distribución espacial, un sistema conformado por uno o varios pigmentos con un alto factor de empaquetamiento presentará una CPVC elevada; asimismo, el valor de este último debe ser ajustado a un nivel porcentual tan alto como resulte posible dado que ello implica un significativo poder aglutinante del material formador de película y en consecuencia una importante reducción de costos.

VI.3.3. Relación entre el espesor de película seca, tamaño medio de agregado y CPVC

El valor de la CPVC de un sistema disperso también depende del *espesor de película aplicado* debido al efecto limitante que esta variable presenta sobre la densidad de empaquetamiento; la Figura VI.6 muestra, para el óxido de hierro micáceo, la variación de la CPVC con el tamaño medio del agregado y el espesor de la película seca.

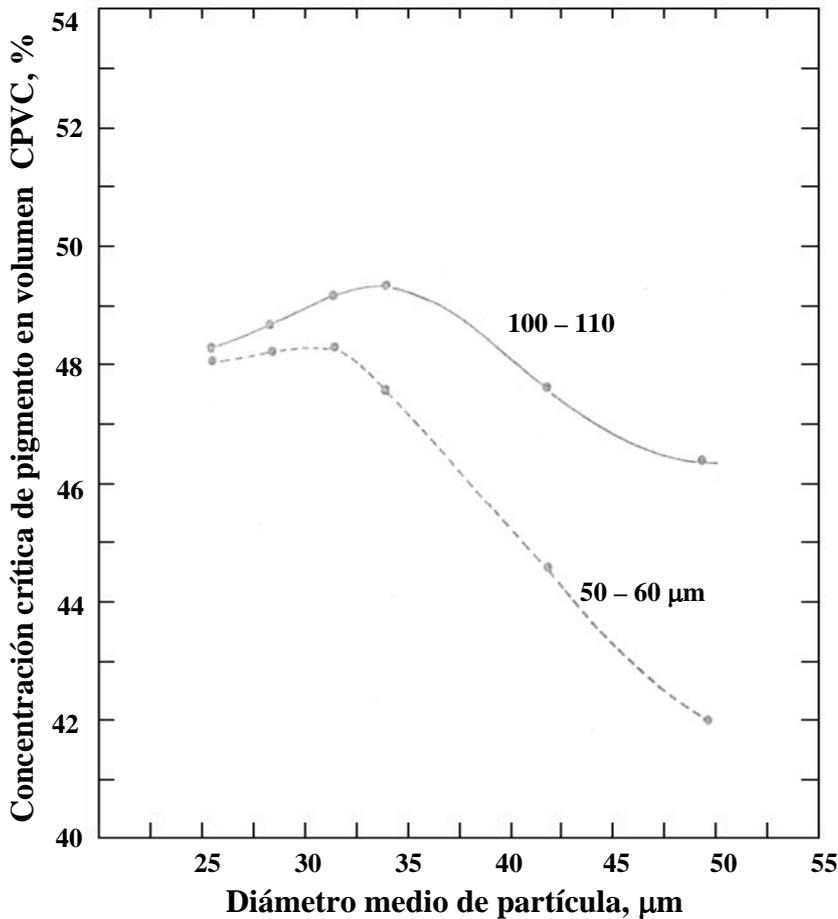


Figura VI.6. CPVC en función del diámetro medio del agregado para diferentes espesores de película seca

Un análisis de las variables involucradas permite concluir que:

Partículas laminares de diámetro medio pequeño (elevado tiempo de dispersión) presentan una elevada área específica y en consecuencia un valor de la CPVC inferior al máximo de la curva.

Partículas pequeñas no muy apartadas de la esfericidad presentan similares valores de la CPVC a aquellas laminares con un diámetro medio equivalente.

Partículas laminares de diámetro intermedio (adecuado tiempo de dispersión) conducen a valores máximos de la CPVC; el grado de empaquetamiento es óptimo ya que se disponen paralelamente al sustrato con un alto solapamiento entre ellas.

Partículas esféricas y nodulares generalmente no alcanzan estos elevados valores de la CPVC a menos que la distribución de tamaño genere un empaquetamiento denso.

Partículas laminares de tamaño elevado (relativo a los espesores considerados) no permiten un alto grado de empaquetamiento al no poder disponerse ordenadamente en el interior de la película; en consecuencia, la CPVC decae abruptamente con el incremento del tamaño medio de la partícula.

Partículas esféricas y nodulares relativamente uniformes en tamaño pueden presentar también una CPVC igualmente reducida.

Para un tamaño medio de partícula dado, una mayor restricción se observa en *películas de espesor reducido*, es decir que a medida que este último se incrementa resulta posible la formulación de productos con una CPVC más elevada.

Por consiguiente, una dispersión eficiente debe generar un tamaño medio de partículas asociadas “compatible” con el espesor de película especificado para alcanzar la máxima CPVC; si se aplica un espesor inferior, la PVC de una pintura formulada con un valor cercano al crítico puede exceder la CPVC más reducida correspondiente al espesor aplicado y en consecuencia presentar pobres propiedades fisicomecánicas en servicio.

VI.3.4 Estabilidad de la dispersión

Una *pobre estabilidad de la dispersión en el envase* conduce a la floculación y a un consecuente aumento del tamaño de las partículas asociadas; si este es “compatible” con el espesor de la película se observa una reducción de la CPVC.

Como consecuencia, para un espesor especificado, la PVC de la pintura puede exceder la CPVC correspondiente al grado de dispersión alcanzado inmediatamente luego de elaborada y en consecuencia no exhibir el comportamiento esperado.

