

Jordi Calvo Carbonell

PINTURAS Y BARNICES
Tecnología básica



PRESENTACIÓN

En el año 2009 escribí el libro *Pinturas y recubrimientos: introducción a su tecnología*, su contenido era muy básico y con un objeto muy claro, introducir a aquellas personas que querían iniciarse en el sector a través de un lenguaje simple y pedagógico. La buena recepción que ha tenido en el mercado me ha inducido a seguir escribiendo no solo para este sector de lectores sino para aquellos que teniendo unos conocimientos básicos quieran profundizar en el tema.

El libro que tienen en sus manos pretende ser un curso sobre la formulación de pinturas, en él se trata desde los principios que rigen las interacciones entre los distintos componentes hasta una descripción suficientemente amplia de los ligantes, pigmentos, cargas, disolventes y aditivos en la que se comenta al lector las aplicaciones más usuales de cada producto. Asimismo, se describe el control de calidad con una ampliación sobre el utillaje utilizado para este y para la evaluación de las características de la pintura tanto en estado líquido como sobre la película seca y curada. Un capítulo aparte merecen los sustratos donde se aplica la pintura y las características de estos que pueden tener efecto sobre la misma. Otro apartado completo se dedica a la formulación o desarrollo de nuevos productos tanto para las personas que se inician como para aquellas cuya experiencia les permite iniciar este proceso de forma autónoma. Finalmente un capítulo dedicado a los problemas habituales producidos durante el almacenamiento, aplicación y características finales del producto.

Al final del libro el lector encontrará los términos técnicos más habituales en castellano, su traducción al inglés y viceversa.

El lector decidirá si hace la lectura del libro de principio a fin o busca directamente los apartados que considere más interesantes, en cualquier caso y dado que en todos los capítulos se dan ideas de cómo utilizar las materias primas, encontrará citas que le enviarán a apartados que hayan sido tratados anteriormente y completen la información.

Mi agradecimiento a las firmas Byk Instruments y Oliver+Batlle por la cesión de las fotografías reproducidas en este libro, y a Arkema por facilitar las formulaciones de inicio utilizadas en el apartado de formulación. Finalmente agradecer la colaboración en forma de comentarios, lecturas y aportes al original a Pilar Casas (Byk additives), Jaume Grau (Zeus Química), Antoni Nogués y Agustí Pulido (Arkema), Julián Restrepo (Colombia), Violeta Benedetti y Renato Mentasti (Argentina), así como a José Antonio Gil y Jessica Salazar (Venezuela).

JORDI CALVO CARBONELL

ÍNDICE

PRESENTACIÓN.....	VII
--------------------------	------------

PARTE I **Generalidades y conceptos**

1. Relaciones entre el pigmento y el ligante	3
1.1. Definiciones	3
1.1.1. <i>PVC (Pigment Volume Concentration)</i>	3
1.1.2. <i>CPVC (Critical Pigment Volume Concentration)</i>	4
1.1.3. <i>Factor de empaquetamiento</i>	4
1.1.4. <i>Factor de empaquetamiento vs. PVC</i>	5
1.2. Concentración crítica de pigmento en volumen.....	5
1.2.1. <i>Determinación experimental del CPVC</i>	5
1.2.2. <i>Método de la gilsonita (ensuciamiento)</i>	7
1.2.3. <i>Método de la tensión de secado (método Kronos)</i>	8
1.2.4. <i>Modelos matemáticos</i>	9
1.2.5. <i>¿Cuándo es preciso calcular el CPVC?</i>	10
1.3 Factores que afectan al CPVC	11
1.3.1. <i>Forma de la partícula</i>	11
1.3.2. <i>Tamaño de partícula</i>	12
1.3.3. <i>Distribución del tamaño de partícula</i>	12
1.3.4. <i>Espacios huecos</i>	12
1.3.5. <i>Área superficial de las partículas</i>	13
1.3.6. <i>Encadenamiento de partículas</i>	14
1.3.7. <i>Relación entre tamaño y forma de partícula</i> <i>y espesor del film seco</i>	14
1.3.8. <i>Estabilidad de la dispersión</i>	14
1.3.9. <i>Índice de absorción de aceite</i>	14
1.3.10. <i>Relación entre el índice de absorción de aceite y el CPVC</i>	15

1.3.11. <i>Naturaleza del ligante</i>	16
1.3.12. <i>Presentación del ligante</i>	16
1.3.13. <i>Calidad de la dispersión</i>	16
1.3.14. <i>Recapitulación</i>	17
1.4. Variación de características en la CPVC	18
1.4.1. <i>Características físicas</i>	18
1.4.2. <i>Características de transporte</i>	20
1.4.3. <i>Características ópticas</i>	21
1.5. Factor de ajuste o factor lambda	21
1.6. UCPVC o último CPVC	22
1.7. Notas finales	23
Bibliografía	23
2. Formación del film o película	25
2.1. Distintas formas de mezclas sólido líquido	25
2.1.1. <i>Solución</i>	25
2.1.2. <i>Emulsión</i>	25
2.1.3. <i>Dispersión</i>	25
2.2. Presentación de los ligantes	26
2.2.1. <i>Resinas sólidas</i>	26
2.2.2. <i>Resinas en solución</i>	26
2.2.3. <i>Resinas en emulsión</i>	26
2.2.4. <i>Resinas en dispersión</i>	26
2.3. La formación del film o película	26
2.3.1. <i>Tg o temperatura de transición vítrea</i>	27
2.3.2. <i>TMFF (Temperatura Mínima de Formación de Film)</i>	27
2.3.3. <i>Coalescentes</i>	27
2.3.4. <i>Coalescencia</i>	28
2.3.5. <i>Dispersión versus emulsión</i>	29
2.3.6. <i>Características</i>	31
3. Secado o curado	33
3.1. Secado	33
3.1.1. <i>Secado físico</i>	33
3.1.2. <i>Secado por oxidación</i>	34
3.2. Curado	34
3.2.1. <i>Tiempo de inducción</i>	35
3.2.2. <i>Pot-life</i>	35
3.2.3. <i>Consideraciones sobre el pot-life</i>	35
3.2.4. <i>Determinación del pot-life</i>	36
3.3. Cuantificación de los tiempos de secado y de curado	37

