

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA Y TEXTIL



*“NUEVAS TECNOLOGÍAS EN PINTURAS Y SOLVENTES
Y SU RELACION CON LOS COMPUESTOS
ORGANICOS-VOLATILES EN EL MEDIO AMBIENTE”*

INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE :

INGENIERO QUÍMICO

POR LA MODALIDAD DE ACTUALIZACION DE

CONOCIMIENTOS

PRESENTADO POR:

ANA CECILIA DEL PINO CHUMBE

LIMA-PERU

2004

RESUMEN

TITULO : NUEVAS TECNOLOGIAS EN PINTURAS Y SOLVENTES Y SU RELACION CON LOS COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES EN EL MEDIO AMBIENTE

La regulación sobre los componentes orgánicos volátiles (COV), ha sido el motor principal de la tecnología de recubrimientos. Desde que en 1967, la tendencia a regulaciones cada vez más severas se ha fortalecido. Una proyección de la tendencia actual en este campo, hace pensar que se prohibirá los COV en la industria de pinturas.

El presente informe tiene por finalidad dar a conocer la problemática latente con respecto a la contaminación por COV proveniente de la industria de pinturas y solventes, y a la vez dar a conocer las nuevas tecnologías que se vienen desarrollando tanto en el campo de las pinturas como en sus solventes para mitigar y disminuir el impacto ambiental de éstos. Así también, se hará una descripción de los recubrimientos de altos sólidos, recubrimientos a base agua y los recubrimientos en polvo, que son propuestos en otros países, y que ya están en marcha, de acuerdo a las reglas ambientales que están en constante cambio en todo el mundo.

También se propondrán diversas alternativas en cuanto a solventes que reemplacen a los ya existentes y que no cumplen con la exigencia ambiental por ser de alto contenido de COV, y que puedan ser, más adelante, materia de estudio experimental para el cambio de solventes en la industria de pinturas y que no existe a la fecha en nuestro país.

INDICE

I.	INTRODUCCION	4
II.	DESARROLLO DE LOS CONCEPTOS	5
	2.1 Generalidades	5
	2.2 Datos del mercado de pinturas	6
	2.3 Definición de los Componentes Orgánicos Volátiles (COV)	9
	2.4 Solventes exentos	11
	2.5 Cálculo del contenido de COV	14
	2.6 Referencias del Método 24 de la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (EPA)	15
	2.7 Evolución de las normativas regulatorias con respecto a la calidad del aire.	15
III.	RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE	18
	3.1 La contaminación del aire	18
	3.1.1 Smog	18
	3.1.1.1 Formación de oxidantes	19
	3.1.1.2 Formación de radicales libres	19
	3.1.1.3 Formación del Nitrato de peroxiacilo (PAN)	19
	3.1.2 Lluvia Ácida	20
	3.1.3 Efecto Invernadero	22
	3.2 Contaminantes según su naturaleza química	23
	3.2.1 Compuestos Inorgánicos	23
	3.2.2 Compuestos Orgánicos	23
	3.3 Aspectos inherentes al medio ambiente y los seres humanos	24
	3.4 Aspectos inherentes a la competitividad y calidad	29
IV.	UNA MIRADA ACTUAL A LA INDUSTRIA DE SOLVENTES	30
	4.1 Los solventes en Latinoamérica	30
	4.2 El futuro de los recubrimientos base solvente	31
V.	NUEVAS TECNOLOGIAS EN PINTURAS Y SOLVENTES	32
	5.1 Pinturas de altos sólidos	33
	5.1.1 Generalidades	33
	5.1.2 Problemática en el desarrollo de las pinturas de alto sólidos	34
	5.1.3 Química de las pinturas de alto sólidos	35

5.1.4	Perspectiva de los recubrimientos de alto sólidos	36
5.1.4.1	Propiedades de los epóxicos 100% sólidos	37
5.1.4.2	Poliureas	38
5.2	Pinturas líquidas sin solvente	38
5.3	Recubrimientos a base agua	39
5.4	Recubrimientos en polvo (PP)	43
5.4.1	Definición	44
5.4.2	Ventajas generales de los recubrimientos en polvo	44
5.4.2.1	Ventajas tecnológicas	44
5.4.2.2	Ventajas ecológicas	45
5.4.2.3	Ventajas económicas	45
5.4.3	Tipos de recubrimientos en polvo	46
5.4.4	Principales características de los recubrimientos en polvo	47
5.4.5	Comparación de los recubrimientos en polvo con otras nuevas tecnologías	47
5.4.6	Limitaciones de los recubrimientos den polvo	48
5.4.7	El panorama en Latinoamérica	48
5.5	Recubrimientos para curado con energía	49
5.6	Recubrimientos base solvente	49
5.7	Análisis de contraprestaciones técnicas y de desempeño	50
VI.	SOLVENTES PARA REDUCIR LOS NIVELES DE COV	51
6.1	Formulación de disolventes	51
6.2	La reducción de COV	53
6.2.1	El uso de disolventes activos	55
6.2.2	La reducción de densidad	57
6.2.3	La inclusión de agua	58
6.2.4	El uso de disolventes exentos	59
VII.	LEGISLACION AMBIENTAL EN EL PERU	64
7.1	Actividades de implementación	65
7.1.1	Sector solventes	65
7.1.2	Participación en reuniones internacionales	66
7.1.3	Cooperación bilateral	67
VIII.	CONCLUSIONES	68
IX.	BIBLIOGRAFIA	70
X.	ANEXOS	72

NUEVAS TECNOLOGIAS EN PINTURAS Y SOLVENTES Y SU RELACION CON LOS COMPONENTES ORGANICOS VOLATILES EN EL MEDIO AMBIENTE

I. INTRODUCCION

Las pinturas y barnices son dos de los productos de fabricación humana muy antigua, y así lo demuestran las pinturas rupestres de la era prehistórica. Su evolución fue lenta hasta que en la era industrial se requirió productos de características de protección cada vez más exigentes, los cuales se desarrollaron gracias a los aportes de proveedores de materias primas, fabricantes, formuladores, aplicadores y usuarios finales. Esto ha hecho posible obtener los sofisticados productos químicos sintéticos que se usan actualmente en la industria de la pintura moderna.

Hoy en día, el enfoque de un mejoramiento continuo de la calidad se complementa con aspectos relacionados con el medio ambiente y la ecología, es así que las presiones legislativas que favorecen los productos ecológicos han aumentado de manera significativa y han llevado a una acelerada conjunción de esfuerzos en la industria de las pinturas para desarrollar productos acordes con las normas existentes. Los requerimientos actuales que rigen la emisión de solventes de los sistemas de pinturas, especialmente la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (COV) se han hecho más estrictos en años recientes. Pues se ha descubierto que los COV son los principales causantes de la concentración de ozono a nivel del suelo ⁽¹⁾, lo cual en concentraciones elevadas es peligroso para la salud porque es altamente venenoso, ⁽²⁾ y los solventes juegan un papel importante en la formación de esta clase de compuestos que causan acumulación de ozono. ⁽¹⁾

En la actualidad se está trabajando en nuevas tecnologías que permitan tener productos de alta performance acorde a las exigencias del mercado y que puedan combinar efectivamente el cumplimiento de los requerimientos de salud, seguridad y medio ambiente.

II. DESARROLLO DE LOS CONCEPTOS

2.1 GENERALIDADES

Para una mejor lectura de éste texto, entiéndase por pintura a la mezcla de compuestos que forman una película líquida al ser estirada sobre una superficie, y que cuando endurece forma una capa sólida a la cual llamaremos recubrimiento.

Toda pintura está siempre compuesta por cuatro componentes, que son: el vehículo ó ligante, los pigmentos, las cargas y los solventes. Los primeros ligantes empleados en las pinturas fueron los productos naturales como la leche de caseína, el látex, productos bituminosos y aceites, luego surgieron un número interminable de resinas: alquídicas, acrílicas, vinílicas, derivadas del caucho y la celulosa, epóxicas, poliésteres, poliuretánicas, a base de silicatos, siliconas y un gran número de variantes entre éstas.

Los adelantos científicos en las décadas de los 70 y 80 permitieron formular pinturas y barnices que lograron resolver la mayoría de problemas de protección anticorrosiva que se tenían. Para esto, se elaboraron excelentes especificaciones y estándares que permitían resolver la mayor parte de los problemas que pudieran haber surgido. Sin embargo, la composición de gran parte de las pinturas con tecnología de punta incluía entre 50 y 80% de compuestos orgánicos volátiles (COV) en masa. Estos compuestos (solventes y diluyentes) eran necesarios para disolver los ligantes y diluir las pinturas, entre los cuales se incluían: hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, entre otros. Como la función de estos compuestos en las pinturas determinaba la etapa de secado, su emisión a la atmósfera alcanzaba niveles muy altos (en 1989, en la República Federal de Alemania solamente, se emitieron a la atmósfera más de 350000 toneladas de solventes orgánicos).⁽³⁾

Por otro lado, para complementar la protección anticorrosiva del acero y el acero galvanizado, se empleaban pigmentos y cargas a base de cromo, plomo y cadmio, entre otros; productos altamente tóxicos y alguno de ellos cancerígenos. Igualmente de peligrosos son algunos vehículos (ligantes) y reticuladores usados en las formulaciones de pinturas tradicionales, como los poliisocianatos,

reticuladores y ligantes epóxicos de alquitrán de hulla en los productos del tipo bituminoso.

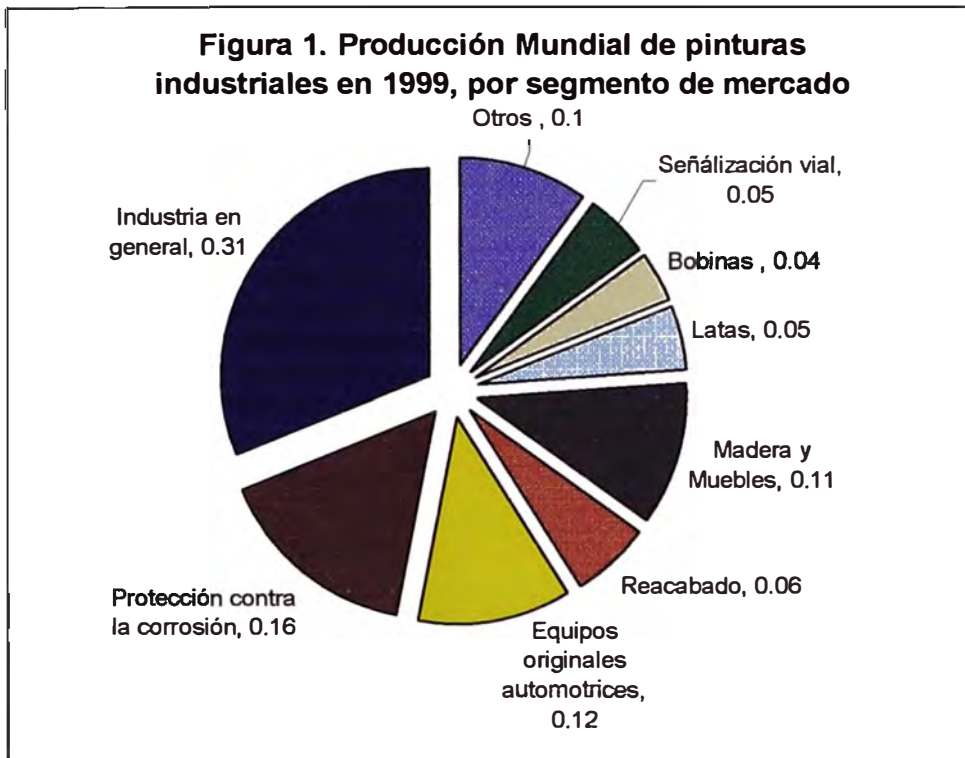
Si bien la protección anticorrosiva de las pinturas se logra mediante la correcta combinación del vehículo, los pigmentos y los aditivos y la formulación que se debe seguir, ésta también se logra si entre la pintura y la superficie metálica se establecen fuerzas de adhesión tales como: Van der Waals, puentes de hidrógeno, enlaces covalentes, enlaces metálico, entre otros. Cuando se trata de un sustrato ferroso laminado en caliente, el desarrollo de estas fuerzas se logra poniendo una mayor área de contacto entre el recubrimiento y sustrato, para lo cual se emplean los métodos de limpieza con chorro abrasivo, lo cual contribuye a aumentar estas fuerzas.

Sin embargo, en el campo de los sustratos ferrosos laminados en frío, que se usan en industrias como la de electrodomésticos, automóviles, muebles metálicos, y en la cual no es adecuada una limpieza con chorro abrasivo, se establecen fuerzas de adhesión eficientes si se someten las superficies a un decapado químico, desengrasado, fosfatizado y/o procesos de pasivación. Pero estas operaciones también recurren al uso de productos ambientalmente nocivos, como los baños a base de cromatos, entre otros.

2.2 DATOS DEL MERCADO DE PINTURAS

En 1999, la producción global de pinturas alcanzó los 25,7 millones de toneladas, aproximadamente 2% más que en 1998. Para el 2000, se proyectaba un crecimiento de 2 a 3,5%. Esta tendencia de aumento en el consumo de pinturas estuvo determinada principalmente por los países del sureste asiático (con excepción del Japón), de los que se espera un crecimiento superior al promedio. Del total de pinturas producidas en 1999, 55% fueron del tipo arquitectónico y 45% fueron del tipo industrial (Figura 1). ⁽⁴⁾

Las resinas para pinturas producidas en todo el mundo durante 1999 sumaron 9,015 millones de toneladas. De esta suma, 34% fueron dispersiones para el mercado arquitectónico, 49% se vendieron para los otros rubros de pinturas y 17% se destinaron como materias primas para la fabricación de otras resinas.



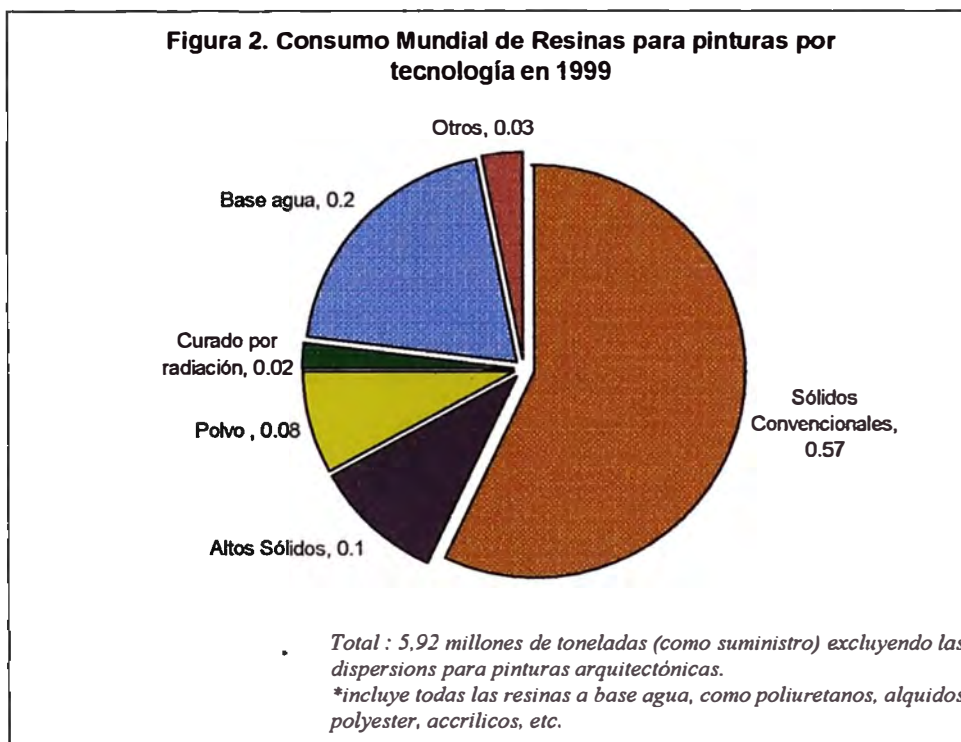
Desde el punto de vista tecnológico, la figura 2 ⁽⁴⁾ proporciona la distribución de todos los tipos de resinas fabricadas en el mundo. Esta figura muestra claramente una tendencia hacia las pinturas ambientalmente inocuas en los países industrializados.

Sin embargo, todavía es grande el consumo de productos base solventes, los cuales tanto en su fabricación como en su aplicación emplean solventes y diluyentes que pueden contribuir a la contaminación ambiental. En marzo del 2001 se aprobó una directriz en Europa, que buscaba reducir en 70% las emisiones de COV de la cifra de 1990 hasta antes del 2007.

La reducción de las emisiones de solventes durante la aplicación y secado de recubrimientos se ha convertido así en el problema muy importante para los fabricantes de pinturas. Existen básicamente tres alternativas para formular sistemas de recubrimientos con bajas emisiones y que son las nuevas tecnologías para los recubrimientos en el futuro, como son:

- 2.1 Recubrimientos de alto sólidos
- 2.2 Recubrimientos a base agua
- 2.3 Recubrimientos en polvo

En la actualidad, la mejor opción para reducir grandemente el contenido de solventes de las pinturas se encuentra en la tecnología de las pinturas a base agua, descrita primero por BAYER en 1989. Sin embargo, es importante mencionar que estos sistemas aún tienen un contenido residual de solventes de alrededor del 10%.



Para el 2003, Bayer Coatings estimó el consumo global de resinas para recubrimientos en 7,12 millones de toneladas. Las resinas convencionales aún representan el 60% de este consumo, seguida de las resinas en polvo (8%), para curado ultravioleta (2%) y resinas de otro tipo (3%). Las de alto sólidos y base agua están ganando terreno y ya representan el 10% y 17% del consumo mundial, respectivamente.

2.3 DEFINICION DE LOS COMPONENTES ORGANICOS VOLATILES (COV)

COV : Compuestos Orgánicos Volátiles ⁽⁵⁾

COV : Compuestos Orgánicos Volátiles con un punto de ebullición inicial inferior a 250° C en condiciones estándar de presión, utilizados en pinturas decorativas ó asociadas con su uso. ⁽⁶⁾

COV : Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son una clase de sustancias orgánicas ó con estructura básica de carbono, que se evaporan a la presión y temperatura ambiental, como por ejemplo el butano, propano, xileno, alcohol butílico, metiletilcetona, acetona, etilenglicol y varias disolventes clorados, como el tricloroetileno o el clorobenceno entre otros, que suelen utilizarse en la formulación de disolventes, generalmente pinturas de 40 -50% en volumen de disolventes como base de disolución para los agentes activos. ⁽⁷⁾

COV : Todo compuesto orgánico que tenga a 293,15 K una presión de vapor de 0,01 KPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso. Se considera compuesto orgánico volátil la fracción de creosota que sobrepase este valor de presión de vapor a 293,15 K. ⁽⁸⁾

VOC : Volatile organic compounds, en inglés. Cualquier compuesto de carbono, excepto monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácidos carbónicos, carburos metálicos ó carbonatos y carbonato de amonio; que participan en reacciones fotoquímicas. ⁽⁹⁾

Contenido ó concentración de COV : COV, expresado en gramos de COV por litro contenido en un recubrimiento incluidos los tintes y colorantes. ⁽⁶⁾

La definición más simple indica que los COV son compuestos capaces de producir oxidantes fotoquímicos mediante reacciones provocadas por la luz solar en presencia de óxidos de nitrógeno. El Acta del Aire Limpio de 1990 de la Agencia de Protección ambiental de los EE.UU. (EPA) incluye una lista de 189 contaminantes peligrosos del aire de los cuales considera a 154 como COVs. Revisar el Acta del Aire Limpio de 1990 en <http://www.epa.gov/oar/caa/caa.txt>. Un gran problema en la formulación de sistemas a base solventes con utilidad global, es que la definición de componente orgánico volátil es distinta en cada parte del mundo. A continuación se ilustra las diferencias entre los conceptos de componente orgánico volátil en Europa, E.E.U.U. y México.

La Unión Europea (UE) tiene la definición más sencilla de COV. En esta región, cualquier compuesto orgánico con punto de ebullición menor a 250°C y presión de vapor mayor que 0,01 kPa a 20°C es considerado un COV. Esta definición solamente considera la volatilidad del solvente en la clasificación. También, la UE requiere que un compuesto aparezca en la lista del Inventario Europeo de Sustancias Comercializadas Existentes (EINECS), que incluye compuestos registrados como materiales industriales con composición de peligrosos y conocidos efectos nocivos sobre la salud. Cada país tiene su propio límite de COV; sólo es posible excluir al agua y los compuestos no volátiles del cálculo de COV.

En los EEUU, la regla que determina la clasificación de un COV en los EEUU es el método 24 de la EPA (ver la descripción en los anexos), que indica que el porcentaje de material que no se evapora después de una hora a una temperatura de 110° C no es volátil. Por ejemplo, el Texanol éster – alcohol: 2,2,4- trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato (ver hoja técnica en los anexos), tiene un punto de ebullición de 255° C y una presión de vapor de 0,001, pero se evapora completamente a 110 ° C en una hora. En la UE el texanol no es considerado volátil pero en los EE.UU. el material es 100% un COV.

En adición a la volatilidad de un compuesto, las leyes de los EE.UU. permiten considerar la contribución de un material a la contaminación del aire. El mecanismo de generación de contaminación del aire requiere de un compuesto orgánico que reacciona con la luz solar para catalizar la formación de ozono. Los compuestos con reactividades fotoquímicas menores que el etano pueden no considerarse como COV. Utilizando este criterio, la EPA ha determinado que existen tres solventes empleados comúnmente en la formulación de pinturas y que no podrían considerarse COV y a los cuales llama solventes exentos, como: acetona, acetato de metilo y Oxsol 100 (para-cloro-benzo-trifloruro) de Occidental Chemical CO. Este año, la EPA está considerando dentro de esta lista al acetato de ter-butilo.

Además, hay otras consideraciones en el uso de químicos en los EE.UU. En una parte del Decreto del Aire Limpio de 1977, el gobierno de los EE.UU. emitió una lista de contaminantes muy tóxicos o que producían la mayoría de contaminantes del aire; esta lista se conoce como la lista de Hidrocarburos

Aromáticos Policíclicos (HAP). Esta lista de 313 compuestos impuso límites en el uso de estos materiales. La lista incluye solventes aromáticos, éteres de etilenglicol, algunas cetonas y ésteres, entre otros. En ciertas regiones de los E.E.U.U., se prohíbe usar estos solventes y siempre es deseable formular productos sin solventes HAP para evitar conflictos con las normas ambientales.

En México, el control de los COV es un desarrollo relativamente nuevo. En 1998, el gobierno empezó por imponer limitaciones al contenido de COV a un máximo de 450 gramos/litro. Dentro de la Norma Oficial Mexicana NOM-123-SEMARNAT-1998, la definición de COV es cualquier compuesto químico orgánico volátil que participa en las reacciones fotoquímicas en la atmósfera y que con los óxidos de nitrógeno en presencia de calor y luz solar forman ozono y que se evapora a una temperatura de 155 °C en una hora.

En este aspecto la NOM-123-SEMARNAT-1998, es mucho más estricta que la Regla 24 de la EPA en los EE.UU y también incluye la definición de solventes que no serían considerados como COV a los cuales denomina disolvente exento.

2.4 SOLVENTES EXCENTOS

La primera regulación emitida acerca del impacto de los solventes sobre la calidad del aire, fue la Regla 66 del Gobierno Federal de Los Ángeles. Esta regla incluía los nuevos lineamientos que definían las concentraciones máximas permitidas de solventes fotoquímicamente reactivos en una formulación. Para cada solvente de la lista se tenía su máximo permisible y se indicaba que la composición máxima de todos los solventes fotoquímicamente reactivos en la mezcla no debía exceder el 20% del volumen. La tabla 1, lista los solventes no exentos comúnmente empleados y sus máximas concentraciones permitidas según la Regla 66. Todos los otros solventes eran clasificados como exentos. Pero esta regla restringía la cantidad de solventes no exentos pero no restringía a la cantidad total de solventes emitidos a la atmósfera.

En 1977 la EPA publicó una lista de solventes orgánicos exentos que fueron catalogados de esa manera por tener una reactividad fotoquímica despreciable, no significativa. Desafortunadamente, estos solventes que eran principalmente

compuestos fluorocarbonados no ofrecían ninguna ventaja sobre las regulaciones más estrictas sobre COV. En los 10 años siguientes, EPA ha excluido algunos otros compuestos de baja reactividad incluyendo: acetona, acetato de metilo, paraclorobenzotrifluoruros (PCBTF) y los xilanos metilados. Actualmente, los fabricantes de pinturas están empleando en sus formulaciones estos nuevos solventes exentos para reducir el contenido de COV en las formulaciones de pinturas bases solventes ya existentes.

La norma NOM – 123 – SEMARNAT – 1998 (ver resumen de la norma en los anexos) tiene la siguiente definición para un disolvente exento: Compuesto orgánico volátil que participa en las reacciones fotoquímicas de la atmósfera en forma imperceptibles y que no produce ozono. Los disolventes exentos para los efectos de esta Norma Oficial Mexicana son los siguientes: acetona, metano, etano, cloruro de metileno (1,1 Diclorometano) y metil cloroformo (1,1,1 Tricloroetano). Esta norma mexicana no incluye al acetato de metilo o el acetato de ter-butilo, pero incluye disolventes clorados prohibidos por su efecto destructor de la capa de ozono.

Tabla 1: Ejemplos de Solventes No exentos bajo la Regla 66

Concentración Máxima Permisible (Vol. %)		
5%	8%	20%
Poliisocianato(Isophorone)	Xyleno	Metil Isobutil Cetona
Oxido de Mesifilo	Naphtas aromaticas high-flash	Metil Isoamyl Cetona
		Etil Isoamyl Cetona
		Diisobutil Cetona
		Diacetona Alcohol
		Tricloroetileno
		Etil Benceno
		Tolueno
Nota: Volúmenes adicionales de solventes no exentos no deben exceder el 20% en la formulación		

A continuación se muestra una lista de compuestos orgánicos de baja reactividad, según el Código Federal de Regulaciones de EE.UU (40 CFR) 51:

- metano
- etano
- cloruro de metileno (diclorometano)
- 1,1,1-tricloroetano (metil cloroformo)
- 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (CFC-113)
- triclorofluorometano (CFC-11)
- diclorodifluorometano (CFC-12)
- clorodifluorometano (HCFC-22)
- trifluorometano (HFC-23)
- 1,2-dicloro 1,1,2,2-tetrafluoroetano (CFC-114)
- cloropentafluoroetano (CFC-115)
- 1,1,1-trifluoro 2,2-dicloroetano (HCFC-123)
- 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a)
- 1,1-dicloro 1-fluoroetano (HCFC-141b)
- 1-cloro 1,1-difluoroetano (HCFC-142b)
- 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCFC-124)
- pentafluoroetano (HFC-125)
- 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134)
- 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a)
- 1,1-difluoroetano (HFC-152a)
- paraclorobenzotrifluoruro (PCBTF)
- siloxanos metilados cíclicos, ramificados, o lineales
- acetona
- percloroetileno (tetracloroetileno)
- 3,3-dicloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HCFC-225ca)
- 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano (HCFC-225cb)
- 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano (HFC 43-10mee)
- difluorometano (HFC-32)
- etilfluoruro (HFC-161)
- 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa)
- 1,1,2,2,3-pentafluoropropano (HFC-245ca)
- 1,1,2,3,3-pentafluoropropano (HFC-245ea)
- 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb)
- 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa)
- 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea)
- 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc)
- clorofluorometano (HCFC-31)
- 1-cloro-1-fluoroetano (HCFC-151a)
- 1,2-dicloro-1,1,2-trifluoroetano (HCFC-123a)
- 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonfluoro-4-metoxi-butano (C4F9OCH3)
- 2-(difluorometoximetil)-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano ((CF3)2CFCF2OCH3)
- 1-etoxi-1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonfluorobutano (C4F9OC2H5)
- 2-(etoxidifluorometil)-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano ((CF3)2CFCF2OC2H5)
- metil acetato y compuestos de perfluorocarbono que caen en cualquiera de estas clases:
 - o (i) alcanos cíclicos, ramificados o lineales, completamente fluorinados
 - o (ii) ésteres sin insaturados cíclicos, ramificados o lineales completamente fluorinados
 - o (iii) aminas terciarias sin insaturaciones cíclicas, ramificadas o lineales completamente fluorinados
 - o (iv) sulfuros que contienen perfluorocarbonos sin insaturaciones y con uniones solo a carbonos y fluor

2.5 CALCULO DEL CONTENIDO DE COV

La expresión más común para el cálculo de los límites permisibles de COV es la que se muestra en líneas abajo y usualmente se expresa en términos de gr/lit ó lb/gal.

$$\text{COV} = \frac{\text{Peso de componentes volátiles}}{\text{Volumen del producto}}$$

El cuadro siguiente, muestra la fórmula que se emplea cuando se utilizan solventes exentos en la formulación. Este valor siempre va a ser menor que en el caso previo.