VI.4 ÍNDICE DE ABSORCIÓN DE ACEITE

Este índice OA (“Oil Absorption”) refiere al peso de aceite de lino tomado por un determinado peso de pigmento seco para formar una pasta.

Involucra tanto la absorción de aceite por parte de las partículas del pigmento como aquél ubicado en los huecos existentes entre las

mismas; la capa de absorción actúa separando las citadas partículas, por lo que presentan un empaquetamiento menos denso que cuando no está presente el aceite.

Este ensayo puede llevarse a cabo a través de dos métodos normalizados: el de la espátula rub-out (ASTM D 281) y el de Gardner-Coleman (ASTM D 1483), diferenciándose en la forma de realización y en la determinación del punto final; el primero es más exacto y da valores inferiores al segundo (empaquetamiento más compacto en "húmedo").

Se debe tener en cuenta que ambos poseen usos diferentes ya que la espátula se utiliza en trabajos de investigación, mientras que el segundo en el ajuste de pastas de molienda.

VI.4.1. Variables que influyen en el índice de absorción de aceite

Dado que es un método manual, los resultados dependen del operador; se ha comprobado que el *tiempo de empaste* es una variable significativa, es decir que a mayor tiempo, menor es la diferencia de los valores obtenidos entre ensayos; consecuentemente y con el fin de adquirir precisión en la determinación, se recomienda como mínimo 30 minutos.

El *contenido de humedad* del pigmento influye sobre los resultados, particularmente cuando excede el 2%. Los pigmentos hidrofílicos (como ciertos TiO₂) presentan un índice mayor, mientras que el de los hidrofóbicos no se modifica.

El *índice de acidez* del aceite de lino aumenta notablemente la facilidad de dispersión de muchos pigmentos, reduce el tiempo necesario para alcanzar el punto final y promueve un empaquetamiento más denso.

El *equipo* utilizado, en especial la espátula, es muy importante ya que influye sobre la reproducibilidad; sólo la norma British Standard la especifica detalladamente, no así la ASTM. Actualmente, se están desarrollando métodos mecánicos para realizar este ensayo en los cuales la diferencia con los métodos manuales es de + 6%.

El *punto final* es el que corresponde a la condición de máxima consistencia. Para evitar sobrepasarlo, es necesario que en las cercanías del mismo el agregado de aceite se realice gota a gota y se incremente la fuerza con que se maneja la espátula.

En este ensayo, los pigmentos tienden a exhibir en algunos casos dilatación (aumenta la viscosidad con la agitación) y en otros pseudoplasticidad (la viscosidad disminuye con la velocidad de corte).

Un *pigmento dilatante* es sencillo de espatular, debido a que ofrece cierta resistencia a fluir y consecuentemente el punto final es fácil de reconocer ya que superado este se produce un gran cambio en la viscosidad de la pasta con poco agregado de aceite.

Por su parte, un *pigmento pseudoplástico* es difícil de incorporar, ya que la mezcla pigmento / aceite tiende a deslizarse de la superficie de la espátula y el punto final no se observa con exactitud, ya que no hay grandes cambios de comportamiento del sistema en su entorno.

VI.4.2 Significado e interpretación del valor del índice de absorción de aceite

Desde el punto de vista teórico, el índice de absorción de aceite resume los conceptos de adsorción, capilaridad, humectabilidad y los factores que influyen sobre el empaquetamiento de las partículas de pigmento. Desde el punto de vista práctico, se interpreta como “el grado de empaquetamiento de los pigmentos compatibles con la obtención de un buen grado de dispersión”.

VI.4.3. Relación entre la CPVC y el índice de absorción de aceite

El valor de la absorción de aceite se expresa peso a peso (g/100 g); por razones teóricas y prácticas, es conveniente expresarlo como fracción de volumen (equivalente al valor de la CPVC del pigmento en aceite de lino). De este modo se obtienen relaciones en volumen de primordial importancia para la formulación de pinturas y la interpretación del comportamiento de las mismas.

Finalmente, la conversión del valor de OA a la CPVC se realiza con las ecuaciones:

$$CPVC = (100 / \rho) / [(OA / 0,935) + (100 / \rho)], \text{ o bien}$$

$$CPVC = 1 / (1 + OA \rho / 93,5)$$

donde ρ representa la densidad del pigmento.

VI.5 PVC Y PROPIEDADES DE LA PELÍCULA SECA

Los aspectos físicos de la CPVC se han desarrollado hasta ahora indicando que en este punto se produce una modificación sustancial en la disposición geométrica de las partículas del pigmento; este cambio se refleja en una variación abrupta de las propiedades de la película, Figura VI.7.

Las propiedades físicas y ópticas que permiten establecer la CPVC son las siguientes: densidad, adhesión, resistencia a la tracción, porosidad, corrosión, ampollado, resistencia a la abrasión húmeda, ensuciamiento, dispersión de la luz, opacidad, poder de teñido, brillo, etc.

En lo referente a la *densidad de película*, esta aumenta paulatinamente con la PVC hasta alcanzar un máximo en el punto correspondiente a la CPVC. Algo similar ocurre con la *resistencia a la tracción* y la *tensión de adhesión al sustrato*; en estos dos últimos casos, sobrepasado el punto correspondiente a la CPVC, la caída en los valores es más abrupta.