3.3.1. <i>Tiempos de secado</i>	37
3.3.2. <i>Tiempos de curado</i>	39
3.4. Consideraciones sobre la terminología	40
3.4.1. <i>Diferencias</i>	40
3.4.2. <i>Obtención de las características finales</i>	41
3.4.3. <i>Nomenclatura común para técnicos y usuarios</i>	42
3.5. Nota sobre las informaciones técnicas	43
4. Viscosidad y reología	45
4.1. Tensión de cizalla (<i>shear rate</i>)	45
4.2. Esfuerzo de cizalla (<i>shear stress</i>)	46
4.3. Viscosidad.....	46
4.4. Umbral de esfuerzo (<i>yield value</i>).....	47
4.5. Reología.....	47
4.5.1. <i>Newtonianos</i>	48
4.5.2. <i>Pseudoplásticos</i>	48
4.5.3. <i>Tixotrópicos</i>	48
4.5.4. <i>Dilatantes</i>	48
4.5.5. <i>Reopépticos</i>	49
4.6. Tipos de viscosímetro	49
4.6.1. <i>Control de calidad</i>	49
4.6.2. <i>Control de aplicación</i>	49
4.7. <i>Shear rate</i> y su efecto en distintos puntos del proceso.....	50
4.7.1. <i>Magnitud</i>	51
4.7.2. <i>Distintos fenómenos</i>	52
5. Tensión superficial	55
5.1. Definición	55
5.1.1. <i>Sistemas base agua vs. sistemas base disolventes orgánicos</i>	56
5.1.2. <i>Ecuación de Young</i>	56
5.1.3. <i>Polaridad</i>	57
5.1.4. <i>Surfactantes o tensoactivos</i>	57
5.1.5. <i>Determinación de la tensión superficial</i>	58
5.2. Efectos relacionados con la tensión superficial	59
5.2.1. <i>Sobre el proceso de humectación</i>	59
5.2.2. <i>Dispersión de pigmentos</i>	60
5.2.3. <i>Nivelación y brillo</i>	60
5.2.4. <i>Defectos superficiales</i>	61
5.2.5. <i>Adherencia</i>	61
5.2.6. <i>Otros</i>	61

6. Procesos de fabricación	63
6.1. Fases de la fabricación.....	63
6.1.1. Humectación.....	63
6.1.2. Molturación.....	64
6.1.3. Estabilización.....	64
6.2 Humectación y fluidez	64
6.2.1. Puntos de humectación y de fluidez de Daniels.....	64
6.2.2. Separación de los puntos de humectación y de fluidez.....	65
6.3. Preparación de las pastas de molienda	65
6.3.1. Composición de las pastas de molienda	65
6.3.2. Un ejemplo	67
6.3.3. Concentración del vehículo en las pastas de molienda.....	68
6.4. Dispersión y molienda	68
6.4.1. Pinturas con base de ligantes en dispersión	68
6.4.2. Pinturas en base disolvente	69
6.4.3. Aportación de los dispersores de alta velocidad.....	69
6.4.4. Utillaje para la fabricación	70
7. Clasificación de las pinturas	71
7.1. Polímeros termoplásticos	71
7.2. Aceites	72
7.3. Alquídicas	72
7.4. Asfálticas.....	72
7.5. Acrílicas	73
7.6. Poliésteres saturados.....	73
7.7. Monómeros y poliésteres insaturados	73
7.8. Fenólicas.....	74
7.9. Amínicas	74
7.10. Vinílicas.....	74
7.11. Caucho clorado.....	75
7.12. Caucho ciclado.....	75
7.13. Epoxi	75
7.14. Poliuretano	75
7.15. Silicatos.....	76
7.16. Silicona	76
7.17. Otros ligantes	77

PARTE II

Materias primas

8. Ligantes o resinas	81
8.1. Aceites	82
8.1.1. Definición.....	82
8.1.2. Ácidos grasos.....	83
8.1.3. Composición de algunos aceites habituales en la formulación de pinturas	84
8.1.4. Clasificación empírica de la capacidad de secado	84
8.1.5. Aceites modificados.....	85
8.1.6. Solubilidad	85
8.1.7. Solubilización en agua	86
8.2. Resinas alquídicas.....	86
8.2.1. Definición.....	86
8.2.2. Componentes y características derivadas.....	87
8.2.3. Clasificación de las resinas alquídicas	88
8.2.4. Proceso de secado	89
8.2.5. Resinas alquídicas modificadas y sus aplicaciones	91
8.2.6. Alquídicas de altos sólidos	92
8.2.7. Alquídicas hidrodispersables	93
8.3. Bitúmenes y asfaltos.....	94
8.3.1. Definición.....	94
8.3.2. Características	94
8.3.3. Mezclas y disoluciones.....	94
8.3.4. Emulsiones acuosas	94
8.3.5. Solubilidad	95
8.3.6. Aplicaciones.....	95
8.4. Resinas acrílicas.....	95
8.4.1. Definición.....	96
8.4.2. Clasificación.....	96
8.4.3. Funcionalidad de las resinas termoendurecibles	97
8.4.4. Resinas acrílicas termoendurecibles diluibles en agua	98
8.5. Polímeros termoplásticos en dispersión.....	100
8.5.1. Definición y síntesis.....	101
8.5.2. Factores que influyen en las características	103
8.5.3. Componentes.....	104
8.5.4. Coalescentes y ajuste de la TMFF	105
8.5.5. Clasificación y descripción	105
8.5.6. Nuevos desarrollos	108

