

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA Y MANUFACTURERA**



**“EVALUACION DEL PROCESO DE COALESCENCIA Y
FORMACIÓN DE PELICULA DE LAS EMULSIONES DE
LÁTEX Y SU INFLUENCIA EN LA PERFORMANCE DE LAS
PINTURAS A BASE DE LÁTEX”**

INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE

INGENIERO QUÍMICO

POR LA MODALIDAD DE ACTUALIZACIÓN DE

CONOCIMIENTOS

PRESENTADO POR

JESSICA ROXANA RODRÍGUEZ MALLQUI

LIMA- PERÚ

2002

**A mis padres, gracias a su
amor, sacrificio y esfuerzo.**

RESUMEN

Las emulsiones de látex, son polímeros dispersos en agua, cuya preparación requiere por lo menos de cuatro componentes: monómero, estabilizador, iniciador y un medio de reacción (agua).

Una característica muy importante de los polímeros en emulsión, es la Temperatura de Transición Vítrea (Tg), la cual determina la temperatura mínima a la que el polímero formará una película.

La coalescencia, es el proceso por el que las partículas de látex individualmente se deforman y fluyen entre ellas, transformando una emulsión líquida en una película sólida.

Para que una pintura a base de látex pueda formar una película que cumpla con los requerimientos de protección deseables, se requiere que la temperatura a la que se deba aplicar sea mayor que una cierta temperatura mínima, llamada Mínima Temperatura de Formación de Película (MFFT), la cual es inherente al tipo de polímero de látex usado y a la formulación de la pintura.

La coalescencia de una pintura se puede lograr usando un copolímero, cuyo valor de su Tg determine una MFFT mayor a la temperatura de aplicación de la pintura, o por el uso de agentes coalescentes, que son capaces de facilitar la coalescencia de las partículas de látex, sin efectos negativos, mejorando la performance del recubrimiento.

En el presente trabajo se trata de dar una visión de los parámetros que se deben tener en cuenta para obtener una pintura con una buena coalescencia y formación de película, a la temperatura y humedad relativa de aplicación, tal que las propiedades de protección, y otras deseadas se logren desarrollar.

INDICE

- I. Introducción
- II. Desarrollo de los conceptos y técnicas
 - II.1. Conceptos
 - II.1.1. Látex en emulsión
 - II.1.2. Coalescencia
 - II.1.3. Temperatura de Transición Vítrea (T_g)
 - II.1.4. Mínima Temperatura de Formación de Película
 - II.2. Técnicas de Medición
 - II.2.1. Coalescencia
 - II.2.2. Temperatura de Transición Vítrea
 - II.2.3. Mínima Temperatura de Formación de Película
- III. Desarrollo del tema
 - III.1. Proceso de Coalescencia y Formación de la película de látex
 - III.1.1. El estado de concentración
 - III.1.2. El estado de compactación
 - III.1.3. El estado de coalescencia gradual
 - III.2. Parámetros que influyen en la coalescencia y en la formación de la película de látex.
 - III.2.1. Influencia de la composición del polímero
 - III.2.2. Influencia de la temperatura
 - III.2.3. Influencia de la humedad
 - III.3. Coalescencia y formación de la película de las pinturas a base de látex
 - III.3.1. Influencia del látex utilizado
 - III.3.2. Influencia de la temperatura
 - III.3.3. Influencia de la humedad
 - III.3.4. Influencia de los coalescentes y plastificantes
- IV. Conclusiones y recomendaciones
- V. Bibliografía
- VI. Anexos

I. INTRODUCCION

Una pintura es un material de recubrimiento líquido, un compuesto complejo de pigmentos, carga, ligante polimérico, y otros aditivos dispersos y/o disueltos en un líquido. Cuando la pintura es aplicado a una superficie, el líquido es transformado, por un proceso de formación de película, llamado coalescencia, a un sólido, una película adherente, con ciertas propiedades de protección a los sustratos donde es aplicado.

Las pinturas a base de látex son formuladas con resinas sintéticas, llamadas simplemente látex, los cuales son producidos por un proceso químico conocido como polimerización en emulsión.

Una característica muy importante de los monómeros usados en la polimerización es la Temperatura de Transición Vítrea (T_g), la cual determina la Temperatura Mínima de Formación de la Película (MFFT) de látex y por lo tanto determina la cantidad de agente coalescente que se debe adicionar a la fórmula de la pintura para lograr una buena formación de la película a temperatura ambiente.

La mayoría de los polímeros en emulsión usados en las pinturas a base de látex no forman una película a temperaturas moderadas, y casi todas no pueden formar película bajo condiciones adversas tales, como a temperaturas bajas como a 0°C y a alta humedad relativa; por lo que es necesario adicionar un agente coalescente a las pinturas a base de látex, que ayuden en el proceso de formación de la película, éstos agentes coalescentes son solventes de muy lenta evaporación, los cuales disminuyen la Temperatura Mínima de Formación de la Película durante el proceso de secado para permitir una buena coalescencia y por lo tanto dejar que la película desarrolle las características para las que fue diseñada.

Debido a la diversidad de climas existentes en el país, se cuenta con zonas con temperaturas muy bajas, donde es de vital importancia el conocimiento de la coalescencia de las pinturas a base de látex que se requieran aplicar.

II. DESARROLLO DE LOS CONCEPTOS Y TECNICAS

II.1. CONCEPTOS

II.1.1. LÁTEX EN EMULSIÓN

El látex, es un término técnico aplicado a dispersiones de polímeros producidos tanto por bio-síntesis (látex natural), por polimerización en medio acuoso (látex sintético), por la dispersión de un polímero u oligómero obtenido primeramente en un medio acuoso en la presencia de emulsificantes adecuados, o debido a otras formas de lipofilización artificial del polímero o dispersiones secundarias.

La emulsión es un sistema heterogéneo, que está formado por lo menos de un líquido inmiscible íntimamente disperso dentro de otro en forma de gotitas, cuyos diámetros, en general exceden de 0.1 μm . Tal sistema posee una estabilidad mínima, que puede ser acentuada por aditivos tales como productos tensoactivos, sólidos finamente divididos y otros.

Los grandes avances en la polimerización en emulsión ocurrieron en los inicios de 1940, cuando el suministro del látex natural poliisopreno, un componente para la fabricación de llantas muy crucial durante la II guerra mundial, fue amenazado, entonces se desarrollaron grandes esfuerzos para desarrollar polímeros en emulsión basados en los monómeros estireno y 1,3-butadieno. Durante las dos décadas siguientes los esfuerzos se dirigieron al desarrollo de polímeros en emulsión de nuevos monómeros acrílicos y sus usos en la industria de recubrimientos.

Los polímeros de látex sintéticos son extensamente usados como ligantes en las pinturas, adhesivos, papeles, textiles y otras varias aplicaciones finales. Estos polímeros pueden ser caracterizados como dispersiones acuosas de partículas de

polímeros producidos por un proceso químico conocido como polimerización en emulsión. En éste proceso, los monómeros son convertidos en polímeros en un sistema de emulsión acuosa en la presencia de tensoactivos estabilizadores y catalizados por Iniciadores de radicales libres.

Los polímeros preparados por polimerización en emulsión son ampliamente usados como ligantes en la industria de pinturas debido a sus numerosas ventajas. Estos son fácil y rápidamente preparados. Sus propiedades pueden ser trabajadas hasta encontrar la performance requerida. Las materias primas son rápidamente disponibles. En adición, el medio de reacción (agua) es barato y no contamina el medio ambiente.

Para preparar un polímero en emulsión se requiere por lo menos de cuatro componentes: monómero, estabilizador, iniciador, y un medio reaccionante. Un procedimiento típico involucra la adición de un estabilizador, generalmente un surfactante aniónico al medio de reacción (agua). La cantidad de surfactante empleada es expresada como la concentración de miscela crítica (CMC), a partir de la cual se forman unos agregados llamados miscelas que son los centros puntuales para el proceso de polimerización. Se adiciona un monómero con solubilidad limitada en agua, se usa una agitación vigorosa para dispersar el monómero en gotas y se adiciona un iniciador soluble en agua. Entonces, la mezcla de reacción consiste ahora de gotas de monómero, miscelas de surfactante, y se tiene disuelto en el agua monómero, iniciador y surfactante. Durante el proceso el monómero se difunde desde las gotas a través de la fase acuosa e ingresa al centro de la micela del surfactante hidrofóbico. La mezcla es constantemente agitada para mantener este sistema de tres fases. El iniciador, generalmente persulfatos, se descompone térmicamente en el agua para producir radicales

libres, los cuales empiezan a reaccionar con el monómero en la fase acuosa y producen radicales oligoméricos, éstos ingresan a la miscela hinchada con monómero, donde la polimerización continúa; ya que hay cerca de 10^7 o más miscelas por mililitro que gotas de monómero, los radicales oligoméricos tienen mayor probabilidad de encontrar una miscela hinchada con monómero que una gota de monómero. El proceso de polimerización se lleva a cabo generalmente a una temperatura entre 80 y 90°C. La velocidad de polimerización es dependiente de la temperatura.