Métodos del Cálculo de la concentración de COV (lb/gal)

$$\text{VOC} = \frac{\text{libras de solventes-solventes exentos}}{\text{galón de pintura-solventes exentos}}$$

Expresión comúnmente más empleada
El límite VOC se reduce cuando se emplea solventes exentos

Pero hay que tener en cuenta que dichas fórmulas no siempre se emplean en todos los sectores industriales, por ejemplo, el contenido de COV para los recubrimientos empleados en la industria de mobiliarios se expresa en: lb de COV/ lb de sólidos.

$$\text{VOC} = \frac{\text{libras de solvents-solventes exentos}}{\text{libras de sólidos}}$$

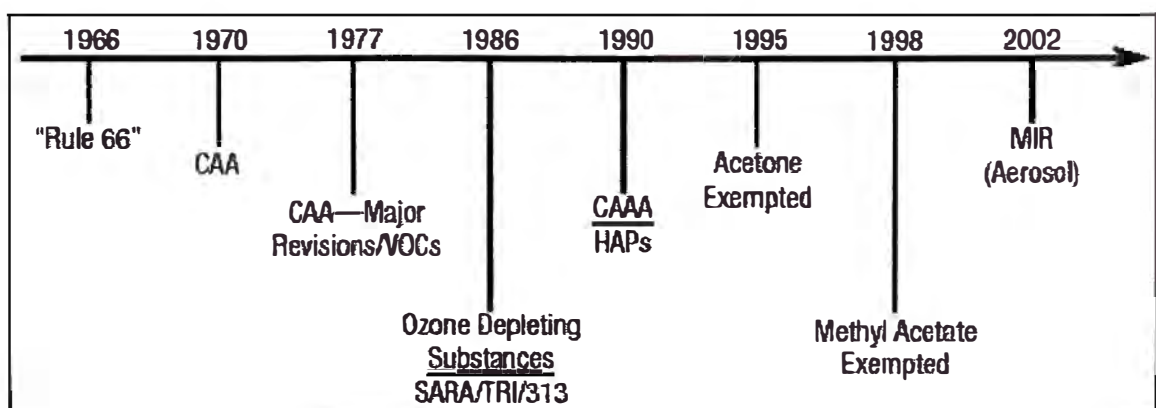
Expresión comúnmente más empleada en pint. para maderas

2.6 REFERENCIAS DEL METODO 24 DE LA AGENCIA DE PROTECCION AMBIENTAL DE LOS EE.UU. (EPA)

Lo más importante para la implementación de nuevas tecnologías para el control de emisiones de COV era el poder medir el contenido de éstos. El 3 de octubre de 1980 después de muchas discusiones, la EPA publicó el Método 24 "Determinación del contenido de volátiles, densidad, sólidos en volumen y sólidos en peso en recubrimientos", el cual generó mucha controversia por la precisión del método, particularmente cuando era aplicado a recubrimientos base agua, de lo cual a la fecha se siguen mejorando las técnicas analíticas para este caso. Pero se debe señalar que no hay alguna regulación federal que establezca a las compañías a optar por algún método para la medición del contenido de COV en sus recubrimientos, pero el Método 24 de la EPA es el que mayormente figura en las hojas técnicas de marcas transnacionales como Ameron, Carboline, Sherwin Williams, entre otras.

Ver en anexos la descripción del Método 24 de la EPA

2.7 EVOLUCION DE LAS NORMATIVAS REGULATORIAS CON RESPECTO A LA CALIDAD DEL AIRE (Figura 3)



Ejemplos alarmantes de problemas de smog incluían la niebla de Londres, la Domora de Pennsylvania, el humo de Pittsburgh y la niebla de San Francisco. Sin embargo, no fue sino cuando la niebla llegó a Nueva York y Los Ángeles en la

década de los 50, por la reacción de los vapores orgánicos con los nitratos peroxiacílicos, que cobró urgencia en hallar una solución a este problema ecológico. Es así que las regulaciones en cuanto a la contaminación del aire tiene su origen en la década de los 60's en San Francisco, cuando el estado de California instauró la Junta de Recursos Atmosféricos de California, que emitiría las primeras regulaciones en el campo de las pinturas y barnices.

La primera regulación referente a la calidad del aire y el impacto ambiental de los solventes fue la Regla 66 adoptada inicialmente por Los Ángeles. Ésta incluía lineamientos que definían las concentraciones máximas permisibles de solventes fotoquímicamente reactivos en la composición de pinturas, los cuales no debían exceder el 20% del volumen de la mezcla. La Regla 66 restringía la cantidad de compuestos no exentos en la mezcla de solventes pero no restringía la cantidad total de solventes emitida a la atmósfera.

En 1970 el Congreso de los EE.UU. promulgó el Acta del Aire Limpio que incluía como aspecto principal, la creación de la Agencia de Protección ambiental de los EE.UU. (EPA) y la autorizaba para la creación de estándares nacionales para la calidad del aire.

En 1977 se hicieron más revisiones al acta de 1970 y nuevos lineamientos fueron incluidos. Este incluía la restricción, por primera vez, de la emisión de VOC. Los VOC se definían como un compuesto orgánico que participa en la reacciones fotoquímicas en la atmósfera, sin embargo la EPA ya designaba a algunos compuestos como exentos.

En la década 80, los problemas ambientales continuaban y hacia que la industria de pinturas desarrolle pinturas de bajo VOC. Para cumplir con las regulaciones más estrictas, los formuladores de pinturas comenzaron a emplear 1,1,1 tricloroetano, considerado solvente exento de resultados satisfactorios y rápida evaporación, sin embargo su uso fue temporal ya que se comprobó que era causante de la destrucción de la capa de ozono. El 16 de setiembre de 1987, se firma el protocolo de Montreal sobre las sustancias que agotan la capa de ozono, con el fin de intentar reducir escalonadamente la producción de compuestos fluorocarbonados (CFC), entre los que se incluía al 1,1,1 tricloroetano. En 1989

la Comunidad Europea (hoy Unión Europea) propuso la prohibición total del uso de CFC durante la década de 1990.

Ya en 1990, el Congreso de los EE.UU. promulgó las mejoras del Acta de Aire Limpio (Clean Air Act Amendments 1990-CAAA). Se incorporaban 2 títulos en esta nueva acta y lineamientos para la selección de solventes.

Título I: Regulaciones sobre VOC. Los objetivos principales de esta regulación eran:

- (i) Reducir la formación de ozono a nivel del suelo en zonas donde aún no se habían conseguido muchos logros.
- (ii) Prevenir el deterioro significativo de la calidad del aire en zonas donde ya se había conseguido logros.

Los formuladores de pinturas siempre han seleccionado solventes ó diseñado mezclas de éstos para mejorar la performance de las pinturas, reducir costos, ó aspectos concernientes a seguridad. Sin embargo, como se muestra en la figura 3, durante los pasados 35 años, las regulaciones ambientales han sido direccionadas a los solventes. Regulaciones mas recientes han impuesto restricciones adicionales también en el ámbito de las pinturas a base solvente.

III. RELACION CON EL MEDIO AMBIENTE

3.1 LA CONTAMINACION DEL AIRE

La contaminación del aire constituye el caso más alarmante de contaminación ambiental, el que más preocupa actualmente, siendo objeto de una actuación geopolítica sin precedentes en materia medio ambiental. Y ello es así porque un amplio sector de la comunidad científica internacional, está comprometida en la estabilidad climática de la atmósfera a escala global.

Las fuentes de contaminación de la atmósfera son de dos tipos:

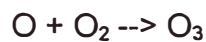
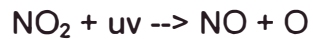
- a) **Localizadas** : dentro de las cuales se distinguen las móviles (transporte terrestre, marítimo y aéreo) y las fijas (producción energética, industria, generación de calor doméstico y combustión controlada de residuos).
- b) **Difusas** : incendios de biomasa, combustión incontrolada de residuos, agricultura y ganadería.

3.1.1 SMOG

El smog es una combinación de las palabras en inglés smoke (=humo) y fog (=niebla). Mezcla de niebla con partículas de humo, formada cuando el grado de humedad en la atmósfera es alto y el aire está tan quieto que el humo se acumula cerca de su fuente. El número de componentes indeseables del smog es considerable, y sus proporciones son muy variables. Incluyen ozono, dióxido de azufre, cianuro de hidrógeno, hidrocarburos y los productos derivados de estos últimos por oxidación parcial.

El smog fotoquímico ó smog de verano es una niebla marrón-oxidante y es el más frecuente. Consta principalmente de ozono. Las causas del smog fotoquímico son los óxidos de nitrógeno y los VOC, que resultan del tráfico y las industrias. Se origina por complejas reacciones en la atmósfera que se pueden dividir en tres fases:

3.1.1.1 Formación de oxidantes, que ocurre en las primeras horas de la mañana, coincidiendo con el encendido de los motores de los automóviles que en frío liberan gran cantidad de dióxido de nitrógeno (NO_2) que es disociado por la radiación UV. El oxígeno atómico formado se combina con oxígeno molecular dando lugar a la formación de ozono.



3.1.1.2 Formación de radicales libres, gracias a la presencia de hidrocarburos en la atmósfera que se combinan con los oxidantes.

3.1.1.3 Formación del Nitrato de Peroxiacilo (PAN), procedentes de la combinación de los radicales libres con el dióxido de nitrógeno. Se trata de un contaminante secundario de características tóxicas e irritantes.

Las circunstancias mas propicias para la formación de altas concentraciones de ozono son las temperaturas de verano, la luz solar directa y una capa de aire estable, lo que permite la dilución de los contaminantes. Es por esto que el smog fotoquímico también es llamado smog de verano.

Resulta curioso que el ozono, la misma molécula necesaria para adsorber la radiación UV en la atmósfera, representa un problema cuando se acumula en exceso cerca de la superficie terrestre. La combinación del ozono, el PAN, nitritos de alquilo, así como aldehídos, cetonas y monóxido de carbono, conforman el cuadro de sustancias habitualmente ligadas a la formación de ese tipo de smog.

A parte del smog de verano, también hay smog de invierno. Al smog de invierno se le suele llamar smog ácido y está formado principalmente por elementos nubosos. El smog de invierno se encuentra en áreas donde la dispersión vertical de los contaminantes del aire no es posible.

Normalmente las temperaturas disminuyen durante el día en las capas de aire superiores. Las capas de aire calentadas cercanas a la superficie terrestre ascenderán, provocando la dispersión vertical de los contaminantes del aire, y su dilución. En invierno la temperatura del suelo es a veces inferior que la de las capas altas de la atmósfera, haciendo que el aire permanezca cerca del suelo, de forma que los contaminantes no se extenderán. Este efecto es lo que provoca el smog de invierno. El smog de invierno se puede formar cuando las temperaturas son bajas y las concentraciones de dióxido de azufre aumentan a consecuencia de las emisiones de las calefacciones centrales de las casas. El aire frío del exterior hará que la humedad se condense en niebla. La humedad contribuye a la transformación de dióxido de azufre en ácido sulfúrico, haciendo que el smog se vuelva ácido. El smog ácido provoca problemas respiratorios e irritaciones oculares.

3.1.2 LLUVIA ÁCIDA

Es un término muy amplio que se emplea para describir las diversas maneras en que soluciones ácidas caen de la atmósfera. Este fenómeno se produce hasta en las selvas tropicales por la quema de biomásas que libera gran cantidad de óxidos de nitrógeno que en un ambiente húmedo producen solución ácida, lo que contraviene la idea de un origen exclusivamente industrial.

Un término más preciso es deposición ácida, la cual consta de dos partes: húmeda y seca.

La deposición húmeda se refiere a las precipitaciones en forma de lluvia, hielo, nieve ó nieblas y se denomina ácida cuando el pH es inferior a 5,6.

Al fluir sobre el suelo y a través de éste, esta agua ácida afecta a una variedad de plantas y animales. La magnitud de dichos efectos depende de muchos factores, entre ellos el grado de acidez del agua, la composición química y la capacidad de tamponación (resistencia del agua o del suelo a

los cambios del pH) de los suelos en cuestión, así como las clases de peces, árboles y otros seres vivientes que dependen del agua.

La deposición seca se refiere a los gases y partículas ácidas. Aproximadamente la mitad de la acidez que hay en la atmósfera vuelve a la tierra en forma de deposición seca. El viento sopla estas partículas y gases ácidos sobre los edificios, automóviles, casas y árboles. Los gases y partículas depositados en seco pueden ser lavados de los árboles y otras superficies por las tormentas de lluvia. Cuando así sucede, el agua que se escurre sobre el terreno suma dichos ácidos a la lluvia ácida, produciendo una combinación más ácida que la lluvia por sí sola.

Las deposiciones alcalinas son muy raras, de ahí que apenas estén estudiadas, aunque también se producen. Según la distancia al foco emisor se distinguen cuatro tipos de lluvias ácidas:

- a) Convectivas, cuando se producen en menos de una hora después de que se haya producido la emisión.
- b) De mesoescala, cuando se producen entre una y diez horas después de la emisión, normalmente en un radio de 100 Km. Estas ya se consideran en el transporte transfronterizo.
- c) Sinópticas, en un radio inferior a 1000 Km. y una permanencia de más de 100 horas.
- d) Planetarias, hasta 10000 Km. de distancia y tiempos de permanencia de más de 100 horas.

La permanencia en la atmósfera del dióxido de nitrógeno en presencia del radical hidroxilo (OH) es de un día, mientras que la del dióxido de azufre en las mismas circunstancias es de hasta 7,7 días. Este diferente comportamiento de ambos contaminantes se debe a que el dióxido de azufre es el principal implicado en las lluvias ácidas de tipo sinóptico y planetario.

Por lo que respecta a los efectos que producen, los más habituales son: la acidificación de los suelos y lagos, que originan graves pérdidas de bosques y recursos biológicos de todo tipo.

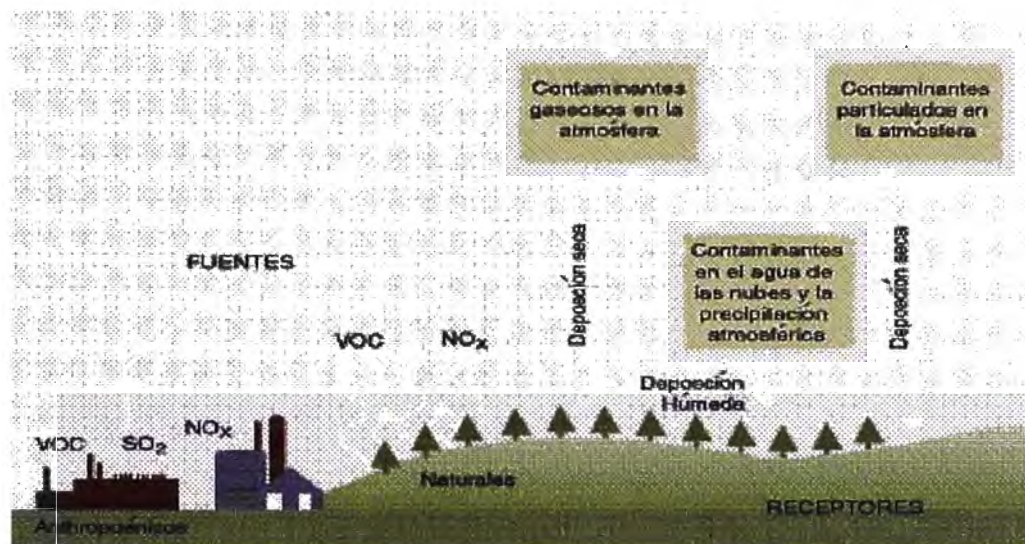


Figura 4 : Contaminación Atmosférica

3.1.3 EFECTO DE INVERNADERO

Es el término que se aplica al papel que desempeña la atmósfera en el calentamiento de la superficie terrestre. La atmósfera es prácticamente transparente a la radiación solar de onda corta, absorbida por la superficie de la Tierra.

Gran parte de esta radiación se vuelve a emitir hacia el espacio exterior con una longitud de onda correspondiente a los rayos infrarrojos, pero es reflejada de vuelta por gases como el dióxido de carbono, el metano, el óxido nítrico, compuestos clorofluorocarbonos (CFC) y el ozono, presentes en la atmósfera, de tal forma que la temperatura media del planeta se mantiene en torno a un valor medio de unos 17 °C, muy por encima del punto de congelación.

3.2 CONTAMINANTES SEGÚN SU NATURALEZA QUIMICA

Estos se pueden dividir en:

3.2.1 COMPUESTOS INORGÁNICOS

Sales :

- Neutras (Ejm. FeCl_3 , CaBr_2 , etc)
- Ácidas (Ejm. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, NaHCO_3 , etc)
- Básicas (Ejm. $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$, etc)
- Sales dobles (Ejm: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, etc)
- Sales Mixtas

Oxidos dobles

- Oxisales (Ejm. H_2PHO_3 , HNO_4 , etc)
- Óxidos y sales hidratadas

Complejos (Ejm: $\text{K}[\text{CrF}_4\text{O}]$, $\text{Na}[\text{B}(\text{NO}_3)_4]$, etc)

3.2.2 COMPUESTOS ORGÁNICOS

Hidrocarburos de cadena Abierta

- Saturados (Ejm. CH_4 , C_2H_6 , etc)
- No saturados (oleofinas, acetilenos y carbonos con radicales bi y trivalentes) (Ejm. C_2H_4 , C_2H_2 , etc)
- Hidrocarburos aromáticos (Ejm. C_6H_6 , C_7H_9 , etc)
- Hidrocarburos cíclicos (Ejm. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, etc)
- Halogenuros (Ejm. CHCl_3 , CF_2Cl_2 , etc)

Compuestos orgánicos oxigenados

- Alcoholes (Ejm. CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, etc)
- Fenoles (Ejm. 3-metilfenol, hidroquinona, etc)
- Éteres, aldehídos y cetonas (Ejm. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ éter dimetilico, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 2-propanona (acetona), etc)

- Ácidos carboxílicos (Ejm. Ácido metanoico, propanoico, etc)
- Derivados de ácido (sales, ésteres, haluros, etc.) (Ejm. Formiato de isopropilo, Benzoato de fenilo, etc)

Compuestos orgánicos nitrogenados

- Aminas y sales de amonio (Ejm. Metalamina, piperidina, etc)
- Amidas y nitrilos (Ejm. N-etiletanamida, etanonitrilo, etc)
- Nitroderivados (Ejm. Nitrobenceno, nitroglicerina, etc)
- Sales de diazonio, azo y diazoderivados (Ejm. Anaranjado de metilo, amarillo alizarina, etc)
- Hidracinas e hidroxilaminas, etc. (Ejm. H_4N_2 hidracina, etc)

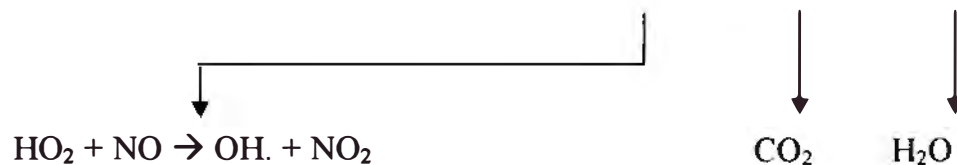
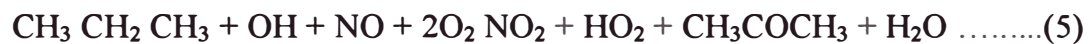
3.3 ASPECTOS INHERENTES AL MEDIO AMBIENTE Y LOS SERES HUMANOS

Considerando los altos niveles de contaminación atmosféricas que se han alcanzado, se ha hecho urgente analizar cuidadosamente los problemas planteados por los solventes orgánicos usados en la fabricación de pinturas y barnices. A este respecto, es importante considerar su impacto en los cuatro aspectos más importantes que afectan el entorno atmosférico: **la capa de ozono, el efecto invernadero, la lluvia ácida y la niebla fotoquímica** (Figura 5 Ver anexos).

La capa de ozono es la zona de la atmósfera que abarca entre los 20 y 40 Km. por encima de la superficie de la Tierra, en la que se concentra casi todo el ozono atmosférico. En ella se producen concentraciones de ozono de hasta 10 partes por millón (ppm). Los compuestos clorofluorocarbonados (CFCs) y otras sustancias químicas que destruyen el ozono pueden permanecer en la atmósfera durante décadas, por lo que a pesar del progreso que se ha logrado en los países en desarrollo para eliminar gradualmente estos productos la destrucción del ozono estratosférico continuará en los próximos años. Así, a finales del año 2001 el agujero en la capa de ozono alcanzó una superficie de unos 26 millones de kilómetros cuadrados sobre la Antártida.

La destrucción de la capa de ozono es causada por la descomposición de productos halógenos a gran altitud, inducida por efecto de la luz ultravioleta. El prolongado ciclo de vida de estos compuestos se ha convertido en un problema, especialmente en el caso de los CFC (cuya vida es de aproximadamente 80 años). Los solventes orgánicos, cuya fotodegradación es muy rápida, no contribuyen de manera significativa a esta destrucción.

Vista en un plano global, la degradación de solventes orgánicos por operaciones con pinturas, libera bióxido de carbono a la atmósfera terrestre, como puede verse, por ejemplo, en el caso del propano bajo acción del radical atmosférico libre OH.



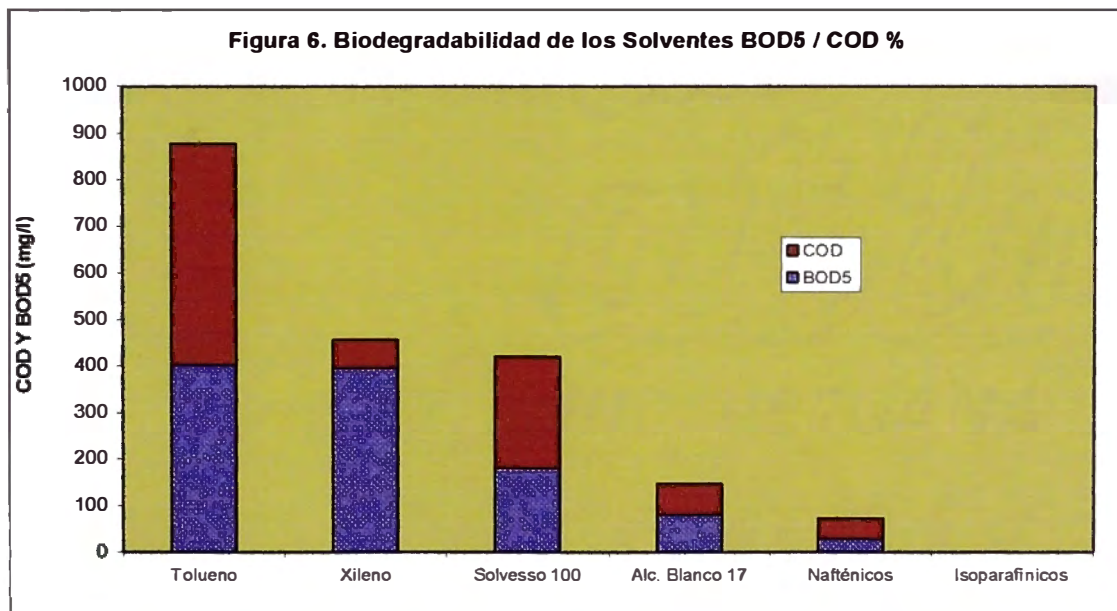
Los solventes orgánicos pueden reaccionar también con otros radicales libres en la atmósfera, como el hidropéroxido ($\cdot\text{OOH}$), o el oxígeno atómico ($\cdot\text{O}$), e incluso con el ozono (O_3) y los vapores nitrosos (NO_2 y NO).

Al contribuir a la formación de CO_2 la degradación de los solventes orgánicos contribuye también al efecto de invernadero. Sin embargo, debido a que la cantidad de CO_2 es relativamente pequeña en comparación con otras fuentes (el CO_2 que se origina por la degradación de solventes usados en pinturas y barnices constituye el 1/10000 de la cantidad emitida por la quema de combustibles fósiles), puede considerarse su contribución como leve.

Al contrario de las emisiones de nitrógeno y óxidos de sulfuro liberados por los motores de autos, los solventes orgánicos no contribuyen a la lluvia ácida.

Angeles en los años 50, por la reacción de los vapores orgánicos con los nitratos peroxiacílicos, que cobró urgencia el hallar una solución a este problema ecológico. El estado de California instauró la Junta de Recursos Atmosféricos de California, que emitiría regulaciones sobre las pinturas y los barnices, las cuales han seguido desarrollándose incesantemente.

En Europa, Alemania comenzó a crear su propia legislación equivalente a las regulaciones estadounidenses sobre los COVs; ésta se conoció como la TA. Luft para el aire y TA Wasser para agua. La última es muy importante, como puede observarse en la figura 6. De esta se concluye, por ejemplo, que los solventes aromáticos no son biodegradables ($BOD_5 / COD > 80\%$).



En este contexto, la industria de pinturas y barnices de todo el mundo ha visto su producción y actividad cuidadosamente cuestionadas durante las dos últimas décadas, por lo que se ha visto obligada a emprender actividades intensas de investigación y desarrollo en búsqueda de alternativas ecológicamente aceptables para la actual legislación. Esta conciencia mundial llevó a la organización del Primer Congreso Internacional sobre COV en 1991, en la cual A. Martina ("Automotive industry: Paint shop emissions reduction programme", en: CEPE, 1991) resumió la acción de los hidrocarburos en la polución atmosférica (Figura 7)

Entretanto, la Organización Mundial de la Salud publicó unas directrices sobre salud humana que establecían que las concentraciones troposféricas de ozono no debían exceder un promedio de 60 ppb durante un día de ocho horas, un valor que sigue excediéndose en muchas regiones.

Recientemente la Unión Europea (UE) dictó las siguientes propuestas:

*Propuesta sobre la limitación de emisiones de COV causadas por el uso de solventes orgánicos en ciertos procesos e instalaciones industriales (COM (96) 538/4 Directiva del Consejo)

*Propuesta sobre la limitación de contenidos de COV en pinturas decorativas, agentes limpiadores, aislantes, imprimadores y pinturas usadas en la industria de repintado automotriz.

Como consecuencia de estas propuestas, la UE estableció una comisión en diciembre de 1998 que dictó la Directriz 1999/10/EC, que establece los criterios para otorgar una certificación ecológica comunitaria a las pinturas y barnices. Más recientemente (marzo de 1999) se publicó la Directriz 1999/13/EC (Ver detalle de norma en los anexos) relacionada con la limitación de las emisiones de COV resultantes del uso de solventes orgánicos en ciertas actividades e instalaciones. También a nivel europeo, actualmente se están elaborando e implementando medidas específicas con el propósito de establecer límites de emisiones para COV originados por el uso de solventes, en áreas no cubiertas por la directriz de la UE. Esto incluye las pinturas y barnices para decoración y repintado de automotores. Por lo pronto el Comité Técnico de pinturas de decoración del Consejo Europeo de pinturas, tintas para impresión y colores artísticos (CEPE) publicó una guía que trata el asunto y describe posibilidades de la reducción en el uso de COV en pinturas de decoración (Ver descripción de guía en los anexos).

También se han publicado directrices que restringen el uso de compuestos inorgánicos tóxicos y cancerígenos, como los compuestos de cromo hexavalente usados en pinturas y baños para el pretratamiento de superficies metálicas previo a la pintura.

3.4 ASPECTOS INHERENTES A LA COMPETITIVIDAD/CALIDAD

La actual competencia en el mercado hace también necesario asegurar la calidad de las superficies recubiertas con productos cada vez menos agresivos desde el punto de vista ecológico, y cada vez más eficientes y, si es posible, menos costosos. Estos cambios se están sintiendo en el campo de las láminas metálicas delgadas como las que se emplean en la manufactura de electrodomésticos de línea blanca, y particularmente en la industria automotriz, donde las garantías por pintura son cada vez más exigentes. Esta tendencia se está expandiendo a muchos otros campos de la construcción metálica. Los recubrimientos industriales ocupan un segmento muy importante dentro de las tecnologías de pinturas. Dado que su función principal es la protección de materiales metálicos y no metálicos, su papel es primordial en toda la industria manufacturera. Cada año aumentan las exigencias sobre estos recubrimientos, en términos de su desempeño y de su impacto en el medio ambiente. Regulaciones internacionales cada vez más estrictas demandan la eliminación de los COV en las formulaciones de estos materiales y clientes cada vez más exigentes demandan productos de bajo costo, elevado desempeño y flexibilidad de aplicación sobre cualquier superficie.

IV. UNA MIRADA ACTUAL A LA INDUSTRIA DE SOLVENTES

Se preve para el futuro que todas las materias primas tendrán un buen desempeño con excepción de los solventes; debido a las regulaciones que limitan la emisión de componentes orgánicos volátiles (COV) y contaminantes atmosféricos peligrosos (CAP).

No obstante, los observadores añaden que en corto plazo, los solventes seguirán siendo la materia prima más importante en la fabricación de recubrimientos; principalmente por las cuestiones de desempeño. De igual modo, los esfuerzos de la industria se concentrarán en el segmento de recubrimientos para equipos de larga vida, especiales y de mantenimiento industrial.

Esta última previsión puede apoyar la teoría según la cual, los solventes seguirán siendo importantes para la industria de recubrimientos, dado que en ella se usan más recubrimientos a base solventes. Si bien los recubrimientos en polvo están ganando terreno en este campo, todavía no puede decirse que los estén desplazando.

4.1 LOS SOLVENTES EN LATINOAMÉRICA

En América Latina el asunto de la regulación de solventes se ha tomado con ligereza por parte de los gobiernos, que aún no se han pronunciado directamente sobre las emisiones de COV y CAP, a excepción de Brasil donde se ha lanzado un proyecto para comenzar a restringir el uso de solventes aromáticos en algunas formulaciones. Existe la tendencia a reemplazar recubrimientos a base solventes por sistemas a base agua, esto motivado por restricciones ambientales y de higiene ambiental. Sin embargo, el uso de recubrimientos a base solventes es muy fuerte en América Latina y los numerosos fabricantes pequeños, que conforman la industria de la región, no manifiestan una inclinación a cambiar sus formulaciones.

Posiblemente la industria de pinturas y recubrimientos espera una alternativa rentable y con un desempeño similar al que confieren los solventes. (Ver artículo "Solvents Report" de la revista Coatings World-October 2003)

Dado el panorama de una industria que busca el máximo rendimiento por un bajo costo, y donde la actualización tecnológica está al alcance exclusivamente de los grandes productores, es poco probable que la mayoría de los fabricantes de pinturas comiencen a reemplazar solventes en sus recubrimientos. Con mayor razón, si las legislaciones vigentes no lo piden y el mercado local no demanda aspectos como el del cumplimiento de las normas ambientales todavía.

4.2 EL FUTURO DE LOS RECUBRIMIENTOS BASE SOLVENTE

Los recubrimientos base solvente se emplean aún en aproximadamente 65% de las aplicaciones que se hacen a nivel industrial,⁽¹⁰⁾ a pesar de los recientes avances en tecnologías alternativas, como recubrimientos a base de agua, en polvo y de curado con energía y los programas regulatorios diseñados para promover el cambio a estas tecnologías alternativas entre los usuarios de recubrimientos.

Durante las dos últimas décadas, se ha logrado avances técnicos significativos en los recubrimientos de alto sólidos, a base de agua, en polvo y de curado por radiación. Pero también ha aumentado la presión regulatoria para forzar a los usuarios de recubrimientos a reemplazar los tradicionales recubrimientos base solvente por estas tecnologías alternativas. A pesar de estos hechos, los recubrimientos base solvente se siguen empleando en gran proporción. Por poner un ejemplo en EE.UU. éstos representan aproximadamente el 65% de los recubrimientos industriales empleados.

Y es que en muchas aplicaciones industriales los recubrimientos a base de agua, en polvo y de curado por radiación están ofreciendo ventajas de desempeño tan iguales que los recubrimientos base solvente pero su aplicación es imposible o difícil bajo ciertas circunstancias.