8.5.7. Características de las dispersiones	109
8.5.8. Aplicaciones.....	112
8.5.9. Disolventes	112
8.6. Poliésteres	113
8.6.1. Componentes.....	113
8.6.2. Clasificación.....	114
8.6.3. Acrilatos.....	115
8.6.4. Aplicaciones.....	115
8.6.5. Solubilidad	115
8.7. Resinas amínicas.....	116
8.7.1. Clasificación y componentes.....	116
8.7.2. Aplicaciones.....	118
8.7.3. Solubilidad	118
8.8. Resinas fenólicas.....	118
8.8.1. Definición.....	118
8.8.2. Clasificación.....	119
8.8.3. Aplicaciones.....	120
8.9. Resinas vinílicas	121
8.9.1. Componentes.....	121
8.9.2. Características	121
8.9.3. Aplicaciones.....	122
8.9.4. Solubilidad	122
8.10. Cauchos clorados y ciclados	123
8.10.1. Caucho clorado.....	123
8.10.2. Caucho ciclado.....	125
8.10.3. Solubilidad	125
8.11. Resinas epoxi	125
8.11.1. Definición y componentes.....	125
8.11.2. Clasificación.....	126
8.11.3. Propiedades.....	128
8.11.4. Modificaciones de las resinas epoxi.....	128
8.11.5. Endurecedores o agentes de curado.....	130
8.11.6. Disolventes reactivos	134
8.11.7. Estequiometría	134
8.11.8. Características	135
8.11.9. Resinas hidrodispersables.....	136
8.12. Poliuretanos	137
8.12.1. Reacciones de los isocianatos.....	137
8.12.2. Tipos de poliisocianatos.....	138
8.12.3. Tipos comerciales	141

8.12.4. Tipos de polioles	143
8.12.5. Estequiometría	144
8.12.6. Aplicaciones.....	145
8.12.6. Solubilidad	146
8.13. Silicatos.....	146
8.13.1. Clasificación y curado	147
8.13.2. Co-ligantes.....	148
8.14. Siliconas.....	149
8.14.1. Definición.....	149
8.14.2. Resinas modificadas	150
8.14.3. Aplicaciones.....	151
8.15. Otros ligantes	151
8.15.1. Silanos	151
8.15.2. Ésteres y éteres de celulosa	152
8.15.3. Colofonia y sus derivados	153
8.15.4. Resinas duras.....	154
8.15.5. Polisacáridos.....	154
9. Sistema pigmentario	157
9.1. Pigmentos.....	157
9.1.1. Características de los pigmentos	158
9.1.2. Pigmentos inorgánicos	162
9.1.3. Pigmentos orgánicos	168
9.1.4. Pigmentos anticorrosivos.....	180
9.1.5. Pigmentos metálicos.....	182
9.1.6. Pigmentos para efectos especiales.....	184
9.2. Cargas o fillers	184
9.2.1. Carbonatos	184
9.2.2. Sulfatos.....	185
9.2.3. Silicatos.....	186
9.2.4. Otras cargas	188
9.2.5. Elección de los pigmentos.....	189
10. Disolventes	191
10.1. Consideraciones sobre la toxicidad e impacto sobre el medio ambiente	192
10.2. Cálculo del VOC	193
10.3. Parámetros de solubilidad	194
10.4. Características	194
10.5. Elección de los disolventes	198

11. Aditivos	199
11.1. Humectantes y dispersantes	200
11.1.1. Humectación de los pigmentos.....	200
11.1.2. Dispersión y estabilización.....	200
11.1.3. Humectantes	201
11.1.4. Dispersantes y estabilizantes.....	201
11.2. Antiespumantes	205
11.2.1. Mecanismo de actuación.....	206
11.2.2. Miscibilidad o compatibilidad.....	207
11.2.3. Componentes.....	207
11.2.4. Evaluación de los antiespumantes.....	208
11.3. Agentes reológicos	209
11.3.1. Mecanismo de actuación.....	209
11.3.2. Agentes reológicos en sistemas acuosos	210
11.3.3. Agentes reológicos en sistemas con disolventes orgánicos o sin disolventes.....	219
11.4. Secantes	222
11.4.1. Secantes de superficie	223
11.4.2. Secantes de profundidad	223
11.4.3. Secantes trimetálicos.....	224
11.4.4. Agentes antipiel.....	224
11.5. Agentes de superficie	224
11.5.1. Problemas relacionados	225
11.6. Otros aditivos	232
11.6.1. Secuestrantes	232
11.6.2. Alcalinizantes.....	233
11.6.3. Inhibidores de corrosión	233
11.6.4. Bactericidas y conservantes.....	234
11.6.5. Modificantes de la conductividad.....	236
11.6.6. Coalescentes.....	237
11.6.7. Antigelificantes.....	238
11.6.8. Acelerantes.....	238
11.6.9. Absorbedores de humedad.....	238
11.6.10. Estabilizantes UV, antioxidantes y HALS	238