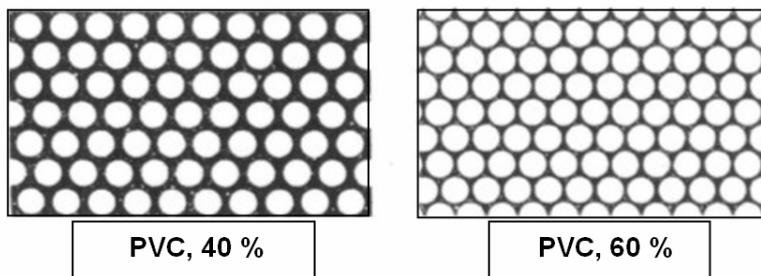


Figura VI.7. PVC y densidad de empaquetamiento

Considerando la *porosidad* en sus dos formas (total e índice), se puede observar que en ambos casos es cero para el punto correspondiente a la CPVC y que por encima la penetración de gases, vapores y líquidos en la película de pintura se incrementa en forma notable.

La *permeabilidad de la película* al vapor de agua es baja a PVC reducidos; la velocidad de cambio se incrementa significativamente en el entorno de la CPVC y a valores de $PVC > CPVC$, la permeabilidad de la película es muy alta.

El pasaje de agua, oxígeno e iones a través de la película de pintura (que actúa como una membrana) hasta la superficie metálica genera el fenómeno de *corrosión*; un abrupto cambio de *ausencia de corrosión* a *corrosión severa* se sitúa en una banda estrecha de la PVC, alrededor de la CPVC. Cabe mencionar que esta propiedad varía en forma inversa a la permeabilidad de la película.

La *resistencia al ampollado* se relaciona con la capacidad de un sistema de pinturas para alcanzar condiciones de equilibrio ante la penetración de agua; cuando la permeabilidad es muy baja, la disipación del vapor de agua es dificultosa y se produce el ampollado

de la película con la consecuente pérdida de adhesión al sustrato. Se observa que esta propiedad varía en forma inversa a la corrosión pero en una banda igualmente estrecha.

El ensayo de *abrasión húmeda* de una película establece su resistencia al frote, generalmente en presencia de agua destilada. La resistencia a la abrasión es inferior en “films” porosos que en aquéllos sólidamente formados; en los primeros, se produce la entrada de la solución en la estructura de la película, lo que socava la integridad de la misma.

Con respecto a la *resistencia al manchado*, ésta se encuentra íntimamente ligada a la porosidad; el grado de manchado se expresa como la diferencia de la reflectancia de la película antes y después de producido el fenómeno. El efecto se incrementa con la PVC y tiene un punto de inflexión en el valor crítico.

Por su parte, la *dispersión de la luz*, la *opacidad* y el *poder de teñido* presentan una notable variación con la PVC en el punto correspondiente al valor crítico.

Finalmente, el *brillo* y las propiedades asociadas con él presentan un cambio gradual con la PVC, manifestando un punto de inflexión no muy definido en la CPVC.

VI.6 LA PVC REDUCIDA COMO VARIABLE DE FORMULACIÓN

La PVC reducida Λ puede definirse como la relación entre la concentración de pigmento en volumen de la pintura y su valor crítico para una formulación dada, una eficiencia definida de la dispersión y un espesor de película seca especificado, tal como lo indica la ecuación dada por $\Lambda = PVC/CPVC$.

Las *pinturas brillantes* se formulan con valores de Λ 0,05 a 0,15 para automóviles; 0,20 a 0,30 para acabados industriales de buena calidad y 0,35 a 0,55 para productos alquídicos para el hogar. Estos bajos valores aseguran la presencia de resina suficiente como para obtener una superficie brillante no interrumpida por exceso de partículas de pigmento.

Las *pinturas semibrillantes* (tipo hogar y obra) se formulan con valores de Λ que oscilan entre 0,60 y 0,85. Estas pinturas incluyen agentes mateantes o pigmentos de alta absorción de aceite para reducir el brillo a niveles aceptables.

Las *pinturas mate* se formulan con valores de Λ según el uso determinado; para mampostería exterior de 0,95 a 1,00 mientras que para mampostería interior de 1,00 a 1,10.

Las *imprimaciones anticorrosivas de mantenimiento* se formulan para un rango de Λ entre 0,85 a 0,95, lo que asegura una óptima resistencia a la corrosión y a la formación de ampollas.

Los *fondos lijables* deben formularse con valores de Λ comprendidos entre 1,05 y 1,15 a fin de asegurar que no haya retención de abrasivo en la película.

Las *imprimaciones para madera* se formulan con valores de Λ entre 0,95 y 1,05 con el objetivo de alcanzar un desempeño óptimo.

Finalmente, resulta oportuno mencionar que las modificaciones que se producen en el ligante durante el secado generan ligeros cambios en el valor del Λ inicial; en consecuencia la PVC se incrementa en 0,0025% por cada 1% de contracción de la película.

B. RELACIÓN PIGMENTO/MATERIAL FORMADOR DE PELÍCULA

Capítulo VII. Formulación de látices

CAPÍTULO VII. FORMULACIÓN DE LÁTICES

VII.1 INTRODUCCIÓN

En primera instancia resulta oportuno analizar qué sucede cuando una cantidad ilimitada de ligante es sistemáticamente adicionada a una cantidad limitada de pigmento seco en polvo: en el sistema inicial el aire ocupa los intersticios entre las partículas del pigmento y en la condición final sólo el ligante está presente.

Estos dos puntos extremos representan el rango de la escala de la PVC (concentración de pigmento en volumen): 100% para el pigmento solo y el 0% para el ligante exclusivamente.