Las miscelas que contienen polímero son llamadas partículas de polímero. Esencialmente todo el polímero está hecho en la miscela o partícula del polímero. Conforme el monómero es convertido en polímero, hay una difusión del monómero adicional de las gotas a través de la fase acuosa dentro de la miscela o partícula del polímero, hasta que todas las gotas desaparecen. Cada partícula de polímero puede contener cientos de cadenas de polímeros individuales. La polimerización no tiene lugar en todas las miscelas, y, consecuentemente hay cerca de 10^{14} partículas de polímeros cuando la reacción termina [8].

Los polímeros de látex sintéticos tienen un color blanco con diversos tonos (verdes, azulinos hasta ligeramente rojizos), dependiendo del tamaño de la partícula del polímero.

II.1.2. COALESCENCIA

Para que las partículas de polímeros sean útiles en un recubrimiento, ellos deben ser capaces de coalescer en una película continua.

La coalescencia se da cuando las partículas de polímeros, que están rodeadas por estabilizadores iónicos y/o no iónicos, en un medio como el agua, al evaporarse ésta, se acercan unas con

otras y eventualmente se tocan; si la superficie exterior de las partículas son blandas, las cadenas del polímero sobre la superficie de las partículas del polímero se difunden entre ellas dando una película continua. Para que ésta difusión ocurra las **partículas de látex individualmente deben deformarse y fluir entre ellas**. Si las superficies de las partículas son muy duras a temperatura ambiente (como es el caso de una superficie de un polimetilmetacrilato), las partículas no coalescen, lo cual resulta en una película pobremente integrada. Se promueve la coalescencia si se calienta la película por encima de su Temperatura de Transición Vítrea, pero esto no siempre es práctico. También se logra la coalescencia si se adiciona un agente coalescente (como se verá más adelante).

II.1.3. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

La Temperatura de Transición Vítrea (T_g) es ampliamente aceptada como un factor predominante en determinar las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros amorfos.

La Temperatura de Transición Vítrea, corresponde a la temperatura de transición de cualquier material desde un estado quebradizo, sólido y vidrioso (vítrea) a un estado flácido y jeboso, el cual corresponde a un rango de temperatura más que a una temperatura puntual.

Es muy familiar, por lo menos cualitativamente, las cualidades de un tapón de caucho almacenado a temperatura ambiente, si éste tapón se sumerge en Nitrógeno líquido (-196°C) por unos pocos minutos, luego se saca y se coloca sobre una superficie, éste puede quebrarse en numerosas piezas como si fuese hecho de vidrio; obviamente ha ocurrido un cambio dramático en las propiedades del tapón sobre éste rango de temperatura. Este

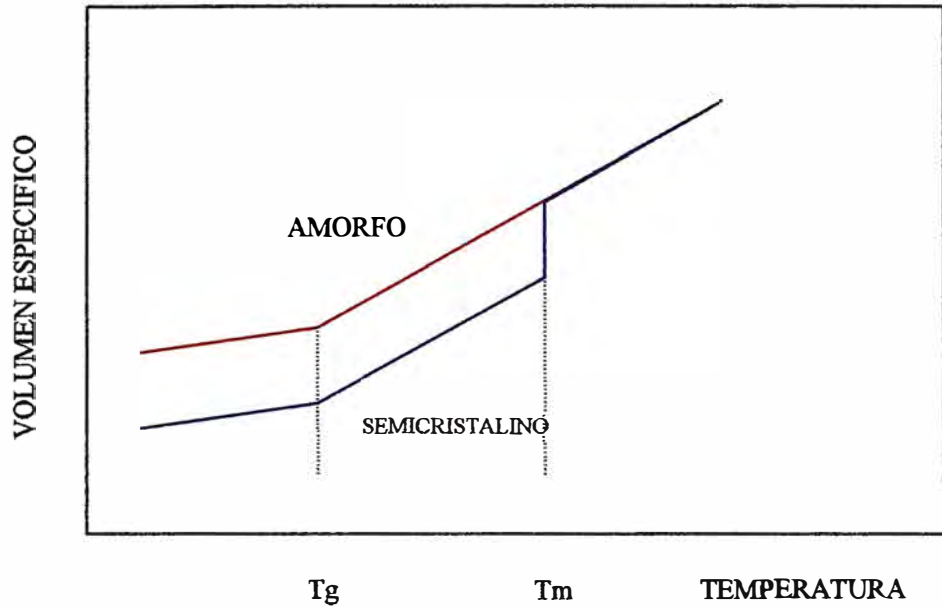
experimento nos indica que la Temperatura de Transición Vítrea (Tg) de éste tapón de caucho está entre la temperatura ambiente y la temperatura del nitrógeno líquido.

Los polímeros de interés para la industria de pinturas son principalmente los polímeros semi-cristalinos, los cuales están compuestos por regiones separadamente cristalinas y amorfas.

En la Fig. 1 se muestra el cambio en el volumen específico para un polímero versus la temperatura. En ésta figura está representado el comportamiento tanto para un polímero amorfo como para un semi-cristalino, se indican las temperaturas de Transición Vítrea (Tg) y la de fusión (Tm).

Siguiendo el gráfico, se observa que empezando desde bajas temperaturas hay una expansión en el volumen con la temperatura, esto es cierto casi para todos los materiales. A un cierto punto, sin embargo, hay un cambio en la pendiente de la curva. El volumen es ahora expandido más rápidamente como una función de la temperatura. El punto de intersección de las dos pendientes es la temperatura de Transición Vítrea. A mayor temperatura hay un cambio discontinuo en el volumen del polímero semi-cristalino, correspondiente al punto de fusión, tal punto para los polímeros amorfos y semi-cristalinos se vuelven coincidentes.

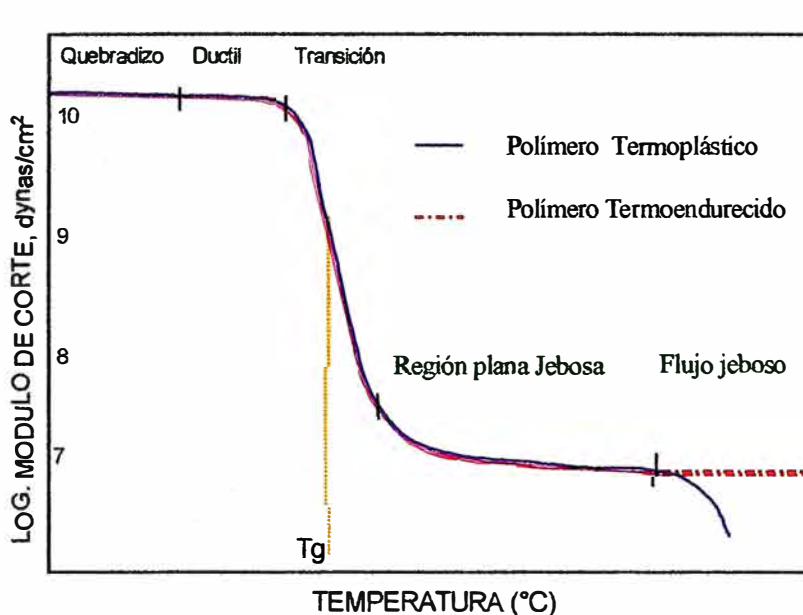
Fig. 1



En la Fig. 2, se muestra la dependencia del módulo de corte elástico en función de la temperatura. En la parte superior del gráfico están indicadas las denominaciones usadas para describir los comportamientos característicos a varios rangos de temperatura. La línea sólida es para un polímero termoplástico, y la correspondiente a un polímero termoendurecido está mostrada por la extensión con líneas punteadas.

En el gráfico se observa que la escala de la ordenada es logarítmica, a baja temperatura el módulo de corte elástico es aproximadamente 2×10^{10} dynas/cm². Todos los polímeros amorfos vidriados exhiben aproximadamente el mismo valor, conforme la temperatura se eleva el módulo permanece aproximadamente constante hasta que éste cae repentinamente fuera del extremo [2]. El cambio mostrado en la figura (unas tres unidades en magnitud) no es raro.

Fig. 2



Al final de la transición el material entra a una nueva región llamada REGION PLANA JEBOSA, donde el módulo cambia sólo ligeramente con la temperatura. El material termoendurecido (entrecruzado) permanece sobre la REGION PLANA JEBOSA hasta que alcanza el punto de descomposición. Los termoplásticos por otro lado, empiezan a fluir a temperaturas un poco mayores, ellos son convertidos desde materiales semejantes al elástico hasta líquidos viscosos y el módulo ahora cae precipitadamente con la temperatura.

El concepto del *Volumen libre* ayuda a entender éstos cambios sobre un nivel molecular. El volumen libre es la cantidad de “espacio vacío” presente entre las moléculas de un material. Aún a muy bajas temperaturas las moléculas exhiben movimiento, tales como vibraciones de enlaces y rotaciones de unidades pequeñas alrededor de los enlaces químicos. Conforme la temperatura se eleva, las moléculas absorben más energía térmica, y son empujadas más distantes unas de otras para acomodar el número creciente de niveles de energía vibratoria y

rotacional. Esta es la causa de la expansión del volumen con la temperatura. En el punto de la T_g se ha absorbido la cantidad suficiente de energía para permitir a las moléculas empujarse unas a otras fuera de los límites para un movimiento coordinado del número substancial de átomos para el mismo tiempo que ocurre. Es estimado que de 20 a 50 átomos son involucrados en éste movimiento segmentario [2].

En la zona de Transición los movimientos relativos de macromoléculas enteras unas con otras es todavía imposible, y esto únicamente ocurre cuando el material pasa hacia la REGION PLANA JEBOSA y se inicia el flujo.

