



Proporciones de cargas y resinas en diferentes formulaciones de vinilos estimando la influencia del CPVC en sus propiedades

Yulieth Bravo Caballero

Trabajo de grado presentado para optar al título de Ingeniera Química

Asesor

Juan Miguel Marín Sepúlveda Doctor (PhD) en Ciencias Químicas

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Ingeniería Química
Medellín, Antioquia, Colombia
2022

Cita	(Bravo Caballero, 2022)
Referencia	Bravo Caballero, Y. (2022). <i>Proporciones de cargas y resinas en diferentes formulaciones de vinilos estimando su influencia del CPVC en sus propiedades</i> [Trabajo de grado profesional]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
Estilo APA 7 (2020)	



Asesor externo: Diana Alzate y Fabián Aguirre

Asesor interno: Juan Miguel Marin Sepúlveda

Institución interna: Universidad de Antioquia

Institución externa: Invesa



Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director: Jesús Francisco Vargas Bonilla.

Jefe departamento: Lina María González Rodríguez.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Agradecimientos

A los Ingenieros Químicos Diana Alzate y Fabián Aguirre por el tiempo que me dedicaron en la empresa, en el cual aprendí tanto en lo profesional como en lo personal, a los chicos del Centro Tecnológico por el apoyo que me brindaron en el laboratorio y a la empresa Invesa S.A por darme la oportunidad de poder realizar mi práctica y mi trabajo de grado en ella.

Tabla de contenido

Resumen	8
Abstract	9
Introducción	10
1 Objetivos	11
1.1 Objetivo general	11
1.2 Objetivos específicos.....	11
2 Marco teórico	12
PVC (Pigment Volume Concentration).....	13
CPVC (Critical Pigment Volume Concentration).....	13
Pigmentos y Cargas	14
Determinación experimental del CPVC	15
Poder ligante (BI)	16
Absorción de aceite (OAI)	16
Temperatura mínima de formación del film TMFF	18
3 Metodología	18
Determinación del CPVC de la pintura base agua	18
Influencia del coalescente las propiedades.....	19
Evaluación de propiedades dos puntos por encima y dos puntos por debajo del CPVC (sin coalescente y con coalescente).....	19
Tamaño de partícula de la resina 1, 2, 3 y 4.....	19
Determinación del Binder Index	19
Absorción de aceite	20
Modelo de Absorción de aceite.....	21
Absorción de aceite y el PVC	21

4 Resultados y Análisis	22
Influencia del coalescente en el CPVC	23
Evaluación de propiedades dos puntos por encima y dos puntos por debajo del CPVC (sin coalescente y con coalescente)	24
Tamaño de partículas de las resinas	28
Determinación del Binder Index	29
Propiedades de las mezclas de cargas en los diferentes sistemas evaluados.....	31
6 Conclusiones	37
7 Recomendaciones.....	38
Referencias	39

Lista de tablas

Tabla 1	Factores y niveles del diseño experimental.....	20
Tabla 2	Combinaciones posibles en el diseño experimental.....	20
Tabla 3	Valores de las propiedades obtenidos con diferentes porcentajes de coalescente	23
Tabla 4	Valores comparativos de las propiedades en las cuatro resinas	27
Tabla 5	Valores aproximados de CPVC del látex en cada sistema.....	30
Tabla 6	Binder Index del sistema Titanio – Carbonato- Talco	30
Tabla 7	Binder Index del sistema Titanio-Carbonato 1 – Carbonato 2.....	31
Tabla 8	Binder Index del sistema Titanio-Carbonato1 – Extender	31
Tabla 9	Modelos de absorción volumétrica de aceite	35
Tabla 10	PVC versus CPVC bin,pvc para el sistema Titanio-Caolín	35
Tabla 11	PVC versus CPVC _{bin,pvc} para el sistema Titanio-Carbonato	36

Lista de figuras

Figura 1 Prueba de Gilsionite para los 8 vinilos	22
Figura 2 Representación gráfica de los resultados de las pruebas de brillo, amarillamiento y poder cubriente	22
Figura 3 Variación de las propiedades en función del coalescente.....	24
Figura 4 Representación gráfica de los datos obtenidos para el brillo, amarillamiento y poder cubriente(Resina 1)	25
Figura 5 Representación gráfica de los datos obtenidos para el brillo, amarillamiento y poder cubriente(Resina 2)	25
Figura 6 Representación gráfica de los datos obtenidos para el brillo, amarillamiento y poder cubriente (Resina 3)	26
Figura 7 Representación gráfica de los datos obtenidos para el brillo, amarillamiento y poder cubriente (Resina 4))	26
Figura 8 Comparación de las propiedades evaluadas de las cuatro resinas	27
Figura 9 Tamaño de partícula de la resina 1	28
Figura 10 Tamaño de partícula de la resina 2	28
Figura 11 Tamaño de partícula de la resina 3	29
Figura 12 Tamaño de partícula de la resina 4	29
Figura 13 Representación gráfica de las propiedades para cada sistema.....	30
Figura 14 Variación del brillo vs porcentaje de carbonato para cada sistema	32
Figura 15 Variación del amarillamiento vs porcentaje de carbonato1 para cada sistema.....	32
Figura 16 Variación del poder cubriente vs porcentaje de carbonato1 para cada sistema.....	33
Figura 17 Absorción de aceite para cada sistema	33
Figura 18 Datos graficados para las mezclas binarias	35

Resumen

Este trabajo tuvo como objetivo determinar la influencia de las cargas y la resina utilizadas en la fabricación de los vinilos, en propiedades como el brillo, porosidad y poder cubriente. Además se determinó la concentración crítica de volumen de pigmento CPVC y el índice ligante BI. Se realizaron varias formulaciones de vinilos variando el porcentaje, tipos de cargas y resinas analizando las variaciones de las propiedades con la adición de un agente coalescente.

Se empleó un modelo de absorción de aceite variable de un artículo guía, preparando mezclas binarias de dióxido de titanio- caolín y dióxido de titanio-carbonato, con el fin de encontrar el CPVC de cada sistema, para esto se realizaron absorciones de aceite de las mezclas variando la fracción volumétrica de las cargas, se graficaron los resultados y se ajustaron a un polinomio de grado 3, donde se estimaron los coeficientes para obtener así una función matemática que describiera la absorción de aceite en cualquier campo para luego realizar el cálculo del $CPVC_{bin}$, PVC.

Palabras clave: resinas, cargas, vinilos, CPVC, BI, absorción

Abstract

The objective of this work was to determine the influence of the fillers and the resin used in the manufacture of vinyl, on properties such as gloss, porosity and covering power. In addition, the critical volume concentration of CPVC pigment and the BI binder index were determined. Various vinyl formulations were made, varying the percentage, types of fillers and resins, analyzing the variations in properties with the addition of a coalescent agent.

A variable oil absorption model of a guide article was used, preparing binary mixtures of titanium dioxide-kaolin and titanium dioxide-carbonate, in order to find the CPVC of each system, for this, oil absorptions of the mixtures varying the volumetric fraction of the loads, the results were plotted and adjusted to a polynomial of degree 3, where the coefficients were estimated to obtain a mathematical function that would describe the absorption of oil in any field and then perform the calculation of the CPVCbin , PVC.

Keywords: resins, fillers, vinyls, CPVC, BI, absorption

Introducción

Las pinturas base agua (vinilos) se formulan con valores de PVC muy variados; muchos de ellos superan el valor crítico y en consecuencia aumenta sensiblemente el riesgo de formación de grietas y cambios en el desempeño y propiedades de la pintura. Resulta entonces de fuerte interés la evaluación en laboratorio del citado valor crítico ya que muchas propiedades de las pinturas sufren un cambio marcado por encima del CPVC (Calvo Carbonell, Pinturas y Barnices, 2014).

El punto del CPVC (concentración crítica de volumen de pigmento), se puede determinar a través de diferentes propiedades de la película seca tales como porosidad, ampollamiento, resistencia a la abrasión húmeda, brillo, poder cubriente, blancura, etc.

El problema a abordar fue dirigido a la determinación de las cantidades óptimas de resina y cargas en el cual se encuentre el CPVC de los vinilos y evidenciar cómo cambian sus propiedades físicas además de determinar el índice ligante (BI) (Invesa, 2022).

La forma en que se llevó a cabo el trabajo fue mediante ensayos a nivel de laboratorio con diferentes resinas (tamaño de partícula) y proporciones diferentes de cargas, con estos datos se determina el CPVC y el BI y se observa cómo se ven afectadas algunas propiedades como brillo, poder cubriente y porosidad (Invesa, 2022).

En la vida real la absorción de aceite de una mezcla pigmento/ extender no es constante al modificar la composición de la mezcla, por lo tanto, es necesario modelar estos datos de absorción en relación con la formulación de los PVC. El punto de partida fue modelar curvas de mezclas binarias de Dióxido de titanio- Extender con un polinomio de grados 3, para determinar el CPVC óptimo del sistema (Lestarquit, 2016). Basados en este modelo matemático del artículo Geometry of a paint film: Basics revisited by Bernard Lestarquit se logró modelar la absorción de aceite volumétrica en mezclas binarias de pigmento y extender

1 Objetivos

1.1 Objetivo general

Determinar la proporción de resina y cargas en diferentes formulaciones de vinilos que conduzcan a una mayor eficiencia en sus propiedades.

1.2 Objetivos específicos

- Establecer el CVPC teórico a partir de mediciones de absorción de aceite de las diferentes cargas y mezclas de estas.
- Identificar variaciones de algunas propiedades de los vinilos como brillo, poder cubriente y porosidad según la relación de resina y cargas, y con esto determinar el CPVC y el BI; también observar la influencia del agente coalescente en las propiedades.
- Utilizar un modelo matemático de absorción de aceite variable en mezclas binarias de dióxido de titanio y extender para encontrar el CPVC del látex.

2 Marco teórico

Las pinturas líquidas son mezclas heterogéneas en forma de dispersión estable, los componentes son: un sistema pigmentario, el vehículo fijo, disolventes y aditivos; cada uno de ellos aportan unas características concretas a la pintura elaborada (Calvo Carbonell, Pinturas y Barnices, 2014).

El sistema pigmentario son partículas sólidas que aportan color, opacidad, y cubrimiento. Dentro de los pigmentos se incluye las cargas que forman una armadura que refuerza la película de pintura y abaratan el costo.

El vehículo fijo, puede llamarse también resina, ligante, polímero; es un producto filmógeno, que tiene capacidad de formar 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. El disolvente tiene como misión el ajuste de viscosidad tanto de la pintura terminada como para su aplicación.

Finalmente, los aditivos son sustancias que, utilizadas en pequeñas proporciones, modifican o aportan determinadas características, por ejemplo: aplicación, descuelgue, reología, nivelación, protección microbiológica.