Entre estas dos situaciones extremas (todo pigmento y todo ligante) es obvio que se observa una primera etapa en la cual el ligante progresivamente desplaza aire de los intersticios entre las partículas, existiendo pigmento, ligante y aire.

Finalmente, se alcanza un punto en que el aire es absolutamente desalojado y el ligante completa totalmente los espacios vacíos entre las partículas densamente dispuestas. Este único punto es llamado concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC).

Una posterior incorporación de ligante conduce a una segunda etapa en la que las partículas del pigmento se encuentran separadas entre sí (desaparece el empaquetamiento denso inicial y por lo tanto el consecuente contacto entre partículas), con una distancia creciente a medida que se incorpora más ligante. Finalmente y en el estado final está presente fundamentalmente sólo el ligante.

Valores de PVC inferiores a la CPVC aseguran que el ligante ocupa todos los intersticios pero valores superiores al citado generan espacios vacíos que son ocupados por el aire (el ligante resulta insuficiente).

Ciertamente, el valor en el que estos cambios dramáticos tienen lugar recibe la denominación de crítico ya que las propiedades del sistema, particularmente al estado de película seca, se modifican abruptamente.

En el caso de las pinturas en emulsión, el mecanismo por el cual una película húmeda evoluciona al estado seco es totalmente diferente al que presentan las pinturas base solvente.

Esto último hace necesario introducir un concepto modificado de la CPVC para látices, Figura VII.1 y Figura VII.2.

La dispersión de pigmento en emulsiones y la forma en que la etapa de secado ocurre son únicas y diferentes a las del tipo solvente.

Las emulsiones no son soluciones de un ligante en un solvente sino suspensiones concentradas de partículas discretas y esféricas, relativamente pegajosas de un material resinoso en agua.

El secado de un látex (eliminación de agua) conduce a que las partículas resinosas se adhieran fuertemente entre sí debido a la creciente tensión superficial por la disminución de las distancias entre partículas del copolímero.

La pérdida de agua puede suceder ya sea por su evaporación a la atmósfera y/o por la absorción de un sustrato poroso.

La contracción de la película involucrada en esta etapa genera la coalescencia (fusión en frío de las partículas resinosas) alrededor de las partículas del pigmento/carga, lo cual conduce a una disposición más o menos densamente empaquetada.

La compactación del pigmento para alcanzar un alto valor de la CPVC es lograda principalmente por deformación plástica de las partículas del copolímero, generalmente asistida por un agente coalescente.

El valor de la CPVC de un látex debe ser ajustado a un nivel porcentual tan elevado como resulte posible, pues ello implica un significativo poder ligante de la dispersión polimérica y en consecuencia una importante reducción de los costos.

En el caso de las pinturas base solvente, el vehículo (solución líquida) rodea las partículas del pigmento dispersado en la pintura; durante el secado el sistema se hace más viscoso y el ligante fluye alrededor de las partículas durante casi toda esta etapa; se observa una significativa contracción volumétrica de la película.

VII.2 CPVC DE LÁTICES: INFLUENCIA DE DIFERENTES VARIABLES

VII.2.1 Temperatura de transición vítrea Tg

La capacidad de las emulsiones para formar película depende de las propiedades termoplásticas del copolímero. La coalescencia tiene lugar solamente a temperaturas superiores a la de transición vítrea Tg.

A temperaturas inferiores al valor de la Tg, el polímero se encuentra en estado vítreo, por lo cual la coalescencia no es posible.

Por esta razón, los polímeros duros y los blandos tienen, respectivamente, altos y bajos valores de la temperatura Tg.