Es importante entender que el valor específico de la T_g que uno obtiene es dependiente de la técnica de medición, y de la velocidad a la cual la medición es obtenida.

La Temperatura de Transición Vítreo tiene un gran significado en el campo de los recubrimientos, es común manipular la T_g con la composición de los monómeros cuando se desarrolla un copolímero para una aplicación dada, con el objetivo de alcanzar un producto con un balance óptimo de las propiedades.

En las pinturas decorativas la T_g determina grandemente la Temperatura mínima de formación de película, y por lo tanto de ahí la cantidad de plastificante que debe ser adicionado al polímero para alcanzar una buena formación de película a la temperatura ambiente.

Si la T_g es bastante alta puede ocurrir una insuficiente interdifusión de las cadenas del polímero debido a su pérdida de movilidad y resultar en una película débil. Por otro lado una T_g bastante baja resultará en una película con pobres características, ya que no habrá una buena coalescencia.

Cuando la T_g de un polímero excede la temperatura de curado, el entrecruzamiento de la reacción, es dramáticamente lenta

debido a la movilidad restringida de las partículas del polímero. La relación de la Tg a la temperatura de curado por lo tanto determina los límites prácticos del grado de entrecruzamiento que un sistema termoendurecido puede obtener. Desde que la velocidad de difusión del agua o la de los solventes orgánicos dentro de un recubrimiento es ampliamente controlada por la Tg, ésta también puede ser crucial para la performance de la resistencia anti-corrosiva y química del recubrimiento. En adición las propiedades físicas tales como adhesión, flexibilidad, resistencia a la abrasión y otros están relacionados con la Tg. Por lo tanto, es importante que los formuladores de recubrimientos entiendan la temperatura de transición vítrea de los materiales con que trabajan y usen la información para formular inteligentemente sus productos.

En el Anexo 1, se muestran en un cuadro la Tg de varios homopolímeros seleccionados, usados comúnmente en la fabricación de látex para la industria de pinturas, adhesivos textiles y otros.

II.1.4. MÍNIMA TEMPERATURA DE FORMACIÓN DE PELÍCULA

La Temperatura Mínima de Formación de Película (MFFT, Minimum Film Forming Temperature) es la temperatura mínima a la cual una emulsión o un látex sintético acuoso puede coalescer, cuando es puesto sobre un sustrato como una película delgada. Si no hay presencia de pigmentos, tales materiales pueden formar una película transparente, clara, lisa cuando son secados a temperaturas por encima de su MFFT. A temperaturas bajo su MFFT, el secado puede resultar en una película cuarteada, blanca y polvorienta. Las pinturas y recubrimientos basadas en emulsiones deben ser aplicadas únicamente a superficies con una temperatura por encima de su MFFT. Esta

temperatura generalmente es dada a conocer por el fabricante y está impresa a un lado del envase.

Las pinturas a base de agua consisten básicamente de un gran número de diminutos esferoides que son suspendidos en una solución como una emulsión.

La MFFT está ligada a la Temperatura de Transición Vítrea (T_g) del polímero, y ésta es el principal factor en determinar la MFFT del polímero.

II.2. TÉCNICAS DE MEDICIÓN

II.2.1. COALESCENCIA

La coalescencia de las películas de látex, se evalúan aplicando películas de ésta sobre superficies planas, generalmente vidrios, dejándolas secar a las condiciones de temperatura y humedad de la evaluación, y observando las características de la película seca, así:

- ▶ la transparencia sin marcas de ningún tipo indican una buena coalescencia, la película podrá cumplir con toda la performance para la que fue diseñada. En éste caso se tiene que la temperatura de evaluación es mayor que la MFFT del polímero.
- ▶ Una transparencia con ligeras huellas de trizado muy separadas, indican una pobre coalescencia, la película no podrá cumplir con toda la performance de diseño. En éste caso se tiene que la temperatura de evaluación está muy cercana, por debajo, a la MFFT del polímero.
- ▶ Una película opaca completamente trizada, indica una mala coalescencia, la película no podrá desarrollar sus características de diseño. Se tiene que la temperatura de

evaluación es muy baja comparada con la MFFT del polímero.

En el anexo 2, se muestra la figura de:

- ▶ una película de látex antes que coalesca, recién aplicada
- ▶ una película con buena coalescencia, película transparente,
- ▶ una película de látex con mala coalescencia, completamente trizada.

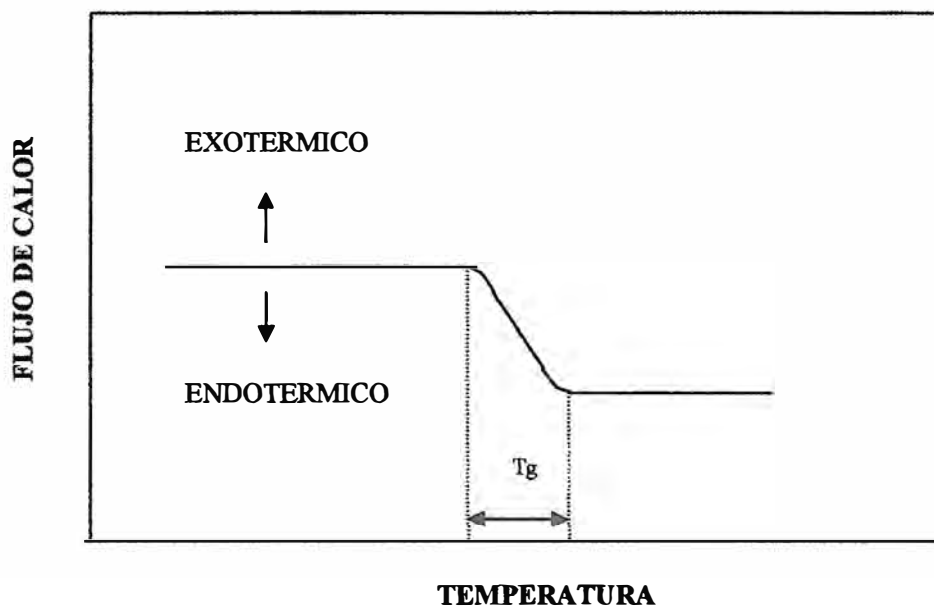
II.2.2. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

La dilatometría (estudio del volumen), es la técnica clásica usada para medir la Temperatura de Transición Vítrea.

Otra técnica usada es la Differential Scanning Calorimetry (DSC). En ésta técnica una pequeña muestra es colocada en una cámara y la cantidad de energía requerida para alcanzar una temperatura a una velocidad constante es medida (generalmente 10° por min.) y comparada a un material de referencia estándar (generalmente es el metal Indio), se va graficando los datos Flujo de calor vs. Temperatura, como se muestra en la Fig. 3; en el punto de la Tg hay un flujo endotérmico de calor dentro del material, el material está absorbiendo energía térmica. Esto significa que hay un incremento en la capacidad calorífica del polímero, esto es cierto en la zona de Transición Vítrea; una vez graficado es fácil determinar la zona de la Tg.

Debido a éstos cambios que ocurren en la capacidad calorífica en la zona de la Temperatura de Transición Vítrea del polímero, es que se puede usar el método de la DSC para determinar la Tg.

Fig. 3



Como se dijo anteriormente es importante entender que el valor específico de la Tg que uno obtiene es dependiente de la técnica de medición, y de la velocidad a la cual la medición es obtenida; por ejemplo en el experimento de la DSC, las velocidades altas de calentamiento dan valores de Tg más altos que a bajas velocidades. Tales cambios no invalidan la forma de medición, debido a que las propiedades de los materiales son proporcionalmente dependientes.

No está universalmente aceptada la convención que define cual punto es el valor de la Tg en el rango de Tg.

Algunos investigadores, usando DSC escogen fijarlo en la transición endotérmica y otros en el punto medio. Por lo tanto, se debe tener cuidado al comparar los valores de la Tg de la literatura, ya que para un mismo material puede diferir hasta en 30°C.

La temperatura de transición vítrea de un recubrimiento puede cambiar dependiendo de las condiciones a las que éste es expuesto, en el tiempo todos los materiales poliméricos pueden

lentamente incrementar en densidad (envejecimiento físico), elevando la Tg.

La absorción de agua normalmente reduce la Tg debido a la plastificación. Las exposiciones a la luz solar pueden causar reacciones químicas dentro del polímero que pueden incrementar o disminuir la Tg.

II.2.3. MÍNIMA TEMPERATURA DE FORMACIÓN DE PELÍCULA

Tanto a nivel industrial como académicamente, la tecnología de la pintura y la química del látex han estado interesadas en evaluar las características de la formación de la película experimentalmente.

El método usado para medir la MFFT según la norma ASTM es el método D 2354-91 (ver Anexo 3, copia de la norma en referencia).

La MFFT es rápidamente determinada sobre una barra de gradiente de temperatura, por observación visual de la más baja temperatura a la cual coalesce una película del polímero, se observa la transparencia de ésta (el equipo se muestra en el Anexo 4).

La barra para determinar la MFFT está basada en un plato de cobre cuyos extremos son mantenidas a diferentes temperaturas por un control electrónico que calienta y enfría, manteniendo un gradiente de temperatura a lo largo de la barra.