El proceso de fabricación de los vinilos es totalmente físico en la cual se homogenizan disolventes, resinas y los aditivos que ayuden a dispersar y estabilizar la pintura, posteriormente se añaden en agitación los pigmentos y cargas y se efectúa una dispersión a alta velocidad con el fin de romper los agregados de pigmentos y cargas (Calvo Carbonell, Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología, 2009).

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 (Calvo Carbonell, Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología, 2009).

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 los valores fundamentados en la relación volumétrica, primero utilizando el índice de absorción de aceite (*OAI Oil Absortion Index*) y a partir de la década de los 50 en la concentración volumétrica de pigmento, en el film seco, gracias a los aportes de Asbeck y Van Loo en forma de la definición de PVC Crítico o CPVC, por sus siglas en inglés, *Critical Pigment Volume Concentration*. Las consideraciones anteriores nos llevan a definir los siguientes parámetros (Calvo Carbonell, Pinturas y Barnices, 2014):

PVC (Pigment Volume Concentration)

La concentración de pigmento se define como la fracción volumétrica de pigmento respecto al volumen total del film de pintura. Se expresa como indica la ecuación 1:

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_r} * 100\% \quad \text{Ec. 1}$$

Con:

V_p = volumen del pigmento

V_r = volumen de resina o ligante

CPVC (Critical Pigment Volume Concentration)

Se define como la cantidad justa de ligante para mojar el pigmento y llenar los espacios entre las partículas del sistema pigmentario. Se define como sigue:

$$CPVC = \frac{1}{\left(1 + \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i * OAi}{\rho_l * 100}\right)} \quad \text{Ec. 2}$$

Con:

ρ_l = densidad aceite de linaza

OAi = absorción de aceite de cada carga o pigmento

ρ_i = densidad de cada carga o pigmento

Pigmentos y Cargas

Dióxido de Titanio: pigmento blanco que posee un elevado poder de cubrimiento, brillo y su resistencia a la luz y al exterior es excelente, además tiene una resistencia a los agentes químicos muy elevada (Calvo Carbonell, Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología, 2009).

Las pinturas de alta calidad que usan dióxido de titanio (TiO_2) prémium se benefician de las características excepcionales de los pigmentos, incluido el alto brillo y un índice muy alto de refracción, lo que hace que TiO_2 sea el pigmento blanco más ampliamente utilizado en pinturas en la actualidad. Al agregar TiO_2 a las pinturas se mejoran características como retención de color, brillo, dispersabilidad, facilidad de aplicación, blancura (Ti-Pure, 2022).

Carbonato de calcio: es una de las cargas más utilizadas en la fabricación de pinturas, el Carbonato de Calcio proporciona mayor poder de cobertura en seco, aumentando así el rendimiento en pinturas de alta calidad, sintéticas de aceite y en otros revestimientos. Los Carbonatos son de gran blancura y al no interferir en el color de la pintura, contribuyen a su opacidad y a que la pintura cubra, sin perjudicar las superficies. También son utilizados en sistemas de recubrimientos y pinturas ofreciendo un excelente brillo, buenos valores de Hegman, con alta velocidad de incorporación y buenas propiedades de superficie en sistemas a base solvente y agua (Industrial Minerals Greases and Lubricants, s.f.).

Talco: El talco se utiliza como relleno en pinturas. La forma laminar de las partículas de talco mejora la suspensión de sólidos en la lata y ayuda a que la pintura líquida se adhiera a la pared sin descolgarse. El talco en polvo es de un color blanco muy brillante, esto hace que el mineral sea un excelente relleno en la pintura porque sirve para blanquear y dar brillo a la pintura (Possehl, 2021). Debido a la naturaleza hidrofóbica, a su inercia química y a su estructura laminar, los talcos forman una barrera efectiva limitando la penetración en la película seca de pintura del agua y otros agentes agresivos. Mediante una adecuada orientación de las partículas de talco, se aumenta la resistencia a la corrosión y la durabilidad de la pintura (REFiL, s.f.).

Caolín: es un extender típico, debido a su tamaño y forma laminar ofrece mayor cubrimiento en seco y húmedo que otros extendedores, reduciendo el consumo de dióxido de titanio, en la elaboración de una pintura, así como otorgando mayor flexibilidad a la película disminuyendo el cuarteamiento. También ofrece un suave acabado a la superficie, evitando que se ensucie fácilmente y mejorando la lavabilidad del recubrimiento (MATHIESEN, 2020).

Coalescente: se llaman así a productos que añadidos en determinadas proporciones reducen la TMFF (temperatura mínima de formación de film: temperatura a la cual se forma una película continua y transparente). Son insolubles en agua y son capaces de disolver o ablandar el polímero (Calvo Carbonell, Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología, 2009)

Determinación experimental del CPVC

Las características que se ven afectadas cuando se alcanza el CPVC son los siguientes:

- Brillo
- Poder cubriente
- Porosidad

La medición e interpretación del concepto del CPVC en los denominados recubrimientos base aceite o base disolvente (recubrimientos que emplean resinas en solución como ligantes), está muy extendido y hay una aceptación general en la literatura a cerca del significado y valor del CPVC en estos sistemas. Aunque la dificultad en la determinación experimental del CPVC (RESTREPO) empleando métodos experimentales ha limitado su utilidad a los formuladores de pinturas. Sin embargo, el uso del concepto del CPVC en los recubrimientos base agua (recubrimientos que emplean resinas en dispersión como ligantes), ha sido mucho más limitado y de cierto modo desconocido. El CPVC encontrado a partir de diferentes métodos de determinación experimental a menudo no coinciden entre sí, mientras que en los sistemas base disolvente este comportamiento no ocurre tan apreciablemente. Por tanto, esto ha llevado a muchos autores a hacer correcciones empíricas para el aparente desacuerdo en los métodos de determinación del CPVC en pinturas base agua.

Berardi, por ejemplo, definió el “índice de poder ligante” (BPI –Binder Power Index-), basándose en el hecho de que las resinas en dispersión poseen una menor capacidad relativa de humectar los pigmentos. El BPI está definido como la relación de la cantidad en volumen de aceite de linaza requerido para humectar y llenar completamente los espacios vacíos de una cantidad dada de pigmento, y la cantidad en volumen (con base en los sólidos) de la resina en dispersión requerida para obtener el mismo grado de humectación de dicha cantidad de pigmento (RESTREPO).

El CPVC determinado para un contenido de pigmento dado en un recubrimiento base agua es usualmente más bajo que el CPVC obtenido para el mismo contenido de pigmento cuando éste es medido en un recubrimiento basado en una resina en dispersión. Estos resultados indican que, el CPVC no sólo está relacionado con el efecto del pigmento en el recubrimiento, sino que también está relacionado con el hecho de que el ligante se encuentre en dispersión (RESTREPO). El binder index se calcula con la ecuación 3:

Poder ligante (BI)

Es posible obtener analíticamente una expresión que relacione el $CPVC_{oil}$ con el $CPVC_{látex}$, y se muestra en la ecuación 3:

$$BI_{látex} = \frac{CPVC_{látex}(1-CPVC_{oil})}{CPVC_{oil}(1-CPVC_{látex})} \quad \text{Ec. 3}$$

Con:

$CPVC_{látex}$ = punto CPVC calculado con prueba de gilsionite

$CPVC_{oil}$ = punto CPVC calculado con la absorción de aceite

Absorción de aceite (OAI)

El concepto del índice ó valor de absorción de aceite (OAI, oil absorption index), considerado desde un punto de vista teórico, está relacionado con el área superficial del pigmento, sus características superficiales, su naturaleza polar o no polar y los diferentes factores que afectan el factor de empaquetamiento del pigmento. Involucra además los conceptos de absorción, humectabilidad, capilaridad, entre otros. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, el OAI es una medida del ligante (al 100% de sólidos) requerido para llenar sustancialmente los huecos o espacios entre las partículas del pigmento, bajo las condiciones particulares de dispersión, especificadas por el procedimiento de la prueba. La medición del OAI se basa en la norma ASTM D281, y consiste en humectar una cantidad dada de pigmento, gota a gota con aceite de linaza hasta obtener una masa homogénea y “pastosa”. El resultado se reporta como: [gr. de aceite de linaza gastados/100 gr. de pigmento]. Así, el punto de absorción final de la prueba (el OAI) corresponde a una condición de máxima consistencia.

Se puede afirmar que, la determinación del OAI es una prueba extremadamente subjetiva, ya que el punto final es difícil de establecer y muchos estudios han demostrado que diferentes laboratorios que utilizan el mismo método de medición del OAI llegan a diferir en los resultados en relaciones de hasta 2:1 (RESTREPO).

Las propiedades por evaluar se describen a continuación:

- **Brillo:** se entiende como la fracción luminosa reflejada por la muestra con el mismo ángulo que la radiación incidente. Los brillómetros o medidores de brillo son los instrumentos utilizados para medir la reflexión especular de un objeto o superficie de forma controlada y fiable. Existen tres diferentes condiciones geométricas de medición: 20° para pinturas brillantes, 60° para pinturas semimates y satinadas y 85° para pinturas mates (ALONSO FELIPE, 2020).
- **Poder cubriente:** es la capacidad de un pigmento de ocultar el fondo cuando se incorpora a un vehículo adecuado y se extiende sobre una superficie en forma de película de espesor uniforme. En la película de pintura el pigmento absorbe y dispersa la luz. En la dispersión de la luz tiene influencia decisiva el índice de refracción del pigmento, cuanto más diferencia exista entre el índice de refracción del pigmento y el índice de refracción del vehículo, mayor será el poder cubriente (ALONSO FELIPE, 2020).
- **Ensuciamiento:** se produce cuando la porosidad de la película es elevada, ya que permite la penetración de suciedad disuelta en agua, que es tanto mayor cuanto más lejano sea el PVC por encima del CPVC. Como puede verse, está ligado a la porosidad (Calvo Carbonell, Pinturas y Barnices, 2014). Se realiza mediante el método de la gilsonita que se describe a continuación:

Método de la gilsonite (ensuciamiento) (CALVO CARBONELL, 2014): 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.

Para efectuar este ensayo se debe preparar una solución al 10% de gilsonita en *white spirit* (varsol). Gilsonite es el nombre comercial de un betún.

1. Para la determinación del CPVC se preparan diversas pinturas a intervalos irregulares dentro del rango de PVC en el que se espera que esté situado el CPVC.
2. Se aplica con un espesor de película húmeda de 300 micras y se dejan secar durante el tiempo necesario (20 minutos en el ventilador).
3. Se aplica a las probetas pintadas durante 1 minuto la solución de gilsonita e inmediatamente se limpian con *white spirit* limpio. Se secan cuidadosamente con un paño y se dejan secar.
4. 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.

Temperatura mínima de formación del film TMFF

Cada polímero en emulsión posee de una temperatura determinada para formar una película transparente y dura, a esta temperatura se le llama TMFF.

3 Metodología

Determinación del CPVC de la pintura base agua

Para determinar experimentalmente el CPVC, se preparó una base compuesta por agua, espesante, dispersante y antiespumante; luego se adicionaron las cargas y los pigmentos (dióxido de titanio, carbonato y talco), de esta base se preparó una cantidad suficiente para los ocho vinilos, manteniendo la cantidad de base igual, pero variando el contenido de resina, de mayor a menor cantidad.

