

R E S U M E N

En el presente trabajo se ha pretendido, en los diferentes temas que se tratan, hacer un estudio de los barnices de poliéster de fabricación nacional. No obstante, se ha procurado, más que la fría aplicación de una norma, ahondar en lo posible, no solo consultando y aplicando varias normas o procedimientos, sino adoptando las existentes al estudio de este tipo de barniz.

Por otro lado, con el fin de ayudar a informar al lector para el ensayo correspondiente, en casi todos los apartados y, particularmente, en algunos, se profundiza hasta tal punto que el tema tratado es de una formación general suficiente para abordar el estudio de cualquier otro tipo de barniz, concretamente nos referimos al color, reología - de fluidos y permeabilidad.

El volumen consta de tres partes bien definidas:

- 1). ASPECTOS GENERALES, en la que se incluyen los diferentes tipos de barnices recibidos, limpieza, preparación y acondicionamiento del material soporte para la aplicación del barniz, sistemas de aplicación y acondicionamiento del soporte barnizado para un ensayo posterior como película "seca" con el fin de que el proceso de secado transcurra en condiciones fijas y determinadas.
- 2). CARACTERISTICAS DEL BARNIZ, DE SU APLICACION Y DE LA PELICULA "SECA", en la cual ya se aprecian, a su vez, otras tres partes bien definidas.
 - a). Propiedades físicas y químicas del barniz, tal y como se encuentra en el bote, que comprende los apartados del 1.1 al 1.8, inclusive.
 - b). Ensayos que afectan a su aplicación y que comprende los apartados del 1.9 al 1.12, inclusive.
 - c). Algunas características de la película "seca", que comprende los apartados del 1.13 al 1.20, inclusive. Dado que las características de la película "seca" varían con el tiempo, los ensayos se han realizado a las 24 horas y en días sucesivos.

3). En APENDICES, se recoge un resumen de resultados, un glosario limitado de términos y la bibliografía y libros consultados que, junto con una relación de los aparatos existentes y utilizados, ponemos en conocimiento y a disposición de los industriales.

Como indicamos al principio no se han exahustivado, ni mucho menos, las características de la película "seca" y por ello, nos veremos obligados a ampliar este apartado con una segunda publicación a la que invitamos, con sus sugerencias, a los interesados.

ooo0ooo

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

La caracterización de un barniz, generalmente una composición líquida con materiales en disolución y /o suspensión y /o emulsión, que se convierte en una película sólida y transparente o translúcida, su aplicación y propiedades de la película "seca", requiere el conocimiento de materias tan diversas como el análisis de altos polímeros, reología, fluidos y colorimetría, entre otras que difícilmente pueden abordarse con plenitud sin concurso de distintos especialistas.

En el caso de barnices de poliéster, que han adquirido en la Europa Continental, en nuestro país, un gran incremento, el problema aún se complica más, si tenemos en cuenta, que la mayoría de las normas y trabajos convencionales están basados pensando en barnices a base de alquídicas o nitrocelulosa, formados por altos polímeros que endurecen por secado al aire o quedan como resto, por un proceso puramente físico de evaporación de un disolvente, a diferencia de los barnices de poliéster que dejan películas "sets" (set) a través de reacciones químicas de adición.

Otro elemento a complicar el problema ha sido la madera. Como los barnices de poliéster se utilizan, casi sin excepción, para el recubrimiento de maderas, hemos procurado incluir la misma en todos los ensayos de resistencia, que haya sido posible, pero la madera es anisótropa y heterogénea, química y anatómicamente, lo que conduce a la dispersión en los resultados y a elevar, por tanto, el número de ensayos a realizar.

Ambos factores, el tipo de polímero, su endurecimiento y características de la película "seca" y el tipo de soporte, la madera, nos ha obligado a estudiar previamente cada uno de los ensayos a realizar, así como las normas a seguir para llevarlo a cabo, presentándonos, de forma ordenada las tres cuestiones siguientes:

1. Interés o no del ensayo. Por ejemplo, resistencia a la embutición, resistencia al gas, etc.
2. El ensayo es interesante, pero el ceñirnos estrictamente a una norma no nos permite sacar conclusiones ni aun comparativamente. Se impone pues, guardando el espíritu de la norma, hacer modificaciones.

3. Proponer nuevos tipos de ensayos o modificación total de los existentes.

Esto nos ha obligado a ensayos previos, no solo de las normas, sino de las modificaciones. De aquí, las introducciones previas en cada uno de los ensayos, con el fin de dar una idea general de métodos y justificación del procedimiento seguido. Esto, como se comprenderá, entraña graves riesgos y está sujeto a disconformidades y críticas, por parte del especialista, que nosotros por supuesto, estamos dispuestos a considerar, discutir y tener en cuenta.

La elección y ordenación de los métodos de ensayo han seguido el orden convencional: métodos de ensayo destinados a caracterizar el barniz, métodos de ensayo relativos a su aplicación y métodos de ensayo destinados a caracterizar la película "seca".