Debido a que las emulsiones son aplicadas directamente sobre la barra, el plato es de níquel-plata, para prevenir que se formen glóbulos. Las películas son aplicadas al plato desde el extremo caliente al frío, usando un aplicador que determina el espesor de la película. Luego el plato es cubierto y se pasa un gas de purga (generalmente aire seco) sobre la película.

Se recomienda aproximadamente dejar secar 80 minutos a temperatura ambiente. A temperaturas altas sólo es necesario unos pocos minutos, en cambio a temperaturas bajas se requiere más tiempo. Una vez que la película ha secado, se determina la MFFT por inspección visual, la película debe ser clara en la porción del plato encima de la MFFT, y rajada y blanca en la porción por debajo de ésta.

En algunas barras para medir la MFFT, se tiene 10 sensores de temperatura a espacios iguales a lo largo de la barra, de tal manera que como el gradiente es efectivamente lineal, es posible leer la temperatura del sensor entre la película clara y la rajada (y/u opaca) y calcular la MFFT, ésta es medida con una cercanía de 0.5°C y una aproximación de ±1°C.

En homopolímeros y copolímeros simples la relación constante de la MFFT y la Tg está dada por [9]:

$$\frac{\text{MFFT } (^{\circ}\text{K})}{\text{Tg} (^{\circ}\text{K})} = 0.935$$

Debido a la opacidad de las películas pigmentadas que confunden la observación de la formación de la película, no se puede predecir la coalescencia de la película de una forma tan simple.

III. DESARROLLO DEL TEMA

III.1. PROCESO DE COALESCENCIA Y FORMACIÓN DE LA PELÍCULA DE LÁTEX

Siguiendo el proceso de secado por evaporación (típicamente por el método gravimétrico, aunque hay métodos alternativos usando mediciones dieléctricas), desde el inicio hasta el final de la coalescencia, se puede considerar tres estados para el análisis, el estado de concentración, el estado de compactación y el estado de coalescencia gradual. El análisis de cada estado se realizará considerando una pintura compuesta básicamente de látex y pigmentos, ya que es más general que para el látex sólo.

III.1.1. EL ESTADO DE CONCENTRACIÓN

Durante el estado de concentración, la pérdida de agua imita la velocidad de evaporación del agua sola. La pérdida de agua causa apiñamiento o acumulación tanto de las partículas del polímero como de las partículas del pigmento. Las partículas del polímero y del pigmento están rodeadas por partículas estabilizadoras (tensoactivos y otros); como el apiñamiento se vuelve más considerable ésta capa de partículas de estabilización tanto sobre las partículas del pigmento y las del polímero resiste una adicional concentración e inicia una “redistribución” de las partículas en la película para mantener el estado de más baja energía posible. Dependiendo del tamaño de las partículas de pigmento y látex, hay una predisposición de las más pequeñas a concentrarse en el espacio interparticular libre de las grandes, hasta que se alcanza un empaque crítico del sistema.

III.1.2. EL ESTADO DE COMPACTACIÓN

El empaque crítico del sistema marca el inicio del estado de compactación. Este empaque crítico corresponde cuando el volumen libre del sistema es cero, cuando las partículas no tienen libertad de movimiento. Con la pérdida adicional de agua, ocurre la falla de estabilidad de las capas, las más robustas persisten más tiempo, pero también colapsarán y una compactación adicional de la película por pérdidas por evaporación causan que las partículas del polímero se deformen o inicien la coalescencia; partículas de pigmentos vecinos forman agregados.

III.1.3. EL ESTADO DE COALESCENCIA GRADUAL

En el último estado de secado, la pérdida continua de agua requiere que:

1°) las partículas del polímero fluyan juntas, húmedas y envolviendo a las partículas del pigmento; o alternativamente si el flujo no es posible,

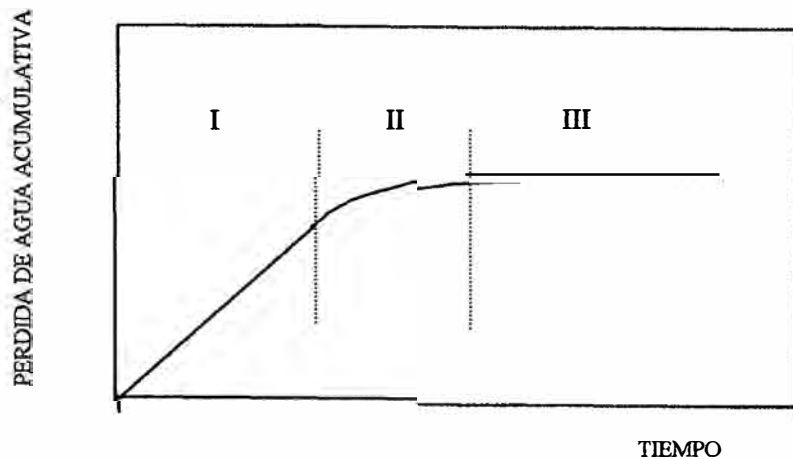
2°) las partículas del polímero y del pigmento se deshumedezcan en los puntos de concentración de tensión y que tenga lugar una fractura cohesiva de la película semi-sólida (barro crujiente). Algunas veces las películas tienen la apariencia de estar secas, la coalescencia continúa por algún tiempo y las propiedades de la película de la pintura siguen desarrollándose por varios días. El proceso de coalescencia gradual es conducido por el arrastre dócil o la relajación de tensiones inducidas causadas por la pérdida de volumen y adherencia de la película al sustrato.

Debido al empaque contraído sobre el sustrato y de los límites del aire, las primeras zonas de la película en alcanzar un

empaques críticos son las áreas delgadas y extremas de la película. Estas zonas tienen una mayor viscosidad, debido a la mayor pérdida de agua, y, son las primeras áreas en iniciar la coalescencia. Por lo tanto la formación de la película se mueve de una manera lateral emanando desde los puntos de las primeras zonas de coalescencia

En la Fig. 4 se observa el esquema de la pérdida de agua que ocurre durante el secado de una película de látex, mostrándose los tres estados de la coalescencia: I estado de concentración, II estado de la compactación y III el estado de la coalescencia gradual.

Fig. 4



FUERZAS INVOLUCRADAS EN EL SECADO DE LAS PELICULAS

La existencia de la MFFT indica que aparte de la evaporación del agua, otro proceso está involucrado en la formación de la película: las partículas del polímero esféricas se deforman a dodecaedros tocándose unas con otras, llevando a la desaparición de los límites dentro de la película. Este proceso evidentemente es conducido por una reducción de la energía interfacial llamada coalescencia

Al secarse una suspensión de partículas de un ligante polimérico, una variedad de fuerzas coloidales están operativas dentro de la película, fuerzas hidrodinámicas despreciables, inducidas por convección o por difusión del movimiento del agua en la superficie de la película. De éstas fuerzas únicamente las de Coulomb y las fuerzas de deformación son repulsivas, las otras son atractivas. Las magnitudes típicas de éstas fuerzas están dadas en el cuadro 1 [1].

En éste cuadro se observa que las fuerzas capilares y las de deformación elástica son las más importantes durante la coalescencia de las películas de polímero.

CUADRO 1

Tipo de fuerza	Fuerza estimada, N
Gravitacional	$6.4 \cdot 10^{-17}$
Van der Waals (esferas duras)	$5.5 \cdot 10^{-12}$
Electrostáticas	$2.8 \cdot 10^{-10}$
Capilaridad	$2.6 \cdot 10^{-7}$
Capilaridad (puentes líquidos)	$1.1 \cdot 10^{-7}$
Deformación elástica	$1.0 \cdot 10^{-7}$

III.2. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA COALESCENCIA Y EN LA FORMACIÓN DE LA PELÍCULA DE LÁTEX.

III.2.1. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DEL POLÍMERO

La estructura química de los polímeros afectan la Tg, y por lo tanto la coalescencia de éstos; así, el reemplazo de grupos metílicos en una cadena por grupos más polares (ejemplo: OH, Cl, CN) aumentan la Tg. Y como la longitud de la cadena se

incrementa en los ésteres, de etil a hexil, la Tg disminuye; sin embargo, cuando el lado de la cadena es bastante grande para causar complicaciones o cristalización la Tg aumenta, como en el caso del dodecil acrilato. Así también reemplazando un hidrógeno con un grupo metílico en la cadena principal la Tg se incrementa, ejemplo la Tg del éster metacrilato y la del éster metil metacrilato es 10° y 105°C respectivamente.

En adición a los efectos de la estructura química sobre la Tg, otras características físicas del polímero también tienen efecto. Así conforme el peso molecular se incrementa también lo hace la Tg., lo mismo ocurre al aumentar el grado de entrecruzamiento (crosslinking).

Los monómeros usados para la preparación de los polímeros en emulsión incluyen varios ésteres acrílicos y metacrílicos, acrilonitrilo, butadieno, cloropreno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, tetrafluoroetileno y estireno. Únicamente los ésteres acrílicos serán discutidos aquí para ilustrar la versatilidad de las partículas del polímero que pueden ser obtenidos variando la composición del monómero.

El monómero debe ser capaz de difundirse desde las gotas del monómero a través de la fase acuosa dentro de las partículas del polímero durante la polimerización. El metil metacrilato tiene una solubilidad de 16 gr/l. en el agua a 25°C y es rápidamente incorporado dentro del polímero en emulsión. Algunos monómeros pueden ser relativamente solubles en agua, lo que origina una partición de la concentración de éste en la fase acuosa y en las partículas del polímero. En el equilibrio la concentración del metil metacrilato es cerca de 6 molar en la partícula del polímero, mucho mayor que su concentración en la fase acuosa.