Estas muestras fueron aplicadas en lenetas y se les leyeron las siguientes propiedades: brillo y poder cubriente. También se realizó el método de la gilsonite (ensuciamiento) y se leyó el amarillamiento a cada muestra; esto con el fin de obtener el CPVC por medio de gráficas y además de manera visual mediante la prueba de gilsonite.

Influencia del coalescente las propiedades

Una vez determinado el punto de CPVC se evaluaron 3 niveles de coalescente (1%, 3% y 5%) para determinar la variación de las propiedades. Estas muestras fueron aplicadas en lenetas y se les leyeron las propiedades descritas en el párrafo anterior.

Evaluación de propiedades dos puntos por encima y dos puntos por debajo del CPVC (sin coalescente y con coalescente)

Se prepararon cuatro bases con agua, espesante, dispersante y antiespumante; luego se adicionaron las cargas y los pigmentos (dióxido de titanio, carbonato y talco) y se agregaron cantidades diferentes de resinas, de mayor a menor cantidad.

Estas muestras fueron aplicadas en lenetas y se les leyeron las propiedades correspondientes. Luego, a estas bases se le agregó una cantidad de coalescente fija 3% y se realizó la lectura de las propiedades. Estos ensayos fueron realizados para cuatro resinas con diferentes tamaños de partículas.

Tamaño de partícula de la resina 1, 2, 3 y 4

Se determinó el tamaño de partícula de las resinas por medio del equipo Bluewave el cual emplea la difracción láser para la lectura.

Determinación del Binder Index

Antes de determinar el Binder Index se determinó el CPVC del látex para cada sistema manteniendo constante el dióxido de titanio y la relación de cargas se realizaron vinilos variando la cantidad de resina y se leyeron las propiedades descritas anteriormente.

Por medio de un diseño de experimentos de dos variables (cargas: carbonato, talco, extender) se realizará el siguiente diseño de experimentos, variando los porcentajes de cargas y dejando fijo el porcentaje de dióxido de titanio:

Se realizaron vinilos para los siguientes sistemas:

A: carbonato y B: talco

A: carbonato 1 y B: carbonato 2

A: carbonato 1 y B: extender

Tabla 1 Factores y niveles del diseño experimental

Factores	Niveles
A	a1:15%
	a2:35%
	a3:20%
	a4:30%
	a5:50%
	a6:0%
B	b1:15%
	b2:35%
	b3:20%
	b4:30%
	b5:50%
	b6:0%

Con los datos de la tabla anterior se tienen las siguientes combinaciones posibles:

Tabla 2 Combinaciones posibles en el diseño experimental

Combinación de tratamientos	Respuesta
a1b2	A:15%; B:35%
a2b1	A:35%; B:15%
a3b4	A:20%; B:30%
a4b3	A:30%; B:20%
a5b6	A: 50%; B: 0%
a6b5	A:0%; B:50%

También se realizaron absorciones de aceite con estos porcentajes de cargas y pigmentos.

Para el cálculo del Binder Index, se necesita el CPVC_{látex} el cual se encontró con la prueba de gilsonite dando un valor de 52.74; el CPVC_{oil} se calculó con la ecuación 2 para cada absorción de aceite con los diferentes porcentajes de cargas propuestos.

Absorción de aceite

Se realizó la absorción de aceite siguiendo la norma ASTM D281 para las cargas y pigmento dadas por el diseño de experimentos y utilizando la ecuación 2, se determinó el CPVC

de la mezcla de cargas. Se realizaron dos ensayos y se tomó como el valor final, el promedio entre las dos mediciones.

Para el modelo matemático de absorción de aceite se utilizarán las siguientes ecuaciones descritas en el artículo (Lestarquit, 2016) con un enfoque a sistemas de látex.

Modelo de Absorción de aceite

La absorción de aceite en mezclas binarias de dióxido de titanio con extender fue determinada para caolín y carbonato y se modelaron con la siguiente ecuación:

$$OA_{vol} = Ax^3 + Bx^2 + Cx + D \quad \text{Ec. 4}$$

Dónde x representa la fracción volumétrica del extender en la mezcla y A, B, C y D son constantes específicas de la misma.

Se realizaron absorciones de aceite volumétricas de mezclas compuestas por dióxido de titanio – Caolín y dióxido de titanio-Carbonato y con la ecuación 2 se calculó el CPVC de cada una de ellas. Luego se graficó x vs OA_{vol} y se ajustó un polinomio de la forma de la ecuación 4 para cada mezcla y se encontraron las constantes para cada sistema.

Absorción de aceite y el PVC

Se define la variable x como: $x = \frac{PVC - PVC_{TiO_2}}{PVC}$ que es igual a la fracción de extender. El valor máximo para x es $x = 1 - PVC_{TiO_2}$. En este trabajo se fijó un PVC_{TiO_2} en un 14%, este es un valor común en la elaboración de vinilos y fue tomado del artículo guía.

También se usarán las siguientes ecuaciones:

$$PVC = \frac{PVC_{TiO_2}}{1-x} * 100 \quad \text{Ec. 5}$$

$$CPVC_{bin,pvc} = \frac{x}{x + OA_{vol}} * 100 \quad \text{Ec. 6}$$

$$CPVC_{oil,pvc} = \frac{1}{1 + OA_{vol}} * 100 \quad \text{Ec. 7}$$

4 Resultados y Análisis

En la determinación del CPVC teórico para los 8 vinilos, se realizó la prueba de gilsionite y se determinó que este estaba entre el punto 5 y 6 ya que se nota un cambio marcado de color (figura 1) y en la figura 2 corresponde al mínimo de la curva y este valor corresponde a 52.74.

Figura 1 Prueba de Gilsionite para los 8 vinilos

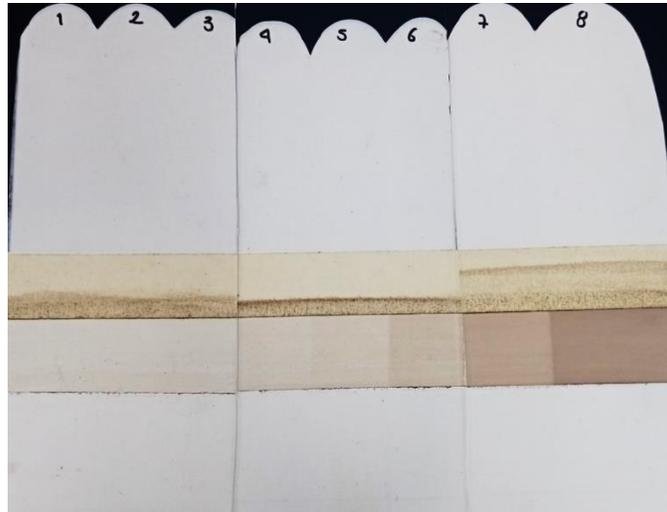
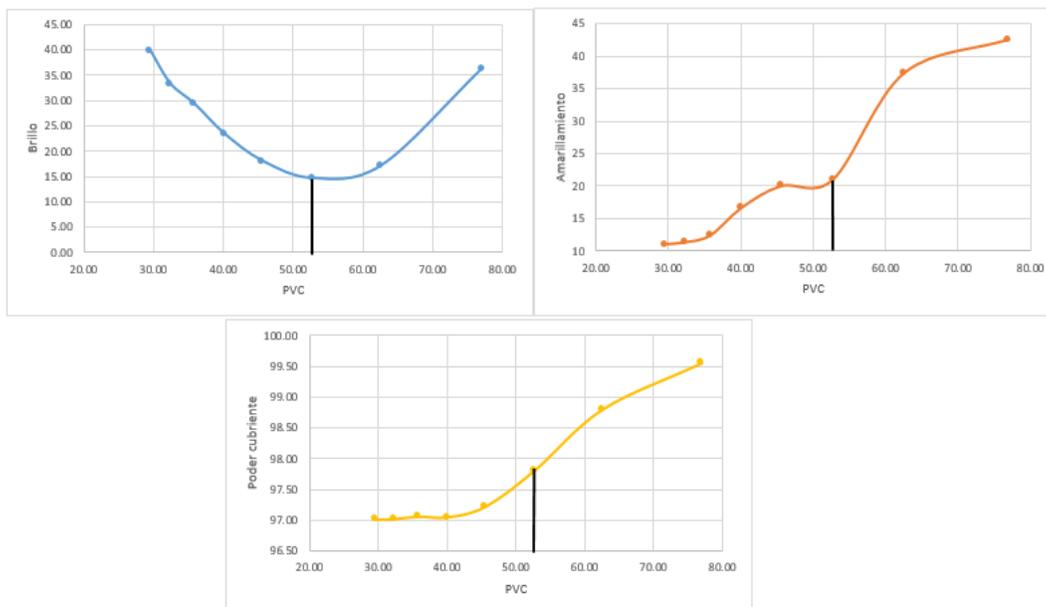


Figura 2 Representación gráfica de los resultados de las pruebas de brillo, amarillamiento y poder cubriente



Como se puede ver en la figura 1, el punto en el cual se nota un cambio intenso de color es entre el punto 5 y 6 según el método de la gilsonita, en este punto se presenta un aumento en la porosidad y por lo tanto absorbe más el color del betún (gilsonita).

Para determinar el CPVC se debe tener en cuenta el tamaño de partícula, el grado de dispersión en el proceso de fabricación y el propio ligante pueden determinar una variación en el CPVC. Los métodos de cálculo matemático para el CPVC no tienen en cuenta estas variables y por ello es necesario determinarlo experimentalmente (ALONSO FELIPE, 2020) .

En la figura 2 el valor del CPVC está entre el punto 5 y 6, según la teoría corresponde al primer punto de inflexión que se obtiene al graficar la propiedad medida versus el PVC (RESTREPO).

El valor del CPVC corresponde aproximadamente a 52.74 el cual corresponde al punto 6 ya que se nota el cambio intenso de color y es el punto de inflexión de los demás gráficos.