Con el fin de aclarar algunos conceptos que se repiten a lo largo de la obra, conceptos que requieren una terminología especial, hemos incluido también un glosario de términos, que entraña dificultades y ello por dos razones:

1. La terminología utilizada, procede de traducciones de la literatura especializada principalmente de origen anglosajón.
2. Lo mismo en la literatura extranjera que en la española, hay un empleo indistinto de términos, que no solo puede quitar precisión a la exposición, sino crear confusión.

Este punto de la terminología, es sabido, constituye un problema aun sin resolver, en cualquier rama de la técnica, pero, prescindiendo de la correcta versión al castellano, vamos a discutir algunos conceptos fundamentales, que nos han preocupado a lo largo del trabajo. Nos referimos a los términos anglosajones, curing, drying y set:

- 1). Curing. Se refiere a los procesos químicos más o menos exotérmicos de adición y/o condensación, por el cual, una película de barniz en estado líquido se transforma en estado sólido, dando lugar a un polímero reticulado más o menos termoestable.

En el caso de barnices de poliéster, se refiere a la reacción entre el monómero vinílico y el copoliéster no saturado, que da lugar a un copolímero reticulado.

- 2). Drying. Se refiere a procesos puramente físicos mediante los cuales la película líquida se transforma en sólida, por ejemplo, por evaporación del disolvente, caso de barnices de nitrocelulosa.
- 3). Set. Este último término se refiere a los procesos físicos y químicos mediante los cuales, la película líquida se transforma en sólida, por ejemplo como en el

caso del barniz de poliéster, por evaporización del disolvente y parte del monómero y por reacción, por adición de este con el copoliéster no saturado.

Por tanto, parece lo más correcto, utilizar el término set, cuya traducción al castellano, hablando en términos técnicos, desconocemos. En vista de ello, cuando a lo largo del trabajo hablemos de curing (curado), nos referimos al proceso químico de formación del copolímero y cuando hablemos de set ("secado"), nos referimos a los procesos físicos y químicos que intervienen al pasar una película líquida a estado sólido. Finalmente, dejamos el término drying (secado) al proceso de transformación de la película por medios puramente físicos.

De aquí se deducen los términos, película "seca" y película seca.

Dentro de los ensayos que caracterizan la película "seca", hemos tenido en cuenta, dentro de lo posible, el factor tiempo. Es sabido que, en general, las reacciones de polimerización, que conducen a polímeros termoestables reticulados, continúan y, por tanto, la película se hace cada vez más dura y frágil. Esto hace que su dureza, resistencia térmica y módulo de elasticidad aumente, disminuyendo, no obstante, los de cargas dinámicas como choque y resiliencia, resistencia a los cambios térmicos y flexibilidad. Por estas causas, más que la fría aplicación de una norma, y dentro de los límites de tiempo impuestos, hemos tenido en cuenta esta variable, al menos con el fin de llevar al ánimo del lector el hecho elemental, de gran importancia, de que en una película de barniz, principalmente en el caso de barnices que endurecen a través de una reacción química, prescindiendo fundamentalmente del medio ambiente, a causa de continuar esta reacción de polimerización, se están modificando las propiedades de la película en el sentido antes indicado, principalmente en los primeros días o semanas de su aplicación.

Finalmente, y para una próxima publicación, hemos dejado temas tan interesantes como envejecimiento natural y artificial; resistencia a la niebla salina; color, amarillamiento, decoloración y fijación del color; adhesión y penetración, que requieren mucho tiempo para su realización y mayor número de muestras, si el soporte es madera.

I N D I C E G E N E R A L

| | Páginas |
|--|---------|
| PRESENTACION | 1 |
| RESUMEN | 3 |
| INTRODUCCION | 5 |
| 0.0. ASPECTOS GENERALES | 9 |
| 0.1. Barnices recibidos | 11 |
| 0.2. Relación de Fabricantes, tipos de barnices y forma de empleo.... | 11 |
| 0.3. Limpieza y preparación de soporte | 13 |
| 0.4. Imprimación | 19 |
| 0.5. Acondicionamiento a Temperatura y Humedad relativa constante - del soporte barnizado | 20 |
| 0.6. Sistemas de aplicación | 27 |
| 0.7. Tipos de barnices..... | 32 |
| 1.0. CARACTERISTICAS DEL BARNIZ, DE SU APLICACION Y DE LA PELICULA SECA | 37 |
| 1.1. Conservación, aspecto y control | 40 |
| 1.2. Color | 42 |
| 1.3. Viscosidad | 141 |
| 1.4. Peso específico | 215 |
| 1.5. Reactividad | 231 |

