

INTRODUCCION

La nitrocelulosa como material filmógeno es conocida ya hace medio siglo. Todo este intervalo de tiempo ha servido para estudiarla desde todos los ángulos posibles y esto hace que lo publicado sobre la misma en estos últimos años sea escaso, tocando temas muy particulares.

El estudio de la celulosa y nitrocelulosa como polímero, material plástico y filmógeno puso a punto la técnica y métodos para poder estudiar y conocer toda la serie de nuevos polímeros surgidos después de la Segunda Guerra Mundial. Principalmente en el campo de los barnices para la madera, tenemos los basados en resinas de urea-melamina-formaldehído, poliéster y poliuretano.

Todo lo anterior hace de la nitrocelulosa piedra fundamental en el conocimiento de todo material filmógeno, no solo por las posibilidades de compatibilidad que posee este material, sino porque ésta misma compatibilidad sirve en la técnica del recubrimiento para modificar y mejorar todos los nuevos tipos de filmógenos que han surgido posteriormente a ella. Con lo cual resulta lo que tantas veces se ha producido en la técnica, que un antiguo material que iba a ser desbordado por otros más modernos no solo vuelve a resurgir con mayor pujanza, espoleado por la necesidad de competir, sino gracias a sus sobresalientes propiedades, sobre todo su rápido secado, buena humectación y compatibilidad, permite mejorar estas cualidades en otros tipos de barnices que los poseen en grado más deficiente.

Además hay otro punto importante en favor de la nitrocelulosa: de ella se sabe lo que se puede obtener. Al destapar un bote de un barniz nitrocelulósico, no suele haber generalmente sorpresas, cosa que no siempre ocurre con los demás tipos de barnices de dos componentes. Esto sucede también en los sistemas de recubrimiento, en donde es frecuente el acabado de muebles, a base de un fondo de poliéster y terminación nitrocelulósica; pues bien, las sorpresas vienen casi siempre por la capa de fondo y casi nunca por el acabado.

II). Resistencia a los productos domésticos. - Sin excederse demasiado en la agresividad de un producto, es interesante comprobar la resistencia de un recubrimiento a los productos caseros más corrientes: solución jabonosa, alcohol, vino, salsas, etc.

Además de los anteriores se pueden realizar más ensayos adicionales, entre los que cabe señalar: someter las muestras barnizadas a ciclos de humedad ($H_r = 90\%$) y sequedad; comportamiento de la pieza al aserrado, clavado, taladrado y resistencia al rayado.

10. INFLUENCIA DE LA NITROCELULOSA EN OTROS TIPOS DE BARNICES.

Basándonos en el polímero filmógeno, cuatro son los tipos de barnices fundamentalmente utilizados en el acabado de muebles: nitrocelulosa, urea-melamina/alquídica, poliéster no saturado e isocianato/poliéster. Parecía que la nitrocelulosa iba a ser desplazada por los nuevos tipos de resinas sintéticas, pero no ha sido así, sino que debido a sus propiedades excepcionales no solo ha aumentado en valor absoluto el consumo de la misma, sino que ha servido para mejorar las propiedades, principalmente la aplicación, en los restantes tipos de barnices.

Esta doble propiedad excepcional se debe a su capacidad filmógena, obtenida por un rápido proceso físico de evaporación de disolventes. Este doble carácter, filmógeno-rápido secado, unido a su versátil compatibilidad con disolventes, plastificantes y resinas, posibilidad de modificar su fuerte carácter polar mediante una mayor o menor nitración; y su buena humectación que facilita su extendido y adhesión, debido a sus soluciones de baja viscosidad superficial respecto a la madera, ha hecho a la nitrocelulosa el polímero aditivo por excelencia. Y ello pese a que su carácter de termoplástico le confiere ya en principio un límite a la resistencia mecánica y química de la película seca.

Como dijimos anteriormente, estas excelentes propiedades son aprovechadas por los dos sistemas: para mejorar las propiedades de aplicación en los sistemas urea-melamina y poliuretano, para obtener una mayor resistencia de la película seca en los barnices de madera y para mejorar el extendido, con superficies mates igualadas, en los barnices de poliéster no saturado.

Resulta pues interesante hacer observar que cuando ha habido necesidad de obtener, en las modernas cadenas de aplicación, acabados de secado rápido, se ha tenido que recurrir de nuevo al secado físico y por tanto a la nitrocelulosa, sacrificando en parte la resistencia de la película seca que se habría obtenido si se hubiese recurrido para la formación de la misma a una reacción exclusivamente por curado.