V. NUEVAS TECNOLOGIAS EN PINTURAS Y SOLVENTES

La reducción de los COV, de los pigmentos y ligantes tóxicos y/o cancerígenos asociado con el mejor manejo de los residuos, son unas de las prioridades de la industria de pinturas y barnices para los próximos años. Atrapada entre la legislación destinada a proteger el medio ambiente, pero que impone controles estrictos y costosos, y las leyes de la oferta y la demanda, las industrias del sector que están en interacción constante con sus clientes, se han visto obligadas a desarrollar sistemas alternativos de pinturas.

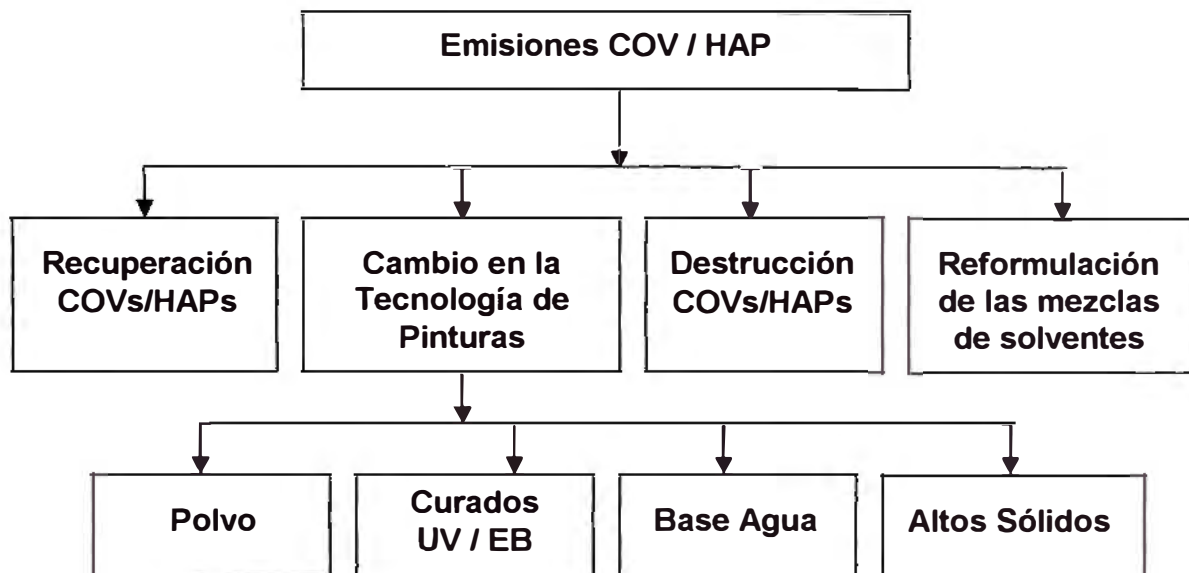
Desde 1960 en que se publica la Regla 66 del Gobierno Federal de Los Angeles), la cual definía las concentraciones máximas permitidas de solventes fotoquímicamente reactivos en las pinturas, la industria de pinturas ha desarrollado nuevas tecnologías para satisfacer estas normativas, basándose en 3 estrategias principales:

1. Continuar con las formulaciones existentes hasta el momento y darle mayor atención a la investigación de equipos de control de emisiones.
2. Desarrollar nuevas tecnologías en pinturas como: los recubrimientos base agua, recubrimientos en polvo, curados con UV.
3. Reformulación de las pinturas base solvente empleando solventes ó mezcla de estos alternativos.

De las nuevas tecnologías en pinturas, la mayor atención se concentra en las siguientes:

- (a) pinturas de altos sólidos,
- (b) pinturas líquidas sin solvente,
- (c) pinturas en polvo,
- (d) pinturas a base de agua y
- (e) pinturas de curado con energía.

Figure 8: Estrategias en el desarrollo de Nuevas tecnologías de Pinturas



El desarrollo de estos sistemas contribuye simultáneamente a mejorar la imagen pública de las compañías fabricantes, las cuales son considerados negocios que se preocupan por el cuidado del medio ambiente, a la vez que desarrollan productos menos dañinos. Desarrollos como estos seguirán dándose en las próximas décadas, con el doble objetivo de aumentar la eficiencia de los recubrimientos obtenidos con estos sistemas de pintura y, al mismo tiempo el de reducir su costo.

A continuación se describirá las tecnologías de recubrimientos en relación con los requerimientos de desempeño en el sector industrial.

5.1. PINTURAS DE ALTOS SÓLIDOS

Entre las pinturas desarrolladas para resolver los problemas de contaminación y que estén acordes a las nuevas regulaciones sobre los COV, se mencionan particularmente a las pinturas de altos sólidos (High Solids Paints HSP).

5.1.1 GENERALIDADES :

Desde que se promulgara la Regla 66 en 1960, es recién en el Acta del Aire Limpio (CAA) de 1977, que se incluyeron las primeras pautas que

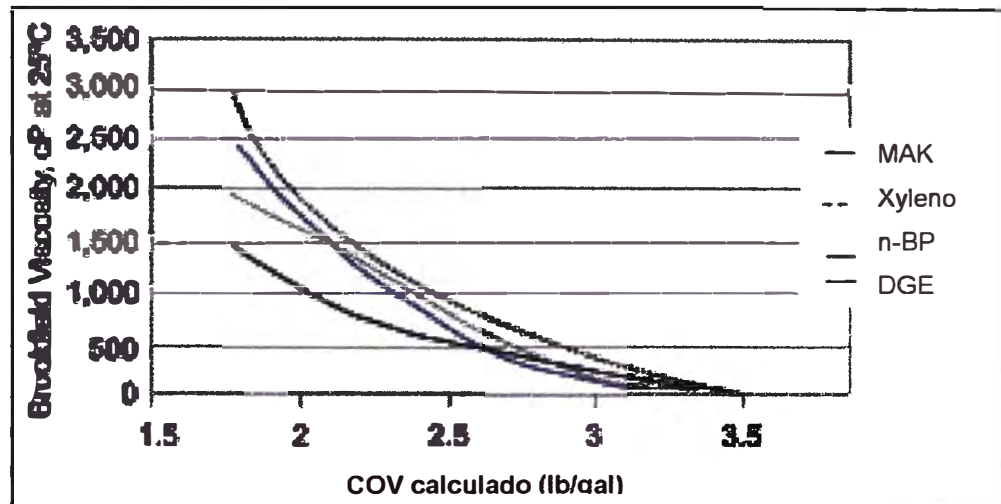
restringían la emisión de componentes orgánicos volátiles en las pinturas. La normativa proponía que la emisión de solventes debía ser controlada de dos maneras: (1) Cambios en los procesos y materiales y (2) diseño de nuevos equipos de control. Entonces, se impulsaron dos nuevos desarrollos: Pinturas de altos sólidos y solventes de baja densidad.

No se ha definido con exactitud la frontera entre los altos y bajos sólidos, pero por lo general, estas pinturas suelen contener más de 70% de sólidos, secan a temperatura ambiente ó relativamente bajas y pueden formularse con ligantes alquídicos, vinílicos, acrílicos, epóxicos, de uretano y del tipo poliéster.

5.1.2 PROBLEMÁTICA EN EL DESARROLLO DE LAS PINTURAS DE ALTO SÓLIDOS

El desafío de formular sistemas de altos sólidos implicaba más allá que remover el solvente excedente de la fórmula. Consistía en lograr el aumento de los sólidos por volumen manteniendo la viscosidad y las propiedades de aplicación, para lo cual se requería de cantidades apreciables de solventes oxigenados como: metil etil cetona (MEK) por su gran poder de disolución y precio razonable, tolueno, xileno, entre otros. En la actualidad, el desarrollo de nuevas mezclas y balance de solventes, como el Metil n-amil cetona (MAK)⁽¹¹⁾, Metil isoamyl cetona (MIAK)⁽¹³⁾ y Metil-propyl cetona (MPK)⁽¹⁴⁾, permiten otorgarle a estos sistemas una viscosidad baja y características adecuadas de aplicación. Vease en el siguiente gráfico como disminuye la viscosidad con el uso de Metil n-amil cetona (MAK) uno de los solventes útiles en la formulación de recubrimientos altos sólidos.

**Figura 9: Duramac HS 57-5742 Resina Alquídica—
Viscosidad vs. COV Calculado (lb/gal)**



5.1.3 QUIMICA DE LAS PINTURAS DE ALTO SOLIDOS

En las últimas décadas se ha visto el desarrollo de polimerizaciones de vinílicos en solución en bajos grados de peso molecular con un amplio rango de utilidad, que crean nuevas opciones para la formulación de muchos tipos de HSP. Estos vinilos se usan para modificar pinturas alquídicas, del tipo poliéster, acrílicos y pinturas epóxicas de dos componentes. Estas se usan en sistemas de pintura curados con uretanos, aminas y en algunos casos como ligantes termoplásticos, es decir resinas que tiene la propiedad de ablandarse ó volverse fluidas con la aplicación de calor pero que recuperan su dureza cuando se enfrían.

Los vinilos de altos sólidos pueden desarrollar resistencia química y durabilidad con niveles de reticulación inferiores a los de sus contrapartes de alquídicos y poliésteres de altos sólidos.

El conocimiento de los sistemas epóxicos/ácidos y epóxicos/anhídridos para el acabado de barnices se inició en la segunda mitad de la década del 80. Las aplicaciones tradicionales de los epóxidos/ácidos en sistemas durables incluyen sistemas tan diversos como sistemas epoxi multifuncionales con ácidos dicarboxílicos, sistemas epóxicos difuncionales en reacción con ácidos acrílicos multifuncionales, y sistemas epóxicos-

acrílicos multifuncionales en reacción con ácidos carboxílicos multifuncionales. La principal ventaja de estos sistemas incluye el bajo costo de las materias primas y una apariencia y durabilidad excelentes. Su química es suficientemente versátil para originar productos que se curen a temperatura ambiente o a temperatura elevada con el uso de endurecedores comunes. Las aplicaciones tradicionales de los sistemas de epoxi/anhídrido son más limitadas. Las formulaciones típicas usadas en recubrimientos durables incluyen polímeros basados en anhídridos maleicos. Generalmente, estos se reticulan por medio de resinas epóxicas difuncionales y resinas acrílicas epóxicas multifuncionales, o por ambas.

5.1.4 PERSPECTIVA DE LOS RECUBRIMIENTOS DE ALTO SÓLIDOS

A comienzos de los 90, los sistemas de HSP representaban cerca del 10% del volumen de pinturas comercializado en Europa y los EE.UU. Entre las principales aplicaciones de los sistemas HSP, se centra la atención en los recubrimientos resistentes a agentes químicos, recubrimientos para condiciones de inmersión y de amplio tiempo de servicio.

En el Perú se fabrican y comercializan pinturas de alto sólidos generalmente entre 70–80% de sólidos en volumen y del tipo epóxico. Los sistemas alquídicos generalmente no sobrepasan los 40% de sólidos en volumen, por lo que no se pueden considerar como sistemas de alto sólidos. Pero en los últimos años se están importando pinturas de 100% sólidos, principalmente direccionados al mantenimiento industrial en ambientes marinos, como Dura Plate UHS de Sherwin Williams (Ultra High Solids epoxy), Amercoat 351 (100% solids multi-purpose epoxy), Semstone 145 SL (Self leveling), con un contenido de COV de acuerdo al Método 24 de EPA.

Tabla 2 : Comparación de contenido de COV en recubrimientos altos sólidos

VOC (EPA Method 24)	DURA PLATE UHS	AMERCOAT 351	CARBOGUARD 1340
% Sólidos en volumen	98 +- 2 %	100	79 +- 2%
Mezclado con endurecedor (gr/lit)	40	0	180

5.1.4.1 PROPIEDADES DE LOS EPOXICOS 100% SÓLIDOS

Los sistemas de pinturas epóxicas 100% sólidos pueden aplicarse a espesores secos de 15-30 mils a 60-80 mils. La aplicación de una sola capa es posible en estos productos. No se requieren anticorrosivo (primer), los anticorrosivos se usan generalmente cuando los acabados no tienen buena adhesión al sustrato. Con la aplicación en una sola capa no ocurren problemas entre capas. Estos problemas normalmente son por atrapamiento de solvente, migración a la superficie de las aminas (blushing), rápido curado entre capas, no cumplimiento de los tiempos de repintado por el aplicador. Las reparaciones se realizan fácilmente debido a que se usa un solo material. En general para una buena resistencia química se requiere un producto a un espesor de 15 a 60 mils. Para una buena resistencia a la abrasión y a altas temperaturas, se aplican "sistemas de alto espesores" entre 60 y 100 mils. Los fabricantes ofrecen una amplia variedad de productos diseñados para un amplio rango de aplicaciones, desde un ambiente con exposición química moderada hasta productos para ambientes muy agresivos.

5.1.4.2 POLIUREAS

La tecnología de recubrimientos esprayables a base de poliureas es un desarrollo reciente en el campo de los recubrimientos a base poliuretano. Esta tecnología ya tiene 10 años de introducida al mercado. Estos recubrimientos combinan propiedades extremas de aplicación como rápido curado (inclusive a temperaturas por debajo de los 0° grados), excepcionales propiedades físicas de dureza y flexibilidad y resistencia química y al agua, buena resistencia a la intemperie y la abrasión. Los sistemas son 100% sólidos cumpliendo las más estrictas regulaciones de COV. Debido a sus excelentes propiedades de resistencia, actualmente están incursionando el campo de protección contra la corrosión, condiciones de inmersión, membranas, revestimientos, entre otros.

5.2 PINTURAS LÍQUIDAS SIN SOLVENTE

Los proveedores de resinas ofrecen una variedad de resinas del tipo poliéster y diluyentes reactivos para la formulación de sistemas de muy altos sólidos que pueden usarse también en la formulación de pinturas líquidas sin solventes. Las resinas de melamina y los agentes de reticulación con base en poliisocianato se usan también en los mismos tipos de formulaciones. Aunque se conocen patentes de estas formulaciones desde la década del 70 y se han comercializado dichas formulaciones desde los 90, estos productos no han encontrado aplicaciones significativas en un nivel industrial en equipos y estructuras importantes.

Hace poco se concluyó que los dioles oligoestéricos pueden formularse con poliisocianatos de baja viscosidad para producir pinturas líquidas sin solvente con excelentes propiedades de recubrimiento y muy bajo contenido de COV. Sin embargo, las formulaciones de resina melamínica de un componente son más difíciles.

5.3 RECUBRIMIENTOS A BASE DE AGUA

Las pinturas anticorrosivas base agua (Waterborne Paints WBP, en inglés) han recorrido un largo camino en el mejoramiento de su eficiencia, pasando por diversos estudios. Los recubrimientos base agua se utilizan en un 80% en aplicaciones de recubrimiento arquitectónico, sin embargo, se usan en aplicaciones industriales selectas. La ventaja más importante de los sistemas a base de agua es que emiten relativamente pequeñas cantidades de COV. Los recubrimientos base agua contienen por lo general disolventes coalescentes para promover la formación de la película; sin embargo no están exentas de COV. Con algunas excepciones, los recubrimientos base agua tienen poco olor y en general no son inflamables. Además, el equipo de aplicación de estos solventes puede limpiarse fácilmente, generalmente con agua caliente y jabonosa.

Entre los primeros productos anticorrosivos eficientes, de un componente, estaban los basados en polímeros de estireno-butadieno, vinilacrílicos, y emulsiones alquídicas. Estas fueron seguidas por el desarrollo de productos anticorrosivos epóxicos, que dependían de las condiciones de síntesis de sus ligantes. En la actualidad, se están investigando intensivamente muchos otros ligantes, como los fluoropolímeros y las dispersiones de poliuretano. Un esfuerzo similar se está viendo en el campo de los aditivos y los aspectos reológicos de los WBP. En estas condiciones, puede afirmarse que en este momento, las pinturas a base de agua pueden formularse con polímeros cuyas características de dispersión van desde los altamente insolubles hasta los altamente solubles en agua, cubriendo un rango de tipos intermedios, como los polímeros modificados hidrofóbicamente, microgeles, emulsiones solubles en álcalis, emulsiones expandibles o reducibles en álcalis. Todos estos polímeros pueden clasificarse con base en el proceso de síntesis o con base en el estado físico del polímero en agua.

En relación con el proceso de síntesis, pueden catalogarse los polímeros como:

(a) polímeros sintetizados en presencia de agua y (b) polímeros sintetizados en un medio orgánico (por lo general miscibles en agua) y con una subsecuente adición de agua.

En lo relativo al estado físico de los polímeros en agua, estos se clasifican normalmente como altamente solubles y dispersables en agua. Las emulsiones de polímeros (látex), usadas por mucho tiempo como ligantes de las WBP, se basan generalmente en monómeros de (met) acrilato, haluros de vinilo, estireno, ésteres de vinilo, acrilonitrilo y etileno. Entre las principales dispersiones de polímeros usadas en la formulación de WBP, se mencionan en particular los poliuretanos, poliésteres (incluyendo alquídicos) y los epóxicos.

Complementando esta área estuvo la aparición de sistemas híbridos, en los cuales los ligantes son combinaciones de más de una clase genérica de polímeros, como en el caso de los ligantes uretano-acrílicos y los ligantes epoxi-acrílicos.

De otro lado, los recubrimientos en agua tienen significativas limitaciones, que reducen su aplicabilidad. El agua tiene una velocidad de evaporación relativamente lenta, y lo que más cuenta, esta velocidad varía sustancialmente con la humedad. Esto plantea un problema especialmente difícil en climas con humedad variable. Si la formulación de imprimadores anticorrosivos a base de agua no se concibe adecuadamente, la presencia de elementos de celdas focales y la aparición de puntos de iniciación de corrosión en las superficies metálicas durante el momento de vaporización instantánea impedirían la formación de recubrimientos anticorrosivos homogéneos y altamente eficientes. En este caso, la oxidación instantánea ocurriría rápidamente, lo cual debe evitarse cuidadosamente con los sistemas de pintura aplicados sobre superficies ferrosas. Por otro lado, la tensión superficial del agua es mucho más alta que la de los solventes orgánicos, por lo que requieren de surfactantes para humectar de manera adecuada los pigmentos y sustratos. Estos surfactantes pueden tener un efecto adverso en el brillo y la resistencia al agua. El agua tiende también a aumentar la corrosión en tanques de almacenamiento, líneas de pintura, hornos y otros equipos, y por esto requiere usar equipos para la fabricación, almacenamiento y aplicación costosos y resistentes a la corrosión. Además, los recubrimientos a base de agua son más susceptibles de congelarse en condiciones de aplicación y almacenamiento adversas.

Para superar estas desventajas y aumentar la duración de la protección anticorrosiva conferida por las WBP, suelen tomarse precauciones especiales

durante la formulación de las bases anticorrosivas base agua. Estas precauciones consisten en ajustar el pH a valores entre 5 y 10 y observar reglas de formulación que incluyen al menos uno de los siguientes tipos de interacción mecanicista: (a) pasivación química de las superficies de sustrato con base en hierro, (b) estabilización de la capa de óxido primario por medio de complexantes, y (c) estabilización de las superficies de sustrato metálico por medio de surfactantes.

Para obtener las condiciones necesarias para la pasivación química de materiales ferrosos en presencia de anticorrosivos a base de agua, es decir, con el fin de inhibir la oxidación instantánea del sustrato que se está recubriendo, debe usarse aditivos especiales.

Para estabilizar la capa de imprimador de óxido es esencial utilizar complexantes adecuados para la rápida formación de un compuesto complejo. Cuando ocurre la disolución de esta capa, según:



y siendo el coeficiente de solubilidad de esta reacción:

$$K_s = [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] [\text{OH}^-]$$

la transformación de los iones de Fe^{3+} formados en el complejo hídrico compacto y de poca solubilidad, puede describirse por la reacción



con

$$K_k = \frac{[\text{Fe L}_q(\text{OH})_2^{1-yq}]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] [\text{L}^{y-}]^q}$$

y, en consecuencia, la transformación ya mencionada sólo puede obtenerse si

$$K_s \cdot K_k = K_{us} > 1.$$

Con base en este dato termodinámico, es posible hacer una selección adecuada de los aditivos que deben usarse en los anticorrosivos base agua por medio del uso de valores K_k para iones de Fe^{3+} dados en la literatura. Estos aditivos incluyen taninos, ácido salicílico, acetilacetona, ácidos dicarboxílicos sustituidos, como tiourea de tetrasuccinilo y 8-hidro-xiquinolina.

Entretanto, todas las formulaciones de dispersiones de polímero diluyentes en agua contienen surfactantes, que se incluyen para diferentes propósitos. Entre estos, se menciona en particular los estabilizadores de suspensión, emulsificadores de pigmento y desespumantes.

Los resultados inherentes a los efectos de algunos surfactantes aniónicos, iónicos y catiónicos en superficies de acero dulce, durante el periodo previo al secado de las dispersiones de acrilato a base de agua, han demostrado que estos aditivos promueven una inhibición de la corrosión razonable sin afectar adversamente otras propiedades del recubrimiento, como su resistencia a la permeación por agua. De todas las mejores características de protección han sido mezclas de etoxilatos de ácido graso y ácidos sulfonados. Como consecuencia de su estructura bipolar, estas mezclas actúan por interacción, tanto con el óxido primario que cubre la superficie del sustrato y con los grupos funcionales de la película de poliacrilato.

Recientemente, se han hechos grandes esfuerzos para desarrollar aditivos para las WBP. Estas incluyen biocidas, agentes coalescentes, agentes humectantes, aditivos a base de silicona, modificadores de flujo (espesantes y modificadores de reología), plastificantes y cosolventes, emulsificadores para alta resistencia química, dispersantes y nuevos desespumantes.

Otros aspectos de mayor importancia en la formulación de WBP consisten en la selección apropiada y la dispersión de pigmentos en los ligantes. En relación con la naturaleza de los pigmentos, su compatibilidad con el medio acuoso les exigirá seguir los requerimientos ya conocidos para las formulaciones de solvente tradicionales. No puede decirse lo mismo de los aspectos inherentes a la relativamente compleja dispersión de los pigmentos. Hace poco se han emprendido estudios a este respecto para las WBP.

Como es bien sabido, la estabilidad de las dispersiones coloidales está gobernada por la interacción entre partículas. Estas interacciones son fuerzas

atractivas y repulsivas que impedirían la floculación. Normalmente se consideran tres tipos: fuerzas atractivas de London-Van der Waals, fuerzas asociadas con partículas cargadas de Coulomb el cual se basa en el establecimiento de una capa eléctrica doble en la interfaz partícula / líquido, conocida como el “efecto electrostático”. En sistemas acuosos, hay muchos casos en los que esta doble capa eléctrica es más predominante que la capa de polímero absorbida debido a su alta constante dieléctrica, y fuerzas repulsivas originadas en la interacción entre capas de polímero absorbidas en la superficie de las partículas.

No hay duda de que en este momento ya es posible formular WBP que proporcionen recubrimientos anticorrosivos altamente eficientes para estructuras metálicas. Sin embargo, estas tecnologías son muy complejas desde las bases de formulación hasta las condiciones de dispersión, que llevan a que los productos sean aún relativamente costosos. Productos menos sofisticados suelen generar un desempeño deficiente. Además, la variedad de tecnologías integradas bajo el encabezado genérico de WBP significa que esta área sigue siendo relativamente confusa. También debe señalarse que ciertas formulaciones de WBP requieren precauciones especiales de manipulación, como el aislamiento de equipo para aplicaciones electrostáticas, procesos de limpieza prolongados y difíciles, formación de espumas, procesos más demandantes para la limpieza previa de las superficies, etc., aunque este campo de investigación seguirá considerándoles en los años que vienen.

En cuanto a su aplicación, éstos pueden aplicarse manualmente (brocha, rodillo, etc.) o por rociado, lo cual los hace una alternativa muy viable.

5.4 RECUBRIMIENTOS EN POLVO (PP)

Las respuestas de la industria de pinturas a las exigencias referidas al impacto ambiental se han traducido en recubrimientos de altos sólidos, reducibles en agua y en polvo. De estas tres posibilidades, son los recubrimientos en polvo los que han experimentado el mayor crecimiento. Los recubrimientos en polvo han estado en el mercado desde 1950 y se utilizan en diversas aplicaciones industriales y del tipo decorativo. Las pinturas en polvo (PP) son las únicas

prácticamente carentes de COV y han ganado popularidad y aceptación debido a sus excepcionales características de aplicación, propiedades de recubrimiento y baja contaminación ambiental.

5.4.1 DEFINICION:

Las pinturas en polvo son recubrimientos industriales, 100% sólidos, pulverizados a un tamaño de partícula apropiado (16 – 65 micrones), aplicados mediante equipos electrostáticos, horneables, termocurables. No requieren de solventes durante su manufactura, ni durante su aplicación. Se aplican generalmente sobre sustratos metálicos, excluyéndose aquellos sustratos sensibles a la temperatura como la madera y algunos plásticos. La mayor parte del excedente (97-98%) es contenido en la cabina y reciclado a través de un sistema de bombeo. El polvo recuperado se devuelve al depósito original y reutilizado. El 2-3% del polvo que se contamina con polvo del exterior de la cabina de pintura se recoge en un filtro de partículas de alta eficiencia (HEPA-High Efficiency Particulate Air Filter) donde se aspira y seca para formar un material plástico no peligroso que puede ser vertido.

5.4.2 VENTAJAS GENERALES DE LOS RECUBRIMIENTOS EN POLVO (PP)

Las ventajas tecnológicas y ambientales, sumadas a las ventajas económicas, hacen de estos recubrimientos referencia obligada cuando se analiza el futuro de las pinturas industriales. A continuación se presenta una lista de sus ventajas:

5.4.2.1 Ventajas Tecnológicas :

- Generalmente, preparar y manipular las fórmulas de los recubrimientos en polvo es más fácil que en el caso de las pinturas líquidas.
- Vienen listas para su utilización sin aditivos adicionales.
- Los recubrimientos en polvo se pueden aplicar sobre sustratos

planos y tridimensionalmente mediante rociado electrostático y el exceso de polvo rociado se puede reciclar para obtener más del 95% de utilización.

- Se pueden lograr acabados de una capa en un número ilimitado de colores, desde altamente brillantes hasta de poco brillo. Además, tipos especiales de acabado como los texturizados ó el acabado martillado no ofrecen problema alguno.
- Se han establecido estándares internacionales para medir la calidad final de estos recubrimientos. Las propiedades básicas estipuladas por todos estos estándares son:
 - Adhesión de película
 - Flexibilidad del recubrimiento (impacto, curvatura, etc.)
 - Resistencia química (MEK, dimetilbenceno, etc.)
 - Resistencia a la corrosión (distintas pruebas de niebla salina, corrosión filiforme, etc.)
 - Resistencia a la intemperización.

5.4.2.2 Ventajas Ecológicas:

Las fórmulas de los recubrimientos en polvo no tienen solventes, son sistemas 100% sólidos y casi no emiten volátiles durante la fase de curado (menos del 1% de COV), lo cual hace de los recubrimientos en polvo la tecnología ideal para cumplir con la nueva legislación ambiental en cuanto a dichas emisiones.

5.4.2.3 Ventajas Económicas:

- Ahorro de materiales: Los recubrimientos en polvo son pinturas sólidas, 100% listas para usar. Por otra parte las pinturas líquidas tienen un contenido de sólidos reducido (entre 40 y 45% las pinturas a base solvente, 40% las pinturas a base agua, y alrededor de 65% las de altos sólidos) y necesitan que se ponga a punto la viscosidad antes de usarlos, lo cual genera un costo adicional en diluyentes y solventes. La eficiencia de transferencia

de los recubrimientos en polvo es del 95% y el polvo que se roció en exceso se puede reciclar y usar de nuevo.

- Ahorro de energía: Los recubrimientos en polvo sin solventes requieren menos corriente de aire en el horno de curado. Con las pinturas húmedas, se debe calentar y consumir una gran cantidad de aire, lo cual representa mayores costos de calentamiento.
- Ahorro de mano de obra: el recubrimiento en polvo viene listo para usar y no exige trabajo adicional para ajustar la viscosidad. Además requiere menos capacitación y habilidades de quien lo aplica que en el caso de las pinturas líquidas.
- Mayor eficiencia de trabajo: La aplicación del recubrimiento permite que las piezas se cuelguen juntas en el transportador (pues no hay solventes que evaporar) y el porcentaje de defectuosos es bajo.
- Uso de los desechos: las pinturas líquidas generan desechos peligrosos, cuyo tratamiento es cada vez más costoso. Los desechos generados por los sistemas de recubrimientos en polvo son pocos y su tratamiento es más económico.
- Reducen el riesgo de incendios.

5.4.3 TIPOS DE RECUBRIMIENTOS EN POLVO

En la actualidad, los sistemas de PP más empleados son del tipo :

- Epoxi : curadas con resinas fenólicas o con poliamidas.
- Epoxi-Poliéster ó Híbridos : resina epóxica curada con resinas de carboxilo-poliéster.
- Poliéster : resina de poliéster curada con triglicidilisocianato (TGIC), resina de poliéster curada con una amida de alquilo hidroxilo (HAA)
- Acrílicas : resina acrílica curada con una resina de poliisocianato ó

acrílico curado con ácido policarboxílico.

- Poliuretanos: poliéster curado con isocianato cicloaromático ó cicloalifático.

5.4.4 PRINCIPALES CARACTERISTICAS

Se muestra en la Tabla 3:

Características de los sistemas	EPOXI	EPOXI/ POLIESTER	POLIESTER TGIC	POLIESTER HAA	POLIURETANO	ACRILICO
Prop. Mecánicas	***	**	**	**	**	-
Resist. corrosión	***	**	**	**	**	*/**
Resist. A la intemperie natural	-	-	**	**	**	**/**
Lacado	**/**	**/**	**	**/**	**/**	**/**
Cubrimiento	*/**	**	***	**	0	0
Estabilidad en almacenamiento	**	**	**	**	**	0/**
Resist. al sobrecalentamiento	*	**	***	**	**	*/**

*** Excelente ** Bueno * Bueno 0 Considerable - Deficiente

5.4.5 COMPARACION DE LOS RECUBRIMIENTOS EN POLVO CON OTRAS NUEVAS TECNOLOGIAS

En la Tabla 4 se muestra la comparación.