| | Páginas |
|---|---------|
| 1.6. Contenido en materia fija y volátil | 279 |
| 1.7. Índice de acidez | 283 |
| 1.8. Análisis químicos | 287 |
| 1.9. Tiempo de aplicación (pot life) | 303 |
| 1.10. Tiempo de "secado" | 306 |
| 1.11. Espesor de película "húmeda" y "seca" | 311 |
| 1.12. Resto fijo de película | 322 |
| 1.13. Dureza { Pendular Rayado Abrasión | 326 |
| 1.14. Resistencia al impacto | 369 |
| 1.15. Flexibilidad | 376 |
| 1.16. Permeabilidad al vapor de agua | 387 |
| 1.17. Resistencia a los cambios de temperatura | 396 |
| 1.18. Resistencia térmica superficial | 408 |
| 1.19. Resistencia a los productos domésticos | 426 |
| 1.20. Resistencia al cigarrillo | 440 |
| 2.0. APENDICES | 449 |
| 2.1. Cuadro - Resumen de Resultados | 451 |
| 2.2. Resumen de Resultados - Gráficos por ensayos | 452 |
| 2.3. Glosario | 460 |

| | Páginas |
|--|---------|
| 2.4. Relación de aparatos existentes en el Laboratorio, empleados en los ensayos de barnices | |
| 2.5. Bibliografía | 476 |
| Algunas de las publicaciones que poseemos relativas a la tecnología de barnices, pinturas y plásticos | 481 |
| Indice de casas fabricantes | 483 |
| Indice de barnices de poliéster | 484 |

oo0oo

1.6. CONTENIDO EN MATERIA FIJA Y VOLATIL

1.6.1. INTRODUCCION.

La realización de este ensayo en barnices permite dar una idea cuantitativa del resto fijo no volátil que quedará cuando al extender un barniz y transcurrido un cierto tiempo se hayan evaporado los disolventes y diluyentes volátiles.

Las normas españolas y extranjeras coinciden en cuanto al procedimiento y técnica operatoria y en general la norma refleja lo que realmente se busca, o sea, averiguar el peso de la película que quedará. Ello se debe a que el polímero constituyente del vehículo fijo de cualquier barniz en general, o está formado por un polímero ya constituido (lacas de nitrocelulosa) o un polímero de fase intermedia de formación (barniz de doble reaccionante) o se trata de un simple aceite secante. En cualquier caso el vehículo fijo no es volátil o muy poco volátil y el disolvente cumple exclusivamente esta función y al ser extendido el barniz, se evapora.

Sin embargo, en el caso de los barnices de poliéster no saturado la situación cambia, pues aquí el disolvente consta generalmente de un monómero vinílico (estireno) líquido y volátil pero al mismo tiempo reaccionante que al copolimerizar por adición con el poliéster no saturado dará lugar a la macromolécula reticulada que forma la película de barniz.

Por tanto, si realizamos el ensayo según la norma INTA 160231, por ejemplo, y conseguimos inhibir la reacción de adición, lo que obtendremos será el contenido en copoliéster del barniz original como resto fijo no volátil evaporándose el monómero vinílico o el monómero, más un disolvente inerte en el caso de que el barniz lo posea.

Con el ensayo realizado en estas condiciones, no conoceremos pues el peso de la película que realmente se obtiene en las condiciones normales de aplicación, generalmente a la temperatura ambiente. Ello nos obliga a considerar un nuevo tipo de ensayo para los barnices de poliéster que nos indique el peso de película obtención en las condiciones normales de aplicación que se detallan en otro apartado y que llamaremos "Resto fijo de película" en barnices de poliéster.

1.6.2. PROPOSITO.

Determinar la materia fija y la materia volátil en un barniz base de poliéster.

Como hemos indicado anteriormente, la materia fija coincidirá aproximadamente con el contenido en copoliéster (por exceso porque es de esperar que algo del monómero vinílico se fije al copoliéster) y la materia volátil con el contenido (por defecto) aproximadamente en monómero y disolvente si lo hubiera.

1.6.3. REALIZACION DEL ENSAYO

1.6.3.1. Material.

- 1 - Placa de vidrio de 6 cm. de lado.
- 2 - Hilo metálico rígido.
- 3 - Embudo de separación.
- 4 - Balanza analítica.
- 5 - Desecador.
- 6 - Estufa.

1.6.3.2. Reactivos.

- 1 - Hidroquinona.

1.6.3.3. Procedimiento.

- 1 - Tomar una cantidad de barniz en el embudo separador.
- 2 - Adicionar una pizca de hidroquinona y homogeneizar lo mejor posible. Pesarse, p_{e1} .
- 3 - Pesarse la placa de vidrio con el hilo metálico, p_1 .
- 4 - Agregar un gr. aproximadamente de barniz del embudo a la placa. Pesarse el embudo, p_{e2} .

$$p_e = p_{e1} - p_{e2}$$

5 - Se extiende el barniz sobre la placa con el hilo y se coloca en la estufa a 70 grados centígrados.

6 - Pesar la placa al cabo de las 5 horas y luego sucesivamente hasta peso constante enfriando previamente en el desecador con cloruro cálcico, p_2 .

$$p = p_2 - p_1$$

1.6.4. RESULTADO.

El contenido en materia no volátil en % se obtiene por la expresión:

$$\% M_{nv} = \frac{p \cdot 100}{p_e}$$

El contenido en materia volátil será:

$$\% M = 100 - M_{nv}$$

Los resultados obtenidos figuran en el cuadro nº 39.