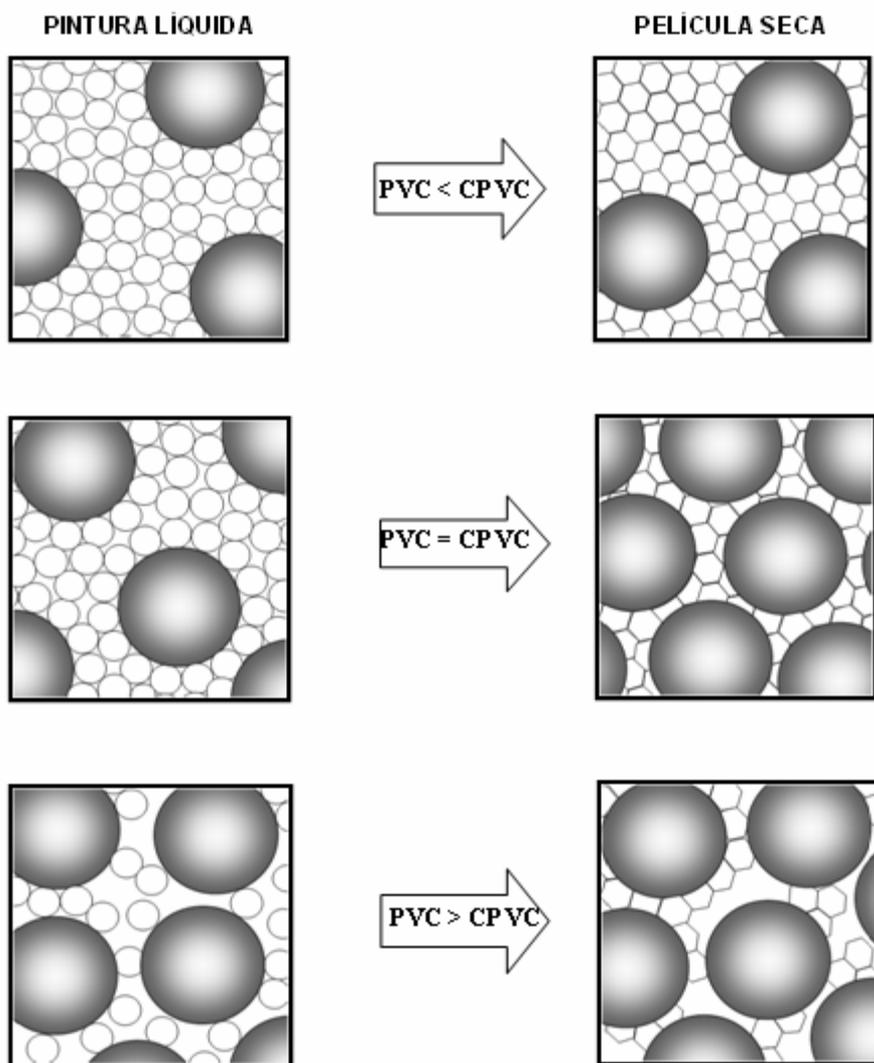


Figura VII.1. Proceso de secado de pinturas de base acuosa

La copolimerización de monómeros duros y blandos permite seleccionar el valor de la T_g deseado. Sin embargo, bajos valores si bien permiten la coalescencia sin ningún medio auxiliar, generan películas de reducida resistencia mecánica (abrasión húmeda, lavabilidad, etc.); esto último mejora con el incremento del contenido de la emulsión en la formulación pero aumentando paralelamente los costos.

Los valores de la T_g de la emulsión generalmente se indican para dispersiones poliméricas no pigmentadas; la incorporación de pigmentos y cargas, dependiendo de cada formulación, aumenta la temperatura de transición vítrea.

La influencia de la Tg sobre la CPVC para látices es la siguiente: los polímeros duros tiene valores críticos de nivel de pigmento inferiores a los polímeros blandos, ya que estos últimos tienen mayor deformación plástica y por lo tanto son más hábiles para formar una película más densamente compactada.

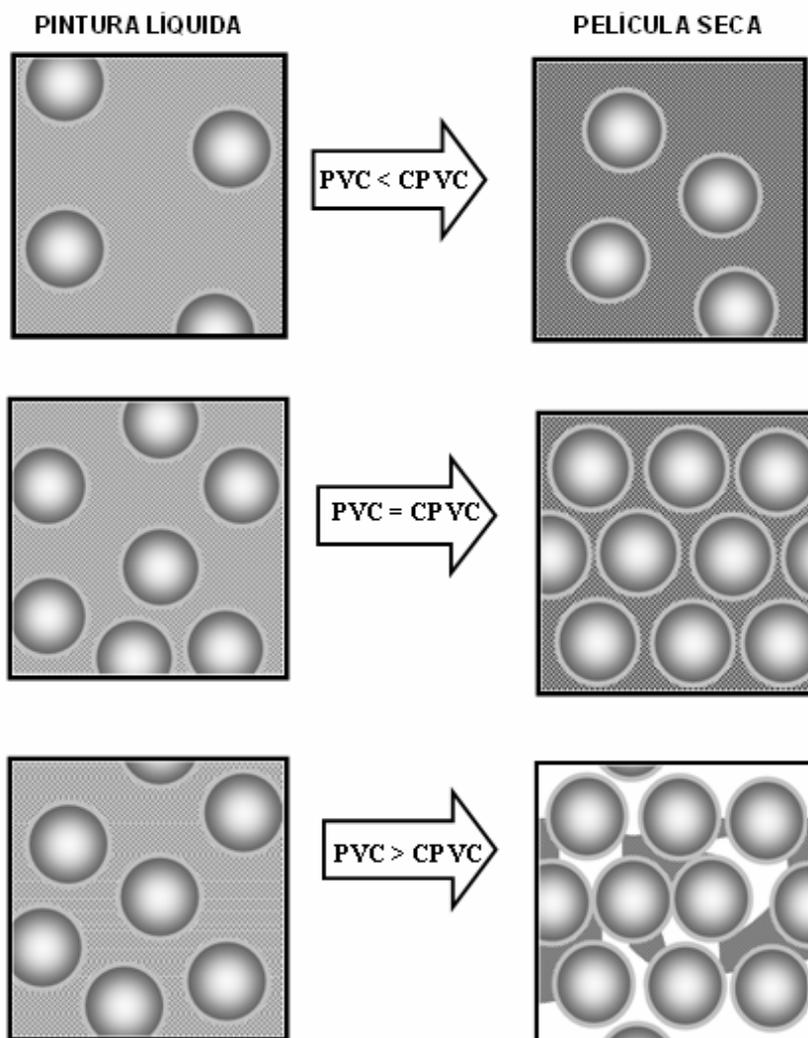


Figura VII.2 Proceso de secado de pinturas base solvente

VII.2.2 Tamaño medio de las partículas del polímero

Las pequeñas partículas de látex se desplazan más fácilmente que las de mayor diámetro y además alcanzan, en el estado de coalescencia, un mayor contacto entre ellas conducente a conformar un medio

continuo más densamente empaquetado (la fase dispersa corresponde a las partículas de pigmento y carga).

En resumen, las partículas poliméricas de menor diámetro exhiben una mayor capacidad para penetrar en los intersticios de las partículas del sistema pigmento / carga, conduciendo a formulaciones con CPVC más elevadas.