Características	PP	HSP	Base solvente	Base agua		De curado por radiación
				solubles	diluibles	
Extracto seco / % m	100	75-80	35-60	40-50	55	-
COV / %m	0-Muybajo	20-25	45-65	10-20	2-5	0-Muy Bajo
Reducción en emisiones de COV/% en comparación con pinturas de solvente	100	80-85	0	70-85	94-97	100
Reducción en el material usado en comparación con las pinturas base solvente / %m	40	33	0	12	20	40

5.4.6 LIMITACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS EN POLVO

La limitación básica de los sistemas de recubrimiento en polvo es que pueden usarse sólo en sustratos que pueden soportar temperaturas de curado relativamente elevadas (120 -170°C). La madera, el caucho, algunos plásticos y otros sustratos sensibles a la temperatura por lo general no se recubren con polvo, aunque se debe recalcar que la tecnología de los recubrimientos curados con UV se está desarrollando para el tratamiento para este tipo de sustratos.

También es difícil retocar o reparar objetos una vez instalados, ya que se requieren de los equipos para aplicación y horneado que generalmente están en taller. Además, los recubrimientos en polvo no se ajustan bien a aplicaciones que requieren cambios frecuentes de color o cambios en el tipo de recubrimiento. A menos que haya un equipo exclusivo para cada color, el aplicador corre el riesgo de que salpicaduras del color previamente usado contaminara el nuevo color. Finalmente, a causa del equipo que se requiere para aplicar y calentar los recubrimientos en polvo, los costos iniciales de capital y los continuados costos de energía son relativamente elevados.

5.4.7 EL PANORAMA EN LATINOAMERICA

Comparado con los volúmenes que se manejan a nivel mundial, el mercado latinoamericano de pinturas en polvo es pequeño. Considérese que, según los mencionados consultores la producción mundial del 2001 se situó alrededor de 900000 toneladas, a un costo de unos 3200 millones de dólares. De este volumen, 43% correspondió a Europa, 26% a Asia, 23% a Norteamérica, y 8% al resto del mundo. De este 8% (72000 toneladas), para tener una referencia latinoamericana, podemos ubicar unas 24000 toneladas entre Brasil, Colombia y Venezuela, con mayor participación del mercado brasileño. Esto indica que el consumo de pintura en polvo es aún incipiente en nuestra región, y por tanto constituye un enorme potencial de crecimiento, proporcionado principalmente por la

sustitución de sistemas tradicionales de pintura líquida, y el recubrimiento de superficies no metálicas, termosensibles, tales como MDF, plástico y madera.

5.5 RECUBRIMIENTOS PARA CURADO CON ENERGÍA

Los recubrimientos para curado con energía tienen también ventajas de desempeño en ciertas aplicaciones. En estos sistemas, los recubrimientos no se "secan" en el sentido típico, sino que se curan por medio de un haz de electrones o fuente ultravioleta (UV). Una de las principales ventajas de estos sistemas es su reducido o nulo nivel de emisiones. Además, se curan muy rápidamente y por esto puede usarse en procesos de producción a alta velocidad. Finalmente, debido a la eficiencia de la fuente de energía, demandan una cantidad de energía relativamente baja.

Desde la perspectiva del desempeño, sin embargo, los sistemas de curado con alta energía se ven de algún modo limitados. Generalmente se usan sólo para acabados con poco pigmento o relativamente delgados sin pigmento, pues los pigmentos tienden a absorber el haz de electrones o los rayos UV y por consiguiente a inhibir el proceso de cura. Finalmente, objetos de formas complejas no son fáciles para sistemas de alta energía, en tanto debe haber una línea directa de visión y una distancia constante entre el recubrimiento y la fuente de energía. El costo es también un problema para los recubrimientos de cura con energía. Debido a que se necesita equipo especializado para curar el recubrimiento, los costos iniciales de capital son relativamente elevados.

5.6 RECUBRIMIENTOS BASE SOLVENTE

Los recubrimientos base solvente siguen ofreciendo ventajas de desempeño significativas en la mayoría de aplicaciones industriales. La tecnología de base solvente es también la única forma de formular ciertos recubrimientos arquitectónicos de gran calidad donde se requieren una nivelación y un flujo superiores. Las desventajas de los recubrimientos base solvente no están relacionadas con su desempeño, sino con el medio ambiente y otros problemas.

Como se discutió anteriormente, la mayoría de los solventes tienen COV que pueden contribuir a la formación de ozono en el suelo en ciertas zonas del país. A pesar de la continua migración hacia tecnologías base agua y el crecimiento de los recubrimientos en polvo y curados con UV, los productos base solvente aún tienen un lugar en la industria de las pinturas y según la revista *Coatings World* de octubre del 2003, la razón es bastante clara: ellos trabajan.

5.7 ANÁLISIS DE CONTRAPRESTACIONES TÉCNICAS Y DE DESEMPEÑO

Las distintas tecnologías de recubrimientos tienen todos atributos de desempeño que las hacen adaptarse bien a ciertas aplicaciones. Algunas características de desempeño se relacionan con el tipo de acabado que puede lograrse. En otros casos, los atributos de desempeño proporcionan flexibilidad al formulador y al aplicador del recubrimiento. Cuando se considera el desempeño integral ambiental y de producto de un recubrimiento, su contenido de COV es sólo uno de muchos factores que deben entrar en consideración. Algunos de estos factores técnicos, sin embargo, tienen un efecto significativo en el medio ambiente y deben ser de interés también para los reguladores. Por la misma señal, los usuarios y formuladores deben ser conscientes de los impactos ambientales colaterales asociados con diferentes recubrimientos con pocos o nulos COV. Estos impactos no sólo afectan el medio ambiente, sino que también pueden desencadenar nuevos requerimientos regulatorios de los cuales debe ser consciente el usuario.

Las siguientes secciones describen varios aspectos importantes para considerar cuando se evalúan tecnologías de recubrimiento alternativas. La elección entre tecnologías de recubrimiento involucra necesariamente balancear factores de desempeño. Las tablas 3 y 4 resumen las principales ventajas de desempeño y las limitaciones de las diferentes tecnologías de recubrimiento.

VI. SOLVENTES PARA REDUCIR LOS NIVELES DE COV

Las reglas ambientales están en constante cambio en todo el mundo. En el mercado global, el formulador de recubrimiento tiene que considerar no solamente la concordancia con las legislaciones, sino también las leyes en cada destino posible del producto. Ante todo la industria tiende a reducir el nivel de COV, ya sea con el desarrollo de nuevos productos ó con el cambio de sus solventes en los ya existentes, sin mermar en sus principales funciones de protección y decoración.

Por otro lado y de acuerdo a las nuevas tecnologías en solventes, es posible incrementar el nivel de sólidos utilizando solventes especiales y fuertes en lugar de diluyentes como solventes hidrocarbonados. Además es posible usar solventes con menor densidad para reducir el peso de solventes por volumen del producto. También los sistemas a base de agua eliminan la mayoría de los solventes, pero normalmente es necesario utilizar solventes especiales en pocas cantidades para mantener la función del recubrimiento.

Hoy en día ya existe un cambio en las leyes de los EEUU y México para excluir ciertos solventes del cálculo de COV debido a su baja reactividad fotoquímica. Los solventes que están exentos proporcionan una manera sencilla y efectiva para reducir el nivel de COV. Los proveedores de solventes deberán trabajar con sus clientes y gobiernos para desarrollar sistemas de disolventes que cumplan los requerimientos de la industria y al mismo tiempo reduzcan el impacto ambiental de los solventes.

6.1 FORMULACION CON DISOLVENTES

Hay dos propiedades importantes que deben tenerse en cuenta al seleccionar disolventes adecuados para cualquier aplicación: la actividad del disolvente en las resinas del sistema y su velocidad de evaporación.

Normalmente un solo disolvente no es adecuado ni suficiente para balancear la viscosidad, el tiempo de secado, la buena formación de la película y el costo del sistema. Por un lado es necesario usar una mezcla de solventes rápidos, medianos y lentos para controlar el tiempo de secado del sistema y por otro una

mezcla de solventes activos, latentes, y diluyentes ayudan a reducir el costo del sistema. Una formulación promedio se representa gráficamente en la tabla 5 (Ver anexos).

Los solventes activos tienen como función disolver la resina y sustancias no hidrosolubles y para ello se requiere conocer en primer lugar la viscosidad, contenido de sólidos en la solución y la velocidad a la que el solvente se evapora al aplicarse en el producto que interviene (acetona, acetato de etilo, acetato de butilo, thíner etc.)

Los solventes latentes sirven para realzar la capacidad de las resinas, aunque al combinarse con los solventes activos, actúan como catalizadores del secado (metanol, n-butanol, etc.)

Los diluyentes son elementos químicos que se utilizan únicamente para bajar los costos del producto al que se esté aplicando, ya que en la mayoría de los casos no desarrollan ningún efecto solvente por sí mismos (heptano, benceno, tolueno, xileno, etc.

Los disolventes activos forman el corazón del sistema. En recubrimientos tradicionales con bajo nivel de sólidos (25 a 30%) los solventes activos comprenden cerca de 25% de todo el sistema de disolventes. Los diluyentes comprenden la mayoría del sistema, y son disolventes como alcoholes e hidrocarburos. Los diluyentes reducen el control del sistema a pero no pueden disolver las resinas. Por lo tanto, la selección de disolventes activos es fundamental, especialmente en los componentes medianos y lentos. La composición de la mezcla de solventes cambia sobretodo el proceso de secado.

Los disolventes activos tienen tolerancia limitada de diluyentes, y si hay un punto durante el secado del sistema en que la concentración de diluyentes exceda la habilidad de los solventes activos para mantener la solución, entonces las resinas pueden precipitarse. También es necesario considerar la solubilidad de todos los componentes del sistema de resinas en los disolventes activos. Los recubrimientos automotrices de uretano, por ejemplo, podrían usar hasta cuatro resinas distintas, cada una con diferente solubilidad. Es necesario que los disolventes activos tengan actividad en todas las resinas.

Utilizando los conceptos de velocidad de evaporación y actividad de los disolventes, normalmente es fácil desarrollar un sistema de disolventes adecuados para alcanzar las propiedades de viscosidad, tiempo de secado, nivelación, buena formación de la película, resistencia al blanqueamiento (velo), resistencia química, y bajo costo.

La concordancia con las normas ambientales, sin embargo, presenta otra dimensión del problema. La reducción de COV se traduce en un mayor uso de solventes activos en lugar de diluyentes, en otras palabras es casi imposible reducir los COV de un sistema sin aumentar su costo. Ahora en el cambiante ambiente legislativo, el formulador tiene que tener una estrategia y métodos múltiples para responder rápidamente a cambios, en las reglas ambientales. También, con el desarrollo del mercado global es necesario entender el reglamento en cada parte del mundo.

Básicamente hay dos maneras para reducir el nivel de COV en cualquier producto: Cambiar la composición de los disolventes o cambiar la definición de COV.

6.2 LA REDUCCIÓN DE COV

La siguiente ecuación es la definición de la concentración de compuestos orgánicos volátiles en cualquier producto.

$$\text{COV} = \frac{\text{Peso de componentes volátiles}}{\text{Volumen del producto}}$$

Hay dos factores que reducen el COV del sistema: una reducción en el peso de los componentes volátiles o un incremento en el volumen del producto. Cuando es posible combinar una reducción en peso de disolventes con un incremento en el volumen del producto, entonces el cambio del nivel de COV es profundo, hay solo dos factores cambiables en esta ecuación, y los remedios para reducir el nivel de COV se limitan como ya se dijo, a cuatro métodos.

El primer método para reducir los COV y la manera usada más comúnmente es el uso de solventes activos en lugar de diluyentes. En este caso los solventes activos disuelven las resinas y reducen la viscosidad del sistema. Con la reducción o eliminación de diluyentes, es posible reducir la concentración de disolventes en la formulación, a la vez que se mantiene la viscosidad. Este concepto es esencial en la formulación de sistemas con niveles de altos sólidos.

Otra estrategia que tiene utilidad es el uso de disolventes con baja densidad. La densidad del disolvente afecta el peso de COV mientras que incrementa el volumen del producto. La reducción de COV por medio de una disminución en la densidad es frecuentemente un efecto secundario de la sustitución de diluyentes con solventes activos. Por ejemplo, si se usara MPK en lugar de tolueno, la cetona es un disolvente más fuerte y permite reducir la cantidad de disolvente; además la densidad de MPK es de 0.81 en comparación con la de 0.87 para el tolueno.

Una opción muy atractiva es la conversión de sistemas de base solvente a sistemas de base agua. Esta tecnología permite una gran reducción en el contenido de COV; pero normalmente los sistemas acuosos requieren cantidades menores de disolventes, como agentes coalescentes, solventes lentos, y anticongelantes. Hay algunos sistemas que pueden tolerar algo de agua, pero la mayoría de resinas no toleran este elemento en las etapas finales de secado.

Un cambio mayor en las regulaciones de COV es el concepto de uso de disolventes de muy baja fotoactividad y que producen pocas cantidades de contaminación de ozono. La producción de contaminación por ozono requiere cuatro componentes: compuestos orgánicos, óxidos de nitrógeno, calor y luz solar. Cada compuesto orgánico tiene su propio nivel de reactividad y producción de ozono. Las leyes recientes reconocen que distintos disolventes contribuyen de manera diferente a la contaminación atmosférica. Ahora ya hay una lista limitada de disolventes exentos del cálculo de COV.

6.2.1 EL USO DE DISOLVENTES ACTIVOS

El uso de diluyentes en un sistema de disolventes reduce el costo, pero impone limitaciones en la formulación. El primer efecto de los diluyentes es la limitación del nivel de sólidos. Los diluyentes baratos no disuelven todas las resinas e incrementan la viscosidad. Para mantener la viscosidad en un nivel útil para aplicar por rociado es necesario usar un bajo nivel de sólidos. También, el nivel aceptable de diluyentes depende de la tolerancia del sistema a disolventes activos y resinas.

Entre los diluyentes comunes se incluyen el tolueno, el xileno, la nafta, la Arominia 100, y los alcoholes minerales. Estos solventes posiblemente no disuelven todas las resinas comunes como derivados de celulosa, acrílicos, melaminas o poliésteres. Cuando la concentración de diluyentes aumenta en sistemas que contienen estos tipos de resinas hay un punto en que los disolventes activos no pueden mantener las resinas en solución. Además, la solubilidad del sistema inicial podría ser adecuada, pero durante el proceso de secado los disolventes activos podrían evaporarse más rápidamente que los diluyentes y esto causaría malformaciones en la película final. Es claro que usar solamente disolventes activos en la formulación evita estas dificultades, pero tiene un costo más alto. Hay ciertos disolventes activos, sin embargo, que pueden reemplazar diluyentes con un efecto mínimo en el costo debido a su bajo precio o elevada actividad.

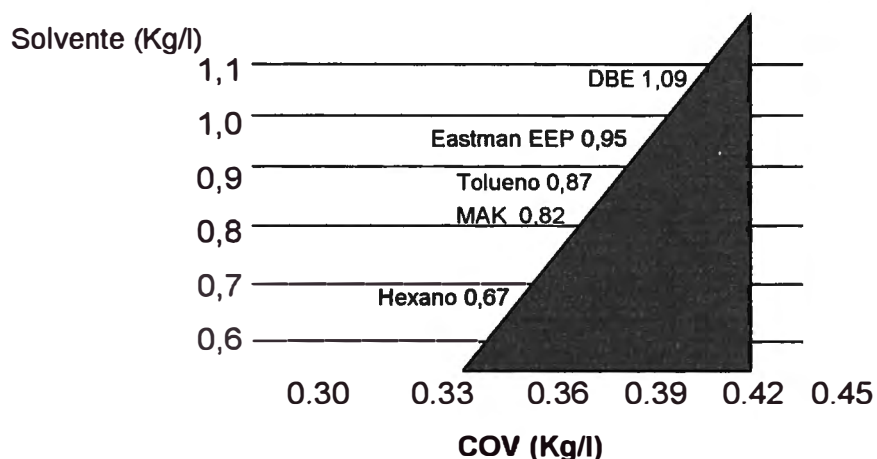
Normalmente los diluyentes comprenden la mayoría de los disolventes de velocidad de evaporación mediana o lenta. Los candidatos para reemplazar el tolueno, el xileno, la nafta, o las mezclas de hidrocarburos deben tener velocidades de evaporación similares y mayor actividad con las resinas que los diluyentes. Hay disolventes especiales que tienen estas propiedades. Los

compuestos de mayor interés son el isobutirato de isobutilo, la metil amil cetona, la metil isoamil cetona y el 3-etil-etoxipropionato.

El isobutirato de isobutilo (IBIB) es un éster que puede reemplazar el xileno. En la tabla 12 (ver anexos) se comparan sus propiedades con las del xileno. Las semejanzas de velocidad de evaporación y actividad con el xileno permite usar el IBIB en su lugar. Quizás la propiedad más importante del IBIB es que su precio es relativamente bajo comparado con otros ésteres. A causa del bajo costo del IBIB el impacto en el costo del sistema es mínimo. En comparación con otros ésteres y cetonas, la actividad del IBIB es relativamente débil. En los casos en que se requiera eliminar los disolventes aromáticos y además incrementar el nivel de sólidos, suele usarse el IBIB en combinación con otros solventes más activos. Los otros disolventes útiles para reemplazar el xileno y el tolueno son el acetato de n-propilo, el acetato de isobutilo, el acetato de propilenglicol metil éter y la metil amil cetona. En la tabla 6 (ver anexos), se comparan las propiedades de estos disolventes con las del xileno y el tolueno.

El uso de los disolventes fuertes como MAK, MIAK o EEP pueden producir reducciones en la viscosidad de la solución o, por el contrario aumentar el nivel de sólidos. Las cetonas tienen una actividad casi universal con las resinas comunes usadas en recubrimientos y tienen velocidades de evaporación lentas (0,4 – 0,5). Estas propiedades permiten usar MAK/MIAK como los disolventes más lentos del sistema. Cuando los solventes MAK o MIAK permanecen en la película después de la evaporación de los otros disolventes, las cetonas mantienen las resinas en solución durante la formación de una película dura. La figura 10 muestra la baja viscosidad de resina en solución que pueden obtenerse con MAK o MIAK. Esta gráfica muestra que es posible reducir el COV de este sistema desde 2,2 Kg/L hasta 1,8 Kg/L con el uso de MAK en lugar de xileno, manteniendo una viscosidad de 200 cps.

Figura 10 Efecto de la densidad del solvente sobre los COV (Peso de solventes fijo a 30% por peso).



6.2.2 LA REDUCCIÓN DE DENSIDAD

Una revisión del cálculo de COV revela que la forma del cálculo es una expresión de densidad: peso sobre volumen. Naturalmente una reducción en la densidad de los disolventes resulta en una reducción de la densidad de la formulación completa y además en una reducción en el nivel de COV. La reducción en densidad por medio del uso de cetonas y ésteres en lugar de solventes aromáticos normalmente es un bono adicional del uso de disolventes activos. Los resultados reportados en la sección anterior muestran la acción de MAK/MIAK para reducir la concentración requerida de solvente. La figura 10 muestra la reducción adicional que se obtiene por medio de la reducción de la densidad.

La eficacia de disolvente para reducir la densidad se limita a la gama de densidades de disolventes disponibles. Las densidades de disolventes comunes varía entre 1,11 Kg/L para el diacetato de etilenglicol hasta 0,67 para el hexano. En realidad, el efecto reductor de COV en la densidad del disolvente es menor pero cuando el COV está cerca del límite, la selección de un disolvente

de baja densidad podría ser un factor esencial. Cuando dos compuestos son casi iguales en actividad, VER y costo, el material con densidad baja es la mejor selección para reducir los COV.

6.2.3 LA INCLUSIÓN DE AGUA

Normalmente los sistemas de recubrimiento tienen poca o ninguna tolerancia al agua. Las resinas comunes no son solubles en agua y muchos disolventes no aceptan agua. Además, el agua es un solvente lento (VER = 0,25 a humedad relativa de 50%) y la presencia de agua en las etapas finales del secado causaría velos o malformaciones de la película. Por otro lado, cuando la fórmula admite algo de agua, no hay un disolvente más efectivo para reducir los COV y el costo del sistema al mismo tiempo.

Cuando es posible incluir agua en el sistema de disolventes, normalmente es necesario proveer un mecanismo para llevar al agua fuera de la película y así evitar el velo o fallas en la película. En este caso es necesario seleccionar un cosolvente que forma un azeótropo con el agua. Un azeótropo es una mezcla de líquidos con un punto de ebullición distinto. Los dos componentes del azeótropo no pueden separarse por destilación o evaporación. El azeótropo se comporta como un compuesto puro. La formación y composición de un azeótropo es una función de las interacciones entre el solvente orgánico y el agua. Los disolventes que forman azeótropos llevan agua al sistema. El efecto del azeótropo depende de su contenido porcentual de agua y del punto de ebullición del sistema. La tabla 7 (ver anexos) tiene una lista de disolventes que forman azeótropos con el agua y sus propiedades.

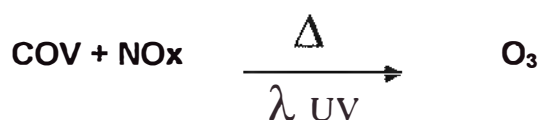
Esta lista de disolventes contiene materiales que llevan agua al sistema durante todo el proceso de secado. Las cetonas son solventes con una VER media, y se evaporan en las etapas tempranas del secado del recubrimiento. Los disolventes lentos llevan consigo agua de la película casi seca y protegen el

recubrimiento contra el velo. El uso de buenos formadores de azeótropos es muy importante en la formulación de esmaltes de uretano cuando la presencia de agua en la película puede formar burbujas, cráteres, y otros defectos severos en el recubrimiento. En general, la eficiencia del azeótropo aumenta con disolventes lentos.

El azeótropo más efectivos utiliza acetato de dietilenglicol butil éter. Este azeótropo contiene 92% de agua; sin embargo, el acetato de EB en bajas concentraciones puede transportar nueve veces más de agua que el peso de disolvente fuera de la película semiseca.

6.2.4 EL USO DE DISOLVENTES EXENTOS

La mayor fuerza detrás del movimiento legislativo para reducir el nivel de COV en recubrimientos es el efecto perjudicial de los vapores orgánicos en el medio ambiente. La introducción de compuestos orgánicos en el aire desencadena una serie de reacciones químicas que ocasionan la generación de ozono en la troposfera:



Los cuatro factores mencionados anteriormente tienen que combinarse en la atmósfera para producir la contaminación de ozono que presenta el problema más crítico a la salud pública. Es necesario entender la composición y las concentraciones de contaminantes del aire para controlar la formación de ozono. Las fuentes de compuestos orgánicos incluyen procesos industriales como la aplicación de pinturas de OEM y la producción de cintas adhesivas, el uso de productos suntuarios como las pinturas y las lacas para el pelo, vapores de gasolina, y la respiración de árboles y plantas. Las mayores fuentes de NO_x en la atmósfera son la combustión de derivados de petróleo y carbón.

En zonas urbanas, el factor que limita la producción de ozono normalmente es la concentración de compuestos orgánicos. Cuando el nivel de combustión de hidrocarburos es alto a causa del transporte y la generación de electricidad, entonces hay un exceso de NO_x en la atmósfera. En estas situaciones es más importante reducir el nivel de contaminación por COV.

Cuando no hay COV en la atmósfera para soportar la formación de ozono, los óxidos de nitrógeno son removidos del aire en forma de lluvia ácida. En realidad no es posible reducir a cero el nivel de COV a causa de las fuentes naturales de generación de hidrocarburos. En el gran panorama de contaminación por COV, la industria de recubrimientos y productos suntuarios es un contribuidor menor al problema, pero es la fuente de COV más controlable.

Una consideración importante para controlar la contaminación atmosférica por medio de la reducción de COV es que cada compuesto orgánico tiene su propia capacidad para producir ozono. Los vapores orgánicos en el aire son descompuestos por la luz ultravioleta. Los productos de descomposición son radicales orgánicos libres que reaccionan con NO_x para formar ozono. El número y estabilidad de los radicales libres que resultan del compuesto orgánico determinan la reactividad con NO_x y el peso de ozono formado. Los compuestos de peso molecular alto producen más radicales libres por molécula en comparación con los compuestos de bajo peso molecular, dado que las moléculas grandes producen más fragmentos de descomposición.

También la estabilidad de los radicales libres es importante. Cuando una molécula orgánica se rompe por la luz UV, los radicales libres se hacen muy reactivos e inestables. Para formar ozono, los radicales libres tienen que encontrar una molécula de NO_x. Los radicales libres que reaccionan con otros componentes del aire no

forman ozono. Un radical relativamente estable tiene más tiempo disponible para encontrar una molécula de NO_x. Los compuestos aromáticos generalmente producen los radicales más fuertes y estables en comparación con los compuestos de hidrocarburos alifáticos y oxigenados.

La norma NOM-123-SEMARNAT-1998 de México reconoce y excluye de consideración ciertos compuestos orgánicos que tienen fotorreactividad y COV mínimos

la acetona, el metano, el etano, el cloro de metilo y el metil cloroformo.

Si se usa la lógica de esta norma, hay otros disolventes que tienen reactividades fotoquímicas menores a los niveles de los compuestos ya exentos. La medida de la fotorreactividad es la Reactividad Incremental Máxima (RIM). Éste método, desarrollado por Carter, determina la cantidad de ozono, en gramos, producida por gramo de compuesto orgánico volátil. La tabla 8 muestra valores de RIM de disolventes comunes en su orden de velocidad de evaporación.

Una investigación de los valores de RIM revela tendencias en el comportamiento de los compuestos. La acetona es el único compuesto en la lista de disolventes exentos que tiene mucha aplicabilidad en la formulación de recubrimientos. El etano está incluido como un estándar de fotorreactividad baja, pero es un gas a temperaturas normales y no es adecuado como disolvente. Además, el cloro de metilo y el metil cloroformo son disolventes fuertes, pero su uso enfrenta otras restricciones a causa de su toxicidad e identificación como compuestos que agotan el ozono en la atmósfera superior. Hay otros compuestos que tienen la posibilidad de exención como COV utilizando el estándar del etano.

El etano tiene una cifra de RIM de 0,24. Utilizando este criterio como límite superior de RIM, hay otros compuestos que se califican

como disolventes exentos. Estos disolventes incluyen el acetato de metilo (RIM=0,073), el acetato de n-butilo (RIM=0,22), el 1-cloro-4-triflorometilbenzeno (Oxsol 100) (RIM=0,113). El problema es que la ley como esta escrita en varios países, no menciona al etano como estándar de fotoactividad máxima y no tiene un mecanismo para incluir otros disolventes con cifras de RIM iguales o menores que los compuestos ya exentos. Además, la lista de disolventes exentos incluye la acetona, que tiene un valor RIM de 0,43, ó dos veces más activo en la formación de ozono en comparación con el etano. Si una RIM de 0,43 es aceptable, entonces el alcohol ter-butílico con RIM de 0,45 también podría considerarse como disolvente exento.

Es interesante notar el efecto de la estructura molecular en el valor de RIM. Por ejemplo las moléculas más reticuladas tienen baja RIM en comparación con las moléculas normales. Un examen de la serie de los alcoholes n-butílico, sec-butílico y ter-butílico revela la tendencia de RIM de 3,34 para el n-butílico, de 1,59 para el sec-butílico, y de 0,45 para el t-butílico.

También los alcoholes producen más ozono que los ésteres; por ejemplo, el alcohol ter-butílico (RIM=0,45) y el acetato de ter-butilo (RIM=0,22). Además, el peso molecular produce un fuerte efecto en la RIM. Este efecto es mostrado en la serie de metanol (RIM=0,71), etanol (RIM=1,69), alcohol n-propílico (RIM=2,74), y alcohol n-butílico (RIM=3,34).

Con esta información es posible calcular el efecto de sustitución de disolventes bajos en RIM. También, cuando se usan disolventes activos y bajos en RIM en lugar de diluyentes, hay un efecto adicional en la reducción de COV. Los solventes exentos no se incluyen en el cálculo de COV; los disolventes activos permiten una reducción en la concentración de volátiles, y los compuestos bajos en densidad reducen la densidad de la formulación. Las tablas 9 a 12 (ver anexos) muestran la sustitución de solventes comunes y

fuertes en la producción de ozono con disolventes que reducen el nivel de COV.

Estos ejemplos muestran el efecto del uso de solventes exentos en una formulación para reducir el nivel de COV. En el caso del xileno, la mezcla de acetato de ter-butilo, acetato de isobutilo, e IBIB no sobrepasa el 25 % de COV si el acetato de terbutilo es reclasificado como no COV.

Otro efecto no considerado en estos ejemplos es la actividad de estas mezclas de disolventes en lugar de diluyentes. En el caso del tolueno y el xileno se usan mezclas de ésteres y cetonas en lugar de disolventes aromáticos. Sin duda, las mezclas de disolventes activos aumentarán la eficiencia del sistema de solventes y permitirán una reducción en la concentración de disolventes que mantengan la viscosidad de la solución. Otro beneficio del uso de disolventes exentos y bajos en RIM comparados con solventes hidrocarbonados es que la mayoría de solventes bajos en RIM forman azeótropos. Este efecto aumenta la tolerancia al agua de la solución y la resistencia al velo de la película seca.

VII. LEGISLACION AMBIENTAL EN EL PERU

El Perú ratificó el Convenio de Viena para la Protección de la Capa de Ozono (1985) el 7 de abril de 1989, mediante Resolución Legislativa N° 24931 que entró en vigor el 6 de julio de 1989.

El Código del Medio Ambiente y los Recursos Naturales, instrumento legal con la mayor jerarquía dentro de la legislación ambiental de nuestro país, fue promulgado mediante Decreto Legislativo N° 613 del 7 de setiembre de 1990.

El Protocolo de Montreal referente a las sustancias que agotan la capa de ozono, fue incorporado a nuestra legislación nacional por el Congreso Constituyente Democrático el 29 de marzo de 1993, por Resolución Legislativa N° 26178, entrando en vigor el 29 de junio de 1993. Posteriormente mediante Decreto Supremo N° 022-99-RE del 07 de mayo de 1999 se aprobó la Enmienda de Copenhague.

El Gobierno del Perú mediante Resolución Suprema N° 359-93-RE del 19 de noviembre de 1993, creó la Comisión de Cambios Climáticos, presidida inicialmente por el Ministerio de Relaciones Exteriores y actualmente por el Consejo Nacional del Ambiente (CONAM), y dentro de ella se conformó el Grupo Nacional de Trabajo para la Implementación del Protocolo de Montreal y para la Implementación del Programa País, en el compromiso de la eliminación progresiva del consumo de las sustancias que deterioran la Capa de Ozono.