PARTE III

Control de calidad y características de las pinturas

12. Control de calidad.....	243
12.1. Finura de molido	243

12.2. Viscosidad y reología	245
12.2.1. <i>Viscosímetros de copa</i>	245
12.2.3. <i>Viscosímetro de burbuja Gardner-Hold</i>	248
12.3. Densidad.....	249
12.4. Tiempo de secado	250
12.5. Soportes de aplicación	250
12.6. Poder cubriente.....	252
12.6.1. <i>Poder cubriente</i>	252
12.6.2. <i>Rendimiento real</i>	254
12.7. Color	255
12.7.1. <i>Observación visual</i>	255
12.7.2. <i>Determinación con espectrofotómetro</i>	255
12.7.3. <i>El colorista</i>	258
12.8. Brillo y velo	259
12.8.1. <i>Brillo</i>	259
12.8.2. <i>Velo</i>	261
12.9. Nivelación y descuelgue	262
12.9.1. <i>Nivelación</i>	262
12.9.2. <i>Descuelgue</i>	262
12.10. Adherencia	263
12.10.1. <i>Ensayo de enrejado o cross-cut</i>	263
12.10.2. <i>Ensayo de adherencia por tracción</i>	265
12.11. Resistividad.....	266
12.12. Estabilidad en el envase	266
13. Características del film seco de pintura	267
13.1. Espesor de película.....	267
13.1.1. <i>Espesor del film húmedo</i>	267
13.1.2. <i>Espesor del film seco</i>	269
13.2. Características ópticas	273
13.2.1. <i>Opacidad y poder cubriente</i>	273
13.2.2. <i>Color</i>	273
13.2.3. <i>Brillo</i>	273
13.2.4. <i>Aceptación de color</i>	273
13.3. Características de transporte.....	274
13.3.1. <i>Permeabilidad al agua</i>	274
13.3.2. <i>Capacidad de transpiración</i>	275
13.3.3. <i>Resistencia al manchado</i>	276
13.3.4. <i>Resistencia a la corrosión</i>	277
13.4. Características mecánicas.....	280

13.4.1. Dureza	280
13.4.2. Resistencia a la tracción y elasticidad.....	284
13.4.3. Flexibilidad.....	285
13.4.4. Resistencia a la embutición	286
13.4.5. Resistencia al impacto	287
13.4.6. Resistencia al lavado	289
13.4.7. Resistencia a la abrasión	290
13.5. Resistencias químicas	291
13.6. Características de resistencia al exterior	292
13.6.1. Exposición directa al exterior.....	293
13.6.2. Métodos acelerados	293
13.7. Hojas de control de calidad	295

PARTE IV

Soportes o sustratos de aplicación

14. Sustratos, características y preparación de los mismos.....	299
14.1. Yeso	299
14.1.1. Yeso de aplicación manual.....	299
14.1.2. Yeso proyectado.....	300
14.1.3. Yeso de escayola	300
14.2. Madera	300
14.2.1. Presentación de la madera.....	300
14.2.2. Maderas duras y blandas	301
14.2.3. Maderas tropicales.....	301
14.2.4. Contrachapados	301
14.2.5. Aglomerados	301
14.2.6. Aplicación y características de las pinturas para madera.....	302
4.3. Cemento y hormigón.....	303
14.3.1. Preparación de la superficie	303
14.4. Hierro	304
14.4.1. Hierro laminado en caliente	304
14.4.2. Hierro laminado en frío	307
14.5. Zinc y metales ligeros	308
14.6. Plásticos.....	308

PARTE V

Formulación

15. Diseño y desarrollo del producto	313
15.1. Petición del diseño	313
15.2. Búsqueda de las materias primas.....	315
15.2.1. Elección del ligante o resina	316
15.2.2. Elección del sistema pigmentario	327
15.2.3. Elección de los aditivos	332
15.2.4. Fuentes de información	337
15.3. Desarrollo del producto.....	337
15.3.1. Condiciones de aplicación.....	338
15.3.2. Métodos de aplicación.....	338
15.3.3. Condiciones de secado.....	344
15.3.4. Desarrollo	345
15.4. Verificación	370
15.5. Validación del producto.....	371
15.6. Base de datos	372

PARTE VI

Defectos y problemas frecuentes

16. Problemas en el almacenamiento	375
16.1. Disminución de la viscosidad.....	375
16.2. Aumento de viscosidad	375
16.3. Sinéresis.....	376
16.4. Formación de pieles	376
16.5. Flotación de pigmentos	376
16.6. Posos duros	377
16.7. Formación de gases	377
16.8. Gelificación	377
17. Problemas de aplicación	379
17.1. Marcas de brocha	379
17.2. Pulverización seca	379
17.3. Descuelgues.....	379
17.4. Falta de poder cubriente	380
17.5. Brillo irregular.....	380
17.6. Color no homogéneo.....	380

17.7. Alargamiento del tiempo de secado.....	381
17.8. Cuarteamiento.....	381
17.9. Formación de arrugas en la superficie pintada	381
17.10. Formación de burbujas.....	382
17.11. Formación de cráteres.....	382
17.12. Falta de adherencia	383
17.13. Nota final.....	383
BIBLIOGRAFÍA	385

ANEXO I

Términos técnicos

Español-Inglés	387
Inglés-Español	397
Índice analítico	407

PARTE I

Generalidades y conceptos

Las pinturas líquidas son mezclas heterogéneas en forma de dispersión estable, cuando una pintura se aplica en capa delgada se transforma mediante procesos físicos, químicos o físico-químicos en una película continua y coherente con unas características que vienen determinadas por el diseño de su formulación.

