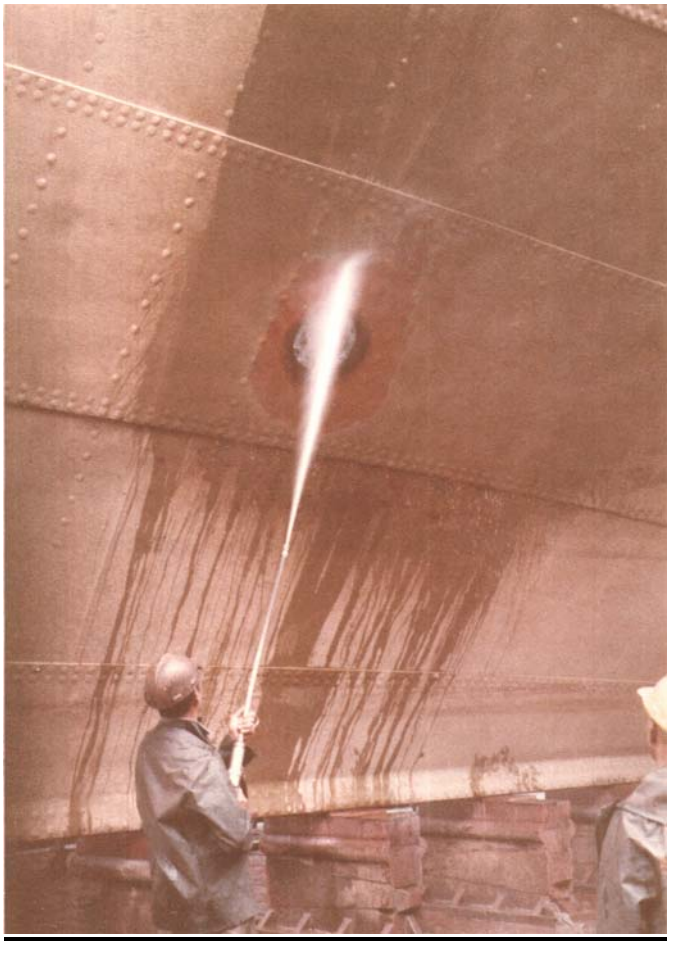
TECNOLOGÍA DE PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS

COMPONENTES, FORMULACIÓN, MANUFACTURA Y CONTROL DE CALIDAD



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL, UTN

CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS, CONICET

COMISIÓN DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES, CIC

TECNOLOGÍA DE PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS

COMPONENTES, FORMULACIÓN, MANUFACTURA Y CONTROL DE CALIDAD

Autores:
Carlos A. Giudice y Andrea M. Pereyra

Comité Científico Editor:
Héctor A. Videla
Liz Karen Herrero Quinteros
Fernando De Loureiro Fragata
Nicolás José Scenna

Editorial:

Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional - Argentina

Giudice, Carlos A.
Tecnología de pinturas y recubrimientos : componentes, formulación, manufactura y calidad / Carlos A. Giudice y Andrea M. Pereyra.
1a ed. - Buenos Aires : Edutecne, 2009.
E-Book.

ISBN 978-987-25360-2-2

1. Tecnología. 2. Pinturas. I. Pereyra, Andrea M. II. Título
CDD 667.6

Fecha de catalogación: 05/11/2009

© Carlos A. Giudice y Andrea M. Pereyra - edUTecNe

correo-e: edutecne@rec.utn.edu.ar

PRÓLOGO

Los investigadores especializados en tecnología de pinturas y en la ciencia de los materiales en general, la comunidad académica que participa en tareas docentes de posgrado y muy particularmente los profesionales que integran el sector productivo, tienen diferentes expectativas sobre el libro de los Dres. C. A. Giudice y A. M. Pereyra. Como respuesta los autores abordan en el mismo una amplia gama de temas que incluyen los diferentes componentes, los aspectos esenciales de la formulación, los fundamentos de las operaciones de la manufactura, el control y la preservación del medio ambiente en el proceso de producción y el necesario control de calidad del producto final.

Con esos objetivos, se presenta un libro actualizado que combina los conocimientos provenientes de la investigación científica con la experiencia práctica derivada de servicios especializados y tareas de asesoría a la industria por ambos autores. La obra ofrece así un adecuado equilibrio entre los conocimientos fisicoquímicos de los materiales empleados en la formulación de pinturas y recubrimientos y la moderna tecnología hacia la cual debe tender la industria.

Debido a las limitaciones de espacio ha sido imposible ser totalmente exhaustivo en cada uno de los temas abordados. Así, la decisión de los autores fue adoptar un marco que le da más espacio a la física y a la química de los materiales que conforman la formulación de pinturas y recubrimientos.

Los lectores encontrarán que no se han empleado muchas expresiones utilizadas tradicionalmente en la industria. Es por ello que mediante el uso de la terminología estandarizada, se desea prevenir ambigüedad en los conceptos.

El contenido de este libro responde a dos objetivos fundamentales: en primer lugar ofrecer una sólida base teórica y en segundo lugar ilustrar con ejemplos prácticos cada uno de los temas.

El primer capítulo incluye definiciones, mecanismos de formación de película, propiedades generales y aspectos técnico-económicos.

La formulación de pinturas y los procesos involucrados en la manufactura presentaron cambios sustanciales en los últimos años, debido fundamentalmente al desarrollo de modernos materiales y a los procesos de alta tecnología disponibles para la producción. Así, este libro aborda en los capítulos subsiguientes todos los componentes de una pintura, es decir los materiales poliméricos formadores de película, los pigmentos y extendedores, los aditivos con diferentes funciones específicas y los solventes.

Posteriormente se desarrollan los principios de formulación de productos base solvente orgánico y de látices como así también los aspectos básicos de la fisicoquímica de la dispersión de los pigmentos y su estabilización y los fundamentos característicos de la operaciones involucradas en los diferentes molinos continuos y discontinuos empleados en la producción.

A continuación se considera el control y la preservación del medio ambiente en la producción de pinturas, describiendo los tipos de residuos y las etapas de su generación durante el proceso y algunas tecnologías para el reciclado y tratamiento de los contaminantes.

Luego, se describen fallas de la película en servicio atribuibles a la formulación, a la falta de adhesión y a aquellas relacionadas con el tipo de sustrato y la aplicación. En cada caso se define el aspecto de la falla, sus posibles causas y las soluciones más adecuadas.

En el capítulo siguiente, se detallan los controles de calidad más frecuentes de la pintura y de la película seca como así también el instrumental y equipamiento necesarios para su implementación.

Finalmente, se citan referencias bibliográficas para aquellos lectores que desean obtener información más detallada.

El libro cumple el objetivo de constituirse en una obra de referencia que ofrezca una respuesta satisfactoria a las cuestiones relacionadas con la tecnología de pinturas tanto para los investigadores, los docentes de posgrado y los especialistas del sector productivo.

Dr. Walter E. LEGNANI
Secretario de Ciencia y Tecnología y Posgrado
Universidad Tecnológica Nacional – U.T.N.

PRÓLOGO DEL COMITÉ CIENTÍFICO EDITOR

El título de este libro ha sido escogido para reflejar una combinación de los conocimientos básicos y de la ciencia aplicada sobre los componentes, la formulación, la manufactura y el control de calidad de las pinturas y recubrimientos.

Los investigadores y los especialistas en tecnología de pinturas que lo lean pueden encontrar en el mismo la información actualizada para programar proyectos y dictar cursos de posgrado o bien para alcanzar un rápido aprendizaje en los distintos temas de su contenido. El libro no provee una cobertura enciclopédica sobre la tecnología de pinturas sino que pone especial énfasis en las propiedades físicas y químicas de las diferentes materias primas y los productos terminados con el objetivo de correlacionarlas con su eficiencia en servicio; provee además los conocimientos para diagnosticar fallas, determinar las causales de las mismas y luego proponer las soluciones más adecuadas desde un punto de vista científico-tecnológico, económico y ecológico.

Esta equilibrada presentación de aspectos teóricos y prácticos ha sido lograda gracias a la formación profesional y científica de sus autores, particularmente la del Doctor Carlos A. Giudice quien tiene una experiencia de más de 40 años en la investigación en el campo de las pinturas y revestimientos. El Dr. Giudice es autor de más de 150 publicaciones internacionales, ha realizado la presentación de aproximadamente 150 comunicaciones en congresos científicos, ha dictado alrededor de 100 cursos en el ámbito académico e industrial en el país, América, Europa y Asia; actualmente ocupa el cargo de Profesor Titular en la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional La Plata, es Investigador Principal del CONICET y además Director de la Carrera Doctor en Ingeniería-Mención Materiales de la UTN.

Por su parte, la Dra. Pereyra es una joven Investigadora del CONICET y Profesora Asociada en la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional La Plata; realizó su tesis doctoral, bajo la dirección del Dr. Giudice, sobre “Sistemas de pinturas para la protección contra el fuego de edificios y estructuras” en la Universidad Nacional de La Plata, dictó numerosos cursos de posgrado como Profesora de la Carrera Doctor en Ingeniería-Mención Materiales de la UTN, realizó la presentación de muchos trabajos en congresos de la especialidad y publicó un importante cantidad de trabajos en revistas indizadas de difusión internacional.

Es con gran beneplácito que recibimos la presentación de este libro del que no dudamos que tendrá un éxito acorde a su importancia y calidad científica y tecnológica.

PRÓLOGO DE LOS AUTORES

Los autores han percibido la necesidad de ofrecer un libro sobre pinturas y recubrimientos que actúe como un puente entre los conocimientos básicos generados como producto de la investigación científica y la ciencia aplicada.

Si bien existen numerosos libros excelentes sobre la tecnología de pinturas, particularmente en inglés, la mayoría de ellos no proporcionan una comprensión básica de la química y la física de los revestimientos. Además, dado el avance vertiginoso de la ciencia de los materiales, muchos están desactualizados, por lo que pareció apropiado a los autores tratar de producir un libro que ocupe ese espacio con un enfoque científico-tecnológico.

El libro pretende no solo transmitir los últimos avances en este campo específico, sino también despertar la comprensión de los múltiples aspectos de conocimientos subyacentes para la utilización con éxito de los nuevos materiales para la formulación y manufactura de pinturas y recubrimientos que simultáneamente exhiban eficiencia, que resulten económicos y que cumplan con los requisitos que intentan reducir la contaminación del medio ambiente.

Los autores desean que al menos parte de los objetivos arriba mencionados se logren; entonces este libro habrá logrado su propósito.

ANTECEDENTES CURRICULARES DE LOS AUTORES

GIUDICE, Carlos Alberto: Ingeniero Químico y Doctor en Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata; Profesor Titular Ordinario Dedicación Exclusiva en la UTN-Facultad Regional La Plata y Director de la Carrera Doctor en Ingeniería, Mención Materiales de la UTN; Categoría I en el Programa de Incentivos para Docentes-Investigadores del Ministerio de Educación; Investigador Principal del CONICET e Investigador Categoría A de la Carrera del Investigador de la UTN.

PEREYRA, Andrea Marisa: Ingeniera Química de la UTN-Facultad Regional La Plata y Doctora en Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata; Profesora Adjunta Ordinaria Dedicación Exclusiva y Profesora Asociada Dedicación Simple en la UTN-Facultad Regional La Plata y Profesora de la Carrera Doctor en Ingeniería, Mención Materiales de la UTN; Investigadora del CONICET y de la Carrera del Investigador de la UTN.

ANTECEDENTES CURRICULARES DE LOS INTEGRANTES DEL COMITÉ CIENTÍFICO EDITOR

VIDELA, Héctor Augusto: Doctor en Bioquímica de la UNLP y Profesor Titular Ordinario DE en la UTN-Facultad Regional La Plata, Investigador Categoría I en el Programa de Incentivos del Ministerio de Educación e Investigador, Categoría A de la Carrera del Investigador de la UTN. Con 40 años de experiencia en biocorrosión y biodeterioro de materiales; es autor de 230 publicaciones internacionales y 330 comunicaciones a congresos, 22 capítulos en libros y 5 libros, NACE Fellow 2001 y past-president de NACE International, Región Latinoamericana.

HERRERA QUINTEROS, Liz Karen: Doctora en Ciencia de Materiales de la Universidad de Sevilla, España. Investigadora en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, dependiente del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Sus líneas de investigación incluyen la caracterización y el estudio de la corrosión, la biocorrosión y el biodeterioro de materiales. Ha publicado más de 50 artículos en revistas científicas internacionales y ha presentado alrededor de 60 comunicaciones a congresos.

DE LOUREIRO FRAGATA, Fernando:

SCENNA, Nicolás José: Ingeniero Químico de la UTN-Facultad Regional Rosario, Doctor en Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral, Posdoctorado en el Instituto Nacional de Biotecnología de Alemania, Investigador Principal del CONICET, Investigador Categoría I en el Programa de Incentivos del Ministerio de Educación e Investigador Categoría A de la Carrera del Investigador de la UTN, Profesor Titular DE en la UTN-Facultad Regional Rosario, Miembro de la Comisión de Posgrado de la Universidad

Tecnológica Nacional y Profesor de Posgrado de Carreras de Maestría y Doctorados. Además, presentó más de 150 trabajos en congresos nacionales e internacionales, publicó más de 75 artículos en revistas indizadas de difusión internacional y es autor de 2 libros y de 10 capítulos de libros.

A. GENERALIDADES Y PRINCIPALES COMPONENTES

Capítulo I. Definiciones y características esenciales

CAPÍTULO I. DEFINICIONES Y CARACTERÍSTICAS ESENCIALES

I.1 INTRODUCCIÓN

Las pinturas, desde un punto de vista técnico-económico, constituyen el método más adecuado para la protección de los materiales empleados en la construcción y en la industria.

Una pintura líquida, considerada desde un punto de vista fisicoquímico, es un sistema disperso. Está constituida generalmente por sólidos finamente particulados y dispersados en un medio fluido denominado vehículo. Este último está basado en una sustancia filmógena o aglutinante, también llamada formadora de película o ligante, dispuesta en un solvente o mezcla solvente al cual se le incorporan aditivos y eventualmente plastificantes.

En el caso de las pinturas base solvente orgánico, el vehículo es una solución líquida (dispersión molecular del material polimérico) que 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.

Resulta oportuno mencionar que algunas pinturas líquidas están exentas de solventes ya que el propio material formador de película es líquido (bajo peso molecular). Los pigmentos se dispersan en ese medio fluido altamente viscoso. Las pinturas líquidas exentas de solventes se aplican con espátulas especiales sobre superficies que permanecen en contacto con productos alimenticios dado que no eliminan solventes contaminantes. La formación de la película exclusivamente involucra reacciones de curado entre los dos componentes del sistema.

La dispersión del pigmento en “emulsiones” y la forma en que la etapa de secado ocurre son únicas y diferentes a las del tipo solvente orgánico. Resulta oportuno mencionar que las emulsiones, desde un punto de vista fisicoquímico, son sistemas conformados por una fase continua líquida y otra dispersa también líquida. Por su parte, en los látices (plural de látex) la fase dispersa del sistema es sólida.

En realidad, en la formulación y elaboración de pinturas y recubrimientos de base acuosa se emplean, desde un punto de vista conceptual, látices como materiales formadores de película. En consecuencia, el término “emulsión” se emplea erróneamente; esto último se debe a que los látices se elaboran generalmente en fase acuosa a partir de reactivos en forma de emulsión (las pequeñas gotas

de las unidades monoméricas se comportan como verdaderos reactores en suspensión).

En resumen, los látices no son soluciones de un ligante en un solvente sino suspensiones concentradas de partículas sólidas discretas y esféricas, relativamente pegajosas de un material resinoso en agua.

El secado de un látex 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 en la película seca es lograda principalmente por deformación plástica de las partículas del copolímero, generalmente asistida por un agente coalescente (solvente orgánico).

En general, las pinturas se aplican en capas delgadas sobre un soporte y tienen la propiedad de transformarse en una película sólida, continua y adherente por evaporación del solvente y, en algunos casos, además por transformaciones químicas de la sustancia formadora de película. Finalizado el proceso de secado/curado se puede lograr una película brillante, semibrillante o mate con el fin de proteger y mejorar además el aspecto general del sustrato.

Resulta oportuno mencionar que algunas pinturas líquidas están exentas de solventes ya que el propio material formador de película es líquido (bajo peso molecular); los pigmentos se dispersan en ese medio fluido altamente viscoso. Se aplican con espátulas especiales sobre superficies que permanecen en contacto con productos alimenticios dado que no eliminan solventes contaminantes. La formación de la película exclusivamente involucra reacciones de curado entre los dos componentes del sistema.

Razones ecológicas que impulsan el control de la emisión de solventes volátiles a la atmósfera), también indujeron al desarrollo de pinturas en polvo constituidas en su totalidad por sólidos, es decir sin solventes en su composición. Las pinturas en polvo pueden o no estar pigmentadas y requieren un tratamiento térmico para la formación de una película continua y adherente.

En resumen y en función de las diferentes definiciones, surge que los componentes fundamentales de una pintura son el material formador de película (también llamado aglutinante o ligante), los pigmentos, los aditivos y eventualmente la mezcla solvente (disolvente y diluyente).

La formulación de una pintura eficiente requiere conocer las propiedades intrínsecas de los diferentes componentes involucrados y además establecer las reacciones o interacciones que tienen lugar entre los mismos tanto durante la elaboración y almacenamiento del producto como en servicio luego de la aplicación sobre una superficie.

Las pinturas se aplican en capas delgadas sobre un soporte y tienen la propiedad de transformarse en una película sólida, continua y adherente por evaporación de la mezcla solvente, y en algunos casos, además por transformaciones químicas de la sustancia formadora de película.

I.2 FORMACIÓN DE LA PELÍCULA

El proceso por el cual se forma la película está relacionado con el tipo de material resinoso empleado en la elaboración del ligante. El mecanismo puede ser de naturaleza estrictamente física y/o química.

***- Secado*.** Involucra el pasaje de la película de pintura líquida, en forma de capa delgada aplicada sobre un sustrato, al estado sólido por la evaporación de la mezcla solvente. Las propiedades fisicomecánicas de la película (flexibilidad, dureza, adhesión, etc.) dependen fundamentalmente del componente resinoso que conforma el ligante.

Composiciones que forman película exclusivamente por cambios físicos (evaporación de los disolventes y diluyentes) se las denomina termoplásticas. Estas películas no convertibles se caracterizan porque se re-disuelven en contacto con solventes similares a los empleados en la elaboración.

Las pinturas de naturaleza termoplástica exhiben en general un rápido secado. Además, el espesor final de la película tiene una relación directa con el contenido de sólidos en volumen del producto; se basan en materiales poliméricos de elevado peso molecular dado que las propiedades de la película seca en general son directamente proporcionales a este último. Sin embargo, el grado de polimerización está limitado por la solubilidad en las mezclas solventes usualmente empleadas en la industria de la pintura: se deben alcanzar adecuados contenidos de sólidos en volumen.

***- Curado*.** La etapa de formación de la película sólida, adherente, elástica y de buena resistencia de algunas pinturas involucra, además de la evaporación de los solventes, reacciones químicas de diferente complejidad con elementos del medio ambiente o con agentes que se incorporan a la formulación.

En resumen, el curado se define como el conjunto de cambios físicos y químicos que transforman el material de su estado termoplástico original (líquido o sólido, soluble y de peso molecular finito) a una condición final termoestable (sólido, insoluble, infusible y de peso molecular infinito). Las pinturas que completan la formación de película a través de reacciones químicas (mecanismo combinado se secado/curado) se las denomina pinturas convertibles.

El curado de las pinturas no convencionales, dependiendo de la naturaleza de los diferentes grupos funcionales de la base y el convertidor, puede llevarse a cabo a temperatura ambiente (productos de doble envase) o por acción del calor (un solo envase). Otros métodos de curado incluyen radiación infrarroja, UV o de electrones.

Las pinturas no convencionales (epoxies, poliuretanos, etc.) generalmente se formulan en doble envase: uno de ellos contiene el vehículo de la pintura con los pigmentos dispersados (base) y el restante el agente de curado para la copolimerización (convertidor). La base y el convertidor se deben mezclar en forma previa a su aplicación, en la relación cuantitativa indicada por el formulador.

Se caracterizan porque puede resultar conveniente dejar transcurrir un tiempo de inducción para permitir un dado avance del grado de reacción antes de la aplicación y porque presentan un lapso de vida útil de la mezcla. Este último depende fundamentalmente de la naturaleza química de los reactivos y de la temperatura.

La forma de conversión en pinturas convencionales involucra la fijación del oxígeno del aire a los dobles y triples enlaces (carácter no saturado) del material formador de película (aceites y resinas alquídicas). Esta polimerización auto-oxidativa genera estructuras lineales y particularmente cíclicas que otorgan excelentes propiedades a la película seca. La polimerización auto-oxidativa se cataliza con la incorporación de agentes secantes (naftenatos de cobalto, manganeso, etc.). La reacción no es rápida y un curado completo podría demorar días si hay errores en la formulación.

Las pinturas de conversión parten de reactivos (base y convertidor) de bajo peso molecular y consecuentemente de alta solubilidad, lo que permite la formulación de productos de alto contenido de sólidos (bajo en volátiles orgánicos contaminantes). Las reacciones de curado incrementan sustancialmente el tamaño del copolímero y prácticamente eliminan la presencia de los grupos funcionales libres.

Este material formador de película no resulta soluble en los solventes originales y generalmente presentan excelentes propiedades fisicomecánicas, resistencia a agentes químicos, etc.

Finalizado el proceso de secado / curado se puede lograr una película brillante, semibrillante o mate con el fin de proteger y mejorar además el aspecto general del sustrato.

I.3 PROPIEDADES GENERALES DE UNA PELÍCULA DE PINTURA

Las pinturas protectoras deben presentar tolerancia a los defectos de preparación de superficies, facilidad de aplicación por métodos diversos, aptitud para un secado / curado adecuado y rápido en diferentes medios ambientales, cumplimentar las exigencias en servicio y fácil reparación de las zonas dañadas. Los aspectos económicos y ecológicos también resultan fundamentales.

***- Buena resistencia al agua y baja absorción*.** Esta propiedad está relacionada con la cantidad de agua que resulta absorbida por la película, en condiciones de equilibrio, en los espacios intermoleculares del polímero pero muy particularmente en todas las interfases presentes en el sistema (sustrato/ película de pintura, partículas de pigmento / ligante o agente tensioactivo, etc.), poros, discontinuidades, etc.

Dado que resulta altamente probable que la película en servicio se encuentre en contacto continuo o al menos en forma alternada (ciclos de humectación / secado) con agua, en esas condiciones, no deberá manifestar pérdida de adhesión (ampollamiento, escamación, delaminación, etc.), ablandamiento (disminución de la dureza, resistencia a la abrasión, excesiva flexibilidad, etc.) ni elevada retención (hinchamiento).

- Resistencia a la transferencia al vapor de agua. Este fenómeno es particularmente importante en los casos que el sustrato es de naturaleza metálica. Se refiere al pasaje de agua en forma molecular a través de la película seca que se comporta como una membrana permeable. Esta característica depende fundamentalmente de la naturaleza del material formador de película; resulta importante relacionar la menor transferencia al vapor de agua con una mayor capacidad anticorrosiva.

***- Resistencia al pasaje de iones*.** La membrana debe actuar como barrera para controlar los procesos difusionales conducentes a la penetración de iones cloruro, sulfato, carbonato, etc. que inician o aceleran la cinética de los procesos corrosivos.

***- Resistencia a los fenómenos osmóticos*.** Este fenómeno involucra el pasaje de agua a través de una membrana semipermeable, de una solución más diluida a otra más concentrada, hasta alcanzar la condición de equilibrio (igual energía libre).

Todas las membranas orgánicas se comportan como semipermeables y la ósmosis tiene lugar principalmente cuando se aplica la cubierta protectora sobre superficies contaminadas con sales; esto último resulta frecuente en ambiente marino. Los pigmentos anticorrosivos solubles también promueven este fenómeno.

Los fenómenos osmóticos pueden conducir a elevadas presiones (algunas decenas de atmósferas) en la interfase sustrato / película de pintura y también entre capas que promueven respectivamente la pérdida de adhesión propiamente dicha y la delaminación.

***- Resistencia a la intemperie*.** Esta propiedad se manifiesta, luego de prolongada exposición al medio ambiente, por una buena retención de propiedades decorativas y protectoras.

Las propiedades frecuentemente consideradas son la adecuada retención de brillo (fenómeno superficial) y de color (propiedad inherente a todos los componentes del sistema).

Otras características deseables son las siguientes: nulo o reducido tizado (degradación del material polimérico por la acción de la fracción UV de la luz solar) y adecuada dureza compatibilizada con la requerida flexibilidad de la película (satisfactoria eficiencia plastificante durante el envejecimiento).

Igualmente deseables resultan la ausencia de cuarteado y agrietado (correcta selección del ligante según el medio de exposición, empleo de pigmentos no reactivos, etc.) y la mínima pérdida de adhesión de la película (óptima limpieza y perfil de rugosidad de la superficie, etc.).

***- Resistencia a los agentes químicos*.** Las estructuras pintadas, particularmente las industriales, están expuestas a eventuales salpicaduras de álcalis, ácidos, solventes, etc.

Las películas deben presentar un adecuado comportamiento tanto durante contactos circunstanciales como prolongados (retención de brillo y color, ausencia de corrosión, etc.).

***- Elevada adhesión seca y húmeda de la película*.** La adhesión de la película es una propiedad esencial; esta resulta sensiblemente menor en condiciones húmedas ya que el agua o vapor de agua en la interfase, por su característica fuertemente polar y reducido tamaño, compite con el material polimérico.

El deterioro por desprendimiento producido por rozaduras, impactos, choques, etc. debe ser mínimo o nulo.

***- Resistencia a la abrasión*.** Las películas de pinturas en general, pero muy particularmente las industriales, están aplicadas sobre áreas expuestas a procesos abrasivos generados por desplazamiento de equipos, herramientas, transportes, etc. Estos procesos pueden desarrollarse inclusive en condiciones húmedas, lo que conspira fuertemente para generar una reducción de la resistencia a la abrasión.

***- Elasticidad o capacidad de elongación*.** Los sustratos en general y muy particularmente los metálicos presentan elevados coeficientes de expansión lineal y volumétrica.

La película de pintura, aún envejecida, debe acompañar los movimientos de contracción y expansión del material de base; para ello debe presentar un comportamiento elástico (sin deformación permanente) luego de una elongación.

La naturaleza del polímero (las largas ramificaciones de las estructuras poliméricas) le confieren elasticidad; en caso de ausencia de estas últimas, se incorporan plastificantes en nivel adecuado para presentar un satisfactorio Índice de Young (relación entre la tensión y la deformación específica) sin disminuir excesivamente la dureza.

***- Resistencia a las bacterias y hongos*.** Los microorganismos (bacterias y hongos) particularmente actúan en pinturas y recubrimientos de base acuosa (tipo “emulsión”, diluibles con agua, etc.). La actividad biológica no es significativa en pinturas líquidas de base solvente orgánico ni tampoco en la película seca de estos materiales.

Las bacterias desarrollan su ciclo biológico esencialmente en el envase, tomando como nutrientes algunos componentes orgánicos (aditivos reológicos, etc.).

Generalmente, en primera instancia se observa una disminución de la viscosidad, luego un descenso del pH y finalmente un fuerte olor característico. Los bactericidas deben ser solubles en agua e incorporados en niveles adecuados.

Los hongos, por su parte, se desarrollan fundamentalmente en películas con elevados índices de absorción de agua. Los fungicidas deben ser oleosolubles para evitar ser lixiviados por la lluvia, por el agua de condensación en superficies frías, etc.

***- Otras propiedades adicionales*.** Resulta posible mencionar la resistencia a temperaturas extremas (hornos, etc.), a la radiación (plantas nucleares, etc.), a los esfuerzos mecánicos del medio (corte, tracción, compresión, etc. en estructuras enterradas), a la pérdida de

adhesión en estructuras con protección catódica (desprendimiento de gas hidrógeno), etc.

I.4 CLASIFICACIÓN DE LAS PINTURAS

Las pinturas se pueden clasificar considerando diferentes aspectos inherentes a la composición, propiedades relevantes, formas de uso, etc.

I.4.1 Tipo de ligante

- Pinturas al aceite. El ligante está constituido por un aceite secante (lino, tung, ricino deshidratado, etc.), refinado (decolorado y neutralizado) y generalmente tratado por calentamiento bajo condiciones controladas para producir los llamados "stand oils" (espesados o polimerizados).

En general, resisten satisfactoriamente a la intemperie; son de secado lento, por lo que es necesario la incorporación a la formulación de agentes secantes (internos y de superficie) para catalizar las reacciones de polimerización del tipo auto-oxidativa para la lograr la adecuada formación de película.

- Oleorresinosas. El vehículo está basado en un barniz que se obtiene por tratamiento térmico conjunto de un aceite secante y una resina de características adecuadas. La citada resina puede ser natural o bien sintética, siendo estas últimas las más empleadas.

Las películas de pinturas oleorresinosas curan más rápidamente que las basadas en aceites. La resistencia a la intemperie y a otros medios de exposición (por ejemplo, inmersión continua en agua dulce o de mar) depende de las materias primas empleadas. Estas pinturas, al igual que las formuladas con aceites secantes, no son aconsejables para la protección de materiales expuestos en medios fuertemente agresivos.

- Termoplásticos negros**.** El bitumen (hidrocarburo de cadena larga que contiene oxígeno, nitrógeno y azufre), el asfalto (bitumen con elevadas concentraciones de sustancias minerales), la asfaltita (asfalto con menor nivel de minerales) son materiales termoplásticos obtenidos como residuo de la destilación fraccionada de petróleo.

Por su parte, el alquitrán (constituido básicamente por aromáticos policíclicos) es un material cementíceo obtenido como residuo en la destilación del carbón de piedra.

En general estos materiales se aplican en diferentes áreas, incluyendo productos anticorrosivos (efecto barrera) y para edificios (concreto, mampostería, losas, etc.), en forma de pintura base solvente o tipo emulsión. Se emplean también exitosamente en mantenimiento industrial, ya que permiten aplicar capas de 200/300 μm en productos de bajo espesor o bien de 500/1000 μm con los de alta tixotropía.

- Resinas poliésteres. Se obtienen por reacción de condensación entre uno o más poliácidos y uno o más polioles. La diversidad de poliácidos y polialcoholes con distinta funcionalidad hace posible el diseño de resinas poliéster con ciertas propiedades finales.

Los poliésteres saturados se emplean en la industria automotriz, en el prepintado de chapas para electrodomésticos, en recubrimientos para envases y en sistemas para madera, metal, mampostería y plástico.

Por otro lado, las pinturas basadas en poliésteres insaturados se presentan en simple o en doble envase; la aplicación está circunscripta a barnices para madera y muebles debido a que las películas presentan en general elevada dureza, adecuado brillo y satisfactoria resistencia a reactivos químicos.

***- Acrilatos curados por radiación*.** Estos acrilatos insaturados se obtienen a partir del ácido acrílico o sus derivados con resinas reactivas (poliésteres, poliéteres, epoxídicas y uretánicas).

Los acrilatos insaturados generalmente son muy viscosos; el ajuste se realiza con acrilatos líquidos monoméricos que actúan como diluyentes reactivos o bien empleando un solvente inerte; también se presentan como emulsiones acuosas. El curado por radiación UV ocurre a elevada velocidad.

La principal área de aplicación es en la elaboración de barnices para maderas y muebles en general, pinturas, papel y tintas para imprenta. También se emplean en algunos plásticos y sustratos minerales como el vidrio. No se recomiendan para superficies metálicas debido a la baja tensión de adhesión de la película.

***- Resinas alquídicas o alquids*.** Estas resinas son materiales poliméricos derivados de la reacción de polioles y poliácidos. El término alquid se aplica exclusivamente a productos modificados con ácidos grasos naturales o sintéticos.

Aquéllas con largo y medio nivel de aceite se usan para un secado oxidativo a temperatura ambiente en presencia de catalizadores; por su parte, las de bajo contenido de aceite curan con el oxígeno del aire forzado por el calor (horneado).

En general se emplean como material formador de película en fondos anticorrosivos, pinturas intermedias y de terminación para ambientes urbanos exteriores, industriales no muy agresivos y marinos.

- *Resinas acrílicas*. Se elaboran por reacciones de adición de diferentes monómeros, tales como ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico con alcoholes diversos, los cuales pueden presentar o no grupos funcionales reactivos remanentes: reactivas o termoestables y no reactivas o termoplásticas, respectivamente.

Las resinas acrílicas termoplásticas se emplean para el repintado de automotores, para la protección de mamposterías y pisos y también para mantenimiento industrial.

Por su parte, las resinas acrílicas termoestables generan películas con elevada retención de color, muy buena resistencia a la intemperie y agentes químicos y excelentes propiedades mecánicas; las aplicaciones son múltiples (así, por ejemplo, sobre metales desnudos debido a su excelente adhesión).

- *Condensados de formaldehído*. Dependiendo de la sustancia con la cual reacciona el formaldehído, los productos poliméricos se pueden clasificar en fenólicos, melamínicos y ureicos.

Las **resinas fenólicas** puras del ***tipo novolaca*** se formulan empleando fenoles en exceso y formaldehído generando una cadena lineal; no tienen grupos reactivos metilol libres y por lo tanto se definen como no reactivas o termoplásticas. Las novolacas de bajo peso molecular se emplean en pinturas aislantes, “primers” selladores y tintas para imprenta.

En lo referente a las resinas fenólicas puras ***tipo resol***, estas se elaboran con un exceso de formaldehído en medio alcalino; poseen grupos metilol reactivos y tienen en general mínima o nula solubilidad. Además, las películas son rígidas y quebradizas, razón por la cual se las modifica para su empleo en pinturas.

Los resoles modificados con colofonia/alquids se emplean para elaborar vehículos para pinturas anticorrosivas y esmaltes anticorrosivos de aplicación directa sobre el metal. Por su parte, las resinas fenólicas tipo resol eterificado, curado por acción térmica y catalizadores ácidos, se especifican como ligantes de cubiertas para interiores de tambores y envases metálicos, para formular barnices aislantes para el cobre y circuitos eléctricos, para elaborar recubrimientos sanitarios, etc.

Las **resinas aminadas** están basadas en los productos de condensación de la melamina-formaldehído o urea-formaldehído. Estas

resinas no son materiales de naturaleza polimérica; son sólo monómeros, dímeros, etc. Por lo tanto, se combinan con resinas alquídicas, acrílicas, poliésteres o epoxis para generar sistemas termoestables (curado químico a alta temperatura, horneables).

Las ***resinas melamínicas*** horneables se emplean para autopiezas, esmaltes para línea blanca, artefactos de iluminación, envases metálicos, barnices aislantes, maquinaria industrial, esmaltes para automóviles, muebles metálicos.

Las ***resinas ureicas*** se especifican para lacas y barnices para maderas (curado térmico) y para recubrimientos plastificantes para pisos (dos componentes de curado catalizado por ácidos).

- Resinas vinílicas. Éstas pueden ser homopolímeros o bien hetero polímeros; las películas son algo duras y necesitan un plastificante externo. Requieren además una adecuada preparación de superficies. La forma de secado es por evaporación de la mezcla solvente.

Se especifican para la protección de sustratos expuestos a atmósferas con ácidos inorgánicos, álcalis, cloro y sus derivados, etc.; para contenedores con soluciones salinas, de ácidos inorgánicos, cloradas, etc.; para estructuras sumergidas en agua de mar y agua dulce (plataformas offshore, carena de embarcaciones, etc.). Las resinas vinílicas modificadas (vinil-alquídicas, epoxi-vinílicas, etc.) tienen muchas aplicaciones en sistemas multicapa para la industria.

- Resinas de caucho sintético. Se emplean en la industria de la pintura en diferentes formas; los tratamientos incluyen reacciones químicas para lograr alta resistencia y mayor solubilidad en solventes orgánicos.

El ***caucho clorado*** adecuadamente plastificado, debido a su elevada resistencia a ácidos, álcalis y agentes químicos, se emplea en formulaciones anticorrosivas, intermedias y de terminación. Excelentes sistemas homogéneos pueden especificarse para sustratos diversos (hormigón, acero, etc.) expuestos a la luz solar, inmersión continua, etc. El caucho clorado también puede emplearse como modificante de otras resinas (alquídicas, fenólicas, etc.) para aunar sus propiedades.

El ***caucho oxidado***, en forma controlada, permite la elaboración de un material adecuado para la impregnación de papeles y cartones y para la elaboración de revestimientos protectores. Su insaturación residual permite reacciones de vulcanización o endurecimiento térmico; los barnices preparados con caucho oxidado poseen excelentes propiedades como aislante eléctrico.

Otra modificación al caucho natural o sintético permite la obtención del ***caucho ciclado*** ya sea por calentamiento lento o por tratamiento con reactivos ácidos. El caucho ciclado se utiliza primordialmente en adhesivos y en algunas pinturas especiales para sustratos metálicos.

***- Resinas epoxídicas*.** Son compuestos sintéticos con diferente grado de polimerización; éste determina el tipo de resina (líquida, semisólida y sólida).

Las resinas epoxídicas se pueden esterificar con ácidos grasos de aceites secantes (lino, soja y ricino deshidratado). Los ***ésteres epoxídicos*** (un solo envase) secan al aire con la adición de secantes metálicos empleados para la polimerización oxidativa. Los ricos en aceite se aplican sobre madera, metal y mampostería, originando películas duras y brillantes, con excelente adhesión; por su parte, los de bajo a medio contenido de aceite son los mejores para recubrimientos industriales sometidos a grandes requerimientos mecánicos.

Otras reacciones de hetero polimerización emplean ***agentes de curado o endurecedores***; el curado se desarrolla a temperatura ambiente, por aporte de energía en forma de calor, radiación UV, etc.

El curado de las resinas epoxídicas se realiza habitualmente con *poliaminas y poliamidas*, a temperatura ambiente; en general presentan un tiempo de mezcla limitado (dos envases).

Las primeras se emplean en estructuras con grandes exigencias mecánicas mientras que las segundas poseen mejor balance entre dureza y flexibilidad, mayor resistencia al agua y son aptas en fondos epoxídicos para uso marino.

Otra forma de curado incluye las *resinas fenólicas*; son estables en un solo envase a temperatura ambiente y por lo tanto reaccionan por horneado); exhiben excelentes acabados en adhesión, dureza y resistencia a ácidos, disolventes, agua y detergentes pero debido a la presencia de resinas fenólicas son pobres en color y retención del mismo.

El curado también puede incluir *isocianatos***,** la reacción de curado transcurre a temperatura ambiente, formando películas de elevada dureza y excelentes características de acabado; se emplean en envases metálicos y chapa pre-pintada para electrodomésticos.

***- Resinas poliuretánicas*.** El término poliuretano abarca a productos con funcionalidad isocianato. El curado se realiza con grupos que contienen átomos activos de hidrógeno (agua, alcoholes, ácidos, aminas, etc.). Se formulan y elaboran productos de dos y un solo envase.

Los sistemas de **dos envases** (curado a temperatura ambiente) más frecuentes son los del tipo ***base poliéster***; los ***acrílico-poliuretano*** y los ***epoxi-poliuretano*****.** Los primeros se emplean para maderas en forma de lacas, esmaltes y barnices; se utilizan también en la construcción, industria naval, transporte pesado, maquinaria agrícola y vial, aeronaves, etc. Los segundos exhiben excelente resistencia a la intemperie, agentes químicos, hidrólisis alcalina y a la decoloración; se emplean en aplicaciones industriales, construcciones civiles, maquinaria pesada, ferrocarril, aeronaves, etc. Finalmente, los sistemas epoxi-poliuretano fueron descriptos en resinas epoxídicas.

Los sistemas de **un solo envase** usualmente contienen la función ***isocianato bloqueada***; el curado con poliésteres, acrílicas y epoxis se realiza a elevada temperatura para recuperar su capacidad funcional. El curado por ***vía húmeda*** (aporte del vapor de agua del aire) genera películas con satisfactoria resistencia al agua, a los disolventes y a la intemperie pero no a los reactivos químicos; presentan buena resistencia al impacto y a la abrasión y se emplean en revestimientos para madera e imprimaciones para consolidación y endurecimiento del hormigón y mampostería.

Otro sistema de un solo envase es el conformado por poliuretanos modificados con aceites secantes; éstos forman película por oxidación al aire y no son aconsejables para contacto permanente con agua, agentes químicos y disolventes pero tienen buena resistencia a la intemperie y la película es de fácil repintado.

- Silicatos metálicos y orgánicos. Los ligantes basados en silicatos se pueden clasificar en inorgánicos (base acuosa) y orgánicos (la mezcla solvente está formada por alcoholes, hidrocarburos aromáticos y glicoles). Los mecanismos de formación de película son diferentes pero la estructura final silicificada es muy similar.

Los inorgánicos se emplean para formular pinturas basadas en zinc metálico o como modificantes de dispersiones poliméricas tipo emulsión.

Entre los orgánicos, el más empleado es el silicato de etilo y su uso está circunscripto a la formulación de pinturas con zinc metálico en su composición.

Las propiedades más importantes son el buen comportamiento a temperaturas superiores a los 450/500ºC, con retención de sus propiedades y la resistencia a solventes orgánicos (cetonas, hidrocarburos clorados y aromáticos, etc.) y al petróleo crudo y sus derivados. La reducida resistencia a los iones sulfato, nitrato, cloruro, dióxido de azufre, etc., debido a la solubilización del zinc metálico,

constituye la desventaja más significativa; esto último fundamenta la habitual especificación de una película de terminación.

- Resinas de silicona. Poseen una estructura primaria similar a aquella del cuarzo (SiO_2), a la cual se le ha unido un grupo orgánico R; todas las resinas de silicona están formadas por 30 a 80 unidades tri-funcionales de silicio y sus pesos moleculares oscilan entre 2000 y 5000, muy reducidos en comparación con los de las resinas orgánicas. Desde el punto de vista químico, las resinas de silicona pertenecen a un grupo intermedio entre las sustancias inorgánicas y las orgánicas puras.

Las resinas de silicona forman una reticulación tridimensional que le confiere excelente repelencia al agua debido a su característica hidrofugante, adecuada permeabilidad al vapor de agua y al dióxido de carbono, alta resistencia a la intemperie y a los ataques biológicos; estos ligantes contribuyen además al aspecto estético y facilitan la limpieza de la superficie.

Desde el punto de vista ecológico, resulta oportuno mencionar que se formulan con bajo contenido de solventes volátiles (VOC).

Las pinturas de resinas de siliconas pueden describirse como una pintura al látex tradicional en la que una parte del ligante está sustituido por resina de silicona; esta última permite desarrollar formulaciones que utilizan un menor contenido de ligantes (valores elevados de PVC) debido a la conocida capacidad de las siliconas para reforzar y fijar materiales inorgánicos (pigmento y elementos auxiliares) y orgánicos (ligantes).

Las pinturas de resina de silicona se han convertido en uno de los sistemas de recubrimiento de fachadas más eficientes.

I.4.2 Espesor de película seca

***- Convencionales*.** Generalmente estas pinturas tienen un perfil reológico que indica una baja viscosidad a reducidas velocidades de corte, lo que implica entre otras propiedades riesgos de sedimentación del pigmento en el envase, buena cinética de penetrabilidad en sustratos absorbentes, facilidad de nivelación y reducidos espesores críticos de película para el fenómeno de escurrimiento.

Paralelamente, estas pinturas en general exhiben también baja viscosidad a intermedias velocidades de corte; esto último significa que presentan facilidad para el bombeo y pero también una evidente tendencia a salpicar durante la aplicación.

En lo referente a la viscosidad a altas velocidades de corte, resulta oportuno mencionar que la misma en general es adecuada, con lo cual la aplicabilidad es satisfactoria por cualquiera de los métodos usuales en pinturas, proporcionando espesores de película seca que varían desde 20/25 μm con pincel y rodillo hasta 12/15 μm con sopletes, en este último caso previa dilución.

- Tixotrópicas. Estas pinturas se caracterizan por su elevada viscosidad a reducidas velocidades de corte, lo que lo evita la sedimentación del pigmento en el envase y el escurrimiento en espesores de película húmeda inferiores al elevado valor crítico. Simultáneamente presentan lentitud para la absorción en sustratos porosos y una facilidad de nivelación que depende de la cinética de recuperación de la viscosidad luego de finalizada la perturbación (aplicación).

Por otro lado, en general estas pinturas también exhiben adecuada viscosidad a intermedias velocidades de corte, es decir que presentan facilidad para el bombeo y satisfactoria resistencia a salpicar durante la aplicación.

Con respecto a la viscosidad a altas velocidades de corte, resulta oportuno mencionar que la misma en general es adecuada mediante sopletes sin aire comprimido (tipo "airless"); esta característica la imparten aditivos reológicos, los que permiten alcanzar 120/150 μm por capa de película seca con aceptable capacidad de nivelación.

I.4.3 Propiedad más importante

- ***"Shop-primers" o pinturas de protección temporaria*****.** Se destinan a la protección del acero durante el período de construcción de una estructura. En general, presentan buena resistencia a la intemperie a pesar de los reducidos espesores de película seca usualmente especificados (20/25 μm).

Las formulaciones comerciales incluyen ligantes de diferente naturaleza química y pigmentación diversa. Se aplican con soplete, generalmente tienen un secado rápido y no interfieren en la eficiencia de los procesos de soldadura y oxicorte; además no liberan humos ni vapores tóxicos durante el calentamiento ni frente a la acción del fuego.

- "Wash-primers" o imprimaciones de lavado**.** Estos productos, generalmente de naturaleza vinílica, se diseñan y elaboran para su aplicación sobre sustratos metálicos previamente arenados o granallados. Reaccionan químicamente con el material de base, pasivándolo y haciéndolo en consecuencia menos sensible a los procesos corrosivos.

Se comercializan en doble envase; la mezcla, en las relaciones estequiométricas calculadas por el formulador, se prepara en forma previa a su aplicación. Generalmente se indica un tiempo de inducción (reacciones de neutralización) y el tiempo de vida útil de la mezcla ("pot life").

Se deben aplicar en una sola capa; los espesores de película seca son muy reducidos (aproximadamente 5/8 μm). Estas imprimaciones de lavado sirven de base para la aplicación del fondo anticorrosivo, el que eventualmente puede no incluirlos.

***- Pinturas anticorrosivas*.** Estas composiciones tienen como función fundamental controlar el fenómeno de corrosión para prolongar la vida útil del sustrato. Una propiedad esencial es la adhesión al metal, la cual es función del material formador de película; su naturaleza depende de la pintura intermedia o de terminación seleccionada según las exigencias del medio ambiente.

Las principales características de las pinturas anticorrosivas son el bajo brillo para facilitar la adhesión de la capa posterior; la reducida permeabilidad para controlar el proceso de corrosión y evitar simultáneamente la formación de ampollas; óptima adhesión al sustrato de base y finalmente una elevada eficiencia del pigmento inhibidor de la corrosión, particularmente los solubles ya que requieren el medio electrolítico para desarrollar su mecanismo de acción.

***- Pinturas intermedias*.** Estos productos se incluyen en un sistema protector para mejorar la adhesión de la pintura de terminación (sistemas heterogéneos) o bien para reducir sensiblemente la permeabilidad de la película seca (controlar el acceso del medio electrolítico y sustancias agresivas a la interfase sustrato / recubrimiento).

Estas pinturas en sistemas heterogéneos son generalmente de tipo convencional (espesor de película seca de 25/30 μm por capa) mientras que las selladoras (tipo alto espesor o "high build", 100/150 μm por capa) están basadas en pigmentos laminares (mica, óxido de hierro micáceo, etc.).

***- Pinturas de terminación*.** La película de esta pintura protege las capas del primer, de la anticorrosiva o de la intermedia del medio externo; se pueden diseñar con materiales formadores de película de diferente naturaleza química.

Se formulan en general con bajos niveles de pigmentos y cargas o extendedores con el fin de generar una película brillante para facilitar su limpieza y de mínima permeabilidad para evitar el acceso de sustancias agresivas.

I.4.4 Brillo de la película

El brillo es una impresión sensorial causada por la reflexión de la luz sobre una superficie. El método más frecuente para comparar el brillo de superficies pintadas es el visual, generalmente contrastando con paneles estandarizados de brillo decreciente; sin embargo, observaciones realizadas por otra persona pueden conducir a conclusiones muy disímiles.

En consecuencia, se emplean dispositivos llamados usualmente "glossmeters", que miden fotoeléctricamente la intensidad de un rayo de luz reflejado por la superficie en examen, en condiciones tales que el ángulo de medida es siempre igual al de incidencia.

El brillo es una propiedad particularmente importante en pinturas de terminación para exteriores (generalmente se requieren películas ***brillantes*** para facilitar la limpieza e incrementar la intensidad de la luz reflejada) como también para interiores (usualmente se especifican productos de ***poco brillo*** o bien ***mates*** para evitar las molestias causadas por la reflexión de los rayos de luz concatenados en los ojos).

I.5 MEDIOS DE EXPOSICIÓN

Los medios de exposición se pueden clasificar, según sus propiedades características, en atmosférica, inmersión y enterradas.

- Atmósfera. El principal requisito es que las películas de terminación del sistema decorativo/protector deben presentar una elevada resistencia a los factores climáticos: la retención del brillo y del color, nulo o mínimo tizado, etc. resultan fundamentales.

Además, esta zona debe exhibir en muchos casos adecuado comportamiento frente a la acción de la niebla salina (depósito de sales, humidificación y secado, calentamiento y enfriamiento), a la abrasión mecánica y a la exposición al sol, viento y lluvia.

Ocasionalmente, particularmente en la industria, también deben resistir a salpicaduras de aceites hidráulicos, combustibles, barros y productos químicos.

- Inmersión. Ésta puede ser constante o alternada, en agua dulce o en agua de mar; la conductividad iónica y la concentración de oxígeno son dos de las principales variables a considerar. Otras aspectos a contemplar son el pH (particularmente en aguas poluidas); el contenido de sulfato, cloruro y sales solubles, etc.

Además, dado que generalmente las superficies sumergidas están expuestas a la acción de organismos incrustantes que promueven la corrosión de la superficie metálica, el incremento de peso y modificación de las características hidrodinámicas, las pinturas de terminación deben presentar una marcada acción antiincrustante.

Un área muy particular de las zonas sumergidas, tanto para estructuras móviles como fijas, es la línea de flotación. Esta zona está usualmente en contacto permanente con agua altamente oxigenada y expuesta a una fuerte niebla salina; también está sujeta a la acción de las olas y a la abrasión generada por los objetos flotantes o en suspensión.

La franja de flotación es la más vulnerable de todas las zonas a los procesos de corrosión y en consecuencia requiere sistemas protectores altamente eficientes.

- *Suelo*. Los principales requerimientos de la película para estas condiciones son similares a las mencionadas para la inmersión: satisfactoria adhesión, permeabilidad al vapor de agua, resistencia al pasaje de iones y a los fenómenos osmóticos.

Las características y la composición del agua del suelo son las variables clave: las pinturas deben fundamentalmente presentar elevada resistencia al agua y al vapor de agua.

Otros factores igualmente significativos son las tensiones mecánicas que el suelo ejerce sobre los materiales pintados (por ejemplo, esfuerzos de corte por contracción y dilatación por cambios abruptos de la humedad del suelo) y la acción biológica (bacterias sulfato reductoras, algunos hongos, etc.).

Además, el espesor de película también resulta una variable muy importante, probablemente más aún que en exposiciones en la atmósfera e inmersión dado que contribuye a la impermeabilidad al agua y a los agentes químicos del suelo.

También se requiere, en muchos casos, tanto en suelos como en aguas, que las películas presenten adecuada compatibilidad con la protección catódica para evitar la pérdida de adhesión (excesiva densidad de corriente de protección que genera desprendimiento de gas hidrógeno, pH fuertemente alcalinos, etc.).

I.6 ASPECTOS TÉCNICO-ECONÓMICOS

La selección de un esquema de pintado debe contemplar el empleo de materiales de bajo costo con repintado frecuente o bien la

especificación de productos más costosos con una mayor vida útil en servicio.

La evaluación de costos debe considerar las dimensiones de la estructura, las condiciones operativas, la preparación de la superficie, las pinturas, la mano de obra, el recambio de áreas corroídas, intervalos de repintado, seguros e impuestos.

Los estudios realizados sobre grandes estructuras, particularmente en carenas de buques y tanques de la industria del petróleo, han concluido que en general las pinturas más económicas requieren luego del primer año una preparación de superficie no inferior al 20% del total y que después de 4 ó 5 años es necesaria una completa reaplicación del sistema.

Por su parte, las pinturas más eficientes y de mayor costo no necesitan preparación de superficie luego de un año y sólo un 5 al 10% debe ser arenado o granallado después de 5 años. La vida útil estimada oscila en general entre 8 y 10 años, lapso después del cual debe repintarse la totalidad de la superficie.

Resumiendo el análisis de los costos a los factores preparación de la superficie, mano de obra de aplicación y materiales (pinturas y derivados) se observa que tienen en forma estimada una incidencia del 50/55, 25/30 y 20/25% respectivamente, dependiendo del tipo de estructura, tamaño, forma y ubicación.

Considerando lo anteriormente mencionado y las tareas de mantenimiento requeridas según el tipo de sistema de pinturas seleccionado a lo largo de toda la vida útil de la estructura, se concluye que resulta generalmente conveniente desde un punto de vista técnico-económico optar por pinturas altamente eficientes a pesar de presentar un costo ligeramente más elevado.

A. GENERALIDADES Y PRINCIPALES COMPONENTES

Capítulo II. Materiales formadores de película

CAPÍTULO II. MATERIALES FORMADORES DE PELÍCULA

II.1 INTRODUCCIÓN

La química de las pinturas está íntimamente ligada a las sustancias filmógenas, ya que constituyen el componente fundamental en la formulación para obtener productos con propiedades preestablecidas con el fin de satisfacer las condiciones que determinan el sustrato y el medio ambiente. Los materiales formadores de película, también llamados frecuentemente ligantes, son polímeros o bien prepolímeros que forman una película cohesiva sobre un sustrato y que tienen como función aglutinar adecuadamente los pigmentos y extendedores luego del secado/curado.

El ligante o aglutinante se selecciona, desde un punto de vista técnico-económico, considerando fundamentalmente las características del sustrato (naturaleza química, estado de la superficie, etc.), la acción agresiva del medio de exposición (acidez o alcalinidad, radiación UV, etc.), las exigencias fisicomecánicas de la película (dureza, resistencia a la erosión y los impactos, etc.), los requerimientos de preparación de la superficie previos (grado de limpieza, rugosidad, etc.), las condiciones de aplicabilidad y secado/curado (humedad relativa, temperatura, viento, etc.) y la expectativa de comportamiento en servicio (vida útil con mínimo o nulo mantenimiento, costos de materiales y mano de obra involucrados, etc.).

Definido el material formador de película (uno o más ligantes) y como consecuencia directa la composición de la mezcla solvente en función del método de aplicación (pincel, rodillo, equipos con o sin aire comprimido, inmersión, etc.), se requiere la elección de los demás componentes (pigmentos, extendedores y aditivos) para finalmente formular el producto final (relación cuantitativa). En muchos casos, los equipos empleados para la elaboración de la pintura y la tecnología involucrada (forma y secuencia de incorporación de las materias primas, tiempos de procesamiento, viscosidad del sistema base, etc.) influyen significativamente sobre las propiedades tanto del material líquido como en forma de película delgada.

En general muchos ligantes requieren una plastificación externa para mejorar la flexibilidad de la película seca. Las características fundamentales que debe presentar un plastificante externo son elevada eficiencia (menor contenido para compatibilizar la flexibilidad, la adhesión y la dureza de la película), adecuada estabilidad (baja tensión de vapor, alta resistencia a la lixiviación, etc.), reducido costo y mínima o nula toxicidad. Sin embargo, los plastificantes también modifican las propiedades de flujo de la pintura líquida y por lo tanto se emplean para

favorecer su aplicación y nivelado; en estos casos, la estabilidad no constituye uno de los requisitos esenciales.

Los aglutinantes son constituyentes simples o mixtos, líquidos o sólidos, filmógenos y no volátiles que, por ser solubles generalmente en ciertos disolventes usuales, tienen la capacidad de formar película. Los materiales formadores de película, según su origen, pueden ser clasificados en naturales, naturales modificados y sintéticos.

II.2 LIGANTES NATURALES

II.2.1 Resinas

Una de las materias primas naturales de amplia aplicación en la elaboración de pinturas por sus características físicas y químicas es la resina colofonia. Esta resina resulta fundamental en el caso de las pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble empleadas para la protección de carena de embarcaciones y de estructuras en contacto con agua de mar, ya que constituye el componente que regula la velocidad de lixiviación de los pigmentos tóxicos en el medio.

Su empleo se ha extendido con el transcurso del tiempo debido a su elevado punto de ablandamiento, alto número ácido, solubilidad en la mayoría de los solventes industriales, versatilidad, economía y a la posibilidad de obtener pinturas con buenas propiedades sobre diferentes sustratos.

La resina colofonia se obtiene a partir de la resinación de los pinos vivos, forestados artificialmente. La obtención de la resina o miera se realiza produciendo un corte en V en la corteza del pino, a través del cual la exudación fluye sobre una canaleta de aluminio o acero inoxidable.

La miera contiene 68% de resina colofonia, 20% de trementina y 12% de agua, dependiendo del origen, la época del año y el método empleado para su obtención. La trementina posee aproximadamente 90% de pinenos totales, fundamentalmente β pineno y alta reactividad que permite la obtención de numerosos derivados.

La resina colofonia está compuesta fundamentalmente en la mayoría de los casos por 85% de ácidos resínicos, Figura II.1 (ácido abiético y sus isómeros, ácidos levopimárico e isodextropimárico); el resto son ésteres complejos de estos ácidos junto con algunos materiales insaponificables. Los ácidos resínicos contienen un grupo fenantreno con dobles ligaduras y distintos grupos en diferentes posiciones; isomerizan de una forma a otra y por lo tanto resulta difícil determinar la

exacta proporción de cada uno de ellos. La fórmula empírica es $C_{20}H_{30}O_2$, con un peso molecular de 302,5.

Por medio de cromatografía gaseosa, espectrometría de masa y resonancia magnética nuclear se determinó que la resina colofonia original expuesta al aire es susceptible de oxidarse, observándose en primer término la presencia del ácido dehidroxiabiético y posteriormente a medida que se prolonga el tiempo de exposición, del ácido tetrahidroxiabiético, Figura II.2. Esta oxidación conduce a un incremento de la velocidad de disolución y por lo tanto a una incierta performance en servicio de las pinturas antiincrustantes; actualmente se elabora una resina colofonia desproporcionada y también resinatos alcalinos desproporcionados para alcanzar características físicas y químicas estables durante largos períodos de exposición al aire y en inmersión.

Otras conocidas resinas naturales son las copales (exudadas de ciertos árboles exóticos de origen fósil) y las “shellac” (productos de conversión de la savia de ciertos árboles nativos de la India y otros países vecinos).

II.2.2 Aceites

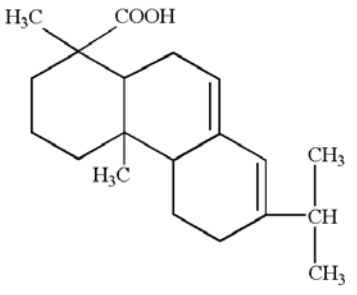
Los aceites naturales sin modificar son actualmente muy poco empleados en la industria de la pintura; sin embargo, constituyen la base para elaborar productos de conversión o modificar materiales sintéticos que están ampliamente difundidos. Esto último fundamenta el desarrollo y la discusión de las propiedades y características de los aceites naturales.

La mayoría de ellos se obtienen de las semillas de las plantas oleaginosas y luego son purificados (refinación); los aceites de pescado son también usados aunque en forma limitada. Los aceites utilizados en la industria de la pintura son mezclas de ésteres naturales del glicerol o propanotriol (glicerina) con diferentes ácidos grasos no saturados, Figura II.3.

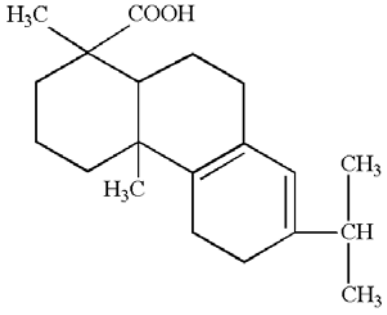
Los triglicéridos se clasifican en simples y mixtos dependiendo de su composición; los primeros poseen los tres ácidos grasos idénticos mientras que en los segundos la glicerina se encuentra esterificada por ácidos grasos diferentes. La mayoría de los triglicéridos que se encuentran en la naturaleza son mixtos.

Las características del aceite quedan determinadas por los ácidos grasos que lo constituyen, es decir que sus propiedades finales dependen del grado de saturación, de los radicales sustituyentes y de la isomería. Los ácidos grasos son de naturaleza monocarboxílica y en

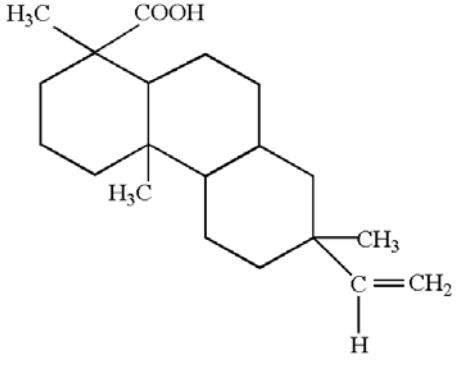
general contienen un número par de átomos de carbono, el cual oscila normalmente entre 12 y 24. Sin embargo, también existen ácidos grasos con número impar de átomos de carbono, los que generalmente derivan de la metilación de un ácido graso de cadena par.



Ácido abiético



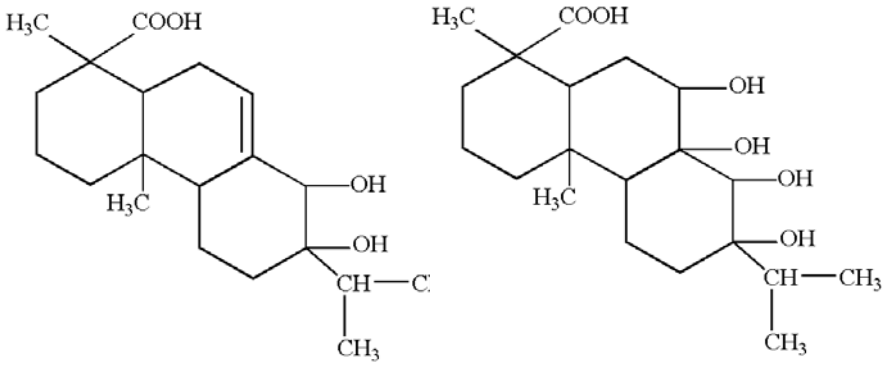
Ácido levopimárico



Ácido isodextropimárico

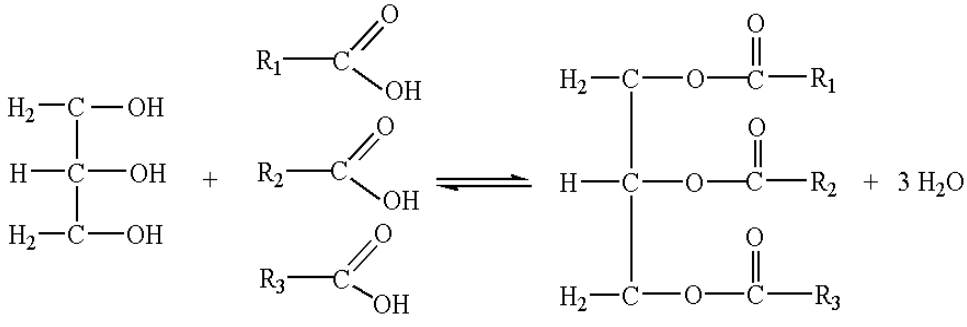
Figura II.1. Principales ácidos resínicos (ácido abiético e isómeros) constituyentes de la resina colofonia original

Los ácidos grasos saturados no presentan dobles enlaces en su molécula y en consecuencia son muy poco reactivos, Figura II.4; la longitud de su cadena varía entre 4 y 20 átomos de carbono y su fórmula empírica queda expresada por $C_nH_{2n}O_2$. Los ácidos grasos saturados más comunes en los aceites vegetales son el ácido butírico (butanoico, C4:0), láurico (dodecanoico, C12:0), mirístico (butanodecanoico, C14:0), palmítico (hexadecanoico, C16:0) y esteárico (octadecanoico, C18:0).



Ácido dehidroxiabiético **Ácido tetrahidroxiabiético**

Figura II.2. Ácidos presentes en la resina colofonia expuesta al aire



Glicerina **Ácidos grasos** **Aceite** **Agua**

Figura II.3. Reacción de esterificación

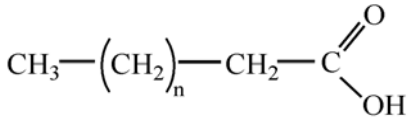


Figura II.4. Estructura de los ácidos grasos saturados

El punto de fusión de un ácido graso saturado se incrementa con el tamaño de su cadena hidrocarbonada; así por ejemplo, los que poseen hasta 8 átomos de carbono son líquidos a 20-25ºC mientras que aquéllos con un número mayor son sólidos a la misma temperatura. En lo referente a la solubilidad, ésta disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena y en consecuencia el peso molecular.

Los ácidos grasos no saturados poseen mayor reactividad química que los saturados debido a la presencia de dobles enlaces covalentes en su molécula; así por ejemplo, la sensibilidad a las reacciones de oxidación es directamente proporcional al grado de insaturación. En lo referente al punto de fusión, este disminuye con el aumento del número de dobles enlaces presentes en la molécula. Resulta oportuno mencionar que los ácidos grasos no saturados predominan sobre los saturados en los aceites vegetales y en animales marinos que viven a bajas temperaturas.

Los ácidos grasos insaturados más comunes son el oleico (9-octadecanoico, $C18:1^{9}$), el linoleico (9,12-octadecadienoico, $C18:2^{9,12}$) y el linolénico (9,12,15-octadecatrienoico, $C18:3^{9,12,15}$); las fórmulas empíricas son respectivamente $C_nH_{2n}O_2$, $C_nH_{2n-4}O_2$ y $C_nH_{2n-6}O_2$.Las dobles ligaduras son, como ya se mencionara, reactivas e intervienen en el secado de la película; en consecuencia, el número de dobles ligaduras es un factor determinante de las propiedades del aceite ya que permite una polimerización con el oxígeno atmosférico, catalizada por metales a temperatura ambiente, para generar puentes intra e intermoleculares que permiten la transformación del aceite en un polímero con uniones cruzadas de buenas propiedades mecánicas y químicas y con adecuada capacidad como formador de película.

La posición de la insaturación define el tipo de polimerización; en general la polimerización auto-oxidativa se relaciona con la insaturación no terminal. Para ejemplificar esto último, resulta adecuado considerar el mecanismo de adición del oxígeno a un ácido con las características semisecantes del linoleico, Figura II.5:

- La primera etapa de esta reacción conduce a la formación de un hidroperóxido en el átomo adyacente a la doble ligadura, a través de un proceso de oxidación.

- El paso posterior corresponde a la reacomodación de las dobles ligaduras nuevamente en la posición conjugada y a la transferencia del hidroperóxido a otro átomo de carbono, obteniéndose una configuración que presenta isomería de posición con respecto a la anterior.

- La última etapa involucra alguno de los siguientes procesos los que se llevan a cabo en forma independiente: la descomposición del hidroperóxido (c_1) y la formación de una estructura anillada (c_2).

El primero de ellos involucra la formación de una unión tipo éter entre dos moléculas con eliminación de una de agua.