Para el control y seguimiento de las tareas que se postularon en el Programa País se creó la Oficina Técnica de Ozono, OTO, que físicamente radica en las Oficinas de la Sub Dirección de Supervisión y Fiscalización Ambiental, Dirección de Asuntos Normativos, órgano ejecutivo del Vice Ministerio de Industrias.

Mediante Ley N° 26410, del 22 de diciembre de 1994, se crea el Consejo Nacional del Ambiente (CONAM), autoridad nacional del ambiente y órgano rector de la política nacional ambiental. Corresponde al CONAM, formular la política nacional ambiental concordante con las políticas económicas y sociales del país. Tiene por finalidad planificar, promover, coordinar, controlar y velar por

el ambiente y el patrimonio natural de la Nación.

En 1997 el CONAM creó el MARCO ESTRUCTURAL DE GESTIÓN AMBIENTAL (MEGA) con el objetivo de garantizar el proceso de coordinación intersectorial entre las entidades y dependencias públicas que poseen competencias ambientales en los diferentes niveles de gobierno, armonizar sus políticas y administrar conflictos, superposiciones, vacíos de competencia y fortalecer la capacidad de gestión ambiental en el sector público y la concertación con el sector privado y la sociedad civil.

En el Perú no se han dado aún normas o dispositivos legales que restrinjan o prohíban el uso de aerosoles, halones y otros tipos de SAO, los cambios en el proceso productivo de estas empresas en el País, se han derivado por motivo de la dependencia tecnológica de empresas transnacionales del exterior, del proceso de creación de conciencia ambiental del empresariado nacional y de la población en general, de la labor de motivación y transmisión de tecnologías alternativas dadas por los consultores internacionales de las Agencias de Implementación del Protocolo de Montreal; y del aprovechamiento de los mecanismos fijados por el Fondo Multilateral del Protocolo de Montreal, entre otros aspectos.

7.1 ACTIVIDADES DE IMPLEMENTACIÓN

Los siguientes proyectos vienen siendo implementados con el financiamiento dado por el Fondo Multilateral del Protocolo de Montreal.

7.1.1 SECTOR SOLVENTES

El trabajo en este sector se inició con la aprobación del proyecto "Asistencia para la preparación de proyectos en el sector solventes" que fue aprobado conjuntamente con el Programa País del Perú, en la Reunión de julio de 1995 del Comité Ejecutivo del Fondo Multilateral. A partir de ello, la Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI), conjuntamente con la Oficina Técnica de Ozono, desarrollaron una ardua labor destinada a

identificar y formular proyectos de reconversión para las empresas del sector de solventes.

Los principales usos de estas sustancias (Tetracloruro de Carbono, 1,1,1-Tricloroetano y CFC-113) en nuestro país, son como solventes en recuperadores y limpiadores de grasa y en la fabricación de tintas y productos veterinarios.

La OTO, previa identificación de las empresas importadoras y usuarias de estas sustancias, recopiló la información requerida a través de los formatos preparados por el consultor de ONUDI, lo que permitió formular proyectos para tres empresas usuarias de 1,1,1-Tricloroetano.

En la XX Reunión del Comité Ejecutivo del Fondo Multilateral del Protocolo de Montreal, llevada a cabo en Montreal del 16-18 de octubre de 1996, se aprobaron los proyectos de reconversión industrial para las empresas FABER CASTELL, CARBOLAN y PAPELES INDUSTRIALES, por un monto total de US\$ 108 275, habiéndose iniciado el proceso de implementación de éstos proyectos en abril de 1997.

Dos de estas empresas utilizan el 1,1,1-Tricloroetano como solvente para el desengrase de las puntas de los bolígrafos que fabrican. La otra empresa utiliza esta sustancia en la fabricación de papel autocopiativo.

7.1.2 PARTICIPACIÓN EN REUNIONES INTERNACIONALES

El Perú ha venido participando activamente en las diferentes Reuniones convocadas por el Secretariado de Ozono, la Secretaría del Fondo Multilateral del Protocolo de Montreal y la Oficina Regional para América Latina y el Caribe del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA).

En el año 1997 fue elegido como integrante del Comité Ejecutivo del Fondo Multilateral del Protocolo de Montreal, en representación del Grupo de

Latinoamérica y el Caribe (GRULAC), habiendo sido reelegido en el año 1998. Asimismo, se presidió el Grupo de Contacto de Pequeña Empresa.

Además, se ha participado en las distintas reuniones, tales como, Conferencia de las Partes y sus reuniones preparatorias, Grupo de Trabajo de Composición Abierta y Reuniones Preparatorias y Reuniones Principales de la Red de Funcionarios Ozono de México, Centroamérica, América del Sur y Caribe de Habla Hispana.

7.1.3 COOPERACIÓN BILATERAL

En el año 1999, a solicitud del PNUMA, el Perú realizó un trabajo de asesoramiento a la Unidad Nacional de Ozono de Bolivia, labor que fue calificada como excelente.

	Firma	Firma	Ratificación*	Ratificación*	Ratificación*	Ratificación*	Ratificación •	Ratificación •
País	Convenio de Viena	Protocolo de Montreal	Convenio de Viena	Protocolo de Montreal	Enmienda de Londres	Enmienda de Copenhague	Enmienda de Montreal	Enmienda de Beijing
Perú	22.3.1985	29.03.1993(Ad)	7.4.1989(R)	31.3.1993(Ad)	31.3.1993(Ad)	7.6.1999(Ad)		

Información suministrada por el Depositario, Oficina de Asuntos Jurídicos de las Naciones Unidas, Nueva York, al 29 de Octubre de 2003. No se ha recibido ninguna información adicional desde esa fecha

VIII. CONCLUSIONES

La contribución de la industria de recubrimientos a la contaminación con COVs probablemente es mínima comparada con la evaporación de combustibles y la producción de NOx por combustión. Sin embargo, la industria de pinturas usualmente emplea disolventes muy fotorreactivos que producen más ozono por kilo que los hidrocarburos de los combustibles, sobretodo en países como el nuestro en el que el desarrollo de nuevas tecnologías en pinturas avanza muy lentamente y no existe aún alguna normativa con respecto al uso de solventes en su fabricación.

El panorama de las regulaciones ambientales para restringir la emisión de Componentes Orgánicos Volátiles sigue cambiando cada año, pero en nuestro país aún no hay ninguna mención al respecto. Si bien el Código del Medio Ambiente y Recursos Naturales, contempla de manera general la protección y conservación del medio ambiente y de los recursos naturales, éste no hace mención específica sobre la reducción de COVs provenientes de la industria de las pinturas.

Existen tres tendencias fuertes en la industria de las pinturas, en cuanto a las restricciones en el uso de disolventes. La reformulación de pinturas a pinturas de altos sólidos, pinturas base agua y pinturas en polvo. Aunque en este trabajo se han mencionado otras nuevas tecnologías, las tres mencionadas anteriormente son las que han cobrado mayor fuerza debido a que su proceso de secado se lleva a condiciones ambientales y no necesita de equipos sofisticados para ello, lo cual incrementaría los costos operativos en la etapa de aplicación, es decir, para el consumidor. En nuestro país, en los últimos años, se ha incrementado el uso de pinturas en polvo, pero como una cuestión de rendimientos y de bajos costos, más no como una alternativa a la reducción de COVs.

La fabricación de pinturas ha pasado de ser un tema únicamente de protección y decoración a un tema también de conservación del medio, debido a que a los solventes empleados en su fabricación están generando problemas muy serios en la capa de ozono, a parte de los muchos otros problemas que genera su

producción a nivel terrestre. Es por ello que se ha empezado a tomar conciencia de su uso y se ha impulsado a buscar alternativas a los solventes de alta fotorreactividad y el desarrollo de nuevas tecnologías en pinturas que sigan combinando la correcta protección anticorrosiva en distintos ambientes, la estética y la reducción de emisiones de COVs.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Pires R., Recubrimientos de poliuretano de dos componentes, Inpra Latina Coatings & Corrosion Control for Latin America. 2002, Vol.7, Nro.7, 20
- (2) Microsoft Encarta Biblioteca de Consulta, 2004, Capa de Ozono, Microsoft Corporation
- (3) Almeida E., Nuevas tecnologías de pintura anticorrosivo en el inicio del siglo XXI, Inpra Latina Coatings & Corrosion Control for Latin America, 2001, Vol.6, Nro.6, 13
- (4) Pires R., Recubrimientos de poliuretano de dos componentes, Inpra Latina Coatings & Corrosion Control for Latin America. 2002, Vol.7, 20
- (5) Agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades, Lista de siglas y acrónimos Anexo B
- (6) Consejo Europeo de pinturas, tintas de impresión y colores artísticos, Guía para la reducción de componentes orgánicos volátiles en pinturas de decoración, 2003, 15
- (7) Daphnia, Sustitución de pinturas al solvente, 1996, Vol 5, 1
- (8) Diario Oficial de las Comunidades Europeas, Directiva 1999/13/CE del Consejo, 1999, L85/4
- (9) Código Federal de Regulaciones de EE.UU, 40 CFR. 51.100, 139
- (10) American Chemistry Council, El futuro de los recubrimientos base solvente, Inpra Latina Coatings & Corrosion Control for Latin America, 2002, Vol.7, 11
- (11) Eastman Chemical Company, Technical data sheet EASTMAN- CAS Nro. 110-43-0, 2003
- (12) Eastman Chemical Company, Technical data sheet EASTMAN- CAS Nro. 110-12-3, 2003
- (13) Eastman Chemical Company, Technical data sheet EASTMAN- CAS Nro. 107-83-9, 2003
- (14) Eastman Chemical Company, Solvent Technology for Present and Future Air Quality Regulations, Publicación M-310, 2
- (15) Zune C., Buysens K., Recubrimientos en polvo curados con UV: características y ventajas, Inpra Latina Coatings & Corrosion Control for Latin America. 2001, Vol.6, Nro. 3, 37.

- (16) Jones F., Perspectivas para las resinas sin COV , Inpra Latina Coatings & Corrosion Control for Latin America. 2001, Vol.6, Nro.4,17
- (17) Rojas T., El revestimiento del futuro , Inpra Latina Coatings & Corrosion Control for Latin America. 2003, Vol.8, Nro.5, 38
- (18) Mitchell M., Altos Sólidos ó Base Agua: Los pros y los contras, Inpra Latina Coatings & Corrosion Control for Latin America. 2003, Vol.8, Nro.1, 21
- (19) Robe G. , Stout R., Solventes para reducir los niveles de COV, Inpra Latina Coatings & Corrosion Control for Latin America. 2000, Vol.5, Nro.6, 16
- (20) Van Ginkel M., Seidewand R., Avances en polímeros base agua para recubrimiento para madera, Inpra Latina Coatings & Corrosion Control for Latin America. 2001, Vol.6, Nro.5, 12
- (21) Valencia M., Una mirada actual a la industria de solventes , Inpra Latina Coatings & Corrosion Control for Latin America. 2002, Vol.7, Nro.6, 9
- (22) Robe G., Recomendaciones para la formulación , Inpra Latina Coatings & Corrosion Control for Latin America. 2002, Vol.8, Nro.6, 20
- (23) Rojas T., Despejando los mitos , Inpra Latina Coatings & Corrosion Control for Latin America. 2002, Vol.8, Nro.6, 32
- (24) Sherwin Williams., Pinturas de Alto Desempeño , Boletín Técnico, 2001, Nro.1
- (25) Anónimo, Solvents Report, Coating World , 2003, 40
- (26) Gobierno de Jalisco Poder Ejecutivo, Norma Oficial Mexicana NOM 123-SEMARNAT, 1999, 2
- (27) TECSUP, Evaluación del Impacto Ambiental, 1, Organismo Ejecutor del Convenio de Cooperación Técnica TECSUP/BID, 2000, 15
- (28) Broekaert M., Polyurea Spray Coatings: The Technology and Latest Developments, Application and Product Development Manager – Coatings, 2002
- (29) Carranza R., Medio Ambiente Problemas & Soluciones, 1ra.Edición, Univ. Nac. Callao, 2001, 10
- (30) MINSA, INAPMAS, Compendio de Legislación Ambiental Peruana Tomo I, 1ra. Edición, Saywa Ediciones, 1995, 5
- (31) Legislación Ambiental Peruana, 1997

ANEXOS



Figura N°5 CONSECUENCIAS DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA

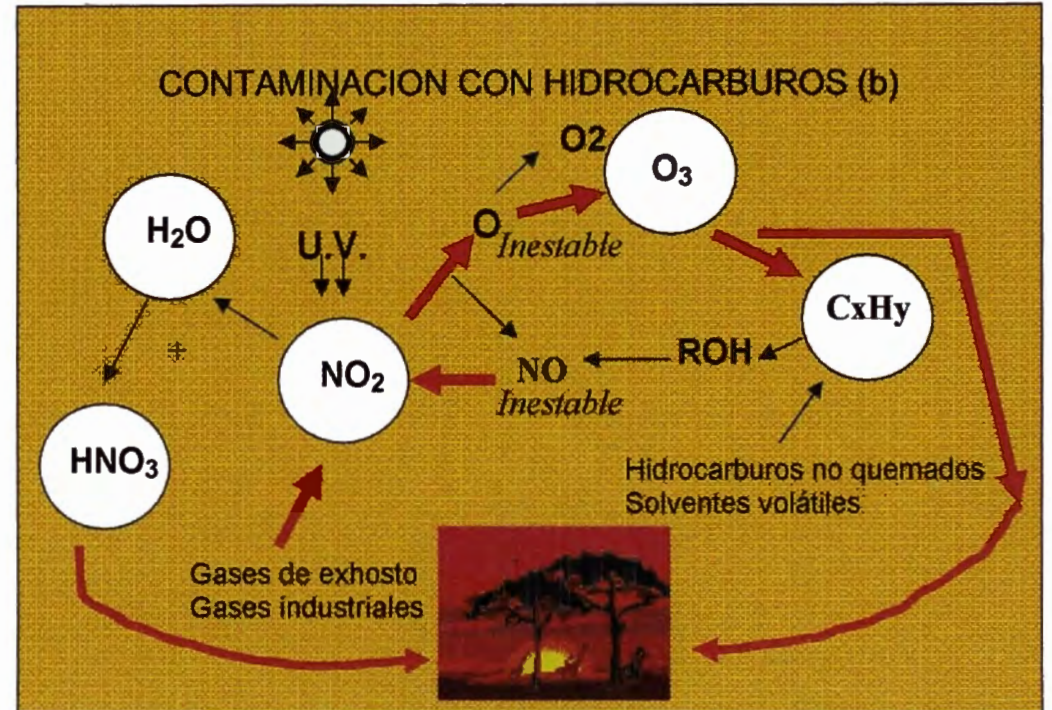
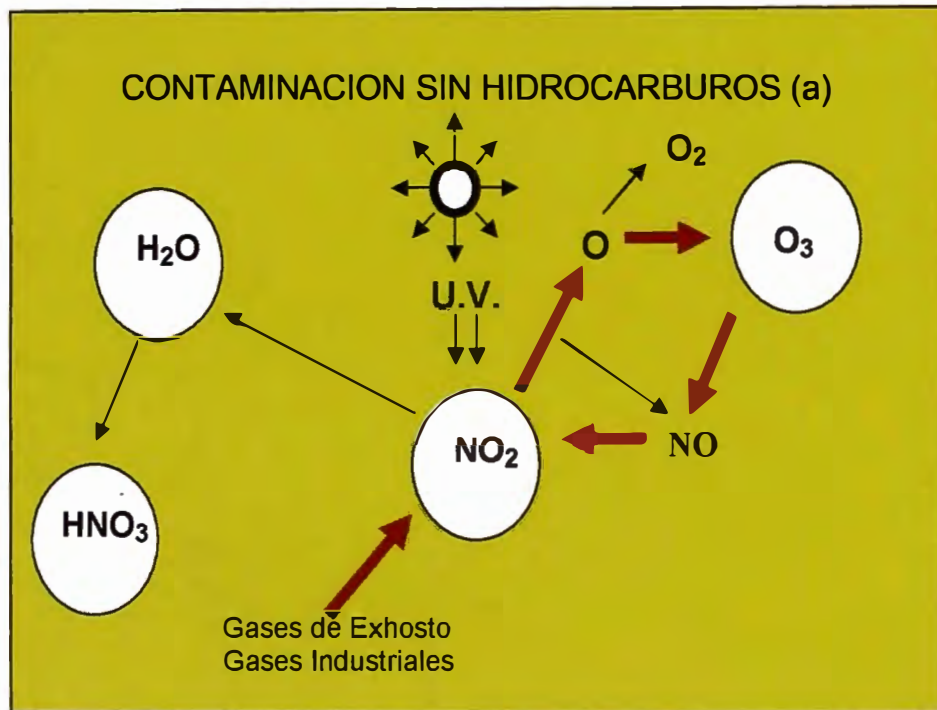


Figura No 7 POLUCIÓN ATMOSFÉRICA EN AUSENCIA (a) Y PRESENCIA (b) DE HIDROCARBUROS



http://www.eastman.com/Brands/Texanol/Texanol_Intro.asp

Introduction

Coalescent for Latex Paints

Texanol ester alcohol, the premier coalescent for latex paints, provides the highest level of film integrity at low levels of coalescent. *Texanol* is suitable for all types of latex paints and maintains good performance regardless of varying:

- Weather conditions
- Substrate porosity

Texanol is one of the many *Eastman* solvent replacements for Exxon Mobil's discontinued *Exxate* solvents.

Other Applications:

The unique balance of properties in *Texanol* also makes it useful for a variety of other applications including:

- Coalescing aid for latex coatings in the architectural, industrial, and maintenance markets
- Replacement for *Exxate* 1000 and 1200 series solvents
- Retarder solvent for use in coil coatings and high-bake enamels
- Solvent for nail polish*
- Chemical intermediate for synthesis of ester derivatives for plasticizers, etc.
- Coalescing aid for floor polishes
- Retarder solvent for solventborne coatings
- Wood preservative carriers
- Floor polishes
- "Sweetener" solvent in lithographic and letterpress oil-based inks
- Coalescing aid for electrodeposition primers/coatings
- Recovery solvent in drilling muds and ore flotation processes

Key Attributes:

- **Efficient:** Low coalescing aid level required to obtain good film integrity, good touch-up properties, and good scrub resistance.
- **Versatile:** Effective with most latex polymers.
- **Ease of use:** Low risk of shocking paints and safe to use in manufacturing.
- **Excellent hydrolytic stability:** Chemically stable in low to high pH latex coatings.

- **Low water solubility:** Maximizes coalescence regardless of weather or substrate porosity.
- **Low freezing point**
- **Low flammability rating**
- **Non-HAP**
- **Non-SARA**
- **Zero VOC under EU 2007 DECO Directive**

*The INCI cosmetic ingredient name for Texanol ester alcohol is Trimethyl hydroxypentyl Isobutyrate

Typical Properties of Texanol Ester Alcohol^a

Specific gravity @ 20°C/20°C	0.95
Weight/volume @ 20°C	
kg/L	0.95
lb/gal (U.S.)	7.90
Solubility @ 20°C, wt%	
In water	3.0
Water in	0.9
Evaporation rate (n-butyl acetate = 1)	0.002
Refractive index @ 20°C	1.4423
Vapor pressure @ 20°C, mm Hg (Pa)	0.010 (1.33)
Vapor pressure @ 25°C, mm Hg (Pa)	0.013 (1.73)
Boiling range @ 760 mm, °C	
Initial boiling point	255
Dry point	260.5
Freezing point, °C (°F)	-50 (-58)
Flash point, Cleveland Open Cup, °C (°F)	120 (248)
^a Properties reported here are typical of average lots. Eastman makes no representation that the materials in any particular shipment will conform exactly to the values given.	



Product Data Sheet

***Eastman* MAK (Methyl n-Amyl Ketone)**

CAS No. 110-43-0

Applications

- Coatings - OEM and Special Purpose
- EXXATE 600 replacement blends
- Letdown solvent for high-solid resins
- Process solvent for high-solids acrylic resins
- Xylene replacement blends

Key Attributes

- **Excellent solvent activity:** Dissolves a wide range of polymers and yields solutions with low viscosities.
- **Low density:** This property and high solvent activity help formulators meet VOC guidelines.
- **Slow evaporation rate:** Good flow and leveling of air dry and thermoset coatings.
- **Low surface tension:** Improves atomization, wetting, flow, and leveling.
- **Urethane grade:** Suitable for use with moisture-sensitive polymers.
- **Non-HAP:** Use level not restricted by Title III of CAA.

Product Description

Eastman MAK (Methyl n-Amyl Ketone) is useful as a polymerization solvent for high-solids acrylic resins. The high boiling point of MAK (150° C) aids in the production of low molecular weight acrylic resins with narrow molecular weight distribution. MAK has a high solvent activity, slow evaporation rate, low density, low surface tension, and high boiling point. These properties make MAK a very good solvent for high-solids coatings. Because regulations limit the weight of solvent per gallon of coating, formulators favor the use of low-density solvents that help reduce the VOC content of a coating. MAK is lower in density than ester, aromatic hydrocarbons, and glycol ether solvents with similar evaporation rates. The low density and high activity of MAK are significant advantages when formulating high-solids coatings to meet VOC guidelines. It is also a very good retarder solvent for cellulosic lacquers. This is one of many *Eastman* solvents that can be used to replace the ExxonMobil's discontinued *Exxate* solvents.

Eastman MAK is an *Eastman* Performance Solvent

Typical Properties

Property	Typical Value, Units
Empirical Formula	C ₇ H ₁₄ O
Molecular Weight	114.19
Color Pt-Co	10 max.
Specific Gravity @ 20°C/20°C	0.818
Wt/Vol @ 20°C	0.82 kg/L (6.8 lb/gal)
Solubility	
in Water, @ 20°C	0.5 wt %
Water in, @ 20°C	1.3 wt %
Evaporation Rate	
(n-butyl acetate = 1)	0.4
(ether = 1)	30.2
Dilution Ratio	
Toluene	3.9
VMP Naphtha	1.2
Refractive Index @ 20°C	1.408
Vapor Density (air = 1)	3.9
Vapor Pressure	
@ 20°C	2.14 mm Hg
@ 55°C	2.8 KPa
Boiling Point @ 760 mm Hg	
Initial	147°C (297°F)
Dry Point	153.5°C (308°F)
Freezing Point	-33°C (-27°F)
Flash Point	
Tag Closed Cup	39°C (102°F)
Tag Open Cup	46°C (115°F)
Fire Point	46°C (115°F)
Flammability Limits in Air, % by Volume	
Lower @ 66°C	1.11 Vol %
Upper @ 121°C	7.9 Vol %
Autoignition Temperature	393°C (740°F)
Azeotropes	
BP	95°C (203.0°F)
Wt % Water	48 wt %
Hansen Solubility Parameters	

Nonpolar	7.9
Polar	2.8
Hydrogen Bonding	2
Total	8.6
Surface Tension @ 20°C	26.1 dynes/cm
TLV PPM 1998	50
Blush Resistance @ 80°F (26.7°C)	93% RH
Electrical Resistance	0.4 Megohms
Expansion Coefficient, per °C @ 20°C	0.00104
Critical Temperature	338.3°C
Critical Pressure	28.8 ATM
Critical Volume	421 ml/g·mol
Heat of Vaporization	9229 cal/g·mol
Heat of Combustion	-979.8 kcal/g·mol
Nitrocellulose Solubility	Active
Maximum Incremental Reactivity (MIR)	2.8
Liquid Viscosity @ 25°C	0.8 cP (mPa·s)
Liquid Heat Capacity @ 27°C	59.69 cal/(g·mol)(°C)
Acidity as Acetic Acid	0.02 wt % max.
Assay	99.0 wt % min.

Comments

Properties reported here are typical of average lots. Eastman makes no representation that the material in any particular shipment will conform exactly to the values given.

Eastman Chemical Company and its marketing affiliates shall not be responsible for the use of this information, or of any product, method, or apparatus mentioned, and you must make your own determination of its suitability and completeness for your own use, for the protection of the environment, and for the health and safety of your employees and purchasers of your products. No warranty is made of the merchantability of fitness of any product, and nothing herein waives any of the Seller's conditions of sale.

13-Oct-2003 2:24:00 PM



Product Data Sheet

Eastman MIAK (Methyl Isoamyl Ketone)

CAS No. 110-12-3

Applications

- Chemical intermediate for anti-ozonants for rubber compounds
- Coatings - OEM and Special Purpose
- Letdown solvent for high-solid resins
- Process solvent for high-solids acrylic resins

Key Attributes

- **Excellent solvent activity:** Dissolves a wide range of polymers and yields solutions with low viscosities.
- **Low density:** This property and high solvent activity help formulators meet VOC guidelines.
- **Slow evaporation rate:** Provides good flow and leveling of air dry and thermoset coatings.
- **Low surface tension:** Improves atomization, wetting, flow, and leveling.
- **Urethane grade:** Suitable for use with moisture-sensitive polymers.
- **Non-HAP:** Use level not restricted by Title III of CAA.

Product Description

Eastman MIAK (Methyl Isoamyl Ketone) is useful as a polymerization solvent for high-solids acrylic resins. The high boiling point of MIAK (144° C) aids in the production of low molecular weight acrylic resins with narrow molecular weight distribution. MIAK has high solvent activity, slow evaporation rate, low density, low surface tension, and a high boiling point. These properties make MIAK a very good solvent for high-solids coatings. Because regulations limit the weight of solvent per gallon of coating, formulators favor the use of low-density solvents that help reduce the VOC content of a coating. MIAK is lower in density than ester, aromatic hydrocarbons, and glycol ether solvents with similar evaporation rates. The low density and high activity of MIAK are significant advantages when formulating low-viscosity, high-solids coatings.

Eastman MIAK is an Eastman Performance Solvent

List of Applications

- Chemical intermediate for anti-ozonants for rubber compounds
- Coatings - OEM and Special Purpose
- Letdown solvent for high-solid resins

- Process solvent for high-solids acrylic resins

Typical Properties

Property	Typical Value, Units
Empirical Formula	$C_7H_{14}O$
Molecular Weight	114.19
Color Pt-Co	10 max.
Specific Gravity @ 20°C/20°C	0.813
Wt/Vol @ 20°C	0.81 kg/L (6.76 lb/gal)
Solubility	
in Water, @ 20°C	0.5 wt %
Water in, @ 20°C	1.2 wt %
Evaporation Rate	
(n-butyl acetate = 1)	0.5
(ether = 1)	24.2
Dilution Ratio	
Toluene	4.1
VMP Naphtha	1.2
Refractive Index @ 20°C	1.4078
Vapor Density (air = 1)	3.9
Vapor Pressure	
@ 20°C	4.5 mm Hg
@ 55°C	3.7 KPa
Boiling Point @ 760 mm Hg	
Initial	141°C (286°F)
Dry Point	148°C (298°F)
Freezing Point	-74°C (-101°F)
Flash Point Tag Closed Cup	36°C (96°F)
Autoignition Temperature	424°C (795°F)
Azeotropes	
BP	94.7°C (202.5°F)
Wt % Water	44 wt %
Hansen Solubility Parameters	
Nonpolar	7.6
Polar	2.8
Hydrogen Bonding	2
Total	8.3
Surface Tension @ 20°C	25.8 dynes/cm

TLV PPM 1998	50
Blush Resistance @ 80°F (26.7°C)	89% RH
Electrical Resistance	0.6 Megohms
Expansion Coefficient, per °C @ 20°C	0.00107
Critical Temperature	327.8°C
Critical Pressure	29.3 ATM
Critical Volume	421 ml/g·mol
Heat of Vaporization	9186 cal/g·mol
Heat of Combustion	-979.9 kcal/g·mol
Liquid Heat Capacity @ 25°C	59.64 cal/(g·mol)(°C)
Liquid Viscosity @ 25°C	0.7 cP (mPa·s)
Nitrocellulose Solubility	Active
Acidity as Acetic Acid	0.01 wt % max.
Assay	98.5 wt % min.

Comments

Properties reported here are typical of average lots. Eastman makes no representation that the material in any particular shipment will conform exactly to the values given.

Eastman Chemical Company and its marketing affiliates shall not be responsible for the use of this information, or of any product, method, or apparatus mentioned, and you must make your own determination of its suitability and completeness for your own use, for the protection of the environment, and for the health and safety of your employees and purchasers of your products. No warranty is made of the merchantability of fitness of any product, and nothing herein waives any of the Seller's conditions of sale.

13-Oct-2003 1:57:35 PM



Product Data Sheet

Eastman MPK (Methyl n-Propyl Ketone)

CAS No. 107-87-9

Applications

- Cleaners
- Gravure printing inks
- Replacement for MEK and MIBK
- Coatings - OEM and Special Purpose
- Letdown solvent for high-solid resins
- Toluene replacement blends

Key Attributes

- **Excellent solvent activity:** Yields solutions with low viscosities for a variety of polymers.
- **Low density:** Combined with high solvent activity helps formulators meet VOC guidelines.
- **Medium evaporation rate:** Good balance of application and drying characteristics, particularly for air-dry, high-solids alkyd enamels and cellulosic lacquers.
- **Urethane grade:** Suitable for use with moisture-sensitive polymers.
- **Non-HAP*:** Alternative to HAP solvents.* MPK (Methyl n-Propyl Ketone) is not on EPA's HAP or SARA list, however it does contain ≤ 10 wt % MIBK, which is on both lists.

Product Description

Eastman MPK (Methyl n-Propyl Ketone) is a medium evaporating, urethane-grade solvent. It is an active solvent for most synthetic resins including acrylics, polyesters, cellulose, epoxies, vinyls, and alkyds. Its high solvency, low density, and medium evaporation rate make it attractive as a letdown solvent for high-solids resins used in formulating coatings with low VOC content.

Eastman MPK - Substitution for Aerospace Cleaning Applications

From cleaning to pre-treatment, tests prove *Eastman* MPK is an effective non-HAP solvent alternative to MEK and Toluene. *Eastman* MPK satisfies the rigorous aerospace performance requirements. It is environmentally friendly, evaporating more slowly than alternative solvents, with no significant contribution to ground-level ozone.