Los componentes de la pintura son un sistema pigmentario, el vehículo fijo, disolventes y aditivos; cada uno de ellos aporta unas características concretas a la pintura elaborada. Aunque no necesariamente, todas las pinturas y recubrimientos deben contener estos elementos.

El sistema pigmentario está formado por pigmentos opacos y materiales de carga translúcidos. Este sistema pigmentario dará color, opacidad y determinadas resistencias según su composición y su contenido en la pintura.

El vehículo fijo, que puede llamarse también resina, ligante, polímero, etc., en función del tipo o naturaleza del mismo, es un producto, en general, filmógeno, que tiene capacidad para formar una película, su misión es la de aglomerar el sistema pigmentario y proporcionar una buena adherencia sobre el sustrato sobre el que se aplica la pintura, además de las características mecánicas, dureza, flexibilidad, etc., así como las propiedades de resistencia química que vienen determinadas por el tipo de ligante y la relación volumétrica entre este y el sistema pigmentario.

Los productos capaces de disolver o diluir las resinas reciben el nombre de disolventes, muchas resinas comerciales ya vienen disueltas en un disolvente para mejorar su manejabilidad. El disolvente tiene como misión el ajuste de viscosidad tanto de la pintura terminada como para su aplicación, también la elección de disolventes adecuados proporciona una velocidad de evaporación adecuada a cada caso.

Finalmente los aditivos son sustancias que, utilizadas en pequeñas proporciones, modifican o aportan determinadas características en unos casos y mejoran determinados procesos en otros.

En esta Parte se incluyen las relaciones entre el sistema pigmentario y el ligante, el proceso de formación de la película seca, los procesos de secado o curado, reología y viscosidad, tensión superficial y finalmente la fabricación del producto, conceptos todos ellos necesarios para diseñar una pintura con unas características determinadas. Finalmente se hace una clasificación de las pinturas según el tipo de ligante utilizado.

Relaciones entre el pigmento y el ligante

La relación entre el sistema pigmentario formado por pigmentos cubrientes y cargas y el ligante o resina es un factor del que dependen directamente todas las características de la pintura, el brillo, la textura, el color, la admisión de pastas colorantes, la opacidad o poder cubriente tanto en seco como en húmedo, la permeabilidad, la resistencia al frote en húmedo y en seco así, como las resistencias químicas y mecánicas.

A lo largo del tiempo esta relación se ha expresado de diversas formas, hasta mediados del siglo XX la relación se expresaba en peso y las sustituciones de unos pigmentos o cargas por otros se hacían de la misma forma, sin embargo la profundización en el estudio, por parte de los técnicos, deriva hacia valores fundamentados en la relación volumétrica, primero utilizando el índice de absorción de aceite (*OAI Oil Absorption Index*) y a partir de la década de los 50 en la concentración volumétrica de pigmento, en el film seco, gracias a las aportaciones de Asbeck y Van Loo en forma de la definición de CPV Crítico o CPVC, por sus siglas en inglés, *Critical Pigment Volume Concentration*.

1.1. Definiciones

Dependiendo de la relación entre sus componentes el film de pintura seca puede estar constituido solo por el sistema pigmentario y ligante o tener huecos llenos de aire, el cual constituiría el tercer componente del film.

Las consideraciones anteriores nos llevan a definir los siguientes parámetros:

1.1.1. PVC (*Pigment Volume Concentration*)

La concentración de pigmento en volumen se define como la fracción volumétrica de pigmento respecto al volumen total del film de pintura. Se expresa como indica la ecuación (1.1).

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_r} \quad (1.1)$$

Siendo: V_p = Volumen de pigmento.
 V_r = Volumen de resina o ligante.

El valor del PVC se puede expresar en % multiplicando por 100 la expresión anterior.

1.1.2. CPVC (*Critical Pigment Volume Concentration*)

En 1949 Asbeck y Van Loo en su artículo “Critical volume concentration relationship” definían el CPVC desde el punto de vista morfológico como “un film de pintura en el que hay la cantidad justa de ligante para mojar el pigmento y llenar todos los huecos entre las partículas del sistema pigmentario”.

En dicho artículo indican que el CPVC corresponde a un punto en el que todas las características del film sufren un cambio brusco de tendencia.

1.1.3. Factor de empaquetamiento

Este factor se define como la fracción volumétrica de pigmento sobre el total de volumen del film seco. En el factor de empaquetamiento se tienen en cuenta todos los posibles componentes del film de pintura, sistema pigmentario, ligante o resina y los huecos llenos de aire. Se expresa como indica la ecuación (1.2).

$$\phi = \frac{V_p}{V_p + V_r + V_a} \quad (1.2)$$

Siendo: V_p = Volumen de pigmento.
 V_r = Volumen de ligante o resina.
 V_a = Volumen de aire.

Si se atiende a la definición de CPVC del apartado anterior se observan tres posibilidades en el film seco, véase Figura 1.1.