Las propiedades de los polímeros son dependientes de las proporciones de los monómeros constituyentes. Altos niveles de monómeros hidrofílicos tales como el ácido metacrílico o el hidroxietil metacrilato pueden hacer al polímero sensible al agua. Altos niveles de butil metacrilato pueden hacer al polímero hidrofóbico.

Así también dependiendo del monómero, se obtiene polímeros flexibles (blandos) o rígidos (duros). Es muy importante considerar el rango de temperatura a la cual el polímero va a ser expuesto para elegir el monómero a emplear para fabricar el polímero.

Usando monómeros duros y flexibles en ciertas proporciones se puede obtener copolímeros con Tg en un amplio rango.

Los valores de la Tg del copolímero (Tg(c)), pueden obtenerse de la ecuación de Fox [4]:

$$\frac{1}{Tg(c)} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} + \dots + \frac{W_n}{Tg_n}$$

Donde: $W_{1,2...n}$ son las fracciones en peso del comonómero, y

$Tg_{1,2...n}$ son las Tg de los correspondientes homopolímeros.

En el cuadro 2 se muestra una clasificación de los monómeros de acuerdo a su Tg, en monómeros duros y flexibles [4].

Se observa que por ejemplo el metil metacrilato tiene una Tg bastante alta, éste es llamado un monómero duro, su homopolímero, el polimetil metacrilato a temperatura ambiente no coalesce, lo que resulta en una película pobremente integrada, si se calienta cerca de la temperatura de la Tg se promueve la coalescencia, observándose una película rígida.

El butil acrilato es llamado un monómero flexible, su Tg es bien baja, y su homopolímero a temperatura ambiente es bastante flexible. Por lo tanto, se puede hacer un copolímero a diferentes Tg cambiando la proporción de los monómeros usados para fabricar el polímero. Desde que varios monómeros reaccionan unos con otros a diferentes proporciones, la velocidad a la cual los monómeros son adicionados durante el proceso de polimerización debe ser cuidadosamente controlada para asegurar que se obtenga el polímero con las características deseadas.

CUADRO 2

PROPIEDAD	MONOMERO	Tg (°C) (Homopolímero)
DUROS	Metil Metacrilato	+105
	Estireno	+93
	Cloruro de Vinilo	+82
	Vinil Acetato	+30
	Propil Metacrilato	+35
	Acrilonitrilo	+110
FLEXIBLES	Butadieno	-85
	2-Etil Hexil Acrilato	-60
	Butil Acrilato	-53
	Etil Acrilato	-26

III.2.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La influencia de la temperatura en la coalescencia de las películas de látex está directamente relacionada con la MFFT de éste. Si se aplica una película de látex a una temperatura por encima de su MFFT, la película coalescerá permitiendo que ésta desarrolle todas sus características, si por el contrario se aplica

a una temperatura debajo de la MFFT del látex, ésta no coalescerá, y no se logrará el desarrollo de sus características, el látex no será transparente y presentará una apariencia opaca, como se explicó en el punto II.1.4.

Como se observa, la influencia de la temperatura es de vital importancia, así como el conocimiento de la MFFT del látex.

III.2.3. INFLUENCIA DE LA HUMEDAD

La humedad es un factor muy importante que influye en la evaporación tanto del agua como del solvente coalescente. Bajo condiciones normales de secado: humedad baja o moderada, el agua puede evaporar más rápidamente que el solvente coalescente. Esto significa que el ablandamiento de las partículas y su estrechamiento en el empaque pueden suceder bastante rápido.

Bajo condiciones de baja humedad, tanto el agua como el coalescente, son evaporados cuando el recubrimiento es secado, pero el agua es evaporada más rápido que el solvente, esto también significa que la evaporación del coalescente remanente puede ser menor debido a que éste debe difundirse a través de la película parcialmente formada. Esto es un proceso lento, retardando la formación de una película dura, pero las propiedades de la película final, una vez que la película está totalmente seca, serán muy buenas.

En condiciones de alta humedad ocurre una situación muy diferente, mientras que el agua puede evaporar muy lentamente, el solvente coalescente no es afectado por la humedad. Si no se ha formado una película parcialmente coalescida, el solvente puede moverse a través de ésta y evaporar más rápidamente. En este caso, los resultados pueden ser muy indeseables. Por el tiempo que demora en evaporar

una cantidad suficiente de agua para causar que las partículas del látex se fundan, no habrá suficiente cantidad de coalescente para mantener las partículas del látex suaves. Si esto ocurre, éstos no podrán deformarse lo suficiente para formar una adecuada película.

Se debe usar coalescentes con baja volatilidad para tratar de mantener el látex suave hasta que el agua se evapore, muchas veces se deben mezclar varios solventes coalescentes para lograr una buena formación de película.

Debido al proceso involucrado durante la coalescencia, la película final es más propensa a la permeabilidad, especialmente a la humedad que los sistemas de polímeros a base de solventes.

Uno de los conceptos más engañosos de las películas de látex es que una vez que el agua ha evaporado y la película se siente seca al tacto, ésta en este punto está realmente muy húmeda, sus propiedades mecánicas mejorarán en el tiempo, generalmente después de varios días.

III.3. COALESCENCIA Y FORMACIÓN DE LA PELÍCULA DE LAS PINTURAS A BASE DE LÁTEX

III.3.1. INFLUENCIA DEL LÁTEX UTILIZADO

Las propiedades viscoelásticas del polímero, las cuales dependen de la composición del monómero y del peso molecular, juegan un rol fundamental en la formación de la película. La temperatura de transición vítrea, T_g , es un indicador de ésta propiedad. La morfología del polímero y la tensión interfacial del polímero (líquido y aire) también contribuyen a las propiedades de formación de la película.

Una pintura de látex consiste de un pigmento altamente dispersado y partículas de polímero bien estabilizados en una fase acuosa fluida. Cada elemento, pigmento, carga, y partículas de polímero son independientemente estabilizados. En una pintura apropiadamente formulada, tanto las partículas de pigmento y látex muestran poca tendencia a flocular o a aglomerarse.

Una película de pintura a base de látex, para que coalesca a la temperatura de aplicación normal, dependerá del tipo de látex usado en su elaboración y de los coalescentes usados en éste. A su vez el látex dependerá del tipo de copolímero del cual está fabricado.

En el último estado del secado las partículas del polímero no deben sólo fluir, sino también que deben humedecer y envolver completamente las partículas del pigmento y rellenarlos en la formulación de la pintura.

En la industria de pinturas se usan copolímeros con T_g en el rango de -40°C y $+80^{\circ}\text{C}$. Los copolímeros más utilizados se indicaron en III.2.1.

III.3.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Las pinturas a base de agua consisten básicamente de un gran número de esferoides minúsculos de látex que están suspendidos en una solución como en una emulsión

La temperatura tiene una gran influencia en la coalescencia de las películas de pintura de la misma manera que en las películas de látex (como se vio en el punto III.2.2). **Las temperaturas de aplicación deben ser mayores a la MFFT de las pinturas a aplicar**, para lograr una buena formación de la película y permitir el desarrollo de todas las propiedades de ésta para las que fueron diseñadas, como son: la resistencia a la

abrasión húmeda, la resistencia química, la absorción de agua, la resistencia al álcali, la estabilidad UV, la tensión superficial, entre otras importantes.

Se puede acelerar la formación de la película de pintura aplicando calor al área pintada bajo condiciones de aplicación adversa, lo cual no es práctico para las áreas comúnmente pintadas, como son las paredes exteriores y grandes áreas.

III.3.3. INFLUENCIA DE LA HUMEDAD

La humedad al igual que la temperatura afecta la coalescencia de las pinturas a base de látex de la misma manera que a una película de látex (punto III.2.3).

La formación de una película de pintura a base de látex se puede acelerar incrementando el flujo de aire alrededor de ésta, lo cual disminuye la humedad relativa en la vecindad inmediata del recubrimiento.

III.3.4. INFLUENCIA DE LOS COALESCENTES Y PLASTIFICANTES

Muchas de las pinturas basadas en polímeros de emulsión, a base de agua, son usadas en medios ambientes donde se espera que formen una película coherente a temperaturas tan bajas como a 0°C. Sin embargo, otras propiedades físicas del polímero también son requeridas como son la resistencia a la abrasión, dureza, resistencia química, resistencia al impacto, entre otras. Estas propiedades tan importantes pueden frecuentemente ser imposibles de alcanzar con un polímero de bajo Tg.

Los agentes o solventes coalescentes son líquidos orgánicos compatibles con los polímeros de látex, son capaces de facilitar la coalescencia de las partículas de látex sin efectos negativos

sobre la estabilidad de éste. Son usados en la formulación de las pinturas al látex para facilitar la formación de la película y mejorar la performance del recubrimiento. Estos aditivos funcionan como plastificantes temporales del polímero de látex, disminuyendo la Tg y la MFFT a valores entre 10-30°C y aún a menores rangos.

Cuando son adicionados al látex en pequeñas cantidades con la finalidad de facilitar la coalescencia de las partículas son llamados **AGENTES COALESCENTE, SOLVENTES COALESCENTES O SIMPLEMENTE COALESCENTES**. Cuando los líquidos compatibles con el polímero son no volátiles se llaman **PLASTIFICANTES**.