Eastman MPK is an [Eastman Performance Solvent](#)

List of Applications

- Cleaners
- Gravure printing inks
- Replacement for MEK and MIBK
- Coatings - OEM and Special Purpose
- Letdown solvent for high-solid resins
- Toluene replacement blends

Typical Properties

Property	Typical Value, Units
Empirical Formula	C ₅ H ₁₀ O
Molecular Weight	86.13
Color Pt-Co	15 max.
Methyl Isobutyl Ketone	10% max.
Specific Gravity @ 20°C/20°C	0.81
Wt/Vol @ 20°C	0.81 kg/L (6.74 lb/gal)
Solubility	
in Water, @ 20°C	3.1 wt %
Water in, @ 20°C	4.2 wt %
Evaporation Rate	
(n-butyl acetate = 1)	2.3
(ether = 1)	5.3
Dilution Ratio	
Toluene	3.9
VMP Naphtha	1
Refractive Index @ 20°C	1.3902
Vapor Density (air = 1)	2.9
Vapor Pressure	
@ 20°C	27.8 mm Hg
@ 55°C	19.2 KPa
Boiling Point @ 760 mm Hg	
Initial	101°C (214°F)
Dry Point	105°C (221°F)
Freezing Point	-86°C (-123°F)
Flash Point Tag Closed Cup	8°C (46°F)
Autoignition Temperature	449°C (840°F)
Azeotropes	
BP	83.3°C (181.9°F)
Wt % Water	19.5 wt %
Hansen Solubility Parameters	
Nonpolar	7.8

Polar	3.7
Hydrogen Bonding	2.3
Total	8.9
Surface Tension @ 20°C	26.6 dynes/cm
Electrical Resistance	0.3 Megohms
Blush Resistance @ 80°F (26.7°C)	70% RH
TLV PPM 1998	200
Expansion Coefficient, per °C @ 20°C	0.0012
Critical Temperature	287.9°C
Critical Pressure	36.5 ATM
Critical Volume	301 ml/g·mol
Heat of Vaporization	7998 cal/g·mol
Heat of Combustion	-688.3 kcal/g·mol
Liquid Heat Capacity @ 25°C	44 cal/(g·mol)(°C)
Liquid Viscosity @ 25°C	0.7 cP (mPa·s)
Nitrocellulose Solubility	Active
Maximum Incremental Reactivity (MIR)	3.07
Acidity as Acetic Acid	0.01 wt % max.
Assay	90.0 wt % min.

Comments

Properties reported here are typical of average lots. Eastman makes no representation that the material in any particular shipment will conform exactly to the values given.

Eastman Chemical Company and its marketing affiliates shall not be responsible for the use of this information, or of any product, method, or apparatus mentioned, and you must make your own determination of its suitability and completeness for your own use, for the protection of the environment, and for the health and safety of your employees and purchasers of your products. No warranty is made of the merchantability of fitness of any product, and nothing herein waives any of the Seller's conditions of sale.

13-Oct-2003 2:16:37 PM

METHOD 24 - DETERMINATION OF VOLATILE MATTER CONTENT, WATER CONTENT, DENSITY, VOLUME SOLIDS, AND WEIGHT SOLIDS OF SURFACE COATINGS

1.0 Scope and Application.

1.1 Analytes.

Analyte	CAS No.
Volatile organic compounds	No CAS Number assigned
Water	7732-18-5

1.2 Applicability. This method is applicable for the determination of volatile matter content, water content, density, volume solids, and weight solids of paint, varnish, lacquer, or other related surface coatings.

1.3 Precision and Bias. Intra- and inter-laboratory analytical precision statements are presented in Section 13.1. No bias has been identified.

2.0 Summary of Method.

2.1 Standard methods are used to determine the volatile matter content, water content, density, volumesolids, and weight solids of paint, varnish, lacquer, or other related surface coatings.

3.0 Definitions.

3.1 *Waterborne coating* means any coating which contains more than 5 percent water by weight in its volatile fraction.

3.2 *Multicomponent coatings* are coatings that are packaged in two or more parts, which are combined before application. Upon combination a coreactant from one part of the coating chemically reacts, at ambient conditions, with a coreactant from another part of the coating.

3.3 *Ultraviolet (UV) radiation-cured coatings* are coatings which contain unreacted monomers that are polymerized by exposure to ultraviolet light.

4.0 Interferences. [Reserved]

5.0 Safety.

5.1 Disclaimer. This method may involve hazardous materials, operations, and equipment. This test method may not address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of this test method to establish appropriate safety and health practices and to

determine the applicability of regulatory limitations prior to performing this test method.

5.2 Hazardous Components. Several of the compounds that may be contained in the coatings analyzed by this method may be irritating or corrosive to tissues (e.g., heptane) or may be toxic (e.g., benzene, methyl alcohol). Nearly all are fire hazards. Appropriate precautions can be found in reference documents, such as Reference 3 of Section 16.0.

6.0 Equipment and Supplies.

The equipment and supplies specified in the ASTM methods listed in Sections 6.1 through 6.6 (incorporated by reference - see § 60.17 for acceptable versions of the methods) are required: 6.1 ASTM D 1475-60, 80, or 90, Standard Test Method for Density of Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products.

6.2 ASTM D 2369-81, 87, 90, 92, 93, or 95, Standard Test Method for Volatile Content of Coatings.

6.3 ASTM D 3792-79 or 91, Standard Test Method for Water Content of Water Reducible Paints by Direct Injection into a Gas Chromatograph.

6.4 ASTM D 4017-81, 90, or 96a, Standard Test Method for Water in Paints and Paint Materials by the Karl Fischer Titration Method.

6.5 ASTM 4457-85 (Reapproved 1991), Standard Test Method for Determination of Dichloromethane and 1,1,1-Trichloroethane in Paints and Coatings by Direct Injection into a Gas Chromatograph.

6.6 ASTM D 5403-93, Standard Test Methods for Volatile Content of Radiation Curable Materials.

7.0 Reagents and Standards.

7.1 The reagents and standards specified in the ASTM methods listed in Sections 6.1 through 6.6 are required.

8.0 Sample Collection, Preservation, Storage, and Transport.

8.1 Follow the sample collection, preservation, storage, and transport procedures described in Reference 1 of Section 16.0.

9.0 Quality Control.

9.1 Reproducibility (**NOTE:** Not applicable to UV radiation-cured coatings). The variety of coatings that may be subject to analysis makes it necessary to verify the

ability of the analyst and the analytical procedures to obtain reproducible results for the coatings tested. Verification is accomplished by running duplicate analyses

on each sample tested (Sections 11.2 through 11.4) and comparing the results with the intra-laboratory precision statements (Section 13.1) for each parameter.

9.2 Confidence Limits for Waterborne Coatings. Because of the inherent increased imprecision in the determination of the VOC content of waterborne coatings as the weight percent of water increases, measured parameters for waterborne coatings are replaced with appropriate confidence limits (Section 12.6). These confidence limits are based on measured parameters and inter-laboratory precision statements.

10.0 Calibration and Standardization.

10.1 Perform the calibration and standardization procedures specified in the ASTM methods listed in Sections 6.1 through 6.6.

11.0 Analytical Procedure.

Additional guidance can be found in Reference 2 of Section 16.0.

11.1 Non Thin-film Ultraviolet Radiation-cured (UV radiation-cured) Coatings.

11.1.1 Volatile Content. Use the procedure in ASTM D 5403 to determine the volatile matter content of the coating except the curing test described in NOTE 2 of ASTM D 5403 is required.

11.1.2 Water Content. To determine water content, follow Section 11.3.2.

11.1.3 Coating Density. To determine coating density, follow Section 11.3.3.

11.1.4 Solids Content. To determine solids content, follow Section 11.3.4.

11.1.5 To determine if a coating or ink can be classified as a thin-film UV cured coating or ink, use the equation in Section 12.2. If C is less than 0.2 g and A is greater than or equal to 225 cm² (35 in²) then the coating or ink is considered a thin-film UV radiation-cured coating and ASTM D 5403 is not applicable.

NOTE: As noted in Section 1.4 of ASTM D 5403, this method may not be applicable to radiation curable materials wherein the volatile material is water.

11.2 Multi-component Coatings

11.2.1 Sample Preparation.

11.2.1.1 Prepare about 100 ml of sample by mixing the components in a storage container, such as a glass jar with a screw top or a metal can with a cap. The storage container should be just large enough to hold the

mixture. Combine the components (by weight or volume) in the ratio recommended by the manufacturer. Tightly close the container between additions and during mixing to prevent loss of volatile materials. However, most manufacturers mixing instructions are by volume. Because of possible error caused by expansion of the liquid when measuring the volume, it is recommended that the components be combined by weight. When weight is used to combine the components and the manufacturer's recommended ratio is by volume, the density must be determined by Section 11.3.3.

11.2.1.2 Immediately after mixing, take aliquots from this 100 ml sample for determination of the total volatile content, water content, and density.

11.2.2 Volatile Content. To determine total volatile content, use the apparatus and reagents described in ASTM D2369 Sections 3 and 4 (incorporated by reference - see § 60.17 for the approved versions of the standard), respectively, and use the following procedures:

11.2.2.1 Weigh and record the weight of an aluminum foil weighing dish. Add 3 + 1 ml of suitable solvent as specified in ASTM D2369 to the weighing dish. Using a syringe as specified in ASTM D2369, weigh to 1 mg, by difference, a sample of coating into the weighing dish. For coatings believed to have a volatile content less than 40 weight percent, a suitable size is 0.3 + 0.10 g, but for coatings believed to have a volatile content greater than 40 weight percent, a suitable size is 0.5 + 0.1 g.

NOTE: If the volatile content determined pursuant to Section 12.4 is not in the range corresponding to the sample size chosen repeat the test with the appropriate sample size. Add the specimen dropwise, shaking (swirling) the dish to disperse the specimen completely in the solvent. If the material forms a lump that cannot be dispersed, discard the specimen and prepare a new one. Similarly, prepare a duplicate. The sample shall stand for a minimum of 1 hour, but no more than 24 hours prior to being oven cured at 110 + 5EC (230 + 9EF) for 1 hour.

11.2.2.2 Heat the aluminum foil dishes containing the dispersed specimens in the forced draft oven for 60 min at 110 + 5EC (230 + 9EF). Caution -- provide adequate ventilation, consistent with accepted laboratory practice, to prevent solvent vapors from accumulating to a dangerous level.

11.2.2.3 Remove the dishes from the oven, place immediately in a desiccator, cool to ambient temperature, and weigh to within 1 mg.

11.2.2.4 Run analyses in pairs (duplicate sets) for each coating mixture until the criterion in Section 11.4 is met. Calculate Wv following Equation 24-2 and record the arithmetic average.

11.2.3 Water Content. To determine water content, follow Section 11.3.2.

11.2.4 Coating Density. To determine coating density, follow Section 11.3.3.

11.2.5 Solids Content. To determine solids content, follow Section 11.3.4.

11.2.6 Exempt Solvent Content. To determine the exempt solvent content, follow Section 11.3.5.

NOTE: For all other coatings (i.e., water- or solvent-borne coatings) not covered by multicomponent or UV radiation-cured coatings, analyze as shown below:

11.3 Water- or Solvent-borne coatings.

11.3.1 Volatile Content. Use the procedure in ASTM D 2369 to determine the volatile matter content (may include water) of the coating.

11.3.1.1 Record the following information:

W1 = weight of dish and sample before heating, g

W2 = weight of dish and sample after heating, g

W3 = sample weight, g.

11.3.1.2 Calculate the weight fraction of the volatile matter (W_v) for each analysis as shown in Section 12.3.

11.3.1.3 Run duplicate analyses until the difference between the two values in a set is less than or equal to the intra-laboratory precision statement in Section 13.1.

11.3.1.4 Record the arithmetic average (\bar{W}_v).

11.3.2 Water Content. For waterborne coatings only, determine the weight fraction of water (W_w) using either ASTM D 3792 or ASTM D 4017.

11.3.2.1 Run duplicate analyses until the difference between the two values in a set is less than or equal to the intra-laboratory precision statement in Section 13.1.

11.3.2.2 Record the arithmetic average (\bar{W}_w).

11.3.3 Coating Density. Determine the density (D_c , kg/l) of the surface coating using the procedure in ASTM D1475.

11.3.3.1 Run duplicate analyses until each value in a set deviates from the mean of the set by no more than the intra-laboratory precision statement in Section 13.1.

11.3.3.2 Record the arithmetic average (\bar{D}_c).

11.3.4 Solids Content. Determine the volume fraction (V_s) solids of the coating by calculation using the manufacturer's formulation.

11.3.5 Exempt Solvent Content. Determine the weight fraction of exempt solvents (W_E) by using ASTM Method D4457.

Run a duplicate set of determinations and record the arithmetic average (W_E).

11.4 Sample Analysis Criteria. For W_v and W_w , run duplicate analyses until the difference between the two values in a set is less than or equal to the intralaboratory precision statement for that parameter. For D_c , run duplicate analyses until each value in a set deviates from the mean of the set by no more than the intralaboratory precision statement. If, after several attempts, it is concluded that the ASTM procedures cannot be used for the specific coating with the established intra-laboratory precision (excluding UV radiation-cured coatings), the U.S. Environmental

Protection Agency (EPA) will assume responsibility for providing the necessary procedures for revising the method or precision statements upon written request to: Director, Emissions, Monitoring, and Analysis Division, MD-14, Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 27711.

12.0 Calculations and Data Analysis.

12.1 Nomenclature.

A = Area of substrate, cm², (in²).

C = Amount of coating or ink added to the substrate, g.

D_c = Density of coating or ink, g/cm³ (g/in³).

F = Manufacturer's recommended film thickness, cm (in).

W_o = Weight fraction of nonaqueous volatile matter, g/g.

W_s = Weight fraction of solids, g/g.

W_v = Weight fraction of the volatile matter, g/g.

W_w = Weight fraction of the water, g/g.

12.2 To determine if a coating or ink can be classified as a thin-film UV cured coating or ink, use the following equation:

$$C = F A D_c$$

12.3 Calculate W_v for each analysis as shown below:

$$W_v = \frac{W_1 - W_2}{W_3}$$

12.4 Nonaqueous Volatile Matter.

12.4.1 Solvent-borne Coatings.

$$W_o = W_v$$

12.4.2 Waterborne Coatings.

$$W_o = W_v - W_w$$

12.4.3 Coatings Containing Exempt Solvents.

$$W_o = W_v - W_e - W_w$$

12.5 Weight Fraction Solids.

$$W_s = 1 - W_v$$

12.6 Confidence Limit Calculations for Waterborne Coatings. To calculate the lower confidence limit, subtract the appropriate inter-laboratory precision value from the measured mean value for that parameter. To calculate the upper confidence limit, add the appropriate inter-laboratory precision value to the measured mean value for that parameter. For W_v and D_c, use the lower confidence limits; for W_w, use

the upper confidence limit. Because W_s is calculated, there is no adjustment for this parameter.

13.0 Method Performance.

13.1 Analytical Precision Statements. The intra- and inter-laboratory precision statements are given in Table 24-1 in Section 17.0.

14.0 Pollution Prevention. [Reserved]

15.0 Waste Management. [Reserved]

16.0 References.

Same as specified in Section 6.0, with the addition of the following:

1. Standard Procedure for Collection of Coating and Ink Samples for Analysis by Reference Methods 24 and 24A. EPA-340/1-91-010. U.S. Environmental Protection Agency, Stationary Source Compliance Division, Washington, D.C. September 1991.
2. Standard Operating Procedure for Analysis of Coating and Ink Samples by Reference Methods 24 and 24A. EPA-340/1-91-011. U.S. Environmental Protection Agency, Stationary Source Compliance Division, Washington, D.C. September 1991.
3. Handbook of Hazardous Materials: Fire, Safety, Health. Alliance of American Insurers. Schaumburg, IL. 1983.

I

(Actos cuya publicación es una condición para su aplicabilidad)

DIRECTIVA 1999/13/CE DEL CONSEJO

de 11 de marzo de 1999

relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones

EL CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA,

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Europea y, en particular, el apartado 1 de su artículo 130 S,

Vista la propuesta de la Comisión ⁽¹⁾,

Visto el dictamen del Comité Económico Social ⁽²⁾,

De conformidad con el procedimiento establecido en el artículo 189 C del Tratado ⁽³⁾,

(1) Considerando que el Programa de acción de la Comunidad Europea sobre el medio ambiente aprobado por el Consejo y los Representantes de los Gobiernos de los Estados miembros, reunidos en el seno del Consejo, mediante las Resoluciones de 22 de noviembre de 1973 ⁽⁴⁾, 17 de mayo de 1977 ⁽⁵⁾, 7 de febrero de 1983 ⁽⁶⁾, 19 de octubre de 1987 ⁽⁷⁾ y 1 de febrero de 1993 ⁽⁸⁾, insisten en la importancia de la prevención y reducción de la contaminación atmosférica;

(2) Considerando que la Resolución de 19 de octubre de 1987 resalta la importancia de una acción comunitaria que deberá centrarse, entre otros, en la aplicación de normas apropiadas para lograr un nivel elevado de protección de la salud pública y del medio ambiente;

(3) Considerando que la Comunidad y sus Estados miembros son partes en el Protocolo del Convenio de 1979 sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia, relativo al control de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) para reducir sus flujos transfronterizos y los flujos de los productos oxidantes fotoquímicos secundarios derivados de ellos, de forma que queden protegidos de los efectos adversos la salud humana y el medio ambiente;

(4) Considerando que la contaminación debida a compuestos orgánicos volátiles en un Estado miembro suele afectar a la atmósfera y a las aguas de otros Estados miembros; que, de conformidad con el artículo 130 R del Tratado, se requiere una acción comunitaria a tal fin;

(5) Considerando que el uso de disolventes orgánicos en ciertas actividades e instalaciones, debido a sus características, da lugar a emisiones de compuestos orgánicos a la atmósfera que pueden ser nocivas para la salud pública y/o contribuye a la formación local y transfronteriza de oxidantes fotoquímicos en la capa límite de la troposfera, que producen perjuicios a recursos naturales de importancia vital para la economía y el medio ambiente y, en ciertas condiciones de exposición, tienen efectos nocivos sobre la salud humana;

(6) Considerando que la elevada incidencia de altas concentraciones de ozono troposférico en los últimos

⁽¹⁾ DO C 99 de 26.3.1997, p. 32.

⁽²⁾ DO C 287 de 22.9.1997, p. 55.

⁽³⁾ Dictamen del Parlamento Europeo de 14 de enero de 1998 (DO C 34 de 2.2.1998, p. 75), Posición común del Consejo de 16 de junio de 1998 (DO C 248 de 7.8.1998, p. 1) y Decisión del Parlamento Europeo de 21 de octubre de 1998 (DO C 341 de 9.11.1998, p. 70).

⁽⁴⁾ DO C 112 de 20.12.1973, p. 1.

⁽⁵⁾ DO C 139 de 13.6.1977, p. 1.

⁽⁶⁾ DO C 46 de 17.2.1983, p. 1.

⁽⁷⁾ DO C 328 de 7.12.1987, p. 1.

⁽⁸⁾ DO C 138 de 1.2.1993, p. 1.

años ha provocado la alarma generalizada con respecto a su efecto sobre la salud pública y el medio ambiente;

- (7) Considerando que, por tanto, es necesaria una acción preventiva para proteger la salud pública y el medio ambiente de las consecuencias de las emisiones particularmente nocivas derivadas del uso de disolventes orgánicos y garantizar a los ciudadanos el derecho a un entorno limpio y sano;
- (8) Considerando que las emisiones de compuestos orgánicos pueden evitarse o reducirse en muchas actividades e instalaciones ya que se dispone o se dispondrá en los próximos años de sustitutos potencialmente menos nocivos; que, cuando no se disponga de sustitutos apropiados, deben tomarse otras medidas técnicas para reducir las emisiones al medio ambiente en la medida en que sea técnica y económicamente posible;
- (9) Considerando que el uso de disolventes orgánicos y las emisiones de compuestos orgánicos que producen los efectos más graves sobre la salud pública deben reducirse en la medida en que sea técnicamente posible;
- (10) Considerando que las instalaciones y procesos contemplados en la presente Directiva deben, al menos, estar registrados, si no están sujetos a autorización con arreglo a la legislación comunitaria o nacional;
- (11) Considerando que las actividades e instalaciones existentes tienen que adaptarse, en su caso de forma que cumplan los requisitos establecidos para las instalaciones y actividades nuevas dentro de un período de tiempo apropiado; que este período de tiempo debe ser coherente con el plazo establecido para el cumplimiento de la Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre de 1996, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación ⁽¹⁾;
- (12) Considerando que las partes de las instalaciones existentes que sean objeto de modificaciones sustanciales deben ser, como una cuestión de principio, conformes a las exigencias aplicables a las nuevas instalaciones por lo que respecta al equipo que se haya modificado sustancialmente;
- (13) Considerando que los disolventes orgánicos se utilizan en numerosos tipos diferentes de instalaciones y actividades de manera que, además de los requisitos generales, debieran definirse requisitos específicos, fijando al mismo tiempo umbrales relativos al tamaño de las instalaciones o actividades que entran en el ámbito de aplicación de la presente Directiva;
- (14) Considerando que un elevado nivel de protección del medio ambiente requiere el establecimiento y la aplicación de limitaciones a la emisión de compuestos orgánicos y unas condiciones apropiadas de funcionamiento (de acuerdo con el principio de las

mejores técnicas disponibles) con respecto a determinadas instalaciones y actividades que utilizan disolventes orgánicos en la Comunidad;

- (15) Considerando que, en algunos casos los Estados miembros pueden eximir al operador del cumplimiento de los valores límite de emisión debido a que otras medidas, como el uso de productos o técnicas con bajo contenido en disolvente o exentos de ellos, ofrecen la posibilidad de lograr unas reducciones equivalentes de las emisiones;
- (16) Considerando que deben tenerse en cuenta, de forma adecuada, las medidas de limitación de las emisiones que se hayan tomado antes de la entrada en vigor de la presente Directiva;
- (17) Considerando que determinados Estados miembros han tomado ya medidas para reducir los COV que pueden no ser compatibles con las medidas previstas en la presente Directiva; que otros enfoques pueden permitir alcanzar los objetivos de la presente Directiva de forma más eficaz que la aplicación de valores límites uniformes de emisión; que, por tanto, los Estados miembros pueden estar exentos del cumplimiento de las limitaciones de emisión si aplican un plan nacional que conduzca en el período de aplicación de la presente Directiva a una reducción al menos igual de las emisiones de compuestos orgánicos procedentes de estas actividades e instalaciones;
- (18) Considerando que las instalaciones existentes correspondientes al ámbito de la Directiva 96/61/CE incluidas en planes nacionales no pueden quedar, bajo ningún concepto, exentas de las disposiciones de esa Directiva, incluido el apartado 4 de su artículo 9;
- (19) Considerando que en muchos casos puede permitirse que las instalaciones pequeñas y medianas, tanto nuevas como ya existentes, observen requisitos algo menos estrictos para mantener su competitividad;
- (20) Considerando que para la limpieza en seco es adecuado un umbral cero, sin perjuicio de las exenciones que se especifiquen;
- (21) Considerando que es necesario supervisar las emisiones, incluida la aplicación de medidas técnicas, para evaluar las concentraciones en masa o la cantidad de contaminantes cuya liberación al medio ambiente esté permitida;
- (22) Considerando que el operador debe reducir las emisiones de disolventes orgánicos, incluidas las emisiones fugaces, y de compuestos orgánicos; que un plan de gestión de disolventes constituye un instrumento importante para controlar dicha reducción; que, aunque pueda proporcionar algunas orientaciones, el plan de gestión de disolventes no está desarrollado en un grado que permita establecer una metodología comunitaria;
- (23) Considerando que los Estados miembros deben establecer un procedimiento y unas medidas aplicables en caso de superación de las limitaciones de emisión;

(1) DO L 257 de 10.10.1996, p. 26.

- (24) Considerando que la Comisión y los Estados miembros deben colaborar para asegurar el intercambio de información sobre la aplicación de la presente Directiva y sobre los progresos realizados en la búsqueda de soluciones de sustitución,

suponga un aumento de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles de más del 25 %. Toda modificación que, a juicio de la autoridad competente, pueda tener efectos negativos significativos para la salud humana o el medio ambiente constituye asimismo una modificación sustancial;

HA ADOPTADO LA PRESENTE DIRECTIVA:

Artículo 1

Objeto y ámbito de aplicación

La presente Directiva tiene por objeto prevenir o reducir los efectos directos o indirectos de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles al medio ambiente, principalmente a la atmósfera, y los riesgos potenciales para la salud humana, por medio de medidas y procedimientos que deben aplicarse en las actividades definidas en el anexo I, en la medida en que se lleven a cabo por encima de los umbrales de consumo de disolvente enumerados en el anexo II A.

para todas las demás instalaciones, toda modificación de su capacidad nominal que suponga un aumento de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles de más del 10 %. Toda modificación que, a juicio de la autoridad competente, pueda tener efectos negativos significativos para la salud humana o el medio ambiente constituye asimismo una modificación sustancial;

Artículo 2

Definiciones

A efectos de la presente Directiva, se entenderá por:

- 1) «instalación»: toda unidad técnica fija donde se lleven a cabo una o más de las actividades comprendidas en el ámbito de aplicación definido en el artículo 1 y cualesquiera otras actividades directamente asociadas que estén técnicamente relacionadas con las actividades realizadas en dicho emplazamiento y que puedan afectar a las emisiones;
- 2) «instalación existente»: toda instalación en funcionamiento o, en el marco de la legislación vigente antes de la fecha de aplicación de la presente Directiva, instalación autorizada o registrada o que haya sido objeto, en opinión de la autoridad competente, de una solicitud completa de autorización, siempre que dicha instalación se ponga en servicio, a más tardar, un año después de la fecha de aplicación de la presente Directiva;
- 3) «pequeña instalación»: toda instalación incluida en la zona de umbrales mínimos de los puntos 1, 3, 4, 5, 8, 10, 13, 16 o 17 del anexo II A o para las demás actividades del anexo II A con un consumo de disolventes inferior a 10 toneladas/año;
- 4) «modificación sustancial»:

cuando se trate de una instalación incluida en el ámbito de aplicación de la Directiva 96/61/CE, la definición especificada en dicha Directiva;

con respecto a una instalación pequeña, toda modificación de su capacidad nominal que

- 5) «autoridad competente»: la autoridad u organismos responsables, según las disposiciones legales de los Estados miembros, de llevar a cabo las obligaciones derivadas de la presente Directiva;
- 6) «operador»: toda persona física o jurídica que explote o controle la instalación o, cuando así lo disponga la legislación nacional, en quien haya sido delegado el poder económico de decisión sobre el funcionamiento técnico de la instalación;
- 7) «autorización»: toda autorización escrita por la que la autoridad competente concede el permiso para funcionar a toda una instalación o a parte de una instalación;
- 8) «registro»: todo procedimiento, especificado en la legislación, que suponga al menos la notificación a la autoridad competente por el operador de su intención de explotar una instalación o una actividad incluida en el ámbito de aplicación de la presente Directiva;
- 9) «emisión»: todo vertido al medio ambiente de compuestos orgánicos volátiles procedentes de una instalación;
- 10) «emisiones fugaces»: toda emisión, no contenida en gases residuales, de compuestos orgánicos volátiles al aire, suelo y agua, así como, salvo que se indique lo contrario en el anexo II, los disolventes contenidos en cualesquiera productos. Quedan incluidas las emisiones no capturadas liberadas al ambiente exterior por las ventanas, puertas, respiraderos y aberturas similares;
- 11) «gases residuales»: todo vertido gaseoso final al aire que contenga compuestos orgánicos volátiles u otros contaminantes, procedente de una chimenea o equipo de disminución. El flujo volumétrico debe expresarse en m³/h en condiciones normales;
- 12) «emisiones totales»: la suma de las emisiones fugaces y de las emisiones de gases residuales;

- 13) «valor límite de emisión»: la masa de compuestos orgánicos volátiles, expresada en términos de determinados parámetros específicos, de la concentración, del porcentaje y/o del nivel de emisión, calculado en condiciones normales (N), que no puede excederse durante uno o más períodos de tiempo;
- 14) «sustancia»: todo elemento químico y sus compuestos, según se presentan en estado natural o producidos por la industria, ya sea en forma sólida, líquida o gaseosa;
- 15) «preparado»: toda mezcla o solución compuesta por dos o más sustancias;
- 16) «compuesto orgánico»: todo compuesto que contenga al menos el elemento carbono y uno o más de los siguientes: hidrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, fósforo, silicio o nitrógeno, salvo los óxidos de carbono y los carbonatos y bicarbonatos inorgánicos;
- 17) «compuesto orgánico volátil (COV)»: todo compuesto orgánico que tenga a 293,15 K una presión de vapor de 0,01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso. A efectos de la presente Directiva, se considerará compuesto orgánico volátil la fracción de creosota que sobrepase este valor de presión de vapor a 293,15 K;
- 18) «disolvente orgánico»: todo compuesto orgánico volátil que se utilice solo o en combinación con otros agentes, sin sufrir ningún cambio químico, para disolver materias primas, productos o materiales residuales, o se utilice como agente de limpieza para disolver la suciedad, o como disolvente, o como medio de dispersión, o como modificador de la viscosidad, o como agente tensoactivo, o plastificante o conservador;
- 19) «disolvente orgánico halogenado»: todo disolvente orgánico que contenga al menos un átomo de bromo, cloro, flúor o yodo por molécula;
- 20) «recubrimiento»: todo preparado, incluidos todos los disolventes orgánicos o preparados que contengan disolventes orgánicos necesarios para su debida aplicación, que se utilice para obtener un efecto decorativo, protector o de otro tipo sobre una superficie;
- 21) «adhesivo»: todo preparado, incluidos todos los disolventes orgánicos o preparados que contengan disolventes orgánicos necesarios para su debida aplicación, utilizado para pegar partes separadas de un producto;
- 22) «tinta»: todo preparado, incluidos todos los disolventes orgánicos o preparados que contengan disolventes orgánicos necesarios para su debida aplicación, que se utilice en un proceso de imprenta para imprimir texto o imágenes en una superficie;
- 23) «barniz»: todo recubrimiento transparente;
- 24) «consumo»: toda entrada de disolventes orgánicos en una instalación por año natural, o cualquier otro período de doce meses, menos los compuestos orgánicos volátiles que se recuperen para su reutilización;
- 25) «entrada»: la cantidad de disolventes orgánicos y la cantidad de los mismos contenida en los preparados utilizados al desarrollar una actividad, incluidos los disolventes reciclados dentro o fuera de la instalación, y que se contabilizan cada vez que se utilizan para desarrollar la actividad;
- 26) «reutilización de disolventes orgánicos»: toda utilización de disolventes orgánicos recuperados de una instalación con cualquier fin técnico o comercial, incluida su utilización como combustible, pero excluida la eliminación definitiva de tales disolventes orgánicos recuperados como residuos;
- 27) «flujo de masa»: la cantidad de compuestos orgánicos volátiles liberados, expresada en unidad de masa/hora;
- 28) «capacidad nominal»: entrada máxima en términos de masa de disolventes orgánicos en una instalación según la media a lo largo de un día, si la instalación funciona en condiciones de funcionamiento normal con su producción de diseño;
- 29) «funcionamiento normal»: todo período de funcionamiento de una instalación o actividad, excepto las operaciones de puesta en marcha y parada y de mantenimiento del equipo;
- 30) «condiciones controladas»: las condiciones en las que una instalación funcione de forma que los compuestos orgánicos volátiles liberados durante la actividad se recojan y viertan de un modo controlado mediante una chimenea o un equipo de disminución, por lo que no son totalmente fugaces;
- 31) «condiciones normales»: la temperatura de 273,15 K y la presión de 101,3 KPa;
- 32) «media de 24 horas»: la media aritmética de todas las lecturas válidas tomadas durante el período de 24 horas de funcionamiento normal;
- 33) «operaciones de puesta en marcha y parada»: toda operación realizada al poner una actividad, un artículo del equipo o un depósito en servicio o fuera de servicio, o ponerlo o sacarlo de un estado de reposo. No deben considerarse como puesta en marcha y parada las fases de las actividades que oscilen periódicamente.