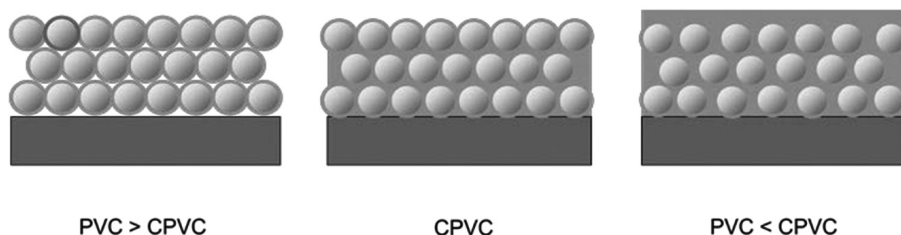


Figura 1.1. Situación de PVC respecto a CPVC.

A la derecha la cantidad de ligante es suficiente para llenar los huecos entre partículas de pigmento y existe un excedente que puede sobrenadar o producir una separación entre las partículas; el PVC se sitúa por debajo del CPVC.

En el centro la cantidad de ligante es la justa para llenar los huecos entre partículas, o sea, que se corresponde con $PVC = CPVC$.

Finalmente a la izquierda el ligante es insuficiente para llenar todos los huecos entre partículas y por tanto el PVC se sitúa por encima del CPVC.

1.1.4. Factor de empaquetamiento vs. PVC

De la Figura 1.1 podemos deducir que para $PVC = CPVC$, el PVC y el factor de empaquetamiento debe tener el mismo valor y por lo tanto no debe haber espacios huecos en el film. Sin embargo para valores del $PVC > CPVC$ la cantidad de huecos en el film seco aumenta tanto más cuanto mayor es la distancia entre ambos valores.

Debemos en este punto ver qué características del sistema pigmentario o del ligante afectan a estos dos parámetros. Los conocimientos actuales nos indican que el PVC de la pintura influye de forma decisiva en las características finales de esta, pero también que el empaquetamiento del sistema pigmentario tiene fuerte influencia en el CPVC. Con el fin de simplificar al máximo la exposición y teniendo en cuenta que los factores que definen el empaquetamiento influyen directamente en el CPVC, tomaremos estos factores como variables que afectan al CPVC.

1.2. Concentración crítica de pigmento en volumen

En este apartado se expone la forma experimental para determinar del CPVC, dos ejemplos de propuestas de determinación matemática así como los cambios de características que se producen antes y después de superar el valor del CPVC.

1.2.1. Determinación experimental del CPVC

Como indicaban Asbeck y Van Loo en su artículo, el CPVC es el PVC en el cual se producen cambios importantes en las características del film de pintura. Dependiendo de la característica, estos cambios son más o menos drásticos. En la Figura 1.2 (página siguiente) podemos ver la brusquedad relativa de algunos de ellos.

Mientras la tensión de secado tiene un máximo con un punto de inflexión, tanto en la fuerza de tinte como el brillo se produce un cambio de tendencia en el cual la evaluación se hace más difícil.

Las características que se ven afectadas cuando se alcanza el CPVC son de distinta índole:

Características ópticas:

- Brillo (disminuye al aumentar el PVC)
- Rebrillo o *sheen* (máximo en el CPVC)
- Poder cubriente (aumenta con el PVC)
- Poder de tinte (disminuye al aumentar el PVC)
- Dispersión de la luz (aumenta al aumentar el PVC)

Características de transporte:

- Impermeabilidad (disminuye al aumentar el PVC)
- Transpiración (aumenta al aumentar el PVC)
- Ensuciamiento (aumenta al aumentar el PVC)
- Oxidación (aumenta al aumentar el PVC)
- Ampollamiento (disminuye al aumentar el PVC)
- Resistencia al frote húmedo (disminuye al aumentar el PVC)

Características mecánicas:

- Tensión de secado (valor máximo en el CPVC)
- Adherencia (disminuye al aumentar el PVC)
- Resistencia al impacto (disminuye al aumentar el PVC)
- Resistencia a la embutición (disminuye al aumentar el PVC)
- Flexibilidad (disminuye al aumentar el PVC)
- *Mud cracking* (valor máximo en el CPVC)
- *Cold cracking* (valor máximo en el CPVC)

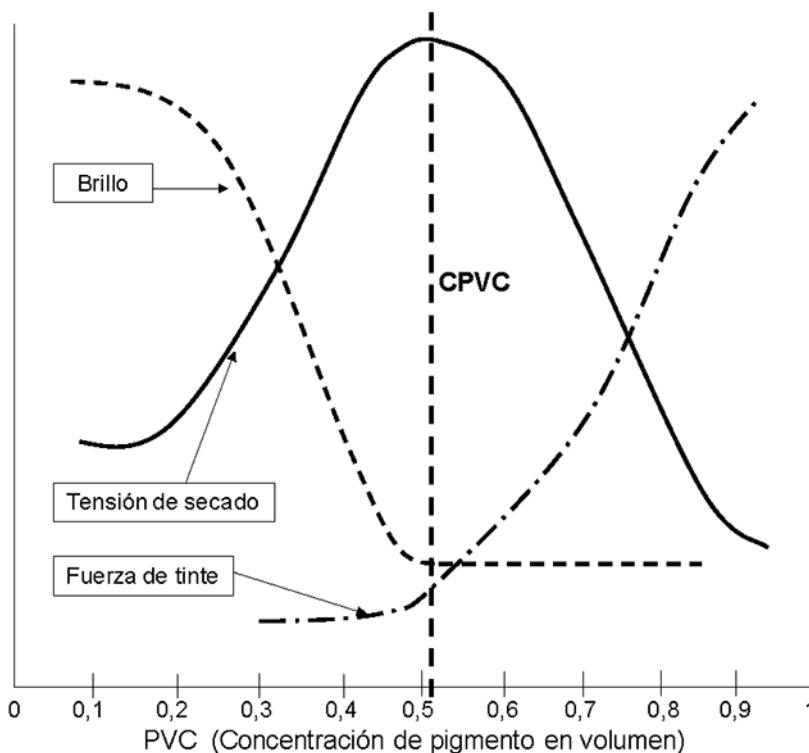


Figura 1.2. Variación de características según el PVC.