Ejemplos de plastificantes son el Dibutil Ftalato (DBP) y el Dibutil Maleato (DBM).

Hay muchos requerimientos específicos para los agentes coalescentes, pero los principales son los siguientes:

- ▶ Compatibilidad coloidal con el látex
- ▶ Baja velocidad de evaporación
- ▶ Resistencia a la hidrólisis
- ▶ Tendencia del coalescente a acumularse en la fase del polímero más que en la fase acuosa del látex modificado.

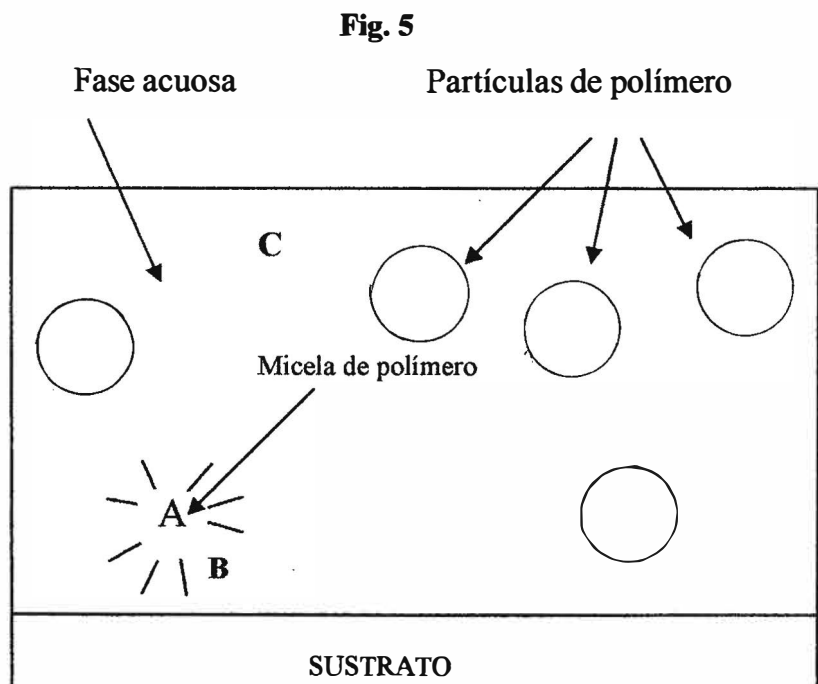
Las dos últimas propiedades definen principalmente la eficiencia del coalescente.

Los polímeros más usados son los acrílicos o copolímeros de vinil acetato (Tg= +30°C) o estireno (+93°C). Sin adición de sustancias coalescentes los polímeros de éstos tipos serán quebradizos y no formaran películas coherentes, tendrán una pobre adhesión a los sustratos a las temperaturas de aplicación normales.

Los solventes coalescentes permiten a éstos sistemas poliméricos formar películas a temperatura ambiente o sub-ambientales. La presencia de los solventes coalescentes tiene los siguientes efectos:

- ▶ El solvente reduce la energía superficial total del sistema reduciendo el área superficial del polímero.
- ▶ El solvente incrementa las fuerzas capilares por la evaporación controlada del agua.
- ▶ El solvente reduce las fuerzas repulsivas entre las partículas del polímero.
- ▶ El solvente permite la deformación de las partículas en contacto unas con otras disminuyendo efectivamente la Tg del polímero.

Los solventes coalescentes son clasificados de acuerdo a su ubicación preferida en el sistema acuoso, como se observa en la Fig. 5:



Las sustancias hidrofóbicas tales como los hidrocarburos (ejemplo varsol) pueden preferir estar dentro de las partículas del polímero y son descritos como coalescente Grupo A, con tendencia a ser agentes coalescentes ineficientes.

Las moléculas que tienden a ser más hidrofílicas que los hidrocarburos tienden a estar preferentemente situados en la interfase partícula/agua junto con el sistema surfactante. Estos son descritos como coalescentes del grupo AB y son los solventes coalescentes más eficientes (ejemplo ésteres y diésteres).

El tercer grupo son los glicoles éteres hidrofóbicos y especies similares, los cuales exhiben buen poder coalescente, pero son repartidos entre las partículas del polímero, la capa fronteriza y la fase acuosa. Muchos de éstos son requeridos más que los del grupo AB, y son llamados coalescentes del Grupo ABC (ejemplo, el butil diglicol acetato).

Finalmente, las especies hidrofílicas tales como los glicoles y los glicoles éteres, más polares, son agentes coalescentes ineficientes, y son más comúnmente usados como estabilizadores de hielo-deshielo. Estos son descritos como coalescentes del Grupo C (ejemplo el dietilén glicol).

COMPARACION DE AGENTES COALESCENTES

Al comparar los solventes coalescentes, es obvio que los del grupo AB son los que mejor performance dan en el uso; éstos son los ésteres de alto peso molecular y los alcoholes ésteres.

Para los formuladores de las pinturas el empleo de la mínima cantidad de los solventes coalescentes es un factor de costo, así como un factor de protección del medio ambiente. En casi todos los casos la eficiencia de los solventes coalescentes del

grupo AB en las aplicaciones es tan marcada que éstos se han convertido en los estándares de la industria.

En el Anexo 5, se muestra una clasificación de los solventes coalescentes, de acuerdo a su tipo.

Muchas otras propiedades, quizás menos importantes que la eficiencia deben ser considerados cuando se selecciona solventes coalescentes dentro de éste grupo.

Como se dijo los coalescentes inmiscibles con el agua son los más eficientes, pero proporcionan un lento endurecimiento a la película, por otro lado los coalescentes parcialmente solubles en el agua que se desprenden rápidamente y permiten un endurecimiento más rápido de la película, tienen un efecto asociativo con el espesante de la pintura, por lo que reducen la eficiencia de la película.

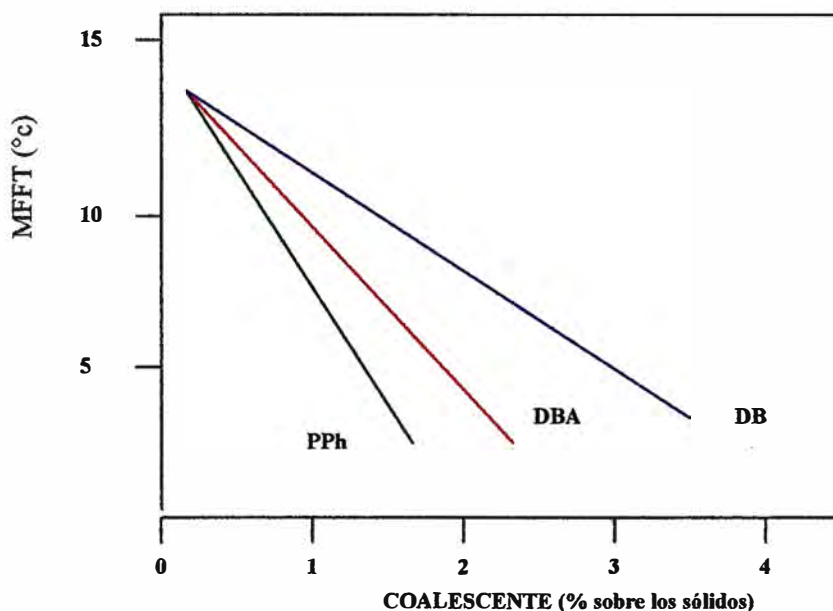
Normalmente el nivel del contenido del coalescente está en el rango del 2 al 5%, pero para las pinturas al látex decorativas brillosas y algunas industriales el nivel se puede elevar hasta un 10% ó más sobre los sólidos del polímero. Estos látexes de alto brillo y alto módulo mecánico, tienen una Tg tan alta como de 30-40°C y hasta mayores. Se considera que la mayor parte del coalescente se evapora continuamente desde la película en desecación en el último estado de formación de la película del látex (durante el estado de coalescencia) continuando las últimas porciones restantes en el transcurso de 1 a 2 semanas siguientes a la aplicación.

Las pinturas son usadas generalmente en espacios cerrados, donde el olor del producto puede ser vital para la aceptación del consumidor. Los ésteres dibásicos están libres de olor. Por razones legislativas (que se están promulgando en muchos países) un solvente no clasificado como un Compuesto Orgánico Volátil (VOC) será beneficioso. Los ésteres

dibásicos tienen un punto de ebullición inicial considerablemente aproximado al VOC de 250°C.

La estabilidad de los productos hacia la hidrólisis es otro factor significativo en la selección del agente coalescente óptimo. Este parámetro determina la estabilidad al almacenamiento del producto y del éster dibásico, particularmente aquellos producidos de alcoholes de alto peso molecular son ventajosos. En la Fig. 6 se muestra el efecto del coalescente sobre la MFFT de un látex acrílico con una MFFT original aproximada de 14°C. La eficiencia del coalescente puede ser calculado como una proporción entre la disminución de la Tg y la concentración del coalescente, $\Delta Tg/\Delta c$. Por lo tanto el coalescente más eficiente es el que tiene mayor pendiente en la gráfica Tg-c, lo que se traduce en la MFFT idénticamente [4].