10.1. Sistemas nitrocelulosa/urea-melamina/alquídica.

Estos sistemas se conocen por distintos nombres: barnices "reactivos", barnices en-

durecibles por ácido, acabados endurecibles con temperatura de horno baja (low backe finish).

En un principio, el sistema se limitó a la combinación urea/melamina/alquídica. Ya de por sí este sistema al reaccionar entre sí la resina de amina con la alquídica, da lugar a un polímero reticulado filmógeno. En este caso, la resina amínica comunica dureza y fragilidad y la alquídica flexibilidad.

El sistema más utilizado en barnices para madera es, por motivos de costo, resina urea/alquídica. Este sistema puede simplificarse aún más utilizando resinas de urea internamente plastificadas. En el primer caso la relación urea/alquídica/nitrocelulosava ría entre amplios límites del orden de 1/1/0, 2 a 1/1 - 1-2/0,6. En el segundo caso la relación suele ser urea-plastificada-nitro, 3/1.

En ambos casos lo primero que se advierte, al comparar con sistemas no nitrados, es un más rápido secado y dureza inicial de película más elevada.

La presencia de nitrocelulosa obliga a variar completamente la combinación de disolventes. Ya no basta la combinación alcoholes/aromáticos del tipo Butanol/xileno.

Además la presencia de auténticos disolventes de la nitrocelulosa es necesaria si se desean soluciones con alto contenido en sólidos y viscosidad baja. Como los ésteres suelen interferir en la reacción de la amina con la alquídica, suele recurrirse a cetonas. Con el fin de abaratar, se utilizan las combinaciones alcoholes/aromáticos, presentes en todos los sistemas en que intervienen la nitrocelulosa. Dado que el diluyente xileno, posee un grado de evaporación bajo, se necesita como disolvente final otro que tenga un menor grado de evaporación. Para ello se recurre a los metil, etil y butilgli-
coles.

La presencia de la nitrocelulosa, presenta en algunos casos, problemas de rebar-
nizado. Si el sistema de catalisis utilizado es uno de secado rápido a base de 2 compo-
nentes, con pot-life cortos, a base de ácido p. toluensulfónico, no suelen presentarse
problemas aún al aplicar una segunda capa de barniz, una vez transcurridos el tiempo
de solidificación del sistema. Pero si el catalizador es del tipo de un sólo componente,
con el catalizador incorporado del tipo fosfato ácido de butilo, fosfato ácido de etilo,
entonces si existe la posibilidad de hinchamientos y ampollamientos de la capa inferior,
si esta al menos no ha curado parcialmente. Por ello estos sistemas, lo mismo los que
llevan nitro que los que no lo llevan, requieren un horneado a temperatura de unas 60°C
con el fin de acelerar el curado.

La presencia de la nitrocelulosa afecta también de forma adversa a la capacidad
de relleno del barniz. Mientras en los sistemas resina/amina/alquídica o resina amina
plastificada, se pueden obtener sistemas con reatos sólidos de 40-45 % a viscosidades
adecuadas para su aplicación con la presencia de las nitro no es posible pasar del 30 %.
Por ello y, teniendo en cuenta que los modernos tableros de partículas poseen un mínimo
hinchamiento-merma con débil contracción-dilatación y menos aún en el caso de barni-

ces para interiores, las nitrocelulosas pueden ser de peso molecular relativamente bajo de 1/4, del tipo 375 D.B.P. e incluso 330 D.B.P. que como es sabido proporcionan películas menos tenaces pero dan soluciones menos viscosas.

La presencia de nitro provoca un mayor amarilleamiento de la película seca, que es más pronunciado con las resinas de urea que con las de melamina.

0.10.2. Sistema nitrocelulosa/poliuretano.

Debido a la exigencia creciente de acabados de rápido secado curado, se estudiaron una serie de posibilidades con el fin de aumentar la rapidez de secado de los barnices a base de isocianatos. Como consecuencia de ello se propusieron acelerantes a base de amina que acortan la reacción de curado pero también limitan el pot-life; se introdujo el sistema fondo activo, a base de un filmógeno de secado físico que lleva incorporado el acelerante, el cual actúa sobre la película de barniz de isocianato que se aplique sobre él; aparecen los barnices a base de isocianatos polifuncionales de isocianurato; y finalmente queda otra posibilidad, que es la introducción de la nitrocelulosa.