La sola enumeración de estas características nos indica la importancia de conocer en cada momento la situación de la formulación de una pintura con respecto al CPVC ya que de ello dependerán las características de esta.

Estas y otras características se utilizan con objeto de determinar el CPVC, sin embargo deberán utilizarse aquellas que son más fácilmente visibles y especialmente aquellas que muestran un punto de inflexión claro en el CPVC.

Dos son los métodos más utilizados, el *ensuciamiento* y la *tensión de secado* que se exponen a continuación. Debemos evidenciar que el método de ensuciamiento tanto en pinturas en base acuosa como en base disolvente es mucho más lento debido a la necesidad de que las probetas a ensayar deben estar completamente secas, lo que en la mayoría de los casos requiere un tiempo de 48 a 72 horas y en algunos hasta 20 días.

1.2.2. Método de la gilsonita (ensuciamiento)

El método de la gilsonita se basa en la capacidad de ensuciamiento de un film o película de pintura, o sea que está fundamentado en la porosidad o capacidad de absorción de esta.

Para efectuar este ensayo la pintura debe ser de color blanco o pastel y debe estar perfectamente seca y endurecida, si se trata de una pintura plástica deberá secarse durante 20 días a 20 °C y en el caso de pinturas de secado por oxidación, caso de las pinturas alquídicas, o por reacción, se deberá respetar el tiempo de secado o curado total.

Para efectuar este ensayo se debe preparar una solución al 10% de gilsonita en *white spirit*. Gilsonita es el nombre comercial de un betún natural cuyo punto de reblandecimiento se sitúa entre 155 y 165 °C y lo comercializa American Gilsonite. Esta solución una vez preparada se filtra con un tamiz de 40 micras de luz con objeto de eliminar partículas insolubles.

1. Para la determinación del CPVC se preparan diversas pinturas a intervalos regulares dentro del rango de PVC en el que se espera que esté situado el CPVC.
2. Se aplican con un espesor de película húmeda de 300 micras y se dejan secar durante el tiempo necesario. Es aconsejable 20 días en pinturas plásticas, 7 días en pinturas alquídicas y pinturas de dos componentes.
3. El ensayo propiamente dicho se efectúa sumergiendo las probetas pintadas durante 7 segundos en la solución de gilsonita e inmediatamente se limpian con *white spirit* limpio mediante un frasco lavador. Se secan cuidadosamente con un paño que no deje hilos y se dejan secar.
4. Se podrá observar que cuanto mayor es el PVC mayor es la intensidad de la mancha de gilsonita. Visualmente el CPVC corresponde al PVC en el que la zona sumergida tiene el mismo color que la no sumergida o el testigo sin sumergir.

La mejor forma de cuantificar el ensuciamiento es determinando la reflectancia de la película, como puede observarse en la Figura 1.3.

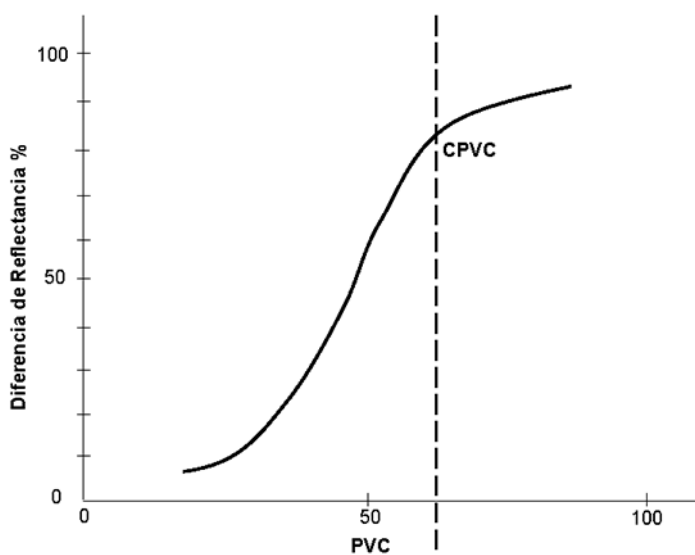


Figura 1.3. Variación de la reflectancia en función del PVC.

En el gráfico puede observarse un cambio de tendencia pero no un punto de inflexión, en este caso el CPVC está situado aproximadamente en el 60%.

La falta de exactitud junto al tiempo necesario para realizar el ensayo inclina, en la mayoría de los casos, a determinar el CPVC mediante el llamado método Kronos o de tensión de secado que se expone a continuación.

1.2.3. Método de la tensión de secado (método Kronos)

El método de Kronos se basa en las tensiones de secado que se producen en un film de pintura durante la evaporación de su disolvente, esta tensión produce una contracción en la película (una tendencia al cuarteamiento) que será mayor o menor en función de la dureza del ligante pero que alcanzará el máximo cuando el PVC alcance el valor del CPVC.