Fig. 6



PPh : Propilén glicol fenil éter

DBA: Dietilén glicol n-butil éter acetato

DB : Dietilén glicol n-butil éter.

La eficiencia de coalescencia de éstos coalescentes, se observa en el cuadro 3:

CUADRO 3

COALESCENTE	°C/% sobre los sólidos	% por °C
PPh	6.15	0.16
DBA	4.17	0.21
DB	3.2	0.40

De donde se observa que el coalescente PPh es más eficiente para el tipo de látex acrílico representado.

En el Anexo 6, se puede observar un cuadro de los típicos agentes coalescentes comerciales usados en la industria de pinturas.

IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las propiedades de una película de látex y el valor de la Temperatura de Transición Vítrea (T_g), están íntimamente relacionadas. A cualquier temperatura por encima de la T_g , ésta posee propiedades diferentes que por debajo de éste valor.

Para que un látex sea utilizado en la industria de recubrimientos, éste debe ser capaz de coalescer en una película continua, a la temperatura de aplicación, como resultado de la deformación y la fusión de las partículas de la emulsión durante la fase del secado.

En las pinturas decorativas la Temperatura de Transición Vítrea (T_g) determina la Mínima Temperatura de Formación de Película (TMFP), y por lo tanto la necesidad y la cantidad del plastificante apropiado que debe ser adicionado al polímero para alcanzar una buena formación de la película a la temperatura ambiente donde se va a aplicar la pintura.

Es muy importante considerar que cuando se aplica una pintura a base de látex, la temperatura ambiente debe ser mayor que la MFFT del látex, para obtener una película con buena coalescencia, y por tanto con el desarrollo de todas las propiedades de protección para la que fue diseñada.

Una T_g alta, indica un polímero duro, rígido y quebradizo. Una T_g baja, indica un polímero blando, con cierta elasticidad. Se pueden formular polímeros de látex, con valores de T_g tan bajos, como de -15°C , que corresponden a partículas blandas, que no requieren coalescentes; hasta las altas, como de $+30^{\circ}\text{C}$, correspondientes a las partículas de mayor dureza y que requieren coalescentes para manifestar su capacidad de formar película.

Un agente coalescente se puede definir como un plastificante evaporable que facilita el flujo plástico y la deformación elástica de las partículas de látex.

Por su uso, las características de la pintura se modifican y adquieren propiedades de coalescencia en un amplio rango de temperaturas de aplicación. Se usan solventes de alto punto de ebullición.

Se puede obtener una emulsión de látex con buenas propiedades de formación de la película de dos maneras:

Por una adecuada selección de la proporción de los monómeros, considerando que la temperatura de Transición Vítrea del polímero, sea cercana a la temperatura de aplicación; pero éstos polímeros son muy blandos y no son muy usados en la industria de pinturas.

Y, por otro lado, elevando el valor de la MFFT, a valores entre 5° - 35°C, por la adición de agentes coalescentes, los cuales juegan un rol vital en la formación de la película de las pinturas a base de látex.

En condiciones de alta humedad, es importante incluir un solvente en el sistema, de tal manera que el solvente está presente al final del proceso de evaporación.

V. BIBLIOGRAFIA

1. Visscher M., Laven J. and Van der Linde R. "Film formation from latex dispersions", Journal of Coating Technology, Vol. 73, N° 916, May 2001, pp 49-55.
2. Walker F. "Fundamentals of polymer chemistry: III", Journal of Coatings Technology, Vol. 73, N° 914, March 2001, Pág. 67-70
3. Kan C. "Role of particle size on latex deformation during film formation", Journal of Coating Technology, Vol. 71, N° 896, September 1999, pp.89-97.
4. Verkhholantsev, V., "Performance Fluids", ECJ, 09-1999, pp. 72-81
5. Randall D. "Recent advances in coalescing solvents for waterborne coatings", PPCJ, June, 1998, pp. 12-15.
6. Sewell G. "Exploring minimum film forming temperature", International, May 1998. pp. 70.
7. Boyce T., La Tulip R. And Timmers D., "Understanding the film properties of industrial latexes", Paint&Coating Industry, June 1997, pp.58-64.
8. D. R. Bloch, "Controlling Emulsion Particle Architecture", Paint&Coatings Industry, June 1996, pp. 48-54.
9. L. Hoy K. "Coalescence and film formation from latexes", Journal of Coating Technology, Vol. 68, N° 853, February 1996. pp. 33-39.
10. Roller M. "The glass transition: What's the point ?", Journal of Coatings Technology, Vol. 54, N° 691, August 1982, pp. 33-40.
11. Llewellyn I. and Pearce M., "The influence of comonomers, plasticisers and coalescing solvents on the minimum film hardness of polymer dispersions", J. Cot. Chem. Assoc. Vol. 49, 1966, pp. 1032-1044.

VI. ANEXOS

ANEXO 1

TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN VITREA DE HOMOPOLÍMEROS SELECCIONADOS [2]

POLIMERO		Tg (°C)
Polietileno		-20
Polipropileno		5
Poli(vinil acetato)		32
Poli(vinil alcohol)		85
Poli(vinil cloruro)		81
Poliestireno		100
Poliacrilonitrilo		125
Poli(ácido acrílico)		106
Poli(éster acrilato)	Metil	10
	Etil	-24
	n-Butil	-54
	Iso-Butil	-24
	n-Hexil	-57
	n-Dodecil	-3
Poli(ácido polimetacrílico)		228
Poli(éster metacrilato)	Metil	105
	Etil	65
	n-Butil	20
	Iso-Butil	53
	In-Hexil	-5

ANEXO 2

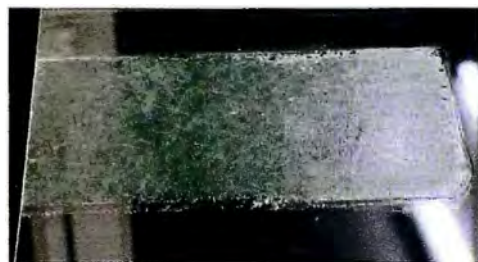
PELICULAS DE LATEX



Antes de Coalecer (recién aplicada)



Película bien coalecida
(MFFT < Temp. Ambiente)



Película mal coalecida
(MFFT > Temp. Ambiente)

Standard Test Method for Minimum Film Formation Temperature (MFFT) of Emulsion Vehicles¹

This standard is issued under the fixed designation D 2354; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

^{ε1} NOTE—Editorial changes made throughout in September 1997.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the minimum temperature at which emulsion vehicles coalesce to form continuous films. The term "emulsion" in this test method includes latex vehicles.

1.2 This test method is limited to emulsions having minimum film formation temperatures below 25°C.

1.3 The values stated in inch-pound units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Summary of Test Method

2.1 In this test method the minimum film formation temperature (MFFT) is determined by visual observation of cracking or whitening in films that have dried over a substrate having a controlled temperature gradient.

3. Significance and Use

3.1 The satisfactory film integrity of emulsion coatings requires that as the aqueous phase evaporates the resinous portion of the vehicle coalesces into a continuous film. Low temperature impairs the fluidity of the resin particle and thereby their ability to coalesce. Vehicles that can withstand low temperatures are therefore required, and MFFT is an important quality feature of emulsion vehicles.

4. Apparatus

4.1 *Minimum Film Formation Temperature Bar*—An MFFT unit² such as is illustrated in Fig. 1. The bar represented in Fig. 1 is designed to be used with thermocouples. The thermocouple leads used with the assembly are iron-constantan with an external resistance of 10 Ω . Also

included is a pyrometer (not shown in Fig. 1).

NOTE 1—Thermometers can be used as an alternative way of measuring temperature.³ It is noted that larger holes ($\frac{1}{2}$ in.) (4 mm) will have to be drilled in the bar to accommodate the thermometers. If thermometers are selected, all holes are drilled on the same side of the bar, as opposed to the system of alternate placement of holes when using thermocouples.

NOTE 2—A self-contained unit eliminating the need for external cooling and requiring only an electrical outlet, piped water and an air or nitrogen supply has been developed by ICI Paints Division.⁴

4.2 *Dry Air or Dry Nitrogen Supply*, with a regulating valve and flow meter.

4.3 *Film Caster*, having a 6-mil (150- μ m) clearance.

5. Reagents and Materials

5.1 *Dry Ice*.

5.2 *Isopropanol*, anhydrous.

6. Procedure

6.1 Set up the MFFT bar in a level position with the lower temperature leg of the bar immersed in a dry ice-isopropanol bath. It is important that the surface of the bar be smooth and plane to ensure uniform film thicknesses. Use a $\frac{1}{2}$ -gal (2-L) container for this purpose. (The container can be insulated with any suitable material to reduce heat loss.) Adjust the height of the dry ice-isopropanol bath as needed to bring the temperature of the bar to approximately 0°C at the lowest temperature-measuring stage of the unit. Lower or higher temperatures can be obtained, if needed, by adjusting the bath height. The bath height needed to obtain 0°C will vary depending on the heat conductivity of the metal used in the construction of the bar. Expose the higher temperature end of the bar at approximately 25°C by either conducting the test in a constant-temperature room at this temperature or by thermostating the leg.

6.2 Immediately after imposing the temperature gradient

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-1 on Paint and Related Coatings, Materials, and Applications and is the direct responsibility of Subcommittee D01.33 on Polymers and Resins.