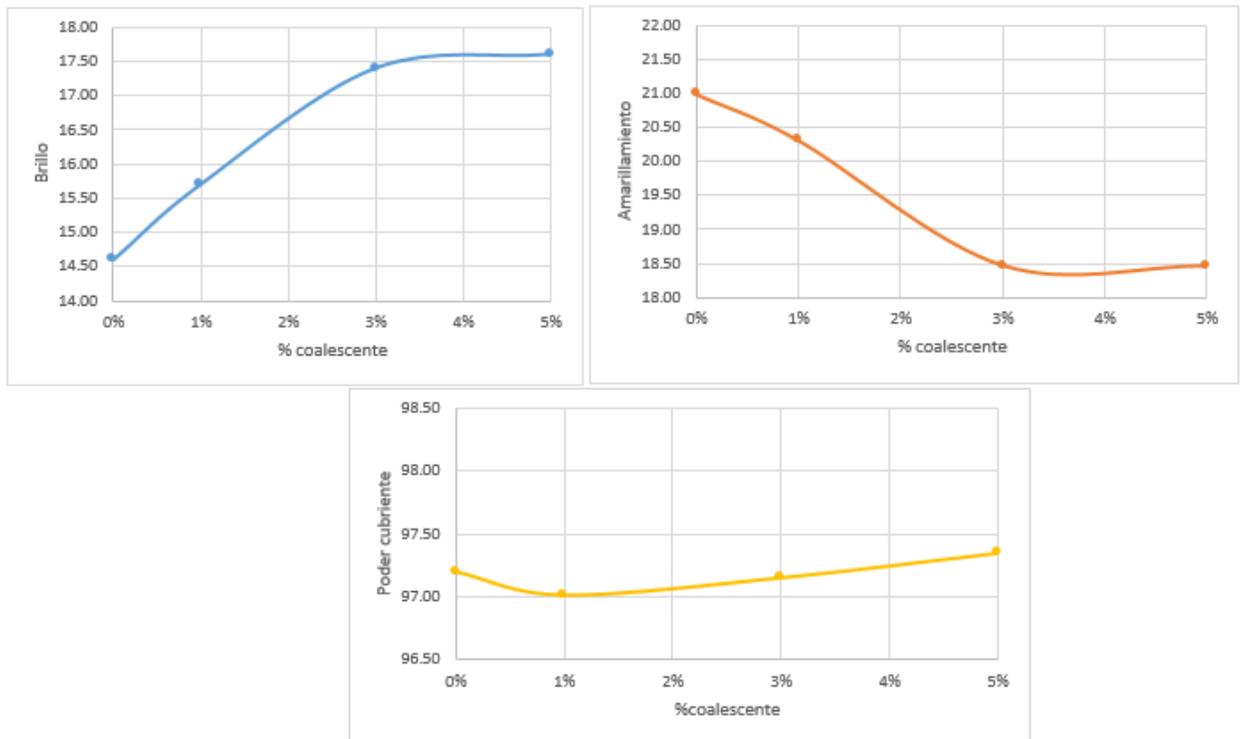
Influencia del coalescente en el CPVC

En la tabla 3 se observan los valores encontrados para cada propiedad evaluada, manteniendo la cantidad de resina y cargas constantes, variando únicamente el porcentaje de coalescente:

Tabla 3 *Valores de las propiedades obtenidos con diferentes porcentajes de coalescente*

Ensayo	% Coalescente	Brillo	RC	Amarillamiento	CPVC
0	0%	14,5	97,69	22,29	52,73
1	1%	15,7	97,01	20,32	52,73
2	3%	17,4	97,15	18,47	52,73
3	5%	17,6	97,35	18,47	52,73

Figura 3 Variación de las propiedades en función del coalescente



Según los resultados de la tabla 3 y de la figura 3 al adicionar los diferentes porcentajes de coalescente, en las propiedades que se observa una variación es en el brillo y en el amarillamiento.

En el poder cubriente se mantuvo constante el valor. Esta variación se debe a que el coalescente ayuda a formar la película y distribuye mejor los pigmentos y las cargas y por lo tanto la luz se refleja más, lo que hace que el brillo aumente y la porosidad disminuya; manteniéndose luego el valor constante.

Evaluación de propiedades dos puntos por encima y dos puntos por debajo del CPVC (sin coalescente y con coalescente)

Al adicionar el coalescente, se puede observar que hubo un leve desplazamiento en el CPVC, como se puede observar en las figuras 3, 4, 5 y 6, que corresponden a las resinas 1, 2, 3 y 4 respectivamente:

Figura 4 Representación gráfica de los datos obtenidos para el brillo, amarillamiento y poder cubriente (Resina 1)

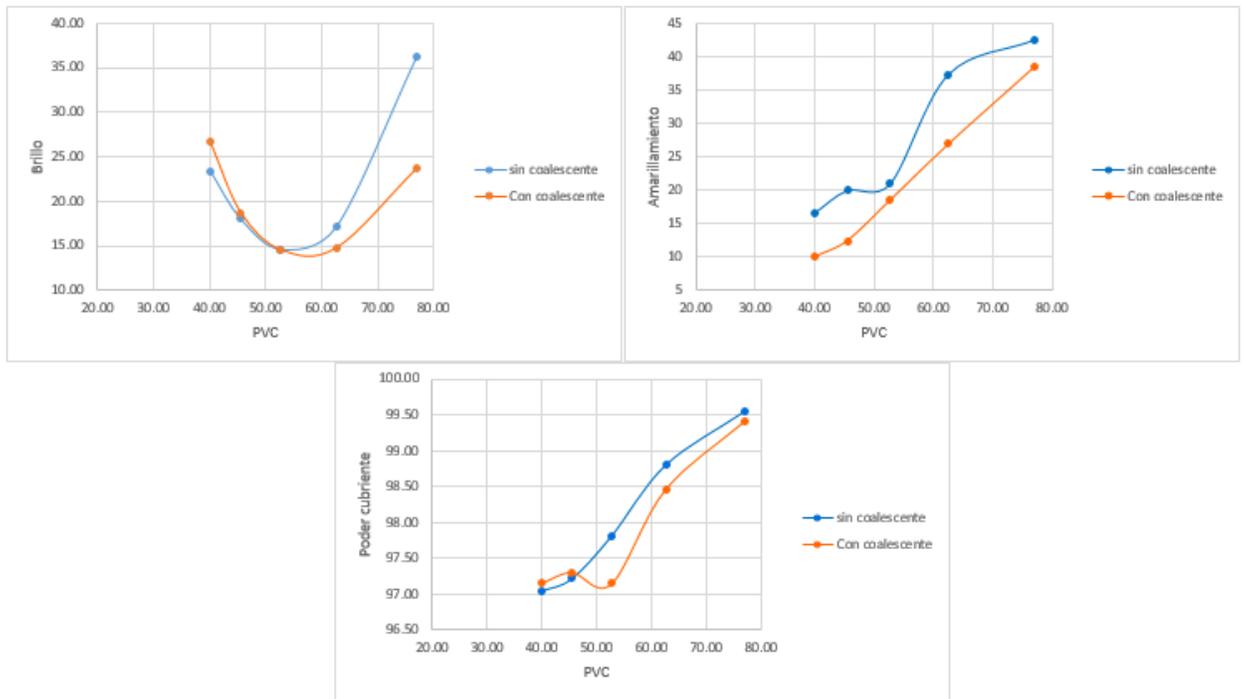


Figura 5 Representación gráfica de los datos obtenidos para el brillo, amarillamiento y poder cubriente (Resina 2)

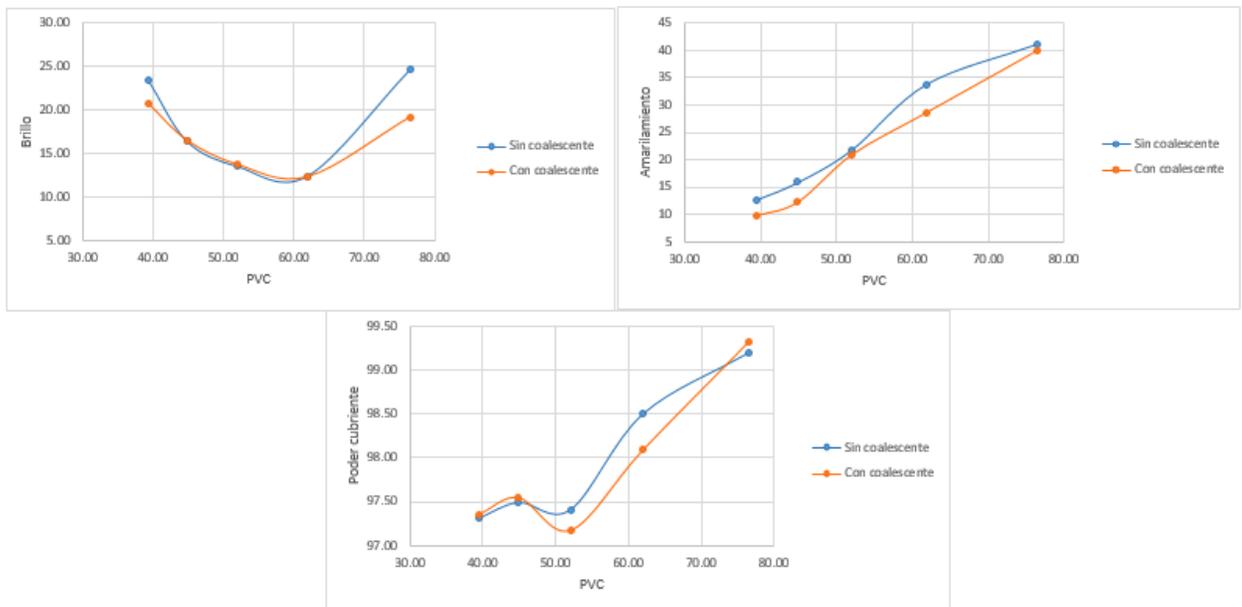
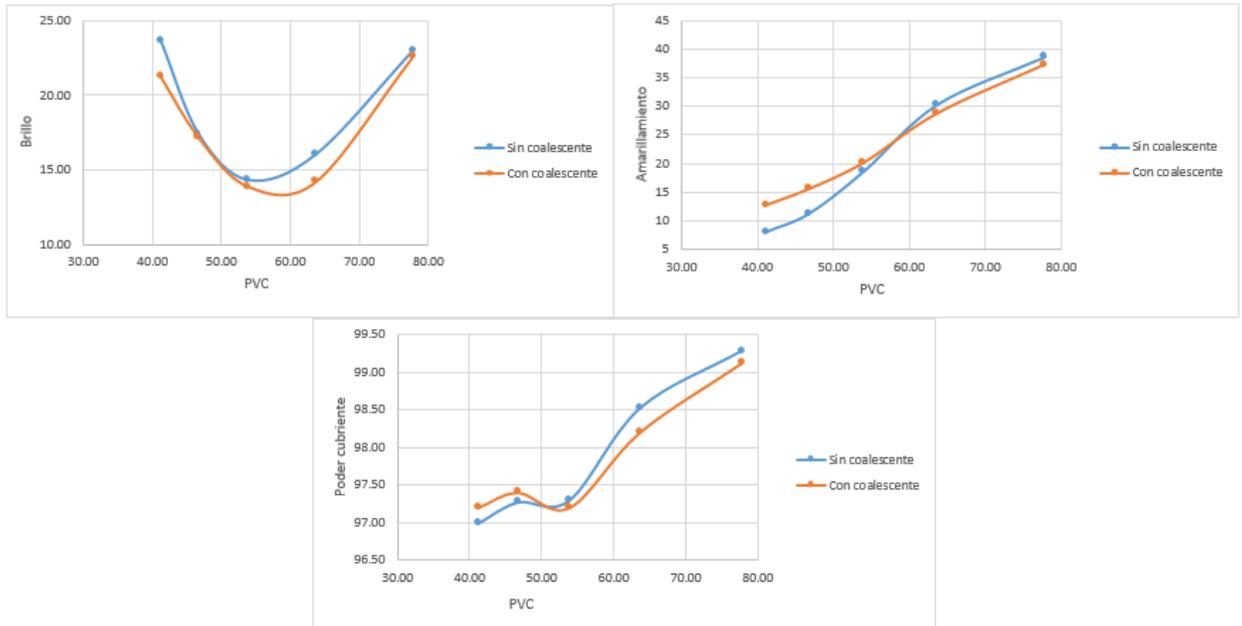
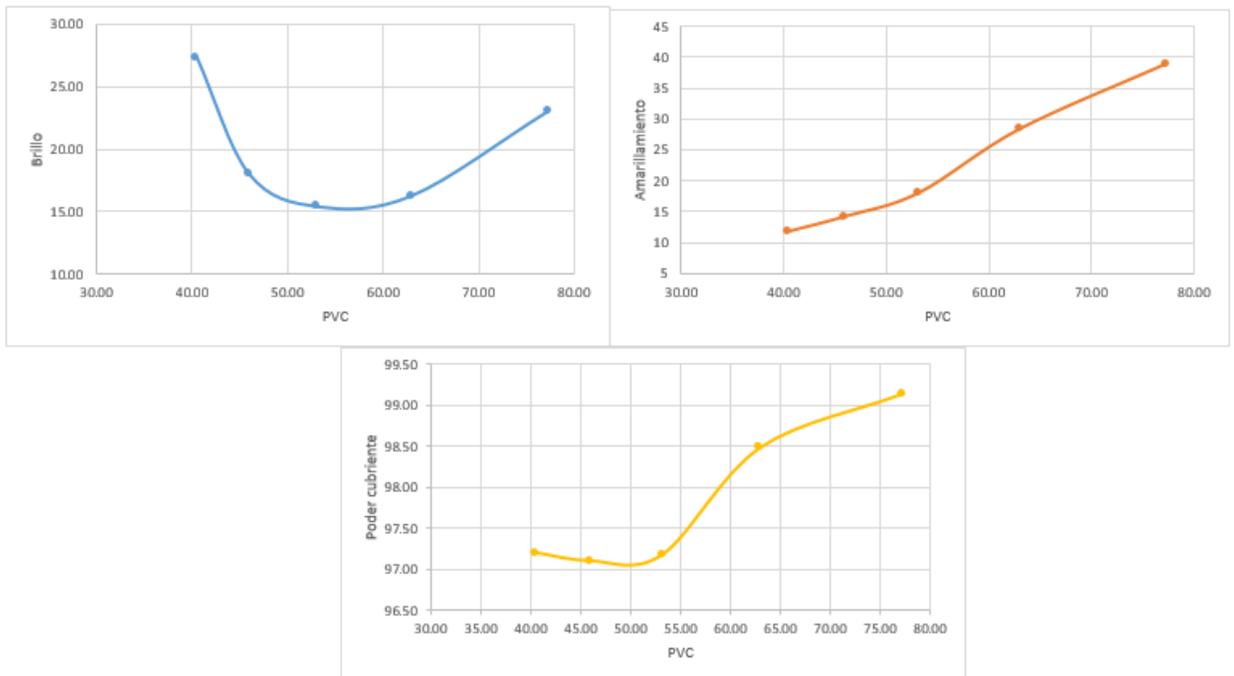