El ensayo para determinar el CPVC es sencillo y rápido de hacer. Pese a que algunas opiniones apuntan en sentido contrario, se puede decir que el CPVC puede ser determinado en pocas horas y con bastante exactitud. El método consiste en lo siguiente:

1. Si se supone que el CPVC puede estar situado entre unos márgenes determinados (por ejemplo, 40 y 80%) se prepara un kilo de pintura con un PVC situado en el 80%, o sea en el valor más alto.
2. Se hace una aplicación de la pintura con un aplicador de 200-300 micras de luz sobre probetas de cartón plastificado o polietileno de espesor no superior a las 100 micras. Inmediatamente se recortan las probetas en forma rectangular de 2-3 cm x 12-14 cm, se identifican y se dejan secar en

posición vertical apoyadas sobre la base de mayor longitud. En el caso de pinturas de secado con aportación de calor se procede al secado el tiempo y temperatura adecuados.

3. A la pintura restante se le añade la suficiente resina ligante para que el PVC se sitúe en el 70% (10 puntos por debajo del inicial) y se repite la operación anterior aplicando una nueva probeta.
4. Se repite la misma operación con PVC 60%, 50% y finalmente 40% y se dejan secar tal como se ha indicado en el Punto 2.

Después de varias horas (5-8 horas dependiendo de la temperatura ambiente) o de un secado en las condiciones adecuadas, se observan las probetas aplicadas tal como muestra la Figura 1.4.

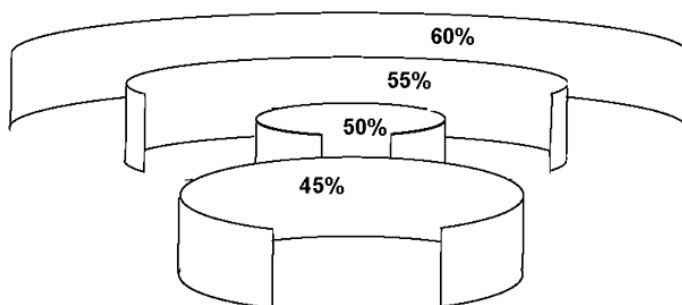


Figura 1.4. Determinación del CPVC por el método de la tensión de secado.

En la figura podemos ver que las probetas se han deformado y que la máxima deformación se ha producido a $PVC = 50\%$. En este punto se puede efectuar una segunda serie de ensayos siguiendo el mismo método, tomando valores y reduciendo el rango (situados entre 45 y 55%) y efectuando una aplicación cada 2% con lo que se tendrá un valor del CPVC muy ajustado desde el punto de vista práctico.

Observemos que para efectuar una aplicación se precisan aproximadamente 5 gramos de pintura, lo que nos lleva a afirmar que el error en el primer completado es inferior al 0,5% y que después de 5 ajustes de PVC el error máximo es del 2%.

1.2.4. Modelos matemáticos

Se han efectuado distintas tentativas de determinar matemáticamente el CPVC; los modelos matemáticos obtenidos siempre conllevan aportes en forma de un minucioso estudio de los factores que afectan al CPVC. Sin embargo estos modelos son siempre difíciles de utilizar en los laboratorios de desarrollo de que dispone habitualmente la industria de pinturas.

A continuación se exponen modelos matemáticos publicados por Restrepo¹.

Cuando se describan los factores que afectan el CPVC se observará que en función del nivel de dispersión, o dicho de otra forma, de la relación entre los tamaños de partícula del pigmento y de sus agregados, se verá que el CPVC puede tener

diferencias muy notables dependiendo de dicha relación. Al máximo CPVC que se puede obtener se le llama UCPVC según las siglas en inglés *Ultimate Critical Pigment Volume Concentration*.

En las ecuaciones (1.3) y (1.4) se muestra un modelo para pinturas en base disolvente.

$$UCPVC = \left[1 + \frac{OAI_{sp} \times \rho_{sp}}{100\rho_r} \right]^{-1} \quad (1.3)$$

$$CPVC = UCPVC - UCPVC^2 \left[1 - \frac{d}{D} \right]^3 \quad (1.4)$$

Siendo:

- OAI_{sp} = Índice de absorción aceite del sistema pigmentario.
- P_{sp} = Peso específico del sistema pigmentario.
- P_r = Peso específico del ligante.
- d = Diámetro medio de la partícula de pigmento.
- D = Diámetro medio de la partícula de agregado.

Es evidente que para la determinación del diámetro medio del tamaño de partícula y del agregado se precisa un utillaje que comúnmente no está disponible en los laboratorios de desarrollo y por otra parte el tiempo necesario para determinar estos valores posiblemente es superior al necesario para efectuar una determinación vía ensayo.

En las ecuaciones (1.5) y (1.6) se muestra un modelo para pinturas en base acuosa.

$$CPVC = \left[1 + b \frac{WAI_{sp}}{100} \rho_{sp} \right]^{-1} \quad (1.5)$$

$$b = \left[1 + \frac{d_r}{2d_{sp}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.6)$$

Siendo:

- WAI_{so} = Índice de absorción de agua.
- P_{sp} = Peso específico del sistema pigmentario.
- d_r = Diámetro medio de partícula de resina.
- d_{sp} = Diámetro medio del sistema pigmentario.

Como en el caso anterior la dificultad de tener el utillaje adecuado y el tiempo de determinación justifican la utilización de métodos de ensayo físicos.

1.2.5. ¿Cuándo es preciso calcular el CPVC?

El cálculo del CPVC se hace necesario cuando la pintura tiene como principal misión la protección del soporte. Es especialmente recomendable su cálculo cuando las características de transporte deben estar perfectamente controladas, tal es el