La nitrocelulosa en los barnices de isocianato va siempre incorporada en el componente que contiene el poliéster o la alquídica, siempre que haya compatibilidad entre ellos. En estos casos los barnices de poliuretano obtenidos, no sólo acortan su secado, sino que además es posible modificar la viscosidad del barniz, posibilidad interesante dada la baja viscosidad que presentan los barnices de poliéster/isocianato. Como la película seca de poliuretano posee excelentes propiedades físicas, pueden emplearse nitrocelulosas de baja viscosidad del tipo 375 D.B.P. Sin embargo, un aumento excesivo de la cantidad de nitrocelulosa puede perjudicar sensiblemente las propiedades físicas y la resistencia general de la película. Otro efecto adverso es el amarilleamiento, que ya lo producen los isocianatos aromáticos pero que es aún más pronunciado si se halla presente la nitrocelulosa. Sin embargo, si el isocianato es de tipo alifático y seleccionando el tipo de alquídica no secante, este incremento de amarilleamiento no se produce, ni aún empleando cantidades grandes de nitrocelulosa.

Este sistema nitro/poliéster/isocianato es particularmente interesante en capas de fondo de rápido secado que llevan incorporadas Estearato de zinc, y que pueden ser lijadas a los pocos minutos, seleccionando el tipo de disolvente y la temperatura del horno de secado.

0.10.3. Sistema nitrocelulosa-poliéster no saturado.

En general las propiedades físicas de la película de poliéster quedan desmejoradas con la adición al barniz de otro tipo de resina. La nitrocelulosa mejora, como siempre, el tiempo de secado y la capacidad de extendido del barniz pero también aporta una serie de desventajas como son la necesidad de agregar grandes cantidades de disol-

ventes. Esto puede hacer que el secado inicial sea rápido pero que el secado-curado final sea lento con lo cual aparecen inconvenientes a la hora del lijado. Además la nitrocelulosa provoca amarilleamiento de la película a la luz y al calor.

Pero si en el caso de poliésteres no saturados la introducción de nitrocelulosa en el barniz no aporta una mejora sustancial, si interviene en forma más o menos directa en sistemas de recubrimiento. Por ejemplo en el caso de aplicación de poliésteres con fondo activo, el fondo es un barniz a base de nitrocelulosa. También es frecuente el sistema de acabado a base de poliéster no saturado/nitrocelulosa. La primera capa es de poliéster no saturado que deja una superficie lijable libre de poros y la segunda es de nitrocelulosa, que da el acabado final con buen extendido y rápido secado.

0.11. ESTABILIDAD DE BARNICES DURANTE EL ALMACENAMIENTO.

Los barnices y lacas de nitrocelulosa son disoluciones de determinados tipos de la misma con muy diversas mezclas de disolventes junto con otras sustancias (resinas plastificantes, colorantes, pigmentos y aditivos-diversos) con el fin de obtener una amplia gama de propiedades de la película seca.

Como el componente filmógeno y a veces único, en el barniz, es la nitrocelulosa, de ella dependerán fundamentalmente las propiedades de la película seca. Por tanto, cualquier alteración que sufra la misma durante el almacenamiento repercutirá inevitablemente en la película.

El polímero de nitrocelulosa puede sufrir tres tipos de alteraciones perjudiciales: degradación, desnitración y coloración. Principalmente la primera es de gran importancia porque afecta directamente a la estructura del edificio de la película seca.

0.11.1. Degradación.

Ya que la degradación de cualquier polímero viene acompañado por una disminución en la viscosidad de sus soluciones, esta ha sido la forma de control seguida por todos los autores, viendo las desviaciones que sufría a lo largo del tiempo con respecto a la viscosidad inicial.

En lo que sigue vamos a informar sobre algunos de los factores que influyen en la alteración de la viscosidad: calor, luz, tipo de nitrocelulosa, empastado, material de envases, resinas y pigmentos. Resulta casi imposible estudiar la sola acción de una variable y desde luego en la práctica la alteración en la viscosidad tiene que ser consecuencia de la interacción de varios factores.

Calor.

La acción del calor sobre barnices nitrocelulósicos ha sido estudiada por algunos

autores entre ellos KRAUS. Esto tiene especial importancia en el caso de aplicación en caliente, con el fin de preparar barnices en los que la nitrocelulosa sufra un mínimo de degradación. En relación con esto se establece además que en igualdad de temperatura la caída de viscosidad es mayor cuanto mayor resulta su grado de polimerización. Este punto ha sido confirmado también posteriormente por NIESEN.

Luz.