Esta última propiedad se manifiesta además cuando el látex se aplica tanto sobre películas de pintura envejecidas que presentan un ligero tizado como sobre sustratos porosos; como consecuencia, los látices basados en dispersiones poliméricas de pequeño tamaño promueven una mejor adhesión y además generan películas más brillantes.

Sin embargo, debe mencionarse que en situaciones críticas (superficies con abundante tizado) es común mezclar el látex para exteriores con 10/30% de un vehículo alquídico para asegurar una buena penetración y por lo tanto una satisfactoria adhesión al sustrato.

La naturaleza química y particularmente el tamaño medio de las partículas poliméricas, para composiciones similares de los restantes componentes, pueden influir sobre el valor de la CPVC hasta aproximadamente 15 puntos porcentuales.

VII.2.3 Eficiencia y porosidad

La CPVC para pinturas al látex es siempre menor que la de las pinturas equivalentes de base solvente.

Esto significa que se requiere un mayor volumen de polímeros de látex ($V_{\text{látex}}$) que el correspondiente de la resina soluble un solvente (V_{sol}) para llenar los intersticios de una cantidad dada de pigmento / carga dispuesta en un empaquetamiento denso.

La eficiencia del ligante habitualmente se define con la relación $V_{\text{sol}}/V_{\text{látex}}$ y es siempre menor que la unidad (la eficiencia 1 corresponde al aceite de lino). Por su parte, el índice de porosidad representa la fracción de ligante faltante en los intersticios de las partículas de pigmento/carga; la fracción de ligante en el espacio vacío para un valor de PVC dado (superior al crítico) es menor para un látex que para una resina soluble ya que la película de látex es más porosa.

La temperatura de transición vítrea del copolímero, el tamaño medio de las partículas poliméricas y el tipo y cantidad de agente coalescente influyen combinadamente sobre la eficiencia y porosidad de los ligantes.

VII.2.4 Agentes coalescentes

Las dispersiones poliméricas con Tg elevadas necesitan para la formación homogénea de la película una plastificación externa; un agente coalescente adecuado es esencialmente un plastificante transitorio que facilita el flujo plástico y la deformación elástica de las partículas de látex.

Los plastificantes no volátiles proveen un efecto permanente, pero al igual que los polímeros blandos, disminuyen las propiedades mecánicas de la película.

En resumen, un agente coalescente mejora la formación de la película en un amplio rango de temperaturas y evita la presencia en la película final de partículas poliméricas blandas.

La eficacia de los agentes coalescentes puede ser muy variada; en general depende fundamentalmente de la capacidad para disolver superficialmente las partículas del polímero, la rápida evaporación luego de finalizada la coalescencia y la nula o despreciable influencia sobre la estabilidad de la emulsión.

El tipo y la cantidad óptima deben determinarse en ensayos de laboratorio. Dispersiones poliméricas con Tg crecientes requieren mayores niveles porcentuales de agente coalescente para alcanzar una CPVC máxima.

Sin embargo, un exceso de agente coalescente conduce a inferiores valores de la CPVC, debido presumiblemente a una prematura coalescencia por excesivo ablandamiento de las partículas del polímero que promueve la formación de agregados y consecuentemente una estructura porosa.

VII.2.5 Influencia de los pigmentos

El tipo de pigmento y en muchos casos aquéllos de la misma naturaleza química que fueron elaborados con tratamientos de superficie diferentes presentan una fuerte influencia sobre la CPVC.

La relación pigmento/carga no debe ser inferior a 30/70; para exteriores, las proporciones elevadas de cargas (reducido índice de refracción) producen una decoloración fotoquímica del ligante y luego, en muchos casos, también un excesivo tizado.

En general, y considerando los espesores de película seca por capa de látex que usualmente se aplican, los pigmentos con mayor índice de

absorción de aceite (menor diámetro medio de partícula) conducen a valores inferiores de la CPVC para un tipo y contenido de cargas.

La influencia del tipo de pigmento, el tratamiento superficial y el tamaño medio de las partículas del mismo, para un tipo de carga determinado, pueden influir hasta en 10 puntos sobre el valor crítico de la PVC.

VII.2.6 Influencia de las cargas

La formulación de pinturas tipo emulsión incluye generalmente mezclas de cargas, las cuales deben ser optimizadas desde un punto de vista técnico y económico.

Las cargas de tipo nodular (carbonatos de calcio natural y precipitado, dolomita, etc.) tienen una fuerte influencia sobre la posición de la CPVC; la disminución del tamaño de partícula (incremento del área específica y en consecuencia del índice de absorción de aceite) conduce a un descenso de la CPVC. Este puede variar hasta 15% o más según el tipo y la naturaleza química de la carga.

Las cargas de partículas extremadamente finas conducen a valores críticos de la PVC muy reducidos; en la práctica no se emplean solas ni en gran cantidad debido a su tendencia a la formación de grietas y porosidad demasiado elevada.

Resultados completamente diferentes se observan con una carga laminar (óxido de hierro micáceo, talco, mica, caolín, etc.); ésta aumenta el valor de la CPVC debido tal vez a que distribuye los pigmentos en forma eficiente y proporciona una compactación muy densa. Además, resulta probable la presencia de láminas superpuestas en la superficie de la película. En este caso, un elevado valor de absorción de aceite conduce a reducidos valores de la CPVC.

Las cargas, debido a que ocupan el primer lugar desde el punto de vista cuantitativo en una pintura tipo emulsión, resultan de vital importancia para llevar la CPVC a un valor elevado y consecuentemente para formular el producto con una PVC a una distancia suficiente con respecto a la CPVC.