Figura 6 Representación gráfica de los datos obtenidos para el brillo, amarillamiento y poder cubriente (Resina 3)



A la resina 4 sólo se le realizaron lectura de las propiedades con coalescente, la figura 7 se muestran a continuación:

Figura 7 Representación gráfica de los datos obtenidos para el brillo, amarillamiento y poder cubriente (Resina 4)



Las curvas mostradas en las figuras 4,5, 6 y 7 muestran un leve desplazamiento del CPVC hacia la derecha en algunas propiedades ya que al tener el coalescente este reduce la TMFF hasta 1°C generando una mejor disolución superficial de las partículas y por ende un CPVC más alto.

A continuación, se muestran las gráficas de cada propiedad para cada una de las cuatro resinas en la figura 8:

Figura 8 Comparación de las propiedades evaluadas de las cuatro resinas

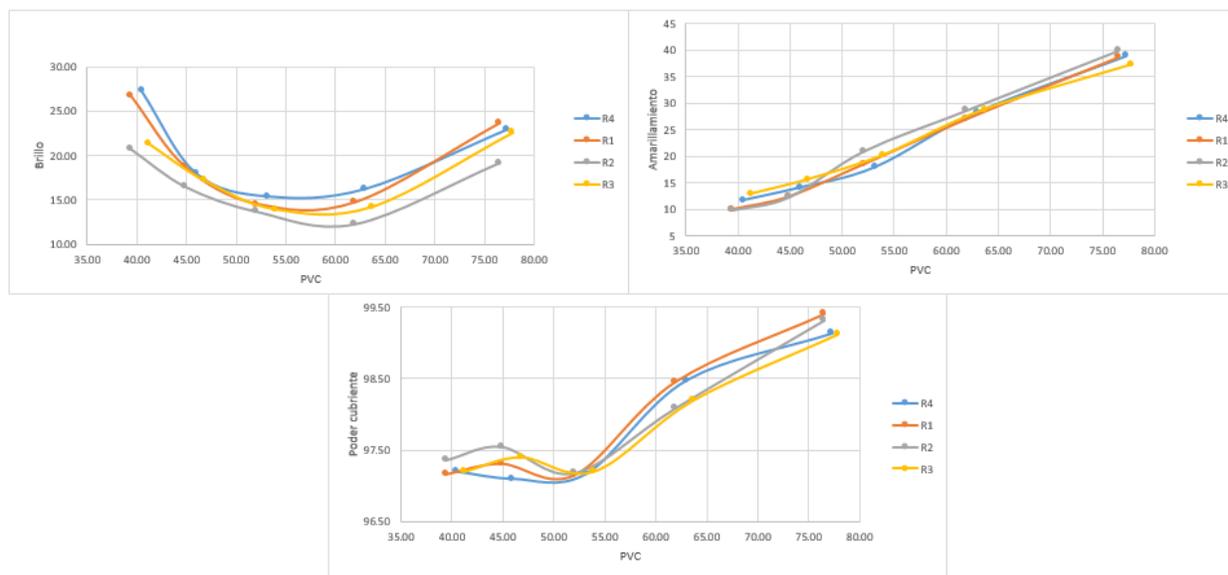


Tabla 4 Valores comparativos de las propiedades en las cuatro resinas

Resina	RC	Amarillamiento	Brillo	PVC
1	97.15	18.47	14.50	52.74
2	97.18	20.90	13.70	52.05
3	97.20	20.13	13.90	53.94
4	97.17	17.94	15.40	53.15

En la figura 8 y en la tabla 4 se puede observar que las cuatro resinas se comportaron muy similares respecto a la variación en las propiedades, esto es debido a que estas presentaban un tamaño de partículas muy parecidos en cual estaba entre 0.2 μ m.

El tamaño de partícula de las resinas influye en el CPVC ya que tamaños de partículas pequeñas de látex se desplazan más fácilmente que las de mayor diámetro y además alcanzan, en el estado de coalescencia, un mayor contacto entre ellas lo que lleva a conformar un medio continuo

más densamente empaquetado (la fase dispersa corresponde a las partículas de pigmento y carga) (Giudice & Pereyra, 2009).

En resumen, las partículas poliméricas de menor diámetro exhiben una mayor capacidad para penetrar en los intersticios de las partículas del sistema pigmento / carga, conduciendo a formulaciones con CPVC más elevadas (Giudice & Pereyra, 2009).