La acción de la luz que puede pasar a través de un envase de vidrio sobre un barniz nitrocelulósico tiene un marcado efecto en la degradación y pérdida de viscosidad del barniz. Casi todos los ensayos de estabilidad de almacenamiento realizados por NIESEN se efectúan a la luz y en la oscuridad y en ellos se aprecia siempre una mayor caída de viscosidad para el barniz almacenado a la luz para iguales condiciones de partida y cualquiera que sea la composición del barniz ensayado.

Tipo de nitrocelulosa.

Con el fin de estudiar la influencia de tipo de nitrocelulosa sobre la degradación y pérdida de viscosidad de un barniz, NIESEN, prepara una serie de soluciones de distintos tipos de Nitrocelulosas con acetato de butilo todas ellas con igual viscosidad inicial, lo que obliga a diluir adecuadamente las soluciones tipo, preparadas todas ellas con igual concentración de nitrocelulosa. Las medidas de viscosidad a los 170 días, almacenando en oscuridad, muestran una apreciable mayor caída de viscosidad para los tipos de nitrocelulosa que presentan, en igualdad de concentración, mayor viscosidad.

Empastado.

La preparación de empastados o soluciones de la más alta concentración posible en nitrocelulosa como producto semielaborado para la preparación de distintos barnices y lacas, es práctica corriente en fabricación. NIESEN en su trabajo demuestra que para un tipo dado de nitrocelulosa, a mayor tiempo de empastado, diluyendo el empastado convenientemente a una viscosidad fija dada, hay menor caída de viscosidad. Si en vez de lana se utilizan "chips", la caída es más pronunciada.

Esto parece significar que a mayor tiempo de empastado hay mayor degradación y por tanto, partimos de soluciones que necesitan mayor concentración de nitrocelulosa para igual viscosidad y, como hemos dicho anteriormente, son las que durante el almacenamiento presentan menor caída de viscosidad, pues partimos de nitrocelulosa de peso molecular más bajo. Esta caída de viscosidad es también más pronunciada cuando el almacenamiento no se hace en la oscuridad.

Material del envase.

De acuerdo con unos ensayos realizados por la firma Wolf, u. Co., los envases metálicos de cobre, zinc y hierro, se comportan mal y activan la degradación, mientras que los de estaño y aluminio van mejor.

Resinas.

Los ensayos son realizados por NIESEN en recipiente de vidrio a 20°C a la luz y en la oscuridad partiendo de un barniz con nitrocelulosa de viscosidad media plastificando con DSP y variando unicamente el tipo de resina, utilizando para ello distintas marcas comerciales que corresponden a distintas clases de resinas: colofonia-maleico, alquídicas cortas no secantes, urea, melamina, vinílica, acrílicas. Después de un periodo de almacenamiento de 14 meses, se observan algunas diferencias en la variación de la viscosidad. Las alquídicas y maleicas tienden a disminuirla, mientras que un tipo de vinílicas ensayadas aumenta considerablemente la viscosidad.

Dado el limitado número de ensayos realizado por NIESEN, lo único que se puede afirmar es que las distintas resinas utilizadas en barnices nitrocelulósicos actúan de forma diversa sobre la viscosidad durante el almacenamiento del barniz.

En otra serie de ensayos utilizando cuatro resinas comerciales correspondientes a una maleica, cetónica, melamina y alquídica corta no secante para ser adicionada a una solución plastificada de nitrocelulosa recién preparada con una relación nitrocelulosa/resina, 1/1, se observaron los siguientes efectos sobre la viscosidad durante el almacenamiento.

- Se confirma la distinta influencia sobre la viscosidad de las resinas empleadas.
- Se confirma igualmente que utilizando soluciones de nitrocelulosa de baja viscosidad, por ejemplo E330 en vez de E510, la caída de viscosidad, durante el almacenamiento es menor.

Ahora bien, si la solución de nitrocelulosa se mantiene en almacenamiento durante un cierto tiempo, antes de agregarle la resina, la caída de viscosidad durante el almacenamiento de la mezcla es menor.

0.11.2. Desnitración.

Lo mismo el calor que la luz provocan la descomposición de la nitrocelulosa con desprendimiento de óxidos de nitrógeno. Este fenómeno que puede ser lento a las temperaturas ambientes y fuera de la luz, se ve frecuentemente acelerado si el medio es básico. La consecuencia es pérdida de solubilidad, coloración e imprevisibles propiedades de la película seca.

En un barniz este fenómeno no es probable pero si lo es en el caso de lacas si los pigmentos-cargas no se han elegido evitando los que presentan carácter básico. Por ejemplo, ensayos acelerados con lacas negras a base de negro de carbón y negro de brea de huesos, muestran un gran desprendimiento de gas en el caso de la brea de huesos y nulo cuando se usa negro de carbón pero es que el negro de huesos es básico y el negro de carbón no.