Este mecanismo es aceptado debido a que se demostró que en la película de aceite existen uniones éter y que además el agua es uno de los productos de reacción de la polimerización auto-oxidativa; paralelamente y como la unión éter es más estable que la unión éster, la mayor resistencia a la saponificación de la película seca es atribuible a esto último.

En este proceso, el secado está vinculado al valor peróxido: el máximo valor corresponde al cambio de estado físico (pasaje de líquido a sólido blando) y el decrecimiento posterior se asocia a la descomposición del hidroperóxido y a la formación de la película sólida.

El segundo mecanismo posible para esta misma etapa está regido por la reacción entre las dobles ligaduras conjugadas de una molécula que posee en su configuración un hidroperóxido y el doble enlace de una molécula insaturada; en este caso tiene lugar la formación de una estructura anillada con eliminación de una molécula de oxígeno.

En este paso de la polimerización, la acción del secante acelera la descomposición del hidroperóxido y la absorción de oxígeno, favoreciendo la formación de la película. Este tipo de estructuras anilladas, en las que sólo intervienen átomos de carbono, confiere a la película seca una mayor resistencia a los álcalis.

La presencia de enlaces saturados y no saturados permite clasificar los aceites, Tabla II.1, en:

- Secantes: Presentan una composición rica en ácidos grasos no saturados (di y poli, superior al 70%), en proporciones variables de ácidos grasos monoinsaturados (aproximadamente 15%); el nivel de ácidos grasos saturados es inferior al 5%. El índice de iodo oscila entre 150 y 200.

- Semisecantes: Exhiben un nivel de ácidos grasos monoinsaturados entre el 15% y el 20% y de di-insaturados superior al 70%; el contenido de ácidos grasos no saturados es bajo, aproximadamente el 10%. El índice de iodo está comprendido entre 100 y 150

- No secantes: Incluyen mezclas ricas en ácidos grasos saturados, en contenidos porcentuales del 90%; la participación de monoinsaturados es baja, inferior al 10%.

Un factor que influye directamente en la velocidad de secado de la película es la posición de la unión diénica; se puede inferir que los ácidos grasos que poseen dobles ligaduras conjugadas permiten un

secado mucho más rápido que aquéllos con dobles enlaces no conjugados, es decir, separadas por un grupo metileno (-CH_2-). Así, por ejemplo, los ácidos eleosteárico y licánico poseen dobles ligaduras conjugadas y por lo tanto presentan excelentes características de secado, Figura II.6.

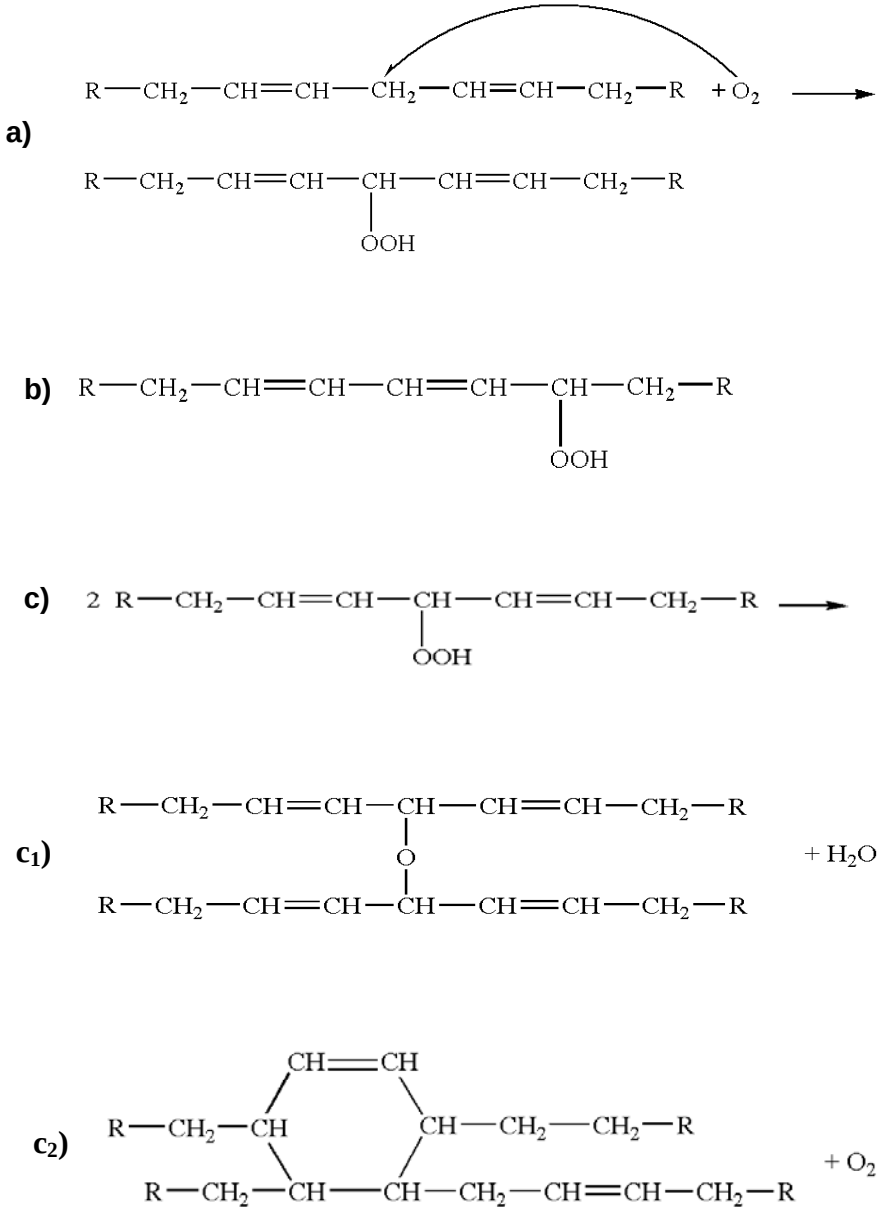


Figura II.5. Polimerización auto-oxidativa

Tabla II.1. Secatividad de los ácidos grasos de los aceites más importantes		
Características de secatividad	**Ácido**	**Estructura**
No secante	**Oleico**	CH_3-$(CH_2)_7$-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH
	Ricinoleico	CH_3-$(CH_2)_5$-CHOH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH
Semisecante	**Linoleico**	CH_3-$(CH_2)_4$-CH=CH-CH_2- CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH
Secante	**Isámico**	CH_2=CH-$(CH_2)_4$-C≡C-C≡C-$(CH_2)_7$-COOH
	Linolénico	CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH
Secante rápido	**Licánico**	CH_3-$(CH_2)_3$-CH=CH-CH=CH-CH=CH-$(CH_2)_4$-CO-$(CH_2)_2$-COOH
	Eleosteárico	CH_3-$(CH_2)_3$-CH=CH-CH=CH-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH

Nota: Figura extraída del Manual “Protección de Superficies Metálicas”, CIDEPINT (CIC-CONICET)

Algunos ácidos no secantes que poseen un grupo hidroxilo reemplazando un átomo de hidrógeno (hidroxiácidos grasos) pueden transformarse en un aceite secante por eliminación de una molécula de agua; tal es el caso del ácido ricinoleico del cual se obtiene un producto denominado aceite de ricino deshidratado, Figura II.7. Las características de composición (% de ácidos grasos) de los aceites más comúnmente usados en la industria se indican en la Tabla II.2.

Con referencia al fenómeno de isomería, existen ácidos grasos con idéntica fórmula molecular pero con diferente distribución de los átomos en la molécula, lo que le confiere propiedades físicas y químicas disímiles. En este tipo de compuestos se manifiestan isomería de

cadena, posicional, geométrica y también óptica; los dos primeros casos corresponden a isomería plana y los últimos a estero isomería o isomería espacial. En los isómeros de cadena, como muestra la Figura II.8, la variación se encuentra en la distinta forma de unión de los átomos de carbono. En lo referente a la isomería de posición, esta se establece por la diferente localización de los dobles enlaces en la cadena carbonada, tal como ocurre en los ácidos linolénico y eleosteárico, Figura II.9.

Con respecto a la estero isomería geométrica o también denominada cis-trans, Figura II.10, la misma se caracteriza por la restricción a la libre rotación impuesta por la doble ligadura. En general, las insaturaciones de los ácidos grasos son del tipo cis, por lo que la disposición de la molécula es angulada con el vértice en la insaturación; consecuentemente, los puntos de fusión de los ácidos insaturados son más bajos que los de sus homólogos saturados. Por su parte, los dobles enlaces en trans distorsionan poco la simetría cristalina, la que resulta por lo tanto similar a la de los ácidos grasos saturados.

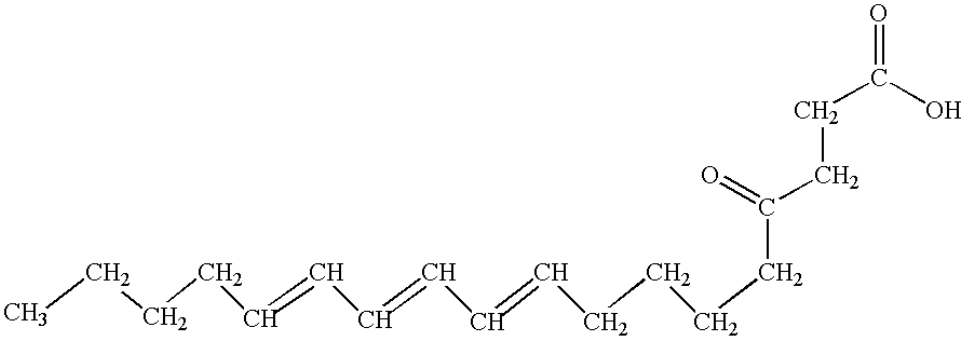


Figura II.6. Dobles ligaduras conjugadas del ácido licánico

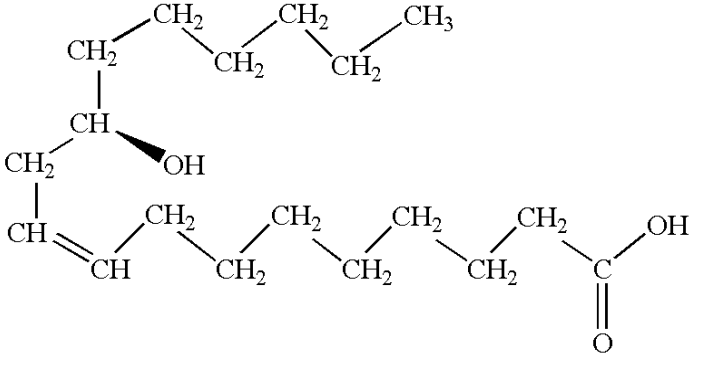
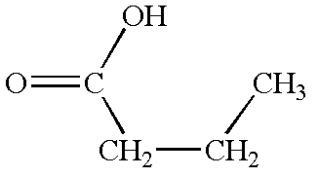
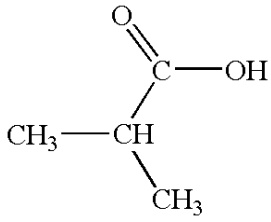


Figura II.7. Ácido ricinoleico



Ácido butírico



Ácido isobutírico

Figura II.8. Isómeros de cadena

Tabla II.2. Composición aproximada de ácidos grasos en aceites vegetales

			Ácidos grasos, %					
Aceite	**Índice de iodo**	**Tipo**	**Saturado**	**Oleico**	**Ricinoleico**	**Linoleico**	**Linolénico**	**Eleosteárico**
Coco	10	No secante	90	8	-	2	-	-
Oliva	85	No secante	12	83	-	5	-	-
Ricino	88	No secante	3	7	88	2	-	-
Soja	132	Semisecante	13	27	-	54	6	-
Linaza	180	Secante	9	20	-	14	57	-
Tung	165	Secante	4	6	-	2	-	88

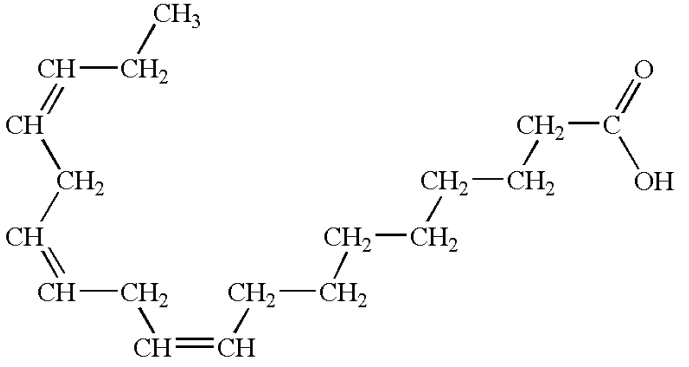
Particularmente, este tipo de isomería posee solo una limitada importancia en la química de las pinturas basadas en aceite.

Finalmente, los isómeros ópticos poseen propiedades físicas y químicas semejantes pero presentan diferente acción sobre el plano de vibración de la luz polarizada, provocando la rotación de la luz en sentidos opuestos.

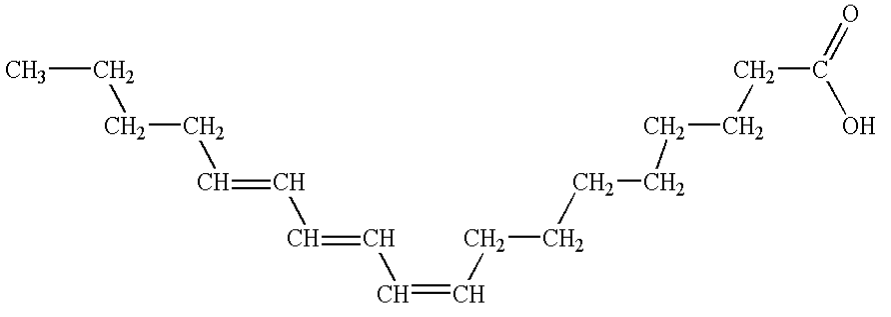
Los secantes, que catalizan la polimerización oxidativa de los aceites insaturados y de los materiales que lo contienen en su composición son básicamente sales de metales pesados de ácidos orgánicos de naturaleza diversa.

Los primeros secantes empleados fueron jabones de cobalto, manganeso y plomo de ácidos grasos obtenidos del aceite de linaza y de colofonia (linoleatos y resinatos); estos secantes tienen tendencia a modificar sus propiedades durante el envejecimiento debido a su insaturación.

Actualmente, hay una gran variedad de ácidos orgánicos entre los que pueden señalarse los naftenatos y los octoatos de cobalto, manganeso, cinc, estroncio, zirconio, etc.; estos, a diferencia de los linoleatos y resinatos, son muy estables debido a la saturación de su estructura.



Ácido linolénico



Ácido eleosteárico

Figura II.9. Isómeros de posición

II.2.3 Bitumen, asfalto y alquitrán

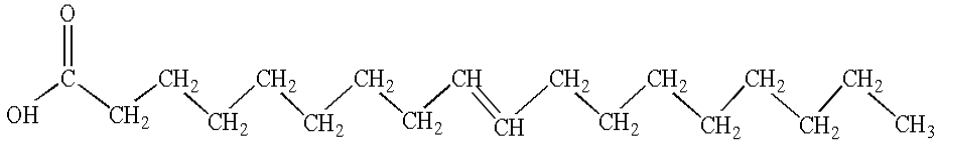
El asfalto es en realidad el único producto natural de esta serie, ya que el bitumen y el alquitrán se obtienen respectivamente por destilación del petróleo y el carbón de piedra.

El bitumen es estrictamente el residuo de la destilación fraccionada del petróleo; presenta color oscuro, elevado brillo y aspecto generalmente semisólido a temperatura ambiente.

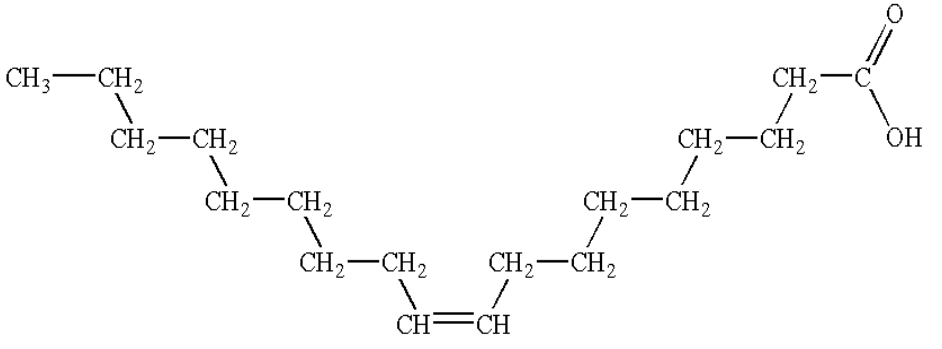
Este material termoplástico, asociado a otras sustancias (resinas cumarona, maleica, algunas fenólicas, epoxídicas o derivadas del petróleo), se emplea en la protección de sustratos diversos debido a su gran resistencia a los agentes químicos, ácidos y álcalis.

El bitumen está constituido fundamentalmente por hidrocarburos de cadena larga y sustancias que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre.

El asfalto es generalmente definido como un bitumen que contiene concentraciones importantes de sustancias minerales tales como calcáreos, silíceos y pizarras bituminosas. La asfaltita, que tiene particularmente reducidos niveles de minerales en su composición, tiene significación en la industria de la pintura y en la elaboración de tintas para imprenta.



Ácido trans-oleico
P.F. 43,7 ºC



Ácido cis-oleico
P.F. 13,4 ºC

Figura II.10. Estero isomería geométrica

El asfalto en general presenta un aspecto resinoso, de color negro y brillante. El alquitrán es un material cementíceo de color oscuro o negro, obtenido como residuo en la destilación del carbón de piedra. Su composición es variable pero está basada fundamentalmente en aromáticos policíclicos; presenta un aspecto blando o muy duro, con puntos de fusión comprendidos en un amplio rango, de 25 a 230ºC.

Un componente usual del alquitrán es la benzopirona que por sus propiedades cancerígenas generalmente se reduce su nivel a valores inferiores al 0,005% en tratamientos secundarios. Sin embargo, no resulta conveniente emplear alquitrán en revestimientos o cubiertas protectoras que están en contacto con agua potable, alimentos, etc.

Particularmente los productos alquitranosos tienen importancia en la protección de sustratos en contacto con agua e hidrocarburos aromáticos.

En general, las pinturas basadas en bitumen, asfalto y alquitrán se definen como pinturas negras y tienen grandes áreas de aplicación, incluyendo productos anticorrosivos (efecto barrera) y para edificios (concreto, mampostería, losa, etc.) en forma de pintura base solvente o tipo emulsión.

Estas pinturas son empleadas también en mantenimiento industrial no tanto por su resistencia química sino porque pueden lograrse 200/300 μm con productos de bajo espesor y 500/1000 μm con los de alta tixotropía, en ambos casos por capa y con diversos métodos de aplicación. Los productos en caliente permiten alcanzar espesores de 2 a 5 mm; en este caso se deben fundir a la temperatura que recomiende el fabricante en equipos especiales con baños de aceite para evitar el sobrecalentamiento zonal. Otro factor que condiciona su uso es el económico dado que son productos de muy bajo precio y prescinden en general de un tratamiento de superficie riguroso.

La retención del brillo y del color es muy escasa en exposiciones a la luz solar; en consecuencia, generalmente se especifica para estos casos la aplicación sobre la pintura de fondo de una o dos capas de emulsión alquitranosa o bituminosa y finalmente una capa de pintura de terminación bituminosa con aluminio de alto “leafing”.

El tiempo de secado es de 4 horas a 5 días según la composición del producto y en el caso de emulsiones de 4 a 24 horas.

II.3 LIGANTES NATURALES MODIFICADOS

Las sustancias naturales formadoras de película se modifican para mejorar o bien optimizar sus propiedades.

II.3.1 Resinas modificadas

La resina colofonia se incluye en pinturas antiincrustantes matriz soluble para permitir la lixiviación controlada del tóxico (generalmente óxido cuproso rojo) que impide la fijación de organismos marinos en sustratos duros sumergidos. Sin embargo, su empleo muestra algunos inconvenientes; así por ejemplo, la oxidación que presenta tanto en la exposición al aire como durante la inmersión en agua conduce a ligantes de solubilidad variable y por lo tanto de incierta bioactividad en servicio. En consecuencia, la resina colofonia original se desproporciona en caliente (aproximadamente a 180ºC) con iodo disuelto en hidrocarburos nafténicos, elevando la temperatura a 260ºC durante 1 hora bajo agitación, posterior enfriamiento a 70ºC y agregado de furfural diluido con los hidrocarburos antes citados; luego la resina colofonia desproporcionada se obtiene por evaporación de los hidrocarburos nafténicos, recuperando el furfural por una destilación posterior.

Las características de la resina original y desproporcionada se indican en la Tabla II.3.

Tabla II.3. Características de la colofonia original y desproporcionada

Ensayo	Colofonia original	Colofonia desproporcionada
Número ácido, ASTM D 465/59	160	139
Punto de ablandamiento (anillo y bola, ASTM E 28/67)	57	50
Punto de fusión (capilar), ºC	75	68

La estructura de algunos ácidos resínicos presentes en la resina desproporcionada se observa en la Figura II.11; el ácido dehidroabiético posee tres dobles ligaduras, el ácido dihidroabiético sólo una y finalmente el ácido tetrahidroabiético ninguna.

Los ácidos dihidro y tetrahidroabiético están más hidrogenados que el ácido abiético, particularmente el segundo de ellos, ya que posee anillos totalmente saturados.

La velocidad de disolución de la resina colofonia original y la desproporcionada presentan diferencias significativas, Figura II.12. Los ensayos en laboratorio fueron llevados a cabo con paneles revestidos con las resinas citadas, sumergidos durante una hora en condiciones estáticas en una solución fuertemente alcalina “buffer” pH 9,18 (tetraborato sódico), a 25ºC.

La velocidad de disolución en función del tiempo de exposición al aire muestra, en el caso de la resina original, valores crecientes; esto sugiere que la resina original se oxida no solamente en la capa superficial de la película sino que la misma podría extenderse en profundidad. Por su parte, la resina desproporcionada mantiene los valores obtenidos próximos al inicial luego de 30, 60 y 90 días de exposición al aire, lo que asegura una lixiviación constante del tóxico en servicio y en consecuencia su poder biocida.

Sin embargo, tanto la resina original y la desproporcionada muestran una elevada velocidad inicial de disolución luego de la inmersión; la reacción entre los componentes ácidos de la resina y los iones potasio y sodio presentes en el agua de mar es la responsable de la significativa reducción de espesor de la película y consecuentemente de la excesiva cantidad de tóxico lixiviado. Esto último indujo a la elaboración y posterior empleo en pinturas antiincrustantes de resinatos alcalinos desproporcionados basados en la resina colofonia y cationes diversos (calcio, cinc y/o cobre cuproso). Este material resinoso combina las buenas propiedades que caracterizan a la colofonia desproporcionada con la que presentan los resinatos alcalinos: velocidad estacionaria de disolución inmediatamente luego de la inmersión.

La neutralización de los ácidos resínicos de la colofonia con iones calcio, magnesio y/o cinc genera resinatos que se caracterizan por un reducido número ácido y una mayor solubilidad en solventes no polares; estos productos son usados fundamentalmente en tintas para imprenta.

La esterificación de la colofonia con polioles tales como la glicerina y el pentaeritritol disminuye también significativamente el número ácido y en forma paralela aumenta el tamaño molecular; los ésteres de la colofonia mejoran el brillo, la dureza y el secado de pinturas y adhesivos.

Finalmente, la resina colofonia es también modificada con anhídrido maleico para ciertas aplicaciones en tintas y con resinas fenólicas para

generar los copales sintéticos empleados en tintas de secado rápido ("offset").

II.3.2 Aceites modificados

Desde el punto de vista industrial, generalmente los aceites son procesados para adecuar ciertas propiedades a las necesidades del producto final. Para lograr este objetivo, se aplican diversos tratamientos que incluyen entre otros la reducción de la acidez o del contenido de ácidos grasos libres, la modificación del color o directamente la decoloración y el espesamiento (aumento de viscosidad) a través de la polimerización por vía térmica.

Otras modificaciones involucran el procesamiento con anhídrido maleico para mejorar la resistencia a la decoloración y también la copolimerización con monómeros de vinil tolueno o diciclopentadieno para permitir la obtención de películas de elevada dureza y buena resistencia al agua y a los álcalis.

Sin embargo, el tratamiento de mayor importancia que se aplica a los aceites crudos es el espesamiento a través del aumento del peso molecular; en este caso, el aceite es sometido a un proceso de polimerización por adición que conduce a vehículos de alta resistencia y mejores características de brillo y nivelación.

La reacción se lleva a cabo a alta temperatura (generalmente entre 240 y 320ºC), en atmósfera inerte para evitar la oxidación (generalmente se emplea dióxido de carbono o bien, en algunos casos, nitrógeno)

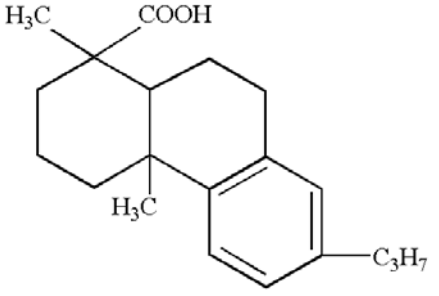
El gas se hace burbujear continuamente en la masa agitada con un caudal adecuado para arrastrar los productos craqueados que retardan el proceso.

En lo referente al nivel térmico al cual se debe conducir la reacción, el mismo se especifica contemplando la reactividad de la molécula, es decir el número y el tipo de los dobles enlaces presentes (ligaduras simples o conjugadas).

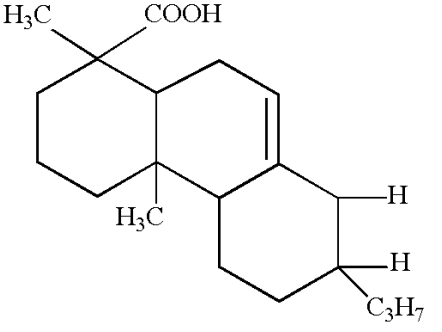
El mecanismo de polimerización consiste sólo en la adición de un monómero a otro; en consecuencia, el polímero obtenido posee mayor peso molecular pero idéntica composición que el glicérido que le dio origen.

El aceite de ricino, como ya se mencionara, constituye un ejemplo de particular interés ya que puede transformarse en un aceite secante por acción térmica; la reacción, generalmente efectuada en presencia de

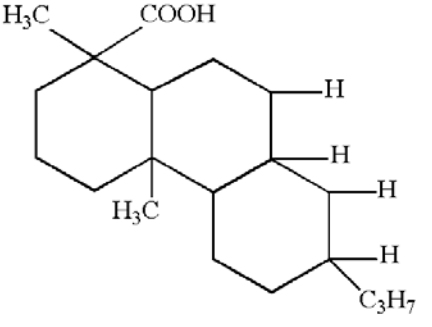
catalizadores, consiste en la eliminación de agua que se forma por un hidrógeno y el hidroxilo presente en la molécula del aceite, Figura II.13.



Ácido dehidroabiético



Ácido dihidroabiético



Ácido tetrahidroabiético

Figura II.11. Algunos ácidos resínicos presentes en la resina colofonia desproporcionada

Al comienzo del tratamiento térmico se observa, como consecuencia del calentamiento, una disminución de la viscosidad (aproximadamente desde 7,0 hasta 3,5 poises); manteniendo luego la temperatura a 270/280ºC por un lapso de 180/200 minutos, la misma se incrementa rápidamente debido a la deshidratación y al reordenamiento de los dobles enlaces.

Debido a lo expuesto anteriormente, es indudable que la presencia del grupo hidroxilo establece las características particulares del aceite de ricino, tales como la alta viscosidad en comparación con otros aceites vegetales y la solubilidad en alcohol. Además, estas propiedades en

conjunción con su alto peso molecular permiten que este tipo de aceite también sea empleado usualmente como plastificante.

La determinación del grado de insaturación de los aceites y ácidos grasos se realiza a través del índice de iodo; este se define como los gramos del halógeno que son absorbidos por 100 gramos de sustancia, a través de una reacción de adición en las dobles ligaduras.

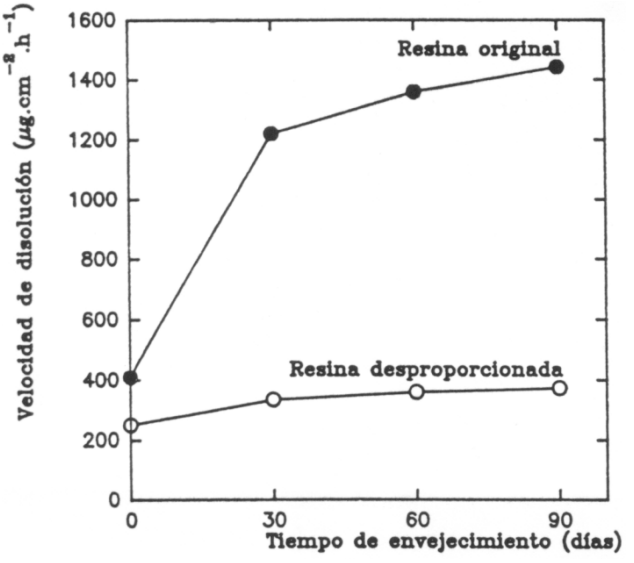


Figura II.12. Velocidad de disolución de la resina colofonia original y desproporcionada

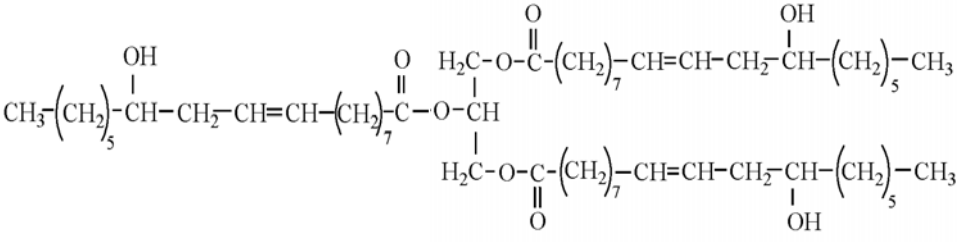


Figura II.13. Aceite de ricino

Sin embargo, considerando que el I_2 no forma productos de adición estables con los dobles enlaces, frecuentemente se utilizan los índices de Wijs y de Hanus que operan respectivamente con soluciones valoradas de monocloruro de iodo o de monobromuro de iodo en ácido acético glacial.

Luego, su exceso es desplazado por ioduro de potasio y el iodo obtenido se valora con solución de tiosulfato de sodio en presencia de almidón como indicador.

Cabe mencionar que estos índices no son muy confiables en presencia de cantidades apreciables de resina colofonia.

Particularmente, el aceite de tung (88% de ácido eleosteárico) presenta dobles enlaces conjugados que adicionan halógenos en forma incompleta; consecuentemente el índice de iodo de este aceite tiene un valor de aproximadamente 2/3 del teórico, ya que una de las dobles ligaduras no reacciona, Figura II.14.

II.3.3 Derivados de la celulosa

La celulosa está ampliamente difundida en la naturaleza como componente fundamental de las plantas; sin embargo, su total insolubilidad en los solventes convencionales usualmente empleados en la industria de la pintura impide su empleo como material formador de película.

Desde un punto de vista químico, la celulosa es una poli-β-D-glucosa; por su parte, la unidad glucosa tiene tres grupos hidroxilo en su molécula, Figura II.15.

La insolubilidad de la celulosa es atribuible a su elevado peso molecular, al gran número de puentes hidrógeno presentes en su estructura y a su parcial cristalinidad.

La modificación de la celulosa para permitir su empleo como aglutinante o ligante en pinturas puede lograrse por reducción de su peso molecular y/o disminución de los grupos hidroxilo libres, lo cual generalmente se lleva a cabo por esterificación con ácido nítrico o ácidos orgánicos y por eterificación con grupos alquílicos, seguido de una hidrólisis ácida para la rotura de los puentes tipo éter entre las unidades de glucosa.

El nitrato de celulosa o nitrocelulosa se obtiene llevando a cabo una reacción nitrante con una solución de ácido nítrico y ácido sulfúrico; la mayoría de los grupos hidroxilo de la molécula son convertidos a nitrato y simultáneamente el peso molecular es reducido debido a la descomposición.

El nitrato de celulosa se presenta comercialmente humectado con aproximadamente 35% de etanol, propanol o agua debido a su alta inflamabilidad; soluciones, pastas y emulsiones son también otras alternativas comerciales.

El almacenamiento y la manipulación de la nitrocelulosa deben realizarse considerando las normas de seguridad vigentes.

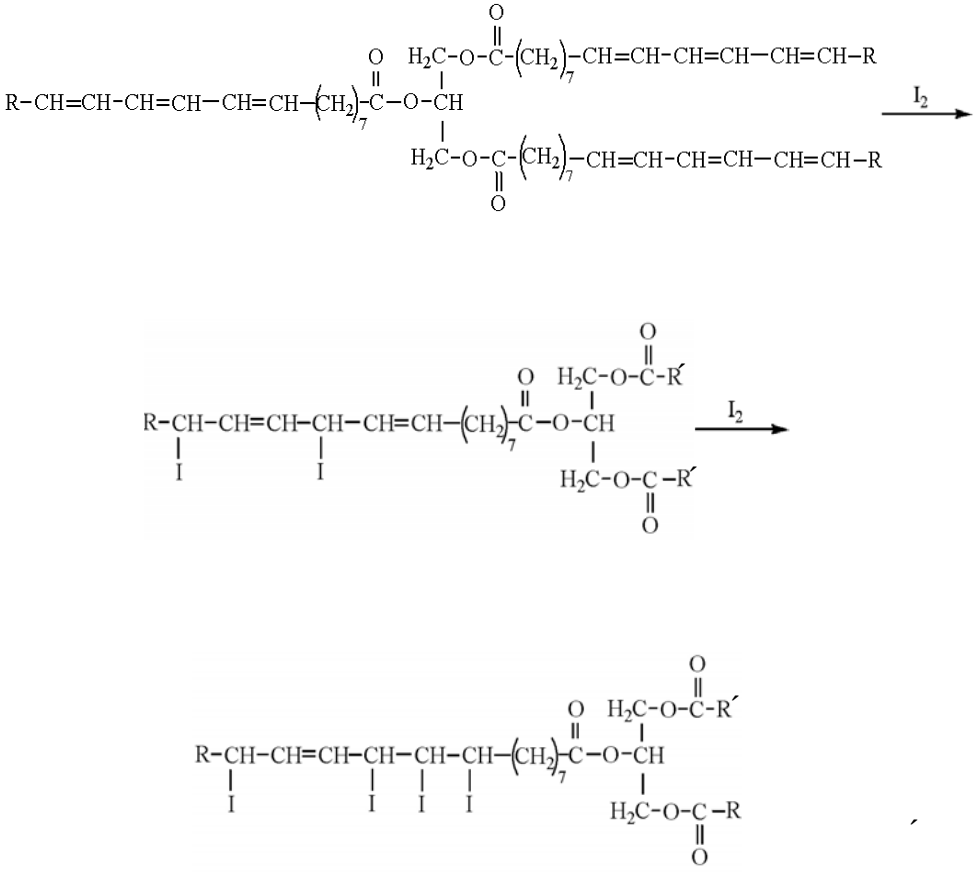


Figura II.14. Reacción de adición de halógenos en el aceite de tung

La nitrocelulosa se clasifica según el grado de esterificación (expresado en nitrógeno porcentual) o preferentemente la solubilidad:

- Grado A: soluble en alcohol; 10,6 a 11,2% de nitrógeno.

- Grado AM: soluble en alcohol/éster; 11,3 a 11,7% de nitrógeno.
- Grado E: soluble en éster; 11,8 a 12,2% de nitrógeno.

La celulosa totalmente esterificada tiene un contenido de 14,1% de nitrógeno.

El nitrato de celulosa presenta un rápido secado, adecuada dureza de la película seca y además es compatible con la mayoría de las materias primas empleadas en tintas y pinturas.

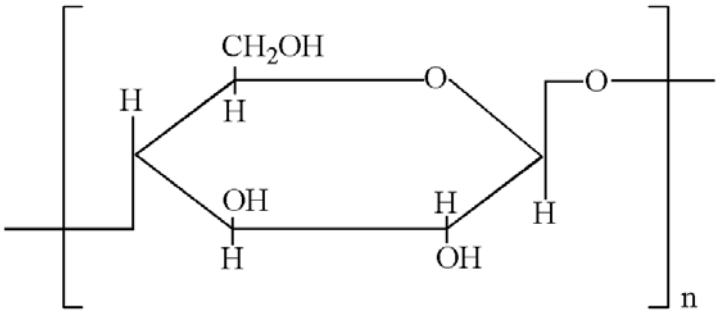


Figura II.15. Estructura de la celulosa

Sin embargo, presenta como desventajas, además de su elevada combustibilidad, una manifiesta tendencia a amarillear por la acción de la luz solar y una reducida resistencia a los álcalis.

Los nitratos de celulosa de alto peso molecular (superior a 100.000) se emplean como único aglutinante en pinturas, aquellos de un valor intermedio mezclados con otros ligantes o bien con plastificantes en la industria del mueble y finalmente los de bajo peso molecular en tintas.

Los ésteres de celulosa obtenidos a partir de ácidos orgánicos han sido estudiados para disponer de alternativas como aglutinantes menos inflamables que el nitrato de celulosa.

El acetato de celulosa es poco soluble en solventes orgánicos y por lo tanto no se emplea en pinturas; sin embargo, el acetopropionato de celulosa y especialmente el acetobutirato de celulosa son materias primas usuales en pinturas convencionales.

Las propiedades de los ésteres de celulosa se expresan generalmente por el nivel porcentual de acetato, butirato o propionato, por el contenido de grupos hidroxilo libres (no esterificados) que son los responsables de la elevada reactividad de los ésteres celulósicos y también por el peso molecular medio.

El acetobutirato de celulosa es usado como componente fundamental o bien como aditivo en muchas pinturas de secado físico y por reacciones de curado; su incorporación acelera el secado y mejora la dispersión de muchos pigmentos y extendedores.

El acetobutirato de celulosa y los demás ésteres orgánicos de la celulosa resisten mejor a la acción de la luz solar y al calor que el nitrato de celulosa.

Por su parte, los éteres de celulosa son producidos por una incompleta esterificación de la celulosa a través de sus grupos hidroxilo con cloruros alquídicos en medio alcalino. Así por ejemplo, la etil celulosa es soluble en solventes orgánicos, forma películas termoplásticas flexibles de buena resistencia al calor, agua y otros agentes químicos y en consecuencia se emplea sola, o bien mezclada con otras sustancias, como formadora de película para su aplicación sobre sustratos flexibles tales como papel, cuero y textiles.

La metil, la hidroxietil y la carboximetil celulosa (esta última en forma de sal de sodio) son solubles en agua y muy empleadas como aditivos reológicos en pinturas tipo emulsión. El efecto espesante aumenta con el grado de polimerización; para cada nivel de viscosidad se elaboran tipos especiales. En general son excelentes agentes de retención de agua y la carboximetil celulosa de sodio (Figura II.16) exhibe un comportamiento tixotrópico con una adecuada cinética de recuperación de la viscosidad luego de una perturbación (por ejemplo, el esfuerzo de corte involucrado durante la aplicación) que permite una correcta nivelación y una satisfactoria resistencia al escurrimiento.

La cantidad empleada generalmente es 0,50 % sobre la pintura y se pueden incorporar tanto en la base de molienda como en la etapa final de ajuste de viscosidad. Los éteres de celulosa se emplean además en enduidos y materiales texturizados.

II.3.4 Caucho natural modificado

El caucho natural es un polímero de isopreno (butadieno mono sustituido) con diversas estructuras posibles, Figura II.17.

El caucho natural tiene elevado peso molecular con un valor medio aproximado de 5000 y una configuración mayoritaria del tipo cis-1,4. Puede obtenerse de casi 500 especies diferentes de plantas de un látex que exuda al cortarse la corteza del árbol; el látex es una dispersión acuosa que contiene un 25-40% de hidrocarburos de caucho, estabilizada por una pequeña cantidad de material proteico y ácidos grasos. El látex se acumula, coagula, lava y seca por procesos diferentes. Actualmente y debido a las variaciones en las propiedades que presenta el caucho natural, éste fue reemplazado enteramente por caucho sintético en la industria de la pintura.

II.4 RESINAS TIPO POLIÉSTER

Una resina poliéster es un material obtenido por reacción de condensación de uno o más poliácidos con uno o más polialcoholes. Consecuentemente y desde un punto de vista químico el término

poliéster involucra a poliésteres saturados e insaturados y a los productos alquídicos; sin embargo, estos últimos incluyen generalmente una modificación con ácidos grasos y por lo tanto se los considera en forma separada.

Los poliésteres pueden ser formulados y elaborados con bajo peso molecular para su empleo en composiciones de altos sólidos o bien con alto peso molecular, ya sea con grupos funcionales hidroxilo y/o carboxilo.

Las resinas poliéster son tal vez el ejemplo más representativo de los polímeros de condensación; la síntesis se lleva a cabo generalmente a alta temperatura, en presencia de catalizadores.

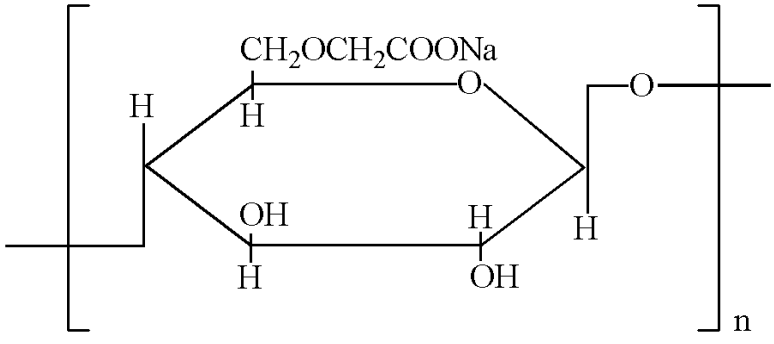


Figura II.16. Estructura de la carboximetil celulosa de sodio

La diversidad de poliácidos y polialcoholes con distinta funcionalidad (mono, di, tri, etc.) y diferente estructura (lineal, ramificada, ciclo alifática y aromática) hace posible el diseño de resinas poliéster con ciertas propiedades finales.

Así por ejemplo, se pueden preestablecer algunos parámetros fundamentales tales como peso molecular, contenido de grupos funcionales (hidroxilo y carboxilo) y grados de entrecruzamiento y de ramificación a partir del análisis estructural de las materias primas a emplear en la poliesterificación.

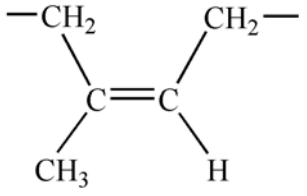
II.4.1 Poliésteres saturados

La selección de polialcoholes y de ácidos carboxílicos sin dobles ni triples enlaces permite la obtención de los llamados poliésteres saturados. Las materias primas más comunes en la síntesis de los mismos son las siguientes:

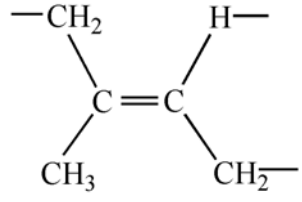
Ácidos carboxílicos. ácido isoftálico (aromático), ácido tereftálico (aromático), anhídrido trimelítico (aromático), ácido 2,4 ciclohexano dicarboxílico (ciclo alifático), ácido adípico (alifático), ácido sebásico (alifático) y ácido laúrico (alifático), Figura II.18.

Los ácidos aromáticos, a través de su núcleo, otorgan resistencia química, dureza y brillo a la película. Las estructuras aromáticas son rígidas y voluminosas; en general, los poliésteres con alta concentración de grupos aromáticos en su estructura generan películas de pobre flexibilidad.

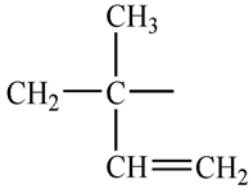
La temperatura de esterificación depende del tipo de ácido aromático; así, por ejemplo, el isoftálico es más reactivo y por lo tanto requiere menor temperatura de proceso.



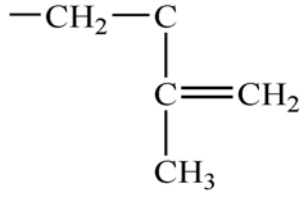
Cis-1,4



Trans-1,4



1,2



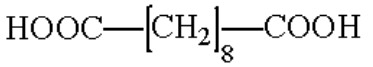
3,4

Figura II.17. Estructuras posibles del caucho natural

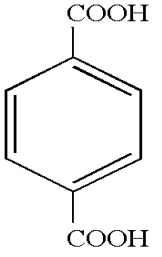
Los ácidos alifáticos de cadena lineal arriba citados tienen un marcado efecto plastificante, el cual es directamente proporcional al número de carbonos de su cadena; usualmente se los combina con ácidos aromáticos ya que le confieren a la película un comportamiento marcadamente plástico.

El ácido alifático más utilizado es el ácido adípico ya que este diácido mejora la aplicabilidad, el aspecto de la película, la flexibilidad, etc. Sin

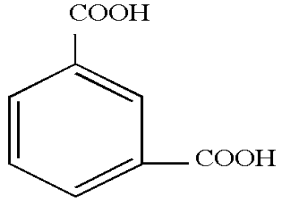
embargo, presenta baja resistencia mecánica por lo que se lo emplea conjuntamente con diácidos aromáticos.



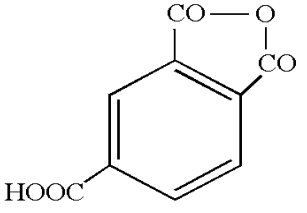
Ácido sebásico



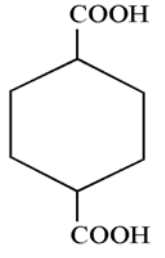
Ácido tereftálico



Ácido isoftálico



Anhídrido trimelítico



Ácido 2, 4 ciclohexano dicarboxílico

Figura II.18. Ácidos carboxílicos empleados en la elaboración de poliésteres saturados

Los diácidos de cadena lineal mejoran la flexibilidad, el comportamiento reológico y por ente la aplicabilidad; sin embargo, le confieren baja resistencia a los reactivos químicos y a la saponificación, con elevada permeabilidad al vapor de agua lo que implica un comportamiento no apto para pinturas anticorrosivas.

Los ácidos cicloalifáticos constituyen una buena alternativa ya que presentan una respuesta satisfactoria a los requerimientos de flexibilidad, resistencia química, dureza, etc., intermedia entre las que confieren los aromáticos y los alifáticos de cadena lineal.

Los monoácidos, tal como el ácido laúrico, se emplean en poliésteres formulados con reactivos de alta funcionalidad para controlar el grado

de entrecruzamiento y en consecuencia el peso molecular, compatible con las exigencias preestablecidas.

Polioles. Neopentilglicol, trimetilol etano, trimetilol propano, 1-4 butanodiol, 1-4 ciclohexanodimetanol, etilén glicol, propilén glicol, dietilén glicol y dimetilol propiónico, Figura II.19.

Los trioles de cadena ramificada generan polímeros con alto grado de entrecruzamiento pero con satisfactorias propiedades mecánicas; la resistencia química es una característica fundamental de las resinas poliéster basadas en este tipo de trioles.

Por su parte, los dioles ramificados con uno o dos grupos metilo otorgan cierto grado de rigidez a la molécula y una alta resistencia a los agentes químicos ya que los citados grupos metilo impiden el contacto de los agentes externos con la unión éster.

En lo referente a los dioles lineales de cadena corta o éteres dioles, prácticamente no se usan para formular y elaborar poliésteres de alta eficiencia (elevado peso molecular) ya que las propiedades mecánicas y químicas no son significativas; además el rendimiento de la esterificación es reducido porque son volátiles y muy solubles en agua, lo que genera pérdidas durante la reacción.

Los dioles lineales de cadena larga y los cicloalifáticos presentan en cambio un muy balance de propiedades mecánicas y químicas; los de cadena lineal aportan flexibilidad mientras que los cicloalifáticos otorgan dureza y resistencia química a la película.

Los poliésteres saturados no tienen capacidad de entrecruzamiento, motivo por el cual estas resinas no se utilizan como único aglutinante en pinturas y recubrimientos. Sus características termoplásticas requieren agentes de entrecruzamiento para interactuar con los grupos reactivos presentes en la resina poliéster, con el fin de alcanzar elevado peso molecular y en consecuencia propiedades adecuadas de la película.

El tipo de agente de curado define la temperatura a la cual debe procesarse el sistema; los más frecuentes se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Sistemas líquidos: basados en poliéster-melamina y poliéster-poliuretano.

- Sistemas acuosos: poliéster-melamina.

- Sistemas en polvo: poliéster-epoxi, poliéster-poliuretano y poliéster-triglicil isocianurato (poliéster puro).

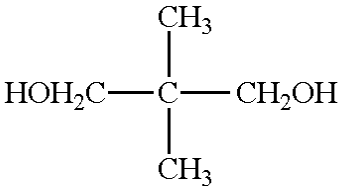
Los principales usos de las resinas poliéster se encuentran en la industria automotriz (autopiezas sometidas a agentes corrosivos, hidrocarburos y/o alta temperaturas; pinturas base para sistemas bicapa), en el repintado de chapas para electrodomésticos, en recubrimientos para envases y en sistemas para madera, metal, mampostería y plástico, Tabla II.4.

Algunos esquemas de las reacciones de curado se indican en las Figuras II.20, II.21 y II.22. En la industria automotriz se emplean sistemas poliéster-poliisocianato o poliéster puro en pinturas en polvo para autopiezas expuestas al exterior y poliéster-epoxi en pinturas también en polvo para piezas sometidas a altas temperaturas, ataque corrosivo, etc. Para hogar y obra, en el prepintado de chapas para electrodomésticos y artículos del hogar se emplea una base poliéster-epoxi en polvo, poliéster puro o poliéster-melamina. La aplicación se realiza mediante el llamado proceso “coil-coating”; este involucra un rollo metálico el cual es primeramente desenrollado, limpiado, tratado superficialmente, calentado para alcanzar el curado, enfriado y rebobinado en una sola etapa.

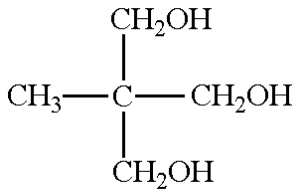
Los **poliésteres diluibles con agua** son generalmente de bajo peso molecular, hidroxifuncionales y con ramificaciones policarboxilato. Se presentan sin neutralizar solubilizados en un solvente miscible con agua (por ejemplo, isobutanol y butilglicol) o bien pre-neutralizados y disueltos en los citados solventes; también comercialmente se ofrecen emulsificados en una mezcla de agua y solvente miscible con agua. Los poliésteres diluibles con agua generalmente se entrecruzan con resinas melamina o poliisocianatos bloqueados también diluibles en agua, Figura II.23; el curado se alcanza por horneado, excepto cuando se emplean poliisocianatos libres en los que el producto se provee en dos envases y la reacción se implementa a temperatura ambiente.

II.4.2 Poliésteres insaturados

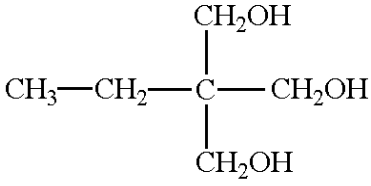
Dioles esterificados con una mezcla de anhídrido maleico y otros ácidos o anhídridos dicarboxílicos permiten la obtención de poliésteres insaturados; en algunos casos muy especiales el anhídrido maleico es reemplazado por ácido fumárico (ácido trans-butenodioico) u otro ácido dicarboxílico insaturado. Las dobles ligaduras cis del anhídrido maleico son mayoritariamente convertidas en trans a temperaturas de hasta 200ºC; estas dobles ligaduras son ahora aptas para copolimerización en cadena vía radical con un monómero de vinilo como el estireno. Durante la copolimerización, el poliéster de bajo peso molecular es entrecruzado con unidades estireno resultando en un material densamente termoendurecido, es decir insoluble en todos los disolventes usuales en la industria de la pintura.



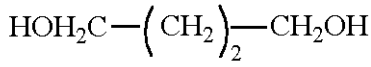
Neopentilglicol



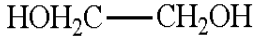
Trimetilol



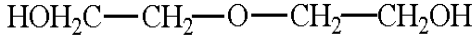
Trimetilol propano



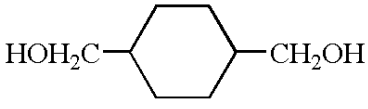
1 - 4 Butanodiol



Etilén glicol

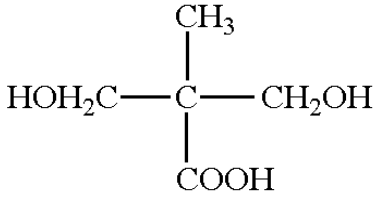


Dietilén glicol



1 -4 Ciclohexadimetanol

Propilén glicol



Dimetilol propiónico

F

Figura II.19. Polioles empleados en la elaboración de poliésteres saturados

El estireno en este caso se lo define como un disolvente o diluyente reactivo ya que si bien actúa como solvente en primera instancia, luego reacciona y se incorpora a la estructura de la resina.

Los poliésteres insaturados incluyen usualmente estireno en una relación en peso 2/1 resina/monómero de vinilo. Otros poliésteres insaturados se comercializan en solventes no reactivos tales como ésteres e inclusive como emulsiones diluibles con agua.

Los sistemas poliésteres insaturados son ecológicamente aceptables, aunque el vapor de estireno puro es nocivo para la salud en niveles superiores a las 20 ppm en el aire.

El curado de estas resinas tienen aspectos relevantes que deben ser considerados. La iniciación de la reacción puede implementarse a través de un peróxido orgánico (peróxido de metil etil cetona o ciclohexanona) o fotoquímicamente con luz UV; luego se completa en presencia de aceleradores (octoato de cobalto o aminas terciarias aromáticas).

Las pinturas basadas en poliésteres insaturados, para curado con iniciadores y aceleradores de la reacción, se presentan en doble envase: el componente A que incluye la resina, el acelerador, los pigmentos y los aditivos y el componente B que contiene el iniciador en solución.

La reacción de entrecruzamiento comienza cuando ambos componentes son mezclados y el tiempo útil depende de la composición y la temperatura. Debido a que no se evaporan solventes durante el curado, elevados espesores de película resultan posibles alcanzar en una sola aplicación.

Durante el curado de la película, la reacción de entrecruzamiento es inhibida por la acción del oxígeno del aire sobre la superficie la que permanece en estado pegajoso. Una forma de resolver este problema involucra la incorporación de una pequeña cantidad de parafina en el componente A, la cual flota en superficies horizontales durante el curado formando una capa protectora contra el oxígeno; esta capa debe ser posteriormente removida.

Otra solución comercialmente empleada consiste en modificar la resina poliéster con grupos éteres alifáticos no saturados que actúan como unidades auto-oxidantes.

La temperatura de curado de un poliéster insaturado frecuentemente alcanza un valor de 70ºC; resulta oportuno mencionar que las parafinas empleadas tienen un punto de fusión de aproximadamente 55ºC.

Tabla II.4. Clasificación de los poliésteres saturados			
Estructura*	**Rango del peso Molecular**	**Agente de entrecruzamiento**	**Aplicaciones**
Lineal de alto peso molecular, hidroxi funcional	10000 a 30000	Ninguno, resinas de melamina	Tintas, pinturas y esmaltes para envases
Lineal de bajo peso molecular, hidroxi funcional	1000 a 7000	Resinas de melamina, poliisocianatos bloqueados	Tintas, pinturas y esmaltes para envases; pinturas industriales
Ramificada de bajo peso molecular, hidroxi funcional	1000 a 5000	Resinas de melamina, poliisocianatos libres o bloqueados	Pinturas para automóviles e industria en general
Ramificada de bajo peso molecular, carboxi funcional	1000 a 5000	Resinas epoxi, triglicil isocianurato Resinas de melamina	Pinturas en polvo para la industria Sistemas acuosos para usos varios

*** La relación –COOH / HO^- define si el poliéster es hidroxi funcional o carboxi funcional**

El “gel coat”, conocido vulgarmente como gelco, es un poliéster insaturado de características tixotrópicas (alto espesor), reforzado con fibra de vidrio. El “gel coat” es muy empleado como revestimiento en

embarcaciones deportivas y piletas de natación, donde habitualmente se lo utiliza sobre una matriz la cual hace las veces de “negativo”.

La primera capa se diluye con acetona y luego de alcanzar el espesor final trabajándolo como un cosmético, se aplica el plástico el cual impide el acceso de oxíge*no.*

El curado por radiación puede ser usado como una alternativa, generalmente en presencia de peróxidos.

En este caso los productos, usualmente no pigmentados, se presentan en un solo envase en el cual está incorporado en bajos niveles porcentuales el foto iniciador, el cual se descompone en radicales reactivos bajo la acción de una intensa radiación UV de 300 a 400 nm de longitud de onda.

El curado por UV requiere superficies planas para lograr una incidencia uniforme de la radiación. La gran cantidad de iniciadores de la reacción formados producen el curado en pocos segundos.

La principal aplicación de los poliésteres saturados está circunscripta a barnices para madera y muebles; las películas presentan en general elevada dureza, adecuado brillo y satisfactoria resistencia a reactivos químicos.

Resulta oportuno mencionar que la masilla poliéster, desde un punto de vista químico, es un poliéster insaturado sin solvente o bien con un solvente reactivo.

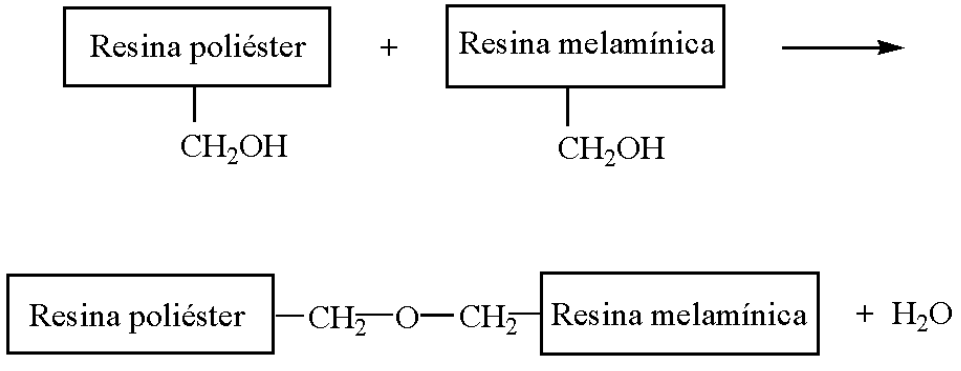


Figura II.20. Reacción tipo de curado por horneado entre los grupos metilol de la resina poliéster y de la melamínica

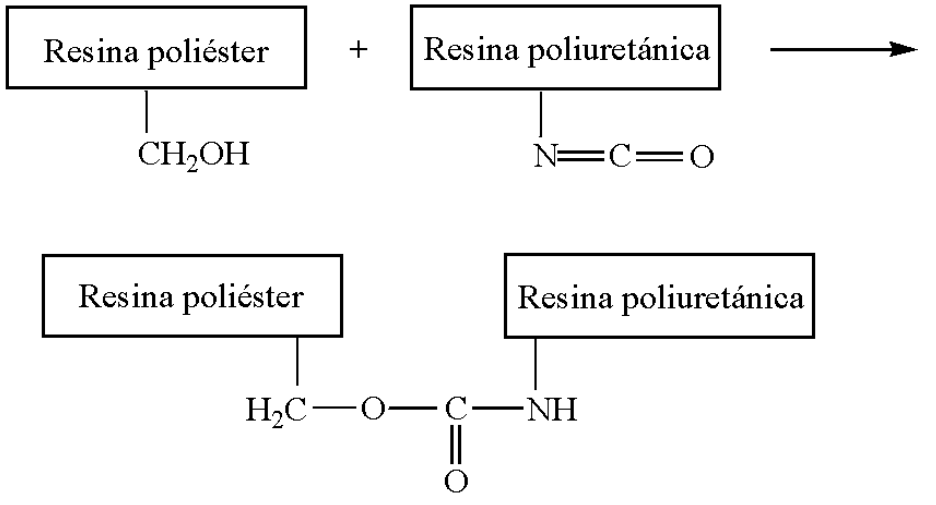


Figura II.21. Reacción tipo de curado a temperatura ambiente entre el grupo metilol de la resina poliéster y la función isocianato de la resina poliuretánica

II.5 ACRILATOS CURADOS POR RADIACIÓN

Los acrilatos que curan por radiación son acrilatos insaturados que pueden obtenerse a partir del ácido acrílico (ácido propenoico) o sus derivados (por ejemplo, acrilato de etilo) con resinas reactivas tales como poliésteres, poliéteres, epoxídicas y uretánicas.

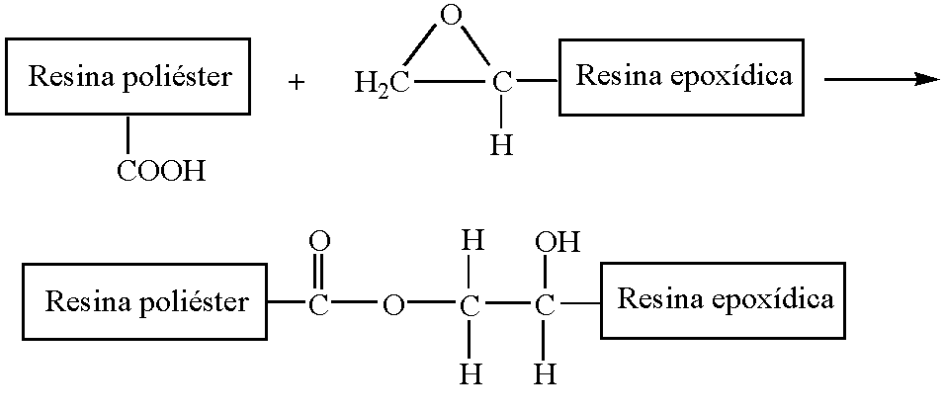


Figura II.22. Reacción tipo de curado por horneado entre el grupo carboxilo de la resina poliéster y la función característica de la resina epoxídica

Poli-isocianato **Poli-isocianato bloqueado XH,**

Figura II.23. Estructura de poliisocianatos libres y bloqueados

Estos acrilatos no deben ser confundidos con las resinas acrílicas (poliacrilatos) ya que contienen dobles ligaduras remanentes que polimerizan durante el curado mientras que en las acrílicas las dobles ligaduras se convierten en simples enlaces no reactivos durante la síntesis.

Los acrilatos insaturados generalmente son demasiado viscosos, lo cual obliga a su ajuste de viscosidad ya sea usando acrilatos líquidos monoméricos que actúan como diluyentes reactivos (diacrilato del etilén glicol, diacrilato de hexanodiol, triacrilato de trimetilol propano, etc.) o bien empleando un solvente inerte como la metil isobutil cetona; los diluyentes reactivos permiten alcanzar mayores espesores que los solventes inertes.

Los acrilatos de bajo peso molecular tienen una elevada tensión de vapor y además son irritantes para la piel; en consecuencia, durante la etapa de fabricación de la resina se deben incorporar completamente por polimerización.

En el caso de las emulsiones acuosas, los acrilatos se eliminan simultáneamente con el agua en forma de vapor y por lo tanto disminuye la significación del problema arriba citado.

El curado por radiación UV de los acrilatos insaturados tiene lugar rápidamente, inclusive a una velocidad mayor que en los poliésteres insaturados.

Sin embargo, en el caso de productos alto espesor pigmentados, el curado por radiación de electrones es técnica y económicamente más conveniente, a pesar de la alta inversión inicial que requiere la planta; el curado se alcanza en una fracción de segundo, debido a la elevada energía cinética de los electrones y no requiere la presencia del foto iniciador de la reacción de polimerización.

La principal área de aplicación de los acrilatos insaturados que curan por radiación es la elaboración de barnices para madera y muebles en general, pinturas para papel y tintas de imprenta. También se emplean

exitosamente en algunos plásticos y sustratos minerales como el vidrio; por el contrario, no se recomienda para superficies metálicas debido a la baja tensión de adhesión de la película.

II.6 RESINAS ALQUÍDICAS

Un material polimérico derivado de la reacción de polioles y poliácidos es técnicamente una resina alquídica o simplemente un “alquid”; sin embargo, el término se aplica exclusivamente a productos modificados con ácidos grasos naturales o sintéticos mientras que los materiales no modificados se denominan comúnmente poliésteres.

La reacción involucra la combinación de los grupos carboxilo de los poliácidos y de los hidroxilo de los polioles; la modificación de la cadena poliéster se desarrolla a través de reacciones de esterificación de los hidroxilo remanentes de la cadena poliéster y los carboxilo de los ácidos grasos.

Un alquid puro es un polímero formado únicamente por la reacción de poliesterificación del anhídrido ftálico como diácido y glicerina y/o pentaeritritol como polioles y ácidos grasos secantes, semisecantes o no secantes, en diferentes proporciones entre sí, como modificadores primarios del poliéster, Figura II.24. El término glyptal se emplea genéricamente en Europa para denominar las resinas alquídicas como una alternativa al término “alquid”.

La glicerina no se sintetiza para la elaboración de resinas alquídicas; es un producto natural (alcohol trihidroxilado) obtenido a partir de aceites vegetales (triglicéridos).

Por su parte, los alquídicos modificados tienen en su composición otros poliácidos y polioles diferentes al ftálico y glicerina y/o pentaeritritol que conforman un alquid puro; estos poliácidos y polioles se los denomina frecuentemente modificadores estructurales.

Sin embargo, alquídicos modificados también se obtienen por mezclado o por reacción para mejorar determinadas propiedades (compuestos fenólicos, derivados de la colofonia, acrílicos, etc.); en este caso, los materiales adicionados se los define como modificadores específicos del poliéster.

La estructura lineal de un poliéster ideal a partir del anhídrido ftálico y glicerina se indica en la Figura II.25 mientras que aquella correspondiente a un alquid puro se observa en la Figura II.26.

En las etapas iniciales de la reacción el producto tiene estructura lineal; no obstante si la esterificación continúa se produce un

entrecruzamiento entre cadenas (“cross-linking”). La longitud de la cadena y la magnitud molecular dependen del proceso de condensación.

La parte resina o poliéster de la molécula le confiere a la película de pintura características de dureza y de resistencia mientras que el ácido graso regula la flexibilidad, adhesión y solubilidad en disolventes de bajo costo.

Las materias primas usuales para la elaboración del poliéster, llamadas frecuentemente estructurales, son las siguientes:

Polialcoholes. Pentaeritritol y dipentaeritritol (polihidroxilados); glicerina, trimetilol propano y trimetilol etano (trihidroxilados); etilén glicol, propilén glicol y dietilén glicol (dihidroxilados).

Poliácidos. Ácido cítrico y anhídrido trimelítico (triácidos); anhídrido ftálico, anhídrido maleico y ácido tereftálico (diácidos).

Por su parte, los **ácidos grasos de origen natural o sintético** (secantes, semisecantes y no secantes) empleados como modificadores primarios de la estructura poliéster son los siguientes:

***Saturados*.** Ácidos láurico (12 C), palmítico (16 C) y esteárico (18 C).

Monoinsaturados. Oleico (18 C), ricinoleico (18 C, 1 HO^-).

Diinsaturados. Linoleico (18 C).

Poliinsaturados. Linolénico (18 C), eleosteárico (18 C).

II.6.1 Modificadores de las resinas alquídicas

II.6.1.1 Primarios

Las propiedades de las resinas alquídicas difieren significativamente cuando se emplean en la esterificación diferentes ácidos grasos o aceites vegetales.

En particular las propiedades más remarcables que se logran con distintos aceites son las siguientes:

Lino (ácido oleico, 19%; linoleico, 25%; linolénico, 47%): buen color, con cierta tendencia al amarillamiento; adecuado secado, resistencia al agua y al exterior.