VII.3 DETERMINACIÓN DE LA POSICIÓN DE LA CPVC

Las pinturas para fachadas usuales en el comercio se formulan con valores de la PVC muy variados; muchos de ellos superan el valor crítico y en consecuencia aumenta sensiblemente el riesgo de formación de grietas. Resulta entonces de fuerte interés la evaluación en laboratorio del citado valor crítico.

La posición de la CPVC se puede determinar a través de diferentes propiedades de la película seca tales como densidad, adhesión, porosidad, ampollamiento, resistencia a la abrasión húmeda, brillo, poder cubriente, etc. En general los registros de la propiedad estudiada se grafican en función de los valores de la PVC.

La determinación experimental de la CPVC en algunos casos, se lleva a cabo ajustando las curvas a un polinomio de la forma $y = A+Bx+Cx^2+Dx^3$ mediante un método de regresión y calculando la raíz de la derivada de segundo orden (punto de inflexión); en otros casos, se trazan tangentes a las curvas, en las adyacencias de la CPVC, resultando la intersección de las mismas el valor crítico estimado según la propiedad considerada.

VII.4 FORMACIÓN DE GRIETAS EN LA PELÍCULA

Las grietas consideradas en este artículo corresponden a aquéllas que se forman durante la etapa del secado de la película (“mud cracking” o “cracking”) y por lo tanto no están involucradas las grietas que pueden aparecer después de la exposición a la intemperie y del envejecimiento de las películas.

Para evaluar la formación de grietas, la pintura al látex desaireada (libre de burbujas) se aplica sobre una chapa de acero con un dispositivo adecuado que permite obtener espesores crecientes de película.

Luego del secado en condiciones de laboratorio ($20\pm 5^\circ\text{C}$ y $60\pm 10\%$ de humedad relativa) durante 48 horas, con la ayuda de una lupa se determina el frente o línea límite en que aparecen las grietas; un medidor de espesor de película seca permite definir el valor correspondiente en dicha zona.

Los límites admisibles están basados en criterios prácticos; así por ejemplo, en pinturas al látex para interiores un valor satisfactorio es $400\ \mu\text{m}$ mientras que para exteriores resulta $800\ \mu\text{m}$; grietas producidas en espesores mayores a los citados se consideran aceptables, Figura VII.3 y Figura VII.4.

VII.5 FORMULACIÓN DE PINTURAS PARA INTERIORES Y EXTERIORES

La formación de grietas en las películas de pinturas basadas en dispersiones poliméricas se debe a que durante el secado de las mismas (coalescencia) se generan tensiones en forma espontánea de diferente magnitud. Esta última depende de las variables de

formulación, de las materias primas utilizadas y de la forma de elaboración de las pinturas (eficiencia de la dispersión).

Para la visualización experimental de las tensiones de la película, las pinturas se deben aplicar sobre sustratos delgados de cloruro de polivinilo en espesores diferentes, crecientes en función de la tensión estimada.

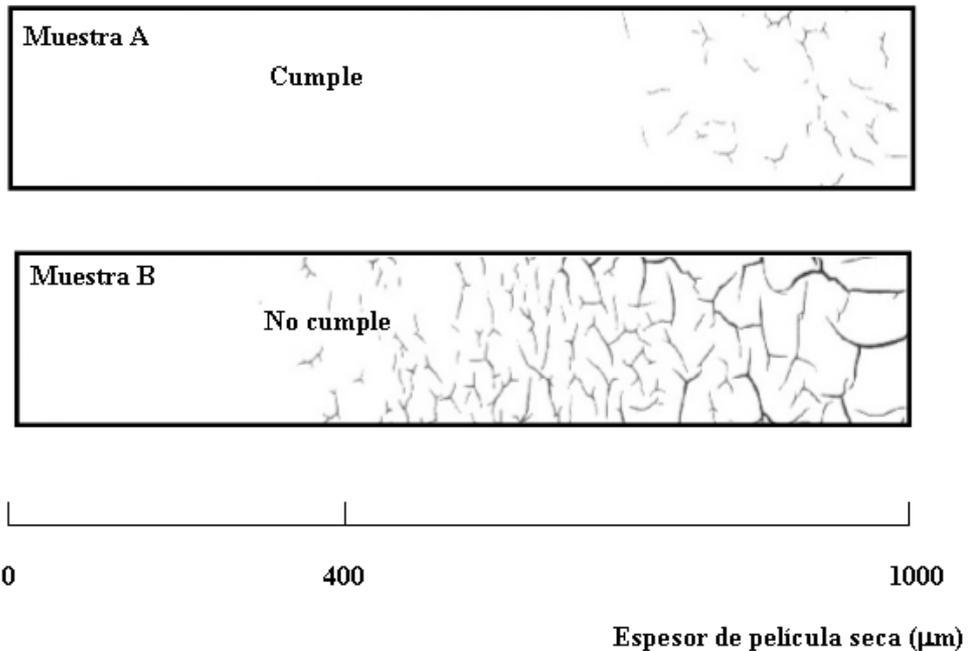


Figura VII.3. Látex para interiores

Luego de finalizada la aplicación, los paneles se deben recortar para eliminar las zonas no recubiertas o bien con espesores variables. Estos paneles se disponen en forma horizontal sobre una superficie lisa, en un ambiente con humedad y temperatura controlada.

Luego de un cierto tiempo (durante la fase de coalescencia), los paneles comienzan generalmente a curvarse en el sentido de su eje transversal; luego, se disponen sobre uno de sus bordes longitudinales. El espesor de película y su velocidad de formación son variables de significación para el tiempo en que se desarrolla la deformación del panel mientras que el radio de curvatura depende fundamentalmente de la tensión residual de la película seca.