Tamaño de partículas de las resinas

Figura 9 *Tamaño de partícula de la resina 1*

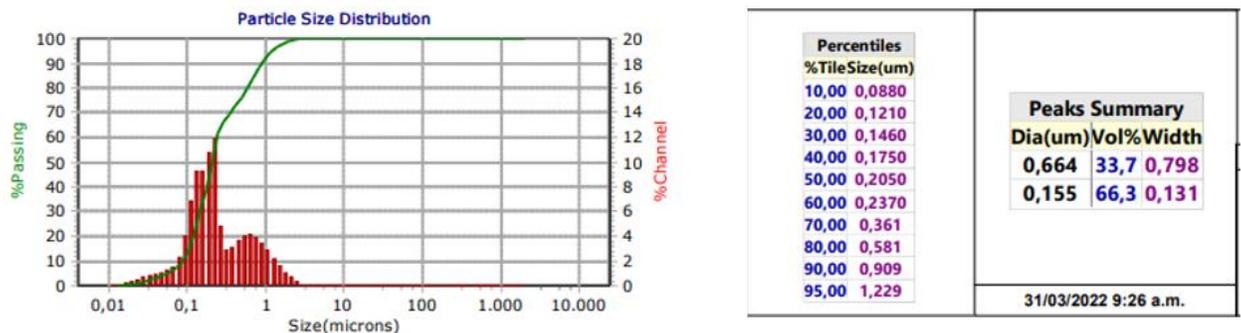


Figura 10 *Tamaño de partícula de la resina 2*

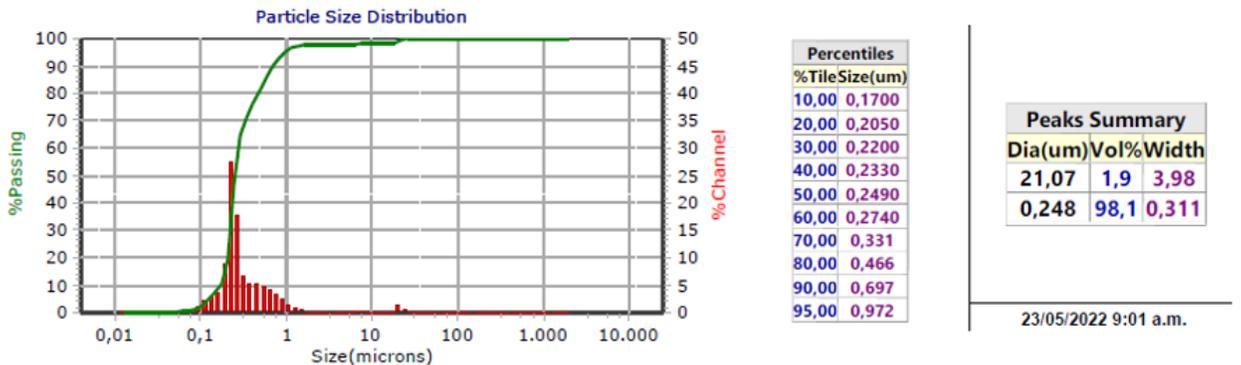


Figura 11 *Tamaño de partícula de la resina 3*

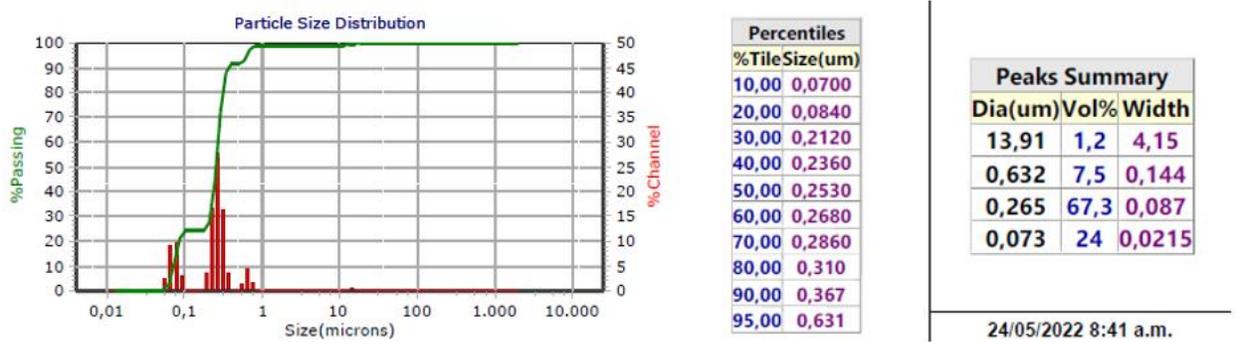
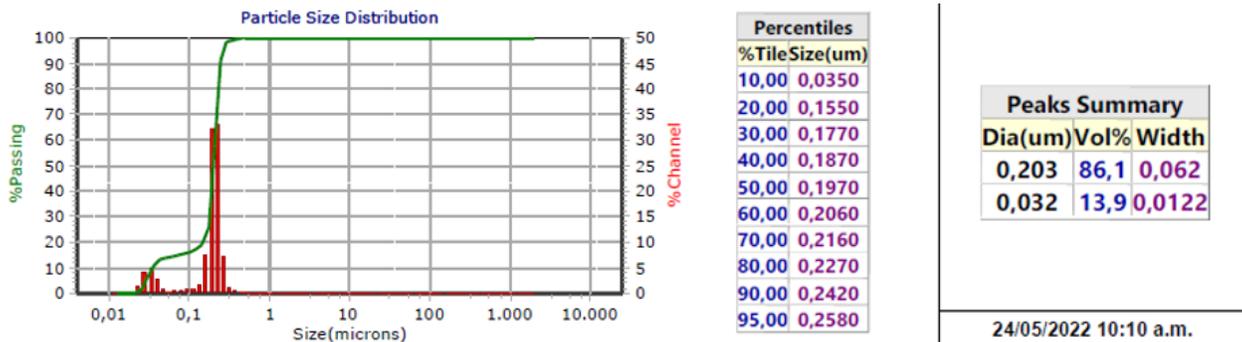


Figura 12 *Tamaño de partícula de la resina 4*

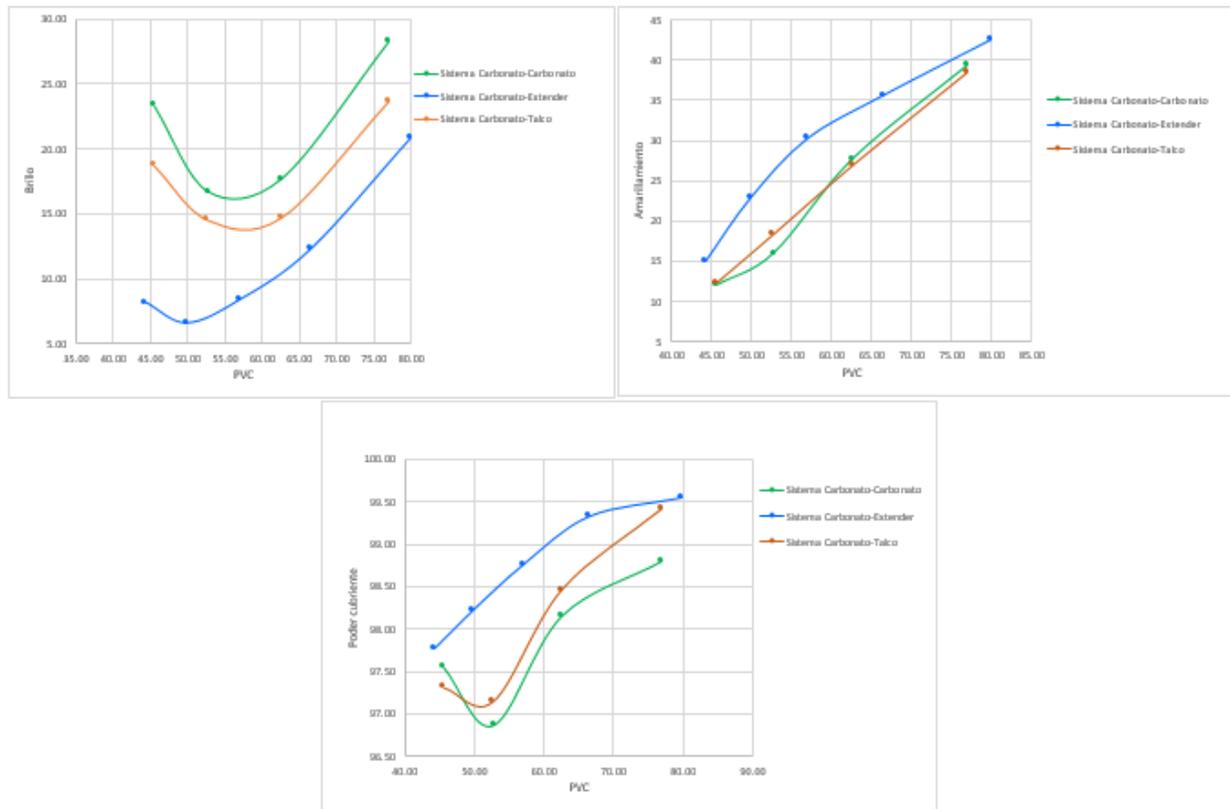


El tamaño de las partículas mostradas en las figuras 9,10, 11 y 12 corresponden a un valor promedio de 0.2 um.

Determinación del Binder Index

A continuación, se muestran los datos encontrados para cada sistema manteniendo la relación constante de 50% Titanio-30% Carbonato-20% Otra carga (Carbonato, Talco, Extender).

Figura 13 Representación gráfica de las propiedades para cada sistema



En la tabla 5 se muestran los valores aproximados de los CPVC del látex, sacados de la figura 13:

Tabla 5 Valores aproximados de CPVC del látex en cada sistema

Sistema	CPVC látex
Titanio- Carbonato-Talco	0.53
Titanio- Carbonato-Carbonato	0.57
Titanio- Carbonato-Extender	0.50

Tabla 6 Binder Index del sistema Titanio – Carbonato- Talco

Sistema	CPVC _{látex}	CPVC _{oil}	BI látex
50% TiO ₂ - 0% Carbonato -50% Talco	0.53	0.59	0.76
50% TiO ₂ - 15% Carbonato -35% Talco	0.53	0.58	0.80
50% TiO ₂ - 20% Carbonato -30% Talco	0.53	0.61	0.70
50% TiO ₂ - 30% Carbonato -20% Talco	0.53	0.60	0.72
50% TiO ₂ - 35% Carbonato -15% Talco	0.53	0.59	0.76
50% TiO ₂ - 50% Carbonato -0% Talco	0.53	0.60	0.76

Tabla 7 Binder Index del sistema Titanio-Carbonato 1 – Carbonato 2

Ensayo	CPVC _{látex}	CPVC _{oil}	BI látex
50% TiO ₂ - 0% Carbonato1 -50% Carbonato2	0.57	0.66	0.70
50% TiO ₂ - 15% Carbonato1 -35% Carbonato2	0.57	0.64	0.73
50% TiO ₂ - 20% Carbonato1 -30% Carbonato2	0.57	0.62	0.83
50% TiO ₂ - 30% Carbonato1 -20% Carbonato2	0.57	0.61	0.84
50% TiO ₂ - 35% Carbonato1 -15% Carbonato2	0.57	0.62	0.82
50% TiO ₂ - 50% Carbonato1 -0% Carbonato2	0.57	0.60	0.90

Tabla 8 Binder Index del sistema Titanio-Carbonato1 – Extender

Ensayo	CPVC _{látex}	CPVC _{oil}	BI látex
50% TiO ₂ -0% Carbonato1-50% Extender	0.50	0.38	1.65
50% TiO ₂ -15% Carbonato1-35% Extender	0.50	0.43	1.34
50% TiO ₂ -20% Carbonato1-30% Extender	0.50	0.45	1.22
50% TiO ₂ -30% Carbonato1-20% Extender	0.50	0.47	1.12
50% TiO ₂ -35% Carbonato1-15% Extender	0.50	0.50	0.99
50% TiO ₂ -50% Carbonato1-0% Extender	0.50	0.62	0.62

Como puede observarse en la tabla 6 y 7 se muestran los resultados del cálculo del Binder Index para el sistema Dióxido de titanio-Carbonato-Talco y Dióxido de titanio-Carbonato1-Carbonato 2, si el valor obtenido se encuentra cercano a 1 este posee un buen poder ligante. Un polímero del látex con baja capacidad de unión tendría un valor de BI tan bajo como 0.4, mientras que el valor de BI del látex de alta capacidad de unión podría llegar a 0.9. El valor del BI del látex aumenta con la disminución en el tamaño de partícula del látex y Tg del polímero del látex, o el aumento en la concentración del agente coalescente (Shun Xing, 2020).

Con estos resultados obtenidos se observa que el BI del látex es aproximadamente igual para todos los sistemas, independientemente del porcentaje de las cargas.