Lino/tung (ácido oleico, 19%; linoleico, 25%; linolénico, 47% / (ácido oleico, 6%; linoleico, 2%; eleosterárico, 88%): mayor tendencia al amarillamiento y secado más rápido que el anterior; muy buena resistencia al agua y durabilidad al exterior.

Soja (ácido oleico, 27%; linoleico, 54%; saturados, 13%): muy buen color (claro), no amarillea mucho; secado lento; regular resistencia al agua y durabilidad al exterior.

Lino/ricino (ácido oleico, 19%; linoleico, 25%; linolénico, 47%/(saturados, 3%; ácido oleico, 7%; ricinoleico, 88%; linoleico, 2%): buen color (claro), no amarillea; adecuado secado y resistencia al agua; excelente durabilidad al exterior.

En muchos países se emplean aceites animales; como ejemplo puede citarse el aceite de pescado. En Argentina no se selecciona como modificador primario debido a su fuerte olor.

El aceite de girasol también se lo emplea en pinturas; en muchos casos, se lo considera con propiedades similares al aceite de soja (los constituyentes fundamentales son el ácido linolénico y el ácido oleico).

Las características relativas del comportamiento de resinas alquídicas basadas en ftalato de glicerilo modificadas con aceites secantes diferentes al 50% en peso se indican en la Tabla II.5

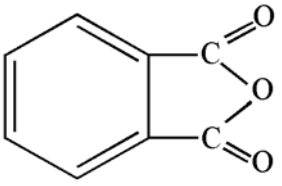
La velocidad de endurecimiento es el tiempo relativo para el secado al horno con el fin de alcanzar una cierta dureza; la retención de color y de brillo corresponden a una pigmentación con TiO_2 y exposición al exterior; la resistencia al agua se refiere a la permeabilidad de las películas de similar dureza y finalmente la resistencia al tizado es el valor relativo con rojo de toluidina como pigmento (falla rápidamente a la intemperie).

II.6.1.2 Estructurales

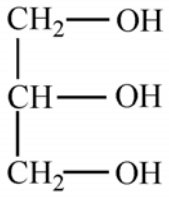
El **anhídrido ftálico** tiene tendencia a formar estructuras cíclicas cuando la cadena del polímero está integrada por 10 a 15 moléculas del diácido; la disposición orto de los dos grupos carboxilo permite su reacción con los hidroxilo terminales para alcanzar una conformación de anillo (ésteres cíclicos). Consecuentemente, el peso molecular de estos poliésteres es limitado como para asegurar óptimos propiedades de película.

La selección de **diácidos de núcleos aromáticos con grupos carboxilo no contiguos** (ácidos isoftálico y tereftálico por ejemplo) conduce a mayores pesos moleculares y por lo tanto permite elaborar

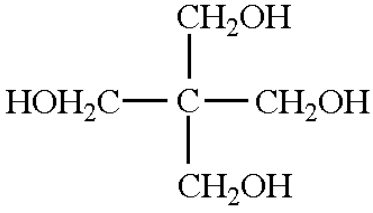
resinas alquídicas, con elevados contenidos porcentuales de aceite, de excelente calidad para esmaltes o pinturas de alto contenido de sólidos.



Anhídrido ftálico



Glicerina



Pentaeritritol

Figura II.24. Materias primas que conforman la estructura poliéster de una resina alquídica pura

La **glicerina** es un polialcohol natural con tres grupos hidroxilo adyacentes en su estructura molecular; el secundario presenta menor reactividad por impedimento estérico y por lo tanto la funcionalidad real de la glicerina es 2,6/2,8 en lugar de la teórica 3,0.

Además, la glicerina se descompone térmicamente en medio ácido para generar acroleína, de características tóxicas y olor desagradable; la deshidratación genera subproductos coloreados que contribuyen la inestabilidad del color de la resina y las películas de pintura, Figura II.27.

Los polioles sintéticos no presentan las desventajas de la glicerina. Así por ejemplo, el **pentaeritritol** con 4 grupos hidroxilo permite elaborar resinas de elevado peso molecular y en consecuencia pinturas y esmaltes con mejores propiedades de secado, dureza, flexibilidad, retención de color y brillo, resistencia al amarilleo y durabilidad a la intemperie que las basadas en glicerina.

Por su parte, el **trimetilolpropan**o y el **trimetiloetano** conducen a un excelente balance de propiedades mecánicas y químicas.

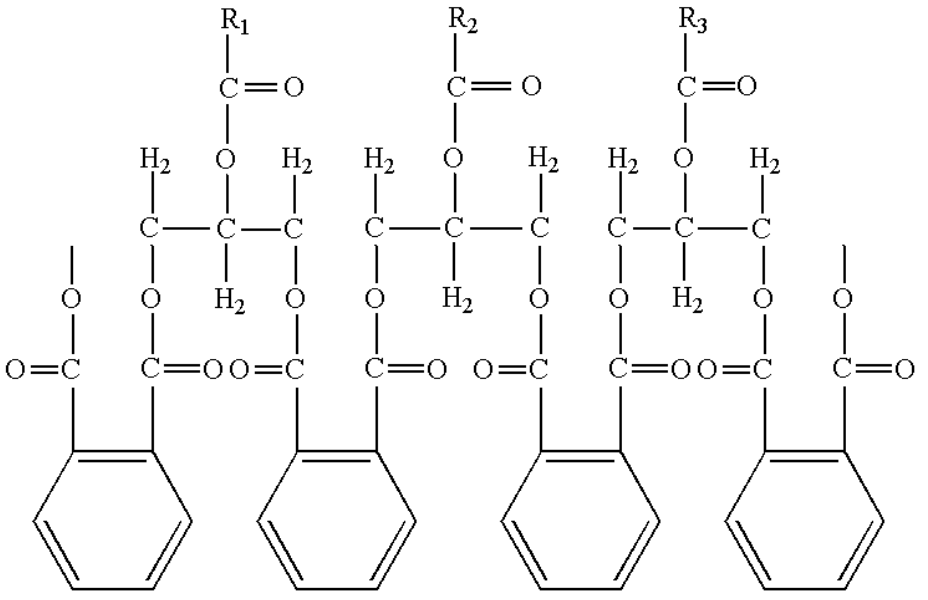


Figura II.25. Estructura lineal de un alquid puro ideal

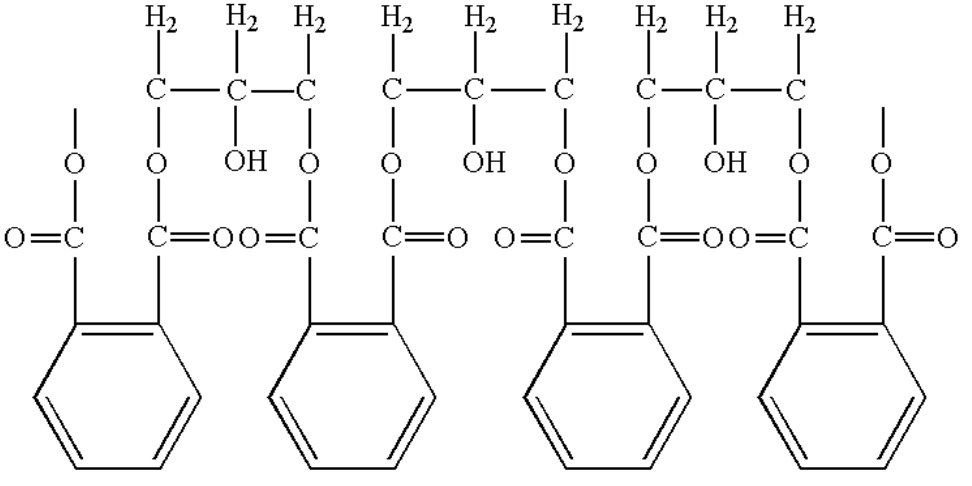


Figura II.26. Estructura lineal de un poliéster ideal parcialmente esterificado

Tabla II.5. Comportamiento de resinas alquídicas modificadas con diferentes aceites secantes*					
55% de aceite sobre resina	**Propiedad relativa**				
	Velocidad de curado	**Retención de color**	**Retención de brillo**	**Resistencia al agua**	**Resistencia al tizado**
Tung	Excelente	Regular	Excelente	Excelente	Malo
Soja	Malo	Excelente	Malo	Malo	Muy bueno
Lino	Regular	Bueno	Regular	Regular	Regular
Ricino**	Regular	Muy bueno	Regular	Regular	Excelente

(*) La calificación contempla los términos: malo, regular, bueno, muy bueno y excelente
(**) Deshidratado

II.6.1.3 Específicos

La **resina colofonia** y las derivadas de la misma (ésteres y aductos con anhídrido maleico o productos fenólicos) mejoran el secado y la dureza de las películas alquídicas al aportar propiedades similares al poliéster de la resina sin modificar la funcionalidad del sistema; sin embargo, estos modificadores generalmente disminuyen la retención del color y la resistencia al exterior.

Las **resinas fenólicas-formaldehído** generan productos de elevada dureza y resistencia al agua y agentes químicos diversos; para mejorar la compatibilidad se incorporan durante el proceso de síntesis de la resina alquídica.

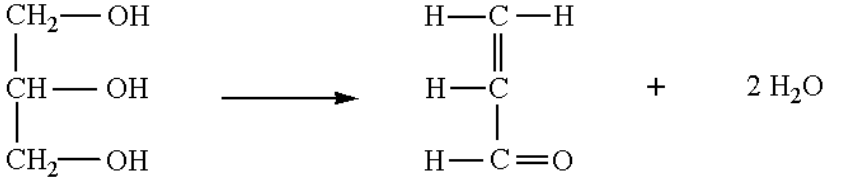
Las **resinas acrílicas** complementan las características de las alquídicas, otorgándoles mejores propiedades de secado, resistencia química, durabilidad al exterior, retención de color y brillo, etc.

Los monómeros acrílicos, a través de sus dobles ligaduras, se pueden adicionar a los dobles enlaces de los ácidos grasos o bien los grupos reactivos del componente acrílico que se seleccione (carboxilo,

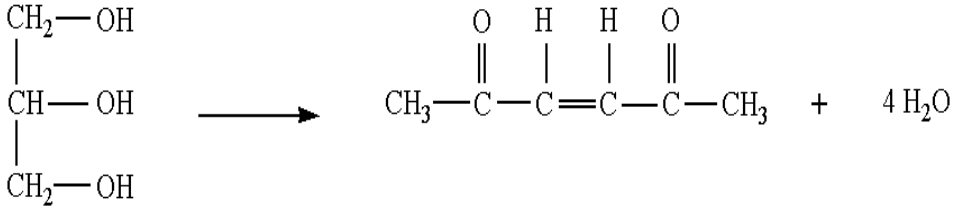
hidroxilo, epoxi, amino, etc.) pueden reaccionar con los carboxilo y/o hidroxilo de la alquídica.

El **estireno** como monómero modificante permite la elaboración de resinas para pinturas de alta resistencia; el estireno reacciona sobre la unión doble de las moléculas del ácido graso a través de una polimerización “in situ” en presencia de la resina alquídica.

Los alquids estirenados presentan muy buen brillo, dureza y resistencia al agua y a agentes químicos en general pero pobre solubilidad en solventes alifáticos.



Glicerina **Acroleína**



Glicerina **Dicetona cromófora**

Figura II.27. Reacciones de la glicerina

La utilización del estireno como modificador específico de las resinas alquídicas se realiza cuidadosamente (control exhaustivo de las variables de polimerización) para evitar la rápida formación de poliestireno.

Los alquids estirenados presentan un rápido secado (aproximadamente 20 minutos al tacto) y debido a las citadas propiedades se lo emplea como revestimiento para la protección de tubos de petróleo.

Otros modificadores específicos son los aldehídos, alquil-polisiloxanos y poliamidas. También se pueden realizar otras modificaciones a las resinas alquídicas; las posibilidades son, desde un punto de vista teórico, infinitas.

Sin embargo, considerando aspectos técnico-económicos con alguna frecuencia se modifican con siliconas, resinas hidrocarbonadas, derivados cetónicos, etc.

II.6.2 Clasificación de las resinas alquídicas

II.6.2.1 Provisión del modificador primario

El empleo de ácidos grasos naturales o sintéticos permite una reacción de esterificación directa en una única etapa; los ácidos grasos y los polioles se agregan en una proporción adecuada a la composición del aceite establecida en la formulación de la resina.

Este método de síntesis además de permitir el diseño del tipo de polímero deseado, faculta la programación de la secuencia de carga de las diferentes materias primas con el fin de controlar la forma de la macromolécula, el peso molecular y su distribución.

Por su parte, la selección de aceites naturales requiere para la polimerización (esterificación) con el poliácido una transformación previa denominada frecuentemente alcohólisis; el aceite se trata a alta temperatura y en presencia de catalizadores adecuados con un exceso de glicerina de manera de obtener cantidades adecuadas de monoglicéridos.

Este método dispone de abundantes materias primas a costos sensiblemente inferiores.

II.6.2.2 Tipo de aceite o ácidos grasos

La selección del aceite o de los ácidos grasos para la síntesis de la resina alquídica influye significativamente en las propiedades finales de la película.

Las **resinas alquídicas secantes** emplean modificadores primarios con alto o medio nivel de insaturación; su propiedad fundamental es que reaccionan con el oxígeno atmosférico para generar películas resistentes en presencia de agentes secantes adecuados.

Las **resinas alquídicas no secantes** incluyen ácidos grasos o aceites con mínimo o nulo grado de insaturación y en consecuencia su

capacidad para formar película se logra en presencia de coligantes que reaccionan con ellos a temperaturas elevadas.

Resulta conveniente mencionar que en laboratorio se puede determinar el grado de instauración de un aceite.

Los aceites se clasifican en secantes, semisecantes y no secantes según el número de uniones dobles que contienen; el índice de iodo (método normalizado) es frecuentemente empleado en la industria para determinar el grado de insaturación de un aceite.

II.6.2.3 Contenido porcentual de aceite

La química de la pintura generalmente clasifica a las resinas alquídicas sin modificadores específicos sobre la base de su contenido en aceite, Tabla II.6.

Cuando el proceso de elaboración emplea directamente ácidos grasos se debe calcular la composición teórica del aceite.

El nivel de aceite influye sobre el mecanismo de curado, la solubilidad en disolventes, forma de aplicación, propiedades químicas y mecánicas de la película, compatibilidad con otros componentes, costo, etc.

Tabla II.6. Resinas alquídicas según el contenido de aceite

Clasificación	**Corta**	**Media**	**Larga**
Nivel de aceite, %	20-45	45-55	55-80

Así por ejemplo, la modificación de la cadena poliéster con cantidades crecientes de aceite (carácter alifático) aumenta la solubilidad en disolventes de bajo costo; disminuye la viscosidad ya que las voluminosas moléculas de los ácidos grasos actúan como plastificantes del poliéster (mayor flexibilidad y menor dureza); mejora la nivelación y por lo tanto el brillo inicial, la adhesión de la película, el mojado del sustrato y la aplicabilidad debido a la citada acción plastificante de los ácidos grasos; decrece la retención de brillo debido a la menor presencia de núcleos aromáticos y finalmente también baja la retención del color debido a que las dobles ligaduras de los ácidos grasos se

reacomodan por la acción de la luz y el calor desarrollando estructuras cromóforas responsables del amarillamiento u oscurecimiento de la película.

Las resinas alquídicas con largo y medio nivel de aceite se emplean usualmente para un secado oxidativo a temperatura ambiente en presencia de agentes secantes mientras que las de bajo contenido curan con el oxígeno del aire forzado por el calor (horneado).

Los agentes secantes más usuales son productos derivados de metales tales como el cobalto, zirconio y manganeso en bajos niveles porcentuales.

Las resinas alquídicas se emplean como material formador de película en fondos anticorrosivos, pinturas intermedias y de terminación para ambientes exteriores, industriales no muy agresivos y marinos.

II.6.3 Resinas alquídicas diluibles con agua

Resinas alquídicas de corto y mediano contenido de aceite (valor ácido superior a 40) se neutralizan con elevados niveles de amoníaco o aminas y diluyen con agua (actúa como co-solvente) durante la etapa final del proceso de elaboración.

Estas resinas curan por oxidación natural o forzada térmicamente o bien con resinas melamínicas diluibles con agua.

Otras resinas alquídicas con reducido valor ácido y elementos hidrofílicos en su molécula (cadenas poliéteres por ejemplo) conforman sistemas coloidales en fase acuosa; requieren mínimo contenido de amoníaco o aminas para su estabilización e incluyen bajo nivel de co-solvente orgánico.

Las resinas alquídicas convencionales, parcialmente disueltas en solventes orgánicos, pueden emulsificarse en agua con elevadas cantidades de surfactantes; la típica aplicación de emulsiones alquídicas largas en aceite es para la impregnación y el lustrado de maderas.

II.6.4 Métodos de producción

El **proceso por fusión** es el más antiguo; las materias primas se tratan térmicamente en reactores, generalmente calefaccionados en forma directa, bajo agitación adecuada debido a las altas viscosidades de la resina al final del proceso.

Esto último fundamenta la solubilización en solventes para su comercialización.

El **método por solventes** involucra una transferencia térmica a través de fluidos intermediarios adecuados y una agitación mecánica optimizada según la evolución de la viscosidad del sistema.

La reacción se desarrolla en un medio solvente que opera en condición de reflujo en un circuito cerrado para permitir la eliminación del agua de reacción (destilación azeotrópica) y el retorno del solvente al reactor.

La atmósfera de trabajo está saturada de vapor del solvente a una presión ligeramente positiva para asegurar un ambiente inerte.

II.7 RESINAS ACRÍLICAS

El término resina acrílica está vinculado a todos aquellos materiales que se elaboran por polimerización de diferentes monómeros constituidos por ésteres de los ácidos acrílico y metil acrílico con alcoholes diversos, Figura II.28.

Los citados ésteres pueden presentar o no grupos funcionales reactivos remanentes, Tabla II.7.

La reacción de polimerización de los monómeros acrílicos es una típica reacción de adición a través de las dobles ligaduras de los monómeros correspondientes; esta reacción de adición es similar a la que tiene lugar entre el estireno (vinil benceno) y el metacrilato de etilo que se presenta posteriormente.

Los alcoholes que se emplean usualmente para esterificar los ácidos acrílico y metacrílico pueden ser de bajo o alto peso molecular y a la vez mono o poli hidroxilados; la selección depende del tipo de resina acrílica que se desee manufacturar.

Las resinas acrílicas puras consisten sólo en homopolímeros o a veces en copolímeros obtenidos a partir de monómeros acrílicos; se caracterizan por su buena resistencia química y a la exposición en exteriores.

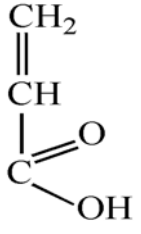
Las propiedades están determinadas por el peso molecular medio, la distribución del peso molecular y la temperatura de transición vítrea (Tg); esta última es en realidad un pequeño rango de temperatura para la mayoría de los polímeros en el que la estructura amorfa viscosa o similar a un caucho evoluciona hacia un estado quebradizo característico de un vidrio.

El peso molecular y su distribución dependen de las variables de polimerización; bajos valores (1000 a 3000) se emplean en pinturas para altos sólidos y de algunas decenas de mil para pinturas convencionales.

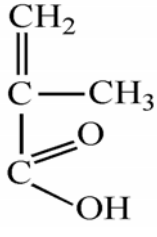
Una estrecha distribución de tamaño molecular es deseable para alcanzar soluciones de menor viscosidad y por lo tanto de mayor contenido de sólidos.

En las resinas acrílicas de secado físico (termoplásticas), la Tg debe ser igual o ligeramente mayor a la temperatura ambiente; a medida que se incrementa su valor aumenta la dureza de la película. En general la Tg de los metacrilatos es más alta que la de los acrilatos correspondientes, Tabla II.8.

Tabla II.7. Monómeros acrílicos
1. Ésteres sin grupos funcionales reactivos Acrilato y metacrilato de metilo, etilo, n-butilo, 2-etilhexilo, dodecilo, etc.
2. Ésteres con grupos funcionales reactivos Acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo, glicerilo, etc.
3. Ácidos acrílico y metacrílico



Ácido acrílico



Ácido metil acrílico

Figura II.28. Estructura de los ácidos acrílicos

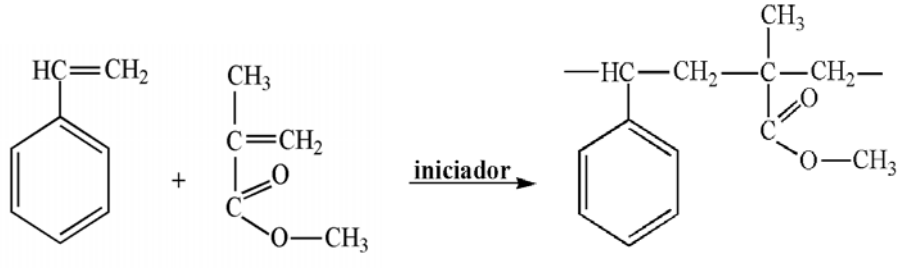
Los acrilatos y metacrilatos son copolimerizados (también a través de reacciones de adición) con estireno (vinil benceno) o sus derivados (por ejemplo α-metil estireno) para producir acrilatos estirenados; estos productos disminuyen el costo de las resinas acrílicas y promueven la dureza, la resistencia al agua y a los álcalis pero simultáneamente incrementan la susceptibilidad al amarillamiento y al tizado de la película, Figura II.29.

II.7.1 Elaboración de resinas acrílicas

Los monómeros acrílicos pueden polimerizarse en condiciones diferentes, las que influyen sobre las propiedades finales de la resina. Los procesos pueden desarrollarse en solución (el más utilizado), en masa, en emulsión y en suspensión.La polimerización en solución se lleva cabo en reactores agitados, provistos de condensador y sistema de reflujo. La mezcla de monómeros se emplea en solución (30 a 70% en peso) de solventes alifáticos y aromáticos, aromáticos y ésteres o bien cetonas y ésteres. El control de la concentración y de la viscosidad del medio permite obtener polímeros con estrecha distribución de pesos moleculares.

Tabla II.8. Temperatura de transición vítrea (Tg), °C

Monómero acrílico	Acrilato	Metacrilato
Metilo	10	105
Etilo	-22	65
N-butilo	-54	-10
2-hidroxietilo	-15	55
H (ácido)	106	228



Estireno **Metacrilato de metilo** **Metil metacrilato poli estirenado**

Figura II.29. Resina acrílica estirenada

La mezcla solvente se selecciona contemplando el peso molecular medio y su distribución como así también el contenido de sólidos de la solución final; la composición de la mezcla solvente define a su vez la temperatura de la polimerización.

Las resinas acrílicas elaboradas en solución se obtienen a través de reacciones en cadena; el proceso más utilizado es el llamado por radical libre en el que la polimerización transcurre en etapas bien definidas (iniciación, propagación y terminación).

Durante la primera etapa la especie iniciante (peróxidos o azo compuestos) se descompone generando grupos de átomos con electrones desapareados (radicales libres) los que reaccionan rápidamente con las moléculas del monómero generando nuevos radicales libres que se convierten en los verdaderos iniciadores de la reacción.

En el proceso de obtención por solución, la descomposición del iniciador se produce generalmente por acción del calor.

Luego, las unidades monoméricas activadas se adicionan al sitio reactivo de otro monómero (doble enlace) generando nuevos radicales libres, los que se propagan rápidamente en cadena de una unidad estructural a la siguiente.

La concentración creciente del iniciador y la del monómero conduce a mayores probabilidades de adición (más rápida la conversión de monómero a polímero); cuando en la polimerización intervienen dos monómeros (copolímeros) o tres (terpolímero) se generan radicales libres diferentes y la estructura de la cadena depende de la afinidad relativa entre ellos.

El control del peso molecular se obtiene definiendo las condiciones del proceso que controlan la iniciación, la propagación y la terminación. En esta última etapa, los radicales generados en forma de pares electrónicos escindidos desaparecen por unión de dos cadenas radicales; en medios diluidos más alta es la probabilidad de terminación de la cadena.

II.7.2 Clasificación de las resinas acrílicas

II.7.2.1 Duras y blandas

Las resinas acrílicas constituyen una gran variedad de polímeros; la selección de los monómeros para conformar parte de la estructura del polímero permite definir las propiedades finales y los mecanismos de

curado. Considerando la dureza de la resina una vez curada, los monómeros pueden clasificarse en duros y blandos.

Los monómeros **duros** presentan una Tg superior a los 70ºC y están caracterizados por grupos funcionales voluminosos que limitan su capacidad de desplazamiento (por ejemplo, estireno) y cadenas alifáticas cortas (metacrilato de metilo, ácido metacrílico, etc.) mientras que los llamados **blandos** exhiben una Tg inferior a los 70ºC y presentan estructuras móviles y flexibles (cadenas lineales largas tales como las de los acrilatos de propilo, butilo, hexilo, dodecilo, etc.).

Los alcoholes no ramificados de alto peso molecular conducen a ésteres acrílicos blandos ya que dichas cadenas actúan como verdaderos plastificantes internos; el balance adecuado de los alcoholes seleccionados y en consecuencia de los monómeros permite definir la Tg de la resina.

II.7.2.2 Reactivas y no reactivas

La reactividad de los polímeros acrílicos está sustentada en las características de los monómeros utilizados para la formulación de las resinas acrílicas.

La presencia de grupos funcionales puede emplearse en las reacciones de curado con otras resinas; esto último permite una clasificación en resinas acrílicas reactivas o termoestables y no reactivas o termoplásticas.

Las **resinas acrílicas no reactivas o termoplásticas** están constituidas por largas cadenas hidrocarbonadas lineales o levemente ramificadas pero con mínima o nula capacidad de entrecruzamiento; se presentan frecuentemente en forma sólida laminar o esférica y están caracterizadas por un elevado peso molecular con el fin de alcanzar una adecuada resistencia química y mecánica en forma de película.

Prácticamente no tienen grupos funcionales libres, pero con el fin de mejorar la adhesión se les incorpora usualmente ácidos acrílico y/o metacrílico para disponer de grupos carboxilo polares, los que a su vez por esta característica favorecen la dispersión del pigmento, es decir que mejoran la eficiencia del proceso (menor tiempo para alcanzar similar diámetro medio de partículas asociadas).

Dado el elevado peso molecular, los solventes deben ser activos; así, por ejemplo, los del tipo aromático se emplean en los polímeros de menor tamaño relativo mientras que aquéllos de mayor grado de polimerización se solubilizan en solventes oxigenados (ésteres, éteres y cetonas).

Las **resinas acrílicas reactivas o termoestables** tienen usualmente una elevada cantidad de grupos funcionales libres (particularmente hidroxilo) aptos para reaccionar con otros grupos presentes en la co-resina seleccionada (melamina, epoxi, isocianato, etc.), generando el entrecruzamiento entre moléculas necesario para alcanzar las deseables propiedades mecánicas y químicas.

Resulta oportuno mencionar que las películas obtenidas a partir de resinas acrílicas reactivas con isocianatos conducen a películas con excelentes propiedades mecánicas y químicas; sin embargo, es frecuente la formación de "pinholes", es decir el defecto caracterizado por pequeños poros que se extienden enteramente en todo el espesor de la película.

Los monómeros susceptibles de incluirse en la cadena polimérica con grupos funcionales reactivos son los siguientes: ácido metacrílico, ácido acrílico y anhídrido maleico (función carboxilo); acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo (función hidroxilo); acrilamida, metilacrilamida y metacrilato de dimetilaminoetilo (función amido-amino) y acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo (función epoxi).

Los ácidos acrílicos son incorporados durante la elaboración de la resina acrílica para además de facilitar la polimerización, mejorar la adhesión y alcanzar solubilidad en agua.

Las resinas acrílicas termoestables pueden curar en presencia de co-resinas a alta temperatura o a temperatura ambiente; generalmente se formulan basadas en un terpolímero en el que un monómero aporta los grupos reactivos, otro imparte dureza y el restante plastifica.

La gran mayoría de las acrílicas termo convertibles curan con el agente reticulante a altas temperaturas; las co-resinas son del tipo melamina, epoxi e isocianatos bloqueados.

Las acrílicas que curan a temperatura ambiente emplean isocianato como grupo reactivo presente en la co-resina; básicamente se utilizan acrílicas hidroxiladas y la función isocianato proviene ya sea de una estructura aromática (di isocianato de toluideno, diisocianato de difenil metano, etc.) o de una estructura alifática (di isocianato de hexametileno, etc.). Estas películas de pintura adquieren excelentes propiedades químicas y mecánicas, similar a las de los sistemas horneables.

Las resinas acrílicas seleccionadas para la formulación de pinturas convertibles a temperatura ambiente se clasifican considerando la reactividad (contenido porcentual de los grupos hidroxilo presentes en

la estructura molecular) en baja o reducida (2,0 a 3,0%), alta (3,0 a 4,0%) y muy alta (4,0 a 4,8%).

Las resinas convertibles son incoloras y generan películas de pintura con elevada retención de color, muy buena resistencia a la intemperie y agentes químicos y además, excelentes propiedades mecánicas.

II.7.3 Usos de las resinas acrílicas

Las resinas acrílicas no reactivas se destinan al **repintado de automotores** (la Tg debe ser elevada para resistir altas temperaturas, el peso molecular debe presentar valores entre 100.000 y 300.000 y el balance en la composición de monómeros duros y blandos debe ser adecuado) por su excelente comportamiento a la intemperie, secado rápido, dureza mecánica, resistencia a las naftas, gasoil, kerosenes, etc. y estabilidad de color y brillo.

También se emplean en **mampostería y pisos** (la Tg se selecciona según la temperatura ambiente, el peso molecular debe estar comprendido entre 20.000 y 50.000 y los monómeros seleccionados deben conducir a una relación dureza/flexibilidad adecuada) debido a que se pueden ajustar diversas propiedades de la película según los requerimientos particulares tales como resistencia a la radicación UV y a los agentes químicos (limpiadores alcalinos, etc.).

Finalmente, las resinas acrílicas termoplásticas también se especifican para **mantenimiento industrial** por algunas de las propiedades citadas (resistencia a la intemperie, al agua, ácidos y álcalis) aunque en forma limitada debido a su pobre comportamiento frente a los solventes, mala adherencia al metal desnudo y algunas dificultades en la aplicación en sistemas convencionales.

Por su parte, las resinas reactivas o termo convertibles tienen aplicaciones múltiples.

Anteriormente, se indicó que las acrílicas termoplásticas presentan una pobre adhesión al metal desnudo pero las acrílicas termo convertibles por su parte lo hacen en forma adecuada (inicialmente el peso molecular es bajo pero luego del curado se incrementa sensiblemente favoreciendo la adhesión).

Resulta importante mencionar que en el momento en que los cauchos clorados tenían un uso limitado debido a la alta retención del tetracloruro de carbono empleado como medio solvente durante el proceso de manufactura (elevada toxicidad), las resinas acrílicas estirenadas (comercialmente conocidas como Pliolite, etc.) emergieron en el mercado como un buen sustituto de los cauchos clorados.

En lo referente a los cauchos clorados, el desarrollo tecnológico alcanzado en la fabricación de estas resinas ha permitido disminuir a niveles aceptables el contenido de tetracloruro de carbono retenido (inferior al 1% en peso) por lo que los cauchos clorados son absolutamente recomendables para fines múltiples debido a sus excelentes propiedades.

II.8 CONDENSADOS DE FORMALDEHÍDO

El formaldehído y en menor grado otros aldehídos tienen tendencia a formar enlaces entre su carbono electrofílico (deficiente en electrones) y átomos nucleofílicos (rico en electrones). La principal consecuencia es que forman monómeros con grupos metilol reactivos ($-CH_2OH$); estos, a su vez, pueden reaccionar por condensación para formar polímeros con entrecruzamiento tridimensional.

El formaldehído es un gas incoloro, fácilmente polimerizable y soluble en agua; precisamente se lo comercializa en solución con una pequeña cantidad de metanol para inhibir la polimerización.

Dependiendo de la sustancia con la cual reacciona el formaldehído, los productos poliméricos se pueden clasificar en fenólicos, melamínicos y ureicos.

II.8.1 Resinas fenólicas

Se elaboran a partir de fenoles y formaldehído. Uno o más fenoles reaccionan con el aldehído por adición para producir fenoles metilolados, Figuras II.30 y II.31.

En la reacción de adición entre los fenoles y el formaldehído, el número de grupos metilol adicionado al anillo fenólico depende de las posiciones libres disponibles y de la relación cuantitativa entre los reactivos.

La reacción posterior involucra reacciones de condensación entre los grupos metilol o bien entre éstos y los hidrógenos del anillo bencénico. El producto generado consiste en anillos aromáticos unidos entre sí por un grupo metileno o bien oximetileno, Figura II.32.

II.8.2.1 Resinas fenólicas puras

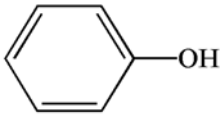
Las del tipo **novolaca** se formulan empleando fenoles en exceso y formaldehído en medio ácido generando una cadena lineal. Estas

resinas no tienen grupos reactivos metilol libres y por lo tanto se definen como no reactivas o termoplásticas.

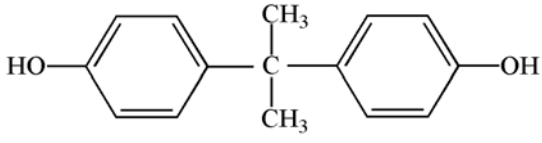
El término novolaca no se emplea exclusivamente a las resinas fenólicas basadas en formaldehído; las resinas elaboradas a partir de fenoles en exceso y aldehídos en general también se las define como tipo novolaca.

En todos los casos, presentan características termoplásticas. Las novolacas se emplean en pinturas aislantes, “primers” selladores y tintas para imprenta.

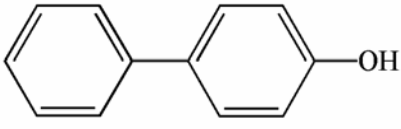
Las resinas tipo **resol** se elaboran con un exceso de formaldehído en medio alcalino; poseen grupos metilol libres, los cuales pueden reaccionar por condensación entre sí por acción térmica y catálisis ácida.



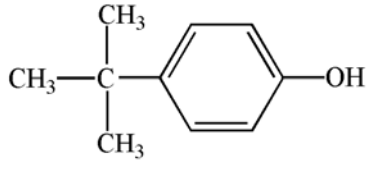
Fenol



Bisfenol A



p- fenil fenol



p- terbutil fenol

Figura II.30. Materias primas para la elaboración de resinas fenólicas

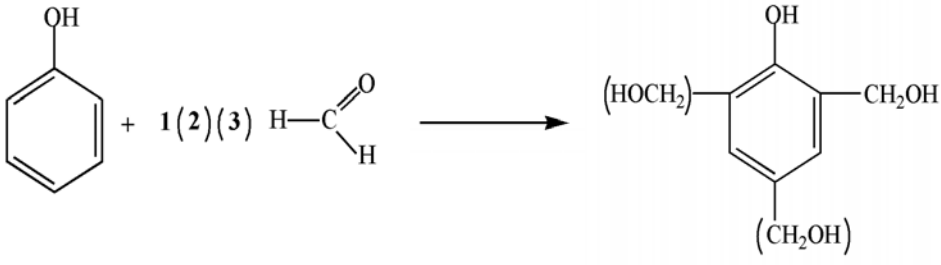
Los resoles en general son resinas fusibles y solubles que contienen suficientes grupos metilol reactivos para transformarse en infusibles en una reacción posterior.Considerando el nivel porcentual en peso de los grupos metilol se las clasifica como de reactividad baja (1,5 a 2,5%), mediana (2,5 a 6,5%) y alta (6,5 a 12,5%).

Las resinas del tipo resol derivadas de fenoles de bajo peso molecular y formaldehído tienen mínima o nula solubilidad en hidrocarburos alifáticos, aceites vegetales y resinas de alto carácter hidrocarbonado.

Además, las películas son rígidas y quebradizas; sin embargo, dado las excelentes propiedades de las resinas fenólicas (adhesión, dureza, resistencia al agua y a los solventes, etc.), resulta conveniente su modificación para el empleo en pinturas.

II.8.1.2 Modificación de las resinas fenólicas tipo resol

***Resina colofonia*.** En una primera etapa, la colofonia y la resina fenólica tipo resol se tratan a alta temperatura generando un producto intermedio por reacción entre las dobles ligaduras del ácido abiético y sus isómeros con los grupos hidroxilo y metilol de la resina fenólica.



Fenol **Formaldehído** **Mono (di) (tri) metilol fenol**

Figura II.31. Reacción de adición entre el fenol y el formaldehído

La reacción entre los dobles enlaces del ácido abiético y los grupos funcionales de la resina fenólica es muy similar a la que tiene lugar con las dobles ligaduras de los ácidos grasos de la resina alquídica; la forma de esta se indica posteriormente.

En una segunda etapa, se esterifica la función carboxilo del intermediario con glicerina o pentaeritritol para mejorar la dureza, aumentar el punto de fusión y reducir la acidez del sistema.

***Resina colofonia/resinas alquídicas*.** El tratamiento anterior permite elaborar resinas fenólicas compatibles por simple mezcla con resinas alquídicas. El contenido de aceite define la forma de curado del sistema fenol-alquid; así, por ejemplo, los de bajo nivel requieren

horneado mientras que aquellos con elevada presencia porcentual curan al aire en presencia de agentes secantes.

Estas resinas se emplean para elaborar vehículos para pinturas anticorrosivas y esmaltes de aplicación directa sobre el metal.

El esmalte y la pintura, desde un punto de vista fisicoquímico, son similares ya que ambos sistemas están basados en la dispersión de un pigmento finamente dividido en un medio líquido denominado vehículo; sin embargo, el tamaño medio de las partículas de los pigmentos es inferior en los esmaltes (generalmente micronizados) que en las pinturas. En consecuencia, los esmaltes presentan mayor brillo y mejores propiedades decorativas que las pinturas.

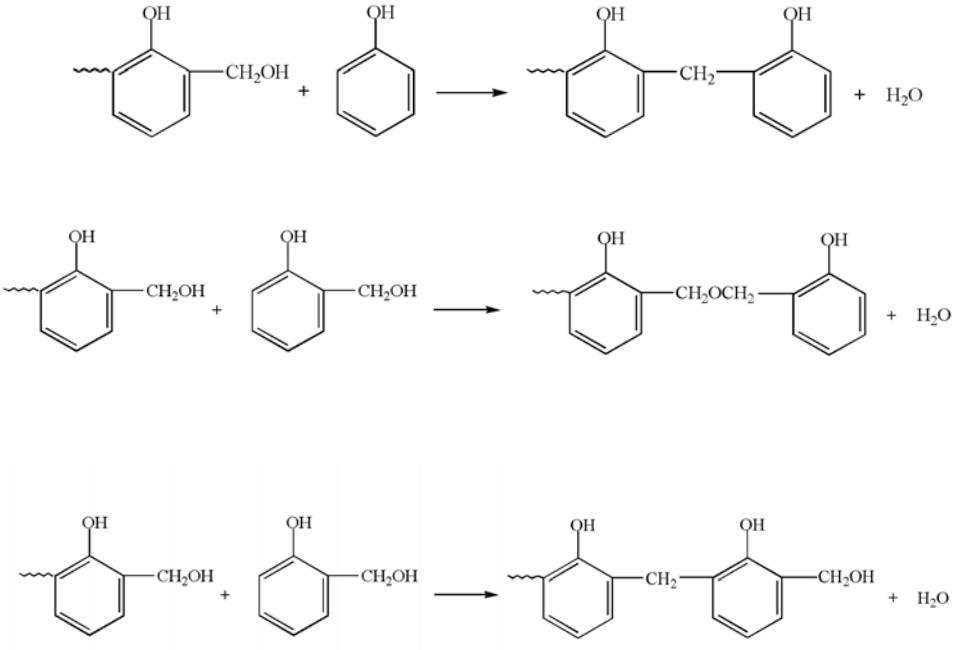


Figura II.32. Condensación de fenol/alcoholes

***Resinas alquídicas*.** La modificación de las resinas fenólicas también se implementa industrialmente en un proceso directo con las materias primas que intervienen en la composición del alquid.

Los grupos funcionales de la estructura fenólica (hidroxilo y metilol) reaccionan con las dobles ligaduras del ácido graso de la resina alquídica, la cual se incorpora así a la estructura del polímero, Figura II.33.

Las resinas fenol-alquid, en general, son de color caramelo y solubles en solventes no muy activos, lo cual se acentúa con el incremento porcentual de resina alquídica en la composición.

***Alcoholes superiores*.** Las resinas fenólicas reactivas se eterifican (a través de los grupos metilol) con alcoholes superiores (butanol o isobutanol) con el fin de lograr una resina estable y soluble en solventes orgánicos.

Así, por ejemplo, las resinas fenólicas butiladas curan en reacciones catalizadas a alta temperatura (aproximadamente a 180ºC o valores más bajos en presencia de HCl o H_3PO_4); en general, se promueve una auto-reticulación (sin la presencia de otro polímero) o bien un entrecruzamiento, por ejemplo con resinas epoxi de alto peso molecular, para alcanzar una óptima plastificación interna.

El grado de entrecruzamiento controlado le otorga a la resina eterificada adecuada dureza mientras que las cadenas hidrocarbonados de los fenoles sustituidos le confiere satisfactoria flexibilidad; en consecuencia, estas resinas se pueden elaborar con alta resistencia química y mecánica.

Estos revestimientos curables por acción térmica y catalizadores ácidos se emplean en el interior de tambores y envases metálicos, barnices aislantes para el cobre y circuitos eléctricos, recubrimientos sanitarios, etc.

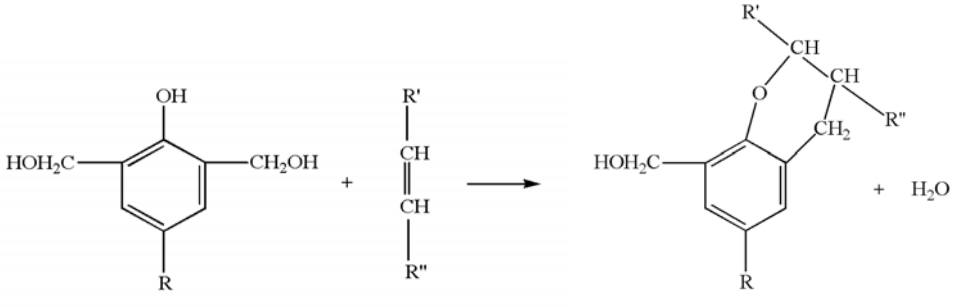


Figura II.33. Reacción de productos fenólicos con ácidos grasos

II.8.2 Resinas aminadas

Estas resinas están basadas en los productos de condensación de la **melamina-formaldehído o urea-formaldehído,** Figura II.34.

La identificación genérica de las melaminas y ureas como resinas induce a pensar que son materiales de naturaleza polimérica.

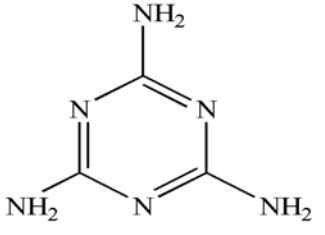
Sin embargo, no son polímeros ya que su distribución de pesos moleculares promedio indica que son monómeros, dímeros, trímeros y excepcionalmente tetrámeros y pentámeros.

Estos materiales no tienen adecuadas propiedades como formadores de película ya que éstas son duras y quebradizas. En consecuencia, se combinan con resinas alquídicas, acrílicas, poliésteres o epoxis para generar sistemas termoestables o termo convertibles (curado químico a alta temperatura, es decir horneables).

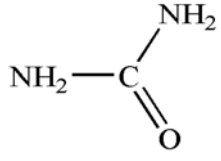
II.8.2.1 Resinas melamínicas

Estas resinas son las más importantes de la familia de las resinas aminadas por sus propiedades químicas y mecánicas ya que exhiben un excelente balance de dureza y flexibilidad, una adecuada resistencia a los agentes químicos, a la intemperie y al agua caliente y una amplia tolerancia a distintos ciclos de horneado. La melamina es un sólido térmicamente estable y poco soluble en agua; reacciona con el formaldehído (en forma similar al fenol) formando productos solubles con grupos reactivos metilol.

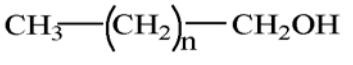
Cabe mencionar que solamente aquellas resinas eterificadas con alcoholes de bajo peso molecular (metanol o butanol) son de relevancia en la industria de la pintura.



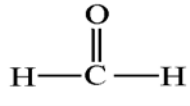
Melamina



Urea



Alcoholes (n = 0, 1, 2, 3)



Formaldehído

Figura II.34. Materias primas para la elaboración de las resinas aminadas

Variables de elaboración. La melamina posee seis posibles sitios de reacción con el formaldehído, es decir seis hidrógenos, para la metilolación generadora de una elevada reticulación.

La metilolación y la eterificación de los grupos metilol se desarrolla adecuadamente a valores de pH alcalinos o ligeramente ácidos con similar velocidad, razón por la cual las resinas de melamina se preparan en una sola etapa, Figuras II.35 y II.36.

Las características del producto final dependen de diversas variables tales como relación estequiométrica entre los reactivos, pH del medio de reacción, tipo y cantidad de modificadores del pH, tiempo y temperatura de reacción, velocidad de eliminación del agua de condensación y naturaleza del alcohol para la eterificación.

La síntesis se diseña generalmente con ***una relación molar*** formaldehído-melamina 6:1 para alcanzar un elevado nivel de metilolación. El grado de polimerización es bajo ya que la reacción de condensación de los grupos metilol es lenta y compite con la eterificación.

Las melaminas con grupos =N-H son muy reactivas; el control de la síntesis es fundamental para alcanzar un material poco polimerizado. Las melaminas con estas características deben curarse en condiciones controladas para evitar la auto-reticulación.

Las reacciones de metilolación, eterificación y polimerización se desarrollan en ***pH*** alcalino o ligeramente ácido en medio alcohólico. Las velocidades de cada una de las reacciones son similares, por lo que el control del pH define el grado de eterificación y polimerización.

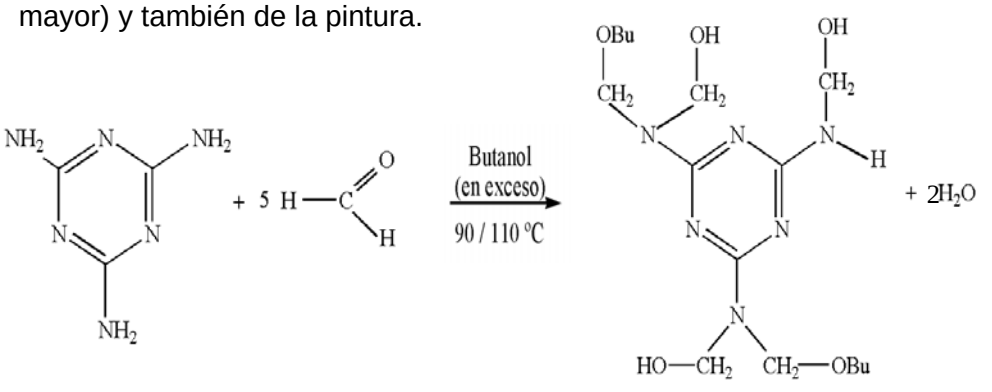
Se formulan diversas composiciones según los requerimientos del proceso; el medio puede ser alcalino inorgánico (está basado en hidróxidos de amonio, de sodio, de potasio o de magnesio y también en carbonatos de sodio o de magnesio, los que producen generalmente una ligera turbidez); alcalino orgánico (los más empleados son la trietilén amina y la etanol amina) o ácido (se especifican frecuentemente los ácidos clorhídrico, fosfórico, maleico, fórmico y acético, en diversas concentraciones).

En lo referente al ***tiempo y temperatura de reacción***, es importante mencionar que la resina debe presentar alta reactividad para lograr temperaturas y tiempos de curado menores.

La relación entre las materias primas, el tipo de alcohol, los grados de eterificación y polimerización, el tipo y número de grupos reactivos presentes y el pH de la reacción durante la síntesis definen estas dos variables.

La ***velocidad de la eliminación del agua de condensación*** es la reacción de eterificación o condensación que libera agua como subproducto. Su eliminación rápida (reflujo de los solventes) favorece la eterificación y controla las reacciones no deseadas metilol-metilol y metilol-amino.

El ***alcohol para la eterificación*** constituye el medio de reacción y el solvente de reflujo que regula la temperatura y arrastra el agua por destilación azeotrópica. Participa en la eterificación con los grupos metilol y regula la velocidad de la polimerización (reacción competitiva). Una cadena alquilo-éter mayor mejora la compatibilidad con solventes alifáticos y resinas con elevado tenor alifático pero disminuye la velocidad de eterificación. El alcohol debe actuar como solvente de la resina melamínica (el contenido de sólidos es generalmente 60% o mayor) y también de la pintura.



Melamina **Formaldehído** **Unidad melamínica**

Figura II.35. Metilolación en las resinas melamínicas

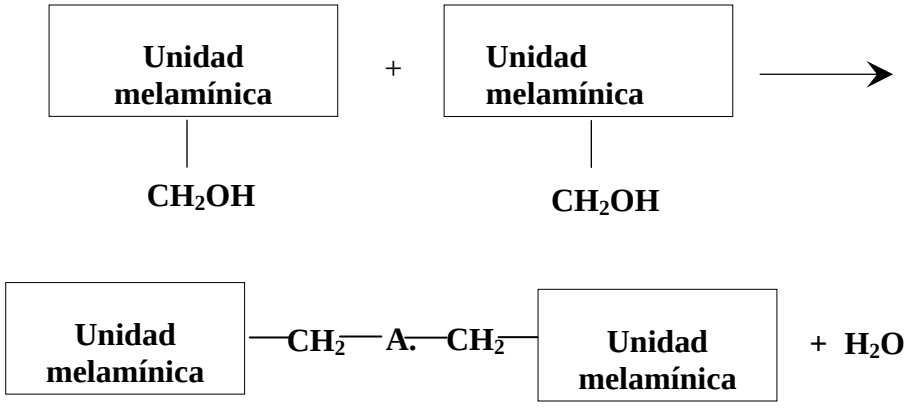


Figura II.36. Polimerización en las resinas melamínicas

Curado de resinas melamínicas. El autocurado ("self-crosslinking") por acción térmica entre los grupos reactivos =N-H, =N-CH_2OH y =N-CH_2-O-R produce películas muy quebradizas.

El curado se realiza entonces con resinas flexibles que tienen grupos hidroxilo libres, ya sea por horneado o muy raramente con agentes específicos.

El curado, en consecuencia, incluye entrecruzamiento entre los grupos reactivos de la resina melamínica ("self-crosslinking") y fundamentalmente entre éstos y los reactivos de la resina incorporada ("external crosslinking").

Las co-resinas usualmente empleadas para el curado son alquídicas cortas en aceite (grupos hidroxilo libres), acrílicas (grupos carboxilo e hidroxilo), poliésteres (grupos funcionales hidroxilo y carboxilo) y epoxídicas (grupos reactivos epóxido y hidroxilo). Las reacciones son complejas y muy similares a las involucradas en el curado de una resina fenólica tipo resol.

La temperatura de curado para resinas melamínicas muy reactivas puede oscilar entre 80 y 100ºC; sin embargo, las más comunes requieren un horneado que generalmente se implementa a 140/150ºC durante 30 minutos.

Se debe considerar que la presencia de ácidos o grupos ácidos acelera la velocidad de la reacción o bien que se debe reducir la temperatura de curado para mantener el tiempo originalmente especificado.

Uso de las resinas melamínicas horneables. Se emplean para pinturas para autopiezas, con una co-resina alquídica; para esmaltes para línea blanca con una co-resina alquídica, poliéster o epoxi; para pinturas para artefactos de iluminación con una co-resina alquídica o poliéster; para pinturas o barnices para envases metálicos con una co-resina alquídica, acrílica, poliéster o epoxi); para barnices aislantes con una co-resina alquídica o epoxi; para pinturas para maquinaria industrial con una co-resina alquídica; para esmaltes para automóviles con una co-resina poliéster y para pinturas para muebles metálicos con una co-resina alquídica o poliéster.

Cabe mencionar que las pinturas melamínicas, particularmente para la protección de armarios metálicos, carrocerías, etc., están siendo actualmente reemplazadas por pinturas en polvo, las que requieren solo un fondo tipo "primer".

Las principales ventajas de las resinas melamínicas es que en general presentan una buena mojabilidad del sustrato por sus características polares y además excelentes resistencia mecánica y química.

II.8.2.2 Resinas ureicas

Las resinas ureicas utilizadas en la industria de la pintura son productos resultantes de la reacción de la urea (diamida del ácido carbónico), formaldehído y alcoholes superiores (butanol, isobutanol, etc.).

En la síntesis existen reacciones de metilolación, eterificación y polimerización que compiten entre sí, similares a las ya mencionadas para las resinas melamínicas. Las características finales dependen igualmente de las variables del proceso.

La polimerización de las resinas ureicas sin la presencia de co-resinas reactivas genera también películas muy quebradizas. Por lo tanto, resinas poli hidroxiladas se adicionan como plastificante y material reactivo; usualmente se seleccionan para este fin materiales alquídicos, acrílicos, poliésteres y/o epoxídicos.

Curado de las resinas. La urea es muy soluble en agua y solo tetrafuncional; estas dos características indican que las películas curadas de resinas ureicas son menos resistentes al agua y a la intemperie que las basadas en resinas melamínicas debido a su menor grado de entrecruzamiento.

Usos más importantes. Se puede mencionar, entre los más importantes, para la elaboración de lacas y barnices para maderas (alquídica, de curado térmico) y de recubrimientos plastificantes para pisos (alquídicas, sistema de dos componentes de curado catalizado por ácidos).

Una laca es una composición basada en una resina termoplástica disuelta en un solvente orgánico, que seca rápidamente por evaporación y que usualmente genera una película de alto brillo. Lacas típicas están formuladas con nitrocelulosa o derivados de la misma, resinas vinílicas, resinas acrílicas, etc.

II.8.2.3 Generalidades de las resinas aminadas

El sistema clásico está generalmente constituido por resinas eterificadas con alcoholes superiores (4 átomos de C o más), las que son solubles en mezclas de alcoholes y en hidrocarburos aromáticos y alifáticos; los no volátiles se ubican en un rango comprendido entre 50 y 65% en peso.

Por su parte, los sistemas de éteres mixtos están usualmente basados en resinas eterificadas con mezclas de alcoholes con cadenas entre 1 y 4 átomos de C; son solubles en alcoholes y solventes hidrocarbonados,

comercializándose con un contenido de no volátiles entre 65 y 85% en peso.

En referencia a los sistemas monoméricos, las resinas metiloladas (éteres de metanol) son las más empleadas; en general, presentan un muy alto contenido de monómero, razón por la cual son solubles en agua y etanol; en este caso, los no volátiles son significativamente elevados, oscilando entre 85 y 95% en peso.

II.9 RESINAS VINÍLICAS

Se obtienen a partir de diversos monómeros con dobles enlaces tales como cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, etc., Figura II.37.

Polimerizan por adición y por acción térmica, en forma de compuestos con largas cadenas hidrocarbonadas, en las que pueden aparecer grupos polares que se desempeñan como mejoradores de la adhesión.

Las resinas vinílicas pueden ser homopolímeros (por ejemplo, cloruro de polivinilo) o bien heteropolímeros (por ejemplo, cloruro-acetato de polivinilo). En este último caso, pueden ser modificadas con un tercer componente que interviene en la polimerización; los grupos presentes definen las propiedades del producto final.

Por definición, las resinas vinílicas se caracterizan por la presencia del grupo insaturado vinilo en su composición; consecuentemente están incluidos, además de los citados homopolímeros y heteropolímeros, las resinas acrílicas y metacrílicas, las resinas de poliestireno, etc.

Sin embargo, y desde un punto de vista práctico, el término vinílicas se circunscribe a los homopolímeros y heteropolímeros citados anteriormente.

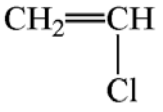
El límite de la polimerización (peso molecular medio) durante la síntesis está dado por la solubilidad en mezclas de cetonas con disolventes aromáticos (100-100000 átomos de C). Se comercializan en forma de polvo blanco ligeramente amarillento, Tabla II.9 y Figura II.38.

Las películas son algo duras y requieren por lo tanto un plastificante externo; la relación resina/plastificante varía de 4/1a 10/1 según la naturaleza de este último.

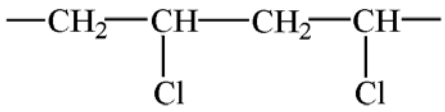
Los plastificantes usuales de las resinas vinílicas son muchos y de diferente naturaleza química; resulta posible citar el fosfato de tricresilo, las parafinas cloradas, el ftalato de dibutilo y otros ésteres derivados del ácido ftálico.

II.9.1 Agentes reológicos en pinturas vinílicas

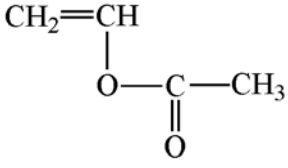
Composiciones convencionales permiten obtener un espesor de película seca de 25/30 µm por capa mientras que formulaciones tipo alto espesor conducen a 140/150 µm; en este último caso se seleccionan resinas preparadas para este fin, Tabla II.9.



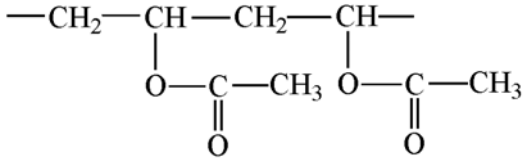
Cloruro de vinilo



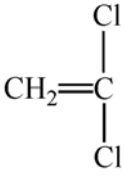
Cloruro de polivinilo



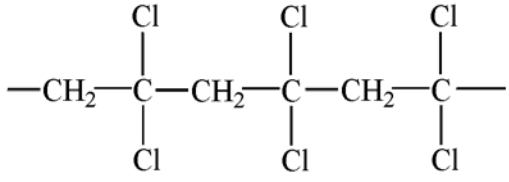
Acetato de vinilo



Acetato de polivinilo



Cloruro de vinilideno



Cloruro de polivinilideno

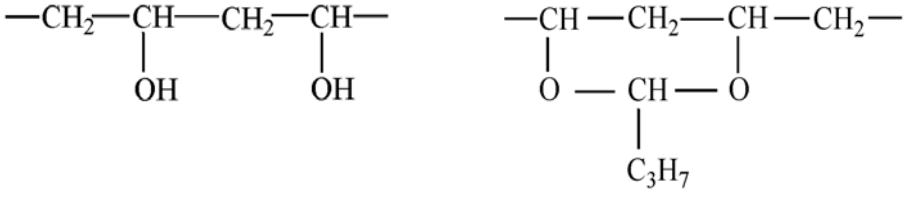
Figura II.37. Estructura química de monómeros y polímeros vinílicos

Se emplean geles de castor oil o de arcillas bentónicas como aditivos reológicos. El castor oil habitualmente empleado es un aceite de ricino deshidratado, en forma de polvo blanco ligeramente amarillento; bajo agitación se lo incorpora en una mezcla solvente débil (por ejemplo, aguarrás mineral/tolueno) termostatizada en un rango de temperatura comprendido entre 30 y 35°C; la agitación continúa hasta la formación del gel, el cual tiene un contenido de sólidos aproximadamente del 15% en peso.

Resulta conveniente mencionar que los “wash primers” vinílicos (dos componentes) se emplean no sólo en sistemas vinílicos sino que se especifican en sistemas heterogéneos que incluyen fondos de caucho clorado, epoxídicos, epoxi-bituminosos, etc. por su elevada compatibilidad.

Tabla II.9. Características de las resinas vinílicas

Resina	Cloruro de vinilo	Acetato de vinilo	Otros	Observaciones
A	83	16	1*	Primera capa
B**	---	---	7	Wash-primers
C	91	3	5,7***	Fondo (25-30 µm)
D	91	3	5,7***	Fondo (125-150 µm)
E	86	14		Terminación (25-30 µm)
F	86	14		Terminación (80-100 µm)
* Ácido maleico (mejora la adhesión)				
** Resina de polivinil butiral (elevada polaridad)				
*** Alcohol poliviníl ico				
Nota: C y D tienen diferente peso molecular entre sí				
Nota: E y F tienen diferente peso molecular entre sí				



Alcohol polivinílico **Butiral polivinílico**

Figura II.38. Estructura química de polímeros vinílicos

Los “wash primers” vinílicos se deben aplicar sólo sobre superficies metálicas granalladas o arenadas, en una sola capa (5/8 µm de espesor de película seca); se emplean usualmente sobre hierro y aceros pero son también recomendables para favorecer la adhesión sobre superficies de aluminio y chapas cincadas de alto brillo, es decir sustratos no envejecidos aún en el medio ambiente.

II.9.2 Mezclas solventes

En función de los solventes seleccionados, las pinturas se pueden aplicar con pincel o con soplete con o sin aire comprimido.

Buenas propiedades disolventes permiten elevar el contenido de sólidos, lo cual conduce a un mayor espesor de película por capa aplicada.

Los disolventes más empleados son la metil etil cetona, metil isobutil cetona y acetato de cellosolve mientras que como diluyentes se usan frecuentemente el tolueno y el xileno, los que retardan el secado y mejoran la pintabilidad.

II.9.3 Aplicación de pinturas vinílicas

La preparación de superficies requiere una elevada rugosidad para alcanzar una buena adhesión.

En lo referente al método de aplicación, se puede seleccionar según el tipo y tamaño de la superficie el pincel, el rodillo o un soplete; sin embargo y de resulta posible se prefiere este último debido a que secan rápidamente.

La formación de la película tiene lugar exclusivamente por evaporación de la mezcla solvente, es decir que son de naturaleza termoplástica.

II.9.4 Características fundamentales

Ventajas. Muy rápido secado en un amplio rango de temperaturas, buena flexibilidad, excelente resistencia al agua y a los reactivos químicos, excepcional retención de brillo y elevada facilidad para el repintado.

Desventajas. Cuidadosa aplicación con rodillo y pincel para evitar la remoción, baja resistencia a solventes, requieren muy buena preparación de superficie, soportan sólo hasta 65ºC.

La solubilización superficial de la película durante la aplicación de un sistema homogéneo y en las tareas de mantenimiento permite una mejor interacción entre ambas capas al conformarse una interfase no perfectamente definida.

Esto último resulta muy significativo ya que las interfases son habitualmente generadoras de muchas fallas o defectos en servicio.

Sin embargo, si el método de aplicación involucra una presión excesiva (por ejemplo, mediante pincel y rodillo), esta podría conducir a la remoción no deseada de la película existente.

II.9.5 Principales usos

Frecuentemente se emplean para la protección de sustratos de diferente naturaleza expuestos a atmósferas con ácidos inorgánicos, álcalis, cloro y sus derivados, etc.; de contenedores con soluciones salinas, de ácidos inorgánicos, cloradas, etc. y de estructuras sumergidas en agua de mar y agua dulce (plataformas offshore, carena de embarcaciones, etc.).

II.9.6 Modificación de las resinas vinílicas

Las ***vinil alquídicas*** están constituidas por un terpolímero vinílico y una resina alquídica. Presentan mejor resistencia química que las alquídicas y son de costo menor que las vinílicas. Se emplean en pinturas de terminación o como intermedia entre alquídicas de base y vinílicas de terminación.

Por su parte, las ***epoxi vinílicas*** están constituidas por un terpolímero vinílico y una resina epoxídica con endurecedor poli amínico.

Combinan la adhesión, dureza y resistencia química de las epoxídicas con la durabilidad, flexibilidad y facilidad de pintado de las vinílicas. Se emplean como intermedias sobre fondo epoxídico y terminación vinílica.

II.10 CAUCHO SINTÉTICO

El caucho natural o sintético se modifica por medio de reacciones químicas para lograr alta resistencia y mayor solubilidad en solventes orgánicos.

Las películas logradas con esta resina se caracterizan por su rápido secado (evaporación de la mezcla solvente), elevada dureza, baja permeabilidad y gran resistencia a agentes químicos. Las resinas de caucho son empleadas en la industria de la pintura en diferentes formas, clorado, oxidado y ciclado.

II.10.1 Caucho clorado

En el caso particular de la reacción con cloro, la estructura no saturada del polímero caracterizada por la presencia de dobles ligaduras

(–CH=CH–) se modifica por reacciones de adición, sustitución y ciclación que conducen a derivados clorados de complejidad variable.

La cloración generalmente implica el paso de cloro sobre láminas finas de caucho hinchado con tetracloruro de carbono.

La cloración continúa hasta que el producto alcance alrededor de 65% de cloro o aproximadamente 3,5 átomos de cloro por unidad de isopreno. El solvente es retenido en niveles porcentuales muy reducidos en el producto final debido a su toxicidad.

Los cauchos clorados se presentan en forma de polvo blanco ligeramente amarillento y muy finamente dividido; las viscosidades son variables (10, 20, 40, 90, 125 centipoises) y se refieren a soluciones en tolueno (20% en peso), a 25ºC.

Las propiedades de la película se indican en la Tabla II.10.

La resistencia a ácidos, álcalis y agentes químicos diversos es elevada; su mayor inconveniente reside en que las películas pueden ser removidas por los disolventes de las pinturas en aquéllos casos en que se ejerce una presión de aplicación elevada con pincel o rodillo.

II.10.1.1 Plastificación

Las películas flexibles y de buena adhesión se alcanzan a través de un correcto plastificado con parafinas cloradas, fosfato de tricresilo, etc.

La relación resina/plastificante debe ser cuidadosamente seleccionada para cada caso en particular (tipo de sustrato y características del medio ambiente).

En mezclas binarias, la relación 70/30 es la más baja aceptable, ya que niveles inferiores de plastificación generan películas muy frágiles y con reducida adhesión; por otro lado, la relación 60/40 constituye el valor máximo admisible, debido a que mayores contenidos porcentuales de plastificante conducen a películas con alta extensibilidad, baja dureza y pobre adhesión.

II.10.1.3 Disolventes y diluyentes

Las mezclas empleadas para aplicación con pistola generalmente contienen xileno/hidrocarburo aromático C9, en relación 4/1 en peso y con pincel hidrocarburo aromático C9/aguarrás mineral, también en relación 4/1 en peso.

II.10.1.3 Principales usos

El caucho clorado se puede emplear como modificador de otras resinas (por ejemplo, alquídicas y fenólicas) para reducir el tiempo de secado e incrementar la resistencia de la película. Por sus características, las resinas de caucho clorado pueden ser utilizadas indistintamente en formulaciones anticorrosivas, intermedias y de terminación.

Excelentes sistemas homogéneos pueden especificarse para estructuras de naturaleza química diversa (hormigón, acero, etc.) expuestas a la luz solar, inmersión continua, etc.

Seleccionando adecuadamente la viscosidad del caucho clorado y la composición de la mezcla solvente, las formulaciones pueden ser de aplicación con pincel, rodillo o soplete con y sin aire comprimido; pinturas tipo alto espesor o también denominadas tixotrópicas se obtienen a través de la incorporación de aditivos reológicos adecuados.

La compatibilidad del caucho con las resinas alquídicas largas en aceite es buena mientras que las cortas en aceite no lo son. Las variables que influyen son el valor ácido, método de manufactura, etc.

II.10.2 Caucho oxidado

El caucho natural o sintético puede oxidarse de un modo controlado por digestión en aire en presencia de un catalizador adecuado. Diversos grados contienen 0,25/1,00 átomos de carbono por unidad de isopreno distribuidos entre grupos hidroperóxido, ácido, éster, cetona, alcohol y epóxido.

El caucho oxidado es un material útil para la impregnación de papeles y cartones y para la elaboración de revestimientos protectores; tiene como ventaja con respecto al caucho clorado su insaturación residual la que permite reacciones de vulcanización o endurecimiento térmico. Los barnices preparados con caucho oxidado poseen excelentes propiedades de aislamiento eléctrico.