Artículo 3**Obligaciones aplicables a las instalaciones nuevas**

Los Estados miembros adoptarán las medidas necesarias para que:

- 1) todas las instalaciones nuevas cumplan los artículos 5, 8 y 9;
- 2) todas las instalaciones nuevas que no están contempladas en la Directiva 96/61/CE sean objeto de registro o autorización antes de entrar en funcionamiento.

Artículo 4**Obligaciones aplicables a las instalaciones existentes**

Sin perjuicio de las disposiciones de la Directiva 96/61/CE, los Estados miembros adoptarán las medidas necesarias para que:

- 1) las instalaciones existentes cumplan con los requisitos de los artículos 5, 8 y 9 a más tardar el 31 de octubre de 2007;
- 2) todas las instalaciones existentes hayan sido registradas o autorizadas el 31 de octubre de 2007 a más tardar;
- 3) aquellas instalaciones que deban ser autorizadas o registradas de acuerdo con el sistema de reducción mencionado en el anexo II B, notifiquen este hecho a las autoridades competentes a más tardar el 31 de octubre de 2005;

- 4) cuando una instalación

sea objeto de una modificación sustancial, o

quede incluida en el ámbito de aplicación de la presente Directiva por primera vez como consecuencia de una modificación sustancial,

la parte de la instalación que sea objeto de la modificación sustancial sea tratada como instalación nueva o bien como instalación existente, siempre que las emisiones totales de la instalación en su conjunto no superen el nivel que se habría alcanzado si la parte sustancialmente modificada hubiese sido tratada como instalación nueva.

Artículo 5**Requisitos**

1. Los Estados miembros adoptarán las medidas adecuadas, bien especificándolo en las condiciones de la autorización o bien mediante normas generales obligatorias, para asegurar el cumplimiento de los apartados 2 a 12.

2. Todas las instalaciones deberán observar:

- a) o bien los valores límite de emisión en los gases residuales y los valores de emisión fugaz o bien los valo-

res límite de emisión total, y demás requisitos establecidos en el anexo II A; o

- b) los requisitos del sistema de reducción mencionado en el anexo II B.

3. a) Para las emisiones fugaces, los Estados miembros aplicarán a las instalaciones los valores de emisión fugaz como un valor límite de emisión. No obstante, en caso de que se demuestre, a satisfacción de la autoridad competente, que este valor no es factible ni desde el punto de vista técnico ni económico para una instalación particular, la autoridad competente podrá hacer una excepción para dicha instalación particular siempre que no quepa esperar un riesgo significativo para la salud humana o para el medio ambiente. Para cada excepción, el operador deberá demostrar, a satisfacción de la autoridad competente, que se está utilizando la mejor técnica disponible.

- b) Podrá establecerse una exención de los controles a los que se refiere el anexo II A para aquellos procesos que no puedan llevarse a cabo con arreglo a las condiciones confinadas, cuando en dicho anexo se mencione explícitamente esta posibilidad. En tal caso deberá usarse el sistema de reducción mencionado en el anexo II B, a menos que se demuestre, a satisfacción de la autoridad competente, que esta posibilidad no es factible ni desde el punto de vista técnico ni económico. En tal caso, el operador deberá demostrar, a satisfacción de la autoridad competente, que se está utilizando la mejor técnica disponible.

Los Estados miembros informarán a la Comisión sobre la exención relativa a las letras a) y b), de conformidad con las disposiciones del artículo 11.

4. Para las instalaciones que no utilicen el sistema de reducción, todo equipo de disminución que se instale después de la fecha de entrada en vigor de la presente Directiva deberá cumplir los requisitos previstos en el anexo II A.

5. Las instalaciones en que se realicen dos o más procesos que superen cada uno de los umbrales previstos en el anexo II A:

- a) respecto de las sustancias especificadas en los apartados 6, 7 y 8 deberán cumplir los requisitos de dichos apartados en cada proceso;

- b) respecto de todas las demás sustancias:

- i) deberán cumplir los requisitos del apartado 2 respecto de cada proceso, o bien

- ii) deberán tener unas emisiones totales que no superen las que resultarían de la aplicación del inciso i).

6. Las sustancias o preparados que, debido a su contenido en COV clasificados como carcinógenos, mutágenos o tóxicos para la reproducción con arreglo a la Directiva 67/548/CEE del Consejo ⁽¹⁾, tengan asignadas o necesiten llevar las frases de riesgo R45, R46, R49, R60 o R61 deberán ser sustituidos, en la medida de lo posible y teniendo en cuenta las orientaciones que se mencionan en el apartado 1 del artículo 6, por sustancias o preparados menos nocivos en el plazo más breve posible.

7. En caso de vertidos de los COV contemplados en el apartado 6, cuando el flujo de masa de la suma de los compuestos que justifica el etiquetado indicado en dicho apartado, sea mayor o igual a 10 g/h, deberá respetarse el valor límite de emisión de 2 mg/Nm³. El valor límite de emisión se refiere a la suma de las masas de los distintos compuestos.

8. En caso de vertidos de COV halogenados a los que se haya asignado la frase de riesgo R40, cuando el flujo de masa de la suma de los compuestos que justifica el etiquetado con R40 sea mayor o igual a 100 g/h, deberá respetarse el valor límite de emisión de 20 mg/Nm³. El valor límite de emisión se refiere a la suma de las masas de los distintos compuestos.

Los vertidos de COV contemplados en los apartados 6 y 8 deberán controlarse como emisiones procedentes de una instalación en condiciones confinadas en la medida en que sea factible desde el punto de vista técnico y económico para proteger la salud pública y el medio ambiente.

9. Los vertidos de aquellos COV a los que se asigne o necesiten llevar una de las frases de riesgo mencionadas en los apartados 6 y 8 con posterioridad a la entrada en vigor de la presente Directiva, deberán cumplir los valores límite de emisión a que se refieren los apartados 7 y 8 respectivamente en el plazo más corto posible.

10. Deberán tomarse todas las precauciones necesarias para minimizar las emisiones durante la puesta en marcha y la parada.

11. Las instalaciones existentes que funcionen con un equipo de disminución y cumplan los valores límite de emisión siguientes:

50 mg/Nm³ en caso de incineración,

150 mg/Nm³ en caso de cualquier otro equipo de disminución,

quedan exentas de los valores límites de emisión de gases residuales del cuadro mencionado en el anexo II A durante un período de doce años después de la fecha mencionada

en el artículo 15, siempre que las emisiones totales de la instalación no superen las que habría en caso de que se cumplieran todos los requisitos de dicho cuadro.

12. Ni el sistema de reducción, ni la aplicación del apartado 11, ni la del artículo 6 eximirán a las instalaciones que viertan sustancias de las especificadas en los apartados 6, 7 y 8 del cumplimiento de las obligaciones establecidas en dichos apartados.

13. Cuando, de conformidad con el Reglamento (CEE) n° 793/93 del Consejo ⁽²⁾ y el Reglamento (CE) n° 1488/94 de la Comisión ⁽³⁾ o la Directiva 67/548/CEE y la Directiva 93/67/CEE de la Comisión ⁽⁴⁾, se realice una evaluación del riesgo de cualquiera de las sustancias que justifiquen el etiquetado con R40, R60 o R61, sujetas a la presente Directiva, la Comisión examinará las conclusiones de la evaluación del riesgo y adoptará, en su caso, las medidas necesarias.

Artículo 6

Planes nacionales

1. Sin perjuicio de lo dispuesto en la Directiva 96/61/CE, los Estados miembros podrán definir y aplicar planes nacionales para reducir las emisiones procedentes de las actividades e instalaciones industriales a que se refiere el artículo 1, con exclusión de las actividades 4 y 11 del anexo II A. Ninguna de las otras actividades podrá excluirse del ámbito de esta Directiva mediante un plan nacional. El plan deberá conducir a una reducción de las emisiones anuales de COV de las instalaciones existentes contempladas en la presente Directiva en una cantidad al menos equivalente y en el mismo período de tiempo a la que se conseguiría aplicando los límites de emisión previstos en los apartados 2 y 3 del artículo 5 y en el anexo II, y durante el período de validez del plan nacional. El plan nacional, actualizado si fuere necesario, se volverá a presentar a la Comisión cada tres años.

El Estado miembro que defina y aplique planes nacionales podrá eximir a las instalaciones existentes de aplicar los valores límite de emisión establecidos en los apartados 2 y 3 del artículo 5 y en el anexo II. Un plan nacional no podrá eximir a las instalaciones existentes de la aplicación de las disposiciones establecidas en la Directiva 96/61/CE bajo ningún concepto.

2. Todo plan nacional incluirá una lista de las medidas adoptadas o por adoptar para lograr el objetivo especificado en el apartado 1, incluidos datos sobre el mecanismo propuesto para la supervisión del plan. También incluirá objetivos intermedios de reducción vinculantes que sirvan de referencia para medir el avance hacia el objetivo.

⁽¹⁾ DO 196 de 16.8.1967, p. 1; Directiva cuya última modificación la constituye la Directiva 98/98/CE de la Comisión (DO L 355 de 30.12.1998, p. 1).

⁽²⁾ DO L 84 de 5.4.1993, p. 1.

⁽³⁾ DO L 161 de 29.6.1994, p. 3.

⁽⁴⁾ DO L 227 de 8.9.1993, p. 9.

Deberá ser compatible con la pertinente legislación comunitaria existente incluidas las disposiciones pertinentes de la presente Directiva e incluirá:

la determinación de la o las actividades a las que se aplique el plan,

la reducción de las emisiones que se debe lograr en esas actividades que corresponde a la que se hubiera logrado aplicando los límites de emisión especificados en el apartado 1,

el número de instalaciones afectadas por el plan y sus emisiones totales así como la emisión total de cada una de las actividades.

El plan también incluirá una descripción completa de la gama de instrumentos mediante los cuales se cumplirán sus requisitos, la prueba de que dichos instrumentos tendrán carácter ejecutivo y los detalles de los medios mediante los que se demostrará el cumplimiento del plan.

3. El Estado miembro presentará el plan a la Comisión. El plan irá acompañado de la documentación necesaria que permita verificar que se va a lograr el objetivo del apartado 1, incluido cualquier documento solicitado específicamente por la Comisión. Las instalaciones existentes que experimenten un cambio sustancial permanecerán dentro del ámbito del plan nacional, siempre que fueran parte de dicho plan desde antes de experimentar dicho cambio sustancial.

4. El Estado miembro designará a una autoridad nacional para la recogida y evaluación de la información a que se refiere el apartado 3, así como para la aplicación del plan nacional.

5. a) La Comisión informará al Comité mencionado en el artículo 13 sobre la criterios de evaluación de los planes nacionales, a más tardar un año después de que haya entrado en vigor la presente Directiva.

b) Si la Comisión, al examinar el plan, o el plan nuevamente presentado, o los informes intermedios presentados por un Estado miembro en virtud del artículo 11, no queda convencida de que vayan a lograrse los objetivos del plan en el plazo establecido, informará a dicho Estado miembro y al Comité a que se refiere el artículo 13 de su opinión y de las razones de la misma, en el plazo de seis meses a partir de la recepción del plan o informe. Entonces, el Estado miembro notificará a la Comisión e informará al Comité, en el plazo de tres meses, acerca de las medidas correctoras que vaya a adoptar para alcanzar dichos objetivos.

6. Si la Comisión decide en el plazo de seis meses a partir de la notificación de las medidas correctoras que dichas medidas son insuficientes para garantizar el logro del objetivo del plan en el plazo fijado, el Estado miembro estará obligado a cumplir los requisitos de los apartados 2 y 3 del artículo 5 y del anexo II dentro del plazo especificado

en la presente Directiva para las instalaciones existentes. La Comisión informará de su decisión al Comité mencionado en el artículo 13.

Artículo 7

Sustitución

1. La Comisión velará por que se efectúe un intercambio de información entre los Estados miembros y las actividades interesadas sobre el uso de sustancias orgánicas y sus posibles sucedáneos. Tomará en cuenta las cuestiones de:

la idoneidad,

los posibles efectos sobre la salud humana en general y la exposición profesional en particular,

los posibles efectos en el medio ambiente, y

las repercusiones económicas, en particular, los costes y beneficios de las opciones disponibles,

con miras a proporcionar orientaciones sobre el uso de sustancias y técnicas que tengan los menores efectos posibles sobre la atmósfera, las aguas, el suelo, los ecosistemas y la salud humana. Tras el intercambio de información, la Comisión publicará orientaciones para cada actividad.

2. Los Estados miembros velarán por que las orientaciones a que se refiere el apartado 1 se tengan en cuenta en el proceso de autorización y a la hora de elaborar normas generales de obligado cumplimiento.

Artículo 8

Supervisión

1. Los Estados miembros establecerán la obligación de que el operador de toda instalación contemplada por la presente Directiva presente, una vez al año o por petición expresa, a las autoridades competentes los datos necesarios que permitan a estas últimas comprobar el cumplimiento de la presente Directiva.

2. Los Estados miembros velarán por que los conductos a los que esté conectado el equipo de disminución y que en el punto final de vertido emitan más de 10 kg/h de carbono orgánico total sean objeto de una supervisión continua para asegurar el cumplimiento de las disposiciones previstas.

3. En los demás casos los Estados miembros garantizarán que se realicen mediciones bien continuas, bien periódicas. En caso de mediciones periódicas, se realizarán al menos tres lecturas en cada ejercicio de medición.

4. No se requerirán las mediciones en el caso en que no se necesite un equipo de reducción de final de proceso para cumplir con la presente Directiva.

5. La Comisión organizará un intercambio de información sobre la aplicación de los planes de gestión de disolventes en los Estados miembros basándose en los datos de la aplicación de la presente Directiva en los tres años siguientes a la fecha referida en el artículo 15.

Artículo 9

Cumplimiento de los valores límite de emisión

1. Deberá demostrarse a satisfacción de la autoridad competente el cumplimiento de los valores y requisitos siguientes:

los valores límite de emisión de gases residuales, valores de emisión fugaz y valores límite de emisión total,

los requisitos del sistema de reducción previsto en el anexo II B,

las disposiciones del apartado 3 del artículo 5.

En el anexo III se ofrecen orientaciones sobre los planes de gestión de disolventes, que permiten demostrar el cumplimiento de estos parámetros.

Se podrán añadir volúmenes al gas residual con fines de refrigeración o dilución cuando ello esté técnicamente justificado, pero no se tendrán en cuenta en el cálculo de la concentración en masa del contaminante en el gas residual.

2. Después de una modificación sustancial, se procederá a comprobar el cumplimiento.

3. En caso de mediciones continuas, se considerará que se cumplen los valores límite de emisión si:

- a) ninguna de las medias, obtenidas en condiciones normales de 24 horas de funcionamiento normal, supera los valores límite de emisión; y
- b) ninguna de las medias de una hora, obtenidas en condiciones normales, supera los valores límite de emisión en un factor superior a 1,5.

4. En caso de mediciones periódicas, se considerará que se cumplen los valores límite de emisión si, en un ejercicio de supervisión:

- a) la media de todas las mediciones en condiciones normales no supera los valores límite de emisión; y
- b) ninguna de las medias de una hora, obtenidas en condiciones normales, supera el valor límite de emisión en un factor superior a 1,5.

5. El cumplimiento de las disposiciones de los apartados 7 y 8 del artículo 5 se verificará basándose en la suma de las concentraciones en masa de los distintos compuestos orgánicos volátiles de que se trate. En todos los demás casos, el cumplimiento se verificará basándose en la masa total de carbono orgánico emitido, salvo que en el anexo II A se especifique otra cosa.

Artículo 10

Incumplimiento

Los Estados miembros adoptarán las medidas adecuadas para que, en caso de infracción comprobada de los requisitos de la presente Directiva:

- a) el operador informe a la autoridad competente y tome medidas para volver a asegurar el cumplimiento en el plazo más breve posible;
- b) en caso de incumplimiento que origine un peligro inminente para la salud humana y en tanto no pueda volver a asegurarse el cumplimiento con arreglo a lo dispuesto en la letra a), la explotación de la actividad quede suspendida.

Artículo 11

Sistemas de información y presentación de informes

1. Cada tres años los Estados miembros remitirán a la Comisión información sobre la aplicación de la presente Directiva en forma de un informe. Este informe se preparará basándose en un cuestionario o un esquema elaborado por la Comisión con arreglo al procedimiento establecido en el artículo 6 de la Directiva 91/692/CEE del Consejo ⁽¹⁾. El cuestionario o el esquema se enviará a los Estados miembros seis meses antes del comienzo del período cubierto por el informe. Dicho informe se remitirá a la Comisión en el plazo de nueve meses a partir de la finalización del período de tres años que cubra. Los Estados miembros publicarán y remitirán al mismo tiempo a la Comisión los informes elaborados con sujeción a las restricciones establecidas a los apartados 2 y 3 del artículo 3 de la Directiva 90/313/CEE del Consejo ⁽²⁾. El primer informe se referirá al período de los tres primeros años posteriores a la fecha referida en el artículo 15.

2. La información presentada con arreglo al apartado 1 incluirá, entre otros, suficientes datos representativos que demuestren que se han cumplido los requisitos del artículo 5 y, según el caso, del artículo 6.

3. La Comisión establecerá un informe sobre la aplicación de la presente Directiva sobre la base de los datos facilitados por los Estados miembros los últimos cinco años después de haber sido presentados los primeros informes por los Estados miembros. La Comisión presentará este informe al Parlamento Europeo y al Consejo, acompañado de propuestas, si fuere necesario.

Artículo 12

Acceso del público a la información

1. Sin perjuicio de lo establecido en la Directiva 90/313/CEE, los Estados miembros tomarán las medidas necesari-

⁽¹⁾ DO L 377 de 31.12.1991, p. 48.

⁽²⁾ DO L 158 de 23.6.1990, p. 56.

rias para garantizar que por lo menos las solicitudes de autorización de instalaciones nuevas o de modificaciones sustanciales de aquellas instalaciones que requieran una autorización con arreglo a la Directiva 96/61/CE sean puestas a disposición del público durante un período de tiempo adecuado, a fin de que pueda presentar comentarios sobre ellas antes de que la autoridad competente adopte una decisión. Sin perjuicio de lo dispuesto en la Directiva 96/61/CE, no existirá ninguna obligación de modificar la presentación de la información destinada al público.

También deberán ponerse a disposición del público la decisión de la autoridad competente, junto con una copia al menos de la autorización, y las posteriores actualizaciones.

Deberán ponerse a disposición del público las normas generales obligatorias aplicables a las instalaciones y la lista de actividades registradas y autorizadas.

2. Deberá ponerse a disposición del público el resultado de la supervisión de las emisiones, requerida en las condiciones de autorización o registro contempladas en los artículos 8 y 9, y en poder de la autoridad competente.

3. Los apartados 1 y 2 se aplicarán teniendo en cuenta las restricciones con respecto a los motivos por los cuales las autoridades públicas pueden negarse a proporcionar información, incluida la información comercial e industrial de carácter confidencial, establecidos en los apartados 2 y 3 del artículo 3 de la Directiva 90/313/CEE.

Artículo 13

Comité

La Comisión estará asistida por un Comité de carácter consultivo compuesto por Representantes de los Estados miembros y presidido por el Representante de la Comisión.

El Representante de la Comisión presentará al Comité un proyecto de las medidas que deban tomarse. El Comité emitirá su dictamen sobre dicho proyecto, en un plazo que el presidente podrá determinar en función de la urgencia de la cuestión de que se trate, por votación cuando sea necesario.

El dictamen se incluirá en el acta; además, cada Estado miembro tendrá derecho a solicitar que su posición conste en la misma.

La Comisión tendrá que tomar en cuenta el posible dictamen emitido por el Comité e informará al Comité de la manera en que ha tenido en cuenta dicho dictamen.

Artículo 14

Sanciones

Los Estados miembros determinarán el régimen de sanciones aplicable a las infracciones de las disposiciones nacionales adoptadas en aplicación de la presente Directiva y adoptarán las medidas necesarias para asegurar su aplicación. Estas sanciones deberán ser efectivas, proporcionadas y disuasorias. Los Estados miembros notificarán estas disposiciones a la Comisión, a más tardar en la fecha mencionada en el artículo 15, así como, con la mayor brevedad, toda modificación ulterior de las mismas.

Artículo 15

Transposición

1. Los Estados miembros adoptarán las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas necesarias para cumplir la Directiva a más tardar el . . . de abril de 2001. Informarán inmediatamente de ello a la Comisión.

Cuando los Estados miembros adopten dichas disposiciones, éstas harán referencia a la presente Directiva o irán acompañadas de dicha referencia en su publicación oficial. Los Estados miembros establecerán las modalidades de la mencionada referencia.

2. Los Estados miembros comunicarán a la Comisión el texto de las principales disposiciones de Derecho interno que adopten en el ámbito regulado por la presente Directiva.

Artículo 16

Entrada en vigor

La presente Directiva entrará en vigor el día de su publicación en el *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*.

Artículo 17

Destinatarios

Los destinatarios de la presente Directiva serán los Estados miembros.

Hecho en Bruselas, el 11 de marzo de 1999.

Por el Consejo

El Presidente

J. TRITTI

ANEXO I

ÁMBITO DE APLICACIÓN

Este anexo incluye las categorías de actividades mencionadas en el artículo 1. Cuando se realicen por encima de los umbrales enumerados en el anexo II A, las actividades mencionadas en el presente anexo entrarán en el ámbito de aplicación de la Directiva. En cada caso, la actividad incluye la limpieza del equipo, pero no la limpieza del producto, a menos que se especifique lo contrario.

Recubrimiento con adhesivos

Todo proceso en que se aplique a una superficie un adhesivo, con excepción del recubrimiento con adhesivos y el laminado junto con procesos de imprenta.

Procesos de recubrimiento

Todo proceso en que se aplique una o varias veces una película continua de recubrimiento sobre:

vehículos según se recoge a continuación:

coches nuevos, definidos como vehículos de la categoría M1 en la Directiva 70/156/CEE ⁽¹⁾ y de la categoría N1 en la medida en que se recubran en la misma instalación que los vehículos M1,

cabinas de camiones, definidas como el habitáculo del conductor y todo el espacio integrado para el equipo técnico de los vehículos de categoría N2 y N3 en la Directiva 70/156/CEE,

furgonetas y camiones, definidos como vehículos de las categorías N1, N2 y N3 en la Directiva 70/156/CEE, pero sin incluir las cabinas de camiones,

autobuses, definidos como vehículos de las categorías M2 y M3 en la Directiva 70/156/CEE,

remolques, tal y como se definen en las categorías O1, O2, O3 y O4 de la Directiva 70/156/CEE;

superficies metálicas y de plástico incluidas las superficies de aviones, barcos, trenes, etc.;

superficies de madera;

superficies de tejidos, telas, película y papel;

— cuero.

No se incluyen los recubrimientos de sustratos con metales mediante técnicas de atomización química y electroforesis. Si el proceso de recubrimiento incluye una fase en que se imprime el mismo artículo, dicha fase de impresión se considera como parte del proceso de recubrimiento. No obstante, no se incluyen los procesos de impresión que funcionen como procesos independientes, pero se podrán incluir en esta Directiva siempre y cuando el proceso de impresión entre dentro de su ámbito.

Recubrimiento de bobinas

Todo proceso en que se recubra con una película o un recubrimiento laminado, en un proceso continuo, acero, acero inoxidable, acero recubierto, aleaciones de cobre o tiras de aluminio en forma de bobina.

Limpieza en seco

Todo proceso industrial o comercial en que se utilicen COV en una instalación para eliminar la suciedad de las prendas de vestir, mobiliario y bienes de consumo similares, con excepción de la eliminación manual de manchas en la industria de tejidos y prendas de vestir.

⁽¹⁾ DO L 42 de 23.2.1970, p. 1; Directiva cuya última modificación la constituye la Directiva 97/27/CE (DO L 233 de 25.8.1997, p. 1).

Fabricación de calzado

- Cualquier proceso de producción de calzado completo o de partes del mismo.

Fabricación de recubrimientos, barnices, tintas y adhesivos

La fabricación de los mencionados productos finales, y de sus productos intermedios cuando se haga en la misma instalación, mediante mezcla de pigmentos, resinas y materiales adhesivos con disolventes orgánicos u otros vehículos, con inclusión de actividades de dispersión y predispersión, ajustes de la viscosidad y del tinte y operaciones de envasado del producto final en su recipiente.

Fabricación de productos farmacéuticos

Síntesis química, fermentación, extracción, formulación y terminación de productos farmacéuticos y, cuando se lleven a cabo en el mismo sitio, sus productos intermedios.

Imprenta

Proceso de reproducción de texto o imágenes en el que, mediante el uso de un portador de imagen, se transfiere tinta a cualquier tipo de superficie. Quedan incluidas las técnicas seleccionadas de barnizado, recubrimiento y laminación. Sin embargo sólo están sujetos a la presente Directiva los subprocesos siguientes:

flexografía: proceso de impresión que utiliza un portador de imagen de caucho o fotopolímeros elásticos en que las tintas de imprenta están por encima de las zonas de no impresión, utilizando tintas líquidas que se secan por evaporación;

offset de bobinas por secado al calor: proceso de impresión de bobinas que utilizan un portador de imagen donde las áreas de impresión y de no impresión están en el mismo plano, y entendiéndose por «de bobinas» que el material que se va a imprimir se introduce en la máquina a partir de una carrete y no de hojas separadas. El área de no impresión se trata para atraer agua y, así, rechazar la tinta. La zona de impresión se trata para recibir y transmitir la tinta a la superficie que se desea imprimir. La evaporación se realiza en un horno donde se utiliza aire caliente para calentar el material impreso;

laminación asociada a un proceso de impresión: la adhesión de dos o más materiales flexibles para producir laminados;

grabado de publicaciones: rotograbado utilizado para imprimir papel destinado a revistas, folletos, catálogos o productos similares, con tintas a base de tolueno;

rotograbado: proceso de impresión que utiliza un portador cilíndrico de imagen donde el área de impresión está por debajo del área de no impresión, utilizando tintas líquidas que se secan por evaporación. Los huecos se rellenan con tinta y el excedente se elimina del área de no impresión antes de que la superficie que se va a imprimir entre en contacto con el cilindro y levante la tinta de los huecos;

impresión serigráfica rotativa: proceso de impresión de bobinas donde la tinta se hace llegar a la superficie que se va a imprimir pasándola a través de un portador de imagen poroso, donde el área de impresión está abierta, y el área de no impresión está cerrada, utilizando tintas líquidas que se secan sólo por evaporación. «De bobinas» significa que el material que se va a imprimir llega a la máquina a partir de un carrete y no de hojas separadas;

barnizado: proceso por el que se aplica a un material flexible un barniz o un recubrimiento adhesivo con el fin de sellar posteriormente el material de envase.

Conversión de caucho natural o sintético

Mezclado, trituración, homogeneización, calandrado, extrusión y vulcanización de caucho sintético o natural y operaciones auxiliares para convertir el caucho sintético o natural en un producto terminado.

Limpieza de superficies

Todo proceso (salvo la limpieza en seco) con disolventes orgánicos para eliminar la suciedad de las superficies de materiales, con inclusión del desengrasado. Un proceso de limpieza que consista en más de una

fase antes o después de cualquier otra fase de tratamiento debe considerarse como un único proceso de limpieza de superficies. Este proceso se refiere a la limpieza del producto y no a la limpieza del equipo del proceso.

Proceso de extracción de aceite vegetal y de refinado de grasa y aceite vegetal

Extracción de aceite vegetal de semillas y otras materias vegetales, elaboración de residuos secos para producir piensos animales, purificación de grasas y aceites vegetales obtenidos de semillas, materia vegetal o materia animal.

Renovación del acabado de vehículos

Todos los procesos industriales o comerciales de recubrimiento y procesos conexos de desengrasado mediante los que se efectúe:

el recubrimiento de un vehículo de carretera según se define en la Directiva 70/156/CEE, o de una parte del mismo, realizados como parte de la reparación, conservación o decoración del vehículo fuera de las instalaciones de fabricación, o

el recubrimiento original del vehículo de carretera según se define en la Directiva 70/156/CEE, o de una parte del mismo, con materiales del tipo de renovación del acabado, cuando se realice fuera de la línea de fabricación original, o

el recubrimiento de remolques (incluidos los semirremolques) (categoría O).

Recubrimiento de alambre en bobinas

Todo recubrimiento de conductores metálicos utilizados para bobinar las bobinas de transformadores, motores, etc.

Impregnación de fibras de madera

— Toda actividad que suponga impregnar la madera de conservantes.

Laminación de madera y plástico

— Toda actividad de pegado de madera y plástico para producir laminados.