Finalmente, en la tabla 8 para el sistema Titanio-Carbonato-Extender se presentan casos en los cuales el BI del látex dió por encima de 1, es decir que la resina no alcanza a unir todas las partículas del vinilo indicando que se requiere mayor volumen de ligante para el sistema

Propiedades de las mezclas de cargas en los diferentes sistemas evaluados

Se realizó un ensayo con solo titanio y se compararon los cuatro sistemas y a continuación se muestran los resultados obtenidos, en las figuras 14, 15 y 16:

Figura 14 Variación del brillo vs porcentaje de carbonato para cada sistema

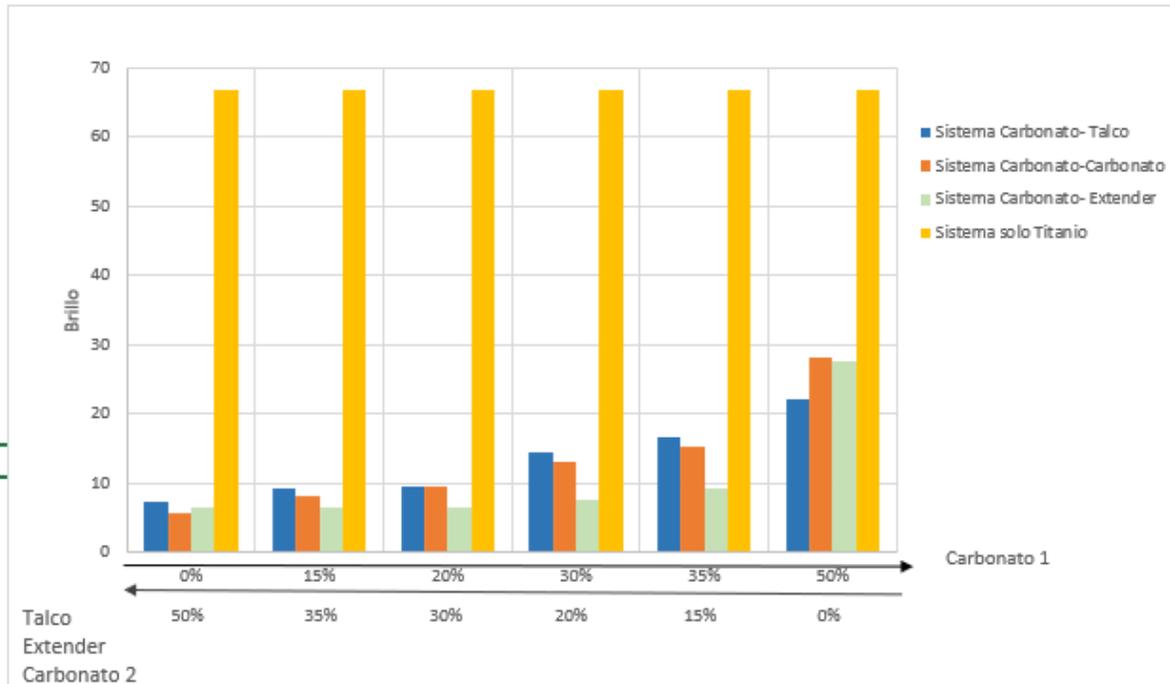


Figura 15 Variación del amarillamiento vs porcentaje de carbonato1 para cada sistema

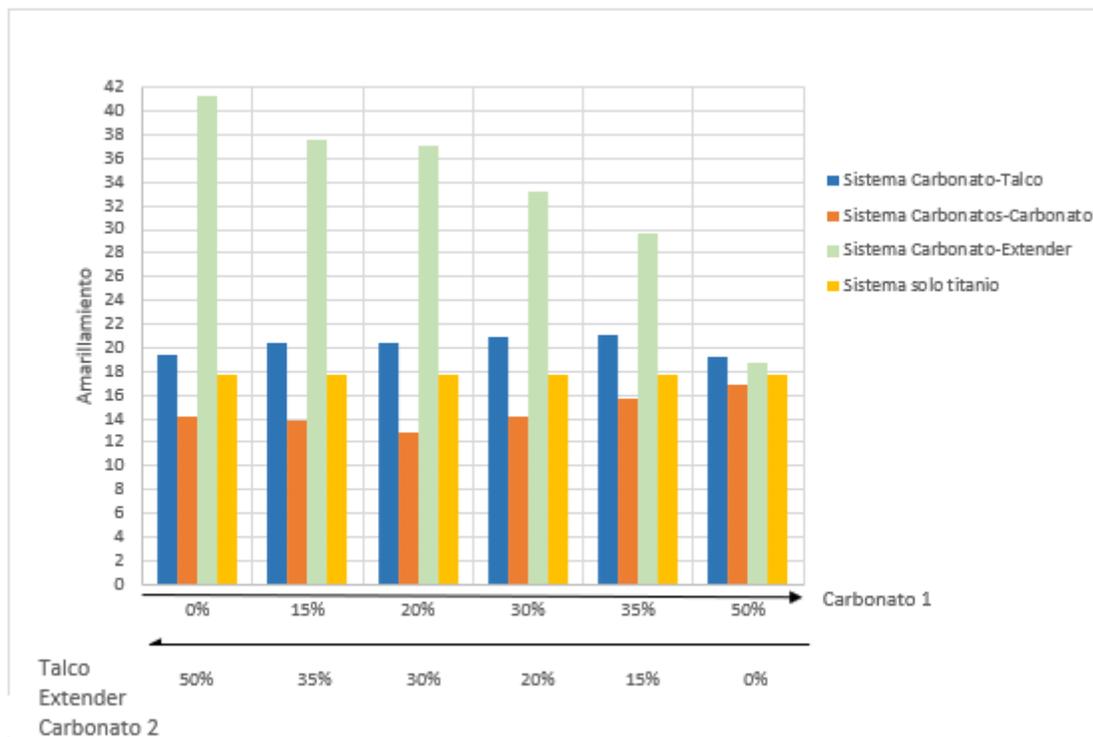


Figura 16 Variación del poder cubriente vs porcentaje de carbonato1 para cada sistema

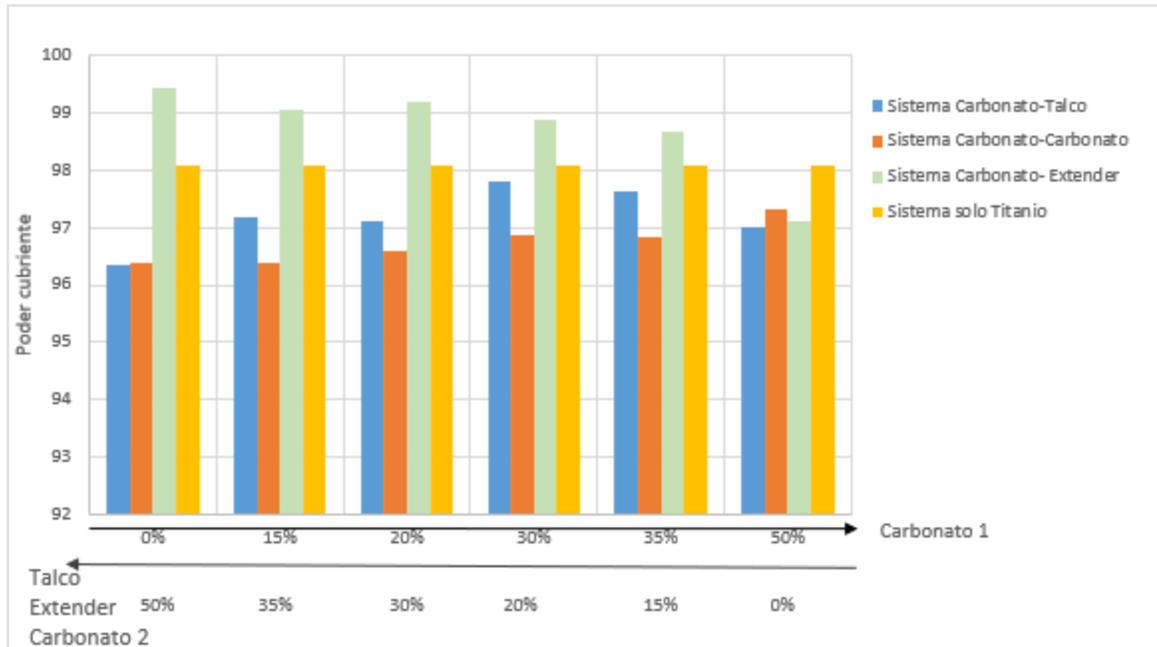
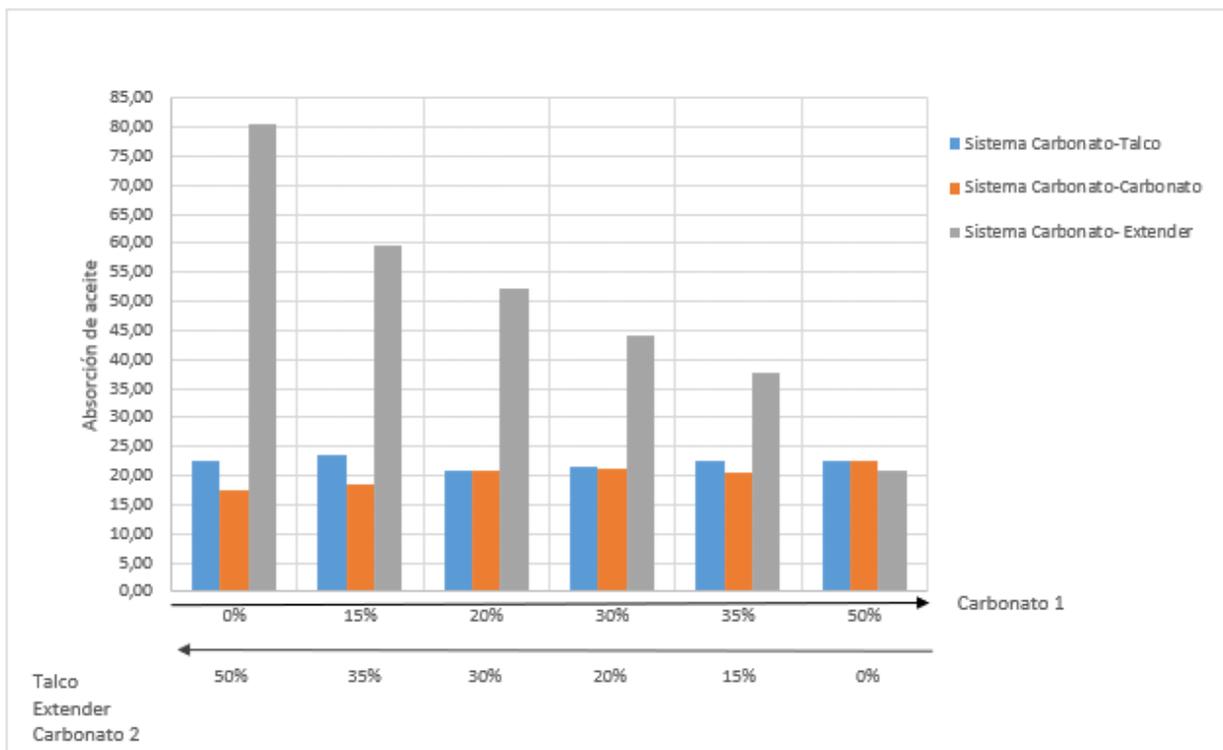


Figura 17 Absorción de aceite para cada sistema



En la figura 14 se puede evidenciar que el brillo aumenta en los tres sistemas a medida que se le adiciona carbonato a la mezcla, esto se debe a las propiedades que tiene esta carga, incremento de brillo, opacidad y poder de cubrimiento, eso también indica que mejora el rendimiento del Dióxido de titanio, generando una optimización en la formulación de los vinilos.

Con respecto al amarillamiento (figura 15) que se relaciona con la porosidad, se puede observar que el sistema más poroso es el sistema que contiene Extender, esto indica la presencia de espacios vacíos ocupados por aire porque por su naturaleza es un buen absorbente, y respecto al sistema óptimo es el sistema Carbonato1 -Carbonato2 ya que presenta baja porosidad y por ende un menor poder de ensuciamiento.