II.10.3 Caucho ciclado

Otra modificación del caucho natural o sintético permite la obtención del caucho ciclado ya sea por calentamiento lento o por tratamiento con reactivos ácidos (sulfúrico, sulfónicos o cloro estánnico); el caucho ciclado es duro y frágil.

Su insaturación se reduce pero su fórmula empírica $(C_5H_8)_X$ permanece inalterada; se estima que los cambios son el resultado de la

condensación de los residuos de las unidades de isopreno en pares para dar estructuras cíclicas. El caucho ciclado se utiliza primordialmente en adhesivos y en algunas pinturas especiales para sustratos metálicos.

Tabla II.10. Resistencia de películas de caucho clorado frente a agentes químicos	
Reactivos	**Resistencia del filme**
Álcalis: Hidróxido de sodio, de potasio y de amonio, en cualquier concentración	Muy buena
Ácidos minerales diluidos: Sulfúrico, clorhídrico y nítrico	Muy buena
Ácidos orgánicos: Fórmico, láctico y tartárico Acético y acético-láctico Oleico y ácidos grasos animales y vegetales	 Muy buena Mala Mala
Agentes químicos diversos: Permanganato de potasio y dicromato de potasio (oxidantes) Bicarbonatos y carbonatos diversos Halógenos	 Muy buena Muy buena Muy buena
Disolventes: Aromáticos (benceno, tolueno, xileno, etc.) Alifáticos (naftas y aguarrás mineral) Derivados clorados (tricloroetano, tricloroetileno, etc.) Acetatos de etilo, butilo y amilo Alcoholes metílico y etílico Éster etílico, acetona, metil-etil-cetona (MEK), metil-isobutil-cetona (MIBK) y metil-isoamil-cetona (MIAK) Glicerina y glicoles	 Soluble Insoluble Soluble Soluble Insoluble Ablanda o remueve Insoluble

II.11 RESINAS EPOXÍDICAS

Las resinas epoxídicas son compuestos sintéticos con diferentes grados de polimerización; su peso molecular varía ampliamente desde productos prácticamente monoméricos en estado líquido hasta polímeros sólidos de varios miles de unidades de masa.

Se caracterizan por poseer en su estructura, además de otros grupos funcionales, la función epóxido (oxirano); el anillo epoxídico puede estar presente como grupo glicidilo o como anillo intramolecular en algunas resinas especiales, Figura II.39.

La mayor producción se obtiene a partir del bisfenol A (difenilol propano) por reacción con la epiclorhidrina; se obtiene así una molécula con grupos funcionales óxido de etileno generalmente en los extremos y eventualmente grupos hidroxilo que confieren polaridad y capacidad para el “cross-linking” en la cadena, Figura II.40.

El bisfenol se obtiene sintéticamente a través de una reacción de condensación entre dos moléculas de fenol y una de acetona. Como se mencionara, las resinas epoxídicas más comunes se producen a partir del bisfenol A y también del bisfenol F; sin embargo, también pueden emplearse polialcoholes alifáticos como la glicerina en reemplazo del aromático bisfenol.

En todos los casos, la reacción involucra la epiclorhidrina. El grado de polimerización determina el tipo de resina. Así, por ejemplo, las líquidas y semisólidas presentan bajo peso molecular, reducido punto de fusión y alta solubilidad en aromáticos; por su parte, las sólidas exhiben muy alto peso molecular, elevado punto de fusión y baja solubilidad en productos oxigenados muy activos.

La resina líquida solo tiene funcionalidad epoxi; en la Figura II.41 se indica la estructura de una resina epoxídica básica. El empleo de las resinas líquidas es fundamentalmente para pisos y espacios confinados como por ejemplo interiores de tanques, ya que no requieren solvente para su aplicación.

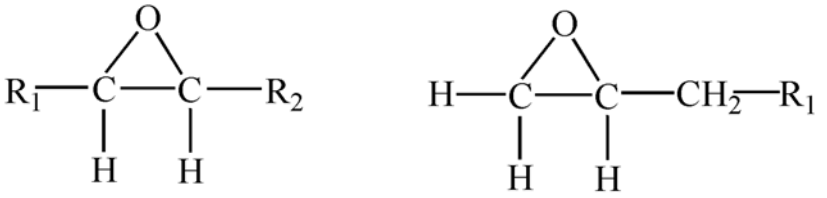
Por otro lado, una resina epoxi avanzada tiene dos grupos reactivos, los epóxido (dos por molécula) y los hidroxilo, en cantidad creciente a medida que aumenta el peso molecular, Figura II.42.

II.11.1 Materias primas para su elaboración

El bisfenol F muestra en su estructura la ausencia de los dos voluminosos grupos metilo en el carbono central, lo cual genera una

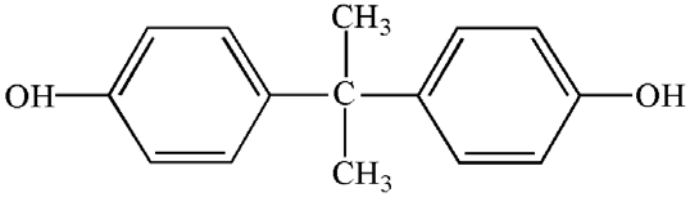
estructura más flexible y por lo tanto menos viscosa que las resinas basadas en el bisfenol A.

En consecuencia, el bisfenol F conduce a un elevado grado de empaquetamiento que genera una mayor resistencia a los ácidos concentrados. Por su parte, el tetrabromo bisfenol A o tetrabromo bisfenol F, a través del halógeno en su estructura, aporta básicamente resistencia a la llama y capacidad dieléctrica, es decir baja conductividad al pasaje de la corriente eléctrica de alta tensión.

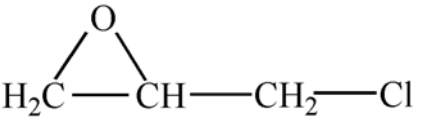


Grupo epóxido **Grupo glicidilo**

Figura II.39. Grupos funcionales de las resinas epoxídicas

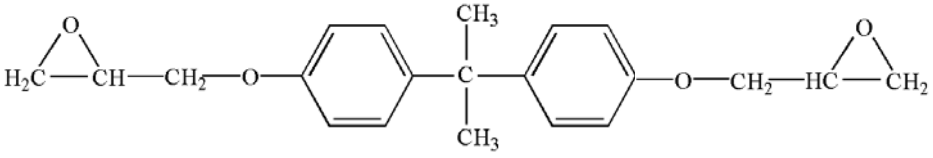


Bisfenol A



Epiclorhidrina

Figura II.40. Materias primas empleada en la elaboración de resinas epoxídicas



Diglicil éter del bisfenol A

Figura II.41. Estructura de una resina epoxídica líquida básica

II.11.2 Características de las resinas

Las propiedades de una resina epoxídica están definidas por el peso epóxido, es decir los gramos de resina por grupo funcional.

Cabe mencionar que esta propiedad habitualmente se indica en la bibliografía con WPE debido a su nombre en la lengua inglesa; así, por ejemplo, se puede mencionar que un WPE 300 significa un grupo epóxido por 300 g de resina o sea un 14,3% en la molécula.

También, una resina epoxídica usualmente se caracteriza por el peso por hidroxilo (WPH), es decir los gramos de resina por cada grupo hidroxilo en la estructura; así, un WPH 150 indica la presencia de un hidroxilo en 150 g de resina (11,3% en la composición del material filmógeno).

II.11.3 Solventes usualmente especificados

Los hidrocarburos alifáticos se pueden utilizar solamente en una cantidad muy limitada; por su parte, el tolueno y el xileno son buenos disolventes de resinas epoxi de bajo peso molecular mientras que las mezclas de hidrocarburos aromáticos conformadas por cetonas, ésteres y éteres de glicol son convenientes para resinas de pesos moleculares intermedios.

En lo referente a las cetonas, ésteres y éteres de glicol, su empleo está usualmente especificado para productos con elevado grado de polimerización.

El acetato de cellosolve (acetato del monoetiléter del etilén glicol) se selecciona con frecuencia como solvente de resinas epoxídicas de elevado grado de polimerización debido a su gran capacidad disolvente; además, el acetato de cellosolve mejora sensiblemente la

eficiencia de la dispersión de los pigmentos ya que permite una satisfactoria humectación de las partículas.

II.11.4 Pigmentos en pinturas epoxídicas

La resina epoxídica pura tiene un reducido índice de acidez y en consecuencia presenta una baja reactividad con los pigmentos normalmente empleados, incluyendo el óxido de cinc y otros pigmentos fuertemente básicos.

Sin embargo, resulta oportuno mencionar que en general la dispersión de los pigmentos en vehículos de naturaleza epoxi presenta dificultades debido a que no humectan en forma adecuada la superficie de las partículas.

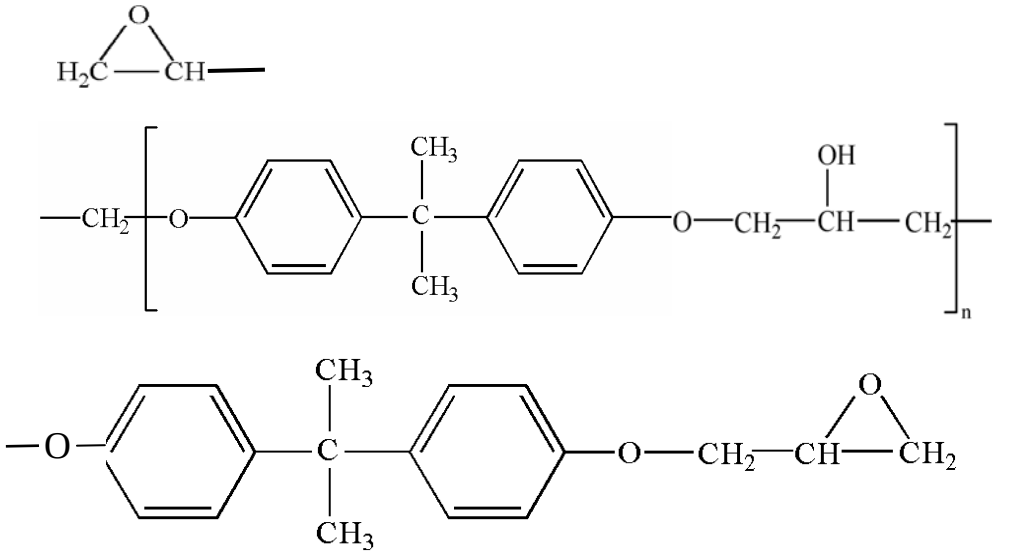


Figura II.42. Estructura de una resina epoxídica avanzada

II.11.5 Ésteres de resinas epoxídicas

Los grupos epóxido de las resinas puras reaccionan con los ácidos grasos de aceites secantes formando ésteres, Figura II.43; los grupos hidroxilo de estos últimos también se esterifican con los ácidos grasos remanentes conformando así la estructura final de la resina esterificada, Figura II.44.

Usualmente como fuente de los ácidos grasos se emplean los aceites de lino, de soja y de ricino deshidratado.

Los ésteres epoxídicos se comercializan en un solo envase, en una solución de hidrocarburos aromáticos y alifáticos con 50/60% de sólidos en peso.

El contenido de ácidos grasos en los ésteres epoxídicos está confinado entre el 30 y 60% en peso. Cantidades mayores afectan las propiedades de la película ya que permanecen ácidos libres en la composición final mientras que niveles inferiores no son suficientes para mejorar el poder de disolución y completar la esterificación de los grupos hidroxilo.

Los ésteres epoxídicos secan al aire con la adición de secantes metálicos empleados para la polimerización oxidativa, con un mecanismo similar al de las resinas alquídicas.

Aquellos ricos en aceite se aplican con pincel o con pistola sobre madera, metal y mampostería, originando películas duras y brillantes, con excelente adhesión y mejor resistencia a la abrasión, humedad y agentes químicos que las alquídicas puras; por su parte, los de bajo a medio contenido de aceite son los más adecuados para emplear en recubrimientos industriales sometidos a grandes tracciones.

II.11.6 Curado de las resinas

El fenómeno de curado se define como el conjunto de cambios físicos y químicos que transforman el material de su estado termoplástico original (líquido o sólido, soluble y de peso molecular finito) a una condición final termoestable (sólido, insoluble, infusible y de peso molecular infinito).

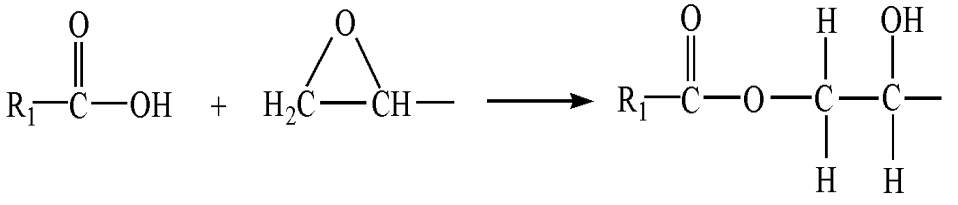
Esta etapa incluye una serie de estados característicos que determinan el ciclo de uso del material: pot life, tiempo de gel y tiempo de curado.

El “pot life” es el tiempo de mezcla en que la pintura se encuentra en estado líquido apta para su aplicación; el “pot life” se cuantifica a temperatura ambiente, generalmente en forma viscosimétrica a las elevadas velocidades de corte involucradas en la aplicación. Por su parte un gel es un material semisólido constituido de materia en un estado coloidal que presenta una muy limitada capacidad para fluir.

Para el desarrollo de una reacción de heteropolimerización se emplean agentes de curado o endurecedores, en diferentes condiciones de temperatura; además, pueden intervenir catalizadores o acelerantes de la reacción.

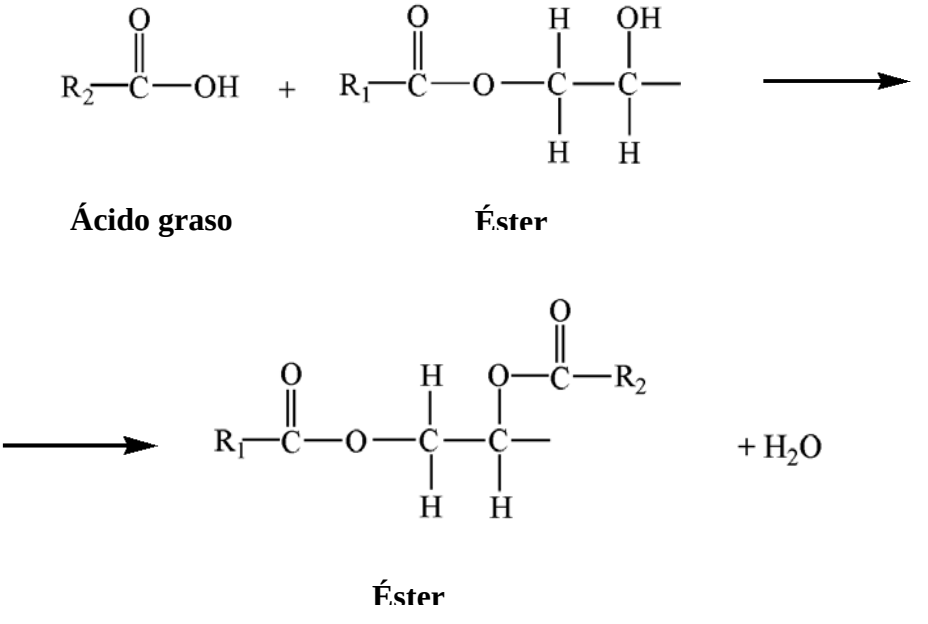
En lo referente al curado en una reacción de homo polimerización, esta para llevarse a cabo requiere un aporte de energía externa ya sea en

forma de calor, radiación UV, etc. y además ser promovida por agentes catalizadores. Los reactivos de curado frecuentemente presentan tres o más grupos funcionales por molécula. El agente de curado debe tener muchos grupos funcionales dado que favorecen el entrecruzamiento de las cadenas; esto último debe ser considerado como una necesidad ya que el epoxi base es lineal. Cabe mencionar que en general estos procesos se aceleran sensiblemente con el ascenso de la temperatura. Previo a la aplicación de la pintura, los dos componentes (base y agente de curado) se deben mezclar en las relaciones indicadas por el fabricante.



Ácido graso **B. Función epóxido** **Éster epoxídico**

Figura II.43. Esterificación del grupo epóxido



Ácido graso **Éster**

Éster

Figura II.44. Esterificación de la función hidroxilo del éster epoxídico

En las reacciones de curado intervienen los dos grupos funcionales característicos de estas resinas, el epóxido y el hidroxilo.

El grupo epóxido está presente en todas las resinas y reacciona con compuestos que contienen hidrógeno activo, incluyendo el proveniente de las trazas de humedad.

Los agentes de curado más frecuentes son poliaminas alifáticas lineales y cíclicas, amido-aminas y poliamidas.

La relación base epoxídica/agente de curado la determina el fabricante por cálculo y también considerando los resultados de ensayos de laboratorio; sin embargo, se puede modificar ligeramente dicha relación para mejorar alguna propiedad en particular, seguramente en detrimento de otra u otras características.

La incorporación de un exceso de agente de curado (permanece sin reaccionar) genera una película de baja dureza y elevada flexibilidad ya que el agente de curado remanente actúa como plastificante; por otro lado, un defecto conduce a películas de reducida resistencia debido a los grupos epóxido reactivos libres.

Por su parte, el hidroxilo no es reactivo a temperatura ambiente, excepto con grupos isocianato libres; reacciona a alta temperatura (sistemas horneables) con melamina, fenoles, acrílicas e isocianatos bloqueados.

***Curado con aminas*.** Los catalizadores basados en aminas, en pequeños porcentajes, curan las resinas epoxídicas. Las aminas primarias y secundarias catalizan ligeramente la auto polimerización de las resinas epoxídicas en presencia de grupos hidroxilo. La reacción permite que el curado se produzca a temperatura ambiente.

Empleando aminas trifuncionales y un diepóxido se puede lograr un alto grado de entrecruzamiento en la película final, con un importante incremento de la resistencia de la misma.

Las poliaminas típicas son la dietilentriamina y la trietilentriamina, Figura II.45.

El cálculo de la cantidad de amina para curar una resina epoxi involucra, en una primera etapa, la determinación del peso equivalente, el cual está dado por el peso molecular dividido el número de hidrógenos activos.

Posteriormente, se debe definir la cantidad de amina necesaria para polimerizar una unidad de masa de resina epoxi; para ello, se debe

establecer la relación entre el peso equivalente anteriormente calculado y el WPE de la resina.

La vida útil de la mezcla de la base y el agente de curado presenta un tiempo limitado, el cual depende sensiblemente de la temperatura ambiente.

Las resinas epoxídicas curadas con aminas se emplean en estructuras con grandes exigencias mecánicas; en lo referente a la resistencia química, esta es en general inferior a la alcanzada con las epoxi-fenólicas y epoxi-poliamidas.

Curado con amidas. Las resinas de poliamida contienen grupos amino primarios y secundarios libres que polimerizan con los grupos epoxi de manera similar a las aminas, Figura II.46; en resinas epoxídicas de bajo peso molecular pueden incorporarse hasta un 50% de poliamida y en aquéllas de alto peso molecular hasta un 15%.

La cinética de la reacción de las funciones epóxido y amido es más lenta que cuando el agente de curado incluye grupos amino en su composición; por lo tanto, el tiempo de utilización de la mezcla epoxi-poliamida es más prolongado que en aquéllas con aminas mientras que, por la misma razón, la velocidad de curado es más lenta.

Las pinturas epoxi-poliamidas presentan en general, con respecto a las epoxi-poliaminas, películas con un mejor balance de dureza/flexibilidad y mayor resistencia al agua, incluyendo fondos para uso marino. El cálculo para estimar la cantidad de poliamida necesaria para curar una base epoxídica, requiere también en una primera etapa, evaluar el peso equivalente de la misma; éste, surge de dividir el peso molecular expresado en gramos del hidróxido de potasio y el índice de acidez de la poliamida. Posteriormente, se debe relacionar el peso equivalente anteriormente calculado y el WPE de la base epoxídica.

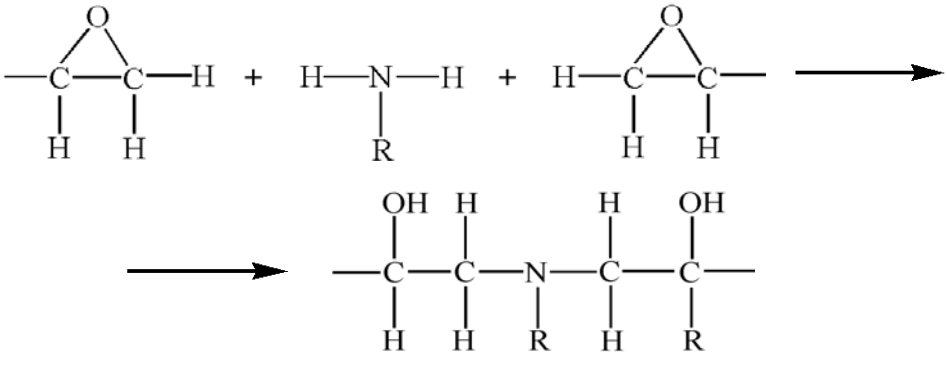


Figura II.45. Curado de resinas epoxídicas con aminas

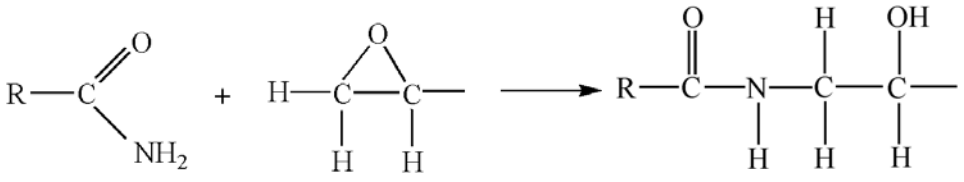


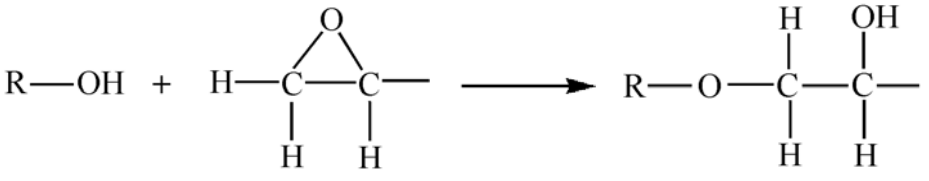
Figura II.46. Curado de resinas epoxídicas con amidas

Curado con resinas fenólicas. Las resinas fenólicas curadas con resinas epoxi puras generan recubrimientos que combinan la dureza y la resistencia a los disolventes y a los agentes químicos características de las fenólicas con la tenacidad, la adhesión y la resistencia a los álcalis, al impacto y a la corrosión de las epoxídicas, Figuras II.47 y II.48; sin embargo, y debido a las características intrínsecas de las fenólicas, las películas de estas resinas son pobres en color y exhiben baja retención del mismo.

Las pinturas epoxi-fenólicas son bastante estables en el envase a temperatura ambiente y pueden formularse como productos de un solo componente; deben secarse por horneado para obtener películas con satisfactorias propiedades en servicio.

***Curado con poliuretanos*.** La reacción de los grupos hidroxilo de la base epoxídica con la función isocianato proveniente del agente de curado transcurre a temperatura ambiente, formando productos sólidos de alto peso molecular y películas de elevada dureza y excelentes características de acabado, Figura II.49.

Las pinturas epoxi-poliuretanos se comercializan en dos envases; el comportamiento relativo de las bases epoxídicas curadas con isocianatos es superior al de los sistemas que emplean otros agentes de curado. En general, presentan una excelente calidad en servicio y una prolongada vida útil.

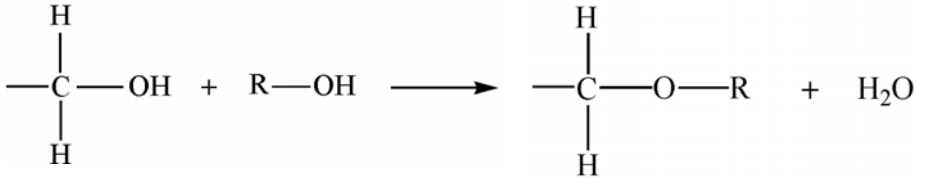


Hidroxilo fenólico **Grupo epoxídico**

Figura II.47. Reacciones de curado de resinas epoxídicas con resinas fenólicas

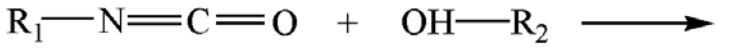
II.11.7 Generalidades sobre pinturas epoxídicas

Las pinturas **epoxídicas líquidas** fundamentalmente son diepóxidos con mínima cantidad de grupos hidroxilo libres; estas pinturas se emplean sin solvente y especialmente se aplican en espacios cerrados con espátula logrando altos espesores de película seca. Por su parte, las pinturas epoxídicas sólidas presentan diversa longitud de cadena, con grupos hidroxilo libres para las reacciones de entrecruzamiento.

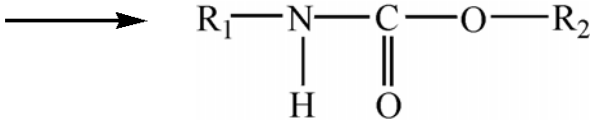


Metilol fenólico **Hidroxilo epoxídico** **Polímero**

Figura II.48. Reacciones de curado de una resina epoxídica con una fenólica



Isocianato **Hidroxilo epoxídico**



Unión uretano

Figura II.49. Curado de resinas epoxídicas con isocianatos

Así, por ejemplo, resinas con peso molecular entre 540-600 se curan con poliaminas/poliamidas, entre 950-1000 se emplean para la elaboración de ésteres epoxídicos y entre 2000-4000 para el curado por acción térmica (horneables).

En lo referente a la compatibilidad de las resinas epoxídicas, estas se pueden emplear con urea-formaldehído, melamina-formaldehído, fenólicas, vinílicas, coaltar (alquitrán de hulla), bitumen (corte de petróleo), siliconas, etc.

Los tipos de productos epoxídicos que habitualmente se formulan y que son de uso muy difundido son “zinc-rich primers”, imprimaciones, pinturas de fondo y de terminación, sistemas anti-ruido o anecoicas (tipo sin solvente) y revestimientos antideslizantes.

Las pinturas epoxídicas presentan como ventajas significativas fácil aplicación; excelente adhesión; elevada resistencia al impacto, al agua, a los reactivos químicos y a los disolventes; además, se formulan y elaboran productos con buena resistencia a la intemperie (radiación UV).

Las principales desventajas son que presentan prolongado tiempo de curado; necesidad de preparar previamente la mezcla de pintura; vida limitada de la misma; dificultoso repintado por problemas de adhesión, etc.

II.11.8 Evolución de los sistemas epoxi

Actualmente, los productos epoxídicos de altos sólidos (80% o más) resultan posibles por la disponibilidad de nuevas resinas epoxi y agentes de curado de baja viscosidad.

Otra aproximación a la reducción de solventes son los sistemas en base acuosa o reducibles con agua; se distinguen dos tipos diferentes para la obtención de fórmulas eficientes, A y B.

Los sistemas acuosos tipo A se caracterizan por emplear resinas epoxi líquidas de baja viscosidad o modificadas con diluyentes reactivos (butil glicidel éter, trimetilol propano, triglicidil éter, etc.) y agentes de curado en solución acuosa con capacidad de emulsificar la resina epoxi; cada partícula de la dispersión contiene la resina epoxi líquida y el agente de curado solubilizado.

Las partículas de la emulsión coalescen por evaporación del agua; el curado se manifiesta en forma similar al de un sistema epoxi tradicional en los que la resina epoxi y el endurecedor están en íntimo contacto produciendo una película uniforme.

Por su parte, los sistemas acuosos tipo B están formulados con una resina epoxi de alto peso molecular especialmente modificada, la cual se predispersa en agua y en el co-solvente empleando un surfactante

no iónico; generalmente se alcanza un tamaño de partícula entre 0,5 y 2,0 µm.

El agente de curado en solución acuosa se mezcla con la resina epoxi predispersa, obteniéndose un sistema de partículas sólidas resinosas distribuidas en la fase acuosa continua que tiene disuelto el agente de curado; este proceso involucra la difusión del agente de curado hacia el interior de la partícula de la resina y penetra en la partícula hasta que la capa superficial curada impide el acceso hacia el centro de la misma.

Si bien el co-solvente (coalescente) ablanda la partícula y facilita el ingreso del agente de curado, el compuesto final presenta en general un núcleo de resina epoxi sin curar; a pesar de esta particular composición del sistema, se generan películas de muy buena resistencia al agua.

Los sistemas epoxi acuosos no presentan hasta el momento la misma eficiencia que los que emplean solventes orgánicos.

II.12 RESINAS POLIURETÁNICAS

El término poliuretano abarca los productos intermediarios con funcionalidad isocianato (-N=C=O) y también los sistemas formados por la combinación de esos intermediarios con co-resinas.

Los poliuretanos aromáticos contienen por definición grupos reactivos isocianato vinculados directamente al anillo bencénico mientras que los poliuretanos alifáticos son aquéllos en los que la función característica está unida a un carbono de cadena alifática, es decir que los compuestos pueden contener grupos aromáticos pero no asociados al isocianato, Figuras II.50 y II.51.

La química básica de los sistemas poliuretánicos implica la reacción de adición, por su carácter de no saturación, de la función isocianato con grupos que contienen átomos activos de hidrógeno (agua, alcoholes, ácidos, aminas, etc.).

Los isocianatos con más de un grupo funcional en su molécula forman enlaces cruzados. El isocianato más empleado es el di isocianato de tolueno (DIT); este, es un líquido volátil y muy irritante para los pulmones y la piel.

Por esta razón, los fabricantes de pinturas parten de prepolímeros de uretano (relativamente no tóxicos) elaborados a partir de DIT y polioles (proveedores de hidrógeno reactivo) en proporciones tales que permanecen grupos isocianato no reaccionados. Un poliol muy frecuentemente empleado es el trimetilol propano.

El grupo isocianato en posición para es 10 veces más reactivo que en orto o meta, a temperatura ambiente; a temperaturas mayores (95-100ºC), la cinética de la reacción es prácticamente similar, Figura II.52.

II.12.1 Sistemas poliuretánicos de dos componentes

Los grupos reactivos del poli isocianato se combinan con resinas hidroxiladas tales como poliésteres, acrílicas, epoxídicas, etc.

La base poliuretánica forma parte de uno de los componentes de la formulación y aporta capacidad de entrecruzamiento mientras que los polímeros hidroxilados constituyen el segundo componente y otorgan, además de sus propiedades intrínsecas, la extensión necesaria de la cadena, Figura II.53.

***Sistema poliéster-poliuretano*.** El poliéster se formula con exceso de alcoholes; la cadena del polímero tiene la función hidroxilo capaz de reaccionar con los grupos isocianato aportados por el otro componente de la formulación. En la química de los poliuretanos, el poliéster hidroxilado se conoce como poliol-poliéster.

En muchos casos, la cadena poliéster se modifica con siliconas o ácidos grasos para mejorar algunas propiedades (por ejemplo, la flexibilidad de la película); en otros, se emplean glicoles junto a los poliésteres para contribuir a la citada flexibilidad.

Los poliuretanos base poliéster se emplean en la protección y decoración de maderas en forma de lacas, esmaltes y barnices; se utilizan también en la construcción, industria naval, transporte pesado, maquinaria agrícola y vial, aeronaves, etc.

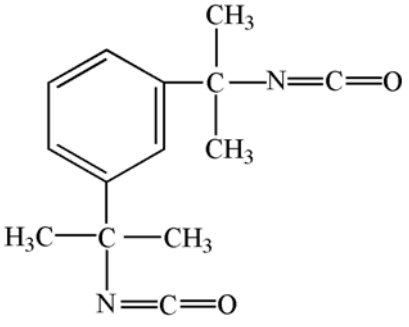
Sistema poliéter-poliuretano. Los poliéteres son más usados que los poliésteres por su menor costo y mayor resistencia a la abrasión.

En muchos casos, se emplean también junto a glicoles para alcanzar adecuada flexibilidad de película o bien con aceite de ricino y sus derivados para lograr mejor resistencia al agua y a los agentes atmosféricos.

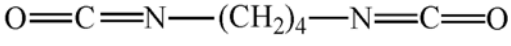
Los sistemas poliéter-poliuretano presentan mejor resistencia a la alcalinidad que los poliéster-poliuretano debido a la propia característica de la unión éter con respecto a la función éster; en consecuencia, los primeros deben ser seleccionados para aplicar sobre sustratos alcalinos (hormigones o morteros por ejemplo) ya que exhiben una mayor eficiencia.

Sistema acrílico-poliuretano. *Los grupos hidroxilo necesarios para la reacción con la función isocianato están presentes en la cadena del polímero acrílico y son aportados por los monómeros hidroxilados.*

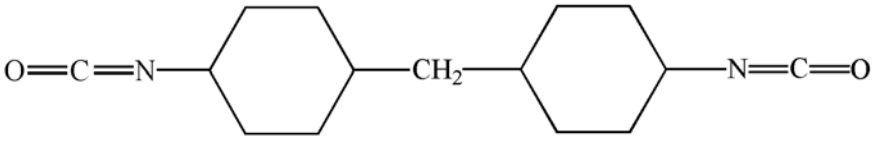
Las resinas acrílico-poliuretánicas son más económicas que las poliéster-poliuretánicas, ya que el mayor peso equivalente de las acrílicas conduce a resinas con menor nivel porcentual de poliuretano, es decir el componente más costoso. Estos sistemas exhiben excelente resistencia a la intemperie, agentes químicos, hidrólisis alcalina y radiación UV; tienen además, muy buen comportamiento a altas temperaturas (hasta 120ºC) y a la decoloración. Se emplean en aplicaciones industriales, construcciones civiles, maquinaria pesada, ferrocarril, aeronaves, etc.



2,4 di isocianato de tetrametilxileno

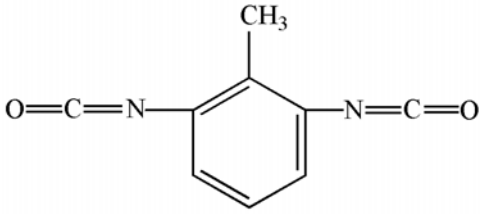


Tetrametilén di isocianato

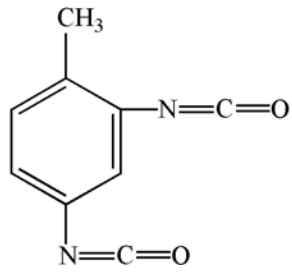


4,4’ di isocianato de diciclohexil metano

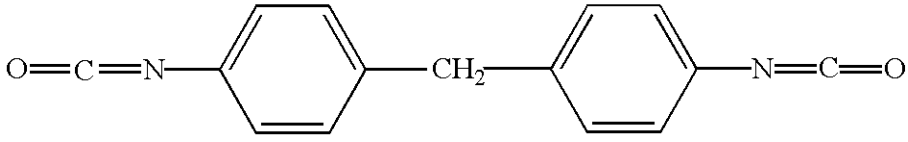
Figura II.50. Poli isocianatos alifáticos



2,6 di isocianato de tolueno



2,4 di isocianato de tolueno



4,4’ di isocianato de difenil metano

Figura II.51. Poli isocianatos aromáticos

Sistema epoxi-poliuretano. La reacción entre los grupos hidroxilo e isocianato, como ya se expresara, transcurre a temperatura ambiente generando películas de excelentes propiedades, Figura II.49.

Estos sistemas se destacan por su notable flexibilidad, adhesión sobre metales y resistencia química; sin embargo, el núcleo epoxídico reduce sustancialmente la resistencia a la luz UV. Se emplean industrialmente en envases metálicos y chapa pre-pintada para artículos electrodomésticos.

Cálculo de la relación isocianato/poliol. La fórmula del di isocianato de tolueno permite calcular que contiene el 48,3% en peso de isocianato y, además inferir que un grupo isocianato (peso molecular, 42) reacciona con un hidroxilo (peso molecular, 17).

En primera instancia se evalúa el peso equivalente del poliol, dividiendo su peso molecular por el número de grupos hidroxilo que contiene; luego se puede estimar la cantidad de DIT necesaria para reaccionar estequiométricamente con el poliol.

***Isocianatos bloqueados*.** Los grupos -N=C=O se hacen reaccionar previamente con un agente (por ejemplo, HCl) susceptible de separarse

de ellos a elevada temperatura y recuperar así su capacidad funcional; de esta manera, productos potencialmente reactivos pueden ser combinados sin riesgo en un solo envase.

Curado por vía húmeda. El material reactivo es de mayor peso molecular que los aductos anteriores; estos prepolímeros generalmente tienen una base poliéster o poliéster/uretano con exceso de isocianato, el cual reacciona con la humedad ambiente una vez aplicado el producto en forma de película, Figura II.54.

Los poliuretanos curados por vía húmeda tienen satisfactoria resistencia al agua, a los disolventes y a la intemperie pero no a los reactivos químicos; presentan en general buena resistencia al impacto y a la abrasión.

Frecuentemente, se emplean en revestimientos para madera e imprimaciones para consolidación y endurecimiento del hormigón y mampostería.

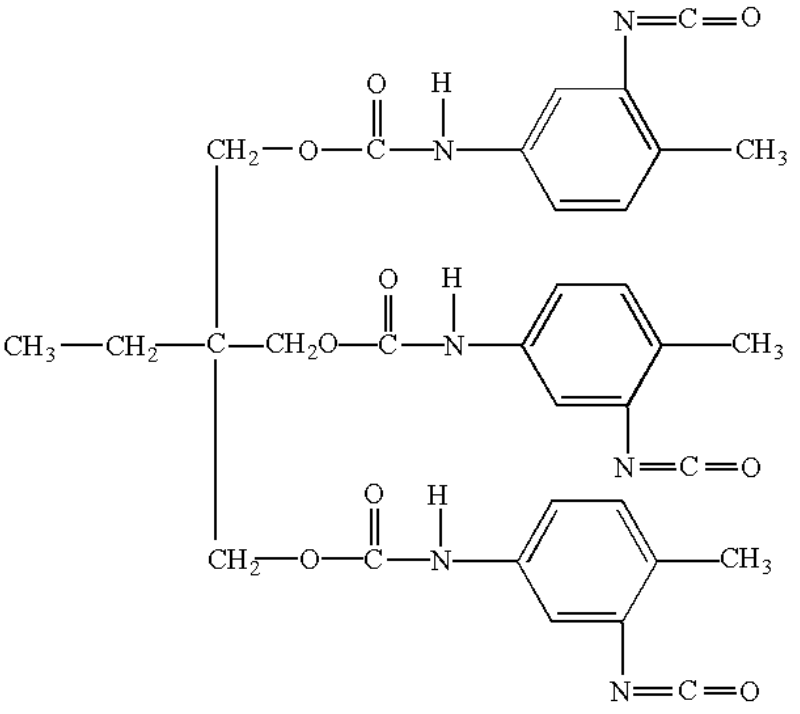
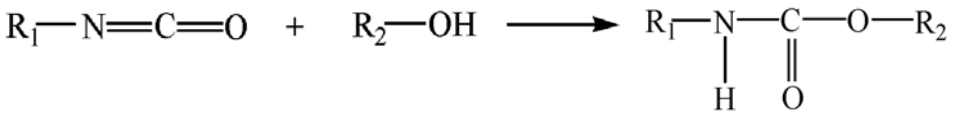


Figura II.52. Reacción tipo entre el di isocianato de tolueno y trimetilol propano

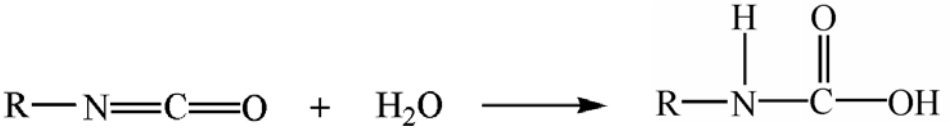


Isocianato **Compuesto hidroxilado** **Uretano**

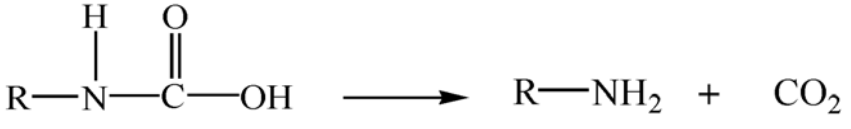
Figura II.53. Reacción del isocianato con resinas hidroxiladas

II.12.2 Productos poliuretánicos de un solo componente

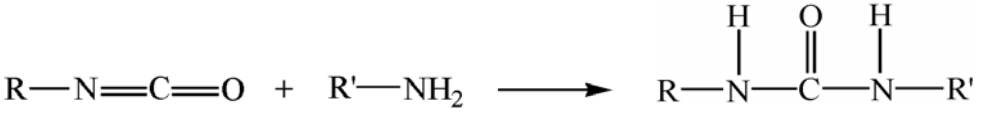
Modificados con aceite. Estos materiales poliuretánicos se obtienen por reacción del grupo isocianato con productos de alcohólisis de aceites secantes; secan por oxidación al aire por la presencia de una estructura no saturada. En general, no son aconsejables para contacto permanente con agua, agentes químicos y disolventes pero exhiben buena resistencia a la intemperie y la película es de fácil repintado.



Isocianato **Ácido carbámico**



Ácido carbámico **Amina**



Isocianato **Amina** **Urea di sustituida**

Figura II.54. Poliuretanos curados por vía húmeda

II.12.3 Solventes para pinturas poliuretánicas

Se debe considerar que la mezcla solvente constituye el medio de disolución del polímero y también el medio de reacción; en consecuencia, los disolventes y los diluyentes deben estar exentos de grupos hidrógeno reactivos. Su eficiencia se mide en equivalentes de isocianato, es decir el peso de solvente que se combina con un equivalente gramo de la función característica.

Los acetatos de etilo, de butilo y cellosolve son los disolventes más adecuados presentando valores similares de equivalente isocianato; la metil-etil-cetona y la metil-isobutil-cetona son igualmente aceptables.

En lo referente a los diluyentes, el tolueno y el xileno son los más empleados; en general, duplican los valores de equivalente isocianato que presentan los disolventes. Los solventes para pinturas poliuretánicas deben estar exentos de agua.

Se deben emplear disolventes y diluyentes con “grado poliuretano”; esto último constituye una limitación técnico-económica.

II.12.4 Pigmentos empleados en pinturas poliuretánicas

Un requerimiento de significación es que los pigmentos no deben reaccionar con el grupo isocianato, debiendo además presentar elevada resistencia al agua, ácidos, álcalis y a altas temperaturas. Generalmente, se seleccionan dióxido de titanio y óxido de cinc con un diámetro medio de partículas entre 0,15 y 0,20 µm; estos pigmentos aumentan la reflexión de la luz visible y de la fracción ultravioleta, lo que trae aparejado una menor degradación de la película en exposiciones al exterior.

Las formulaciones poliuretánicas también incluyen usualmente barita, tiza y diatomea silícea para otorgarle dureza y resistencia dieléctrica a la película; además, en muchos casos se emplean óxidos de hierros naturales y artificiales como pigmentos de color. La humedad de los pigmentos se debe controlar exhaustivamente. En general, los pigmentos tienen entre 1 y 2% de agua; estos niveles, en sistemas de dos componentes no suelen generar inconvenientes pero en poliuretanos de un solo envase podrían ser catastróficos.

II.12.5 Otros componentes

Las composiciones poliuretánicas se complementan con agentes en un nivel inferior al 2% en peso. Así, por ejemplo, también tienen incorporados aditivos antioxidantes y absorbedores de ultravioleta.

Los antioxidantes frecuentemente empleados son éteres alifáticos no saturados; éstos se obtienen por condensación de dos alcoholes con dobles enlaces susceptibles de reaccionar por adición con el oxígeno del sistema.

Los absorbedores de ultravioleta se emplean con un contenido del 2% en peso con respecto al polímero y generalmente son derivados de la benzofenona mono y trisustituidos, hidroxi fenil benzo triazoles, etc.

El mecanismo está basado en que absorben radiación UV (350-370 nm) y la emiten en otra longitud de onda no catalizadora de reacciones de degradación.

Otros aditivos empleados son agentes tixotrópicos orgánicos o inorgánicos para otorgarle a las pinturas adecuadas propiedades reológicas tales como óptima resistencia a la sedimentación de los pigmentos en el envase, adecuada pintabilidad, satisfactoria capacidad de nivelación y elevada resistencia al escurrimiento de la película húmeda, particularmente en superficies verticales.

Muchas formulaciones incluyen alquitrán de hulla para lograr espesores de hasta 300 µm por capa aplicada; por lo anteriormente mencionado, resulta de significación controlar el nivel de agua de este componente.

Finalmente, otro aditivo frecuentemente empleado en productos de fondo y para capas intermedias es el estearato de aluminio con el fin de disminuir el brillo de la película y mejorar así la adhesión de las capas posteriores.

II.12.6 Características generales

Las pinturas poliuretánicas presentan como ventajas fácil aplicación, rápido secado, alta dureza, buena flexibilidad, excelente retención de color y de brillo, buena resistencia al agua y a los disolventes mientras que las principales desventajas son el dificultoso repintado por problemas de falta de adhesión sobre capas viejas, su alto costo y la baja resistencia a la humedad de la mezcla base/endurecedor.

II.13 SILICATOS INORGÁNICOS Y ORGÁNICOS

Las pinturas basadas en silicatos se pueden clasificar según si el curado se lleva a cabo por reacción química o tratamiento térmico (silicatos inorgánicos) o por autocurado (silicatos inorgánicos y orgánicos). Dichas pinturas se comportan en forma diferente durante el secado y el curado.

II.13.1 Silicatos inorgánicos

El secado limita el uso de algunas de estas pinturas. Así, por ejemplo, las inorgánicas son de base acuosa y por lo tanto no pueden ser usadas a temperaturas inferiores a 0°C; además, no secan a elevada humedad relativa. En condiciones ambientales de 20°C y 70% de humedad, las películas de 75 µm de espesor secan en menos de una hora**.**

El método de curado es muy diferente según el tipo de pintura; las basadas en silicatos inorgánicos del primer grupo curan por reacción con ciertos reactivos químicos, los que son aplicados a la película seca (por ejemplo, solución de ácido fosfórico o de fosfatos orgánicos, con agregado de agentes humectantes y controladores de reacción en pinturas ricas en zinc para facilitar su oxidación y permitir el intercambio del ion alcalino del silicato para causar su insolubilidad).

El tiempo de curado depende fuertemente de la temperatura; así, por ejemplo, ésta no se lleva a cabo a 0°C, demorando entre 10 y 36 horas para temperaturas comprendidas en el rango de 5-30°C.

El tratamiento exclusivamente térmico para convertir la película en insoluble en agua está vinculado al horneado de la película y puede aplicarse consecuentemente sólo a pequeñas piezas. La temperatura y el tiempo de curado dependen de la formulación; algunos valores oscilan entre 120 y 200°C durante una o dos horas.

En los últimos años se han formulado pinturas acuosas en base a silicatos del tipo autocurado, es decir productos que por sus características no requieren el empleo de tratamientos especiales después de su aplicación. Los mismos están basados en la utilización de silicatos de mayor relación sílice/álcali que los usados en las formulaciones iniciales. Estas pinturas curan por la acción del dióxido de carbono del aire y por reacciones químicas internas complejas que incluyen la silicificación reticulada del material formador de película con los pigmentos y eventualmente con el sustrato.

La temperatura igualmente influye en forma significativa, ya que por ejemplo la película no cura a 0°C, requiere 7 días a 5°C, de uno a tres días a 20°C y aproximadamente un día a 30°C.

Los silicatos inorgánicos solubles en agua generalmente se preparan partiendo de arena silícea fundida y un carbonato alcalino, disolviendo luego esta mezcla en agua. Las primeras composiciones incluyeron silicato de sodio, pero actualmente se recomienda el silicato de potasio ya que las pinturas formuladas con este último no desarrollan la eflorescencia blanca característica del carbonato de sodio, tienen menor alcalinidad y presentan mayor resistencia al agua.

La eficiencia de las pinturas auto curadas aumenta con la relación sílice/álcali tanto en formulaciones con silicato de sodio como con silicato de potasio solos o bien mezclados entre sí. Las mejores relaciones molares dióxido de silíceo/óxido de sodio y dióxido de silíceo/óxido de potasio oscilan entre 4,0/1,0 y 5,0/1,0.

Los sólidos porcentuales en peso de las soluciones de silicatos inorgánicos generalmente se encuentran alrededor del 30%, dependiendo de la relación sílice/álcali.

Resulta oportuno mencionar que muchos trabajos de laboratorio permitieron concluir que el Li_2O conduce a películas curadas de silicato con mejores características que las obtenidas con Na_2O y K_2O. Las soluciones de silicato de litio producen vehículos estables, preparándose con una significativamente mayor relación sílice/álcali (6,0/1,0 a 8,0/1,0); las pinturas basadas en estos silicatos generan por autocurado películas de elevada resistencia a la abrasión y durabilidad al exterior. Sin embargo, y a pesar de requerir una relación sílice/álcali superior, el elevado costo de Li_2O limita su empleo.

Las pinturas que incluyen silicatos inorgánicos que secan por evaporación del agua y que curan por la acción del dióxido de carbono del aire (el proceso de formación de la película es químico) presentan ventajas comparativas con respecto a las anteriores y son las que actualmente registran una mayor aceptación en el mercado.

Las ventajas generales que presentan las pinturas basadas en silicatos inorgánicos son la excelente resistencia a la exposición a la luz (particularmente la fracción ultravioleta) y al agua, lo cual le confiere una larga vida útil en servicio; así, por ejemplo, en exposiciones a la intemperie durante años no se observa tizado de la película por degradación del ligante manteniendo los altos valores iniciales de resistencia a la abrasión.

Otra ventaja significativa de la silicificación reticulada es que conduce a la formación de películas de poro abierto, lo cual permite al vapor de agua difundir fácilmente a través de la misma; esto último previene la formación de ampollas y posterior desprendimiento de la película particularmente cuando ésta se aplica sobre sustratos absorbentes.

Estos silicatos del tipo autocurado también se emplean en la construcción para controlar la humedad ascendente por capilaridad; se inyectan en perforaciones inclinadas a 45° dispuestas en varias líneas distantes a 100 ó 150 mm entre sí. En este caso la silicificación se alcanza con el dióxido de carbono del aire que conduce a una ligera acidificación y fundamentalmente con el ion calcio proveniente del ladrillo o mezcla de asentamiento de los mismos.

Estos silicatos alcalinos se comercializan en el país y se elaboran en diferentes relaciones sílice/álcali con una concentración aproximada al 30% en peso; el pH es fuertemente alcalino (alrededor de 12) y la industria de la cerámica es un fuerte consumidor.

En lo referente a la adhesión de la película y debido al propio proceso de curado, generalmente se observan altos valores en sustratos adecuadamente preparados, particularmente hierro y acero con los que se registra una fuerte interacción química. Sin embargo, en sustratos porosos (mampostería, cemento, etc.) se detecta una importante desventaja cuando los mismos están contaminados por el medio (grasas, aceites, hollín, etc.) ya que la adhesión de la película es generalmente pobre.

Otra desventaja, asociada a la aplicación de la pintura es que ésta generalmente se provee en dos envases, uno contiene los pigmentos y el segundo, los restantes componentes.

Ellos deben mezclarse previo a su empleo, durante un lapso prolongado (en algunos casos 24 horas) según las indicaciones del fabricante, ya que se comportan mejor que los mismos productos aplicados inmediatamente después de su preparación; exhiben además un corto tiempo de vida útil de la mezcla, lo cual condiciona la cantidad a preparar, debido al incremento de la viscosidad e inclusive solidificación por reacciones químicas entre los pigmentos y los silicatos alcalinos. La edad de la pintura preparada es una variable de significación.

Para la aplicación sobre sustratos porosos, los silicatos alcalinos son usualmente modificados con dispersiones poliméricas con el fin de preservar su carácter inorgánico intrínseco y aunar el comportamiento propio de las pinturas al látex; estos productos se elaboran en un solo envase, muestran adecuada adhesión inclusive sobre sustratos contaminados y además, exhiben un óptimo balance de la relación absorción de agua/permeabilidad al vapor de agua.

Finalmente, la aplicación de pinturas basadas en silicatos inorgánicos puede realizarse con pincel, rodillo e inclusive con sopletes con o sin aire comprimido, ya que el desarrollo de los materiales permite la fabricación de equipos resistentes al desgaste abrasivo.

II.13.2 Silicatos orgánicos

El más empleado es el silicato de etilo y su uso está circunscripto a la formulación de pinturas ricas en zinc para la protección anticorrosiva de sustratos metálicos; la mezcla solvente está formada por alcoholes, hidrocarburos aromáticos y glicoles.

El mecanismo protector de las pinturas ricas en zinc es similar al correspondiente a una capa continua de zinc aplicada por galvanizado, con ciertas diferencias debido a que la película de pintura es porosa en la etapa inicial de la exposición, en la cual actúa protegiendo catódicamente; luego, la acción inhibidora continúa debido a la formación de productos de corrosión del zinc que se depositan en la superficie y en el interior de la película, produciendo una capa y llenando los poros que actúa por efecto barrera.

La forma de secado involucra la pérdida de la mezcla solvente con un tiempo aproximado de 5-10 minutos para películas de 75 µm de espesor, a 20ºC y 70% humedad relativa).

Por su parte, el curado incluye una reacción con el vapor de agua del aire y también reacciones internas.

En la etapa inicial de la hidrólisis (eliminación de alcohol etílico), el polímero tiene suficientes grupos orgánicos que le confieren solubilidad; a medida que la reacción progresa, estos grupos son hidrolizados y la película se convierte totalmente en inorgánica, Figuras II.55 y II.56.

La velocidad a la cual ocurren las etapas mencionadas está afectada por la temperatura. Así, la velocidad de evaporación de los solventes es mayor a temperaturas elevadas al igual que la hidrólisis involucrada en la etapa de curado; en este último caso, se debe asegurar el acceso de agua a la superficie pintada, Tabla II.11. La estructura del polímero y en consecuencia sus propiedades dependen si la película se forma a temperatura ambiente o bien forzada por el calor.

Todos los estudios realizados hasta el presente indican que las estructuras finales del polímero obtenido a partir de silicatos alcalinos y de silicato de etilo exhiben una marcada similitud entre sí.

Los ensayos para evaluar los cambios durante la formación de la película involucran generalmente a la densimetría y a la evolución de las propiedades mecánicas.

Durante el desarrollo de la polimerización, la densidad aumenta y consecuentemente este método permite evaluar la velocidad de curado. Sin embargo, el efecto enmascarador del pigmento impide medir los pequeños cambios de densidad del ligante por lo cual es aconsejable trabajar con películas libres; el incremento de la densidad es mucho más lento cuando el curado se realiza por exposición al aire que en inmersión en agua, lo cual indica que dicho cambio se debe a la hidrólisis del silicato de etilo.

Por su parte, la evolución de las propiedades mecánicas constituye una forma adecuada ya que involucra una serie de cambios lentos y

continuos durante el pasaje de líquido fluido a líquido viscoso y de sólido blando a sólido duro. Se realizan ensayos mecánicos dinámicos que incluyen fuerzas externas cíclicas.

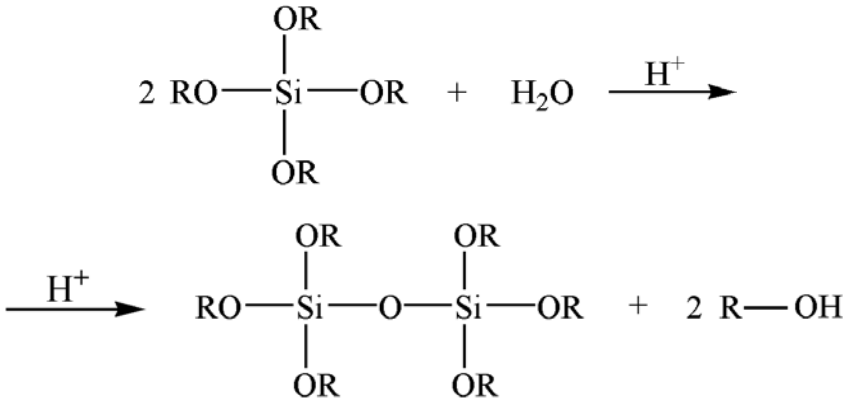


Figura II.55. Curado de la película de silicato de etilo

En lo referente a la determinación de sólidos por gravimetría, resulta oportuno mencionar que no es un método conveniente ya que la temperatura y la geometría del sistema (superficie expuesta) hacen que se modifiquen las reacciones y por lo tanto no se obtengan valores reproducibles.

***Formulación y aplicación de pinturas de zinc-silicato de etilo*.** Una variable muy importante en la formulación de este tipo de pinturas es la concentración de zinc metálico en la película seca. El polvo de zinc debe presentar una adecuada distribución de tamaño de partículas para alcanzar un empaquetamiento denso; la forma puede ser esférica (contacto tangencial en un punto) o bien laminar (contacto sobre una línea recta).

Mezclas de partículas esféricas y laminares exhiben una mayor eficiencia técnico-económica; también se han desarrollado formulaciones muy eficientes empleando sistemas modificados: di-pigmentados (zinc laminar y extendedores de elevado índice de absorción de aceite) y tri-pigmentados (se incorpora además un pigmento inhibidor de la corrosión metálica).

Estas pinturas requieren fundamentalmente una adecuada preparación de superficie ya que debido a la propia naturaleza del ligante no presentan buena adhesión ni satisfactorias propiedades humectantes; se necesita una cierta rugosidad de la superficie lo que se alcanza por

un tratamiento previo con abrasivos bajo condiciones controladas. El espesor de la película seca es otra variable de significación.

La película de pintura expuesta en medios fuertemente agresivos requiere una cubierta de terminación para controlar la reacción del zinc metálico con el agua, vapor de agua, dióxido de carbono y otros contaminantes del medio ambiente. La limpieza previa puede requerir un arenado intenso o bien la aplicación de agua o de vapor de agua a presión según el grado de contaminación de la superficie.

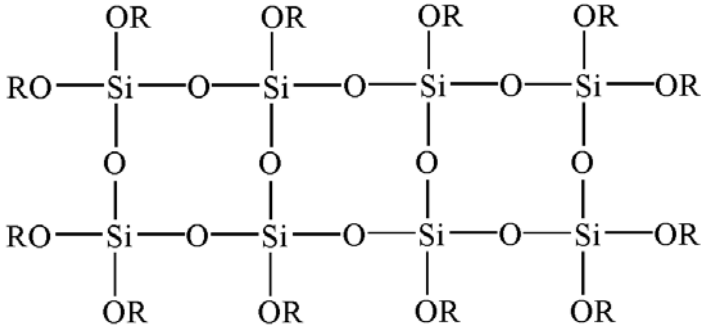


Figura II.56. Estructura final del silicato curado

Tabla II.11. Curado de una película de zinc-silicato de etilo (75 μm de espesor de película seca)	
Temperatura, ºC	**Tiempo, días**
-15	7
0	3
5	2
20	1
30	3/4
180	No cura

La pintura de terminación debe ser aplicada después que se ha completado el curado de la película, ya que si esto no ocurre es atacada fácilmente por el agua que penetra a través de los poros.

El método de aplicación usualmente empleado es el soplete sin aire comprimido o “airless”; las condiciones del medio ambiente requieren una temperatura adecuada para la evaporación de la mezcla solvente y una humedad relativa elevada para facilitar el proceso de curado.

La película alcanza una satisfactoria resistencia al agua luego de una hora de finalizada su aplicación.

Los espesores de película seca frecuentemente especificados oscilan entre 75 y 85 µm, alcanzados en una sola capa; espesores mayores conducen a fallas en la película (pérdida de adhesión, etc.) y también a una disminución del zinc efectivo mientras que espesores menores presentan una reducida capacidad protectora.

Características de la película de pinturas ricas en zinc. Entre las propiedades más importantes merecen citarse la significativa adhesión al sustrato previamente arenado o granallado; la elevada dureza y resistencia a la abrasión; la satisfactoria conductividad eléctrica que permite la protección catódica del metal de base; el buen comportamiento a temperaturas superiores a los 350ºC con retención de sus propiedades; la excelente performance frente a solventes orgánicos (cetonas, hidrocarburos clorados y aromáticos, etc.) y al petróleo crudo y sus derivados; y finalmente, la adecuada protección del sustrato metálico en inmersión en agua de mar a pesar de la presencia del ion cloruro.

Entre las desventajas más relevantes, se pueden mencionar la baja eficiencia en medios fuertemente ácidos y alcalinos cuando está expuesta al medio sin una adecuada capa de terminación y la ligera disminución en la velocidad de la soldadura en chapas pre-pintadas.

II. 14 RESINAS DE SILICONA

II.14.1 Introducción

La humedad, los contaminantes atmosféricos y la radiación UV son extraordinariamente agresivos para las fachadas, generando patologías que destruyen los valiosos materiales de la construcción y originan anualmente elevados costos de mantenimiento y/o restauración.

Hasta principios de la década de los sesenta, la mayoría de los recubrimientos exteriores presentaban buena repelencia al agua, pero

por el hecho de formar una película continua su capacidad para difundir el vapor de agua era bastante escasa.

Este último aspecto es sumamente importante ya que el muro al no poder “respirar”, mantiene la humedad que contiene en su interior. Por presión osmótica, esta humedad condensada conduce a la formación de ampollas en la película de pintura y provoca su destrucción.

Por el contrario, las pinturas a base de pinturas de silicona permiten eliminar la humedad contenida en el muro en forma de vapor de agua a través de su película micro porosa y evitan la absorción del agua de lluvia.

Este efecto, aumenta con el paso del tiempo, a medida que los componentes hidrófilos que posee la película de pintura (agentes dispersantes, tensioactivos, etc.) son lixiviados por acción del agua de lluvia o de condensación.

II.14.2 Estructura de las resinas de silicona

Las resinas de silicona trifuncionales formadoras de estructuras tridimensionales, constituyen un grupo especial de materiales formadores de película. Los elementos que forman las estructuras de la resina de silicona son los átomos de silicio y oxígeno, tal como en el caso del dióxido de silicio natural (cuarzo).

Sin embargo, a diferencia de la estructura del cuarzo, en las resinas de silicona se ha reemplazado uno de los cuatro átomos de silicio por un grupo orgánico R con características hidrorrepelentes.

En consecuencia, la resina de silicona debe ser definida como una estructura de cuarzo modificada orgánicamente (desde el punto de vista químico, las resinas de silicona pertenecen a un grupo intermedio entre las sustancias inorgánicas y las orgánicas puras).

Las resinas de silicona se forman por policondensación de silanos, generando por reacción siloxanos poliméricos viscosos y sólidos; las resinas empleadas como ligantes en la industria de la pintura son prácticamente solo del tipo metilsilicona.

Comercialmente se presentan líquidas y sólidas, ya sea en solución en solventes orgánicos o bien en forma de emulsión acuosa.

Estas últimas se preparan disolviendo la resina sólida de silicona en disolventes orgánicos y emulsionándolas a continuación o bien sin disolventes por policondensación de la emulsión de resina líquida de silicona o mediante la emulsión de una mezcla de silano/siloxano/resina

de silicona. Todas las resinas de silicona están formadas por 30 a 80 unidades trifuncionales de silicio.

Sus pesos moleculares oscilan entre 2.000 y 5.000, muy reducidos en comparación con los de las resinas orgánicas.

Como se mencionara, las emulsiones de resina de silicona se basan en la tecnología de silanos/siloxanos con redes adicionales de siloxano de elevado peso molecular que conforman estos materiales poliméricos.

Sus excelentes propiedades están basadas en la baja demanda de energía rotacional del dimetilsiloxano y la fuerte capacidad de enlace de la estructura del siloxano.

La primera característica mencionada permite que la estructura se adapte para eliminar cualquier gradiente de tensión superficial existente en la interfase líquido/material polar (pigmentos, extendedores y el propio sustrato) durante la formación de la película, encapsulándolo y formando en consecuencia una cubierta hidrofóbica a través de un fuerte enlace con el oxígeno del siloxano.

Por lo anteriormente citado, independientemente de la presencia de la resina orgánica menos polar, si se forman grietas en el recubrimiento, los pigmentos y el sustrato de características ahora hidrofóbicas quedan protegidos debido a la mínima o nula penetración de agua tanto de lluvia como de condensación desde el exterior: sobre la fachada, la resina condensa aumentando el tamaño molecular, formando la estructura hidrorrepelente (durante este proceso se libera el alcohol residual, si este fue empleado como disolvente).

La alta dureza de la estructura y su falta tanto de higroplasticidad como de termoplasticidad determinan su especial resistencia a la intemperie y al ensuciamiento.

La microestructura de un recubrimiento en base a resina de silicona ejerce evidentemente una influencia decisiva sobre las características físicas de este sistema.

Está determinada principalmente por el alto valor de la PVC, la cantidad aplicada y sobre todo por la distribución de los ligantes, tanto orgánicos como de resina de silicona en la capa de pintura.

Los intentos de reemplazar las resinas de silicona de reticulación tridimensional por aceites de silicona más económicos, que forman simplemente cadenas, nunca exhibirán resultados satisfactorios porque estos productos carecen totalmente de poder de fijación de pigmentos.

II.14.3 Modelo de funcionamiento de las pinturas de resina de silicona

Las pinturas tipo emulsión basadas en resinas de silicona se han convertido en uno de los sistemas de recubrimiento de fachadas más eficientes, debido fundamentalmente a sus características de alto rendimiento y larga duración, resultante de una combinación única de elevada repelencia al agua y adecuada permeabilidad al vapor.

Estas pinturas pueden describirse como una pintura al látex tradicional en la que una parte del ligante está sustituido por resina de silicona; esta última permite desarrollar formulaciones que utilizan un menor contenido de ligantes (valores elevados de PVC) debido a la conocida capacidad de las siliconas para reforzar y fijar materiales inorgánicos (pigmento y elementos auxiliares) y orgánicos (ligantes).

Los conocimientos acerca de la distribución del ligante y de la formación de la red tridimensional de la resina de silicona en la estructura interna de la pintura constituyen, como se mencionara, la base que permite comprender el modo de actuar de dicha resina.

En el caso de pinturas orgánicas y de bajo valor concentración de pigmento en volumen (PVC, por ejemplo, inferior a 35%), tanto las cargas como los pigmentos se encuentran humectados por el ligante.

El exceso de ligante rellena todos los espacios intermedios; este tipo de formulaciones subcríticas de pinturas ofrece, a través de la formación de una película obturadora de poros, una medida bastante eficaz para reducir la absorción de agua.

Sin embargo, evita al mismo tiempo una permeabilidad eficiente del vapor de agua.

En consecuencia, la humedad contenida eventualmente en un muro absorbente podrá entonces originar proyecciones o ampollas, con la consiguiente destrucción del recubrimiento impermeable a la difusión.

Un modelo de la distribución del ligante de la pintura de resina de silicona con un valor de la PVC elevado (por ejemplo superior al 60%) muestra la estructura de la membrana de poros abiertos, en el cual una parte de la dispersión orgánica ha sido reemplazada por una emulsión de resina de silicona.

Debido al déficit experimentado por el ligante orgánico, los espacios existentes entre las cargas no son rellenados completamente y por lo tanto se originan poros que contienen aire.

El ligante orgánico forma uniones que adhieren entre sí a las partículas individuales de cargas y pigmentos, actuando entonces de manera parcial, sin sellar los poros.

Para lograr que esta estructura de poros abiertos presente una alta repelencia al agua, las superficies de origen mineral que permanecen libres (cargas/pigmentos) deben ser cubiertas prácticamente en forma total por el ligante de resina de silicona.

Mediante la fijación perfecta al substrato mineral, junto al buen efecto hidrorrepelente, está también implícito un refuerzo de los poros que demuestra el carácter ligante que posee la resina de silicona.