Por tanto, en el caso de que sea imprescindible la presencia de un pigmento de carácter básico se hace necesario neutralizar dicha basicidad. Para ello, se han propuesto varios ácidos (clorhídrico, fosfórico, tartánico) pero parece que el más adecuado y compatible, aunque en dosis más elevadas (0,01 % a 0,05 % sobre nitrocelulosa seca) es el ácido cítrico.

0.11.3. Coloración.

La mayoría de los factores antes apuntados: calor, luz, resinas, envase, etc., provocan o aumentan el color inicial del barniz. Durante el almacenamiento en ausencia de calor y luz y prescindiendo del mayor o menor aporte de color inicial al barniz debido generalmente a la resina, el factor que más afecta al progresivo aumento de color es el envase. Este aspecto especialmente interesante en barnices del tipo WATER WHITE en los que al menos en principio lo que interesa es una disolución incolora que se mantenga inalterable durante el almacenamiento.

El aumento del color del barniz se debe principalmente a la presencia de iones pesados principalmente de hierro. Según esto, para prevenir la coloración es conveniente:

- Evitar en lo posible toda contaminación por hierro.
- Utilizar recipientes esmaltados.
- Evitar la introducción de agua en el barniz. Esto evitaría la corrosión del envase. Para ello, sería conveniente utilizar disolventes con bajo contenido de agua y emplear nitrocelulosa humectada con butanol deshidratado en lugar de los tipos humectados con etanol o isopropanol, ya que el butanol es posible obtenerlo más anhidro.

También en este caso un medio ácido o la presencia de determinados aniones que fijan los iones hierro formando complejos ha demostrado ser útil para prevenir la coloración como, por ejemplo, pequeñas cantidades (0,1 % sobre resto sólido) de ácido fosfórico, tartánico, cítrico, etc.

I N D I C E

	página
PRESENTACION	1
INTRODUCCION	3
0.0. CELULOSA	5
0.1. DERIVADOS DE LA CELULOSA	6
0.2. FABRICACION DE NITROCELULOSA.....	8
0.3. TIPOS COMERCIALES DE NITROCELULOSA	9
0.4. ENSAYOS Y RECONOCIMIENTO DE LA NITROCELULOSA ..	10
0.5. PROPIEDADES FISICAS DE LA NITROCELULOSA CONSIDERA DA COMO RECUBRIMIENTO	11
0.6. DISOLVENTES Y DILUYENTES	12
0.7. PLASTIFICANTES	16
0.8. RESINAS	18
0.9. FORMULACION DE BARNICES NITROCELULOSICOS	19
0.9.1. Tipos de barnices nitrocelulosicos	19
0.9.2. Ensayos y requisitos a reunir por un barniz	21
0.10. INFLUENCIA DE LA NITROCELULOSA EN OTROS TIPOS DE BARNICES	24
0.10.1. Sistemas nitrocelulosa/urea-melamina/alquídica ...	24
0.10.2. Sistemas nitrocelulosa/poliuretano	26
0.10.3. Sistemas nitrocelulosa/poliéster no saturado	26
0.11. ESTABILIDAD DE BARNICES DURANTE EL ALMACENAMIE <u>N</u> TO	27
0.11.1. Degradación	27
0.11.2. Desnitración	29
0.11.3. Coloración	30
1.0. ENSAYOS DE LOS BARNICES RECIBIDOS	31
1.1. CARACTERISTICAS DE LOS BARNICES	31
1.1.1. Aspecto	31
1.1.2. Color	31
1.1.3. Viscosidad	33
1.1.4. Peso específico	34
1.1.5. Materia fija y volátil	34
1.1.6. Identificación de barnices nitrocelulosicos	35

	página
1.2. CARACTERÍSTICAS DE SU APLICACION	35
1.2.1. Tiempo de secado	35
1.3. CARACTERÍSTICAS DE LA PELICULA SECA	37
1.3.1. Dureza pendular	37
1.3.2. Rayado	37
1.3.3. Plegado	38
1.3.4. Resistencia al impacto	38
1.3.5. Resistencia al frotado	39
1.3.6. Cold-Check	41
1.3.7. Resistencia térmica superficial	42
1.3.8. Resistencia al cigarrillo	42
1.3.9. Cambio de color	44
1.3.10. Resistencia a los productos domésticos	45
BIBLIOGRAFIA	49