El poder cubriente que se muestra en la figura 16, indica que el sistema Extender y solo Titanio son buenas opciones ya que presentan valores similares en esta propiedad, esto quiere decir que la mezcla Carbonato- Extender puede ser una buena opción para reemplazar el porcentaje de Titanio presente en el vinilo y así reducir costos en la formulación, conservando las propiedades del vinilo.

En la figura 17 se muestran las absorciones de aceite de las diferentes mezclas en cada sistema, como se puede ver en todos los sistemas sin importar la cantidad de carbonato agregada el sistema más absorbente fue el sistema que contiene extender, esto se debe a que la partícula es muy fina y por ende absorbe más cantidad de aceite de linaza.

Modelo de absorción de aceite

En la tabla 9 se muestran las constantes encontradas para cada polinomio ajustado a las curvas de absorción de aceite de la figura 18 para los sistemas de las mezclas bicomponente de Titanio- Caolín y Titanio- Carbonato.

Figura 18 Datos graficados para las mezclas binarias

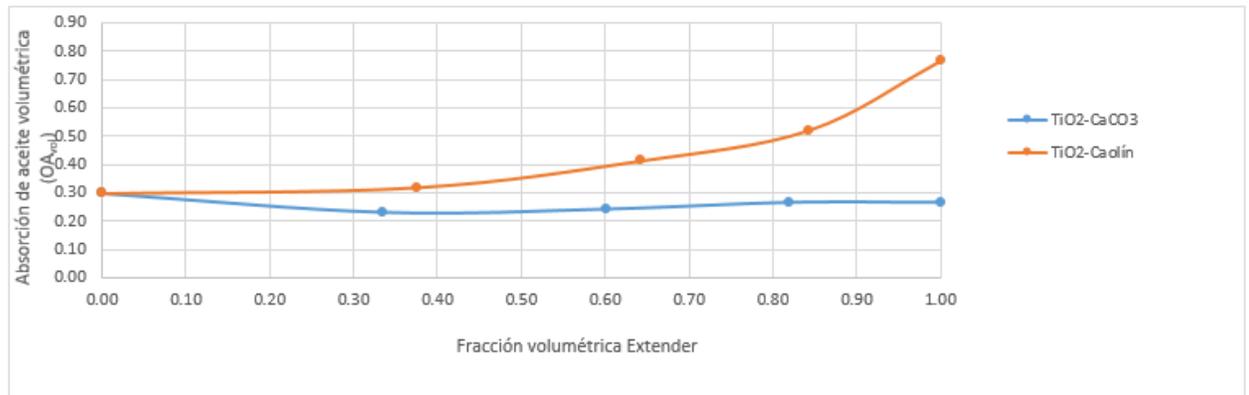


Tabla 9 Modelos de absorción volumétrica de aceite

TiO ₂ /Caolín: $O_{a,vol} = -0.4131x^3 + 0.8015x^2 - 0.418x + 0.2975$
TiO ₂ /Carbonato: $O_{a,vol} = 0.9791x^3 - 0.7369x^2 + 0.2198x + 0.2961$

Tabla 10 PVC versus CPVC bin,pvc para el sistema Titanio-Caolín

PVC (%)	O _{A,vol}	CPVC _{bin,PVC}	CPVC _{oil,PVC}
0	0.2961		
14.0	0.2961	70.9	77.2
14.7	0.3054	70.2	76.6
15.6	0.3117	69.8	76.2
16.5	0.3158	69.5	76.0
17.5	0.3184	69.3	75.8
18.7	0.3203	69.2	75.7
20.0	0.3222	69.1	75.6
21.5	0.3247	68.9	75.5
23.3	0.3288	68.7	75.3
25.5	0.3350	68.2	74.9
28.0	0.3442	67.7	74.4
31.1	0.3570	66.9	73.7
35.0	0.3742	65.8	72.8
40.0	0.3965	64.5	71.6
46.7	0.4247	62.9	70.2
56.0	0.4595	61.0	68.5
60.3	0.4738	60.3	67.9
70.0	0.5016	58.9	66.6
73.1	0.5097	58.6	66.2
100.0	0.5629	56.1	64.0

Tabla 11 PVC versus CPVC $_{bin,pvc}$ para el sistema Titanio-Carbonato

PVC	OA _{vol}	CPVC _{bin,PVC}	CPVC _{oil,PVC}
0.0	0.2975		
14.0	0.2975	70.76	77.07
14.7	0.2786	72.10	78.21
15.6	0.2633	73.22	79.16
16.5	0.2514	74.12	79.91
17.5	0.2427	74.79	80.47
18.7	0.2366	75.26	80.86
20.0	0.2331	75.54	81.10
21.5	0.2317	75.66	81.19
23.3	0.2321	75.62	81.16
25.5	0.2341	75.47	81.03
28.0	0.2372	75.22	80.83
31.1	0.2413	74.90	80.56
35.0	0.2460	74.53	80.26
40.0	0.2510	74.15	79.94
46.7	0.2559	73.77	79.62
56.0	0.2606	73.43	79.33
60.3	0.2621	73.31	79.23
70.0	0.2646	73.13	79.08
73.1	0.2652	73.1	79.04
100.0	0.2681	72.87	78.86

Respecto al modelo considerado, se logró ajustar a cada sistema un polinomio de grado 3 y encontrar sus respectivas constantes.

Basado en los datos de absorción de aceite y el BI del látex (0.72) para el sistema 50% TiO₂- 30% Carbonato -20% Talco, es posible encontrar al PVC crítico o CPVC $_{bin,PVC}$ para ambos sistemas TiO₂-CaCO₃ y TiO₂-Caolín, estos resultados calculados con la ecuación 5,6 y 7 se muestran en la tabla 10 y 11.

Los datos que están en negrita, en la tabla 10 es 60.3 y en la tabla 11 es 73.1 indican que en ese punto al PVC del film es igual al CPVC del sistema indicando que el Carbonato genera una menor porosidad global que el sistema con Caolín, formulaciones con carbonato de calcio tendrán una mayor PVC que con Caolín y potencialmente serán más baratas.

6 Conclusiones

Debido a que el tamaño medio de las partículas de las resinas fue muy similar no se evidenciaron cambios significativos en las propiedades de los vinilos.

Gracias al agente coalescente se facilita la deformación elástica de las partículas de látex, una mejor distribución de las partículas que conforman la película y por ende un aumento en el brillo y una disminución en la porosidad.

Se logró determinar el CPVC teórico el cual fue de 52.74, este es el punto óptimo del sistema en el cual si se formula por encima de él, el vinilo es más susceptible en sus propiedades ó si se formula por debajo hay un exceso de ligante pero aún se conservan sus propiedades.

El BI de cada resina es un valor constante, esto se pudo observar en los diferentes sistemas analizados, sin importar el porcentaje de cargas/pigmentos; dando como resultado una buena capacidad de unir las partículas, a excepción del sistema Extender el cual no se puede modelar adecuadamente.

Debido a que el talco tiene una absorción de aceite más alta que el carbonato, este sistema posee una CPVC más bajo y por lo tanto requiere más cantidad de resina, generando así una mejor eficiencia en el comportamiento respecto a las propiedades de los vinilos como brillo, poder cubriente, resistencia a la abrasión húmeda, ampollamiento, descuelgue, entre otras; comparado con el carbonato.

Se logró encontrar un modelo matemático de absorción de aceite basados en el artículo guía y se determinó el CPVC para los sistemas binarios Dióxido de titanio- Carbonato y Dióxido de titanio-Caolín.

7 Recomendaciones

Las recomendaciones serían realizar los ciclos de abrasión húmeda a los vinilos ya que estos no se pudieron realizar debido a que se dañó la máquina en la empresa. La influencia del PVC en los ciclos de abrasión es a menor valor de PVC aumentan los ciclos, esto es importante ya que las pinturas en general, están aplicadas sobre áreas expuestas a procesos abrasivos generados por desplazamiento de equipos, herramientas, transportes, etc.

También se recomienda corroborar el modelo matemático encontrado, para esto es necesario encontrar las cantidades necesarias de cada componente, realizar los vinilos y leer sus propiedades: brillo, poder cubriente y porosidad con la prueba de gilsonite. Para encontrar el CPVC se tiene que graficar los resultados y mirar el punto de inflexión de las curvas y visualmente (gilsonite).

Referencias

- ALONSO FELIPE, J. V. (2020). *PINTURAS, BARNICES y AFINES: Composición, formulación y caracterización*. Madrid.
- Calvo Carbonell, J. (2009). *Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología*. Barcelona: Díaz de Santos.
- Calvo Carbonell, J. (2014). *Pinturas y Barnices*. Barcelona: Díaz de Santos.
- Giudice, C., & Pereyra, A. (2009). *Tecnología de pinturas y recubrimientos: COMPONENTES, FORMULACIÓN, MANUFACTURA Y CONTROL DE CALIDAD*. Buenos Aires: Universidad Tecnológica Nacional-Argentina.
- Industrial Minerals Greases and Lubricants*. (s.f.). Obtenido de Industrial Minerals Greases and Lubricants: https://www.ptcsac.com/detalle-producto.php?id_producto=71
- Invesa. (2022). Girardota.
- Lestarquit, B. (2016). Geometry of paint film: Basics revisited. *ScienceDirect*, 200-221.
- MATHIESEN. (2020). Obtenido de MATHIESEN: <https://www.grupomathiesen.com/application/caolin-calcinado-micronizado-matkaolin-q/>
- Possehl. (4 de Febrero de 2021). POSSEHL. Obtenido de POSSEHL: <https://www.possehl.mx/talcos-possalc/>
- REFiL. (s.f.). Obtenido de REFIL: <https://www.refil.com.ar/productos-talco.php>
- RESTREPO, J. (s.f.). *Cálculos predictivos del CPVC en pinturas base agua*.
- Shun Xing, Z. (2020). *Principles of Organic Coatings and Finishing*. Cambridge Scholars Publishing.
- TDMA. (s.f.). Obtenido de TDMA: <https://tdma.info/es/que-es-el-dioxido-de-titanio/>
- Tecnología del plástico*. (10 de Julio de 2017). Obtenido de Tecnología del plástico: <https://www.plastico.com/temas/Tecnologias-de-alto-desempeno-para-pinturas-y-recubrimientos+120455#:~:text=Eastman%20Texanol%20es%20un%20coalescente,al%20lavado%2C%20desarrollo%20del%20color%2C>
- Ti-Pure. (2022). Obtenido de Ti-Pure: <https://www.tipure.com/es/support/white-papers/decorative-paints-white-paper-download#:~:text=Materia%20de%20procesamiento%20de%20pigmentos%20de%20dióxido%20de%20titanio&text=Al%20agregar%20TiO%2E%28%28%20a%20las,d e%20aplicaci%C3%B3n%2C%20blancura%20>