En consecuencia, las pinturas de resina de silicona aúnan las ventajas que presentan los sistemas de recubrimiento de fachadas con ligantes minerales y aquellos con resinas sintéticas.

La amplísima gama de aplicaciones de las siliconas es producto de sus excelentes propiedades ya que presentan elevada repelencia al agua debido al efecto hidrofugante de alta durabilidad para soportes orgánicos e inorgánicos.

Presenta además adecuada permeabilidad al vapor de agua que evita la formación de ampollas por fenómenos osmóticos; significativa resistencia a la intemperie, particularmente a la fracción UV de la luz solar; extraordinario comportamiento a las temperaturas, desde muy bajas hasta muy altas; ecológicamente aceptable, con toxicidad prácticamente nula; reducida o mínima lixiviación de biocidas y sales solubles del material soporte; bajas emisiones de compuestos volátiles orgánicos (VOC); satisfactorio aspecto estético durante un largo período de tiempo en servicio; etc.

II.14. 4 Propiedades de las pinturas de resina de silicona y sus aplicaciones

- Conservación del acabado mineral

La resina de silicona, ligante principal, crea una red de acabado mineral semejante a la del cuarzo y a la del vidrio soluble.

La pintura de resina de silicona no forma una película sobre el soporte, sino que reviste los poros formando una capa resistente al agua y permeable al vapor de agua, y conserva así la textura del material de construcción.

Con una pintura o un esmalte de resina de silicona las fachadas obtienen un acabado mate mineral.

El microscopio electrónico de barrido permite observar la imagen de las pinturas de resina de silicona donde se corrobora la fuerte porosidad de los sistemas minerales, pero con coeficientes muy bajos de absorción de agua lo cual las hace muy duraderas.

- Gran resistencia sin tizado

La resistencia a la abrasión determina la durabilidad y el poder de fijación de los pigmentos de las pinturas de resina de silicona.

A diferencia de los aditivos hidrófugos a base de aceite de silicona, las resinas de silicona muestran una elevadísima resistencia a la abrasión, particularmente tras precipitaciones.

Este efecto es posible gracias a los grupos inorgánicos de la resina de silicona.

Las pinturas de resina de silicona debidamente formuladas son capaces de resistir muchos más de 20.000 ciclos abrasivos luego de 250 horas de exposición a los rayos UV-B con lluvia.

Estas estrictas condiciones de ensayo son necesarias para garantizar la conocida durabilidad en la práctica.

- Excelente protección contra la humedad

La perfecta repelencia al agua de las pinturas de resina de silicona se reconoce a través de la formación de gotas. Las pinturas de resina de silicona exhiben una hidrofobia permanente, posiblemente a los grupos funcionales orgánicos de la resina de silicona.

Los componentes inorgánicos se anclan entre las cargas y los pigmentos dotando a los capilares y a los poros de una hidrofobia permanente. De este modo, se consigue evitar que penetre el agua sin renunciar a la transpirabilidad.

- Las fachadas secas previenen la aparición de algas

El promedio de tiempo que una fachada permanece seca al año es superior cuando está recubierta con una pintura de resina de silicona. Las gotas de agua de lluvia arrastran las esporas de hongos y las algas, dejando a su paso una fachada reluciente.

Cuando las fachadas estén en peligro de sufrir una fuerte degradación debida a vegetación abundante, una humedad elevada del aire o una

gran presión de aguas freáticas, pueden utilizarse pinturas de resina de silicona con aditivos algicidas y fungicidas.

- Las fachadas pueden "respirar"

Todo recubrimiento eficaz debe evitar la entrada de humedad sin obstaculizar la transpirabilidad. En los edificios existen siempre zonas donde la humedad tiende a acumularse debajo del recubrimiento.

La única forma eficaz y duradera de preservar la fachada es asegurar una salida rápida de esta humedad. Un requisito especialmente importante en los sistemas modernos de aislamiento térmico por el exterior, ya que la penetración de humedad puede reducir considerablemente su potencial de ahorro energético.

- Protección duradera y gastos mínimos de renovación

Sólo los recubrimientos capaces de conservar sus propiedades eficazmente protegen de forma duradera contra la entrada de agua y la aparición de humedad y garantizan un acabado perfecto durante años.

La excelente permeabilidad al vapor de agua y la baja absorción de agua son propiedades fundamentales de las pinturas de resina de silicona que las convierten en recubrimientos duraderos.

Esta durabilidad especial de las pinturas de resina de silicona es la razón por la que compensa invertir un poco más al principio: el recubrimiento más económico no es siempre el más rentable.

El mayor porcentaje de los gastos de renovación son atribuibles a la mano de obra (80%) y no al material (20%).

- La opción más ecológica

El procesamiento y la eliminación de los recubrimientos con disolventes conllevan la liberación de productos nocivos tanto para las personas como para el medio ambiente.

Desde hace ya algunos años, los fabricantes formulan pinturas e imprimaciones de resina de silicona, diluibles en agua, que carecen de disolventes y de hidrocarburos aromáticos.

Los recubrimientos diluibles en agua se utilizan también como capa de acabado en los sistemas de aislamiento térmico por el exterior, ya que

secan sin producir tensiones y evitando así los pérdida de adhesión y la formación de grietas.

A través de diferentes formulaciones es posible acentuar ciertas propiedades especiales de las pinturas de resina de silicona.

Así, por ejemplo, se formulan esmaltes diluibles en agua con elevada resistencia a la intemperie y a la luz, pinturas al agua para fachadas mate con alto contenido de resina de silicona o con la incorporación de cargas adecuadas y también productos con poder de autolimpieza en una gran variedad de colores.

A. GENERALIDADES Y PRINCIPALES COMPONENTES

Capítulo III. Pigmentos funcionales y extendedores

CAPÍTULO III. PIGMENTOS FUNCIONALES Y EXTENDEDORES

III.1 INTRODUCCIÓN

La solubilización de materiales formadores de película en una mezcla solvente (dispersión molecular) o bien la suspensión de partículas poliméricas usualmente en agua (látices), con la incorporación de aditivos, conduce a películas transparentes.

A pesar de la gran variedad de pinturas transparentes para pisos, maderas o plásticos, la mayoría de los productos decorativos y/o que forman película son opacos (tienen capacidad para ocultar la superficie libre del sustrato de base).

Esto último se logra con la incorporación de pigmentos adecuados, los que además mejoran muchas propiedades de la película seca (ópticas y fisicomecánicas).

Los pigmentos están constituidos por partículas pequeñas de sólidos finamente divididos, seleccionados para impartirle a la película propiedades específicas.

En resumen, el pigmento es un material particulado ópticamente activo o no, que debe ser insoluble en el vehículo y además no reactivo químicamente con los restantes componentes del sistema.

Los pigmentos inorgánicos cumplen en general con este requisito en solventes orgánicos pero pueden contener sustancias solubles en medios acuosos y cierta inestabilidad en medios alejados de la neutralidad (valores de pH ácidos o alcalinos) lo que puede generar sangrado (“bleeding”, partes solubles difunden hacia la capa aplicada sobre ella) o eflorescencia (“blooming”, difusión y posterior cristalización de la parte soluble del pigmento sobre la superficie).

Los pigmentos orgánicos, en muchos casos, presentan cierta solubilidad en el solvente que puede conducir a las fallas antes mencionadas para pigmentos inorgánicos con algunos componentes solubles en su composición.

Resulta oportuno establecer la diferencia entre pigmentos y colorantes. Estos últimos se disuelven en el vehículo y otorgan color; no tienen propiedades cubritivas.

La composición química, la forma y el tamaño de las partículas, el poder cubritivo, etc., entre otras propiedades, permite clasificarlos de manera diferente.

III.2 CLASIFICACIÓN DE LOS PIGMENTOS

La clasificación de los pigmentos se puede realizar contemplando diversos aspectos. Solo algunos de ellos se consideran en el presente trabajo.

III.2.1 Función en la película de pintura

- Pigmentos funcionales. Otorgan propiedades especiales tales como resistencia a la corrosión metálica (pigmentos inhibidores), a la incrustación biológica (biocidas), a la acción del fuego (ignífugos), etc.

Estos pigmentos generalmente tienen elevado índice de refracción (poder cubriente) e imparten color.

- ***Pigmentos extendedores.*** En general, se utilizan como refuerzo para completar las propiedades de otros pigmentos y disminuir los costos. Estos materiales tienen un índice de refracción sensiblemente inferior al de los pigmentos funcionales (en realidad similar al de las resinas) y en consecuencia no mejoran el poder cubriente; tampoco inciden significativamente sobre el color. Además, modifican el brillo de manera significativa.

En función de lo anteriormente mencionado surge claramente la diferencia entre pintura y barniz. La primera es una dispersión homogénea de uno o varios pigmentos en un ligante, que se utiliza para decorar y/o proteger objetos con una película coloreada. Por su parte, el barniz es un producto no pigmentado (o bien con pigmentos extendedores en su composición), que extendido en forma de película delgada, permite observar el sustrato de base; se comporta ópticamente como un sistema homogéneo.

III.2.2 Naturaleza química

Otra clasificación tradicional de los pigmentos coloreados es en inorgánicos y orgánicos. Sin embargo, los constantes desarrollos tecnológicos tienden, al menos en lo referente a las propiedades, a convertir en algo difuso esta clasificación. Sofisticados tratamientos superficiales, conjuntamente con los permanentes cambios en los métodos de preparación y de procesamiento posterior, hacen que cada pigmento requiera consideraciones específicas.

Sin embargo, realizada la mencionada consideración y para generalizar propiedades, resulta didáctico y simple la clasificación en:

- Pigmentos inorgánicos. Estos pigmentos generalmente incluyen productos naturales y sintéticos.

Los pigmentos inorgánicos imparten en general, entre otras propiedades, color, opacidad, resistencia al calor y a la acción de la intemperie. Tienen un precio relativamente bajo en relación a otros componentes de las pinturas.

- Pigmentos orgánicos. Los pigmentos orgánicos más frecuentemente empleados son en la actualidad de origen sintético; conducen, entre otras propiedades generales, a películas fuertemente coloreadas, con reducido poder cubriente, variable resistencia al calor, a la acción de la intemperie y a los agentes químicos. Tienen un costo generalmente elevado en términos comparativos.

Además, los pigmentos en general modifican las características de flujo de la pintura y aumentan la adhesión específica y la cohesión, reducen el brillo e incrementan la permeabilidad de la película seca.

III.3 PROPIEDADES DE LOS PIGMENTOS

Básicamente, las principales propiedades que dependen de la naturaleza química del pigmento son la resistencia al medio, el color y la diferencia de color y el poder cubritivo.

III.3.1 Resistencia a los diferentes medios agresivos

Los grupos funcionales característicos del pigmento son los responsables de conferirle esta propiedad, es decir la resistencia al calor, solventes, álcalis, ácidos, etc.; el fenómeno estérico también debe ser considerado.

III.3.2 Poder cubritivo, opacidad y relación de contraste

Para desarrollar el concepto de ***refracción*** resulta conveniente establecer que el rayo que accede a la superficie se lo llama incidente y al desviado, refractado. El ángulo de incidencia y el de refracción se los mide con respecto a la normal; el rayo incidente, el refractado y la normal están en un mismo plano.

El índice de refracción de la segunda sustancia con respecto a la primera es el cociente entre el seno del ángulo de incidencia y el seno del ángulo de refracción.

El índice de refracción depende de la longitud de onda irradiada. La luz en general se subdivide en dos componentes separados; presentan en consecuencia dos índices de refracción distintos. Generalmente se emplea el promedio de ambos.

La luz refractada en el material parcialmente es absorbida y la remanente es reflejada generalmente antes de alcanzar el sustrato. Esta última emerge por refracción en la interfase material/aire y contiene la información que se percibe como visibilidad del sustrato; esta propiedad se define como ***poder cubritivo***.

Por otro lado, la ***opacidad*** es la propiedad de la película que controla el acceso de la luz a la superficie del sustrato, es decir que se refiere a la capacidad de ocultación del material de base. Se emplean diversos métodos para determinar la opacidad en una película de pintura (por ejemplo, la escala de contrastes).

En muchos casos como medida de la opacidad de la película se define la ***relación de contraste*** CR. Esta expresa la capacidad de ocultar los diferentes rasgos del material de base; se la define cuantitativamente como la relación entre la reflectancia del área más oscura con respecto a la más blanca. Se selecciona el tono amarillo (b*=+100) porque es el que mejor se corresponde con la sensibilidad del ojo humano. Una CR igual a 1,0 se corresponde con un poder cubritivo completo.

En los casos que la mayor parte de la luz es absorbida por la película antes de alcanzar el sustrato, ésta es oscura y oculta satisfactoriamente la base. En consecuencia, el poder cubritivo se debe fundamentalmente a la elevada absorción de la luz que luego la disipa en forma de calor.

Por otro lado, las películas en que la mayor parte de la luz refractada se refleja en su interior y es re-refractada al medio sin alcanzar el sustrato se comportan como blancas o claras y ocultan también satisfactoriamente la base. En estos casos, el poder cubritivo se produce fundamentalmente por dispersión, es decir por un mecanismo de refracciones y reflexiones múltiples.

Como se mencionara, la absorción y dispersión de la luz producen el efecto de la opacidad. Las películas con reducida absorción y dispersión permiten que en gran medida la luz incida sobre el sustrato y consecuentemente tienen bajo poder cubritivo y opacidad (transparentes).

Una partícula de pigmento transparente de gran tamaño, desde un punto de vista óptico, se comporta como un prisma similar a un vidrio. Los objetos se los observa distorsionados ya que el rayo de luz se refracta; además se desplaza a velocidades diferentes en el aire y en el propio seno de la partícula.

Las partículas de pigmentos grandes dispuestas en una película de pintura, con alta absorción y/o dispersión de la luz refractada, tienen elevado poder cubritivo y opacidad. Partículas de pigmento de la misma naturaleza química, ubicadas en la misma película y similar PVC pero

con un tamaño menor, repite la absorción y la reflexión reiteradamente en una mayor cantidad de veces con el consiguiente incremento del poder cubritivo y opacidad.

La mayor diferencia entre los índices de refracción del pigmento y del material formador de película conduce a películas con más alto poder cubritivo (más significativa es la desviación de los rayos y más elevada es la cantidad de luz dispersada).

La ecuación de Fresnel permite calcular el poder cubritivo relativo F% de un sistema disperso con la siguiente expresión:

$$F\% = 100\ (IRp - IRm)^2 / (IRp + IRm)^2$$

donde IRp y IRm son respectivamente los índices de refracción del pigmento y el ligante (en general, en este último caso, oscilan alrededor de 1,50). Así por ejemplo, la ecuación de Fresnel indica una reflectividad de 8,75 % para el dióxido de titanio (variedad rutilo, IR=2,76) y 0,08 % para el carbonato de calcio (IR=1,59).

La ***difracción*** es un fenómeno menos conocido que también influye sobre la dispersión de la luz y que en consecuencia incide sobre el poder cubritivo. La difracción es la dispersión de la luz en un espectro cuando atraviesa una abertura o un espacio con un ancho del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz.

La luz monocromática, cuando toca el borde de un obstáculo opaco, genera bandas claras y oscuras cerca de sus bordes. La difracción es así un caso especial de interferencia.

En consecuencia, una partícula de pigmento como obstáculo puede causar desvío de los rayos de luz que pasan a una distancia igual o menor a la mitad del tamaño de la partícula. Por lo tanto, dos partículas separadas como máximo un diámetro tienen campos de difracción superpuestos que se neutralizan uno con el otro.

Por lo tanto, la distancia entre las partículas es importante para lograr elevada dispersión de la luz. Para la luz blanca con una longitud de onda promedio de 500 nanometros, el mejor diámetro de la partícula está en el orden de los 0,25 micrometros o ligeramente inferior.

La concentración de pigmento en volumen (PVC) tiene en consecuencia fuerte influencia sobre la difracción de la luz y el poder cubritivo.

En general, se observa un aumento del poder cubritivo hasta valores de 20/25% de PVC y luego puede decrecer ligeramente debido a la disminución de las distancias entre las partículas; finalmente para PVC

superiores al crítico crece nuevamente debido a la presencia de interfases aire/pigmento.

Los pigmentos funcionales confieren elevada opacidad ya que exhiben en general alta absorción, dispersión y difracción de la luz incidente. Los inorgánicos generalmente exhiben mayor poder cubriente que los orgánicos de similar color debido a los mayores índices de refracción que presentan para cada longitud de onda.

III.3.3 Color y retención del color

Esta característica es el resultado de un efecto fisiológico debido a la interacción de la luz, en el interior de un sistema, con sus componentes (en el caso de un pigmento, éste y el aire intersticial).

El color está determinado por la absorción y reflexión selectiva de las diferentes longitudes de onda que conforman la luz blanca. Un pigmento rojo aparece como rojo porque refleja la longitud de onda de la luz visible correspondiente a ese color y absorbe las restantes longitudes de onda; los negros absorben casi todas las longitudes de onda mientras que los blancos las reflejan casi totalmente.

La diferente capacidad de absorción y reflexión de la luz incidente se debe a la disposición de los electrones en la molécula, su nivel energético y la frecuencia de vibración.

La absorción de la luz refractada excita los electrones de un nivel energético inferior a otro superior; posteriormente, cuando el electrón retorna al correspondiente nivel disipa la energía absorbida.

Se conocen diferentes sistemas desarrollados para facilitar el estudio sobre este tema. Así, por ejemplo, el sistema CIE (Comission Internationale de L'Eclairage) normaliza dos componentes de la experiencia visual para el estudio de la colorimetría: la fuente de iluminación y las condiciones de iluminación y el recorrido de los rayos luminosos.

El sistema define tres iluminaciones tipo designadas como fuentes A, B y C. La fuente A representa una luz artificial; la fuente B corresponde a la luz solar del mediodía y la fuente C interpreta la luz de un día totalmente nublado. Cada fuente de iluminación tiene una determinada distribución de intensidad relativa de luz; la elección de la fuente de iluminación contempla la condición de exposición de la superficie en estudio.

El ángulo de incidencia se define a 45º y el recorrido de los rayos reflejados como normal a la superficie de color; generalmente se indica como 45º/0º (iluminación a 45º, medición a 0º).

El sistema contempla los valores numéricos L*, a* y b* como coordenadas de un espacio de color; se obtiene un diagrama tridimensional.

Las direcciones positiva y negativa de los ejes perpendiculares a* y b* describen respectivamente el rango del rojo al verde y del amarillo al azul; este atributo psicológico se lo define como matiz, tinte o tono. Los cuadrantes individuales contienen los colores marrón anaranjado, verde amarillento, azul verdoso y violeta. La saturación interpreta el color en un plano a* b*.

Finalmente, el eje L*, perpendicular al plano a* b*, indica la luminosidad; esta permite clasificar un color como equivalente a un gris que evoluciona del blanco al negro o viceversa.

Para establecer la diferencia de color, generalmente se define en forma inicial un patrón, luego se clasifican visualmente las muestras y finalmente, para aquellas aprobadas, se seleccionan los límites superior e inferior para cada coordenada, es decir ΔL*, Δa* y Δb*.

Un criterio de tolerancia aceptable consiste en que esos límites superior e inferior pueden determinarse calculando tres veces el desvío estándar.

III.3.4 Densidad

La densidad es un valor absoluto; se la expresa en gramos por centímetro cúbico. La determinación experimental emplea usualmente el picnómetro. El pigmento se debe secar previamente para facilitar la salida del aires ocluido o practicar vacío bajo agitación.

Se determina secuencialmente el peso del picnómetro vacío, luego con el pigmento y finalmente después de la incorporación de agua destilada termostatizada. El volumen total corresponde al propio pigmento y el agua que llena los intersticios. Se calcula la densidad a partir de la masa de pigmento para el volumen que ocupa el mismo.

III.3.5 Tipo de estructura

Los pigmentos pueden ser ***cristalinos*** (los átomos en la molécula se disponen en forma ordenada) o ***amorfos*** (la distribución en la estructura es al azar). La mayoría de los pigmentos es de naturaleza cristalina, ya que confieren mejores propiedades ópticas.

Además, la estructura cristalina incide sobre la estabilidad de la dispersión, el poder cubriente, la intensidad de color, la resistencia al

medio, el perfil reológico, etc. Algunos pigmentos presentan redes cristalinas diversas; a estos últimos se los define como polimorfos.

Las estructuras cristalinas tienen diferente estabilidad; algunas de ellas no son aptas para su empleo como pigmentos. La tecnología de elaboración de los pigmentos permite el control preciso de la forma del cristal y de su tamaño y distribución de tamaño; así, se producen pigmentos con las mejores características según su empleo.

III.3.6 Forma, tamaño y distribución de tamaño

La ***forma*** de la partícula de pigmento está determinada por su estructura química, su estructura cristalina y por la forma de sintetizarlo. Las partículas primarias pueden ser esféricas, nodulares, aciculares y laminares.

Las partículas primarias esféricas no son muy frecuentes, excepto algunos zinc metálicos. Por su parte, las nodulares tienen forma aproximadamente esférica, sin extensión significativa en ninguna dirección. En lo referente a las aciculares, éstas presentan forma de aguja y producen por entrecruzamiento un efecto mecánico de refuerzo sobre la película Finalmente, las laminares, también llamadas escamas o láminas, disminuyen la permeabilidad de la película e incrementan las propiedades mecánicas, la resistencia a la fracción UV de la luz solar, etc.

La mayoría de los pigmentos, como ya se mencionara, tienen una estructura cristalina definida; las partículas primarias están conformadas por un conjunto compacto de pequeños cristales. El ***tamaño*** de los cristales es muy pequeño, sólo generalmente de algunas decenas de unidades Angström (10^{-8} cm).

Un agregado o aglomerado consiste en una asociación de partículas primarias, vinculadas entre sí por puntos, curvas o planos comunes. Lo antes mencionado implica que los agregados generan estructuras no compactas sino con canales o espacios cerrados ocupados por aire. Un agregado o aglomerado puede estar estructurado por fuerzas fuertes o débiles.

Los obtenidos por precipitación generalmente tienen sales solubles remanentes que vinculan fuertemente entre sí a las partículas primarias y por lo tanto son más difíciles de dispersar.

Por su parte, un flóculo consiste en un conjunto de partículas primarias pero fundamentalmente por asociación de estas últimas en el envase por deficiente estabilización de la dispersión. En este caso, los intersticios están ocupados por vehículo en lugar de aire como en los aglomerados.

La ***distribución del tamaño*** de partícula puede ser muy variable, es decir muy estrecha o bien con un amplio rango de valores. Esta distribución se presenta en histogramas frecuencia versus diámetro, nivel porcentual de partículas en forma acumulativa en función del diámetro, etc.

La distribución del tamaño de partícula influye particularmente sobre la capacidad opacificante y el poder tintóreo. Otras propiedades están también fuertemente influidas por esta variable; un ejemplo lo constituye el valor de la concentración crítica de pigmento en volumen.

Se debe contemplar que la capacidad de un pigmento para absorber la luz (poder de teñido) aumenta con el área específica (menor tamaño de partícula) hasta que se alcanza un valor en el que la eficiencia decrece hasta comportarse como transparentes.

Además, debe tenerse presente que el tamaño óptimo de los pigmentos coloreados para un adecuado poder cubritivo es mayor que el requerido para el mejor poder tintóreo. El poder cubritivo involucra principalmente los fenómenos de absorción y dispersión de la luz mientras que el poder tintóreo primariamente depende de la absorción.

La relación es compleja y no se disponen de ecuaciones matemáticas para estimar el tamaño más adecuado de partícula para compatibilizar ambas propiedades. Ensayo de laboratorio permiten definir la solución más conveniente para cada sistema en particular.

Dado que el brillo es un fenómeno complejo asociado con la naturaleza física de la superficie y la manera en que esta afecta la reflexión de la luz incidente, la forma, el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas del pigmento influyen sobre el brillo de la película; se concluye además que la concentración (PVC) y la eficiencia y estabilidad de la dispersión son variables fundamentales.

Sólo las partículas y sus asociaciones que se ubican sobre la superficie libre de la película están involucradas en el brillo. La luz incidente sobre estos puntos se refleja difusamente más que en forma directa.

En películas de pintura, frecuentemente se selecciona un ángulo de incidencia de 60° ya que resulta el que más se correlaciona con el ojo humano.

La reflexión ideal (unidireccional de acuerdo al ángulo de incidencia) se genera sobre una superficie espejo que se comporta prácticamente como invisible para el observador. La medida del brillo para estas superficies se recomienda en algunas circunstancias implementarla a 20° ya que la cantidad de luz reflejada aumenta con el incremento del ángulo de incidencia.

Por su parte, la reflexión difusa permite ver la superficie con prácticamente el mismo brillo con cualquier ángulo de observación (la luz se disemina igualmente en todas las direcciones). Para superficies mate, se recomienda en algunos casos seleccionar un ángulo de 85° para considerar una mayor intensidad de luz reflejada.

Otros aspectos del brillo, más allá de la reflectancia especular, son la bruma o niebla de brillo ("haze o gloss fog"); ésta es una forma especial del brillo especular. Se desarrolló para contemplar pequeñas perturbaciones en la superficie pintada, como la generada por aglomerados o flóculos de pigmentos, de las dimensiones de la longitud de onda de la luz.

La bruma de brillo contempla un incremento del ángulo de reflexión de 0,3; 2,0 y 5,0º con respecto al incidente. La bruma de brillo se expresa en por ciento de la relación entre el brillo determinado con el ángulo especular y aquél con el ángulo ligeramente incrementado; se debe indicar este último.

La nitidez de imagen es esencialmente diferente de la bruma de brillo o cambio de brillo especular. Contempla el aspecto del brillo caracterizado por la perfección de la imagen de los objetos producida por reflexión sobre una superficie.

La direccionalidad es el grado en el que el aspecto de una superficie se modifica, en condiciones definidas de iluminación y observación, cuando se rota en un mismo plano. Una superficie exhibe direccionalidad cuando los valores de brillo especular dependen de la orientación en que se realizan las mediciones. El método de aplicación influye significativamente sobre la direccionalidad.

III.4 INTERACCIÓN CON EL MEDIO

III.4.1 Concentración de pigmento en volumen

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

$$PVC = V_P / (V_P + V_L)$$

donde V_P corresponde al volumen de pigmento y V_L al volumen de ligante.

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, fue llamado por los autores citados como CPVC (concentración crítica de pigmento en volumen).

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

III.4.2 Índice de absorción de aceite

Éste 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 partículas de pigmento, por lo que las mismas tienen un empaquetamiento menos denso que cuando no está presente el aceite.

El índice de absorción de aceite se refiere al peso en gramos de aceite de lino tomado por 100 gramos de pigmento de pigmento seco para formar una pasta. Se conocen dos métodos: el de la espátula “rub-out” (ASTM D 281) y el de Gardner-Coleman (ASTM D 1483). Difieren en la forma de realización y en la determinación del punto final.

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 contenido de humedad del pigmento influye sobre los resultados, particularmente cuando excede el 2%. Los pigmentos hidrofílicos (como ciertos TiO_2) presentan un índice mayor, mientras que el de los hidrofóbicos no se modifica.

En este ensayo, los pigmentos tienden a exhibir en algunos casos dilatancia y en otros pseudoplasticidad. Un pigmento dilatante es sencillo de espatular, debido a que ofrece cierta resistencia a fluir; el punto final es fácil de reconocer ya que superado éste 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; el punto final no se observa con exactitud, ya que no hay grandes cambios de comportamiento del sistema en su entorno.

El índice de absorción de aceite de cada pigmento permite estimar el valor correspondiente a la pigmentación empleada en la formulación, contemplando los respectivos niveles porcentuales de los mismos.

La conversión del valor de OA (“Oil Absorption”) a CPVC se realiza con la ecuación:

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

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

donde ρ es la densidad del pigmento.

III.4.3 Concentración de pigmento en volumen y propiedades de la película

Posteriormente, en el entorno de la CPVC estimada a partir del índice de absorción de aceite se formulan pinturas con diferentes valores de PVC.

Finalmente, las propiedades físicas y ópticas que permiten establecer la verdadera CPVC para cada sistema 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.

Se observa en la CPVC una variación abrupta de las propiedades citadas de la película.

La PVC reducida Λ puede definirse como la relación entre la concentración de pigmento en volumen de la pintura y su valor crítico, tal como se indica en la siguiente ecuación:

$$\Lambda = PVC / CPVC$$

Los valores de Λ se definen considerando el tipo de producto que se desea formular.

III.5 TIPOS DE PIGMENTOS

III.5.1 Definiciones y clasificación

El término genérico colorante se aplica a todas las sustancias que confieren color al sistema.

Generalmente se los clasifica desde un punto de vista tecnológico en tintes o colorantes propiamente dicho y en pigmentos (ya sea solos o en forma de mezclas); en otras circunstancias también se lo cataloga considerando el color, las características químicas fundamentales, etc.

En el primer tipo de clasificación citado, la principal diferencia radica en que los primeros son solubles en los vehículos de la composición mientras que los segundos, en forma de material particulado, prácticamente son totalmente insolubles; estos últimos se los incorpora para funciones específicas según sus características pero además confieren color al sistema líquido y a la película seca.

Contemplando el color, los pigmentos subdivididos usualmente a su vez en orgánicos e inorgánicos, se los clasifica en blancos (los orgánicos no tiene importancia práctica en este grupo), coloreados, negros, etc. En esta clasificación, se emplea una primera letra P ("pigment") si es un pigmento o bien S ("soluble colorant") si es un tinte; la segunda letra separada por un punto de la primera indica el tono: azul, B ("blue"); negro, Bk ("black"); marrón, Br ("brown"); verde, G ("green"); metálico, M ("metal"); naranja, O ("orange"); rojo, R ("red"); violeta, V ("violet"); blanco, W ("White") y amarillo, Y ("yellow"). Luego de las letras, también separados por un punto, se le adiciona uno, dos o tres dígitos que precisamente identifica el colorante (por ejemplo, el óxido de rojo se lo denomina P.R.101).

Finalmente, desde un punto de vista químico, la clasificación de los pigmentos se realiza a su vez en pigmentos funcionales para cada pintura o recubrimiento en particular (inhibidores de la corrosión en pinturas anticorrosivas, ignífugos en retardantes de fuego, tóxicos o biocidas en pinturas antiincrustantes, etc.) y en pigmentos extendedores o cargas, los que se emplean en todas las formulaciones para incrementar el volumen, mejorar algunas características fisicomecánicas, modificar propiedades ópticas, etc.

La clasificación de los pigmentos desde este punto de vista, también se realiza empleando índices de color ("Color Index"); incluye el uso de las dos primeras letras arriba mencionadas seguidas en este caso de cinco dígitos que indican la clase de compuesto químico (por ejemplo, el intervalo 10.000/10299 se reserva para los compuestos nitrosos; 11.000/19.999 para los monoazos; 77.000/77.999 para los inorgánicos; etc.). Esta clasificación es una de las más usadas ya que agrupa a todos los pigmentos del mismo tipo bajo la misma designación.

III.5.2 Pigmentos funcionales para pinturas

III.5.2.1 Pigmentos blancos

El efecto óptico de los pigmentos blancos está sustentado en su muy reducida absorción de la luz incidente y en la dispersión de la misma por reflexión de la mayor parte de la luz, ambos altamente no selectivos respecto de las longitudes de onda de la zona visible del espectro. En general, poseen un índice de refracción más elevado que el del medio en el cual se encuentran dispersos; en resumen, estos pigmentos le

confieren color a la película y además opacidad, la cual se incrementa a medida que aumenta la diferencia entre los índices de refracción de los componentes fundamentales del sistema. El criterio más importante para la selección de un pigmento lo constituye su índice de refracción.

Desde un punto de vista químico, los pigmentos blancos se pueden clasificar fundamentalmente en óxidos [TiO_2, ZnO, As_2O_3, etc.] y sulfuros [ZnS, ZnS+ Ba SO_4]. Resulta oportuno indicar que no se han mencionado pigmentos que están prohibidos por su alto poder contaminante.

- Dióxido de titanio. Este es el pigmento blanco más importante, excepto para ciertos usos especiales, debido fundamentalmente a su buen rendimiento óptico-económico, buena blancura y escasa toxicidad. Un nivel muy alto de la producción se emplea en pinturas y el remanente en las industrias del plástico, tintas y papel.

El TiO_2 presenta tres variedades cristalográficas: rutilo, anatase (ambas tetragonales) y brookita (orto rómbica, la menos abundante e inexplotada industrialmente). Considerando los dos óxidos de titanio más difundidos, la variedad rutilo es la que presenta mayor importancia en pinturas.

Los dióxidos de titanio se disuelven en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico a temperaturas elevadas; por otro lado, presentan elevada insolubilidad en todos los solventes, agua y ligantes poliméricos usualmente empleados en la formulación de pinturas y recubrimientos.

Industrialmente, resultan significativos **dos métodos de fabricación**:

- *Proceso sulfato:* primeramente se disuelve ilmenita (TiO_3Fe) en ácido sulfúrico concentrado para formar sulfato de titanilo, el cual es hidrolizado térmicamente para obtener un precipitado de $TiO(OH)_2$; este último se separa y calcina hasta obtener la variedad anatase. Finalmente se muele, se trata en suspensión, se seca y micronizа con vapor. Resulta oportuno mencionar que a través de este proceso discontinuo también se puede obtener la variedad rutilo sembrando núcleos de rutilo en la etapa de hidrólisis. Este proceso resulta contaminante, especialmente por los desechos ácidos.

- *Proceso cloruro:* el mineral de titanio puede ser de naturaleza diversa; en todos los casos se reduce exotéricamente desde 900 hasta 1700ºC según el tipo de mineral empleado; para ello se utiliza coque en presencia de cloro para producir Cl_4Ti gaseoso. Este último se condensa, destila y purifica; finalmente se lo quema en reactores de diseño especial, en presencia de oxígeno como comburente, para obtener el óxido de titanio del tamaño de partícula especificado. Finalmente se lo trata en suspensión y eventualmente se lo micronizа

después del secado. Por este proceso esencialmente continuo solamente se produce la variedad rutilo; dado que el cloro es reciclado, el proceso cloruro resulta menos contaminante que el proceso sulfato, razón por la cual prácticamente lo ha reemplazado.

Ambas variedades exhiben un punto de fusión superior a los 1800°C y un contenido de TiO_2 mayor que 88%. Sin embargo, otras propiedades son disímiles; así, por ejemplo, el índice de refracción (rutilo, 2,75; anatase, 2,55), densidad (rutilo, 4,2 $g.cm^{-3}$; anatase, 3,9 $g.cm^{-3}$) y la absorción de la luz (rutilo, $\lambda \leq 415nm$; anatase, $\lambda \leq 385nm$). La dureza del rutilo es también superior a la que presenta el anatase; resulta oportuno mencionar que por un tratamiento térmico superior a los 800°C, la anatase se estabiliza termodinámicamente por transformación a la variedad rutilo.

Tanto el rutilo como el anatase cristalizan en el sistema cúbico; sin embargo, el volumen de cada celda es diferente (mucho mayor en el anatase que en el rutilo); en consecuencia, la estructura cúbica más compacta del rutilo sustenta las diferencias en la densidad, índice de refracción, etc.

El mayor índice de refracción de la variedad rutilo conduce a películas de pinturas con un poder cubriente, en igualdad de condiciones, un 20/30% mayor con rutilo (depende del tipo de ligante); en consecuencia, en pinturas el anatase prácticamente no se emplea excepto en productos especiales tales como pinturas artísticas.

Las dos variedades del TiO_2, como se mencionara, absorben radiación electromagnética en la zona de la fracción UV. Esto último fundamenta que la reflexión difusa (curva de reflectancia) para el anatase en el rango de longitudes de onda λ visible es menos amarillenta que la del rutilo, ya que este refleja menos efectivamente las longitudes de onda del extremo azul del espectro. La consecuencia es que para el ser humano presenta una mayor blancura, ya que usualmente se asocian las desviaciones amarillentas del blanco a suciedad y obsolescencia.

La citada absorción de la fracción UV indica una satisfactoria capacidad protectora tanto de los sustratos como del propio material formador de película de la pintura. Esto fundamenta la reducida degradación fotoquímica de las películas aplicada en exteriores (sólo unos pocos micrometros por año), expresada en pérdida de brillo, tizado, facilidad de ensuciamiento, amarilleo, etc.

Además, ambas variedades de estos pigmentos opacos exhiben una elevada actividad fotoquímica causada por la citada absorción de radiación UV. Algunos estudios indican que el TiO_2, a partir del oxígeno y el agua atmosféricos, cataliza la formación de radicales hidroxilo HO* y perhidroxilo HOO* que conducen a la degradación superficial de los materiales poliméricos.

Otros autores sostienen que la absorción de dicha radiación UV libera por oxidación oxígeno atómico de la red cristalina del pigmento y que la reacción de reducción corresponde a la del titanio tetravalente formando una estructura trivalente muy polarizada. El oxígeno atómico es el responsable de la degradación del formador de película con formación de subproductos solubles en agua; por su parte, el titanio trivalente se oxida nuevamente por acción del oxígeno del aire, reiniciándose el ciclo degradante.

A los efectos de incrementar la resistencia al tizado, a ambos dióxidos de titanio se les realiza diferentes tratamientos superficiales; estos consisten en depositar capas de pocos átomos de espesor sobre el TiO_2, generalmente en suspensión acuosa. Usualmente se emplean óxidos de aluminio y/o silicio, acompañados de zirconio, estaño, cinc, cerio, boro, etc., en secuencias complejas que incluyen redisoluciones parciales. Estos tratamientos superficiales saturan de oxígeno la superficie controlando la reducción del Ti^{+4} a Ti^{+3} y permiten obtener en consecuencia una mejor resistencia a la intemperie sin pérdida de brillo ni incremento del índice de absorción de aceite.

Para pinturas base solvente orgánico, el nivel de alúmina alcanza hasta el 5% y en los grados aptos para uso exterior se generan capas densificadas superficiales de sílice entre un 2 y un 8%. Por su parte, para látices de brillo mate el espesor del recubrimiento superficial es más elevado, ya que ello permite lograr un buen efecto espaciador que mejora el poder cubriente del TiO_2 (poseen hasta un 10% de sílice y un 6% de alúmina); estos pigmentos son de alta absorción y de elevada demanda de agua y dispersante.

Los tratamientos superficiales descriptos reducen sensiblemente la actividad fotoquímica degradante, muy particularmente en la variedad rutilo en el que se encuentran minimizados.

Finalmente y luego de realizado la modificación inorgánica superficial, usualmente se aplican tratamientos orgánicos con el objetivo de mejorar la facilidad de la dispersión en el vehículo. Actualmente se utilizan polioles, alcanolaminas y algunos agentes dispersantes.

El efecto óptico está básicamente cimentado en el poder de dispersión de la luz; como se mencionara, los dos factores fundamentales son la diferencia del índice de refracción entre los componentes de la película (ligante y pigmento) y el tamaño y distribución de tamaño de las partículas del pigmento.

Considerando todos los pigmentos, el dióxido de titanio variedad rutilo tiene el mayor índice de refracción; para una dispersión óptima de la luz la media de la distribución de tamaño debería estar ubicada en el rango entre 0,20 y 0,40 µm, con la más estrecha distribución posible.

Los TiO_2 son comercializados en forma de polvo sin tratamiento como tratados superficialmente. El tipo de tratamiento define el uso final. La clasificación de la variedad rutilo (como se indicara, la más usada en la industria de la pintura), se realiza con la siguiente nomenclatura: R1 (contenido de TiO_2, igual o superior a 97%; sin materiales solubles en agua y con un nivel de componentes volátiles igual o inferior a 0,5%); R2 ($TiO_2 \geq 90\%$, solubles $\leq 0{,}5\%$ y sin volátiles) y R3 ($TiO_2 \geq 80\%$, solubles $\leq 0{,}7\%$ y sin volátiles).

También se elaboran suspensiones o "slurries" que se obtienen después del secado, con un contenido de sólidos de 65 a 75%; para ello se emplea un gran número de microcomponentes y aditivos con el fin de controlar diversas propiedades del producto final. Presentan la ventaja de omitir la fase de dispersión en el usuario.

Comercialmente también se fabrican *pigmentos de dióxido de titanio micronizados*, con partículas de tamaño medio de 15 a 50 nm. Este pequeño diámetro les confiere la característica de transparente o al menos de semi-transparente y a su vez la propiedad de comportarse como fuertes absorbedores de la fracción UV de la luz solar, lo cual los convierte en fuertes competidores de los productos orgánicos particularmente en pinturas claras para maderas.

- Óxido de zinc. Este material particulado tiene en general una elevada pureza, la cual se encuentra aproximadamente alrededor del 99%. Se lo elabora a través de un proceso directo empleando generalmente sulfuro de zinc y el indirecto partiendo de zinc metálico, en ambos casos a alta temperatura en presencia de oxígeno del aire.

Usualmente se los clasifica, en calidad decreciente, como "sello blanco", "sello verde" y "sello rojo", según su pureza. El tamaño de la partícula y su distribución es muy variable; en lo referente a la forma, esta puede ser nodular, acicular y laminar. Presenta un índice de refracción de 2,01 y una densidad de 5,6 $g.cm^{-3}$.

Su empleo está prácticamente circunscripto a pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble con óxido cuproso rojo como tóxico principal y el de zinc como refuerzo ya que se observa una acción sinérgica (relación 10/1 en peso) y a algunos fondos anticorrosivos; también, aunque en forma más limitada, se lo incluye aún en formulaciones acuosas por su ligera actividad fúngica.

Este pigmento, debido a su alta alcalinidad, es reactivo con ligantes de alta acidez (pinturas oleo-resinosas por ejemplo), generando jabones que endurecen fuertemente la película pero que también la fragilizan en forma muy sensible; los citados jabones le confieren a su vez alta resistencia a la humedad y particularmente a la abrasión.

El óxido de zinc absorbe la radiación UV que se refracta en la interfase película / aire, resultando en consecuencia un muy buen protector de la degradación del material formador de película cuando esta se encuentra expuesta en exteriores.

- Óxido de antimonio. El Sb_2O_3 es un pigmento cristalino que se empleó intensamente hasta hace muchos años atrás junto con el TiO_2 variedad anatase para mejorar la resistencia al tizado de la película. A temperatura ambiente es químicamente inerte, tiene una densidad de 5,7 $g.cm^{-3}$ y un índice de refracción que alcanza un valor de 2,05.

Se lo elabora partiendo de SbS_3, a temperaturas elevadas, calentando este último junto a deshechos de hierro. Se obtiene así antimonio metálico el cual posteriormente es vaporizado a cielo abierto para obtener el óxido de antimonio. Este pigmento tiene un costo relativo elevado.

Actualmente se lo emplea como pigmento ignífugo, junto a resinas halogenadas (caucho clorado plastificado, resina alquídica elaborada a partir de anhídrido cloréndico, etc.), en pinturas retardantes de llama de acción en fase gaseosa. Aspectos complementarios se incluyen en pigmentos para pinturas retardantes del fuego.

- Sulfuro de zinc. Generalmente se lo fabrica partiendo de cloruro de zinc, por incorporación de este sobre una solución caliente de sulfuro de bario; se obtiene un precipitado blanco de sulfuro de zinc. Se caracteriza por su buen brillo, tonalidad pura y reducido nivel de ligante para lograr una adecuada dispersión. La densidad es aproximadamente 4,0 $g.cm^{-3}$; el índice de refracción, por su parte, tiene un valor de 2,37.

Este pigmento es fuertemente blanco (sólo superado por el dióxido de titanio) y presenta buena opacidad debido a su elevado índice de refracción. Tiene en general un alto grado de inercia química pero no resiste en particular a la acción de los ácidos.

Su principal defecto es que produce mucho tizado de la película en exposiciones al exterior (debe ser estabilizado con cobalto para que la luz solar no lo reduzca a zinc metálico); además, conduce a películas de baja resistencia a la abrasión.

Usualmente se lo incluye en formulaciones de pinturas y tintas de curado por UV debido a su baja absorción de esa fracción de longitud de onda junto a otros pigmentos (dióxido de titanio, por ejemplo).

- Litopones: Químicamente contienen $ZnS/BaSO_4$, en dos relaciones sustancialmente diferentes de sulfuro a sulfato: 30/70 y 60/40% en peso; los litopones se desarrollaron fundamentalmente por las dificultadas del proceso para fabricar el sulfuro de zinc.

Así, los litopones aúnan todas las ventajas del sulfuro de zinc con la dureza que le confiere el sulfato de bario, variable según su nivel porcentual. Los litopones presentan una débil resistencia al tizado, característica del sulfuro de zinc.

El litopón más frecuentemente empleado en pinturas es aquel con 30% de sulfuro en su composición; su densidad es 4,3 $g.cm^{-3}$ con un índice de refracción de 1,84; se prepara por co-precipitación a partir de una solución acuosa de sulfato de zinc mediante la incorporación bajo agitación de una solución caliente de sulfuro de bario, en la relación estequiométrica correspondiente.

Posteriormente, el precipitado se modifica con la adición de 0,02 a 0,05% de cobalto para conferirle estabilidad a la fracción UV. Tienen fácil humectabilidad por parte del vehículo lo cual permite desarrollar formulaciones con altos valores de PVC.

Este pigmento se lo emplea en imprimaciones, pinturas para mampostería, revestimientos para pisos, generalmente en productos que incluyen dióxido de titanio en su composición.

III.5.2.2 Pigmentos negros

El negro de humo es el pigmento más utilizado en la industria de la pintura, plásticos y tintas; ellos incluyen el Pigment Black 6 y el Pigment Black 7 del "Color Index" y comparten el mismo número de compuesto, el 77266. El negro de humo está conformado por partículas de carbón con una cristalografía intermedia entre la que muestra el grafito y el carbono amorfo; ellas tienen una forma casi esférica y un tamaño medio individual muy pequeño ("ultimate particle"), inferior inclusive a la que exhiben la mayoría de los pigmentos convencionales.

Estas pequeñas partículas tienen un diámetro medio que oscila entre 0,005 y 0,500 µm, con valores más frecuentes restringidos al rango de 0.010 a 0,100 µm; debido a las elevadas fuerzas de atracción, están asociadas en centenares formando agregados o aglomerados en forma de cadenas o racimos.

El método de manufactura consiste esencialmente en un proceso de pirólisis; según las condiciones operativas y la materia prima empleada, los pigmentos obtenidos presentan diferencias significativas entre sí, las que deben ser consideradas muy seriamente por el formulador.

Los principales contrastes se refieren particularmente al tamaño de las partículas y al pH de sus suspensiones acuosas. Los pigmentos comerciales se pueden clasificar en:

- Negro canal. Se elaboran por oxidación parcial de aceites de alto punto de ebullición ricos en compuestos aromáticos o bien por combustión incompleta de gas natural (cantidad insuficiente de aire); el carbón negro resultante se lo contacta con cilindros o canales de acero refrigerados; el diámetro medio oscila en 0,010 µm, con una estrecha distribución de tamaños (0,05 y 0,025 µm); el pH es fuertemente ácido, alcanzando valores entre 2 y 5. Este método está en decadencia por la elevada polución generada durante la producción y los altos costos involucrados.

- Negro de horno. Se parte para la manufactura de residuos petroquímicos, acetileno, gas o aceites; en un proceso de reducción en un horno a 1300°C, con una cantidad controlada de aire con el fin de liberar carbón elemental, se obtiene un pigmento de tamaño muy variado, preferentemente entre 0,010 y 0,070 µm, con una media cercana a 0,020 µm; el pH es en este caso alcalino y varía usualmente entre 8 y 10. La simplicidad del proceso y sus instalaciones fijas permiten una elevada economía en la elaboración. La producción de este tipo de negro de humo es también consumida en grandes cantidades por la industria del caucho.

- Negro lámpara. La obtención se lleva a cabo por oxidación de aceites ricos en compuestos aromáticos, “coal tar” o aceites vegetales, en presencia de una limitada cantidad de aire; luego se lo deposita sobre una superficie fría; el diámetro oscila generalmente entre 0,020 y 0,100 µm, con un valor medio de 0,060 µm; por su parte, el pH es prácticamente neutro.

En ensayos de laboratorio resulta muy sencillo determinar el pH de una suspensión acuosa de un negro de humo; ello permite inferir el método de elaboración y en consecuencia el tamaño de las partículas, variable muy significativa como ya se mencionara.

Los negros más finos (0,010/0,020 µm) se utilizan en pinturas de alta calidad como lo requiere por ejemplo la industria automotriz; los de tamaño medio (0,020/0,040 µm) se los incluye en productos de calidad intermedia y los de mayor diámetro (0,040/0,060 µm) se emplean en pinturas para mampostería. El poder tintóreo más elevado se encuentra en el rango de 0,050/0,095 µm.

Resulta oportuno mencionar también que la disminución del tamaño de partícula conduce a una dispersabilidad más pobre debido a una interacción más fuerte entre ellas (se requiere mayor energía y/o la presencia de dispersantes específicos) y a un incremento de la viscosidad (se necesita mayor cantidad de vehículo debido a la elevada área específica); la presencia de materiales en la superficie de la partícula (oxígeno gaseoso y productos orgánicos diversos) también influyen generalmente en forma adversa a la facilidad de la dispersión.

En pinturas negras, las formulaciones contemplan desde el 2 hasta el 5% en peso; la negrura (ausencia de arratonamiento o lechosidad) se logra optimizando el grado de dispersión; cabe mencionar que estos pigmentos sin tratamiento superficial son muy blandos. La densidad oscila entre 1,8 y 2,1 $g.cm^{-3}$.

El negro de humo otorga alta opacidad y poder tintóreo; además no produce sangrado ("bleeding"), es insoluble en los componentes habituales de las pinturas y no es afectado por álcalis y ácidos; soporta temperaturas de hasta 300°C por lapsos reducidos.

Este pigmento absorbe radiación UV y por lo tanto le confiere protección al material formador de película; absorbe hasta un 99,8% de la luz (tanto en el UV como el visible y el IR), por lo que tiene aplicación en pinturas de camuflaje. En pinturas de curado al UV, se debe seleccionar un tipo especialmente modificado para reflejar esa radiación. También retiene su color y exhibe excelente durabilidad.

La carga de las partículas de negros de humo es fundamentalmente negativa. El negro de humo es en general de naturaleza hidrofóbica, excepto aquellos especialmente modificados superficialmente con óxidos de hierro complejos.

El negro de humo puede presentar adsorción de los agentes secantes y los peróxidos. En general, se recomienda agregar un exceso de dichos componentes, preferentemente en la etapa de dispersión del negro de humo, con el fin de saturarlo previamente con el adsorbato.

Comercialmente se dispone de negros de humo, tratados por calentamiento con oxígeno gaseoso u con otros oxidantes fuertes en solución (hipoclorito de sodio, ozono, ácido nítrico, óxidos de nitrógeno, etc.), que exhiben una mejora de la dispersabilidad y la compatibilidad en medios polares (fundamentalmente acuosos). Estos negros de humo modificados por oxidación en su superficie permiten incrementar el brillo, la negrura y la resistencia a la intemperie.

III.5.2.3 Pigmentos inorgánicos coloreados

Los pigmentos coloreados tienen coeficientes de absorción y de dispersión de la luz que dependen de la fuente de iluminación, de la posición del observador y de las condiciones de iluminación y recorrido de los rayos luminosos.

Para la determinación del color, se definen tres iluminaciones tipo designadas como fuentes: una de ellas representa una luz artificial, otra a la luz solar del mediodía y la tercera a la luz de un día totalmente nublado; cada fuente de iluminación tiene una determinada distribución de intensidad relativa de luz.

El color, es decir la luminosidad, la saturación y el tono, como así también el poder cubriente están a su vez influidos por el tamaño de la partícula del pigmento, por su distribución y por su forma.

- Pigmentos en base a óxido de hierro

Estos pigmentos se elaboran industrialmente en colores muy variados, tales como amarillo, rojo, negro y marrón. Conforman largamente el conjunto de pigmentos inorgánicos coloreados más empleados en la industria de la pintura. Usualmente se incluyen en formulaciones diversas (imprimaciones, pinturas intermedias y productos de terminación, ya sea de base solvente orgánico o tipo emulsión) dado que en general reúnen importantes propiedades (insolubilidad en agua y en solventes orgánicos; elevada resistencia a la luz, el agua y los álcalis; alta intensidad de color, etc.).

Los productos industriales tienen una amplia distribución de tamaño de partícula; consecuentemente presentan diferencias significativas en el índice de absorción de aceite, la dispersabilidad, el poder cubriente, el tono o tinte, el brillo, la resistencia a la sedimentación, etc.

Resulta conveniente mencionar que durante la síntesis se puede regular la condición operativa para lograr una distribución de tamaño de partícula más estrecha de la que se obtiene por molienda de un óxido de hierro natural.

Los óxidos de hierro con pequeño tamaño de partícula (inferior a 0,01 μm) y en consecuencia de difícil dispersabilidad generan películas transparentes y coloreadas. Además, dado que presentan la propiedad de absorber la fracción UV de la luz solar, se los incluye frecuentemente en la formulación de barnices (lasures).

El ***óxido de hierro amarillo*** (α-FeOOH) presenta partículas con forma de aguja; estas poseen un tinte amarillo verdoso. Sin embargo, durante la dispersión, usualmente las agujas se fracturan lo que origina un desplazamiento del tono hacia un amarillo sucio. Este riesgo desaparece seleccionado pigmentos amarillos esferoidales.

El ***óxido de hierro rojo*** (α-Fe_2O_3) tiene partículas de forma esférica o cúbica; este pigmento presenta en general mejor resistencia a la temperatura, a la luz y al ambiente que el óxido de hierro amarillo; en contrapartida no produce tonos brillantes. Comercialmente se dispone de una variedad en forma de agujas, la que se obtiene por calcinación del pigmento amarillo; esta variedad presenta mayor intensidad de color que el anteriormente mencionado.

El ***óxido de hierro negro*** corresponde a la magnetita (Fe_3O_4); a medida que el tamaño de partícula aumenta, la intensidad del color

disminuye y el tono se desplaza desde un negro amarronado a uno azulado. Este pigmento también se fabrica en tamaño de partícula micronizado para la formulación y la elaboración de recubrimientos brillantes.

Finalmente, también se dispone de ***óxido de hierro marrón***, el que usualmente se obtiene por mezclado de óxidos de hierro de color amarillo, rojo y negro. La composición define el tono y su aplicación en pinturas.

- Otros pigmentos inorgánicos coloreados

Se pueden mencionar, entre otros, el óxido de cromo verde (Cr_2O_3), los óxidos de color variable conformados por una fase mixta derivados de otros pigmentos blancos o coloreados (tales como TiO_2, Fe_2O_3, $MgAl_2O_4$, etc.), el amarillo de níquel-titanio, el amarillo de cromo-titanio, el azul de y verde de cobalto, los pigmentos azules de hierro ($M^{I}Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6.xH_2O$, donde M es un catión monovalente tal como Na^+, K^+ o NH_4^+) y los pigmentos ultramarinos (aluminosilicatos que contienen esqueletos tetraédricos de orto aluminatos y silicatos).

III.5.2.4 Pigmentos orgánicos coloreados

Los compuestos orgánicos involucrados en estos pigmentos son mucho más numerosos que los del tipo inorgánico; el intenso desarrollo se debe a las regulaciones vigentes en muchos países que limitan el empleo de algunos pigmentos inorgánicos debido a la presencia de cationes pesados altamente tóxicos en su composición.

La estructura cristalina y el tamaño de partícula de los pigmentos orgánicos, al igual que en los inorgánicos, influyen significativamente en las diferentes propiedades de la pintura final y de la película seca.

Las principales diferencias entre los pigmentos inorgánicos y orgánicos son muy numerosas e involucran aspectos altamente significativos que el formulador debe contemplar para la selección de los mismos.

Así, por ejemplo, en general los de tipo inorgánico en relación a los orgánicos presentan partículas de mayor tamaño (en un orden de 10 veces), dispersan mejor la luz, tienen menor intensidad de color, son hidrofílicos en lugar de hidrofóbicos, exhiben más elevada resistencia al calor, poseen más alto índice de refracción lo que los hace comportar como opacos en lugar de transparentes, otorgan brillo más reducido a la película.

En función de lo arriba mencionado y para alcanzar un buen poder cubritivo, los pigmentos orgánicos son frecuentemente incluidos en la formulación en forma conjunta con pigmentos inorgánicos blancos o

coloreados. Por otro lado, dado el pequeño tamaño de las partículas de los pigmentos orgánicos (usualmente en el rango de 0,01 y 0,10 µm), hace que estos requieran particularmente un cuidadoso proceso de dispersión y de estabilización con el fin de lograr una adecuada distribución en el vehículo de la pintura.

Los pigmentos orgánicos se elaboran por complejos procesos de síntesis; tienen estructuras cromóferas en su composición, las cuales son las responsables de generar la impresión de color por absorción en el espectro de la luz visible. Estos grupos poseen dobles enlaces conjugados, los que pueden ser carbón-carbón, nitrógeno-nitrógeno o dobles enlaces entre carbón y oxígeno o nitrógeno.

Una clasificación frecuente de estos pigmentos es la siguiente:

- Pigmentos azo. El conjunto de estos pigmentos conforman el grupo más importante de los orgánicos coloreados. Tienen la fórmula empírica R_1-N=N-R_2 y se denominan de esta manera porque contienen como mínimo un grupo funcional –N=N- en su estructura.

Debido a lo arriba mencionado, frecuentemente se sub-clasifican en monoazos (un solo grupo por molécula) y diazos (dos grupos azo, del tipo R_1-N=N-R_2-N=N-R_1, están presentes en la estructura de una molécula); según la naturaleza química de los funciones orgánicas R, se obtienen pigmentos de diferente tono (cubren el rango de rojo a amarillo), resistencia a los solventes (desde bajo a bueno) y comportamiento frente a la luz (desde bajo a usualmente bueno).

- Pigmentos policíclicos. Estos conforman un vasto grupo de productos que no tiene grupos azo en su estructura; se caracterizan por incluir en su composición anillos carbocíclicas y/o heterocíclicas.

Obviamente y dado la diversidad mencionada, los pigmentos policíclicos presentan propiedades muy diferentes; sin embargo, en general se puede precisar que exhiben muy buena resistencia a los solventes orgánicos, a la temperatura, a los agentes químicos, a la luz y a la intemperie.

Estos pigmentos se emplean en ciertas pinturas en polvo, en productos de terminación para la industria automotriz, en algunas pinturas industriales y en general en formulaciones para sustratos que requieren un muy buen aspecto superficial dado su elevado costo relativo.

- Pigmentos de complejos metálicos. Los derivados del ftalocianina de cobre conforman el grupo más importante; el color (desde verde amarillento a azul rojizo) se controla por el grado de halogenación (particularmente Cl y/o Br que sustituyen átomos de hidrógeno). Se incluyen en muchos tipos de pintura debido a su buena performance y bajo costo.

III.5.2.5 Pigmentos de efectos especiales

Los efectos ópticos que generan algunos pigmentos, en los que predominan las partículas de forma laminar, ha conducido a una clasificación que incluye los pigmentos metálicos (producen reflectancia selectiva según la orientación de las partículas), pigmentos perlados (imparten color por refracción y por reflexión múltiple de la luz sobre láminas delgadas altamente refractivas) y pigmentos fluorescentes (absorben radiación y la re-emiten a frecuencias más reducidas).

- Pigmentos metálicos. Están basados en metales no ferrosos con partículas de forma laminar; generalmente están constituidos por aluminio o aleaciones de aluminio, aunque frecuentemente se los denomina también como plata, bronce o cobre. Las partículas tienen generalmente un tamaño de aproximadamente 2/100 µm de diámetro por solo 0,10/0,20 µm de espesor.

Dado que el aluminio en polvo es combustible (oxidación violenta) en su exposición al aire, inclusive por la acción solo de cargas estáticas que provean la necesaria energía de activación, se lo comercializa para la industria de la pintura en forma de pasta. Estas contienen generalmente 65% de aluminio metálico de elevada pureza (99,70 / 99,99% en peso), 1 a 2% de sólidos del medio empleado en la elaboración y el resto de solventes (aguarrás, aromáticos o mezclas de ellos).

El tamaño de la partícula y su distribución afectan el color y la opacidad de la película; procesos de tamizado y/o filtrado permiten clasificar el pigmento en diferentes grados para la industria de la pintura.

En general los pigmentos de aluminio se caracterizan por su muy alta reflectancia a la radiación UV, a la luz en el rango visible y en el IR, alcanzando valores cercanos al 100%.

Además, por su forma laminar y disposición paralela entre partículas y con respecto al sustrato, presentan una muy baja permeabilidad al vapor de agua.

Por otro lado, exhiben una adecuada resistencia a la corrosión excepto en condiciones extremas de acidez o alcalinidad; comercialmente se dispone de pigmentos del tipo ácido-resistente manufacturados con aluminio de alta pureza (99,97% en peso como mínimo).

No se deben seleccionar polímeros de elevada acidez como material formador de película con el fin de evitar posibles ataques generadores de gas hidrógeno durante el almacenamiento; la estabilidad en el envase se encuentra también comprometida por la presencia de agua en porcentajes superiores al 0,5/2,0% según el tipo de pintura.

En la fabricación del ***aluminio alto "leafing"*** generalmente se emplea el ácido esteárico como agente precursor de la molienda.

Durante este proceso los grupos carboxílico forman enlaces con los óxidos superficiales del pigmento; luego, en una segunda etapa, más moléculas de ácido esteárico se intercalan sobre la primera capa, confiriendo a la partícula de aluminio un carácter hidrofílico o oleofóbico ya que la segunda capa tiene los grupos polares orientados hacia la superficie (elevada tensión superficial), que se estabilizan entre sí por puentes de hidrógeno. La citada característica le confiere a las partículas del pigmento reducida compatibilidad con los solventes hidrocarbonados y polímeros de baja polaridad (reducida tensión superficial) debido a la elevada tensión interfasial.

El secado de las películas de pintura que incluyen aluminio alto "leafing" en su composición muestra, debido a la citada falta de compatibilidad y a la forma laminar de las partículas, una segregación hacia la superficie de estas últimas producida por las corrientes de convección que genera la mezcla solvente durante su vaporización.

Las principales variables de manufactura de las pinturas que inciden sobre la capacidad desplazamiento de las partículas en la película húmeda hacia la superficie ("leafing") son la eliminación del ácido esteárico de la superficie de la partícula por excesiva dispersión, la desorción química del ácido esteárico por seleccionar medios de dispersión mucho más polares que el aguarrás mineral empleado en la elaboración del aluminio alto "leafing" y la reacción con algunos agentes secantes (por ejemplo octoatos de calcio, de zinc, de manganeso, etc.) que conduce a la formación de jabones; se concluye que se deben seleccionar resinas de baja acidez libre y solventes no oxigenados.

Otros factores igualmente importantes son el tiempo de secado, la viscosidad de la pintura, el espesor aplicado y la posición del sustrato.

Un efecto "leafing" elevado conduce a un mejor aspecto metálico superficial y a una adecuada protección del material formador de película y del propio sustrato.

Los pigmentos de aluminio de alto "leafing" se incluyen en pinturas asfálticas para techos; en primers para madera; en recubrimientos resistentes a las altas temperaturas de hornos y muflas y en productos diversos para la protección de diferentes sustratos (puentes camineros y ferroviarios, torres metálicas, postes para el tendido de cables eléctricos, silos, tanques de combustibles líquidos y gaseosos, etc.).

Por su parte, el ***aluminio no "leafing"*** presenta generalmente partículas con una superficie de característica oleofílica o hidrofóbica ya que durante el proceso de manufactura se emplean como lubricantes

para la molienda ácidos grasos insaturados (usualmente ácido oleico) o bien aminas grasas.

Los grupos carboxílicos también forman enlaces con los óxidos superficiales dispuestos sobre las partículas del aluminio metálico. En este caso, los radicales hidrocarbonados no sobresalen de la superficie sino que se encuentran ubicados a lo largo de la misma; en consecuencia no se produce una doble capa como la del tipo descripta cuando se emplea ácido esteárico. La superficie adquiere una característica no polar (baja tensión superficial).

Los ligantes en general resultan ahora compatibles con las partículas del aluminio no "leafing" (reducida tensión interfasial); estas, por lo tanto, no son segregadas hacia la superficie y se distribuyen en consecuencia más uniformemente en el interior del filme.

Los pigmentos de aluminio no "leafing" se emplean en la formulación y elaboración de pinturas para mantenimiento y de terminación en la industria automotriz, de recubrimientos martillados y en general de productos para diferentes industrias.

Las pinturas pigmentadas con aluminio no "leafing" usualmente se aplican con soplete con el fin de ubicar una mayor cantidad de partículas cercana al sustrato, dispuestas paralelamente al mismo.

Finalmente resulta oportuno mencionar que comercialmente se dispone de ***un tipo especial de pigmento de aluminio especialmente elaborado para su inclusión en pinturas acuosas***; las partículas se protegen superficialmente por medio de un proceso de fosfatización, de la aplicación de inhibidores de la corrosión, de la encapsulación con sílice o polímeros como teflón, etc.

- Pigmentos perlados. Estos pigmentos conforman una amplia variedad; se pueden clasificar en aquellos de origen natural o bien de naturaleza sintética. Generalmente sus partículas son de forma laminar.

Entre los primeros resulta posible mencionar los cristales de ***guanina con hiposantina*** mientras que entre los últimos se encuentra el ***carbonato básico de plomo*** (fórmula $Pb_3(HO)_2(CO_3)_2$; altamente tóxico); el oxicloruro de bismuto (fórmula BiOCl) y la ***mica revestida*** (fórmula $K_2O.2Al_2O_3.2H_2O$) con titanio, hierro u óxidos de cromo.

La mica revestida conforma el pigmento perlado más difundido en la industria de la pintura. Las láminas tienen un elevado índice de refracción (oscila entre 1,8 y 2,5) y parcialmente reflejan y transmiten la luz incidente.

El efecto perlado, el cual es esencialmente blanco, se produce debido a las múltiples reflexiones causadas por las láminas cuando son

atravesadas por la luz. Estas reflexiones simultáneas, a diferentes niveles en el interior de la película, generan la sensación de profundidad que caracteriza este efecto.

En algunos pigmentos tienen lugar particulares interferencias ópticas entre la luz parcialmente reflejada y aquella parcialmente transmitida, anulando algunas longitudes de onda y reforzando otras; esto genera, además del efecto perlado ya mencionado, un juego de colores por lo cual frecuentemente se los llama iriscentes.

- Pigmentos fluorescentes. Estos se elaboran incorporando colorantes fluorescentes (rodamina, aminonaftalimidas, etc.) en el interior de resinas; los colorantes absorben radiación a frecuencias específicas en las regiones ultravioleta y visible para luego re-emitirlas a frecuencias más bajas, es decir a mayores longitudes de onda. La normal reflexión de la luz y aquella re-emitida generan en la superficie sobre la que incide la luz solar una particular y característica incandescencia.

Los pigmentos fluorescentes para pinturas tienen un pequeño diámetro medio de partícula (entre 3 y 4 μm); por su naturaleza, otorgan baja opacidad a la película de pintura y presentan reducida durabilidad en exteriores. Además, tienen un elevado costo relativo.

III.5.2.6 Pigmentos funcionales específicos

- Inhibidores de la corrosión metálica

La corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica. Los daños causados por acción física no se denominan corrosión sino erosión, abrasión o desgaste.

La corrosión química consiste en el ataque del metal en medios no electrolíticos, tales como gases a temperaturas en que la condensación sobre la superficie no tiene lugar (hornos, máquinas de combustión interna, turbinas a gas, etc.) o líquidos que no conducen la corriente eléctrica (solventes orgánicos mezclados con bromo, alcohol metílico con iodo, etc.). No resulta la forma de corrosión más frecuente.

La corrosión electroquímica incluye la corrosión en la atmósfera, en suelos y en aguas; los medios que producen este tipo de corrosión se caracterizan por su conductividad iónica.