Current edition approved Sept. 15, 1991. Published November 1991. Originally published as D 2354 – 65 T. Last previous edition D 2354 – 86.

² The sole source of supply of the MFFT unit known to the committee at this time is Custom Scientific Instruments Inc., 13 Wing Dr., Cedar Knolls, NJ 07927. If you are aware of alternative suppliers, please provide this information to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee,¹ which you may attend.

³ The sole source of supply of the thermometer, Prince No. A-011044 known to the committee at this time is Princo Instruments Inc., 1020 Industrial Hwy., Southampton, PA 18966. If you are aware of alternative suppliers, please provide this information to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee,¹ which you may attend.

⁴ The sole source of supply of the MFFTBAR unit, Model SS-3000 known to the committee at this time is Sheen Instruments, Ltd., 8 Waldegrave Rd., Teddington, Middlesex TW11 8LD, England. If you are aware of alternative suppliers, please provide this information to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee,¹ which you may attend.

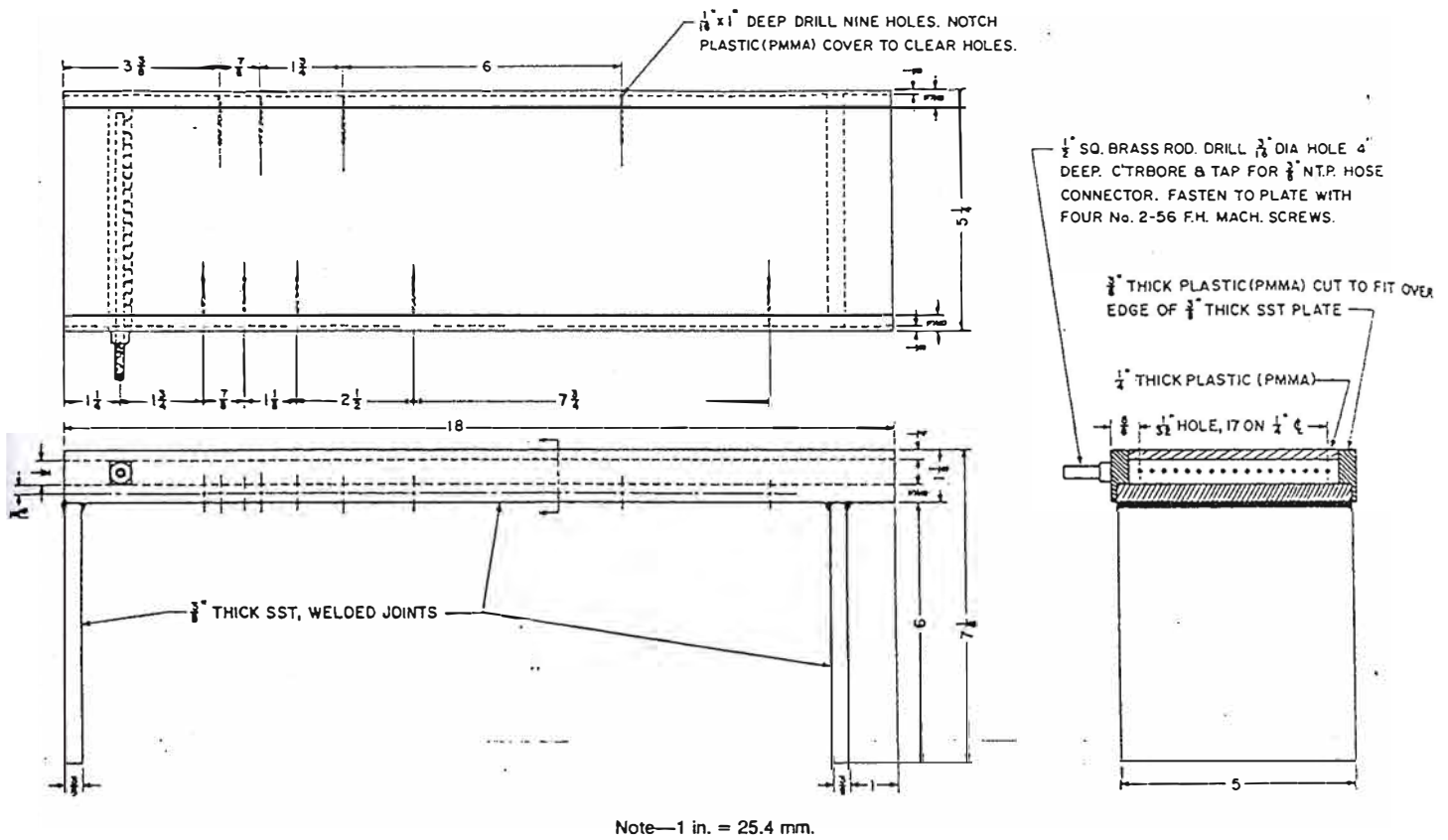


FIG. 1 Minimum Film Formation Temperature Bar

on the bar, place the cover over it and start the flow of dry air (or nitrogen) at a rate of 3000 cm³/min from the low-temperature end to the high-temperature end of the bar, controlling the rate by a simple flow meter. Allowing the air to retain moisture by warming up prevents water condensation at the cold temperature end that would interfere with film drying. Approximately 1 to 1½ h is needed for the temperature gradient to reach equilibrium once the bar is placed in operation. The air manifold holes must be clean and free of frost before starting a test.

NOTE 3—A mixture of ethylene glycol and surfactant applied to the air outlet alleviates the frosting condition temporarily.

6.3 Once a constant-temperature gradient is established, remove the cover and cast the films using the 6-mil applicator (Note 3). Cast films from the low to the high-temperature end of the bar because the extension at the high-temperature end is designed to permit overflow to fall into a container below the bar. After the film is cast and the cover put in place, approximately 1 to 2 h are required for the film to dry. Check the air flow and isopropanol bath height before any tests are started and then maintain them at their respective levels until the test is completed.

NOTE 4—If desired, a ½-mil (13-µm) polyethylene terephthalate sheet of 5-in. (125-mm) width can be placed on the bar surface before casting the film. Tests show that there are no differences between minimum filming temperatures determined with and without the sheet.

The polyethylene terephthalate film permits not only easier clean-up of the apparatus, but also a semi-permanent record of the test. Special care must be exercised to ensure good contact of the sheet with the bar. Accomplish this by either of the following techniques:

- (1) Wipe the sheet with a dry cloth to develop a static charge before placement on the bar.
- (2) Coat the sheet with silicone oil before placement on the bar.

6.4 After the film has dried, observe for discontinuity as evidenced by whitening or cracking or both. Record the lowest temperature on the bar at which the film is still continuous as the minimum film formation temperature.

7. Report

- 7.1 Report the following information:
 - 7.1.1 MFFT in degrees Celsius, and
 - 7.1.2 Description of the discontinuity indicating degree of whitening and cracking.


8. Precision and Bias

8.1 Precision—Information for a formal precision statement has not yet been obtained, but it is reported that MFFT values obtained by this test method can be expected to fall within ±2°C of their mean.

8.2 Bias—Bias has not yet been determined.

9. Keywords

9.1 emulsion vehicles; film formation; minimum film formation temperature, MFFT

 D 2354

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.

NEW TESTING INSTRUMENTS AND EQUIPMENT



MINIMUM FILM FORMING TEMPERATURE BAR

A self contained bench top instrument for the determination of the minimum-film-forming-temperatures of synthetic latex, emulsions, polymers and adhesives. Has electronically controlled heating and cooling with integral air processor. (See page 71-74)

ANEXO 5

CLASIFICACION DE LOS SOLVENTES COALESCENTES [5]

TIPO DE COALESCENTE	TIPO DE ESPECIE	EJEMPLOS	NOMBRE COMERCIAL
TIPO A	Hidrocarbones	Agua raz	
TIPO AB	Diésteres	<ol style="list-style-type: none"> 1. DBE Dimetil ésteres 2. DBE Di-isobutil ésteres 3. Di-isobutil adipato 4. Di-isopropil adipato 5. Dibutil Phtalato 	Estasol, Du Pont DBEs Coasol, Lusolvan Chemoxy, nuevos productos
TIPO AB	Alcoholes ésteres	Diol monoésteres	Texanol
TIPO ABC	Glicol ésteres y Glicol éster éteres	<ol style="list-style-type: none"> 1. PGDA 2. Butildiglicol acetato 	Dow Products
TIPO ABC	Alcoholes éteres y diéteres	<ol style="list-style-type: none"> 1. PnBs 2. 2-Butoxietanol 3. MPG Diételes 	Dow Product BASF y otros
TIPO C	Glicoles	<ol style="list-style-type: none"> 1. DEG 2. DPG 3. TEG 	

ANEXO 6

PROPIEDADES FISICAS DE TIPICOS AGENTES COALESCENTES COMERCIALES USADOS EN LA INDUSTRIA DE PINTURAS [4]

COALESCENTE	PUNTO DE EBULLICION (°C)	SOLUBILIDAD EN AGUA A 20°C (%)	TENSION SUPERFICIAL (dynas/cm)	PRESION DE VAPOR (torr/20°C)
Butil Cellosolve	170	completa	26.6	0.6
Butil Carbitol	232	completa	30	0.02
Dietilén Glicol Etil Eter Acetato	220	completa	31.7	0.05
Propasol B	170	6.4	25.8	0.7
Texanol	247	insoluble	28.9	<0.01