Este método para la determinación de la tensión de la película es adecuado también para la evaluación de la CPVC: **la tensión**

(curvatura de la película) presenta un máximo en el valor crítico de la PVC, observándose un descenso gradual tanto para valores crecientes como para decrecientes de este último.

En consecuencia, la tensión de película elevada puede conducir a grietas, inclusive para bajos espesores, en pinturas formuladas con valores de PVC ligeramente inferiores y superiores al crítico, además de aquellos ubicados en la zona del citado valor.

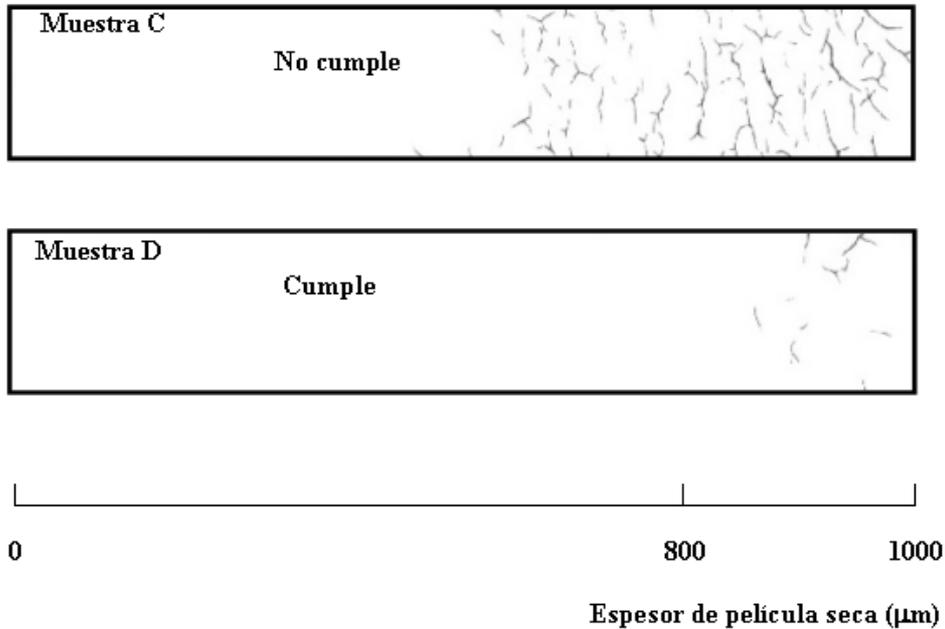


Figura VII.4. Látex para exteriores

La eliminación de las grietas o mejor dicho que estas se formen en espesores de película muy elevados (productos de alta calidad), se logra con pinturas de CPVC muy altas con el fin de formular látices con valores de PVC ubicados prudencialmente distantes del punto crítico pero igualmente elevados (pinturas económicas).

Los productos con CPVC significativos se obtienen considerando las variables antes citadas: temperatura de transición vítrea de la emulsión, tamaño medio de las partículas del polímero, eficiencia y porosidad de los ligantes, tipo y cantidad de agentes coalescentes y características de los pigmentos y cargas (área específica, naturaleza de la superficie, tamaño y forma de las partículas asociadas luego de la dispersión, etc.).

La formulación óptima de pinturas en emulsión permite alcanzar simultáneamente una elevada eficiencia y economía.

VII.5.1 Pinturas de alta calidad para interiores

Estos productos exhiben bajo brillo (mate), alto poder cubriente en seco y húmedo, facilidad de pintado, perfecta nivelación sin escurrimiento, muy buena resistencia a la abrasión húmeda y nula tendencia a la formación de grietas, entre otras propiedades importantes.

Las experiencias indican, que por una adecuada selección de materias primas en cuanto al tipo y nivel porcentual en la composición, se puede aumentar la CPVC a valores altos (por ejemplo 60%) y por lo tanto también la PVC (20% por encima del valor crítico); así se logra disminuir costos sin afectar la calidad: la formación de grietas tiene lugar generalmente a espesores de película seca sensiblemente superiores a los 400 μm .

VII.5.2 Pinturas económicas para interiores

Estas composiciones tienen una gran presencia comercial; se formulan con baja pigmentación (7/8% en peso) pero con elevadas PVC lo cual obliga a ajustar la CPVC a un valor lo más alto posible.

Formulaciones frecuentes presentan una CPVC cercana al 60% y una PVC alrededor de 85% (la separación alcanza entonces un valor de aproximadamente 25%).

La formación de grietas de estas pinturas extremadamente económicas se observa a valores aceptables (superiores a 400 μm), con buena resistencia a la abrasión húmeda e incluso aceptable poder cubriente.

VII.5.3 Pinturas para fachadas

Estas se distinguen por su excelente comportamiento a la intemperie, por su elevada resistencia a la abrasión húmeda y por no formar grietas en espesores de película inferiores a los 800 μm ; en general el contenido de sólidos es superior a los empleados en interiores (aproximadamente 60%).

La CPVC puede alcanzar un valor cercano al 65% y por lo tanto la PVC puede oscilar en 55%, es decir una diferencia de aproximadamente 10% con lo cual la tensión de película es reducida y la posibilidad de formación de grietas es mínima a espesores elevados.

Estos valores de PVC inferiores a los citados para látices para interiores conducen a un más alto nivel porcentual de ligante en la formulación con el fin de conferirle mayor resistencia a la película pero a un costo más elevado.