La reacción de oxidación del hierro y del acero es generalmente de naturaleza electroquímica y muy compleja, manifestándose no solamente en sustratos metálicos desnudos sino también en aquéllos aparentemente protegidos por recubrimientos.

No obstante la función de una cubierta orgánica o inorgánica es la de controlar la cinética del proceso de corrosión; éste depende fundamentalmente de la composición química del metal y de las características del medio ambiente. Asimismo, la heterogeneidad presente entre las fases genera zonas de potencial eléctrico diferente y en consecuencia celdas galvánicas o pilas de corrosión distribuidas sobre la superficie metálica.

Durante el proceso corrosivo, la corriente generada es la responsable de la disolución del metal en las áreas anódicas en cantidad equivalente a la reacción en las zonas catódicas. La reacción anódica causa la destrucción del metal en esa área promoviendo la formación de ion ferroso soluble. Posteriormente el ion hidroxilo presente en el medio origina hidróxido ferroso y como consecuencia de la citada reacción se produce la acidificación del área anódica (pH aproximadamente 4).

Por su parte, los productos de corrosión adheridos a la superficie metálica polarizan la evolución de la reacción; si se desprenden parcialmente, la velocidad del proceso se incrementa.

En lo referente a la reacción catódica, ésta puede involucrar una o más especies químicas presentes en el medio, pero usualmente genera iones hidroxilo con la consecuente alcalinización del área (pH cercano a 10).

Como se mencionara, estos iones hidroxilo son los que difunden hacia la zona anódica para reaccionar con el ion ferroso, acumulando el hidróxido ferroso en el límite entre el cátodo y el ánodo. El citado óxido ferroso hidratado o hidróxido ferroso conforma una primera capa barrera para la difusión del oxígeno (polarización); este último es generalmente blanco en su estado de máxima pureza.

El hidróxido ferroso, en su superficie externa, se oxida a su vez para constituir una capa intermedia negra de óxido ferroso-férrico hidratado y consecutivamente, se forma el óxido férrico hidratado de color anaranjado-rojo oscuro que compone la tercera capa (externa) de los óxidos de hierro

Teóricamente hay tres formas de disminuir la corriente generada en las celdas de corrosión. Las dos primeras consisten en controlar las reacciones catódicas y/o anódicas mientras que la tercera implica incluir una resistencia electrolítica para frenar el movimiento de los iones. Estos mecanismos son llamados respectivamente inhibición catódica, anódica y por resistencia.

La inhibición catódica contempla la necesidad de evitar el contacto entre el metal de base, el agua y el oxígeno. Esto puede ser alcanzado solamente con una película totalmente impermeable; sin embargo, los

materiales poliméricos en los espesores usualmente empleados en los sistemas protectores presentan permeabilidad al agua y al oxígeno por lo que desde un punto de vista práctico no resulta posible inhibir la reacción catódica.

La inhibición anódica puede prácticamente implementarse modificando el potencial del hierro o bien formando una película con propiedades pasivantes; la primera opción involucra el empleo de partículas metálicas de zinc que actúan como ánodos de sacrificio (pinturas tipo "zinc-rich" o de zinc modificadas) mientras que la segunda consiste en el empleo de pigmentos inhibidores que disminuyen la cinética de la reacción anódica.

La inhibición por resistencia se realiza empleando materiales poliméricos adecuadamente pigmentados que disminuyen la permeabilidad del sistema y en consecuencia el acceso a la interfase metal / película del medio electrolítico. El espesor de película (efecto barrera) es directamente proporcional a la eficiencia de la inhibición.

Algunas pinturas anticorrosivas basan su mecanismo de acción solo en el efecto barrera (por ejemplo, epoxi-bituminosas); en otros sistemas, la pintura de fondo es la responsable de la inhibición anódica mientras que la capa intermedia aporta el control del acceso del electrolito.

Los pigmentos inhibidores de la corrosión más difundidos hasta el presente se pueden clasificar según su mecanismo de acción en pigmentos solubles, formadores de complejos, básicos y metálicos.

Los pigmentos solubles liberan iones que actúan como inhibidores, inicialmente oxidan el metal de base para formar luego compuestos estables que pasivan la reacción anódica.

Los pigmentos formadores de complejos estables reaccionan con los iones ferroso provenientes de la disolución del metal y con los iones férrico generados por la acción del oxígeno a partir de los primeros; estos productos polarizan el área anódica de la pila de corrosión.

Los pigmentos básicos incrementan la concentración de iones hidroxilo en el agua presente en la interfase sustrato / película que ingresa por permeación a través de la película; si bien los valores de pH registrados experimentalmente son inferiores a 8, generan un medio adecuado para controlar la oxidación del sustrato.

Los pigmentos metálicos, particularmente el zinc de partícula esférica y laminar, actúan como ánodo frente al hierro y el acero de base que se comportan como cátodo. Las pinturas ricas en zinc y modificadas con extendedores y/o pigmentos inhibidores están incrementando su presencia en el mercado dado sus características menos contaminantes que otras formulaciones anticorrosivas.

Resulta oportuno mencionar que solo se consideran los pigmentos inhibidores de la corrosión metálica libres de cromo (por ejemplo cromato de zinc, tetroxicromato de zinc, cromato de estroncio, cromato de bario y fosfato de cromo) y de plomo (particularmente el minio), a pesar de que los derivados del cromato constituyen aún los más empleados en la formulación de pinturas anticorrosivas y "wash primers" en el mundo, dado la elevada toxicidad de los mismos y su significativo impacto ecológico.

- Pigmentos anticorrosivos derivados de los aniones fosfato y fosfito. La importancia de los pigmentos que tienen fosfatos en su composición se ha incrementado sensiblemente en los últimos años por las razones arriba mencionadas. Muchas investigaciones se llevaron a cabo y se desarrollan actualmente para mejorar su eficiencia inhibidora, ya sea combinando varios tipos de fosfatos, adicionando otros pigmentos tales como óxido de zinc o borato de zinc, micronizando las partículas para incrementar su reactividad, etc.

Entre los pigmentos derivados del fosfato, los más importantes son el fosfato de zinc, trifosfatos de aluminio, fosfatos de calcio y magnesio, fosfato de bario, fosfato de zinc y aluminio y molibdofosfato básico de zinc.

Los fosfatos en general tienen un mecanismo de acción inhibidora del tipo anódico y catódico como así también por un ligero efecto barrera; la bibliografía indica que la superficie de acero está pasivada por una fina capa de óxidos de diferente composición y estabilidad según el medio de exposición. La discontinuidad de esta capa es reparada por los iones fosfato hidrolizados por la presencia de pequeños niveles de humedad; la zona dañada se repasiva por precipitación de fosfatos complejos de hierro y otros cationes presentes en el sistema (aluminio, calcio, bario, magnesio, zinc, etc. según el tipo de pigmento incluido en la formulación).

El mecanismo descripto fue discutido por la reducida solubilidad que en general presentan los fosfatos en agua, la cual accede fundamentalmente a la interfase sustrato / fondo anticorrosivo por permeabilidad a través de las diferentes capas del sistema protector; para mejorar la eficiencia se ha reducido el tamaño medio de la partícula con el fin de incrementar el área específica de disolución.

A su vez, otros investigadores demostraron que también se observa ácido fosfórico libre producto de la citada hidrólisis, el cual actuaría como lo hace en los fosfatizantes y en los "primers vinílicos" (imprimaciones reactivas), es decir interaccionando químicamente con el sustrato metálico y mejorando en consecuencia la adhesión propiamente dicha de la película.

La baja solubilidad de los fosfatos y el mínimo o nulo grado de hidrólisis alcanzado durante la primera etapa de exposición en servicio, ya que la película no está aún saturada de agua proveniente del medio, hace necesario que los fosfatos se combinen con otros pigmentos inhibidores alcalinos tales como el óxido de zinc u otros de naturaleza orgánica para la protección inicial.

Dado que la eficiencia inhibidora conjuga simultáneamente tanto la resistencia a la corrosión como a la formación de ampollas, resulta oportuno mencionar que la citada baja solubilidad no obstante es beneficiosa, ya que no promueve los fenómenos osmóticos como los hacen los cromato.

La elevada inercia química de los fosfatos permite su inclusión en composiciones con materiales formadores de película de alta acidez y por lo tanto de significativa reactividad. Esto último hace posible su empleo en formulaciones en pinturas base solvente y en aquellas reducibles con agua.

Por su parte, el hidroxifosfito de zinc basa su mecanismo de acción en que los iones fosfito inhiben la reacción anódica por formación de fosfitos y fosfatos complejos de zinc. Dado que es un pigmento básico, tiene a su vez la propiedad de neutralizar la ligera acidez de algunos ligantes formando jabones de zinc que también favorecen la inhibición por efecto barrera. Se lo emplea en pinturas de base solvente orgánico basadas en materiales formadores de película de baja acidez (si esta fuese excesiva, el sistema coagularía), en emulsiones y en productos reducibles con agua.

- Pigmentos anticorrosivos derivados del anión silicato. El borosilicato de calcio es un buen representante de este grupo. Otros pigmentos también de uso frecuente en muchas formulaciones anticorrosivas, y que también tienen derivados del fósforo en su composición, son el fosfosilicato de calcio, fosfosilicato de calcio y bario, fosfosilicato de calcio y estroncio y fosfosilicato de zinc.

El borosilicato de calcio es un pigmento de carácter básico y ligeramente soluble en agua; comercialmente se dispone de grados diferentes, los cuales varían tanto en el tamaño medio de la partícula y su distribución como en el nivel porcentual de calcio y boro. El mecanismo de acción se basa fundamentalmente en una inhibición de la reacción anódica por formación de complejos estables pasivantes; este pigmento, en presencia de resinas de carácter ácido, forma además jabones insolubles que inhiben por resistencia (efecto barrera).

Por su parte, los pigmentos derivados del anión fosfosilicato se presentan también en una amplísima variedad de grados, según el o los cationes presentes en su composición y el tamaño de partícula. El mecanismo protector es similar al que presentan los pigmentos básicos

y solubles en agua, aunque de menor reactividad y solubilidad que la mayoría de ellos.

En consecuencia, dado que este tipo de pigmento en general es muy estable desde un punto de vista químico, inclusive a altas temperaturas, resulta apto para la inclusión en composiciones curadas por horneado; por otro lado, su baja solubilidad lo hace también adecuado para su empleo en productos anticorrosivos tipo emulsión.

- Zinc metálico. Considerando el concepto de ánodo de sacrificio (protección catódica), se han desarrollado "primers" empleando dispersiones de elevada concentración de zinc esférico en vehículos orgánicos e inorgánicos. En la película de los "primers" de zinc, las partículas del pigmento están en íntimo contacto entre ellas y también con el sustrato metálico de base. La protección del acero es mantenida hasta que no exista zinc activo disponible en la película ya que en servicio los productos de corrosión del zinc generan un efecto polarizante.

Las partículas de zinc esférico transportan la corriente entre dos partículas adyacentes en forma tangencial y consecuentemente el contacto es limitado. Con el fin de asegurar un empaquetamiento denso y una mínima encapsulación de las partículas, el contenido de zinc debe estar en el orden de la CPVC (concentración crítica de pigmento en volumen). Sin embargo, este nivel de alta densidad de pigmento produce inconvenientes, por ejemplo la sedimentación en el envase, inclusive en el caso de pinturas correctamente formuladas, lo cual genera heterogeneidades en la película ya que en algunas zonas de mayor relación PVC/CPVC se produce un filme de pobres propiedades mecánicas y elevada porosidad.

Por otro lado, en las áreas vecinas, con baja concentración de polvo de zinc, el contacto eléctrico es insuficiente y en consecuencia el sustrato metálico de base no resulta protegido. Además, cuando una pintura de terminación es aplicada sobre una zona de elevada porosidad (los espacios intersticiales entre las partículas se encuentran ocupados por aire), aparecen usualmente pequeños "pinholes" debido a las burbujas de aire confinadas dentro de la película.

El zinc esférico es elaborado usualmente empleando como materias primas provenientes de la recuperación de galvanizados, chapas, etc. Los vapores de zinc son conducidos a una cámara cuidadosamente controlada. Un repentino enfriamiento permite su condensación en partículas esféricas; a medida que se incrementa del grado de enfriamiento se obtienen partículas de menor tamaño. Posteriormente, el polvo de zinc esférico depositado se remueve del condensador.

Los problemas anteriormente mencionados condujeron al estudio de otras formas de zinc para los primers anticorrosivos; así por ejemplo, el

zinc laminar adecuadamente incorporado al vehículo exhibe un elevado contacto entre sus partículas (dos planos se interceptan en una línea recta). Así, debido a su forma de lámina se logra disminuir la sedimentación de los pigmentos en el envase y evitar los “pinholes” durante la aplicación de la pintura de terminación.

Para la elaboración del zinc laminar se emplea zinc electrolítico de alta pureza; el zinc fundido es pulverizado en una cámara fría donde es convertido en sólido y molido en un molino de bolas. Las partículas de zinc son recubiertas generalmente con un agente lubricante (derivados del ácido carboxílico de cadena larga) que facilita su elaboración.

La densidad absoluta es similar en ambos casos, 7,1 $g.cm^{-3}$ mientras que el valor aparente es respectivamente 2,4 y 1,0 $g.cm^{-3}$ para las partículas esféricas y laminares, lo cual muestra la diferente capacidad de empaquetamiento. La absorción de aceite se encuentra alrededor de 8 y 15 g/100 g, correspondiendo el último valor obviamente a la forma laminar (mayor área específica).

Los datos experimentales indican que el zinc laminar provee un ánodo demasiado activo en la concentración de pigmento en volumen normal, lo cual reduce los tiempos de protección. En estas películas pueden observarse además elevadas cantidades de productos blancos de corrosión desde el comienzo de la exposición en servicio, los cuales son responsables a su vez del fenómeno osmótico que promueve la formación de ampollas.

Lo anteriormente mencionado planteó el desafío de formular “primers” basados en zinc laminar que mantengan la excelente capacidad inhibidora de la corrosión pero que estén exentos de la manifiesta tendencia a formar ampollas; para ello, usualmente se selecciona un extendedor de alta absorción de aceite como separador de las partículas de zinc (por ejemplo, mica, silicato de calcio sintético, etc.).

En estas formulaciones resulta muy importante definir adecuadamente la PVC y la composición del pigmento (por ejemplo, la relación 65/25 en volumen zinc laminar/extendedor es adecuada para obtener un satisfactorio comportamiento).

Por otro lado, la incorporación de un pigmento inhibidor de la corrosión metálica a la imprimación citada anteriormente, en niveles inferiores al extendedor (10% en volumen sobre la pigmentación total) mejora aún la eficiencia de los mismos.

Estas modificaciones conducen además a una reducción de los valores de la CPVC y por lo tanto del nivel de zinc metálico en la formulación.

El extendedor y el pigmento inhibidor de la corrosión metálica de los primers modificados se dispersan de la manera usual; por su parte, el

polvo de zinc debe incorporarse por agitación en un equipo de alta velocidad durante un tiempo controlado en forma previa a su aplicación (el zinc se provee en un envase separado ya que cualquier vestigio de humedad conduce a la formación de gas hidrógeno, lo cual podría deformar el recipiente de almacenamiento y aún producir explosiones).

Cabe mencionar que los "primers" modificados presentan una mejor performance, contemplando los grados de oxidación y de ampollamiento en forma simultánea, que aquellos basados en zinc laminar como único pigmento. Los datos también indican que los "primers" de zinc laminar modificados son muy versátiles ya que pueden ser formulados en un amplio rango de valores de PVC muy bajos (por ejemplo, entre 30 y 40% según el tipo de ligante) sin modificar su performance; así, las ligeras heterogeneidades que pueden aparecer en este tipo de "primers" durante la aplicación no generan áreas de diferente capacidad inhibidora de la corrosión y además mantienen la elevada resistencia a la formación de ampollas.

- Tanatos metálicos. Muchas investigaciones se llevaron a cabo en los últimos años y continúan en la actualidad para desarrollar productos naturales de elevado peso molecular que formen complejos estables con los productos de corrosión del hierro. En esa línea, se estudiaron taninos naturales dado que reaccionan rápidamente con las sales solubles del hierro para formar intensos precipitados de color negro.

El hierro férrico hexa-hidratado y los grupos hidroxi-fenólico presentes en los taninos condensados generan complejos insolubles; con respecto al hierro ferroso, si bien no forma quelatos de esa característica con los grupos reactivos de los taninos condensados, los iones $[Fe(H_2O)6]^{2+}$ son rápidamente oxidados a $[Fe(H_2O)6]^{3+}$, especialmente si la reacción se lleva cabo en presencia de oxígeno y a valores de pH reducidos (condiciones habituales en que el proceso de corrosión se lleva a cabo).

El mecanismo de acción de los tanatos metálicos está sustentado en la formación de quelatos estables y fuertemente adheridos al sustrato de base; la reacción involucra los iones de hierro provenientes de la oxidación del sustrato y fundamentalmente los grupos hidroxi-fenólico libres que encapsulan los citados iones. Se lo podría definir como un pigmento reactivo, lo cual favorece fuertemente la adhesión de la película.

Los tanatos metálicos se elaboran a partir de extractos naturales de especies tales como el quebracho colorado, el cual es muy rico en taninos catéquicos de baja solubilidad en agua (el nivel de taninos pirogálicos de alta solubilidad en agua es reducido). Luego de una purificación del licor, la manufactura se realiza partiendo de los citados extractos concentrados y soluciones acuosas de sales que incluyen cationes di, tri o tetravalentes (por ejemplo, zinc, aluminio y titanio) a

temperatura ambiente y condiciones controladas fundamentalmente del pH. La reacción de los cationes y los grupos reactivos de los taninos condensados es inmediata generando precipitados de colores diversos según el catión considerado. Luego, los tanatos metálicos se separan por centrifugación, se lavan repetidamente con agua destilada y finalmente se secan a aproximadamente a 50°C.

En general, las partículas de este pigmento son extremadamente finas y en consecuencia de elevada área específica; las condiciones operativas inciden largamente sobre las características arriba citadas. Presentan además elevada dureza.

Espectros infrarrojos correspondientes a tanatos metálicos adecuadamente preparados muestran una reducida absorción en la banda de 3400-3200 cm^{-1} debido a la presencia de grupos fundamentalmente hidroxi-fenólico remanentes del tanino original.

Se emplean en la formulación de pinturas anticorrosivas de diferente naturaleza química, de base solvente orgánico y en productos tipo emulsión.

- Otros pigmentos anticorrosivos. La investigación de pigmentos ecológicos ha conducido al desarrollo de pigmentos inhibidores de la corrosión, de carácter oxidante como los derivados del anión cromato. Entre ellos resulta posible mencionar ***molibdatos***, ***wolframatos***, **zirconatos** y también ***vanadatos*** simples o dobles de cationes diversos (calcio, zinc, bario, estroncio, etc.).

Sin embargo, la capacidad protectora de estos pigmentos es insuficiente tanto desde un punto de vista electroquímico como químico dado que no forman una continua y adherente capa de óxidos sobre la superficie del sustrato debido a su reducido potencial de oxidación ni tampoco forman productos insolubles a pH alcalinos que inhiban de alguna manera también la reacción catódica; esta limitación ha conducido a que su empleo sea en forma conjunta con pigmentos basados en el anión fosfato. Tienen en general un elevado precio relativo.

Las regulaciones ecológicas también han conducido al desarrollo de otros pigmentos alternativos a los derivados del cromato: ***pigmentos intercambiadores de cationes***. Su acción consiste en el reemplazo del catión calcio, el cual está químicamente soportado sobre zeolitas o compuestos silíceos amorfos, por iones hidrógeno. De esta manera el valor del pH en la interfase sustrato metálico / película de pintura se mantiene en el rango alcalino, en el que la cinética del proceso de corrosión es muy baja o nula.

Sustentado en lo arriba mencionado, en muchas formulaciones anticorrosivas se opta al control de la corrosión solo por inhibición por

resistencia (efecto barrera) empleando pigmentos laminares adecuadamente dispersados; un ejemplo representativo y el de mayor uso actualmente en la industria de la pintura es el ***óxido de hierro micáceo***; las características más importantes de este pigmento se describen entre los extendedores.

- Pigmentos para pinturas retardantes del fuego

Estas pinturas se pueden clasificar en retardantes de llama (actúan fundamentalmente en fase gaseosa) y en intumescentes (su mecanismo de acción básicamente se produce en fase sólida).

Las ***pinturas retardantes de llama*** están formuladas para su aplicación sobre sustratos combustibles o no combustibles; presentan en general buen aspecto superficial. Ellas reducen la velocidad de propagación de las llamas a lo largo de la superficie y disminuyen la generación de humo, ya que se caracterizan por su capacidad para liberar gases no inflamables durante una conflagración.

En cambio, si una pintura convencional se aplica en una habitación y un incendio se produce en un objeto dispuesto en su interior, las llamas pueden alcanzar la superficie de la pared y el cielorraso; la combustión sobre esas superficies generan más calor y vapores inflamables. Cuando se produce la ignición de dichos vapores, se llega al punto de no retorno conocido como “flash-over”.

El principal pigmento en estas pinturas es el ***trióxido de antimonio***; sin embargo por sí solo no es eficaz pero en combinación con compuestos orgánicos halogenados muestra un adecuado comportamiento ignífugo. Su mecanismo de acción se debe a la formación en fase gaseosa de tricloruro de antimonio y / o oxicloruro de antimonio, los que presentan una significativa interferencia en la propagación de las llamas mediante la acción de radicales libres que interaccionan con el oxígeno el aire (comburente).

El óxido de antimonio tiene poco efecto sobre la formación de residuos carbonosos (“char”) que generalmente exhiben baja conductividad térmica y que actúan además como barrera física para el acceso del oxígeno a la interfase.

El trióxido de antimonio comercialmente se ofrece en forma de polvo fino; presenta una estructura cristalina de forma muy irregular. El tamaño de las partículas de óxido de antimonio es un factor crítico para su eficiencia como pigmento ignífugo; el valor promedio es ligeramente inferior a 1,0 µm de diámetro medio. Tiene alta densidad (5,7 $g.cm^{-3}$) y una reducida absorción de aceite (12 g/100 g).

Recientemente, muchos estudios se han llevado a cabo para sustituir, en parte o completamente este pigmento, ya que aproximadamente el

80-95% de antimonio se volatiliza durante una conflagración; también aumenta la producción de humo. Otras razones que fundamentan la sustitución se debe a la posible toxicidad del óxido de antimonio y además para lograr una disminución de costos.

El nivel del pigmento y fundamentalmente la relación halógeno/trióxido de antimonio es una variable fundamental; a medida que se incrementa la PVC, mejora la eficiencia contra la acción del fuego. Generalmente se selecciona una relación PVC / CPVC cercana al 0,90 con el fin de compatibilizar la eficiencia con el aspecto decorativo. Estas pinturas basadas en óxido de antimonio habitualmente se las emplea como capa de terminación en sistemas ignífugos debido al excelente acabado de la película.

Por su parte, las pinturas intumescentes en forma de película seca, sometidas a la acción del calor, primeramente se ablandan y luego se hinchan debido a un desprendimiento interno de gases incombustibles que permanecen en parte retenidos, llegando a alcanzar un espesor de más de 200 veces superior al original.

La capa intumescente solidifica en forma de masa esponjosa incombustible que protege el material pintado, dificultando el aumento de la temperatura e impide el acceso de aire. Estos productos se aplican sobre sustratos diversos tales como papel, cartón, madera, plásticos, metales, mampostería, etc.

Durante la acción del fuego, la película de pintura absorbe energía térmica para formar la citada capa esponjosa; esta última se comporta además como un excelente aislante térmico (baja conductividad) y como barrera para controlar el acceso del aire a la interfase. Los pigmentos activos son un *proveedor de carbono*, *un agente esterificante* y *generadores de gases*.

Como ***proveedor de carbono*** se seleccionan polialcoholes de elevado peso molecular, los que por acción del fuego generan la deseable capa carbonosa aislante; sin embargo, durante esta etapa se comportan exotérmicamente, es decir que disipan el calor que actúa como energía de activación para la conflagración. Usualmente se emplean ***pentaeritritol o dipentaeritritol***.

Los ***agentes esterificantes*** se descomponen por acción térmica, liberando ácido fosfórico responsable de la modificación de la pirólisis del alcohol polihidroxilado durante la conflagración; durante esta etapa se forman ésteres fosforados de comportamiento endotérmico (aumento entálpico, es decir que absorben calor), lo cual controla el aporte de la energía de activación necesaria para la propagación del fuego. Frecuentemente se emplean ***polifosfatos de amonio***, de reducida solubilidad en agua; esta última propiedad es especialmente considerada para su selección ya que no debe ser lixiviado desde la

película en condiciones operativas (condensación de humedad, exposición al agua de lluvia, inmersión alternada o continua, etc.).

Desde un punto de vista comercial hay diversos ***generadores de gases***, los que se descomponen en diferentes rangos de temperatura; este es el factor generador de la intumescencia de la película durante la conflagración. Usualmente se emplean ***melamina***, ***parafinas cloradas***, etc.

Los intervalos de temperaturas de ablandamiento del ligante (material formador de película) y la del generador del ácido inorgánico esterificante de la sustancia polihidroxilada deben estar cercanas entre sí o preferentemente superpuestos al menos parcialmente para asegurar una adecuada formación de la capa esponjosa por acción térmica.

También se emplean los pigmentos convencionales para conferirle a la película poder cubriente, color, etc., como así también pigmentos ignífugos complementarios que por diferentes mecanismos contribuyen a mejorar la eficiencia en la acción contra el fuego.

En lo referente al material formador de película, se emplean de diferente naturaleza química (solubles en solvente orgánico y de tipo emulsión), con características termoplásticas para permitir la intumescencia por la acción de los generadores de gases durante una conflagración; los valores de PVC generalmente se ubican cercanos al correspondiente valor crítico para alcanzar un alto grado de eficiencia, por lo que no presentan el mejor aspecto decorativo.

Finalmente resulta oportuno mencionar que las pinturas intumescentes presentan mejor comportamiento frente a la acción del fuego que las retardantes de llama.

Entre otros pigmentos de ***acción ignífuga complementaria*** que se emplean tanto en pinturas retardantes de llama como en intumescentes (en las primeras se utiliza para reemplazar en forma parcial el trióxido de antimonio por las razones arriba mencionadas) se pueden mencionar los ***boratos de zinc hidratados***.

Los boratos de zinc se elaboran en diferentes condiciones operativas a partir de óxido de zinc y ácido bórico; el pigmento final no contiene óxido de zinc libre ya que podría afectar la estabilidad térmica de los compuestos halogenados empleados como material formador de película en pinturas retardantes de llama.

El análisis termogravimétrico (TGA) del $2ZnO.3B_2O_3.3{,}5H_2O$ muestra una elevada estabilidad. El agua de hidratación se mantiene retenida hasta aproximadamente los 290ºC, lo cual indica ausencia de la misma en los intersticios del cristal; una fracción de peso cercana al 85,5% en

peso permanece hasta los 800°C. El mismo análisis indica que la mayor pérdida de peso se registra entre los 290 y 510°C, con un pico a los 395°C.

Por otro lado, el $2ZnO.3B_2O_3.7,5H_2O$ en el mismo tipo de ensayo muestra un rango de descomposición inicial más bajo que el anterior: el agua de hidratación permanece retenida en el cristal solo hasta los 150ºC; la pérdida total de peso es aproximadamente 26,6% a 800°C, con una mayor velocidad alrededor de los 195ºC (el rango de pérdida de agua se produce entre los 150 y 620ºC).

Los resultados del TGA se confirman en un análisis térmico diferencial (DTA); se observan áreas endotérmicas en los rangos de temperatura precisamente donde se registra la pérdida de peso.

La absorción de energía térmica que conduce a la deshidratación de los boratos de zinc proporciona una disminución de la temperatura y por lo tanto de la energía de activación; esto último resulta esencial para controlar la propagación de la conflagración. Ambos análisis térmicos permiten concluir que el borato de zinc con 7,5 moléculas de agua de hidratación se comporta mejor que aquel con 3,5 moléculas de agua en su composición.

El mecanismo de acción se complementa con el hecho que el residuo de los boratos de zinc sometido a alta temperatura se vitrifica inhibiendo la oxidación de la capa carbonosa protectora (“char”).

Otro pigmento ignífugo complementario muy empleado en pinturas retardantes del fuego es la ***alúmina trihidratada***; químicamente se puede considerar como óxido de aluminio combinado con tres moléculas de agua o bien como hidróxido de aluminio.

Técnicamente, el nombre último mencionado es más correcto ya que la alúmina trihidratada consiste de tres iones hidroxilo vinculados a través de enlaces coordinados con el ion aluminio; sin embargo, dado que las moléculas de agua se eliminan a elevadas temperaturas, en el campo de las pinturas retardantes del fuego se prefiere el nombre de alúmina trihidratada.

La alúmina trihidratada es un producto cristalino extremadamente fino y con tamaño de partícula bastante uniforme.

La curva del DTA de la alúmina indica tres regiones con fuerte actividad endotérmica; la primera tiene lugar a aproximadamente a los 242°C, la segunda aparece desde los 250 hasta los 350°C con un pico endotérmico máximo alrededor de los 311°C y finalmente la tercera a los 538°C. Estos resultados se confirman analizando la curva del TGA; se observa, además, una fracción remanente a los 800°C de aproximadamente 64,5% en peso.

En este pigmento ignífugo también se concluye que la absorción de energía térmica que conduce a la deshidratación de alúmina trihidratada proporciona, al igual que en el caso de los boratos de zinc hidratados, una disminución de la temperatura y por lo tanto de la energía de activación necesaria para la propagación del fuego.

El mayor inconveniente vinculado al empleo de la alúmina trihidratada se refiere a la cantidad de producto requerido para lograr el efecto retardante; este nivel puede reducirse con una correcta elección del tamaño de las partículas, la modificación de la superficie y la apropiada dispersión en el material originario.

Además, actualmente se dispone de productos recientemente desarrollados recubiertos (por ejemplo, con hidroxiestannato de zinc) que ofrecen la posibilidad de una acción retardante de la ignición y la supresión del humo con una sensible reducción de la cantidad de sustancia activa.

Otro pigmento ignifugante también de naturaleza inorgánica inorgánicos que contiene un porcentaje importante de agua de hidratación es el ***hidróxido de magnesio***; este actúa en general actúa de la misma forma que la alúmina trihidratada, pero su descomposición por la acción térmica no se produce hasta alrededor de los 325°C. Una combinación de ambos actúa muy eficazmente como absorbedor de energía térmica y supresor de humo.

Con respecto al ***metaborato de bario*** empleado como extendedor en algunas pinturas ignífugas, se puede mencionar que su forma comercial es un producto modificado que contiene como mínimo 90% en peso de metaborato de bario calculado como $BaB_2O_4.H_2O$.

Este actúa tanto como retardante de llama como inhibidor de la incandescencia, con un mecanismo típico de los compuestos de boro.

El DTA del metaborato de bario modificado indica que no exhibe un gran comportamiento exotérmico ni endotérmico en el rango de temperaturas involucrados usualmente en una conflagración (hasta 800°C).

Sin embargo, el perfil del TGA permite afirmar que tiene una elevada estabilidad térmica ya que no se descompone en el rango de temperatura mencionado (solo pierde aproximadamente 9,0% en peso).

Resulta importante mencionar que los pigmentos ignífugos complementarios mencionados tienen baja solubilidad en agua y por lo tanto elevada permanencia en el interior de la película de pintura durante prolongado tiempo de exposición a la intemperie; además, no liberan humos tóxicos durante el incremento de la temperatura.

Actualmente, sustancias como el ***grafito expandible*** y diversos tipos de ***nano-refuerzos*** constituyen la base de los estudios en el campo de la ignifugación de diferentes materiales.

El *grafito expandible* ofrece la particularidad de incrementar su volumen notablemente. Cuando es sometido a un foco de calor, se carboniza y forma una barrera térmica protectora que reduce la cantidad de calor y gases generados.

La alta expansión del grafito, entre 150 y 250 veces su volumen a altas temperaturas, permite reducir los niveles de carga a añadir. Es compatible con otros aditivos retardantes y puede actuar de forma sinérgica con ellos.

Por su parte, los *nano-compuestos* difieren de los "composites" tradicionales en el tamaño de los refuerzos; al menos en una de sus dimensiones presenta longitudes en la escala nano frente a los refuerzos normales que exhiben tamaño micra. La dispersión de este tipo de nano-cargas en una matriz del material confiere a este una mejora sustancial en las propiedades térmicas y fisicomecánicas.

La influencia de distintos nano-refuerzos como *nano-arcillas*, *nano-partículas de sílice, nano-fibras* y *nano-tubos de carbono* está siendo muy estudiada tanto en forma aislada como en combinación con otros ignifugantes libres de halógenos y supresores de humo.

La combinación del grafito expandible y de las nanopartículas tiene por objetivo aunar la actuación ignifugante del grafito y la acción antigoteo de las nanopartículas..

- Biocidas para pinturas antiincrustantes

Los problemas relacionados con la fijación de organismos marinos sobre los sustratos sumergidos o en contacto con agua de mar y de río (buques mercantes y de guerra, zonas portuarias, plataformas "offshore", boyas oceanográficas, estaciones submarinas, sistemas de refrigeración de centrales eléctricas, etc.) resultan muy importantes tanto desde un punto de vista técnico como económico.

En el caso de superficies externas, el método para evitar la citada fijación de organismos se basa fundamentalmente en la aplicación de pinturas antiincrustantes como productos de terminación en sistemas protectores multicapa.

Estas películas lixivian biocidas o tóxicos a una velocidad dada ("leaching rate") en la capa de flujo laminar existente sobre la superficie pintada, controlando la fijación de especies animales y vegetales fundamentalmente en sus etapas de larvas y de esporas. Las películas

de las pinturas antiincrustantes, con biocidas solubles de naturaleza orgánica e inorgánica en su composición, generan una capa de alta bioactividad en el interfase superficie pintada/agua de mar. Las pinturas antiincrustantes pueden clasificarse en matriz soluble, matriz insoluble, autopulimentable y no tóxica.

En las pinturas de ***tipo matriz soluble*** ("soluble matrix antifouling paints"), el biocida y el material formador de película se disuelven simultáneamente; en consecuencia, el espesor de la película disminuye en servicio.

El ***óxido cuproso rojo*** es frecuentemente el biocida fundamental; el "leaching rate" crítico del óxido cuproso es de 9 y 13 $\mu g.cm^{-2}.día^{-1}$ para balanus y algas, respectivamente; presenta características bioactivas sobre una amplia gama de organismos incrustantes. El óxido cuproso tiene una solubilidad adecuada en agua de mar y además es de bajo costo. Las reacciones del óxido cuproso con el agua de mar implican la solución como cloruro cuproso relativamente soluble, seguido por la oxidación y la reacción con carbonatos para formar el carbonato de cobre básico insoluble de color verde. El óxido cuproso, a pesar de su toxicidad, no es dañoso para los animales superiores y los seres humanos, ya que es orgánicamente metabolizado y eliminado.

En el caso de requerirse una película antiincrustante blanca (por ejemplo, en embarcaciones de placer) se emplea como tóxico fundamental el ***sulfocianuro cuproso*** de color blanco; su capacidad biocida es similar o solo ligeramente inferior a la del óxido cuproso, según la formulación considerada.

Es importante mencionar que las pinturas antiincrustantes eficientes basadas en óxido cuproso rojo están formuladas frecuentemente con ***óxido de zinc*** como biocida de refuerzo, en relaciones en peso biocida principal / tóxico complementario que oscilan alrededor de 10/1.

Además, pigmentos inertes y extendedores también se incorporan a la formulación no solo para reducir los costos de fabricación sino también para modificar características mecánicas y físicas del producto final, el ***carbonato de calcio natural*** y el ***óxido de hierro rojo*** son de uso frecuente en estas pinturas.

Algunos ***compuestos organometálicos*** fueron también utilizados en gran escala como biocidas en las pinturas antiincrustantes de matriz soluble; como ejemplos pueden citarse el fluoruro de tributil estaño (TBTF), el fluoruro del trifenil estaño (TPTF) y el óxido de tributil estaño (TBTO).

Actualmente, si bien presentan una satisfactoria bioactividad, su empleo está restringido o directamente prohibido por legislaciones vigentes en diversos países.

En relación al ligante, este está formado por una resina soluble (colofonia, resinatos alcalinos, etc.) y un coligante para regular la velocidad de disolución (barniz fenólico, caucho clorado, resina vinílica, etc.). Productos más confiables incluyen ligantes de alta velocidad de disolución.

En las pinturas antiincrustantes ***tipo matriz insoluble*** ("insoluble matrix antifouling paints"), el tóxico está en altísima concentración (las partículas están en contacto entre sí). Las características generales son que el biocida se disuelve en la película y luego difunde hacia la interfase, que la película no disminuye su espesor (permanece un esqueleto de matriz residual) y finalmente que no son muy confiables y por lo tanto no son de empleo frecuente.

El ***óxido cuproso rojo*** también se utiliza como único pigmento pero en las composiciones de matriz insoluble están involucrados niveles más altos que en las de matriz soluble. En lo referente al material formador de película, este tiene en general un elevado peso molecular, lo cual le confiere insolubilidad en agua de mar; usualmente se emplean resinas vinílicas y de caucho clorado adecuadamente plastificadas, epoxídicas de doble envase, etc.

En las ***pinturas antiincrustantes autopulimentables*** ("self-polishing antifouling paints"), el biocida está químicamente vinculado al ligante y se libera por hidrólisis previa de este último. Un monómero tóxico usual es el metacrilato de tributil estaño, el cual se elabora a partir de los productos organoestánnicos arriba mencionados en forma carboxilato; su copolimerización con metacrilato de metilo genera productos resinosos de diferente concentración de estaño y velocidad de disolución. Se deben aplicar altos espesores de película seca, ya que el mismo disminuye sensiblemente durante la vida útil (700/800 µm). Su empleo está restringido a superficies nuevas, con el fin de que la cinética de la hidrólisis sea uniforme.

Actualmente hay pinturas autopulimentables libres de estaño; el óxido cuproso reemplaza al biocida organoestánnico en la preparación del monómero acrílico.

Algunos pigmentos inorgánicos se incorporan frecuentemente para reforzar la bioactividad de los copolímeros tóxicos; entre ellos se encuentran el ***óxido cuproso rojo*** y ***óxido de zinc***. El ***carbonato de calcio natural***, con un alto contenido del material silíceo en su composición, se utiliza como extendedor.

Las investigaciones en curso intentan el desarrollo de ***biocidas naturales*** extraídos de diferentes especies vegetales como así también la formulación de ***pinturas ecológicas libre de biocidas***; en estas últimas se tiene como objetivo desarrollar en la película un adecuado

balance de componentes hidrofóbicos/hidrofílicos, modular la energía superficial, alcanzar alta elasticidad o bien reproducir los productos dispuestos sobre la piel de algunos animales marinos en los que no se observa incrustación biológica.

III.5.7 Extendedores o cargas para pinturas

Resulta oportuno mencionar que algunos autores clasifican el material particulado considerando su índice de refracción en ***opacos*** (valor superior a 1,7; confieren elevado poder cubriente); en ***extendedores o inertes*** (oscila entre 1,5 y 1,7; no tienen poder cubriente pero junto a los opacos permiten disminuir el nivel de estos últimos en la formulación) y finalmente en ***cargas*** (valor igual o inferior a 1,5; por su similitud con el de los materiales formadores de película se comportan desde un punto de vista óptico como transparentes). Sin embargo, otros autores solo contemplan en la clasificación los opacos y los extendedores, ya que la denominación carga puede inducir al concepto erróneo que son materiales de relleno sin influencia en las propiedades de la pintura líquida y de la película seca.

Los extendedores son en general de naturaleza inorgánica y de composición química muy variada; en consecuencia también presentan propiedades físicas muy disímiles. Estas características influyen significativamente sobre las propiedades del producto final, por lo que la selección y el control de calidad resultan esenciales; los “extenders” se contemplan en el cálculo de la PVC (concentración de pigmento en volumen) y esta, como se describirá en capítulos próximos, es uno de los principales factores en definir las propiedades reológicas de la pintura y las fisicomecánicas de la película.

Las principales características de los extendedores a considerar son la ***composición química*** (influye fundamentalmente sobre la resistencia al medio de exposición); la ***granulometría*** y ***morfología*** (definen el perfil reológico; el consumo de agentes dispersantes; la PVC crítica; el poder cubriente, el brillo, la permeabilidad, la adhesión, la resistencia a la abrasión de la película, etc.), la ***densidad*** (contribuye a determinar la velocidad de sedimentación en el envase; los costos; etc.); el ***índice de absorción de aceite*** (incide muy particularmente sobre la PVC crítica); el ***índice de refracción*** (interviene en el poder cubriente); el ***color*** (modifica las coordenadas de esta propiedad óptica); el ***pH*** (participa en la estabilidad de la dispersión; en la resistencia a los microorganismos; etc.) y la ***dureza*** (determina significativamente la resistencia a la abrasión, etc.).

Las cargas naturales son las más abundantes en la composición de pinturas y recubrimientos; luego de la extracción, se someten a un proceso de molienda que en función del tamaño de la partícula permiten clasificarlas en grandes (superior a 250 μm), medianas (entre

50 y 250 µm), finas (entre 10 y 50 µm) y pequeñas o extrafinas (inferior a 10 µm); en la industria de la pintura a nivel internacional predominan la calcita, seguida del talco, por su alta disponibilidad en calidad bastante homogénea y bajo costo.

- Extendedores derivados de carbonatos

La ***calcita*** es un carbonato de calcio natural y de origen orgánico cristalizado por la presión de las capas geológicas (morfología nodular; densidad, 2,7 $g.cm^{-3}$; dureza Mohs, 3; pH en suspensión, entre 8 y 10; índice de refracción, 1,59; diámetro medio más empleado, 2 a 3 µm) o bien un carbonato de calcio precipitado o sintético, también de forma cristalina pero de mayor de pureza que el natural (las propiedades citadas son similares, excepto el valor del pH que oscila entre 9 y 10 y el tamaño que es mucho más fino, aproximadamente 0,06 µm). Precisamente, los disímiles tamaños de partícula conducen a índices de absorción de aceite muy diferentes, mayor el del extendedor sintético (aproximadamente 26 ml/100 g). La baja absorción de este último permite el empleo en pinturas anticorrosivas para alcanzar una elevada PVC crítica y disminuir costos, en productos para exteriores incrementa la resistencia al tizado.

Otro carbonato de calcio muy empleado también es la ***tiza*** (también llamada creta), cuya estructura es amorfa y porosa; está formado por residuos de microorganismos. Tiene un color ligeramente amarillento, muy baja dureza, alto índice de absorción de aceite y un índice de refracción variable entre 1,5 y 1,6; la pureza oscila generalmente entre 90 y 96% en peso. En muchos casos, la calcita natural también es denominada erróneamente tiza.

Por su parte, la dolomita también es un producto natural que tiene carbonatos de calcio y de magnesio en su composición ($CaCO_3.MgCO_3$), con cristales que pueden ser trigonales, romboédricos o nodulares. La densidad es aproximadamente 2,9 $g.cm^{-3}$, el pH varía generalmente entre 8 y 10, la dureza Mohs oscila entre 3,5 y 4,0 y el índice de refracción se encuentra alrededor de 1,6. Sus propiedades son similares a las de la calcita, aunque las dolomitas son generalmente más duras y más resistentes a los ácidos.

- Extendedores derivados de silicatos

Las propiedades de los silicatos son muy variadas y características de las correspondientes estructuras cristalinas. Se distinguen fundamentalmente tres extendedores derivados de silicatos, caracterizados en general por su forma laminar: el talco, el caolín y la mica; por su parte, las bentonitas son empleadas como aditivos reológicos y se encuentran descriptas en el capítulo de aditivos.

El ***talco*** es químicamente un silicato de magnesio natural (fórmula $2MgO.4SiO_2.Mg(HO)_2$; densidad, entre 2,7 y 3,5 $g.cm^{-3}$; dureza Mohs, 1; pH en suspensión, usualmente entre 8,5 y 9,5; índice de refracción, entre 1,54 y 1,59; índice de absorción de aceite, entre 32 y 37 ml/100 g).

Los talcos presentan una alta distribución de tamaño de partícula (entre 5 y 40 µm) y consecuentemente la absorción de aceite también es muy variable (desde 30 para las más grandes hasta 50 ml/100 g para las más finas).

Dado su estructura laminar que reduce la permeabilidad, su elevada inercia química y la presencia de grupos hidroxilo que promueven la adhesión lo hacen apto para la incorporación en primers y pinturas anticorrosivas. En pinturas para exteriores produce más tizado que otros extendedores. Su presencia en pequeñas cantidades (posee elevada superficie específica) contribuye a reforzar las propiedades reológicas tales como capacidad antisedimentante, pintabilidad, facilidad de nivelación y resistencia al escurrimiento.

El ***caolín*** es un silicato de aluminio de color blanco, también conocido como "china clay" (fórmula $Al_2O_3.3SiO_2.2H_2O$; densidad, entre 2,1 y 2,6 $g.cm^{-3}$; dureza Mohs, 2,5; pH en suspensión, usualmente entre 4,5 y 5,5; índice de refracción, alrededor de 1,56; índice de absorción de aceite, 43 para el fino y 48 ml/100 g para el extrafino).

Comercialmente se dispone de caolines naturales (hidrofílicos) y calcinados (anhidros ya que pierden el agua de cristalización), de tamaños de partícula gruesos esferoidales y finos laminares (relación diámetro/espesor 2/1 y entre 10/1 y 20/1, respectivamente); también se dispone de aquellos tratados superficialmente con silanos para modificar sus propiedades (dispersabilidad, compatibilidad, etc.).

En general presentan elevada resistencia a los ácidos y a la intemperie e imparten buena pintabilidad y capacidad de nivelación; se lo emplea junto al dióxido de titanio (particularmente el calcinado) para mejorar el poder cubritivo. Su empleo en pinturas anticorrosivas es limitado por su ligera acidez en suspensión acuosa.

La ***mica*** es un mineral natural conformado por silicato de potasio y aluminio (fórmula $K_2O.2Al_2O_3.2H_2O$; densidad, aproximadamente 2,8 $g.cm^{-3}$; dureza Mohs, 2,5; pH en suspensión, usualmente cercano a 8,5; índice de refracción, entre 1,58 y 1,62; índice de absorción de aceite, 37 para la molida en húmedo y 48 ml/100 g para la molida en seco).

La forma de la partícula es laminar (relación diámetro/espesor elevada, alrededor de 25/1) y muy flexible, lo cual lo convierte en un extendedor excelente para evitar grietas en látices para exteriores; no confiere

poder cubritivo (es ópticamente transparente) pero imparte alta resistencia química, al calor y a la radiación UV.

Los aspectos desfavorables son su color oscuro, la relativamente pobre dispersabilidad y el elevado precio relativo.

- Extendedores derivados del silíceo y ácidos silícicos

Estos extendedores pueden ser clasificados en naturales (dióxido de silíceo cristalino o cuarzo y ácidos silícicos amorfos o diatomeas) y sintéticos (ácidos silícicos precipitados o pirogénicos).

El ***cuarzo*** es un producto natural basado en dióxido de silíceo (fórmula SiO_2; densidad, entre 2,2 y 2,7 $g.cm^{-3}$; dureza Mohs, 6,5; pH en suspensión, cercano a la neutralidad).

Tiene una morfología nodular, elevada pureza (superior al 95% en peso) y confiere a la película alta resistencia a la abrasión; su costo relativo es muy bajo. En relación a los carbonatos, presenta una reducida opacidad a los rayos UV razón por la cual no se lo emplea en pinturas para exteriores.

Tienen una significativa inercia química lo cual le confiere resistencia a medios agresivos.

Comercialmente se dispone de dióxidos de silíceo tratados superficialmente con silanos lo cual mejora la dispersabilidad y por lo tanto el efecto barrera (inhibición por resistencia) en pinturas anticorrosivas. Puede causar silicosis y por lo tanto su empleo es riesgoso para la salud.

Las ***diatomeas*** son ácidos silíceos naturales provenientes de residuos de organismos marinos (densidad, entre 1,9 y 2,3 $g.cm^{-3}$; dureza Mohs, 6,0; pH en suspensión, entre 6,5 y 9,5). Tienen un efecto mateante, espesante y antisedimentante; además, mejoran el secado, la dispersabilidad y la adhesión entre capas.

Los ***ácidos silícicos pirogénicos*** son más empleados como agentes tixotrópicos o antisedimentantes que como extendedores (densidad, 2,2 $g.cm^{-3}$; dureza Mohs, 6,0; pH en suspensión, cercano a 2,2). Ellos consisten en partículas casi esféricas de diámetro variable entre 5 y 50 nm y presentan un muy bajo índice de refracción.

Los ***ácidos silícicos precipitados*** tienen tamaños de partícula mayores que los pirogénicos y por lo tanto se emplean como “flatting agents” de película (densidad, entre 1,9 y 2,1 $g.cm^{-3}$; dureza Mohs, 6,0; pH en suspensión, variable entre 3,5 y 8,0).

- Extendedores derivados de sulfatos

Entre un número muy grande de sulfatos, solo la barita se emplea como extendedor en la industria de la pintura, tanto de origen natural como sintéticas (fórmula, $BaSO_4$; densidad, entre 4,0 y 4,5 $g.cm^{-3}$; dureza Mohs, variable entre 3 y 4; pH en suspensión, entre 5 a 10 pero usualmente alrededor de la neutralidad; índice de refracción, aproximadamente 1,64; índice de absorción de aceite, cercano a 10 ml/100g).

Los cristales son nodulares rómbicos e inertes. La barita presenta alta resistencia química, baja solubilidad y muy buen comportamiento frente a los agentes polulantes que frecuentemente están presentes en la atmósfera por lo que se emplea en formulaciones para exteriores. Se debe contemplar el perfil reológico del producto, especialmente a bajas velocidades de corte, para controlar la sedimentación en el envase dado su alta densidad.

Las ***baritas naturales*** generalmente presentan un color crema; su diámetro medio usualmente se encuentra cercano a los 3 µm. En muchos casos, para productos de alta calidad y de colores claros, se las purifica químicamente ("bleaching") con el fin de eliminar fundamentalmente las trazas de óxidos de hierro y obtener un extendedor de buena blancura. Comercialmente hay también baritas naturales micronizadas.

La ***barita sintética***, muy conocida como blanco fijo, posee aún una mayor blancura y una pureza cercana al 99% (está prácticamente exenta de cuarzo, un componente muy abrasivo para los equipos de dispersión). El tamaño medio de las partículas oscila entre 0,5 y 4,0 µm; aquellos micronizados se los incluye en formulaciones de alto brillo (diámetro medio, entre 0,03 y 0,06 µm).

Se emplea en pinturas satinadas y esmaltes acrílicos de alta calidad reemplazando en bajos niveles al dióxido de titanio para disminuir los costos, aunque desde el punto de vista relativo es más caro que otros extendedores.

- Otros extendedores

El ***óxido de hierro micáceo*** es un mineral compuesto principalmente por óxido férrico que al estado de polvo fino presenta un color gris metálico característico (densidad, 4,8 $g.cm^{-3}$; diámetro medio de la partícula proyectada antes de la dispersión, 65 µm; absorción de aceite, 11 m/100 g). Una observación microscópica permite visualizar la forma laminar de sus partículas, similar a la que exhibe la mica; este aspecto indujo el empleo del término "micáceo". Una composición química típica del óxido de hierro micáceo indica la presencia de aproximadamente

87% de óxido de hierro férrico, 5% de sílice, 3% óxido de aluminio, 2% de óxido de magnesio y 1% de óxido de calcio. Las propiedades de las pinturas formuladas con este pigmento están vinculadas fundamentalmente con la especial forma de la partícula y con la inercia química.

Cuando una pintura incluye óxido de hierro micáceo en su composición, las partículas se disponen, si están correctamente dispersadas en un medio adecuado, en un plano paralelo al sustrato; el tiempo de dispersión debe ser controlado cuidadosamente para alcanzar un apropiado diámetro medio de partícula, compatible con el espesor de película.

Un adecuado tamaño también conduce a un elevado empaquetamiento, con el consecuente incremento de la PVC crítica del sistema. El pigmento ejerce así una acción por efecto barrera (controla la permeabilidad al agua, al vapor de agua y a los iones agresivos) y contribuye a proteger el ligante del efecto degradante de la luz solar.

El ***grafito***, por su parte, es incorporado en composiciones en las que se desea conductividad eléctrica de la película seca. Este pigmento se lo puede definir como blando, con partículas laminares; tiene alta inercia química y ofrece resistencia a la penetración de agua.

En relación a otros pigmentos negros, otorga menos intensidad de color y tiene bajo poder tintóreo, presenta además baja absorción de aceite. El grafito natural se ofrece comercialmente en grados variables pero el sintético, elaborado a partir de antracita por calentamiento en un horno eléctrico, presenta elevada pureza.

Microesferas huecas se han manufacturado comercialmente a partir de dióxido de silíceo u otro material de naturaleza orgánica con el fin de obtener un material particulado de baja densidad que simultáneamente conduzca a una mejora de la dispersión de la luz y por lo tanto del poder cubriente (las cavidades ocupadas por aire incrementan el índice de refracción).

A. GENERALIDADES Y PRINCIPALES COMPONENTES

Capítulo IV. Aditivos

CAPÍTULO IV. ADITIVOS

IV.1 INTRODUCCIÓN

Los componentes fundamentales de una pintura, según una de las clasificaciones usualmente contempladas, son el material formador de película (también llamado aglutinante o ligante), los pigmentos, los aditivos y eventualmente la mezcla solvente (disolvente y diluyente).

Particularmente los aditivos son componentes que se encuentran en un bajo nivel porcentual en la pintura, usualmente en valores inferiores al 2%. Sin embargo, influyen significativamente sobre muchas propiedades de la pintura al estado líquido y también sobre la película seca. Los aditivos que se emplean en la formulación y elaboración de pinturas y recubrimientos son muy variados en lo referente a su naturaleza química, función específica, forma de incorporación al sistema disperso, etc.

IV.2 MODIFICADORES DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL

Los tensioactivos, llamados también surfactantes, constituyen especies químicas de naturaleza o estructura polar-no polar, que se adsorben preferencialmente en la superficie de un líquido, en la interfase entre dos líquidos inmiscibles o bien entre un líquido y un sólido, formando generalmente una capa mono molecular; estos poseen la propiedad de disminuir la tensión interfasial favoreciendo el contacto entra las diferentes fases.

Los agentes de superficie contienen en su molécula uno o varios grupos hidrofílicos (u oleofóbicos) que pueden ser de tipo iónico o no iónico, y además una estructura hidrocarbonada lipofílica (o hidrofóbica); como consecuencia de ello y desde el punto de vista fisicoquímico, se pone de manifiesto el carácter anfifilo de la especie (grupo hidrófobo cargado positivamente), ya que la porción hidrofílica de la molécula es soluble en líquidos polares mientras que el otro extremo lo es en los no polares.

La clasificación y las características fundamentales de los agentes tensioactivos se desarrollan particularmente en el siguiente punto, pero ellas resultan válidas en general para todos los modificadores de la tensión superficial aquí desarrollados.

IV.2.1 Agentes dispersantes y estabilizantes de la dispersión

Los agentes dispersantes y estabilizantes de la dispersión se pueden clasificar en dos grupos principales, productos de bajo y alto peso molecular. En el Capítulo VIII “Dispersión de pigmentos” y en Capítulo

IX “Estabilidad de la dispersión” se amplían más detalladamente las características y forma de empleo de estos agentes.

- Aditivos de bajo peso molecular

Estos se pueden clasificar a su vez en función del poder de disociación en presencia de un electrolito y de sus propiedades fisicoquímicas; de este modo, según la dirección de transferencia del ion activo se constituyen en cuatro grandes grupos: *agentes aniónicos, catiónicos, anfóteros y no-iónicos,* Figura IV.1.

La eficiencia está determinada por la absorción del grupo polar hacia la superficie del pigmento y el comportamiento de la cadena no polar en el medio que rodea a la partícula; el peso molecular de estos productos es bajo, normalmente entre 1000 y 2000 g/mol.

Las moléculas con un único grupo polar se unen a la superficie del pigmento extendiendo sus cadenas no polares en la resina. Si las moléculas tienen más de un grupo polar, entonces se orientan de tal forma que los grupos polares libres forman enlaces por puentes de hidrógeno entre ellos, construyendo así una estructura en forma de red con los pigmentos. Estas estructuras se pueden romper por acción de las fuerzas de cizalla; este principio se conoce como floculación controlada.

Los grupos polares presentan una mayor afinidad por las superficies de los pigmentos inorgánicos, ya que estas contienen iones cargados positiva y negativamente.

Por su parte, los ***agentes aniónicos*** son sales sódicas y potásicas de ácidos grasos; tienen en su estructura una cadena hidrocarbonada R y un grupo terminal con capacidad para ionizarse (RCOONa o RCOOK); propiedades similares presentan por ejemplo los ácidos alquil-sulfónicos (RSO_3H) y los sulfato de alquilo ($ROSO_3K$ o $ROSO_3Na$).

Luego de la disociación en solución acuosa, los tensioactivos aniónicos presentan carga negativa en el extremo del grupo hidrófobo o lipofílico, es decir que los constituyentes aniónicos (sulfonatos, sulfatos, fosfatos, etc.) permanecen unidos a la fracción orgánica compuesta por una cadena alquílica lineal o ramificada.

Además, los cationes liberados pueden ser de naturaleza inorgánica (metales alcalinos monovalentes o divalentes tales como Na^{+}, K^{+}, Ca^{++}, Ba^{++}, Mg^{++}) o bien orgánicos (como por ejemplo amonio cuaternario, NH^{+4}). Algunos representantes de este grupo derivados del ion sulfato o de sulfonatos son el dodecil éster sulfato de sodio o dodecil bencen sulfonato de sodio, Figura IV.2.

En soluciones muy diluidas se comportan como sales ordinarias y están considerablemente ionizadas en un catión metálico alcalino y por ejemplo en el anión del ácido graso; a concentraciones apreciables, sin embargo, los aniones se agregan entre sí formando micelas iónicas con la cadena hidrocarbonada hacia adentro con un número apreciable de moléculas de agua y la parte polar o iónica hacia fuera: las propiedades fisicoquímicas cambian abruptamente (incremento la viscosidad, ascenso del peso molecular, etc.) y por lo tanto también lo hacen sus características como agentes tensioactivos.

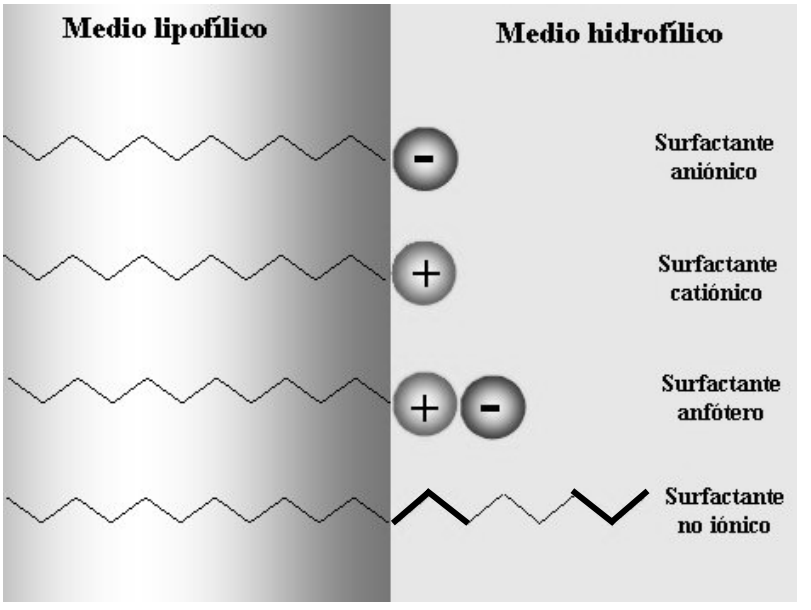


Figura IV.1. Agentes tensioactivos

Los surfactantes sintéticos del tipo aniónico tienen un comportamiento dependiente de la longitud de la cadena hidrocarbonada: dispersantes, entre 8 y 10 átomos de carbono; detergentes, entre 12 y 15 y finalmente los emulsionantes con más de 16 átomos de carbono (la atracción por el agua disminuye con el aumento del número de átomos de carbono).

Por su parte, los ***agentes catiónicos*** están representados por sales de amonio cuaternario ($R_1R_2R_3R_4NX$, donde X es el anión bromuro,hidroxilo, sulfato o cloruro); se disocian en un catión anfifilo y en un anión. La cadena lipofílica derivada de las citadas sales de amonio cuaternario o de sales alquilaminas, contiene desde 8 a 25 átomos de carbono, Figura IV.3. Como ejemplos se pueden citar el bromuro de cetil amonio, cloruro de hexadecil trimetil amonio y cloruro de n- dodecil piridina, Figura IV.4.

Estos surfactantes son de menor interés en la industria de la pintura que los agentes aniónicos y no-iónicos pero reside su importancia en su eficiencia bactericida, germicida, algicida, etc.

Los agentes tensioactivos iónicos exhiben una elevada capacidad para generar espuma; los catiónicos y los aniónicos no pueden emplearse conjuntamente dado que forman rápidamente un precipitado. Generalmente se incluye una mezcla de surfactantes aniónicos y no iónicos para alcanzar la mejor eficiencia.

Con respecto a los ***tensioactivos anfóteros o anfotéricos***, su comportamiento depende del pH del medio en que se encuentren, ya que en la misma molécula existe un grupo con tendencia aniónica y otro de conducta catiónica. Un ejemplo de este grupo es la dodecil betaína, Figura IV.5.

En lo referente a los ***tensioactivos no iónicos***, como su nombre lo indica, son aquellos que se disocian en solución en partículas no cargadas eléctricamente ya que su parte hidrofílica está formada por grupos polares no ionizados tales como alcohol, tiol, éster o éter; esta característica los hace compatibles con otros tipos de surfactantes y permite su incorporación a formulaciones complejas debido a que no interactúan con otros compuestos químicos y/o elementos en solución y en suspensión.

Estos surfactantes también tienen una parte de su estructura lipofílica (cadena de grupos hidrocarbonados de longitud variable) y otra hidrofílica (cadena de grupos óxido de etileno o también llamado oxietileno, CH_2-CH_2-O-).

La cantidad de moléculas de oxietileno en la cadena hidrofílica con relación al número de grupos hidrocarbonados (-CH_2-) de la región lipofílica se conoce como balance hidrofílico-lipofílico (BHL). Según el BHL un surfactante presentará propiedades específicas: emulsionantes (BHL de 4 a 6); agentes detergentes (BHL de 13 a 16) agentes dispersantes (BHL de 18 a 20).

El equilibrio hidrofóbico/hidrofílico y la capacidad para formar espuma dependen de la temperatura.

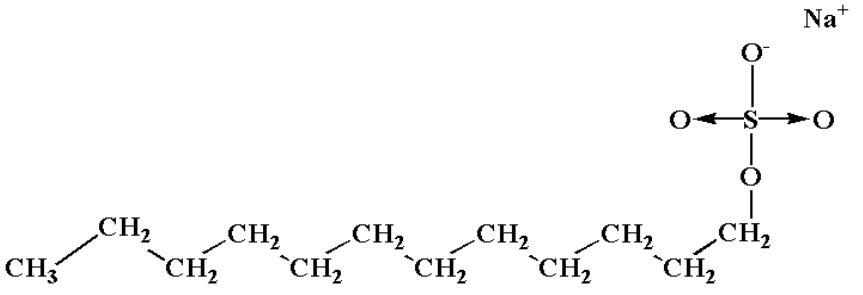
Un ejemplo de surfactantes convencionales no iónicos es el éter alquil polioxitilen glicol en el que la porción lipofílica corresponde a la cadena hidrocarbonada y al grupo alquílico mientras que la hidrofílica está dada por los grupos oxietileno.

Estas moléculas de peso molecular relativamente bajo poseen funciones de anclaje (por ejemplo, 20 grupos óxido de etileno) que se

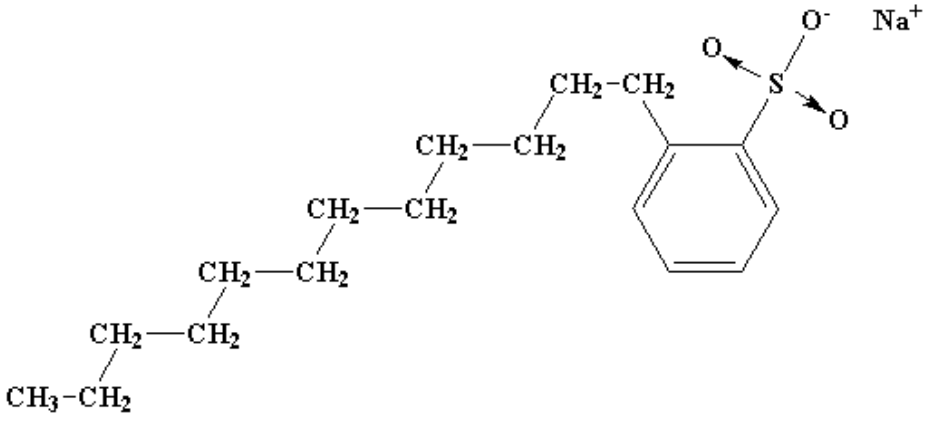
adsorben con facilidad sobre el pigmento inorgánico y una cola compatible con el disolvente (pinturas base solvente), Figura IV.6.

La cadena de polióxido de etileno del surfactante adsorbido no está necesariamente estirada sino más bien recogida; aún así, los "brazos" de las moléculas adsorbidas en dos interfases vecinas comienzan a interactuar a distancias del orden de los 100 Å (longitudes demasiado grandes para que las fuerzas atractivas dominen).

De este modo, el acercamiento de partículas que poseen agente surfactante adsorbido en su superficie genera un aumento local de la concentración (incremento de energía libre, mayor inestabilidad) y como consecuencia se produce una repulsión denominada efecto "osmótico".



Dodecil éster sulfato de sodio



Dodecil bencen sulfonato de sodio

Figura IV.2. Surfactantes aniónicos

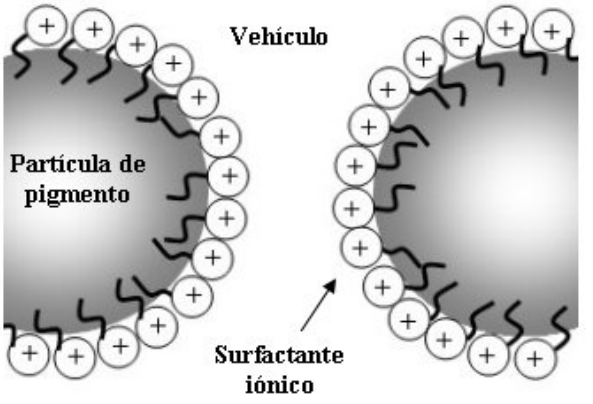
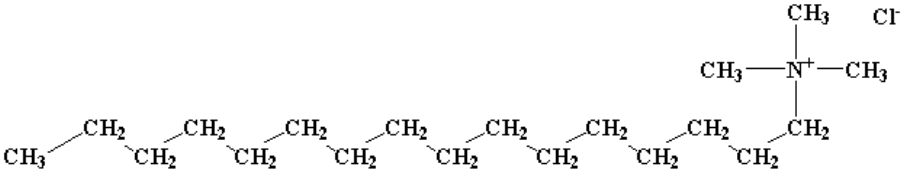
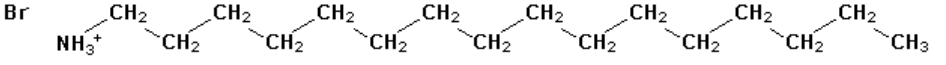


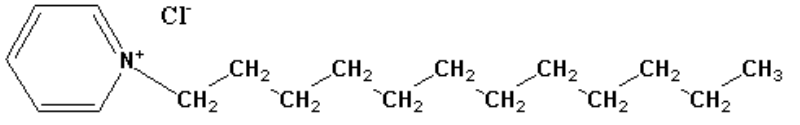
Figura IV.3 Surfactante iónico (catiónico)



Cloruro de hexadecil trimetil amonio



Bromuro de cetil amonio



Cloruro de n - d**odecil**

Figura IV.4. Surfactantes catiónicos

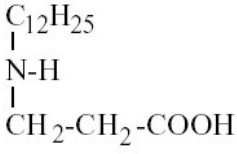


Figura IV.5 Surfactantes anfóteros

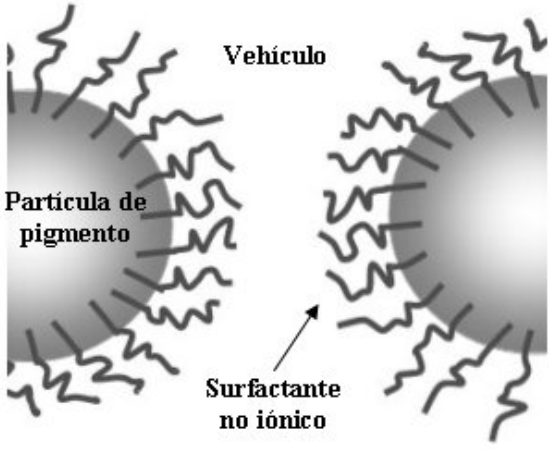


Figura IV.6 Surfactantes no iónico

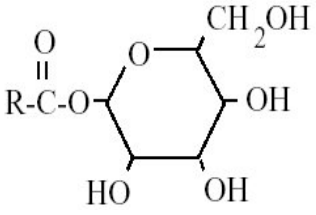
Por otra parte, los agentes tensioactivos no iónicos son menos sensibles que los agentes iónicos a la presencia de electrolitos, especialmente a los cationes divalentes. Algunos representantes de este grupo se muestran en la Figura IV.7.

En la industria de las pinturas y los recubrimientos existe una amplia gama de agentes tensioactivos de acción específica y determinada que pueden añadirse a las formulaciones con el fin de optimizar ciertas propiedades durante el proceso de fabricación, mejorar la estabilidad durante el almacenamiento, proveer apropiadas características de flujo y alcanzar satisfactorias propiedades de película seca.

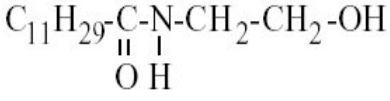
Asimismo, un agente tensioactivo se considera como humectante cuando favorece la mojabilidad de la superficie de un sólido por parte de un líquido. Así, por ejemplo, los pigmentos que presentan características hidrofílicas son difícilmente humectados por el vehículo; por consiguiente resulta necesaria la incorporación del agente adecuado que modifique las características del sistema.

Cabe mencionar que en el caso de aquellos pigmentos que presentan superficies neutras en cuanto a su carácter hidrofílico o hidrofóbico no es preciso el uso de los agentes mencionados.

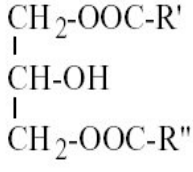
Con el fin de lograr la estabilidad de la dispersión de las partículas de pigmento se utilizan agentes de superficie que previenen la floculación y por consiguiente la posterior sedimentación en el envase (agentes defloculantes).



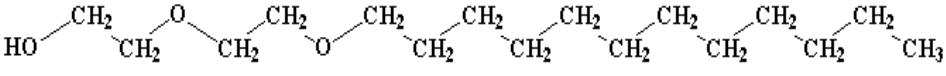
Monoéster de sorbitán



Lauril mono etanol amida



Glicerol diéster



Dietilén glicol dodecil éter

Figura IV.7. Surfactantes no iónicos

- Aditivos de alto peso molecular

Estos aditivos están basados en moléculas lineales o ramificadas, generalmente de naturaleza poliuretánica o poliacrílica, con pesos moleculares que oscilan entre 5000 y 30000 g/mol.

Su mecanismo de adsorción se fundamenta en enlaces por puentes de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo y por fuerzas de London-Van der Waals.

En general, los surfactantes convencionales se adsorben fácilmente sobre los pigmentos inorgánicos (polares) pero lo hacen con dificultad sobre los no polares; por el contrario, los polímeros surfactantes se elaboran con grupos específicos para adsorberse sobre superficies polares y no polares.

La eficiencia de la estabilización a través de polímeros de alto peso molecular está regida por la estructura de la especie adsorbida, por el espesor de la capa adsorbida y por el segmento preferentemente adsorbido y su densidad de adsorción.

Los polímeros surfactantes poseen en su estructura dos componentes que combinan la aptitud para adsorberse fuertemente sobre la superficie del pigmento y la facilidad de solvatación de la cadena polimérica en el vehículo o solvente que favorece el impedimento estérico, Figura IX.8. La defloculación permanente se consigue con una distancia de separación mínima entre partículas de 200 Å.

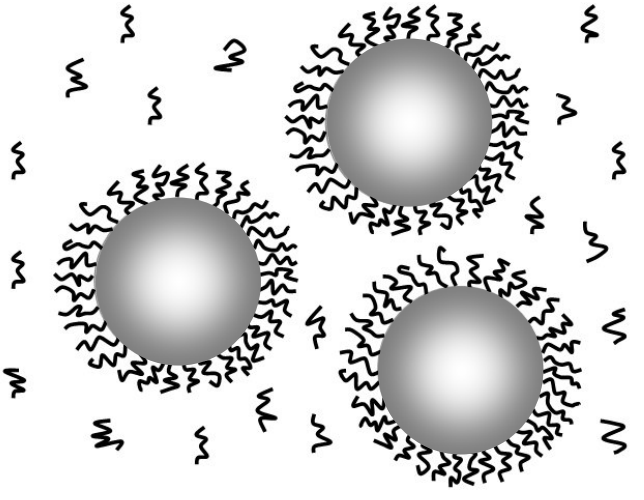


Figura IV.8. Surfactante polimérico, repulsión estérica

La estabilización estérica o espacial es efectiva para dispersiones acuosas y no acuosas aunque se suele usar preferentemente en medios no polares donde la estabilidad electrostática o por carga es muy difícil de alcanzar. La estabilización por carga tampoco es eficiente para pigmentos orgánicos, ya que estos están formados por átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno unidos de forma covalente, es decir sin dipolos en su estructura.

Cuando dos partículas que poseen polímero adsorbido en su superficie intentan acercarse, ya sea por la influencia de las fuerzas atractivas de van der Waals y/o por efecto del movimiento browniano, las ramificaciones orientadas hacia la fase líquida se “aplastan”; este hecho produce la pérdida de grados de libertad del polímero y en consecuencia la entropía disminuye (reducción de volumen, mayor orden).

Luego, la repulsión entrópica tiene lugar espontáneamente (aumento de volumen, mayor desorden), Figura IV.9

Si δ es la extensión característica de la molécula polimérica, cuando la distancia H entre las dos partículas es mayor que dos veces δ no hay interacción o esta es muy pequeña; sin embargo, si $H<2\delta$ las capas del material polimérico adsorbido se interpenetran generando la citada repulsión, Figura IV.10.

Los polímeros surfactantes se elaboran con grupos específicos para adsorberse sobre superficies polares y no polares; la adsorción del dispersante polimérico sobre la superficie del pigmento es tan específica que en general la resina no puede competir; además, estos pueden ser empleados en ausencia de ligantes presentando una adecuada estabilización de la dispersión aún en la etapa de adelgazamiento. Asimismo, se elaboran polímeros dispersantes para cada tipo de sistema, es decir para resinas de distintos orígenes (poliéster, acrílica, poliuretánica, alquídica, epoxídica, etc.).

En lo referente a la naturaleza química de los dispersantes de alto peso molecular, los poliuretanos son los mejores para disminuir la viscosidad en la base de dispersión, lo cual permite utilizar niveles más altos de pigmento, es decir formulaciones de pasta más económicas y con menores contenidos de solventes orgánicos volátiles (VOC, Volatile Organic Compounds).

Por su parte, los poliacrilatos exhiben en general una mayor versatilidad en sistemas diversos, incluyendo no polares hasta los altamente polares; también se los emplea para la formulación y elaboración de concentrado de pigmentos.

IV.2.2 Agentes antiespuma

La formulación de pinturas y recubrimientos incluye habitualmente muchos aditivos con fines específicos, entre ellos los tensioactivos. Así, por ejemplo, en productos de base acuosa se incorporan agentes emulsificantes para que el material formador de película de elevado peso molecular y por lo tanto insoluble en agua conforme un sistema estable; surfactantes para alcanzar una adecuada dispersión y

estabilización de los pigmentos y extendedores en el vehículo, etc. Resulta oportuno mencionar que los productos de base solvente orgánico también pueden formar espuma.

Las sustancias arriba citadas son superficialmente activas y por lo tanto también reducen la tensión superficial (interfase pintura/aire). Esto conduce a un efecto no deseado: la estabilización de las burbujas de aire dispersas en el medio líquido, las que se introducen en el sistema durante la manufactura y/o la aplicación de las pinturas.

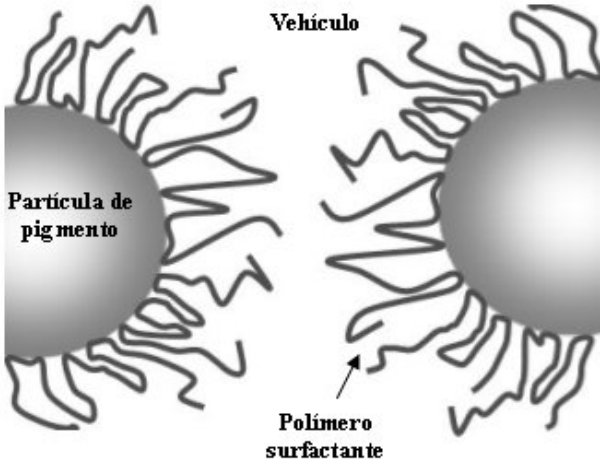


Figura IV.9. Surfactante polimérico, repulsión entrópica

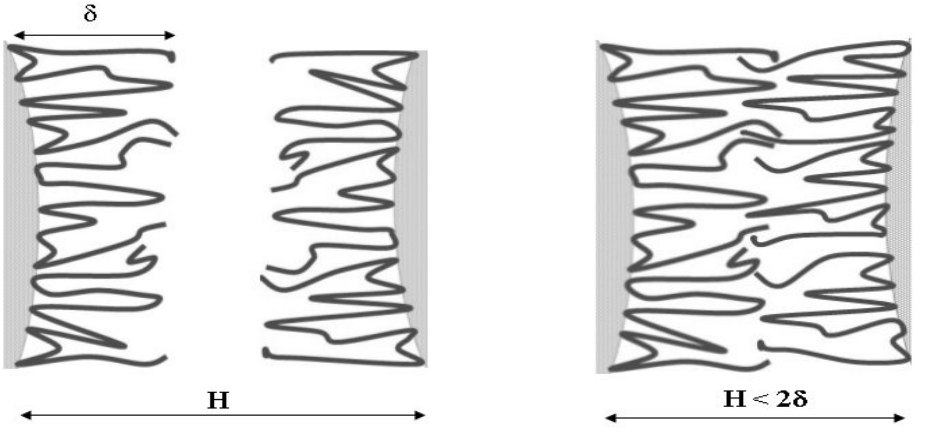


Figura IV.10. Interacción entre las capas del material polimérico adsorbido

Los sistemas evolucionan espontáneamente desde el estado energéticamente más elevado a otro de menor nivel y consecuentemente más estable, es decir con energía libre superficial (tensión superficial) más reducida. Esto último fundamenta que las gotas de líquido, las burbujas dispersas en otra fase continua, etc. tomen la forma esférica (forma geométrica de menor área superficial); en el caso de las burbujas, estas se elevan por su menor densidad que el medio hacia la superficie libre del líquido.

En los líquidos con agentes tensioactivos en exceso, las moléculas libres de estos se acumulan tanto en la interfase burbuja de aire/líquido como en la superficie libre del líquido; así, cuando las burbujas acceden a la superficie son parcialmente encapsuladas (parte emergente) por la formación de una doble capa de agente tensioactivo creando un manto de espuma de varios micrometros de espesor. En consecuencia, se concluye que en la superficie de los líquidos puros las burbujas estallan y son fácilmente liberadas del sistema.

Los inconvenientes más importantes que provoca la espuma son la disminución de la eficiencia de la dispersión, problemas de bombeo, llenado deficiente de los envases, defectos de superficie (cráteres, ojos de pescado, micro poros, burbujeo, cáscara de naranja, etc.) y además reducción de las propiedades protectoras.

Usualmente un agente antiespuma eficiente (aditivo insoluble en el medio en consideración) presenta elevada actividad superficial y muy buena movilidad; en términos fisicoquímicos, debe presentar un elevado poder de penetración en la interfase medio líquido / burbuja de aire y un adecuado coeficiente de propagación para desestabilizar el sistema.

Estos aditivos disminuyen la tensión superficial de las burbujas, lo cual permite la coalescencia de las más pequeñas y por lo tanto la formación de otras de mayor tamaño; el número de burbujas se reduce así considerablemente y además las más grandes tienen mayor inestabilidad y estallan (el exceso de presión interna es superior a la tensión superficial).

En ***sistemas acuosos***, los agentes tensioactivos usualmente son soluciones de sustancias simples como aceite de pino, fosfato de dibutilo e inclusive alcoholes de cadena corta (entre 6 y 10 átomos de carbono); sin embargo, también se emplean aditivos basados en aceites minerales, aceites de siliconas soportados en finas partículas de sílice en presencia de surfactantes, etc.

Por su parte, en ***sistemas base solvente orgánico***, se emplean aditivos de valores de tensión superficial extremadamente bajos ya que la tensión superficial de estos es más reducida que la de los sistemas

acuosos; usualmente se seleccionan polisiloxanos y especialmente siloxanos modificados.

En algunas formulaciones se adiciona en dos etapas, al comienzo de la elaboración del producto y antes del envasado.

La selección puede implementarse incorporando el aditivo al sistema y determinar la velocidad de rotura de las burbujas y/o reducción de espuma, el incremento de la densidad, etc. Sobre la película aplicada, dado que el agente debe ser incompatible con la pintura, se puede evaluar la reducción del brillo, el incremento de permeabilidad, la tendencia a la formación de cráteres, etc.

IV.2.3 Agentes desaireantes

La formación de macroespuma, como se mencionara anteriormente, tiene lugar fundamentalmente en sistemas acuosos; por su parte, la microespuma se forma en ambos tipos de productos líquidos, es decir en base agua y en solvente orgánico. La presencia de microespuma, es el factor fundamental de la presencia de los “pinholes”, es decir de pequeños canales o poros en la película que frecuentemente no son observables a ojo desnudo pero que generan pérdida de eficiencia, particularmente en pinturas protectoras de la corrosión metálica.

Las causas que pueden conducir a la presencia de macroespuma son las mismas que las generadoras de la microespuma; sin embargo, en este último caso pueden agregarse la formación de gases durante la reacción química de curado de sistemas de dos componentes (por ejemplo, los productos poliuretánicos bloqueados liberan dicho agente, los curados por vía húmeda dióxido de carbono, etc.).

La viscosidad del producto y la cinética de la reacción de curado son las variables fundamentales que inciden sobre la presencia de microporos en la película.

El control de la formación de la microespuma se realiza empleando un agente desaireante; la característica esencial es que debe ser no polar y soluble en el medio. En algunos casos, resulte conveniente el empleo de una mezcla para incrementar la eficiencia.

El mecanismo de acción de este tensioactivo consiste en favorecer la coalescencia de las pequeñas burbujas: el desareante desplaza el surfactante de la superficie de las burbujas y permite la fusión de estas entre sí ya que prácticamente no presentan interacción con el vehículo.

En consecuencia, las burbujas grandes ascienden más rápidamente como lo indica la Ley de Stokes (la citada velocidad es directamente proporcional al radio al cuadrado e inversamente proporcional a la

viscosidad); finalmente, el desareante acumulado en la interfase pintura/aire facilita la rotura de las burbujas y por lo tanto su eliminación.

Los desareantes más usuales están basados en poliéteres, poliacrilatos, dimetil polisiloxanos, etc. La selección de agentes desareantes específicos no es una tarea sencilla dado que no se detecta una sensible modificación de propiedades. Frecuentemente se recurre a la observación microscópica por luz transmitida de una película aplicada sobre vidrio, Figura IV.8.

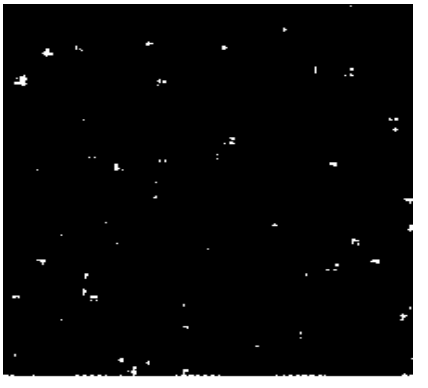


Figura IV.8. Microporos de una película de pintura de base acuosa sin agente desaireante

IV.2.4 Agentes activos en superficie

Estos aditivos se emplean para eliminar defectos o fallas en la superficie de la película; entre otras, se pueden mencionar las siguientes:

- *Inadecuado mojado del sustrato.* Esta falla está vinculada a la falta de una pobre interacción entre la pintura y la superficie a recubrir; para evitarla se debe controlar la tensión superficial de la pintura, la cual debe ser solo ligeramente inferior a la del sustrato tal como se indica en el Capítulo VIII “Dispersión de pigmentos”. Además, un mojado completo implica un fácil esparcido de la pintura sobre el sustrato.

- *Deficiente nivelación*. Se debe a la pobre capacidad de un recubrimiento de generar una película lisa y uniforme, nivelando las irregularidades relacionadas con la aplicación (marcas de pincel, rodillo, sustrato, etc.) y las irregularidades de la superficie. Las variables a considerar para una buena nivelación, además de la tensión interfasial y el mojado del sustrato, son el comportamiento reológico, el espesor

de película, el método de aplicación, las condiciones de secado/curado, etc.

- *Celdas de Benard.* La evaporación de los solventes conduce a un aumento de la densidad y de la viscosidad superficial, con la consecuente reducción de la temperatura en la interfase película/aire que también modifica las tensiones superficiales de los componentes del sistema. En posición horizontal y debido al gradiente de densidad, las capas superiores más densas descienden y las inferiores ascienden, provocando corrientes de convección circulares que pueden incluir los pigmentos con una concentración variable según su propia densidad, formando una estructura similar a la de un panal de abejas (generalmente de forma pentagonal o hexagonal), Figura IV.9.

Resulta oportuno en consecuencia mencionar que las celdas de Benard también se observan en recubrimientos no pigmentados.

Este tipo de falla es más significativo en pinturas con alto contenido de solventes y de reducida viscosidad, particularmente cuando se aplican en espesores de película elevados.

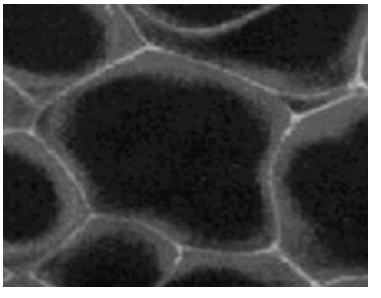


Figura IV.9. Celdas de Benard en sustratos horizontales

Las celdas de Benard en sustratos verticales producen, por los citados flujos generados por la evaporación de los solventes, rayas o “silking”, Figura IV.10.

Para evitar la formación de las celdas mencionadas se emplean aditivos de actividad superficial, con el fin de igualar la tensión superficial del recubrimiento (en el centro la tensión superficial es más baja que en los bordes); para ello se seleccionan polimetilsiloxanos y sus modificaciones orgánicas.

- *Copiado de los defectos del sustrato (“gosthing”).* Esta falla está relacionada con la repetición en la superficie del recubrimiento de los defectos del sustrato (picaduras por corrosión, marcas provenientes de la preparación de la superficie, residuos, etc.). La elevada tensión superficial de la pintura o recubrimiento, la presencia de suciedad sobre

el sustrato, el efecto de los bordes vivos, etc. genera flujos que tienden a disminuir el área externa de la película con forma cuasi esférica (menor energía libre superficial). El “gosthing” o fantasma se controla también con la incorporación de agentes con actividad superficial (incompatibles con el medio) similares a los ya mencionados.

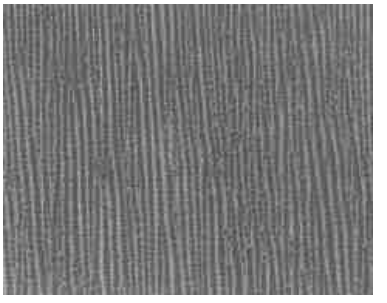


Figura IV.10. Celdas de Benard en sustratos verticales

- *Resistencia al deslizamiento.* Esta característica depende del grado de interacción entre la superficie libre del recubrimiento o pintura y el cuerpo a deslizar dispuesto sobre aquella. En caso de requerirse un fácil deslizamiento, se utilizan aditivos que se acumulan en la superficie durante el secado y producen una capa lubricante; para ello se emplean compuestos fluorados, siliconas, polidimetil siloxanos modificados y ceras.

IV.2.5 Aditivos para controlar la flotación y el sangrado de pigmentos

Las citadas corrientes de convección circulares producidas durante la evaporación de los solventes conduce a que, en sustratos dispuestos horizontalmente y según la velocidad de flujo, los pigmentos menos densos se acumulen en los bordes mientras que los más densos se dispongan en el centro formando la también mencionada estructura similar a la de un panal de abejas. En sustratos verticales se produce, en cambio, rayas o “silking”.

En resumen, en composiciones con mezclas de pigmentos, estos pueden segregarse según su densidad y tamaño de partícula (diferente capacidad de movilidad) durante el secado de la película.

La flotación de los pigmentos (“floating”) o de las partículas de un mismo pigmento en forma separada forma áreas diferenciadas sobre la película, produciendo un efecto de color variable. Por su parte, el sangrado (“flooding”) se refiere al cambio marcado y uniforme del color

en la película aún húmeda. El sangrado se considera frecuentemente como una forma severa de flotación.

En algunos casos, debido a la gran viscosidad de la película de pintura no resulta posible el sangrado ni la flotación de los pigmentos. La elevada cinética de evaporación de la mezcla solvente, con la posible consecuencia de falta de nivelación adecuada, también favorece el no desarrollo de estas fallas.

Los dos tipos de efectos pueden ser controlados dispersando los pigmentos en forma simultánea y también incluyendo en la etapa de dispersión extendedores de pequeño diámetro de partícula, tales como el óxido de aluminio y el carbonato de calcio precipitado modificado. Productos siliconados o no siliconados pueden comportarse como aditivos adicionales correctores en una pintura coloreada.

También algunos agentes dispersantes se desempeñan como aditivos controladores de la flotación de los pigmentos, dado que pueden permitir una floculación controlada para evitar la separación particularmente de las pequeñas partículas; en estos casos el comportamiento reológico se ve modificado.

La comprobación del control de la flotación puede realizarse observando la ausencia de la formación de las celdas de Benard en pequeñas gotas de la pintura dispuestas sobre vidrio; este método resulta especialmente valioso para evaluar la eficiencia y además el nivel más adecuado del aditivo para cada formulación.

IV.3 AGENTES SECANTES

La presencia de enlaces saturados y no saturados permite clasificar los aceites en ***secantes*** (índice de iodo entre 150 y 200; ***semisecantes*** (índice de iodo entre 100 y 150) y ***no secantes*** (índice de yodo inferior a 100).

La posición de la insaturación define el tipo de polimerización; en general la polimerización auto-oxidativa se relaciona con la insaturación no terminal.

El producto final incluye una unión tipo éter entre dos moléculas con eliminación de una de agua (descomposición de los hidroperóxidos formados en el átomo adyacente a la doble ligadura, a través de un proceso de oxidación) o bien una estructura anillada regida por la reacción entre las dobles ligaduras conjugadas de una molécula que posee en su configuración un hidroperóxido y el doble enlace de una molécula insaturada (en este caso se produce la eliminación de una molécula de oxígeno).

Los secantes, que catalizan la polimerización oxidativa de los aceites insaturados y de los materiales que lo contienen en su composición son básicamente sales de metales pesados de ácidos orgánicos de naturaleza diversa.

Los primeros aditivos secantes empleados fueron jabones de cobalto, manganeso y plomo de ácidos grasos obtenidos del aceite de linaza y de colofonia (linoleatos y resinatos); estos agentes tienen tendencia a modificar sus propiedades durante el envejecimiento debido a su insaturación.

Actualmente, hay una gran variedad de ácidos orgánicos entre los que pueden señalarse los naftenatos y los octoatos de cobalto, manganeso, cinc, estroncio, zirconio, etc.; éstos, a diferencia de los linoleatos y resinatos, son muy estables debido a la saturación de su estructura.

Los agentes secantes se pueden clasificar en primarios y secundarios; los primeros actúan catalizando la reacción de oxidación (sales de cobalto, manganeso, vanadio, hierro y zirconio) mientras que los segundos si bien no catalizan directamente coadyuvan la acción de los secantes primarios (sales de calcio, cinc, bario, litio y cerio).

Otra clasificación usual de los agentes secantes permite diferenciarlos en función de su acción en la superficie (sales de cobalto y de manganeso) y en el interior de la película (sales de zirconio y de manganeso).

Un requisito importante de los agentes secantes es que deben presentar una adecuada solubilidad, tanto directamente en los disolventes como en los vehículos en los cuales son incorporados. La cantidad a utilizar debe ser la mínima para lograr un determinado tiempo de secado, ya que un exceso aumenta generalmente la tendencia de la película a decolorar y además disminuye su flexibilidad durante el envejecimiento.

La actividad superficial debe ser adecuadamente compensada con secantes de profundidad, especialmente cuando se aplican elevados espesores de película; la modificación de volumen por fijación de oxígeno diferente en la superficie y en el interior puede provocar serios defectos en la formación de la película. El uso de los agentes secantes en las formulaciones normalmente se expresa en niveles porcentuales en peso de metal con respecto al peso del aceite.

IV.4 ESTABILIZADORES DE LA LUZ

La aplicación de pinturas y recubrimientos pigmentados y transparentes sobre sustratos diversos (metales, plásticos, maderas, etc.) se realiza

generalmente con fines decorativos pero fundamentalmente para otorgar protección a los mismos contra la acción de algunos agentes agresivos del medio ambiente (humedad, oxígeno, polulantes ambientales, etc.) pero muy especialmente, en exposiciones en exteriores, de la radiación UV.

La radiación UV se subclasifica en UV-A (longitud de onda λ larga, entre 320 y 400 nm), en UV-B (λ mediana, entre 280 y 320 nm) y en UV-C (λ corta, entre 280 y 200 nm). Sin embargo, la radiación UV más deteriorante se encuentra en el espectro de la luz solar con longitudes de onda entre 280 y 400 nm (UV-A y UV-B), ya que si bien la UV-C es más agresiva ella prácticamente está filtrada por la capa de ozono de la atmósfera; la baja longitud de onda (alta frecuencia) indica un elevado contenido de energía, la cual es la responsable del efecto degradante a través de la formación de radicales libres que sufren los materiales macro poliméricos tales como madera, textiles, plásticos y también las películas de las pinturas. Los radicales libres frecuentemente forman nuevos enlaces químicos.

La mencionada degradación disminuye la extensión de las cadenas, con la consecuente pérdida de propiedades mecánicas (adhesión, flexibilidad, dureza, resistencia a la tracción, etc. y ópticas (particularmente el brillo, el color y el poder cubriente).

La radiación UV destruye en forma continua los enlaces químicos de la macromolécula por foto-oxidación; esta incluye la fotólisis (absorción de UV que eleva el nivel energético y en consecuencia la reactividad con una posterior formación de radicales libres R·) y la auto-oxidación (el oxígeno del aire reacciona con los radicales libres para generar radicales peróxido ROO·, estos a su vez atacan las uniones R-H del polímero para producir hidroperóxido ROOH y nuevos radicales libres del polímero R'· y finalmente el hidroperóxido se descompone en más radicales libres, RO· y HO·).

El deterioro, debido a las reacciones fotoquímicas, también puede llegar al sustrato (madera, por ejemplo) si la película de pintura a través de alguno o algunos de sus componentes no absorbe la radiación UV.

Las ***pastas de aluminio***, como se mencionara en el Capítulo III, se emplearon durante muchos años en pinturas para exteriores altamente resistentes al efecto UV; la elevada reflexión de la luz incidente limita la acción fotodegradante a solo algunos micrometros de profundidad en la película.

Un número muy reducido de sustancias inorgánicas (por ejemplo, ***óxidos de hierro micronizados***) es efectivo como absorbedor de radiación UV; sin embargo, estas sustancias en la mayoría de los casos, no pueden ser empleadas debido a que son fuertemente coloreadas.

La investigación en este campo permitió el desarrollo de productos altamente estables a la luz, poco coloreados y fácilmente incorporables a las pinturas.

La inclusión de ***absorbedores de UV*** (UV-A, UV Absorber) como aditivos en la formulación, resulta muy importante particularmente en las películas no pigmentadas. El mecanismo de acción de los absorbedores de UV consiste en convertir las deteriorantes ondas de baja longitud en energía térmica y posterior restauración a su estado inicial; para ello sufre un transitorio reordenamiento electrónico que lo puede repetir indefinidamente.

Absorbedores de UV sin color, altamente empleados en la industria de la pintura, son la ***hidroxibenzofenona***, los ***oxaanilidas***, los ***benzotriazoles*** y las ***triazinas***. Estas sustancias son de reacción básica o alcalina; su volatilidad se reduce vinculándolas químicamente con grandes grupos funcionales o bien directamente a las moléculas del material formador de película.

Según la ley de Lambert-Beer, la acción protectora no solo depende de la concentración del absorbedor y de su coeficiente sino también del espesor de la película, la cual debe alcanzar un valor mínimo para proteger el sustrato.

Los avances tecnológicos han permitido complementar la acción de los UV-A con otro tipo de estabilizador de la luz conocido como ***interceptor de radicales libres***; este aditivo captura los radicales libres generados que podrían causar la degradación de la película y los transforma en productos estables.

Los interceptores de radicales libres no previenen la formación de radicales libres por la acción de radiación UV. Los productos más modernos incluyen aminas bloqueadas (HALS, Hindered Amine Light Stabiliser), las que sin excepción están basadas en derivados de la tetrametil piperidina. Esquemáticamente se las puede representar como $=N\text{-}CH_3$.

El mecanismo de acción consiste en la oxidación de estas aminas; se forman así radicales libres nitrosilo (=NO·) los que a su vez reaccionan en una primera etapa con los radicales libres presentes R· provenientes de la acción de la radiación UV sobre estructuras sensibles del sistema formando estructuras aminoéteres (=N-O-R). Estos, en presencia de radicales peróxido (R'OO·), regeneran los radicales nitrosilo con formación simultánea de ROOR'). Este mecanismo se reitera cíclicamente.

Resulta oportuno señalar que en algunos sistemas la formación inicial de los grupos nitrosilo a partir de las HALS es muy lenta, lo cual influye sobre la eficiencia del aditivo, como así también que estos no se

pueden usar en pinturas curables por radiación UV ya que compiten con la resina por la radiación entregada para la formación de la película.

Dependiendo del tipo de pigmento usado y de la concentración de pigmento en volumen PVC, una protección adicional con estabilizantes de la luz puede tener una influencia positiva sobre la performance.

Las concentraciones recomendadas para “clearcoats” son 1,5% para UV-A y 0,5/2,0% para HALS mientras que para sistemas protectores de una sola capa son 0,0/2,0% para UV-A dependiendo de la pigmentación y 1,0/3,0% de HALS. La combinación de UV-A y HALS tiene una acción sinérgica.

La optimización de la concentración de estabilizantes de la luz para cada formulación se realiza en forma comparativa implementando el envejecimiento en cámaras UV, intemperiómetros, etc. y luego determinando los cambios de brillo, color, dureza, adhesión, etc. según el tipo de producto.

IV.5 BIOCIDAS

Los sustratos absorbentes tales como madera, mampostería, yeso, etc., con y sin sistema decorativo y/o protector de pinturas, son usualmente atacados por microorganismos; como consecuencia de ello, sus propiedades físico-mecánicas pueden ser sensiblemente modificadas. Determinada la patología, previo a la aplicación de la pintura o sistema multicapa, las superficies deben ser adecuadamente desinfectadas; la eficiencia del tratamiento previo incide significativamente sobre la eficiencia en servicio de la cubierta.

Por su parte, las pinturas (particularmente aquellas de base acuosa) presentan tanto cambios deteriorantes en el envase (pérdida de viscosidad, descenso de pH, presencia del olor característico de la putrefacción, eliminación de gases, etc.) como en la película seca (ablandamiento, formación de puntos oscuros que generan una pobre apariencia; etc.) como consecuencia de la acción biológica; los microorganismos atacan los componentes biodegradables incluidos en la formulación, los cuales se comportan como nutrientes para sus funciones vitales.

Los microorganismos, como se mencionara, han mostrado su capacidad para generar consecuencias no deseables y además de difícil cuantificación. Su mayor contribución quizás sea, en una primera etapa, la de iniciar el deterioro de los materiales de baja porosidad (sustratos absorbentes y películas de pintura); posteriormente, este incremento de porosidad permite una mayor capacidad para la

retención de agua. Consecuentemente, resulta dificultoso separar los efectos biológicos y los generados por el medio ambiente.

- Tipo de microorganismos. Su desarrollo se produce en mayor o menor extensión sobre superficies naturales o construidas por el hombre, en exteriores o interiores y en regiones tropicales o templadas. Los agentes causantes del problema son fundamentalmente ***líquenes***, ***algas***, ***hongos*** y ***bacterias***.

Los microorganismos han mostrado su capacidad para generar consecuencias no deseables y además de difícil cuantificación en muchos sustratos. Su mayor contribución quizás sea, en una primera etapa, la de iniciar el deterioro de sustratos de baja porosidad; posteriormente, este incremento de porosidad permite una mayor capacidad para la retención de agua. Consecuentemente, resulta dificultoso separar los efectos biológicos y los generados por el medio ambiente.

Muchas especies de ***líquenes*** causan deterioro sobre una amplia variedad de sustratos a través de una acción química o mecánica. Uno o más de los siguientes factores pueden estar involucrados en las perturbaciones biogeoquímicas: generación de una solución ácida proveniente de la solubilización del dióxido de carbono de la respiración, excreción de ácido oxálico y la formación en las interfases de oxalatos alcalinos, liberación de lípidos, desarrollo de sustancias alifáticas y aromáticas de relativamente baja solubilidad que son eficientes quelantes con componentes del sustrato y la producción de materiales extracelulares solubles en agua capaces también de formar complejos con varios cationes que modifican las propiedades del material.

Los líquenes también pueden degradar por acción mecánica: algunos autores sugieren que el cambio de volumen causado por la abundante agua retenida atribuible a estos organismos pueden generar fuertes tensiones internas que deterioraran severamente el material. Los líquenes son también responsables de la formación de pátinas de color marrón rosado que cubren monumentos, edificios históricos y contemporáneos, etc. construidos en materiales diversos.

Las interfases sustrato/líquenes han sido intensamente investigadas en años recientes empleando una gran variedad de técnicas microscópicas, espectroscópicas y difracción de rayos X.

Los líquenes son organismos constituidos por la simbiosis entre un hongo llamado micobionte y un alga o cianobacteria llamada ficobionte.

Los líquenes son organismos excepcionalmente resistentes a las condiciones ambientales adversas y capaces, por lo tanto, de colonizar ecosistemas muy diversos. La protección frente a la desecación y la

radiación solar que aporta el hongo y la capacidad de fotosíntesis del alga confieren a las simbiontes características únicas frente a otros organismos. La síntesis de compuestos únicamente presentes en estos organismos, las llamadas sustancias liquénicas, permiten un mejor aprovechamiento de agua, luz y la eliminación de sustancias perjudiciales. Estas sustancias son también de gran aporte al deterioro del material.

La base de la simbiosis es la toma de nutrientes por parte del hongo desde el alga. El liquen obtiene su alimento a partir de las sustancias sintetizadas por el alga a través de la fotosíntesis El alga, por su parte, consigue del hongo la protección necesaria frente a la desecación, un incremento de su capacidad de absorción de agua debido a las características de las hifas del hongo. En definitiva la simbiosis permite al alga o a la cianobacteria colonizar ecosistemas donde debido a un clima extremo no podría desarrollarse por sí sola.

Por su parte, las ***algas*** (actualmente se dejaron de considerar como vegetales, sino organismos unicelulares involucionados) se desarrollan tanto en los poros de un material absorbente como en la superficie de los mismos, en presencia de humedad, temperatura y luz. Numerosos ejemplos de deterioro son atribuibles a las algas por acción mecánica y/o química.

El principal daño producido por estos organismos, es la simbiosis antes mencionada. Su poder simbiótico y parasitario, ayuda a otros microorganismos a sobrevivir en situaciones adversas, siendo utilizada, en mayor frecuencia, como fuente de alimento por su capacidad de fotosintetizar.

Las comunidades de algas sobre sustratos diversos frecuentemente forman películas en conjunto con bacterias que degradan la materia orgánica depositada proveniente del medio ambiente; estas complejas pátinas generan considerables cambios de volumen a través de repetidos ciclos de humectación/secado que conducen a la pérdida de partículas del material y a su consecuente deterioro.

En lo referente a los ***hongos***, estos son organismos unicelulares sin cloroplastos por lo que no realizan fotosíntesis. A los hongos se los considera desde la antigüedad como vegetales dado la inmovilidad y la presencia de pared celular; sin embargo, son heterótrofos, es decir que son incapaces de fijar carbono a través de la fotosíntesis, pero usan el carbono fijado por otros organismos para su metabolismo.

Actualmente se conoce que los hongos están ubicados más cercanos al reino animal (Animalia) que al reino vegetal (Plantae) y se sitúan junto con los primeros en un taxón monofilético, dentro del grupo de los opistocontos).

Los hongos deben obtener su alimento a partir de materia orgánica (no contienen clorofila y por lo tanto no pueden convertir agua y dióxido de carbono en sus sustancias nutrientes bajo la acción de la luz solar, es decir que son descomponedores por excelencia); se reproducen mediante esporas en estado latente las que son fácilmente esparcidas por corrientes de aire y que germinan cuando las condiciones de humedad, temperatura, aireación y características del sustrato son las adecuadas; soportan temperaturas de algunos grados bajo cero y hasta aproximadamente 50ºC.

Cuando estas condiciones se dan, la espora germina, surgiendo de ella una primera hifa, por cuya extensión y ramificación se va constituyendo un micelio. La velocidad de crecimiento de las hifas de un hongo es verdaderamente espectacular: en un hongo tropical llega hasta los 5 mm por minuto.

Sus requerimientos de nutrientes son extremadamente pequeños: además de agua y materia orgánica, trazas de compuestos de fósforo, azufre, potasio, hierro y magnesio, que pueden obtener a partir de gran cantidad de sustancias, son suficientes para desarrollar su ciclo biológico. A diferencia de los animales, que ingieren el alimento, los hongos lo absorben, y sus células tienen pared celular. Debido a estas razones, estos organismos están situados en su propio reino biológico, llamado Fungi.

Los hongos también generan deterioro por acción química y mecánica; así por ejemplo, muchas especies son capaces de solubilizar componentes de los materiales y complejar cationes en un medio rico en glucosa debido a la producción de ácidos orgánicos tales como glucónico, cítrico y oxálico; muchas sales de cationes provenientes del sustrato son las responsables de la eflorescencia registrada en superficies de materiales deterioradas por hongos. La penetración de los esporas en un material absorbente puede contribuir al deterioro por una acción puramente mecánica. Los hongos contaminantes resultan un grave problema para el hombre; dentro de las setas cabe mencionar las que parasitan y pudren la madera, como *Coniophara* o las comúnmente denominadas "orejas". Sin embargo, el mayor perjuicio se obtiene de los hongos microscópicos, sobresaliendo los mohos que pueden atacar y degradar.

Por su parte las ***bacterias*** tienen formas de vida muy simple, invisibles al ojo desnudo; sin embargo, su presencia en materiales diversos conduce generalmente a una pérdida de muchas propiedades esenciales.

Algunas bacterias generan energía metabólicamente a partir de la oxidación de compuestos con azufre reducido (sulfuro, tiosulfato y azufre elemental) a sulfato, el cual en la forma de ácido sulfúrico causa generalmente severo deterioro por disolución a un material de tipo

inorgánico. Por su parte, las materias que oxidan compuestos de nitrógeno inorgánico para la obtención de energía conducen a la formación final de productos con características fuertemente ácidas; en una primera etapa, algunas bacterias oxidan el amoníaco a ácido nitroso mientras que otro grupo posteriormente lo transforma en ácido nítrico. Sulfato de amonio, nitrato de amonio y nitritos son contaminantes atmosféricos frecuentes en áreas urbanas e industriales.

Las bacterias presentan la capacidad de anclarse a determinadas superficies y formar un agregado celular en forma de capa denominado biopelícula o "biofilme", los cuales pueden tener un espesor que oscila desde unos pocos micrometros hasta medio metro. Estas biopelículas pueden congregar diversas especies bacterianas, además de protistas y arqueas, y se caracterizan por formar un conglomerado de células y componentes extracelulares, alcanzando así un nivel mayor de organización o estructura secundaria denominada *microcolonia*, a través de la cual existen multitud de canales que facilitan la difusión de nutrientes En ambientes naturales, tales como el suelo o la superficie de las plantas y madera, la mayor parte de las bacterias se encuentran ancladas a las superficies en forma de biopelículas.

Las bacterias heterotróficas desempeñan una importante actividad en el envejecimiento y consecuente deterioro de materiales diversos. Se proponen diferentes mecanismos, entre ellos la formación de ácidos orgánicos tales como el fórmico, acético, butírico, láctico, tartárico o cítrico que solubilizan o bien forman complejos con los cationes de muchos sustratos; los productos generados son fácilmente lixiviados por acción del agua de lluvia o bien por aquella condensada sobre la superficie.

Muchas bacterias son capaces de acumular material en el exterior para recubrir su superficie. Dependiendo de la rigidez y su relación con la célula se clasifican en cápsulas y glicocalix. La cápsula es una estructura rígida que se une firmemente a la superficie bacteriana, en tanto que el glicocalix es flexible y se une de forma lasa. Estas estructuras protegen las bacterias pues dificultan que sean lixiviadas o fagocitadas por otros microorganismos. También pueden actuar como antígenos y estar implicadas en el reconocimiento bacteriano, así como ayudar a la adherencia superficial y a la formación de biopelículas.

La formación de estas estructuras extracelulares depende del sistema de secreción bacteriano. Este sistema transfiere proteínas desde el citoplasma al periplasma o al espacio que rodea a la célula. Se conocen muchos tipos de sistemas de secreción, que son a menudo esenciales para la virulencia de los patógenos y del deterioro del material.

- Clasificación de los biocidas. La literatura muestra que muchos esfuerzos se llevan a cabo para el desarrollo de técnicas y productos

cada vez más eficientes para la eliminación de algas, hongos y bacterias; las fallas son reducidas o completamente eliminadas incluyendo bactericidas y fungicidas estables, en niveles porcentuales adecuados.

En general el término biocida se refiere colectivamente a fungicidas, algicidas y bactericidas. Una clasificación permite diferenciar a los biocidas por su mecanismo de acción en oxidantes y no oxidantes.

Los ***oxidantes*** exhiben una reacción con el sistema enzimático de la célula, a través del cloro y oxígeno naciente. Los ejemplos más comunes son el cloro gaseoso, el dióxido de cloro, hipocloritos, peróxidos, etc. resulta oportuno mencionar que el cloro es fuertemente agresivo para las vías aéreas superiores.

Por su parte, los ***no oxidantes*** se puede subdividir en:

- *Catiónicos*: presentan una acción tensoactiva sobre la membrana citoplasmática, alterando su permeabilidad y modificando el balance osmótico. Los cuaternarios de amonio constituyen un ejemplo clásico de este tipo de biocidas.

- *Fenólicos*: actúan por inactivación enzimática resultando en la inhibición de la síntesis metabólica (reacción de los grupos hidroxilo-fenólico con las proteínas); como ejemplo se pueden mencionar el pentacloro fenol, el o-fenilfenol y el o-bencil-p-clorofenol.

- *Halogenados*: producen la sustitución covalente de complejos; la dibromonitrilo propionamida y la diclorodimetil-hidantoína conforman dos ejemplos típicos.

- *Metales pesados*: bloquean los grupos carboxilo libres de las proteínas y reaccionan también con los grupos sulfidrilo; el óxido de tributil estaño y el acetato de fenil mercurio representan a estos biocidas. Los cationes pesados son fuertes contaminantes de aguas, suelos, etc., razón por la cual no deben ser empleados.

- *Aldehídos*: reaccionan con los grupos carboxilo de aminoácidos, amino de las moléculas de proteína y los sulfidrilo (responsable de la estructura de las proteínas y organelas y por lo tanto de la presencia de muchos sitios activos de enzimas indispensables para la vida).

Las propiedades fundamentales de los biocidas pueden resumirse en que requieren un amplio espectro de actividad, adecuada permanencia y estabilidad, baja o nula toxicidad para el ser humano y baja presión de vapor. Cabe mencionar que la potencia de los biocidas puede estar

influida por las condiciones ambientales y particularmente por la habilidad de los microorganismos para oxidarlos o modificarlos en conjunción posiblemente con la fracción ultravioleta de la luz solar.

Finalmente, cabe mencionar que existe aún hoy una clara necesidad de coordinar esfuerzos de investigación para evaluar la susceptibilidad de un amplio rango de materiales al deterioro microbiano y para seleccionar los biocidas adecuados en cada caso particular.

- Biocidas para pinturas. La adición de biocidas es una práctica común en la industria de la pintura; sin embargo, antes de la selección se deben considerar varios factores. Se distinguen tres grandes clases de materiales biológicamente activos: bactericidas y bacteriostáticos, fungicidas y fungistáticos y aquellos que son biológicamente activos para casi todos los microorganismos.

Los ***bactericidas***, por su parte, presentan bioactividad sobre las bacterias y generalmente tienen un efecto moderado sobre hongos y esporas; los ***bacteriostáticos*** son materiales que inhiben el crecimiento de las colonias.

Los ***fungicidas*** actúan sobre los hongos pero tienen un efecto moderado sobre las bacterias; los ***fungistáticos*** evitan el crecimiento de las colonias de hongos.

La tercera clase de biocidas, como ya se mencionara, son efectivos contra bacterias y hongos.

Para la selección de los biocidas, resulta importante diferenciar entre la preservación en el envase, la protección de la película y la conservación del sustrato.

Protección en el envase. Las bacterias involucradas en la contaminación de pinturas son generalmente del tipo Gram negativas; estas últimas tienen células con múltiples membranas de pared fina, lo cual las hace menos permeables que las Gram positivas y por ende más resistentes a la acción de los biocidas. Generalmente, el 80/90% de la pared de la célula Gram-positiva es peptidoglicano. Por su parte, la pared de la célula Gram-negativa contiene una capa mucho más delgada, únicamente de peptidoglicano y está rodeada por una membrana exterior compuesta de fosfolípidos, lipopolisacáridos, y lipoproteínas. Solo el 10/20% de la pared de la célula Gram-negativa es peptidoglicano. Se desarrollan en presencia o ausencia de oxígeno.

Los bactericidas y/o bacteriostáticos idealmente deben ser adicionados, al menos en forma parcial, en la primera etapa en la preparación de un látex con el fin de asegurar su presencia desde el inicio del proceso; estos deben ser solubles en agua ya que las bacterias tienen una

intensa actividad preferentemente durante la producción, el transporte y el almacenamiento.

Los contenedores de dispersiones acuosas son esterilizados con un "flushing" de formaldehído en solución al 0,5%. Una solución en agua al 10% de butil glicol es frecuentemente empleada para limpieza y esterilización de equipos y accesorios.

Los productos organomercuriales, organoestánnicos y clorofenoles son muy efectivos; sin embargo, debido a su toxicidad son actualmente reemplazados por biocidas orgánicos libres de cationes pesados. Actualmente se emplea un gran conjunto de sustancias emergentes de la reacción del formaldehído con alcoholes, amidas y aminas; también son frecuentemente empleadas la clorometil isotiazolinona, la metil isotiazolinona, la metilcloroacetamida y la tetrametilolacetilin diurea.

Protección de la película. En pinturas acuosas generalmente no es necesario un fungicida para la protección en el envase, pues los hongos no crecen en condiciones de alta humedad (están inhibidos en su desarrollo a humedades relativas superiores al 85%). Sin embargo, en forma de película usualmente sí se produce un ataque por hongos, por lo que resulta en consecuencia necesaria la inclusión de un fungicida en la composición.

Estos biocidas deben ser insolubles en agua con el fin de permanecer en el interior de la película durante su exposición en servicio.

Los biocidas que se utilizan actualmente incluyen compuestos orgánicos con S y N en su estructura, frecuentemente cíclicos, tales como los ditiocarbamatos, derivados de la tioftalimida, derivados de la benzimidazol y compuestos de trialquil estaño.

Recientes desarrollos incluyen modernos biocidas que contienen ***iones metálicos esterilizantes insertados en soportes cristalinos***; su mecanismo de acción es prácticamente un proceso de intercambio de iones, lo cual permite una lixiviación controlada que no resulta peligrosa para la salud del hombre; un ejemplo exitoso está dado por un producto que contiene iones plata en el interior de la estructura de zeolitas.

Otra línea de trabajo está dada por el desarrollo de ***polímeros microbiológicamente activos***, insolubles en agua, que tienen un efecto basado en una interacción electrostática con la superficie de la celda microbiana, sin penetrar en ella. Estos polímeros biocidas, ecológicamente aceptables, ofrecerían una prolongada protección.

- Protección de sustratos de madera. Las bacterias tienen un reducido efecto sobre la descomposición de la madera, pero su presencia genera muchas veces una condición necesaria para un ataque más significativo.

Por su parte, el deterioro por hongos es más serio y puede causar problemas estructurales, es decir en el corazón de la madera; ya que algunos de ellos degradan tanto la lignina como la celulosa sin necesidad de elevados niveles de nitrógeno. Otros hongos requieren nitrógeno como nutriente y por lo tanto atacan sólo las capas superficiales del sustrato y afectan en consecuencia también la performance del recubrimiento.

Finalmente, los insectos, pájaros, organismos de río y marinos también degradan en forma apreciable la madera y sus derivados.

La biodegradación de la madera puede prevenirse manteniendo el contenido de humedad en niveles inferiores al 15% y además empleando preservadores adecuados.

Las pinturas también pueden desempeñar una efectiva protección cuando están correctamente formuladas y aplicadas; de este modo, la película debe reducir la absorción de agua por parte del sustrato pero además compatibilizar la permeabilidad para disipar el vapor de agua sin producir pérdidas de adhesión y / o ampollamiento.

La eficiencia del sistema decorativo / protector depende fuertemente del pretratamiento a que fue sometido el sustrato.

Los ***preservantes*** deben emplearse en maderas blandas (baja densidad) y en productos derivados en las que el contenido de la humedad de equilibrio es superior al 20% y al 18% respectivamente; esta situación se presenta en ambientes mal ventilados, cuando el material está en contacto con el suelo y/o agua, etc. Los productos preservadores resultan esenciales donde el ataque de micro y macro organismos es endémico.

La durabilidad natural y la porosidad de la madera son las dos propiedades más importantes vinculadas a su posible preservación. La primera de ellas puede incrementarse mediante tratamientos preservadores específicos, ya que la resistencia al ataque por micro y macro organismos varía ampliamente según la especie.

La porosidad está íntimamente vinculada a la estructura de la madera; habitualmente se determina la absorción, la penetración y la retención del preservante.

En general los preservantes son compuestos sólidos puros o mezclados que varían considerablemente en su naturaleza y eficiencia; se solubilizan para facilitar su aplicación y en función del tipo de solvente.

Se clasifican en hidrosolubles y en oleosolubles, aptos para interiores y exteriores respectivamente.

Los métodos de preservación se pueden dividir en tratamientos sin presión y con presión. Los primeros involucran el pincel (simple, pero brinda protección limitada), pulverización (aplicación superficial en la que la solución penetra restringidamente por capilaridad), inmersión (el tiempo de tratamiento influye sobre la eficiencia) y baño caliente/frío (se produce la eliminación de aire y vapor de agua durante el ascenso de temperatura para luego permitir el ingreso de la solución en la siguiente etapa).

Por su parte, en los tratamiento con presión el preservante se aplica en un autoclave, implicando sucesivas etapas de vacío y presión. En general, se obtiene una penetración profunda y uniforme como así también una elevada absorción.

No obstante el proceso de impregnación requiere una planta provista de equipos de vacío, de almacenamiento y de mezclado; este método constituye el más eficaz para la protección de la madera de la acción de los micro y macro organismos.

La acción biocida de los preservantes para madera es generalmente peligrosa para la salud de los seres humanos, afectando también a los animales y a las plantas. La regla general es emplear solo la cantidad estrictamente necesaria, considerando el tipo de riesgo a que está expuesta la madera.

Los requerimientos para la preservación de la madera están definido por muchas normas; así, por ejemplo, la DIN 68 800 identifica cinco clases de riesgos, variando de 0 (no se requieren preservantes) hasta 4 (presencia de insectos, hongos, etc. que hacen imprescindible el tratamiento previo).

Los ***preservantes*** actualmente empleados se pueden clasificar de diversas formas, ya sea considerando su origen, forma de empleo, naturaleza química, etc. Según esta última, se los agrupa en creosotas (ordinaria, líquida, mezclas, etc.); productos orgánicos oleosolubles (naftenatos, pentaclorofenol, óxido de tributilestaño, quinolinolato de cobre) y sustancias inorgánicas hidrosolubles (sales amoniacales derivadas del arsénico y cobre, ACA; óxidos mixtos de cromo, de cobre y de arsénico, CCA; óxidos de cobre y de cromo mezclados con sales bóricas, CCB; compuestos de boro, etc.

Se observa que los preservantes usualmente empleados en todo el mundo, particularmente el óxido de tributilestaño, el pentaclorofenol, el ACA, el CCA y el CCB, resultan altamente tóxicos para el ser humano.

Algunas legislaciones, con contenido fuertemente ecológico, comienzan a regular el nivel porcentual máximo permitido de los citados

preservantes en función del uso de la madera impregnada; otras, en cambio, directamente prohíben su empleo en tiempos perentorios.

IV.6 ADITIVOS MATEANTES

El brillo de una película de pintura depende en gran medida de su rugosidad superficial; esta, a su vez, está influida por la concentración de pigmento en volumen (PVC), por el tamaño de la partícula de los materiales particulados y su distribución, por el tipo de cargas y la temperatura de transición vítrea del polímero (Tg) en el caso de productos tipo "emulsión".

Los *mateantes* son productos que otorgan rugosidad a la película seca debido a su incompatibilidad con el vehículo, razón por la cual se transportan durante el secado/curado a la superficie libre de la misma. Se emplean como mateantes, en muy bajas niveles porcentuales en la formulación (entre el 0,5 y el 1,0% en peso), ceras de polietileno o ácido silícico precipitado.

IV. 7 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN EN EL ENVASE

Las pinturas acuosas en general (látices y diluibles con agua), incluso cuando se envasan en latas de hojalata laqueadas, tienden a causar la corrosión ("can-corrosion"), especialmente en las pestañas y pernos internos de la manija.

El nitrito de sodio y el benzoato de sodio, en un nivel porcentual de aproximadamente un 1% en peso, son empleados desde hace mucho tiempo para este fin. Una desventaja posible de usar sales de este tipo es su efecto nocivo sobre la sensibilidad del agua de la película de la pintura.

IV.8 INHIBIDORES INSTANTÁNEOS DE LA CORROSIÓN DE SUSTRATOS FERROSOS

Particularmente en el caso de pinturas acuosas aplicadas directamente sobre sustratos ferrosos recién arenados o granallados, se observa rápidamente la formación de manchas de óxidos de hierro característicos sobre la superficie debido a su alta inestabilidad termodinámica (elevada energía libre).

Este efecto no deseable se lo denomina frecuentemente como corrosión instantánea ("flash corrosion" o "flash rusting"); el mismo puede controlarse mediante la incorporación en la composición de la pintura inhibidores específicos.

En general, se emplean los aditivos mencionados en la protección contra la corrosión en el envase ("can-corrosion inhibitors"), pero en un nivel porcentual ligeramente superior.

IV.9 ADITIVOS REOLÓGICOS PARA PINTURAS

IV.9.1 Generalidades

La reología se define como la ciencia que estudia el flujo y la deformación de la materia. Los estudios reológicos permiten inferir la eficiencia de la dispersión de los pigmentos y su estabilización en el envase, la aptitud para el bombeo, el fenómeno de sedimentación de los pigmentos, la facilidad de aplicación, la capacidad de nivelación y la resistencia al escurrimiento de la película en superficies verticales, la penetración en sustratos absorbentes, etc. La evaluación de las citadas propiedades se lleva a cabo a diferentes velocidades de corte del sistema.

A los efectos de introducirse en los conceptos básicos de la reología, resulta oportuno considerar un volumen de líquido conformado por numerosas capas solapadas entre sí. En ese modelo geométrico la lámina superior de área **A** se desplaza a una velocidad **V** por la acción de una fuerza **F** aplicada en forma tangencial, la cual genera un esfuerzo de corte τ dado por la relación entre la fuerza **F** y el área **A**.

El movimiento en la capa superior se transmite a la que está debajo y así sucesivamente a las restantes que conforman el citado volumen de líquido considerado. El espesor de la perturbación **y** puede o no llegar hasta la base; la capa adherida sobre ella se mantiene fija (velocidad nula). La velocidad específica de deformación $\boldsymbol{\gamma}$ se interpreta por la relación entre la velocidad **V** y el espesor **y**, Figura IV.11.

El coeficiente de viscosidad $\boldsymbol{\eta}$ está definido por la relación entre el esfuerzo τ y la velocidad de corte $\boldsymbol{\gamma}$; en el sistema cgs, la viscosidad se expresa en poise.

El comportamiento del flujo de un sistema puede describirse por su perfil de viscosidad en función de la velocidad de corte o cizallamiento $\boldsymbol{\gamma}$, Figura IV.12 y Figura IV.13. Entre ellos, los *fluidos newtonianos,* presentan una viscosidad $\boldsymbol{\eta}$ constante e independiente del esfuerzo de corte y de la velocidad de deformación; se comportan así todos los gases, líquidos, soluciones de bajo peso molecular y en particular los solventes, resinas y barnices. Por su parte, los fluidos *no newtonianos* presentan una viscosidad que, a una temperatura dada, depende del esfuerzo de corte aplicado, de la velocidad a la cual se realizó la deformación o del tiempo de aplicación de la perturbación; en consecuencia, y en función de lo anteriormente mencionado, se pueden

clasificar en fluidos en los cuales la viscosidad depende de la velocidad de corte o del esfuerzo aplicado (plásticos de Bingham, pseudoplásticos y dilatantes) y en aquellos en que la viscosidad es función además del tiempo en que se ejerce la perturbación, es decir la velocidad de cizallamiento o el esfuerzo de corte (fluidos reopécticos y tixotrópicos).

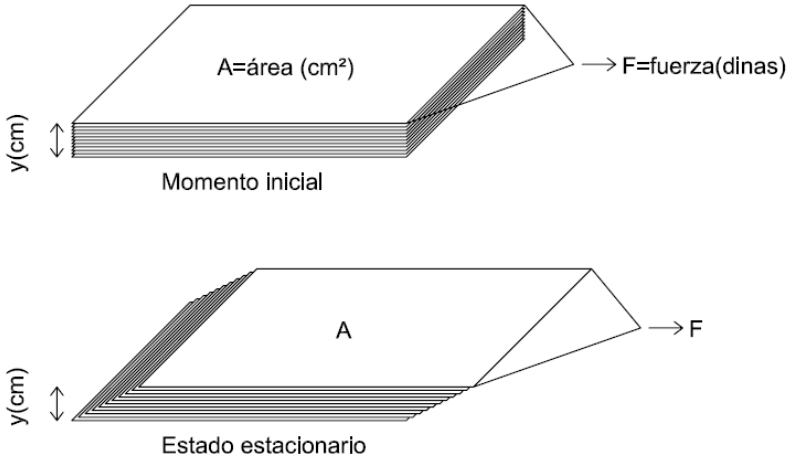


Figura IV.11. Flujo y deformación de un fluido

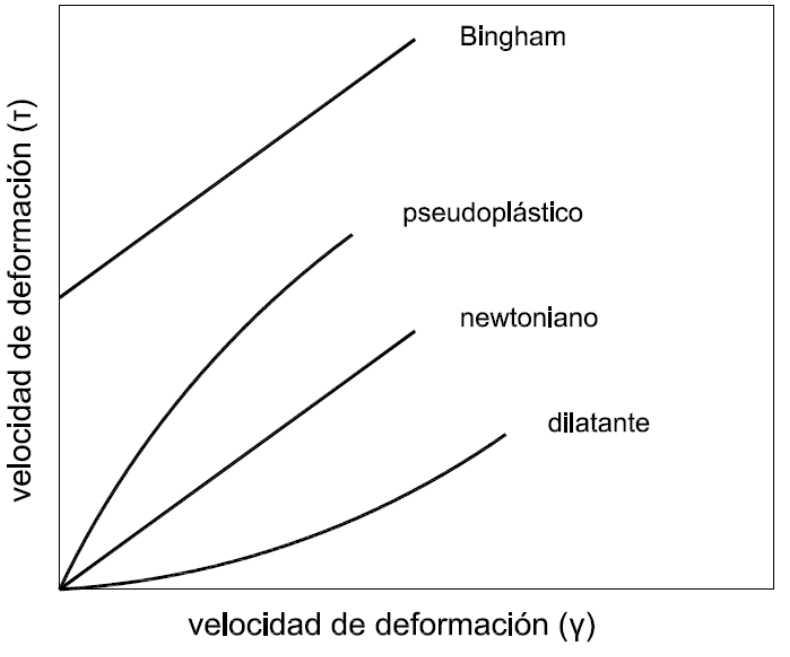


Figura IV.12. Tipos de fluidos

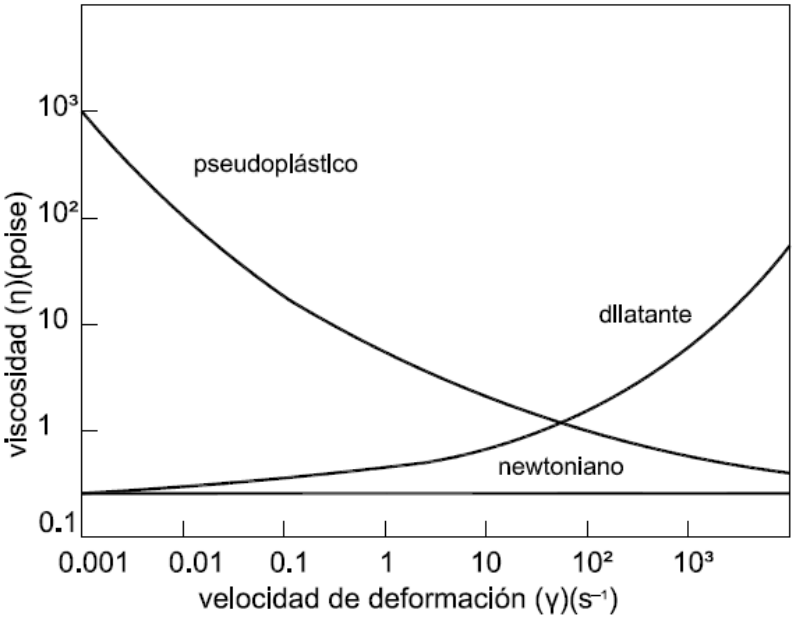


Figura IV.13. Comportamiento de fluidos newtonianos, pseuplásticos y dilatantes

Los plásticos de Bingham tienen suficiente rigidez sin fluir cuando son sometidos a esfuerzos inferiores al llamado valor fluencia (intercepción de la recta en el de ordenadas de la curva viscosidad versus velocidad de deformación).

Superado ese valor de fluencia, exhiben un comportamiento similar a los newtonianos; entre los plásticos de Bingham se pueden mencionar las pinturas al aceite, las pastas dentales, etc.

Por su parte, los pseudoplásticos presentan inicialmente un descenso de la viscosidad con velocidades de corte crecientes para luego, es decir a elevadas perturbaciones, comportarse como newtoniano. La cinética de recuperación, cuando cesa la perturbación, es infinitamente elevada; esto conduce a pinturas que pueden aplicarse con elevados espesores de película húmeda sin escurrimiento pero con pobre nivelación.

Entre estos fluidos se encuentran las soluciones de polímeros de alto peso molecular, tan frecuentemente empleados como material formador de película en pinturas y recubrimientos base solvente orgánico.

En lo referente a los *fluidos dilatantes,* estos presentan un comportamiento que podría definirse como opuesto a los

pseudoplásticos ya que incrementan su viscosidad η con la velocidad de corte **γ**. La cinética de recuperación es igualmente elevada. Las suspensiones con alto contenido de sólidos son un claro ejemplo de fluidos de este tipo; sin embargo, en pinturas no tienen aplicación práctica por los motivos explicitados.

En cuanto a los *fluidos que presentan una dependencia de su viscosidad con el tiempo de acción de la perturbación*, en los reopécticos se observa un incremento de la viscosidad a medida que se extiende el lapso de aplicación de la velocidad de cizallamiento o del esfuerzo de corte; su mención es simplemente enumerativa ya que no presenta interés práctico en tecnología de pinturas.

En los tixotrópicos, en cambio, un incremento de la velocidad de deformación conduce a un descenso de la viscosidad (Figura IV.14, curva superior) y además cuando la perturbación disminuye en magnitud o directamente cesa, la viscosidad se recupera con una cinética que depende de las características intrínsecas del sistema (Figura IV.14, curva inferior).

La Figura IV.15 indica el descenso de viscosidad en un fluido tixotrópico perturbado a una velocidad de deformación constante a través del tiempo (parte A) y recuperación de la misma luego del cese de la aplicación de la citada velocidad γ (parte B); en esta última parte la medida de la viscosidad se realiza a muy bajas velocidades de corte permitir la recuperación del sistema con la mínima perturbación. Una velocidad de corte más elevada conduce a un valor estable de la viscosidad más reducida (tramo final de la parte A de la curva).

Los productos que presentan este comportamiento permiten nivelar la película adecuadamente (esta etapa transcurre en los primeros dos o tres minutos luego de finalizada la aplicación) y a su vez alcanzar elevados espesores sin escurrimiento (el fenómeno se inicia también inmediatamente luego de la aplicación pero alcanza significación visual entre los dos o tres minutos y los 10 minutos).

Las pinturas tipo alto espesor o “high build” bien formuladas tienen un comportamiento tixotrópico, alcanzando por capa hasta 150 ó 200 µm de película seca (la capacidad de nivelación decrece a medida que aumenta el espesor máximo o crítico sin escurrimiento).

IV.9.2 Velocidades de corte características

- *Dispersión de los pigmentos.* Las velocidades de corte predominantes en la fabricación de una pintura en un molino de perlas y en una dispersora de alta velocidad son muy elevadas; estas pueden variar desde 10^3 a 10^5 s^{-1} sobre los discos molturantes o el “impeller” (según las rpm del eje motor y el diámetro de estos últimos) hasta 10 a 10^2 s^{-1}

sobre la cara interna de la cuba (depende fuertemente de la relación de los diámetros del recipiente/paleta impulsora).

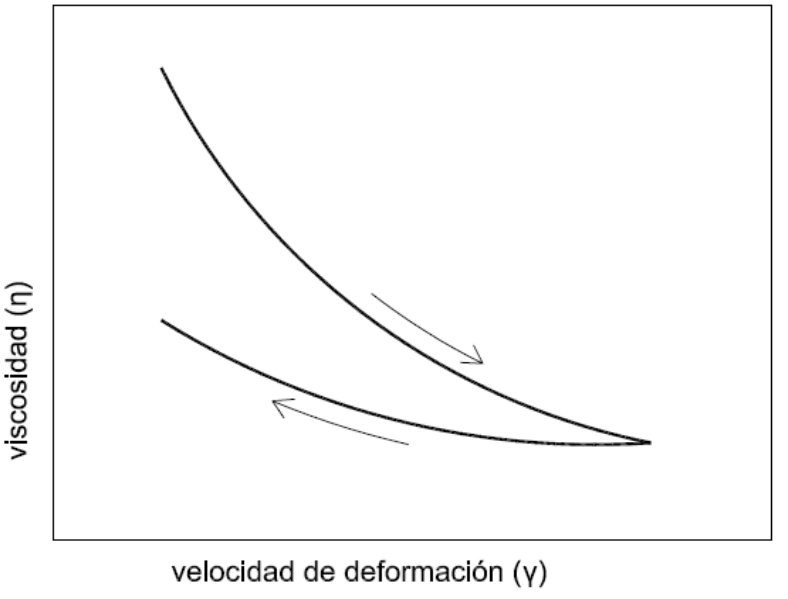


Figura IV.14. Comportamiento de un tixotrópico

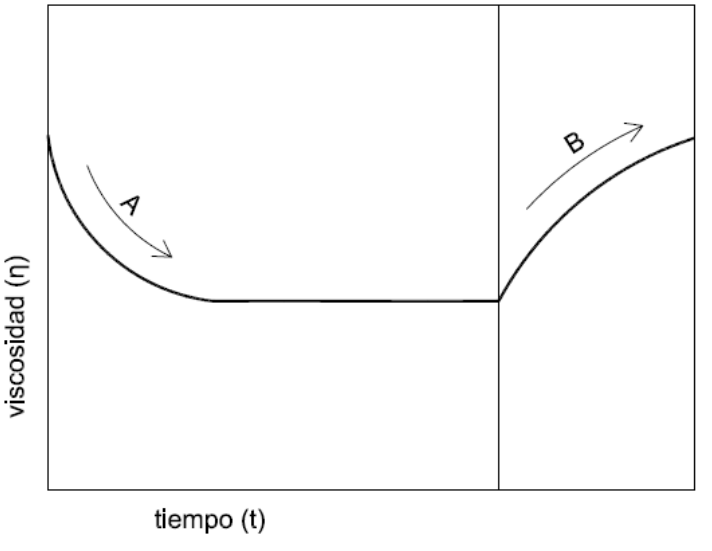


Figura IV.15. Deformación y recuperación de un fluido tixotrópico

- *Bombeado.* Los productos terminados, en muchos casos, son bombeados para su posterior envasamiento; las velocidades de corte alcanzan valores intermedios, variables entre 10^0 y 10^2 s^{-1}.

- *Sedimentación de los pigmentos en el envase.* Las velocidades de cizallamiento son muy reducidas (10^{-3} a 10^0 s^{-1}).

- *Agitación manual previo a la aplicación.* Esta etapa es realizada con el fin de lograr la total incorporación de los pigmentos y lograr una aceptable homogeneidad de la composición; los valores de corte son intermedios y similares a los mencionados para el bombeado.

- *Aplicación.* El pincel y el rodillo involucran valores superiores a los 5000 s^{-1}, ya que si bien la velocidad **V** es baja el espesor de película **y** también lo es y por lo tanto la velocidad específica de deformación **γ** es elevada. Los productos aplicados con soplete sin aire comprimido ("airless spray") adquieren valores desde 4.10^4 a 10^5 s^{-1}.

- *Penetración, nivelado y escurrimiento.* Las velocidades de corte involucradas en la penetración en sustratos absorbentes, en el nivelado y en escurrimiento son nuevamente muy bajos, generalmente bastante inferiores a 1 s^{-1}.

Los perfiles de viscosidad que muestran la relación entre la velocidad de flujo y otras propiedades importantes en pinturas indican que el asentamiento de los pigmentos en el envase, el escurrimiento y el nivelado de la película ocurren a bajas o ultra bajas velocidades de flujo; la apariencia en el envase y la consistencia del mezclado se observan a intermedias velocidades de corte mientras que la aplicación usualmente ocurre a altas velocidades de perturbación, Figura IV.16.

En la industria de la pintura es frecuente el empleo de viscosímetros que cubren solo el intervalo medio de velocidades de corte (10^0-10^3 s^{-1}) tratando erróneamente de interpretar el comportamiento de sistemas no newtonianos de pinturas; además, algunos de ellos tampoco permiten precisar a qué valores de velocidad de corte se realizan las determinaciones de viscosidad.

De cualquier manera, una persona experimentada puede sacar comparativamente conclusiones utilizando esos viscosímetros, pero se pueden cometer errores de importancia si se quiere extrapolar los resultados a otras velocidades de corte.

Se concluye que resulta necesario para conocer todo el perfil reológico del sistema para optimizar formulaciones o inferir comportamientos a través de estos ensayos de laboratorio es altamente recomendable, más aún indispensable, emplear un reómetro.

IV.9.3 Aditivos o modificadores reológicos

Los aditivos reológicos no determinan por sí solos las propiedades globales de flujo de una pintura sino que lo hacen conjuntamente con los solventes, los materiales formadores de película, los pigmentos y las posibles interacciones fisicoquímicas entre los componentes.

En la actualidad, no está universalmente aceptada la definición de "modificadores reológicos"; de hecho los términos "espesante" y "modificador reológico" se usan indistintamente, especialmente en la industria.

Los **espesantes s**on sustancias que se emplean para incrementar la viscosidad solo a moderadas velocidades de corte (por ejemplo, como se mencionara, aquellas involucradas en la agitación manual o mezclado); los espesantes más eficientes actúan a relativamente bajas concentraciones. La viscosidad a estas velocidades de corte se la llama "consistencia" o "viscosidad media de corte".

Por su parte, los **modificadores reológicos** modifican la reología a todas las velocidades de corte, pero influyen muy particularmente sobre la viscosidad a altas y/o bajas velocidades de corte (contribuyen poco a la consistencia).

IV.9.4 Aditivos reológicos para pinturas base solvente orgánico

Estos aditivos, en general, otorgan características tixotrópicas a las pinturas y recubrimientos; se los puede clasificar en inorgánicos y orgánicos.

Las *arcillas modificadas con aminas* (por ejemplo, bentonita) conforman la familia de **aditivos inorgánicos** más difundidos; en forma de gel presentan uniones hidrógeno entre la estructura laminar, las que resultan las responsables de su actividad reológica.

La formación de dicho gel requiere la aplicación de un esfuerzo de corte con el fin de separar las láminas adheridas y permitir que el solvente acceda a la superficie; sin embargo, el sistema requiere para optimizar su poder gelante la incorporación bajo agitación de un aditivo polar adecuado.

Para ello, usualmente se emplean aditivos polares incorporados al agua conformados por mezclas de metanol/agua (relación 95/5 en peso), etanol/agua (en similar relación) y en algunos casos, menos frecuentemente, carbonato de propileno solo. La cantidad de aditivo polar debe ser las suficiente como para permitir una total separación de las láminas; se debe mencionar que una cantidad inferior conduce a un sistema con láminas parcialmente vinculadas entre sí y por lo tanto con

capacidad gelante limitada mientras que un exceso genera una separación total de las láminas por eliminación de los puentes hidrógeno y la consecuente disminución de su poder gelante.

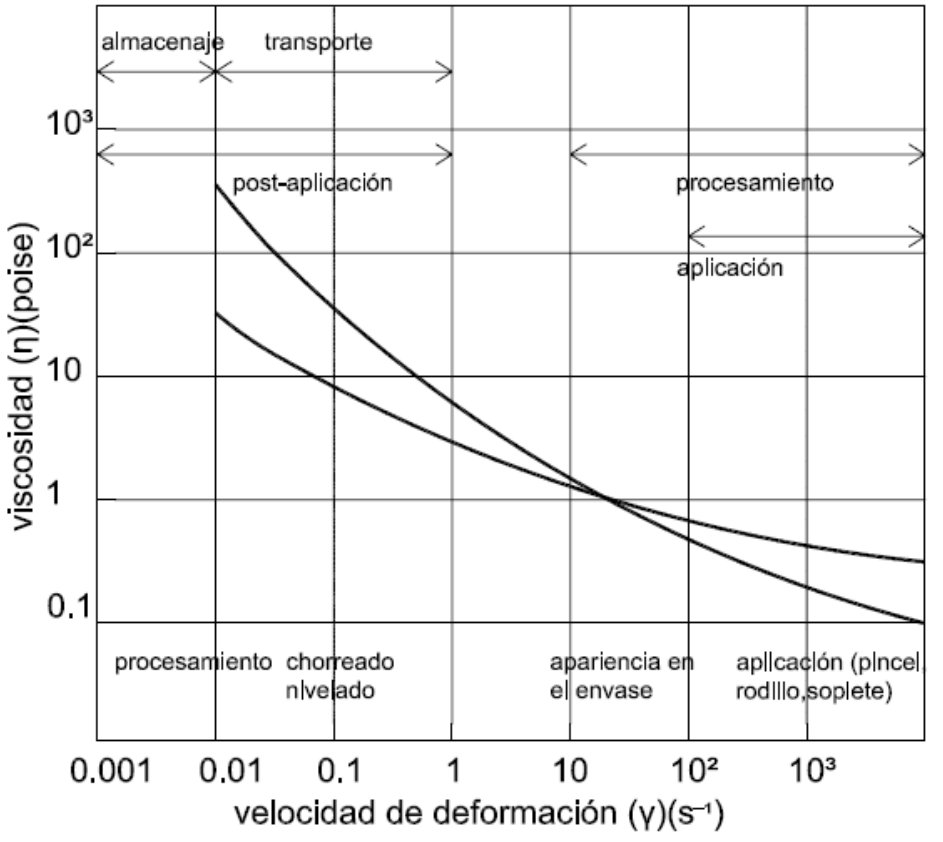


Figura IV.16. Propiedades involucradas a diferentes velocidades de corte

Las relaciones mezcla polar/arcilla más frecuentemente empleadas para obtener geles de adecuada viscosidad se encuentran en valores cercanos a 67/33 en peso para el metanol/agua y el carbonato de propileno mientras que para el etanol/agua alrededor de 50/50 también en peso, Figura IV.17.

La forma más ampliamente empleada en la producción de pinturas se realiza incorporando el agente reológico en forma de pre-gel, preferentemente antes de la incorporación de los pigmentos con el fin de asegurar una viscosidad óptima del sistema con el fin de lograr una dispersión eficiente (elevado esfuerzo de corte bajo flujo laminar).

Otro aditivo reológico inorgánico muy difundido en la formulación de productos base solvente orgánico es un *ácido silícico amorfo*, el que se

obtiene por hidrólisis del tetracloruro de silicio coagulado en partículas esféricas de muy pequeño diámetro medio.

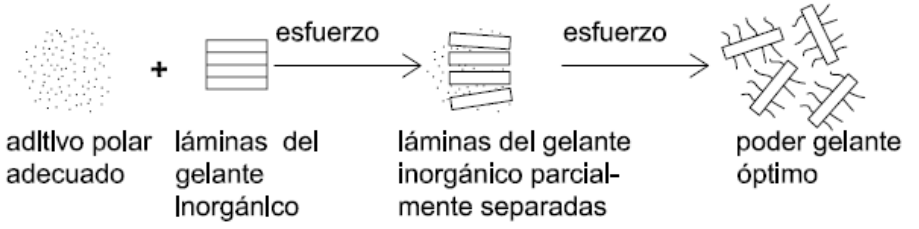


Figura IV.17. Arcillas modificadas con aminas adecuadamente activadas

La superficie de las partículas primarias posee grupos funcionales que forman puentes hidrógeno entre ellas generando una estructura espacial, Figura IV.18; esta conduce en reposo a sistemas altamente viscosos pero por aplicación de un esfuerzo de corte se destruye parcial o totalmente según la magnitud de la perturbación.

En todos los casos, en condiciones de reposo, la estructura se reconstruye retomando con una cinética característica su viscosidad inicial.

El aceite de ricino hidrogenado estabilizado es el aditivo orgánico más difundido por su alta eficiencia y reducido costo. Primeramente el aditivo debe ser humectado por la acción de un solvente orgánico apropiado, bajo intensa agitación; operando a temperaturas apropiadas se obtiene un gel coloidal de alta estabilidad.

La composición del solvente tiene elevada influencia sobre la estabilidad del gel y el mantenimiento de la tixotropía; una alta polaridad generalmente no permite alcanzar un óptimo hinchamiento de las partículas. Usualmente se emplean mezclas de tolueno o xileno con aguarrás, Figura IV.19; el nivel de aceite de ricino hidrogenado estabilizado oscila alrededor del 13% en peso.

En referente a la temperatura, este resulta una variable crítica; valores reducidos son insuficientes para permitir la formación del gel mientras que si resulta elevada el gel se disuelve y luego al enfriarse cristaliza.

Esto fundamento, que en aquellos procesos de dispersión en los que la temperatura no son adecuadamente controlados se prefiera la incorporación del gel orgánico luego de finalizado el citado proceso.

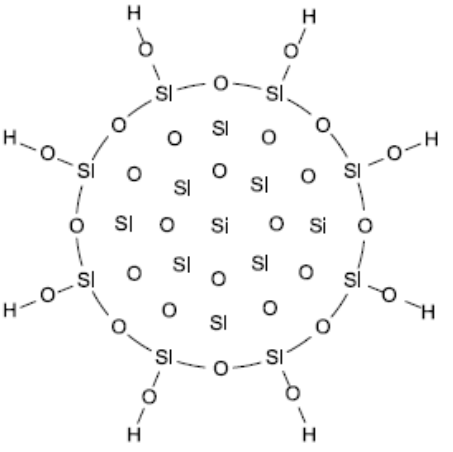


Figura IV.18. Estructura del ácido silícico amorfo empleado como aditivo reológico en pinturas base solvente orgánico

IV.9.5 Agentes reológicos para pinturas en emulsión

IV.9.5.1 Mecanismos

Los tres principales ***mecanismos*** de funcionamiento para los modificadores reológicos para pinturas y recubrimientos de base acuosa son el hidrodinámico, el floculativo y el asociativo.

- Mecanismo hidrodinámico. Previamente al desarrollo de los modificadores reológicos asociativos, la mayoría de los modificadores reológicos orgánicos seleccionados para la formulación de pinturas acuosas estaban basados en polímeros solubles en agua, de alto peso molecular (10^5 o más) sin ningún tipo de modificación hidrófoba (modificadores reológicos convencionales).

Cuando los modificadores reológicos convencionales se disuelven en agua, la cadena del polímero se hidrata con un gran volumen e inmoviliza en consecuencia grandes cantidades de agua, lo cual conduce a un sensible incremento de la viscosidad de la fase acuosa por disminución del agua “libre” (concentración del sistema); por lo anteriormente citado, en los polímeros convencionales pesos moleculares crecientes del polímero conducen a una mayor viscosidad a todas las velocidades de corte.

En la actualidad, estos modificadores reológicos convencionales han sido reemplazados por los modificadores reológicos asociativos en la mayoría de las aplicaciones en pinturas.

Figura IV.19. Gel de aceite de ricino hidrogenado estabilizado

- Mecanismos floculativos. Debido a que los modificadores reológicos convencionales ocupan mucho volumen en la solución, inducen la floculación formando dominios "latex-rich" y "thickener-rich" por un mecanismo comúnmente llamado floculación por "restricción de volumen", por "exclusión de volumen" o por "agotamiento". Actualmente se conoce que este mecanismo es el modo principal de incremento de la viscosidad para modificadores reológicos convencionales.

El proceso comienza cuando las partículas de látex se aproximan al azar y cuando están lo suficientemente cerca (en el orden del diámetro promedio del espiral de la partícula de modificador reológico), las moléculas del modificador reológico son expulsadas de la región entre partículas.

El gradiente de concentración generado hace que el agua sea osmóticamente bombeada de entre las partículas haciendo que se acerquen aún más formando concentrados de modificador reológico en la fase acuosa. Eventualmente, las partículas se tocan, formando flóculos que se observan al microscopio.

Este mecanismo de espesamiento puede afectar de manera adversa el brillo y el poder cubriente de la pintura y otorgarle mayor comportamiento pseudoplástico y viscoelasticidad. Como estos polímeros son de alto peso molecular, tienden también a impartirle alta "viscosidad extensional". La combinación de viscoelasticidad y alta viscosidad extensional resulta en una tendencia a salpicaduras y en un incremento de las marcas cuando la pintura es aplicada con rodillo.

Otro mecanismo es la floculación "por enlaces" ("bridging"), en el cual las moléculas del polímero se adsorben parcialmente a las partículas del látex o pigmento. Si las moléculas de modificador reológico son lo suficientemente largas y tienen fuerte afinidad por las otras partículas se pueden formar enlaces y flóculos.

- Mecanismos asociativos. El mecanismo principal de espesamiento para los modificadores reológicos asociativos es por asociación intermolecular hidrofóbica y por asociación de los modificadores

reológicos hidrófobos con los componentes hidrofóbicos de la fase dispersa (fase coloidal) en la formulación de la pintura.

Cuando un polímero soluble en agua tiene una fracción hidrofílica y otra hidrofóbica existe la posibilidad de una interacción asociativa. Entre las más simples estructuras asociativas están los surfactantes no iónicos. Estas moléculas tienen un segmento polimérico hidrofílico en un extremo (usualmente óxido de polietileno) y un grupo hidrofóbico en el otro (típicamente una larga cadena alquídica).

A una concentración suficientemente elevada, conocida como concentración micelar crítica (CMC), estos surfactantes forman espontáneamente micelas en solución acuosa. A una concentración igual o superior a la CMC las partes hidrofóbicas se ubican hacia el interior de la micela y las colas hidrofílicas se orientan hacia fuera donde está la fase acuosa. Las fuerzas clave que llevan a la formación de micelas no son las de van der Waals entre los extremos hidrófobos sino el cambio en la energía libre por la transferencia de un hidrófobo en la fase acuosa a un ambiente menos polar en el interior de la micela.

Si un hidrófobo está químicamente unido al otro extremo de un surfactante no iónico, se forma un simple modificador reológico asociativo. Sin embargo, debido a que el modificador reológico tiene los dos extremos hidrofóbicos, no se favorece el proceso de formación de micelas y estas no pueden observarse salvo por ciertas formas químicas a extremadamente bajas concentraciones. En este caso, las moléculas asociativas se agregan en una red tridimensional que inhibe el flujo y eleva la viscosidad de la solución acuosa o pintura. La fuerza impulsora es similar a la comentada para la formación de micelas.

A pesar de que cada tipo de polímero posee un peso molecular óptimo, los modificadores reológicos asociativos no requieren un alto peso molecular. Para ser comercialmente viables usualmente tienen unas pocas unidades hidrófilas-hidrófobas repetidas para incrementar su peso molecular y así incrementar la contribución hidrodinámica y también la eficiencia de asociación.

Otro aspecto de estos espesantes es su interacción con los componentes coloidales en la formulación de una pintura. Siempre que haya presente partículas de látex o pigmentos hidrofóbicos, los extremos hidrófobos del modificador reológico asociativo pueden adsorberse a la superficie de las partículas hidrofílicas, lo que resulta en un incremento de la viscosidad del sistema y en una posible modificación de la reología.

La fuerza de la asociación es importante, y dependiendo de ella, un polímero puede inducir a muchos tipos de equilibrios de fase incluidos restricciones de volumen no asociativas y floculaciones asociativas. A pesar de que las interacciones hidrofóbicas son el mecanismo

preponderante de asociación, hay evidencias que sugieren la presencia de un mecanismo adicional que es más bien de naturaleza hidrofílico; se propone para la asociación hidrófila una interacción ion-dipolo entre los grupos carboxilo de la superficie del látex con el segmento de óxido de polietileno del modificador reológico.

IV.9.5.1 Tipos de aditivos reológicos

- Aditivos reológicos convencionales

En general son polímeros que no presentan ningún tipo de modificación hidrofóbica, es decir que no tienen un mecanismo asociativo de funcionamiento); sus principales mecanismos de espesamiento son el hidrodinámico y el floculativo. En general, reaccionan con el agua e incrementan rápidamente su viscosidad.

Se subdividen en polímeros de origen biológico (polisacáridos) y en emulsiones sintéticas alcalinas. Los polisacáridos, a su vez, se pueden clasificar en celulósicos modificados, en derivados de la goma "guar", en bio-polímeros y en emulsiones espesantes alcalinas.

Los ***celulósicos modificados*** son aún ampliamente empleados para la formulación de pinturas base acuosa, a pesar de la irrupción en el mercado de los aditivos reológicos asociativos. Debido a que la celulosa forma una cadena derecha y rígida tiene fuertes puentes de hidrógeno inter e intra moleculares, el polímero en sí es altamente cristalino e insoluble en agua; por este motivo se le realizan modificaciones químicas que la convierten en polímeros amorfos solubles en agua.

Se pueden mencionar la carboximetilcelulosa de sodio (CMC), la carboximetilhidroxietil celulosa (CMHEC), la hidroxietil celulosa (HEC), la hidroxipropilmetil celulosa (HPMC) y la metilcelulosa (MC) como las de mayor difusión. La más comunes son la CMC (comportamiento tixotrópico) y la HEC (característica pseudoplástica); a lo largo del tiempo se han desarrollado varios grados de agentes celulósicos y además variedades altamente resistentes a los microorganismos en el envase (particularmente bacterias). El uso en la preparación de los látices es muy variado; generalmente se prefiere preparar un gel en agua al 2% en peso, incorporar los aditivos (humectantes, dispersantes y una parte de los biocidas), dispersar los pigmentos y extendedores a alta velocidad de corte en un flujo laminar y luego, reduciendo las rpm, agregar la emulsión; finalmente se adiciona el resto del gel, los biocidas remanentes y se ajusta el contenido de sólidos.

La ***hidroxipropil "guar"*** (HPG) es una modificación de la goma "guar" que se obtiene de las semillas de algunas plantas. Produce pinturas más pseudoplásticas en relación a las generadas con el empleo de los

derivados celulósicos, inclusive la HEC. En general presenta soluciones muy estables pero es menos bio-resistentes que los modernos aditivos celulósicos modificados..

Los ***bio-polímeros*** exhiben un uso muy limitado y se diferencian de los anteriores porque son producidos que actúan enzimáticamente y no por modificaciones químicas. Su síntesis se lleva a cabo en una fermentación empleando bacterias o levaduras. Las principales ventajas de los bio-polímeros es su capacidad para formar sistemas estables, para tolerar el agregado de sales y mantener la viscosidad estable en un amplio rango de temperaturas.

Por su parte, las ***emulsiones espesantes alcalinas*** están basadas en polímeros que tienen una larga cadena acrílica con grupos carboxilato espaciados a lo largo de la cadena. En la emulsión están estabilizadas a bajos pH (usualmente 3) y son líquidos de baja viscosidad, fácilmente manejables. Cuando se neutralizan a un pH por encima de 7 con una base (usualmente se emplea amoníaco), la viscosidad de la fase acuosa aumenta debido a que se produce una repulsión de los grupos carboxilato.

Por variación del peso molecular y de la forma del polímero acrílico es posible alterar ligeramente la reología alcanzada. Estos espesantes ofrecen algunas ventajas con respecto a los celulósicos en lo referido a que presentan una más fácil manipulación durante la producción, no son susceptibles a ataques microbiales y poseen un menor costo pero son más sensibles al agua que los celulósicos.

- Aditivos reológicos asociativos

Químicamente son polímeros modificados hidrofóbicamente; en la actualidad hay tres tipos comerciales: los sintéticos no iónicos modificados hidrofóbicamente (HNS), los celulósicos modificados hidrofóbicamente (HMC) y las emulsiones alcalinas también modificadas hidrofóbicamente (HASE).

El mecanismo de acción en fase agua es por asociación con otras especies presentes en la pintura. Los factores que influyen en el comportamiento de la reología cuando son fundamentalmente el volumen de sólidos, el tipo de látex, el tamaño de partícula del látex y su distribución, los grupos ácidos presentes en la superficie de la partícula, los surfactantes y los coalescentes.

Los dos tipos más importantes de aditivos asociativos son los siguientes:

- Los basados en uretano hidrofóbicamente modificado con óxido de etileno (HEUR), como subclase de los HNS.

- Las emulsiones alcalinas hidrofóbicamente modificadas (HASE).

Los ***modificadores HEUR*** comprenden a productos de bajo peso molecular; usualmente se los conocen como espesantes de uretano. Las moléculas poseen los dos extremos de naturaleza hidrofóbica (grupos poliuretano) mientras que el centro es de naturaleza hidrofílica (óxido de etileno). El crecimiento de los aditivos de poliuretano se debe a la construcción de una red tridimensional; por la naturaleza hidrofóbica de los grupos dispuestos en los extremos de la cadena se pueden formar micelas por interacciones asociativas. Así, un extremo puede participar de una micela y el restante formar un enlace con otra micela produciendo la citada red tridimensional.

Además de las interacciones hidrófugo-hidrófugo, se presenta un enlace de hidrógeno entre las funciones uretano que contribuyen a incrementar la viscosidad.

Cuando se adiciona un surfactante las moléculas actúan en una forma similar a la de los hidrófobos y tienden a ser adsorbidas sobre las partículas en emulsión. Compiten con los hidrófobos, resultando en un más bajo nivel de asociación; cuanto más alto es el contenido del surfactante más bajo resulta el grado de asociación.

Esto se traduce en una considerable caída en la viscosidad a bajas velocidades de corte mientras que la viscosidad a altas velocidades no se modifica. El grado de caída de la viscosidad depende de la cantidad y del tipo de surfactante; niveles tan bajos como 0,1-0,2% tienen efecto considerable sobre la viscosidad a bajas velocidades. Si esta última es alta, la viscosidad no se ve afectada por estos agregados; se considera que es dependiente de la concentración del hidrófobo en la fase acuosa pero no de la asociación con otras partículas. Así resulta posible controlar la viscosidad a altas y bajas velocidades de corte en forma independiente.

Los modificadores uretánicos pueden ser usados en cualquier tipo de pinturas acuosas. Son no iónicos y por lo tanto independientes del pH. Pueden ser incorporados en cualquier etapa de preparación de la pintura.

Los ***modificadores HASE*** (emulsiones espesantes alcalinas hidrofóbicamente modificadas) tienen los grupos hidrófobos a lo largo del polímero; como todos los aditivos ASE (“alkali swellable emulsions”) son aniónicos y con un pH superior a 7.

Su mecanismo de acción se basa en una repulsión de los carboxilatos a lo largo de la cadena y en adición los hidrófobos interactúan con las partículas de la emulsión formando una malla que previene que la floculación ocurra. En este caso la adición de cosolventes y

surfactantes no contribuye a la disminución de la viscosidad a bajas velocidades de corte y además se incorporación no es necesaria ya que se puede seleccionar entre los existentes un agente reológico que ocasione la programada modificación de la reología.

La incorporación de estos compuestos es muy fácil ya que poseen una baja viscosidad y ocasionan un instantáneo incremento de la viscosidad. Pueden ser empleados en una gran variedad de pinturas; la excepción está dada por las pinturas para exterior formuladas con ligantes de baja calidad.

En este caso no presentan buena resistencia al agua y es aconsejable el empleo de agentes uretánicos en combinación con agentes celulósicos. Además, los HASE tienen una tendencia mayor que los uretánicos para adsorberse sobre la superficie de pigmentos debido a la atracción de los grupos carboxilato. Por este motivo cuando se formulan con este tipo de aditivo se debe asegurar que un adecuado nivel de agente dispersante esté presente para disminuir este efecto y asegurar una buena estabilidad de la viscosidad durante el almacenamiento en el envase.

En general los agentes ASE son los menos costosos, los HASE y los celulósicos tienen un costo similar y los uretánicos son los más caros. La mayor eficiencia de los agentes uretánicos justifica la mayor calidad de las pinturas que los poseen mientras que las pinturas de menor calidad tienden a usar agentes HASE, celulósicos o una combinación de los dos.

A. GENERALIDADES Y PRINCIPALES COMPONENTES

Capítulo V. Disolventes y diluyentes

CAPÍTULO V. DISOLVENTES Y DILUYENTES

V.1 DEFINICIONES Y CLASIFICACIÓN

Los solventes y diluyentes usados en la formulación y fabricación de pinturas y recubrimientos de base no acuosa son compuestos orgánicos de bajo peso molecular.

En general, los solventes deben ser volátiles bajo las condiciones particulares en que se forma la película.

Sin embargo, también existen los reactivos, los que se definen como aquellos que producen una reacción química durante la formación de la película para convertirse en parte del ligante, perdiendo en consecuencia sus propiedades como solvente.

Estos materiales se pueden clasificar en compuestos hidrocarbonados y compuestos oxigenados. Los compuestos primeros incluyen tanto a los de tipo alifático como a los aromáticos; por su parte, los solventes oxigenados tienen un rango mucho más amplio en el sentido químico ya que abarcan éteres, cetonas, ésteres, éter-alcoholes y alcoholes simples.

Resulta oportuno mencionar que los hidrocarburos clorados y las parafinas nitrogenadas son menos frecuentemente empleados en la industria de la pintura y recubrimientos.

El motivo del empleo de estos materiales de bajo peso molecular en pinturas líquidas está implícito en sus nombres. La influencia de los solventes en las propiedades de las pinturas y sistemas de pinturas normalmente está subestimada.

Así, un solvente solubiliza el material formador de película de una pintura o recubrimiento (material polimérico con un eventual plastificante externo) formando una verdadera solución (dispersión molecular).

En cambio, los diluyentes se incorporan a las pinturas y revestimientos, entre otras cosas, para ajustar su viscosidad a los efectos de controlar la sedimentación de los pigmentos y extendedores en el envase, optimizar la posible penetración del producto en sustratos absorbentes, otorgar los requerimientos de aplicación según el método seleccionado, controlar el flujo de la pintura húmeda sobre el sustrato para obtener un filme con adecuadas características protectoras y decorativas (satisfactorio grado de nivelación, alta resistencia al escurrimiento en sustratos verticales, elevada adhesión, etc.) y regular el tiempo de secado al tacto y duro (proceso exclusivamente físico).

Además de lo anteriormente mencionado los solventes también modifican la tensión superficial y en consecuencia la interfasial pigmento/vehículo, aspecto que incide en forma significativa sobre la eficiencia de la dispersión ya que compiten con el material formador de película y con los aditivos dispersantes por los espacios de adsorción en la superficie del pigmento, inciden sobre el brillo inicial de la película y finalmente, los solventes también pueden afectar las propiedades mecánicas de un film de pintura.

Esto último puede atribuirse a muchos factores; dependiendo del poder solvente del sistema puede permitir la alineación de las moléculas del material formador de película o bien también puede prevenirla.

Algunos solventes pueden reaccionar parcialmente con el polimérico y reducir en consecuencia la densidad de entrecruzamiento, produciendo flexibilización interna; otros, en cambio, pueden ser retenidos en el interior de la película seca y actuar como plastificante externo.

Se concluye que resulta conveniente mencionar que raramente se utiliza solo un disolvente debido a que el doble requerimiento de solvencia y al velocidad de evaporación buscados entre las propiedades del mismo hace necesario frecuentemente la formulación de una mezcla solvente.

Las variables a considerar para la correcta la selección de la mezcla solvente son su solvencia o poder de disolución, la viscosidad, el punto de ebullición o el rango de ebullición, la velocidad de evaporación, el “flash point”, la naturaleza química, el olor, la toxicidad, tensión superficial y obviamente el costo.

Un resumen del contenido de solventes en diferentes composiciones es la siguiente:

- Productos en polvo y basados en silicatos alcalinos, 0,0 %

- Pinturas en “emulsión” (látices) para interiores (agentes coalescentes), entre 0 y 2%

- Pinturas en “emulsión” (látices) para exteriores (agentes coalescentes) e enduidos de resinas sintéticas, entre 3 y 5% (en productos económicos puede alcanzar aún valores mayores)

- Productos para aplicación por electrodeposición, entre 1 y 4%

- Formulaciones industriales de base acuosa, entre 3 y 18%

- Composiciones de alto contenido de sólidos, entre 20 y 30%

- Pinturas alquídicas, epoxídicas, poliuretánicas, fenólicas, etc., entre 40 y 55%

V.2 CARATERIZACIÓN DE LOS SOLVENTES

V.2.1 Uniones por puentes de hidrógeno

Un gran número de compuestos orgánicos se usan como solventes en recubrimientos, solos o bien mezclados con otros líquidos.

Estos usualmente se clasifican en tres categorías, dependiendo del tipo de unión por puentes de hidrógeno:

Solventes con uniones por puentes de hidrógeno débiles. Pertenecen a este grupo fundamentalmente los hidrocarburos y también los denominados hidrocarburos clorados.

Los ***hidrocarburos****, a su vez,* pueden subdividirse en dos grandes grupos, alifáticos y aromáticos. Estos en general son químicamente muy resistentes y muestran un buen poder disolvente para materiales formadores de película relativamente no polares como aceites minerales, muchos aceites grasos, ceras y parafinas.

También disuelven algunos polímeros polares como el ácido poliacrílico, metacrilato de polibutilo o éter de polivinilo. Sin embargo, muchos otros materiales formadores de película son insolubles en ellos.

Entre los ***hidrocarburos alifáticos***, se pueden mencionar los *aguarrases con punto de ebullición especial*; estos son fracciones refinadas de petróleo que poseen un "flash point" por debajo de los 21ºC (por lo tanto, deben procesarse solo en áreas a prueba de explosión) y un rango de ebullición fijo. Se emplean en pinturas de secado rápido.

Por su parte, los *aguarrases especiales* tiene un "flash point" como mínimo de 21°C; son también conocidos como *aguarrases minerales*.

Estos se usan principalmente como disolvente para pinturas a base de resinas alquídicas y como diluyente en productos formulados con caucho clorado; pueden contener un bajo porcentaje de hidrocarburos aromáticos.

Los *hidrocarburos cicloalifáticos* están ubicados entre los alifáticos y los aromáticos en términos de su poder disolvente; son miscibles con la mayoría de los solventes orgánicos pero son insolubles en agua.

Pueden solubilizar resinas susceptibles de ser disueltas en hidrocarburos alifáticos y además a resinas alquídicas, bitúmenes, etc.

Finalmente, el *aguarrás de trementina* es una mezcla de hidrocarburos alifáticos; son obtenidos por destilación a partir de varias coníferas. Tienen en mayor poder disolvente que los aguarrases minerales y se usan en pinturas basadas en resinas alquídicas como solventes de alto punto de ebullición.

Los ***hidrocarburos aromáticos*** son generalmente más caros que los solventes alifáticos pero tienen un mayor poder disolvente. Pueden solubilizar resinas alquídicas, poliésteres saturados, poliacrilatos, polímeros de vinilo y muchas resinas menos polares.

Por razones toxicológicas el benceno no se usa como solvente en pinturas. Comúnmente se usa tolueno y en particular xileno, el que es uno de los solventes más importantes en pinturas; el xileno es un mezcla de los varios isómeros de dimetil benceno con una pequeña porción de tolueno y altas cantidades de etil benceno.

El tolueno y el xileno se emplean principalmente para pinturas formuladas con resinas alquídicas, caucho clorado y en algunos casos en aquellas curadas térmicamente basadas en resinas fenólicas o de amino formaldehído.

Los ***hidrocarburos clorados*** no se usan más en la industria de la pintura, a pesar de que su polaridad los convierte en un buen para muchas resinas. El diclorometano todavía se lo incluye en removedores de pintura, pero también está siendo reemplazado por sistemas acuosos por razones ecológicas.

Solventes con uniones por puentes de hidrógeno moderadamente fuertes. Entre este tipo de solventes, las *cetonas* y los *ésteres* son ampliamente seleccionados en la formulación y elaboración de pinturas y recubrimientos.

El grupo funcional característico es el carbonilo (=C=O), el que les confiere la propiedad de actuar como aceptores de hidrógeno; generalmente exhiben un excelente poder disolvente. En general, las cetonas son usualmente más económicas que los ésteres.

Las ***cetonas*** son translúcidas y exhiben un fuerte olor característico; aquellas de bajo peso molecular (por ejemplo, la acetona y la metil etil cetona) disuelven resinas polares y un conjunto importante de materiales poliméricos menos polares; por otro lado, las de alto peso molecular presentan una mayor característica correspondiente a los hidrocarburos, lo que las convierte en buenos solventes para resinas no polares.

La metiletilcetona presenta un reducido punto de ebullición, razón por la cual se la emplea en reemplazo del acetato de etilo; por su parte, la metil isobutil cetona de punto de ebullición intermedio y la metil amil cetona de alto punto de ebullición y excelente poder disolvente se usan frecuentemente para pinturas.

En lo referente a los ***ésteres***, se puede mencionar que en general son líquidos neutros y claros. Su elevado poder disolvente disminuye para sustancias polares a medida que la cadena hidrocarbonada crece, pero aumenta paralelamente para resinas menos polares. En general, los ésteres de menor peso molecular son solubles en agua.

Preferentemente son empleados en reemplazo de las cetonas ya que presentan un olor frutal característico más agradable, particularmente los acetatos; así, por ejemplo, el etil acetato es el más importante para pinturas de secado rápido como las basadas en nitrato de celulosa y también en la formulación de sistemas poliuretánicos.

Otro de los ésteres más empleados, con punto de ebullición más elevado que el etil acetato debido a su mayor peso molecular, es el butil acetato; este exhibe una cinética de vaporización que permite la formación de películas sin “pinoles”, adecuada nivelación, etc.

La mezcla conformada por butil acetato, xileno y butanol es frecuentemente seleccionada, en diferentes relaciones según la naturaleza del material formador de película, dado que presentan un adecuado poder disolvente; además, la reducida viscosidad de esta mezcla la convierte en muy adecuada para su empleo como solventes auxiliares en pinturas de alto contenido de sólidos.

El acetato de butil glicol es miscible con solventes orgánicos pero no con agua; tiene un alto punto de ebullición y mejora sensiblemente el comportamiento reológico en pinturas horneables.

Por su parte, el acetato de etil diglicol se usa en la industria automotriz y en la del pre-pintado de bobinas (“coil-coatings”) para mejorar el flujo y evitar el ampollamiento.

Los ésteres no deben usarse como solventes para resinas que poseen grupos amino primarios o secundarios ya que se corre el riesgo de formación de amidas por aminólisis.

En pinturas de base acuosa hay un riesgo adicional de saponificación o aminólisis debido a las aminas usadas como agentes neutralizantes.

Por otro lado, los *éteres* son menos empleados para formular pinturas por su alta volatilidad, excepto los éteres de glicol que por lo contrario se incluyen en numerosas composiciones.

Solventes con uniones por puentes de hidrógeno fuertes. Los ***alcoholes*** se seleccionan cuando el sistema requiere solventes que reaccionen como dadores y aceptores de hidrógeno en las uniones por puentes de hidrógeno.

Su poder disolvente depende de la longitud de la cadena hidrocarbonada no polar y de la posición de los grupos hidroxilo.

Los alcoholes de menor peso molecular como el metanol y el etanol tienen un elevado poder disolvente para los materiales formadores de película con características polares (resinas fenólicas y de amido formaldehído, derivados de la celulosa y acetato de polivinilo). No disuelven sustancias no polares ni débilmente polares.

En el caso de alcoholes de alto peso molecular, el poder disolvente de resinas polares disminuye a medida que la cadena hidrocarbonada aumenta; sin embargo, se seleccionan principalmente como diluyentes de los correspondientes acetatos.

Estos alcoholes también se incluyen en formulaciones tipo “top coats” aplicados sobre un “primer” no reactivo, ya que su moderado poder disolvente no lo ablanda ni lo re-disuelve.

En la industria de la pintura se usan principalmente los alcoholes relativamente volátiles hasta el butanol. Así, por ejemplo, el n-butanol u otros alcoholes de bajo peso molecular miscibles con el agua en ciertas proporciones, son usados para solubilizar por ejemplo resinas alquídicas para elaborar productos diluibles con agua.

Los ***éteres de etilén y propilén glicol*** son buenos solventes para muchas resinas polares debido a sus grupos funcionales característicos; en general, son miscibles con un gran número de solventes tanto polares como no polares.

El grupo hidroxilo los hace también miscibles con agua y por ello son ampliamente usados como co-solventes y agentes coalescentes en pinturas de base acuosa o en sistemas diluibles con agua. Su empleo está ligeramente restringido por su relativamente baja volatilidad.

V.3 SOLVENTES EN PINTURAS

V.3 1 Solventes en pinturas con baja y media cantidad de sólidos

Como se mencionara, el perfil reológico de una pintura a diferentes velocidades de corte indican muchas propiedades de la misma (a baja perturbación, nivelado, escurrimiento, etc.; a valores intermedios, agitación manual, bombeado, tendencia a salpicar durante la

aplicación, etc.; a elevada velocidad específica, aplicabilidad, capacidad de transferencia, etc.) y depende en gran medida de la mezcla solvente empleada.

Además, para una dada temperatura involucrada en la operación de formación de película, el tiempo de secado está fuertemente influido por la composición del solvente.

Aquellas mezclas con componentes de bajo punto de ebullición pueden generar un secado forzado, es decir con defectos en la formación de la película; por su parte, los de punto de ebullición medio permanecen en la película de pintura por lapsos adecuados y por lo tanto podrían conducir a la formación de un perfecto filme.

Finalmente, los solventes con alto punto de ebullición podrían causar la formación de películas con otras potenciales fallas, particularmente la fijación de materiales en suspensión generadores de indeseables discontinuidades y pobre efecto decorativo.

La composición aproximada de una mezcla de solventes, para una pintura de características termoplásticas, que forma película a temperatura ambiente, es la siguiente: 45% de bajo punto de ebullición, 45% de medio punto de ebullición y finalmente 10% de alto punto de ebullición.

V.3 2 Solventes en pinturas de alta cantidad de sólidos

Estas pinturas tienen generalmente aproximadamente la mitad de solvente que la que contienen los productos convencionales.

Como consecuencia de esto, los solventes seleccionados deben ser capaces de reducir significativamente la viscosidad del vehículo incluso cuando son agregados en pequeñas cantidades.

Los materiales formadores de película aptos para formular pinturas con alta cantidad de sólidos exhiben bajo peso molecular medio y alto contenido de grupos funcionales polares.

Por ello, es imposible determinar con precisión los límites del rango de solubilidad del material formador de película y además por la misma razón es muy dificultoso estimar la influencia de la composición del solvente en las interacciones material formador de película/solvente.

Para obtener buenas propiedades de flujo es esencial incluir solventes de alto punto de ebullición con buen poder disolvente.

Por esta razón el butil acetato y el butanol son ampliamente usados en pinturas con alto contenido de sólidos, usualmente en combinación con éteres de glicol.

V.3.3 Solventes en pinturas al agua

Las modernas pinturas de base acuosa contienen entre el 0,1 y hasta el 15,0% de solvente auxiliar (conocido como co-solvente). En presencia del material formador de película, el co-solvente debe ser totalmente miscible con agua.

En muchos casos, estos solventes reducen la formación de espuma en el momento de la aplicación, tienen una influencia favorable durante el secado de la película y también previenen la ebullición masiva del solvente durante el horneado.

Para alcanzar el mejor poder disolvente posible a través de toda la fase de formación de la película, los solventes auxiliares deben abandonar el filme simultáneamente con el agua.

En ciertas composiciones, el co-solvente forma un azeótropo con el agua y por lo tanto se eliminan conjuntamente durante el secado a temperatura constante hasta que se evapore totalmente el co-solvente (la composición del sistema solvente/co-solvente no necesariamente coincide con la composición del azeótropo).

Los co-solventes más importantes empleados para pinturas base acuosa son éteres de glicol; entre ellos se pueden mencionar el butil glicol y el metoxi propanol.

Resulta oportuno mencionar que los ésteres no deben incluirse en pinturas base acuosa porque se saponifican con el agente neutralizante (amoníaco en productos económicos o derivados del amonio en pinturas de mejor calidad).

También en los látices (dispersiones acuosas con el material formador de película como fase discontinua) se emplean solventes orgánicos en pequeñas cantidades como agentes coalescentes y también como controladores del flujo.

Para asegurar la adecuada formación del filme, los agentes coalescentes necesitan permanecer en él por más tiempo que el agua: el filme se mantiene relativamente blando mientras todavía contiene solvente.

Debido a que la velocidad de evaporación del agua está fuertemente influenciada por la humedad relativa, en condiciones de alta humedad

relativa todos los solventes orgánicos, incluso aquellos de alto punto de ebullición, pueden teóricamente dejar el filme de pintura antes que el agua y, de este modo, impedir su adecuada formación.

Por esta razón, la composición de la mezcla solvente que produce las mejores condiciones de formación de la película debe determinarse experimentalmente para cada caso en particular (temperatura y humedad relativa del medio ambiente de aplicación).

V.4 PRINCIPALES PROPIEDADES DE LOS SOLVENTES

V.4.1 Poder solvente

- Índices de solubilidad

La mezcla solvente debe tener la capacidad de solubilizar el material formador de película. Se conocen y por lo tanto se emplean con frecuencia diferentes parámetros para determinar el poder solvente de una determinada sustancia.

Primeramente se puede mencionar el ***número Kauri-butanol*** **KB** para hidrocarburos; este define la cantidad máxima de solvente que puede agregarse a una solución de resina Kauri (se extrae de una especie de coníferas, la *Agathis australis*) en butanol sin producir turbidez.

Dado que la resina es insoluble en hidrocarburos, cuanto más cantidad de solvente se puede incorporar mayor es su poder solvente; resulta oportuno mencionar que este método esta estandarizado por ASTM.

Otro índice similar es el ***número de cera***; este indica también la cantidad máxima de solvente en consideración que puede incorporarse a una solución de cera en benceno sin generar turbidez.

Por su parte, en ***punto de anilina*** se refiere a la mínima temperatura en la que volúmenes iguales de solvente a ensayar y anilina son completamente miscibles.

Para estimar la solubilidad de un polímero usualmente se emplea el concepto ***grado de solubilidad***; este contempla el mínimo porcentaje de tolueno que debe agregarse a una mezcla del polímero y n-dodecano, en relación 10/90 en volumen, para obtener una solución límpida. Una mayor solubilidad se correlaciona con una menor cantidad de tolueno a incorporar para alcanzar el citado estado final.

Para soluciones de materiales poliméricos en solventes orgánicos, se estima frecuentemente la solubilidad mutua; así, el ***número de***

heptano representa la cantidad máxima de n-heptano que puede adicionarse a una solución polímero/solvente sin que esta deje de ser límpida.

Los índices citados anteriormente tienen la ventaja de aportar valiosa información sobre el poder solvente, pero carecen de una base teórica y además ignoran el hecho que cada solvente resulta más o menos afín a determinada resina o tipo de resina por su naturaleza química, tamaño molecular y polaridad.

Se concluye que por lo arriba mencionado resulta de significación estudiar la termodinámica de la solvatación; en este capítulo se desarrolla un análisis de los estudios realizados por Hildebrand, Hansen y Teas.

- El parámetro de Hildebrand

La disolución espontánea de un soluto en un solvente (dispersión molecular), se desarrolla en aquellos casos en que la variación de energía libre ΔG es negativa; resulta conveniente recordar que esta se define como la diferencia entre la variación entálpica del proceso ΔH y el calor reversible expresado como $T\Delta S$, donde ΔS representa la variación entrópica.

Los solventes líquidos presentan un gran desorden (elevada entropía) y una gran libertad molecular que les permite incluso escapar fácilmente de la fase líquida hacia la fase vapor. Los polímeros en cambio, a causa de su gran tamaño y forma, tienen una capacidad de movimiento molecular mucho más restringido.

Los polímeros en general se encuentran en estado amorfo y su disolución puede considerarse como una simple mezcla. El material polimérico, en presencia de las pequeñas moléculas de solvente, adquiere una mayor libertad y la posibilidad en consecuencia de reordenarse; esto implica un aumento de entropía, lo que a su vez conduce a un valor negativo de la energía libre (proceso espontáneo y termodinámicamente irreversible).

Por otro lado, para separar las moléculas del solvente debe emplearse una determinada cantidad de energía, la que tiende a aumentar (y a hacer positivo) el valor de la energía libre.

De este modo, la disolución será posible solo si la energía necesaria para separar las moléculas del solvente es pequeña en comparación con la variación entrópica que presenta el polímero a una temperatura dada.

La *densidad de energía de cohesión* (CED) es una medida de la energía necesaria para separar las moléculas, tanto durante la evaporación como en la desolvatación.

La relación propuesta es CED = $(\Delta H_{vap} - RT) / V_m$, donde ΔH_{vap} es el calor de vaporización, R la constante de los gases ideales, T la temperatura absoluta y V_m el volumen molar.

A su vez, Hildebrand propuso un parámetro de solubilidad δ, igual a la raíz cuadrada de la energía necesaria para separar las moléculas entre sí en un volumen dado. Acorde con esta teoría, la similitud de los parámetros de solubilidad de dos sustancias conduce a una elevada miscibilidad entre ellas.

Por otro lado y en lo referente a un proceso de solvatación, la variación de entalpía involucrada está dada por $\Delta H = \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$, donde Φ_1 y Φ_2 son respectivamente los volúmenes parciales del solvente y del soluto.

El análisis de esta expresión indica que una menor diferencia de los parámetros de solubilidad del soluto y del solvente (valor más bajo de ΔH) aumenta la posibilidad de que ellos resulten miscibles ($\Delta G < 0$).

Analizando la expresión $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), se concluye que ello depende de la magnitud del calor reversible involucrado en el proceso, es decir del producto de la variación entrópica (que ya se había establecido como positiva) por la temperatura.

El parámetro de Hildebrand se puede relacionar con los otros índices de solubilidad inicialmente desarrollados. Así, por ejemplo, la correspondencia con el número de Kauri-butanol KB está dada por la ecuación $\delta = 0{,}04\ KB + 14{,}2$, donde δ se debe expresar en $MPa^{0,5}$.

Resulta oportuno mencionar que esta relación se cumple aproximadamente para solventes con números de Kauri-butanol mayores a 35; para aquellos con valores menores se deberían realizar correcciones por el tamaño molecular.

Este parámetro, al igual que los índices enumerados inicialmente, tiene la ventaja de caracterizar específicamente un solvente considerado. Además, adicionalmente también ofrece información sobre los solutos, en un mismo formato, lo que permite inferir fácilmente la solubilidad entre ambos.

Como se mencionara anteriormente, para valores de δ (correspondientes al solvente y al soluto) no muy diferentes entre sí, resulta altamente probable que conformen una solución homogénea, es decir una verdadera dispersión molecular.

Sin embargo tiene las mismas limitaciones que los otros índices, en cuanto a que no predice la selectividad de los solventes. Esto indica que a su vez resulta necesario definir mejores modelos para predecir la solubilidad de un polímero en diversos solventes.

- Fuerzas de atracción intermoleculares y su relación con la solubilidad: modelo de Hansen y triángulo de solubilidad de Teas

Las citadas diferencias entre el parámetro de solubilidad de Hildebrand y los datos experimentales motivaron a diferentes investigadores a estudiar las variables involucradas. Algunos de ellos concluyeron que en realidad las fuerzas de atracción intermoleculares no corresponden a un parámetro único ya que presentan diferente naturaleza y por lo tanto no deben agruparse en un único parámetro unidimensional.

Las fuerzas de atracción intermolecular, también llamadas con frecuencia de van der Walls, agrupan fenómenos diferentes; se las puede clasificar en *fuerzas de London o fuerzas de dispersión* (originadas por la presencia de dipolos transitorios), en *fuerzas polares* (estudiadas por Kenson, interacción dipolo-dipolo y las investigadas por Debye, dipolo-dipolo inducido) y en *puentes de hidrógeno* (producidas en las moléculas que posean un átomo de hidrógeno unido a un elemento muy electronegativo como ser O, N o F).

El estudio de estas fuerzas de atracción corroboró la idea que a mayor similitud entre las fuerzas predominantes en el soluto y en el solvente la solubilidad resulta creciente.

Los estudios implementados por **Hansen** concluyeron que en realidad el parámetro de Hildebrand se debe a la suma de los tres tipos de interacciones antes mencionadas. La ecuación que interpreta el fenómeno, conocido como modelo de Hansen, es $\delta^2 = \delta_p^2 + \delta_d^2 + \delta_h^2$, donde δ es el parámetro de solubilidad total de Hildebrand, δ_p el componente polar, δ_d la variable que interpreta la dispersión molecular y δ el factor que representa los puentes de hidrógeno.

Este modelo permite disponer de un sistema de coordenadas tridimensional que ubica los parámetros citados (δ_p, δ_d y δ_h) en cada uno de los ejes.

La solubilidad de un polímero en un solvente está dada por la distancia D entre los puntos correspondientes en este espacio tridimensional; si la citada D resulta menor que un radio R característico del polímero la miscibilidad es total en todas las relaciones, si es igual o similar resultan parcialmente miscibles y si es mayor implica insolubilidad.

La ecuación propuesta por Hansen para calcular la citada distancia es $D = [4(\Delta\delta_d)^2 + (\Delta\delta_p)^2 + (\Delta\delta_h)^2]^{1/2}$, donde los Δ corresponden a las diferencias correspondientes a cada componente del modelo propuesto por Hansen para el soluto y el solvente.

Finalmente, resulta oportuno describir el método por el cual se determinan los componentes de este sistema. Primeramente se debe definir el término homomorfo: esta es una sustancia que tiene igual estructura molecular que la que se considerando; al homomorfo no polar se le asigna el total de las fuerzas de dispersión.

Por ejemplo, para estudiar el n-octanol se elige como homomorfo no polar al n-octano y el valor del parámetro de Hildebrand para el hidrocarburo se lo considera como el valor de la componente de dispersión de Hansen. El resto de las componentes se obtiene posteriormente por métodos de ensayo y error sobre numerosos polímeros y solventes como así también de acuerdo a la evidencia experimental.

La estimación de solubilidad basada en los parámetros de Hansen es una de las más precisas y posee una sólida base teórica, razón por la cual constituye un excelente método. Sin embargo, resulta poco práctico debido a la dificultad de realizar y más aún de visualizar las figuras tridimensionales.

Teas resolvió la desventaja práctica del método de Hansen mediante el uso de los parámetros fraccionales f_d, f_h y f_p, definidos como su propio nombre lo indica por $f_d = 100\ \delta_d /(\delta_p + \delta_d + \delta_h)$, $f_h = 100\ \delta_h / (\delta_p + \delta_d + \delta_h)$ y $f_p = 100\ \delta_p / ((\delta_p + \delta_d + \delta_h)$.

Estos se grafican en un triángulo equilátero; obviamente la suma de estos tres parámetros es siempre igual a 100. Su empleo es el que corresponde a este tipo de gráficos, en los que se ubican las ventanas de solubilidad de los polímeros.

Para las mezclas de solventes se pueden estimar estos parámetros como la media aritmética de los solventes puros, considerando las proporciones en la que se encuentran en el sistema considerado.

V.4.2 Viscosidad

El perfil de viscosidad es una propiedad de fundamental importancia en la tecnología de pinturas y recubrimientos. Como anteriormente se mencionara, influye sobre una enorme cantidad de propiedades de la pintura líquida y como consecuencia de ello sobre la película seca.

El comportamiento reológico de las pinturas es finalmente ajustada con la incorporación de aditivos reológicos adecuados para cada sistema (Capítulo IV), por lo que la influencia del solvente es relativa.

En realidad, el perfil de la viscosidad de una pintura resulta de la influencia de varios factores, tales como la composición y naturaleza de la mezcla solvente; tipo, concentración y peso molecular del material polimérico; forma, área específica e índice de absorción de aceite de los pigmentos funcionales y pigmentos extendedores; relación en volumen material formador de película/pigmento; contenido de sólidos; tipo y cantidad de aditivos; etc.

En general, la viscosidad de una pintura aumenta con el peso molecular del solvente de una serie homóloga, a la vez que disminuye el poder solvente. Sin embargo, las comparaciones entre solventes de diferentes series, por otro lado, no parecen correlacionar el poder solvente con la viscosidad.

Se observa, sin embargo, que cuando un solvente o una mezcla tienen los parámetros de solubilidad centrados en el área de solubilidad de una resina se genera un sistema de alta viscosidad; en oposición a lo anterior, resulta válido para lograr una baja viscosidad trabajar en el borde del área de solubilidad.

Lo anteriormente mencionado fundamenta que la incorporación de solventes no polares y con baja afinidad a la resina disminuye la viscosidad de la pintura, aún con el riesgo de producir turbiedad.

Para considerar la influencia de la concentración del material polimérico sobre la viscosidad de la solución, primero resulta conveniente definir la viscosidad relativa η_r; esta resulta de la relación de las viscosidades de una disolución de un polímero y la de la mezcla solvente.

El citado valor menos 1 se llama viscosidad específica η_{sp}; por su parte, la viscosidad reducida η_{red} o índice de viscosidad se obtiene dividiendo η_{sp} por la concentración de la disolución (c).

Finalmente, la viscosidad intrínseca $[\eta]$ o índice de viscosidad límite se obtiene extrapolando η_{red} a una concentración del polímero igual a cero.

Investigaciones realizadas demostraron que la viscosidad intrínseca de una disolución $[\eta]$ y la viscosidad del producto fundido η están relacionadas con el peso molecular medio del polímero M.

Esa relación está dada por la ecuación $[\eta] = K M^{\alpha}$, donde la constante de proporcionalidad K es característica del polímero y del disolvente y el exponente α es una función de la forma de la hélice del polímero en la dispersión molecular.

Usualmente el valor de α para la hélice estadística ideal es 0,5; cabe mencionar que este se incrementa a medida que la hélice se expande en disolventes más específicos, alcanzando en esos casos valores que oscilan entre 1,8 y 2,0 para una cadena de polímero rígida estirada en toda su longitud y 0,0 para las formas esféricas.

Por su parte, el valor de K es muy pequeño; oscila generalmente entre de 10^{-2} a 10^{-4} ml/g.

Por otro lado, tanto la viscosidad intrínseca de una disolución como la viscosidad de un producto fundido dependen fuertemente de la temperatura. Esta dependencia puede ser estimada adaptando la ecuación de Arrhenius para calcular velocidades de reacción en función de la temperatura; así, se obtiene $[\eta] = A\ e^{E/(RT)}$, donde A es una constante para cada sistema y $e^{E/(RT)}$ es el factor de Boltzmann, con E como el calor de disolución.

Aplicando logaritmos a la ecuación anterior y graficando log $[\eta]$ versus 1/T se obtiene una línea recta que muestra valores idénticos a los experimentales. La pendiente de la recta permite calcular el valor de E mientras que de la ordenada al origen se obtiene el valor de la constante A.

V.4.3 Velocidad de evaporación

La velocidad de evaporación depende de un gran número de factores a veces contradictorios entre sí; por lo tanto, resulta oportuno desarrollar previamente los siguientes conceptos:

- Presión de vapor de saturación y punto de ebullición

Un líquido ubicado en un recipiente abierto o extendido en una superficie, se evapora progresivamente hasta que todas las moléculas en estado líquido hallan pasado al estado vapor.

En cambio, si se cierra herméticamente el recipiente, se establece un equilibrio dinámico entre el líquido y su vapor; después de cierto tiempo, el vapor alcanza una presión característica para cada líquido a una temperatura determinada: es la llamada presión de vapor de saturación.

En un recipiente cerrado y a una temperatura dada, cuanto mayor es la presión de vapor más moléculas se encuentran en la fase vapor. Por otro lado, en un recipiente abierto, el líquido se evapora por lo tanto con una cinética más elevada.

La presión de vapor se incrementa en forma proporcional con la temperatura; así, la temperatura o punto de ebullición de un líquido puro corresponde al valor de la presión de vapor que es idéntica a la actuante sobre la superficie libre del líquido. La ebullición es en efecto, una forma particular de evaporación que se produce en el líquido.

En una mezcla de solventes, por el contrario, la temperatura a la cual la presión de vapor alcanza el valor de la presión exterior depende de la composición de la mezcla. Normalmente, el compuesto más volátil (mayor presión de vapor) es el que se evapora más rápido y por lo tanto el líquido se enriquece con el compuesto menos volátil.

En una mezcla de solventes totalmente miscibles y de comportamiento ideal, la temperatura de ebullición entonces aumenta progresivamente desde un componente puro hasta el del restante.

Sin embargo, si el sistema presenta desviaciones positivas a la ley de Raoult en una magnitud tal que la curva presión de vapor/composición presenta un máximo, la curva correspondiente del punto de ebullición exhibe un mínimo. Como a cada temperatura hay una mezcla de composición particular que tiene una presión de vapor total mayor que la de otra cualquier mezcla, hay una mezcla correspondiente que tiene un punto de ebullición más bajo que cualquier otra; los sistemas de este tipo que no son sustancias puras pero que destilan no obstante sin modificar su composición a una temperatura definida, se llaman mezclas azeotrópicas. Las composiciones y los puntos de ebullición varían con la presión, dejando en evidencia que no son sustancias puras.

Por otro lado, también existen mezclas no tan frecuentes en la práctica que presentan notables desviaciones negativas de la ley de Raoult; son sistemas cuyas curvas de presión de vapor/composición presentan un mínimo y por lo tanto en un diagrama punto de ebullición/composición exhiben un máximo.

En ese punto, las dos fases (líquido y vapor) conforman también un azeótropo y tienen exactamente la misma composición; destilan, por lo tanto, sin cambios en su composición. Al igual que en el caso anterior, el sistema no corresponde a un compuesto definido.

La temperatura de ebullición es una de las principales propiedades para clasificar los solventes. Así, se distinguen entre los de bajo punto de ebullición (inferior a 100°C), los de mediano punto de ebullición (entre 100°C y 150°C) y los de alto punto de ebullición (más de 150°C). Al igual que con las presiones de vapor, no se puede relacionar directamente la temperatura de ebullición con la velocidad de evaporación.

- Calor latente de evaporación

La cantidad de calor necesario para que un gramo de líquido sea convertido totalmente en vapor constante recibe el nombre de calor latente de evaporación de ese líquido; obviamente, este valor depende de la presión atmosférica.

Se demostró experimentalmente que los valores más altos de calor latente de vaporización lo presentan el agua y los alcoholes; esto se explica desde un punto de vista fisicoquímico por las muy fuertes interacciones intermoleculares que están presentes en estos compuestos al estado líquido.

Por su parte, la fase vapor de estas sustancias presenta solo monómeros a menos que se encuentren en condiciones de presión muy elevadas. Por lo tanto, se requiere la aplicación al líquido de suficiente calor para romper las cadenas de polímeros presentes en esa fase con el fin de transformarlos en monómeros susceptibles de pasar al estado de vapor; el resultado es un valor elevado del calor latente de vaporización.

La absorción de energía térmica para producir la evaporación de un líquido provoca un descenso de temperatura (efecto “cooling”), lo cual permite que en algunos casos la humedad del medio ambiente condense en las inmediaciones de la superficie de evaporación. Este fenómeno, más acentuado cuando se incluyen solventes de rápida evaporación, puede generar fallas en la formación de la película, particularmente si esta contiene substancias sensibles al agua; en estos casos, se observan superficies mates, blanqueamientos y otros defectos ópticos.

En general y en forma de conclusión según lo expuesto, resulta conveniente que un solvente presente una elevada presión de vapor de saturación, un bajo punto de ebullición y un reducido valor del calor latente de vaporización.

- La conductividad térmica

El calor se transmite por conducción de un cuerpo caliente a otro más frío o de una zona de mayor temperatura a otra de menor valor en un mismo cuerpo. La velocidad de la transferencia depende de la conductividad térmica del o de los materiales involucrados.

Un solvente para evaporarse, como se mencionara, requiere el calor latente de vaporización; si el sistema sustrato/capa de pintura es conductor térmico absorberá muy fácilmente del medio ambiente la energía requerida. Se debe reiterar que si la evaporación ocurre muy

bruscamente provocará un fuerte y brusco enfriamiento que puede frenar la continuación del proceso.

- Velocidad de evaporación y secado de la película

Se ha establecido que el secado de una película de pintura se puede describir como si tuviese lugar en dos etapas bien definidas; resulta oportuno mencionar que ambas tienen lugar en realidad en forma simultánea.

La primera depende fuertemente de la facilidad que presenta el solvente para pasar a la fase gaseosa; las principales variables que influyen son el calor latente de evaporación del solvente, su tensión de vapor, el coeficiente de difusión del solvente en el aire, el movimiento del aire sobre la superficie pintada, etc.

La segunda etapa, la cual puede perdurar durante muchos años, depende fuertemente del coeficiente de difusión del solvente en el sistema; esta es aún más lenta cuando la pintura se aplica sobre sustratos porosos, ya que el solvente absorbido se evapora más lentamente. Además, el enfriamiento producido por la absorción del calor latente de vaporización retarda aún más este fenómeno físico; un mayor espesor de película húmeda aplicada prolonga a su vez el tiempo de secado.

V.5 GENERALIDADES SOBRE SEGURIDAD

Un factor de significación para seleccionar un solvente y también una mezcla solvente es contemplar la ***toxicidad,*** la ***inflamabilidad*** y los ***riesgos de explosión*** de los mismos.

En lo referente a la *toxicidad* de los solventes, esta se encuentra ampliamente reconocida; se absorben por el aparato respiratorio y también a través de la piel. Una vez que penetran en el organismo se distribuyen por los tejidos y órganos internos dado que exhiben una manifiesta afinidad por los tejidos grasos del organismo, particularmente el sistema nervioso central.

En consecuencia, se deben extremar las medidas de seguridad pertinentes para los operarios y controlar sistemáticamente su nivel el nivel de polución ambiental.

La toxicidad de los solventes se expresan usualmente a través de los valores de TLV (Threshold Limit Values); estos hacen referencia a concentraciones máximas admisibles en el aire debajo de las cuales se

estima que un operario puede estar expuesto diariamente sin causarle efectos adversos.

Una categoría define la concentración límite admisible durante una jornada diaria de ocho horas a la cual pueden estar expuestos los operarios sin consecuencias negativas para su salud (TLV-TWA); otra contempla el nivel máximo para un breve lapso de trabajo, normalmente inferior a los 15 minutos, sin ningún tipo de riesgos (TLV-STEL) y finalmente otra que precisa la concentración que nunca debe superarse durante la exposición laboral (TLV-C).

Por otro lado, los solventes orgánicos suelen presentar riesgos de ***inflamabilidad*** e incluso de ***explosión***. Independientemente de los daños directos, algunos solventes pueden además eliminar sustancias altamente tóxicas.

El medio de extinción es otro factor a considerar en caso de una conflagración; no debe emplearse en ningún caso agua cuando se trata de siniestros generados por solventes. Los matafuegos adecuados indican explícitamente que son aptos para combatir fuegos del tipo B (por ejemplo, aquellos basados en dióxido de carbono, polvo químico, etc.).

Finalmente, las medidas personales básicas incluyen, entre otros aspectos, el conocimiento de las características de las sustancias con la que se trabaja, las que generalmente están descriptas en la hoja de seguridad del producto; el uso de la protección respiratoria adecuada tal como las máscaras diseñadas especialmente para esta finalidad; el empleo de la vestimenta, anteojos y guantes apropiados; el desarrollo de la tarea en ambientes bien ventilados a fin de evitar riesgos de inhalación y de explosión; el alejamiento de toda fuente disipadora de calor o de chispa de los lugares donde se almacenan o se trabaja con disolventes; etc.