ANEXO II A

I. UMBRALES Y CONTROLES DE EMISIÓN

Actividad (umbral de consumo de disolvente en toneladas/año)	Umbral (umbral de consumo de disolvente en toneladas/ año)	Valores límite de emisión en gases residuales (mg CNm ³)	Valores límite de emisión fugaz (por- centaje de entrada de disolventes)		Valores límite de emisión total		Disposiciones especiales
			Nuevo	Existente	Nuevo	Existente	
1 Impresión en <i>offset</i> de bobinas por calor (> 15)	15-25 > 25	100 20	30 ⁽¹⁾ 30 ⁽¹⁾				(¹) El residuo de disolvente en el producto terminado no debe considerarse como parte de las emisiones fugaces.
2 Rotograbado de publicaciones (> 25)		75	10	15			
3 Otras unidades de rotograbado, flexografía, impresión serigráfica rotativa, laminado o barnizado (> 15), impresión serigráfica rotativa sobre textil o en cartón/cartulina (> 30)	15-25 > 25 > 30 ⁽¹⁾	100 100 100	25 20 20				(¹) Valor guía para impresión serigráfica rotativa sobre textil y en cartón o cartulina.
4 Limpieza de superficies ⁽¹⁾ (> 1)	1-5 > 5	20 ⁽²⁾ 20 ⁽²⁾	15 10				(¹) Utilizando compuestos especificados en los apartados 6 y 8 del artículo 5. (²) El límite se refiere a la masa de compuestos en mg/Nm ³ , y no al carbono total.
5 Otra limpieza de superficies (> 2)	2-10 > 10	75 ⁽¹⁾ 75 ⁽¹⁾	20 ⁽¹⁾ 15 ⁽¹⁾				(¹) Las instalaciones que demuestren a la autoridad competente que el contenido medio de disolventes orgánicos de todo el material de limpieza utilizado no supera el 30 % en peso estarán exentas de la aplicación de estos valores.
6 Recubrimiento de vehículos (< 15) y renovación del acabado de vehículos	> 0,5	50 ⁽¹⁾	25				(¹) Se deberá demostrar el cumplimiento de lo dispuesto en el apartado 3 del artículo 9 basándose en mediciones de una media de quince minutos.

	Actividad (umbral de consumo de disolvente en toneladas/año)	Umbral (umbral de consumo de disolvente en toneladas/ año)	Valores límite de emisión en gases residuales (mg C/Nm ³)	Valores límite de emisión fugaz (por- centaje de entrada de disolventes)		Valores límite de emisión total		Disposiciones especiales
				Nuevo	Existente	Nuevo	Existente	
7	Recubrimiento de bobinas (> 25)		50 ⁽¹⁾	5	10			(¹) En las instalaciones que utilicen disolventes nitrogenados con técnicas que permitan la reutilización de los disolventes recuperados, el límite de emisión será de 150.
8	Otros tipos de recubrimiento, incluido el recubrimiento de metal, plástico, textil (³), tejidos, películas y papel (> 5)	5-15 > 15	100 ⁽¹⁾ (⁴) 50/75 (²) (³) (⁴)	25 (⁴) 20 (⁴)				(¹) El valor límite de emisión se aplica a los procesos de recubrimiento y secado llevados a cabo en condiciones confinadas. (²) El primer valor límite de emisión se aplica a los procesos de secado y el segundo a los de recubrimiento. (³) En las instalaciones para recubrimiento de textil que utilicen disolventes nitrogenados con técnicas que permitan la reutilización de los disolventes recuperados, el límite de emisión aplicado a los procesos de recubrimiento y secado en conjunto será de 150. (⁴) Los procesos de recubrimiento que no se puedan aplicar en condiciones confinadas (como la construcción de barcos, la pintura de aviones) quedarán exentos de dichos valores, con arreglo a lo dispuesto en la letra b) del apartado 3 del artículo 5. (⁵) La impresión serigráfica rotativa sobre textil quedará incluida en el proceso n° 3.
9	Recubrimiento de alambre de bobinas (> 5)					10 g/kg ⁽¹⁾ 5 g/kg ⁽²⁾		(¹) Se aplica a las instalaciones cuando el diámetro medio del alambre es de ≤ 0,1 mm. (²) Se aplica a todas las demás instalaciones.
10	Recubrimiento de madera (> 15)	15-25 > 25	100 ⁽¹⁾ 50/75 ⁽²⁾	25 20				(¹) El límite de emisión se aplica a los procesos de recubrimiento y secado llevados a cabo en condiciones confinadas. (²) El primer valor se aplica a los procesos de secado y el segundo a los de recubrimiento.

	Actividad (umbral de consumo de disolvente en toneladas/año)	Umbral (umbral de consumo de disolvente en toneladas/ año)	Valores límite de emisión en gases residuales (mg C/Nm ³)	Valores límite de emisión fugaz (por- centaje de entrada de disolventes)		Valores límite de emisión total		Disposiciones especiales
				Nuevo	Existente	Nuevo	Existente	
11	Limpieza en seco						20 g/kg ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾	<p>⁽¹⁾ Expresado en masa de disolvente emitido por kilogramo de producto limpiado y secado.</p> <p>⁽²⁾ El límite de emisión del apartado 8 del artículo 5 no se aplica en este sector.</p> <p>⁽³⁾ La siguiente excepción se refiere a Grecia únicamente: El valor límite de emisión total no se aplicará, en un período de doce años tras la entrada en vigor de la presente Directiva, a las instalaciones existentes situadas en zonas remotas y/o en islas con una población de no más de 2 000 habitantes permanentes, donde el uso de equipos de tecnología avanzada no es viable económicamente.</p>
12	Impregnación de fibras de madera (> 25)		100 ⁽¹⁾	45			11 kg/m ³	⁽¹⁾ No se aplica a la impregnación con creosota.
13	Recubrimiento de cuero (> 10)	10-25 > 25 > 10 ⁽¹⁾					85 g/m ² 75 g/m ² 150 g/m ²	<p>Los límites de emisión se expresarán en gramos de disolvente emitidos por metro cuadrado de producto producido.</p> <p>⁽¹⁾ Para los procesos de recubrimiento de cuero en mobiliario y bienes especiales de cuero utilizados como pequeños productos de consumo tales como bolsos, cinturones, carteras, etc.</p>
14	Fabricación de calzado (> 5)						25 g por par	Los valores límite de emisión total se expresan en gramos de disolvente emitido por par de unidad de calzado producido o por calzado.
15	Laminación de madera y plástico (> 5)						30 g/m ²	

	Actividad (umbral de consumo de disolvente en toneladas/año)	Umbral (umbral de consumo de disolvente en toneladas/ año)	Valores límite de emisión en gases residuales (mg C/Nm ³)	Valores límite de emisión fugaz (por- centaje de entrada de disolventes)		Valores límite de emisión total		Disposiciones especiales
				Nuevo	Existente	Nuevo	Existente	
16	Recubrimiento con adhesivos (> 5)	5-15 > 15	50 ⁽¹⁾ 50 ⁽¹⁾	25 20				⁽¹⁾ Si se utilizan técnicas que permiten la reutilización del disolvente recuperado, el límite de emisión será de 150.
17	Fabricación de preparados de recubrimientos, barnices, tintas y adhesivos (> 100)	100-1 000 > 1 000	150 150	5 3		5 % de entrada de disolvente 3 % de entrada de disolvente		El límite de emisión fugaz no incluye los disolventes vendidos como parte de un preparado de recubrimiento en un recipiente cerrado.
18	Conversión de caucho (> 15)		20 ⁽¹⁾	25 ⁽²⁾		25 % de entrada de disolvente		⁽¹⁾ Si se utilizan técnicas que permiten la reutilización del disolvente recuperado, el valor límite de emisión de gases residuales será de 150. ⁽²⁾ El valor límite de emisión fugaz no incluye el disolvente vendido como parte de productos o preparados en un recipiente hermético.
19	Extracción de aceite vegetal y grasa animal y procesos de refinado de aceite vegetal (> 10)					Grasa animal: 1,5 kg/t Ricino: 3,0 kg/t Colza: 1,0 kg/t Girasol: 1,0 kg/t Soja (prensada normal): 0,8 kg/t Soja (láminas blancas): 1,2 kg/t Otras semillas y otra materia vegetal: — 3 kg/t ⁽¹⁾ — 1,5 kg/t ⁽²⁾ — 4 kg/t ⁽³⁾		⁽¹⁾ Los valores límite totales de emisión para instalaciones que procesan series especiales de semillas y otras materias vegetales deberán ser establecidos por las autoridades competentes sobre la base de casos individuales, aplicando las mejores técnicas disponibles. ⁽²⁾ Se aplica a todo proceso de fraccionamiento, excluida el desgomado (eliminación de la goma del aceite). ⁽³⁾ Se aplica al desgomado.

Actividad (umbral de consumo de disolvente en toneladas/año)	Umbral (umbral de consumo de disolvente en toneladas/ año)	Valores límite de emisión en gases residuales (mg C/Nm ³)	Valores límite de emisión fugaz (por- centaje de entrada de disolventes)		Valores límite de emisión total		Disposiciones especiales
			Nuevo	Existente	Nuevo	Existente	
20 Fabricación de productos far- macéuticos (> 50)		20 ⁽¹⁾	5 ⁽²⁾	15 ⁽²⁾	5 % de en- trada de di- solvente	15 % de en- trada de di- solvente	(¹) Si se utilizan técnicas que permiten la reutilización del disolvente recuperado, el valor límite de emisión de gases residuales será de 150. (²) El valor límite de emisión fugaz no incluye el disol- vente vendido como parte de productos o prepara- dos en un recipiente her- mético.

II. INDUSTRIA DE RECUBRIMIENTO DE VEHÍCULOS

Los valores límite de emisión total se expresan en gramos de disolvente emitido en relación a la superficie del producto en metros cuadrados y en kilogramos de disolvente emitido en relación a la carrocería del vehículo.

El área superficial de cualquier producto citado en el cuadro que figura más abajo se define de la forma siguiente:

- el área superficial calculada a partir del área total de recubrimiento electroforético, y el área superficial de las partes que puedan añadirse en fases sucesivas del proceso de recubrimiento que se recubran con el mismo recubrimiento que se haya utilizado para el producto correspondiente, o el área superficial total del producto recubierto en la instalación.

La superficie del área de recubrimiento electroforético se calcula con la fórmula siguiente:

$$\frac{2 \times \text{peso total del objeto metálico}}{\text{espesor medio de la lámina metálica} \times \text{densidad de la lámina metálica}}$$

Este método se aplicará también a las demás partes recubiertas que estén hechas de láminas.

Deberá utilizarse el diseño con ayuda de ordenador u otro método equivalente para calcular el área superficial de las demás partes añadidas, o el área superficial total recubierta en la instalación.

El valor límite de emisión total del cuadro que figura más abajo se refiere a todas las fases del proceso realizadas en la misma instalación desde el recubrimiento electroforético, o cualquier otro tipo de proceso de recubrimiento, hasta el encerado y pulido final del recubrimiento superior inclusive, así como el disolvente utilizado en la limpieza del equipo del proceso incluidas las cabinas de pulverizado y otros equipos fijos, tanto durante como fuera del tiempo de producción. El valor límite de emisión total se expresa como la suma de la masa de los compuestos orgánicos por m² del área superficial total del producto recubierto.

Proceso (umbral de consumo de disolventes en toneladas/año)	Umbral de producción (se refiere a la producción anual de los artículos recubiertos)	Valor límite de emisión total	
		Nuevo	Existente
Recubrimiento de coches nuevos (> 15)	> 5 000	45 g/m ² o 1,3 kg/carroce- ría + 33 g/m ²	60 g/m ² o 1,9 kg/carroce- ría + 41 g/m ²
	≤ 5 000 monocasco o > 3 500 de bastidor	90 g/m ² o 1,5 kg/carroce- ría + 70 g/m ²	90 g/m ² o 1,5 kg/carroce- ría + 70 g/m ²

Proceso (umbral de consumo de disolventes en toneladas/año)	Umbral de producción (se refiere a la producción anual de los artículos recubiertos)	Valor límite de emisión total	
		Nuevo	Existente
Límite emisión total (g/m ²)			
Recubrimiento de cabinas de camiones nuevos (> 15)	≤ 5 000	65	85
	> 5 000	55	75
Recubrimiento de furgonetas nuevas y camiones (> 15)	≤ 2 500	90	120
	> 2 500	70	90
Recubrimiento de autobuses nuevos (> 15)	< 2 000	210	290
	> 2 000	150	225

Las instalaciones de recubrimiento de vehículos que estén por debajo de los umbrales de consumo de disolventes indicados en el cuadro anterior deberán cumplir los requisitos del sector de renovación del acabado de vehículos mencionados en el presente anexo II A.

ANEXO II B

SISTEMA DE REDUCCIÓN

1. Principios

El objetivo del sistema de reducción es dar al operador la oportunidad de lograr, utilizando otros medios, reducciones de emisión equivalentes a las logradas si se aplican los valores límite de emisión. Para ello, el operador podrá aplicar cualquier sistema de reducción, específicamente concebido para su instalación, siempre que al final se logre una reducción equivalente de las emisiones. Los Estados miembros informarán a la Comisión, con arreglo al artículo 11 de la Directiva, de los avances conseguidos en la obtención de la misma reducción de las emisiones, y en especial de la experiencia adquirida con la aplicación del sistema de reducción.

2. Práctica

El sistema que se señala a continuación podrá utilizarse cuando se apliquen recubrimientos, barnices, adhesivos o tintas. Si el método indicado a continuación no resulta adecuado, la autoridad competente podrá permitir al operador aplicar cualquier sistema alternativo de exención del que piense que cumple los principios aquí recogidos. El diseño del sistema tendrá en cuenta los puntos siguientes:

- i) cuando aún se hallen en fase de desarrollo sustitutos que contengan una baja concentración de disolventes o estén exentos de éstos, deberá darse al operador un tiempo suplementario para aplicar sus planes de reducción de emisión;
- ii) el punto de referencia de las reducciones de emisión debe corresponder lo más fielmente posible a las emisiones que se habrían producido en caso de no adoptarse ninguna medida de reducción.

El sistema siguiente debe aplicarse a instalaciones en que pueda aceptarse y utilizarse para definir el punto de referencia de las reducciones de emisión un contenido constante del producto en sólidos.

- i) El operador presentará un plan de reducción de las emisiones que incluya en particular un descenso en el contenido medio de disolventes de la entrada total o una mayor eficacia en el uso de sólidos para lograr una reducción de las emisiones totales procedentes de la instalación en un porcentaje determinado de las emisiones anuales de referencia, denominada emisión objetivo. Debe hacerse con arreglo al calendario siguiente:

	Período		Emisiones anuales totales permitidas como máximo
	Instalaciones nuevas	Instalaciones existentes	
Para el 31.10.2001		Para el 31.10.2005	Emisión objetivo × 1,5
Para el 31.10.2004		Para el 31.10.2007	Emisión objetivo

- ii) La emisión anual de referencia se calcula de la forma siguiente:
 - a) Se determina la masa total de sólidos en la cantidad de recubrimiento, tinta, barniz o adhesivo consumida en un año. Por sólidos se entienden todos los materiales presentes en los recubrimientos, tintas, barnices y adhesivos que se solidifican al evaporarse el agua o los compuestos orgánicos volátiles.
 - b) Las emisiones anuales de referencia se calculan multiplicando la masa determinada en la letra a) por el factor correspondiente que figura en el siguiente cuadro. Las autoridades competentes podrán modificar estos factores según las distintas instalaciones para reflejar una mayor eficacia que les conste en el uso de los sólidos.

Proceso	Factor de multiplicación utilizado en la letra b) del inciso ii)
Impresión por rotograbado; impresión por flexografía; laminación como parte de una actividad de impresión; barnizado como parte de una actividad de impresión; recubrimiento de madera; recubrimiento de tejidos, película de fibras o papel; recubrimiento con adhesivos	4
Recubrimiento de bobinas; renovación del acabado de vehículos	3
Recubrimiento de contacto alimentario; recubrimiento aeroespacial	2,33
Otros recubrimientos y serigrafía rotativa	1,5

- c) La emisión objetivo es igual a la emisión de referencia anual multiplicada por un porcentaje igual a:
- (el valor de emisión fugaz + 15) para las instalaciones incluidas en el punto 6 y la banda inferior de umbral de los puntos 8 y 10 del anexo II A,
 - (el valor de emisión fugaz + 5) para todas las demás instalaciones.
- d) Se considera alcanzado el cumplimiento si la emisión real de disolvente determinada según el plan de gestión de disolventes es inferior o igual a la emisión objetivo.

ANEXO III

PLAN DE GESTIÓN DE DISOLVENTES

1. Introducción

En el presente anexo se dan orientaciones sobre la realización de un plan de gestión de disolventes. Contiene los principios que deben aplicarse (punto 2), informa sobre cómo hacer el balance de masa (punto 3) y da una indicación sobre los requisitos de verificación del cumplimiento (punto 4).

2. Principios

El plan de gestión de disolventes sirve para los objetivos siguientes:

- i) verificar el cumplimiento según se especifica en el apartado 1 del artículo 9;
- ii) identificar opciones de reducción futuras;
- iii) posibilitar la disponibilidad de información al público sobre consumo de disolventes, emisiones de disolventes y cumplimiento de la Directiva.

3. Definiciones

Las siguientes definiciones sirven para hacer el balance de masa.

Entrada de disolventes orgánicos (I):

- I1. Cantidad de disolventes orgánicos o su cantidad en preparados adquiridos que se utilizan como materia prima en el proceso durante el período a lo largo del cual se calcula el balance de masa.
- I2. Cantidad de disolventes orgánicos o su cantidad en preparados recuperados y reutilizados como entrada de disolvente en el proceso (se cuenta el disolvente reciclado cada vez que se utilice para realizar el proceso).

Salida de disolventes orgánicos (O):

- O1. Emisiones de gases residuales.
- O2. Disolventes orgánicos perdidos en el agua, en caso necesario teniendo en cuenta el tratamiento del agua residual al calcular O5.
- O3. Cantidad de disolventes orgánicos que permanecen como contaminación o residuo en la salida de productos del proceso.
- O4. Emisiones no capturadas de disolventes orgánicos al aire. Aquí se incluye la ventilación general de las salas, cuando se libera aire al entorno exterior a través de las ventanas, puertas, aireaciones y aberturas similares.
- O5. Disolventes orgánicos o compuestos orgánicos perdidos debido a reacciones químicas o físicas (se incluyen, por ejemplo, los que se destruyen, como por incineración u otro tratamiento de gases residuales o aguas residuales, o se capturan, como por adsorción, en la medida en que no se contabilicen en O6, O7 u O8).
- O6. Disolventes orgánicos contenidos en los residuos recogidos.
- O7. Disolventes orgánicos, o disolventes orgánicos contenidos en preparados, vendidos como productos comerciales.
- O8. Disolventes orgánicos contenidos en preparados recuperados para su reutilización en la medida en que no se contabilicen en O7.
- O9. Disolventes orgánicos liberados por otras vías.

4. Orientaciones sobre el uso del plan de gestión de disolventes para verificar el cumplimiento

El uso que se haga del plan de gestión de disolventes dependerá del requisito particular que se vaya a verificar, de la forma siguiente:

- i) Verificación del cumplimiento de la opción de reducción mencionada en el anexo II B, con un valor límite de emisión total expresado en emisiones de disolvente por producto unitario, o conforme a otras disposiciones contenidas en el anexo II A.
- a) Para todos los procesos que sigan el anexo II B, debe hacerse anualmente el plan de gestión de disolventes para determinar el consumo (C). El consumo puede calcularse con arreglo a la ecuación siguiente:

$$C = I1 - O8$$

Debe procederse a un ejercicio en paralelo para determinar los sólidos utilizados en el recubrimiento a fin de obtener cada año la emisión anual de referencia y la emisión objetivo.

- b) Para evaluar el cumplimiento con un valor límite de emisión total expresado en emisiones de disolvente por producto unitario o conforme a otras disposiciones contenidas en el anexo II A debe hacerse anualmente el plan de gestión de disolventes para determinar las emisiones (E). Las emisiones pueden calcularse con arreglo a la ecuación siguiente:

$$E = F + O1$$

donde F es la emisión fugaz según se define en la letra a) del inciso ii) a continuación. La cifra de emisión debe dividirse entonces por el parámetro del producto pertinente.

- c) Para evaluar el cumplimiento de los requisitos del inciso ii) de la letra b) del apartado 5 del artículo 5, el plan de gestión de disolventes debe hacerse anualmente para determinar las emisiones totales procedentes de todos los procesos afectados, y la cifra obtenida debe compararse con las emisiones totales que habría en el caso de que se hubieran cumplido los requisitos mencionados en el anexo II en cada proceso por separado.
- ii) Determinación de las emisiones fugaces por comparación con los valores de emisión fugaz del anexo II A:

- a) *Metodología*

La emisión fugaz puede calcularse con arreglo a la ecuación siguiente:

$$F = I1 - O1 - O5 - O6 - O7 - O8$$

o bien

$$F = O2 + O3 + O4 + O9$$

Esta cantidad puede determinarse por medición directa de las cantidades. De forma alternativa, puede hacerse un cálculo equivalente por otros medios, por ejemplo, utilizando la eficacia de la captura del proceso.

El valor límite de emisión fugaz se expresa en proporción de la entrada, que puede calcularse según la ecuación siguiente:

$$I = I1 + I2$$

- b) *Frecuencia*

La determinación de las emisiones fugaces puede hacerse mediante un breve pero exhaustivo conjunto de mediciones. No es necesario volver a hacerlo hasta que se modifique el equipo.



**GOBIERNO
DE JALISCO
PODER EJECUTIVO**

**SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE
PARA EL DESARROLLO SUSTENTABLE**

**NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-123-SEMARNAT-
1998, QUE ESTABLECE EL CONTENIDO MÁXIMO
PERMISIBLE DE COMPUESTOS ORGÁNICOS
VOLÁTILES (COVs), EN LA FABRICACIÓN DE
PINTURAS DE SECADO AL AIRE BASE DISOLVENTE
PARA USO DOMESTICO Y LOS PROCEDIMIENTOS
PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE LOS
MISMOS EN PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS.**

(Publicada en le D.O.F. de fecha 14 de junio de 1999).



Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.-
Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca.

JULIA CARABIAS LILLO, Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, con fundamento en los artículos 32 Bis fracciones I, II, IV y V de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 5o. fracciones V, XII y XIX, 6º, 36 fracción I, 37, 37 Bis 110, 111 fracción III, 111 Bis, 113, 160 y 171 de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera; 38 fracción II, 40 fracción X, 41, 45, 46 y 47 fracciones III y IV de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, y

CONSIDERANDO

Que en cumplimiento a lo dispuesto en la fracción I del artículo 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, el 17 de febrero de 1998, se publicó en el **Diario Oficial de la Federación**, con carácter de Proyecto la presente Norma Oficial Mexicana NOM-123-SEMARNAT-1998, que establece el contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles (COVs), en la fabricación de pinturas de secado al aire base solvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos, con el fin de que los interesados en un plazo de 90 días naturales, presentaran sus comentarios al Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, sito en avenida Revolución número 1425, mezanine planta alta, colonia Tlacopac San Ángel, código postal 01040, Delegación Álvaro Obregón, de esta ciudad.

Que durante el plazo a que se refiere el considerando anterior, los estudios que se realizaron al efecto en términos del artículo 45 del ordenamiento legal antes citado, estuvieron a disposición del público para su consulta en el domicilio del referido Comité.

Que de acuerdo con lo que disponen las fracciones II y III del artículo 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, los comentarios presentados por los interesados fueron analizados en el seno del citado Comité, realizándose las modificaciones procedentes, las respuestas a los comentarios de referencia, así como las modificaciones, fueron publicadas en el **Diario Oficial de la Federación** de fecha 13 de abril de 1999.

Que habiéndose cumplido el procedimiento establecido en la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, para la elaboración de normas oficiales mexicanas, el Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental en sesión de fecha 19 de enero de 1999, aprobó la presente Norma Oficial Mexicana NOM-123-SEMARNAT-1998, que establece el contenido máximo permisible de compuestos



orgánicos volátiles (COVs) en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos, por lo que he tenido a bien expedir la siguiente

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-123-SEMARNAT-1998, QUE ESTABLECE EL CONTENIDO MÁXIMO PERMISIBLE DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs), EN LA FABRICACIÓN DE PINTURAS DE SECADO AL AIRE BASE DISOLVENTE PARA USO DOMESTICO Y LOS PROCEDIMIENTOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE LOS MISMOS EN PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS.

ÍNDICE

- 0. Introducción**
- 1. Objetivo y campo de aplicación**
- 2. Referencias**
- 3. Definiciones**
- 4. Especificaciones**
- 5. Método**
- 6. Grado de concordancia con normas y lineamientos internacionales y con las normas mexicanas tomadas como base para su elaboración**
- 7. Bibliografía**
- 8. Observancia de esta Norma**

0. INTRODUCCIÓN.

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, así como su Reglamento en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera establecen que la calidad del aire debe ser satisfactoria en todas las regiones del país, y que las emisiones de contaminantes a la atmósfera deben ser reducidas y controladas



para asegurar una calidad del aire satisfactoria para el bienestar de la sociedad y del medio ambiente que nos rodea.

Que en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico, se usan compuestos orgánicos volátiles, los cuales al aplicarse se evaporan, y cuando rebasan ciertas concentraciones pueden intervenir en reacciones fotoquímicas atmosféricas, que afectan al ambiente, por lo que es necesario establecer límites máximos permisibles con el fin de prevenir y controlar la contaminación ambiental.

1. OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta Norma Oficial Mexicana establece el contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos; y es de observancia obligatoria para los fabricantes e importadores de las mismas. Se excluye de la aplicación de esta Norma a las pinturas y esmaltes de acabado metálico, fluorescente y transparente, así como los esmaltes en aerosol.

2. REFERENCIAS

2.1 Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-1993. Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el **Diario Oficial de la Federación** el 14 de octubre de 1993.

3. DEFINICIONES

3.1 Aditivos

Son compuestos que se adicionan a las fórmulas de pinturas, en pequeñas cantidades, generalmente para mejorar su proceso de fabricación, propiedades de aplicación y características de funcionalidad.

3.2 ASTM

American Society For Testing and Materials (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales).

3.3 Compuestos orgánicos volátiles (COVs)



Cualquier compuesto químico orgánico volátil, que participa en las reacciones fotoquímicas en la atmósfera y que con los óxidos de nitrógeno en presencia de calor y luz solar forman ozono.

3.4 Contenido de no volátiles en recubrimiento

Material sólido remanente, después de que los volátiles han sido removidos de una pintura, en un horno de laboratorio con circulación forzada a $155 \pm 5^\circ\text{C}$ (ciento cincuenta y cinco más menos cinco grados centígrados) durante una hora.

3.5 Contenido de volátiles orgánicos (COVs) en recubrimientos

Cualquier compuesto hidrocarbonado que se evapora de una pintura o película de recubrimiento bajo condiciones específicas de prueba. El agua no se considera como un compuesto orgánico volátil.

3.6 Densidad de un líquido

Masa por unidad de volumen de un líquido a una temperatura determinada.

3.7 Método Karl-Fischer

Procedimiento que sirve para determinar la concentración de agua en una muestra específica.

3.8 Ozono

Compuesto químico gaseoso formado por una molécula triatómica de oxígeno. Su presencia en el aire es la resultante de la combinación de los óxidos de nitrógeno, COV's y la luz solar.

3.9 Pigmento

Partículas en forma de polvo, finamente molidas, de origen natural o sintético, insoluble, que cuando se dispersan en un vehículo líquido para formar una pintura pueden proporcionar, en adición al color, muchas de las propiedades esenciales como: opacidad, grado de brillo, dureza, durabilidad, resistencia al desgaste, a la corrosión, etc. El término pigmento se utiliza para los pigmentos de todo color, así como para materiales llamados extendedores.

3.10 Pintura



Líquido pigmentado compuesto de un vehículo, pigmento(s) y aditivos, que después de aplicada una capa delgada a un sustrato por medio de brocha, rodillo, aspersión (pistola de aire), inmersión u otro método, se convierte en una película sólida, de color, cuya función principal es la de proteger, preservar y mejorar la apariencia de la superficie a la cual se le aplicó.

3.11 Disolvente

Líquido generalmente de composición química orgánica, utilizado en la fabricación de pinturas para dispersar o disolver los constituyentes del formador de película, el cual se evapora durante el proceso de secado de la pintura y que no forma parte de la película seca. El disolvente se utiliza también para el control de la viscosidad (consistencia) de la pintura y para regular las propiedades de aplicación (algunas pinturas contienen totalmente disolventes orgánicos volátiles y otras contienen parte de agua en la fracción volátil).

3.12 Disolvente exento

Compuesto orgánico volátil que participa en las reacciones fotoquímicas de la atmósfera en forma imperceptible y que no produce ozono. Los disolventes exentos para los efectos de esta Norma Oficial Mexicana son los siguientes:

1. Acetona
2. Metano
3. Etano
4. Cloruro de Metileno (1,1 Diclorometano)
5. Metil Cloroformo (1,1,1 Tricloroetano)

3.13 Uso doméstico

Se consideran las pinturas arquitectónicas, de venta al público en general, tales como; los esmaltes de secado al aire, los esmaltes alquidáticos y la pintura de aceite, base disolvente, para la protección y decoración de superficies de metal, madera y de albañilería, acabado brillante, semibrillante y mate.

3.14 Vehículo



GOBIERNO DE JALISCO
PODER EJECUTIVO

SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE PARA EL DESARROLLO SUSTENTABLE

(Formador de película). Es la parte líquida de la pintura, formado por resina y disolvente, en la cual se dispersa el pigmento y está compuesto de una(s) resina(s) sintética o natural y el(los) disolvente(s).



3.15 Viscosidad de aplicación

Es la consistencia adecuada para aplicar la pintura con brocha o rodillo, usualmente la viscosidad se consigue diluyendo con disolventes.

4. ESPECIFICACIONES

4.1 El contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles (COV's), en la fabricación de pinturas de uso doméstico base disolvente, son las establecidas en la Tabla 1 de esta Norma Oficial Mexicana.

TABLA 1

TIPO DE PINTURA PARA USO DOMESTICO DE SECADO AL AIRE BASE DISOLVENTE	CONTENIDO MÁXIMO PERMISIBLE DE COVs (g/l*)
Esmalte arquitectónico	450
Esmalte doméstico	450
Esmalte alquidálico	450
Pintura de aceite	450

NOTA: (*) Gramos de disolventes orgánicos por litro de pintura fabricada y envasada.

4.1.1 Para el caso en que los productos base disolvente, incluidos en la Tabla 1 sean aplicados por aspersión (con pistola de aire), se permite agregar un máximo de 10% de disolvente activo (tipo xileno u otro recomendado por el fabricante de la pintura), o sea en la relación 10 a 1 en volumen.

4.1.2 En la importación de pinturas para uso doméstico de secado al aire base disolvente o similares, dichas pinturas deberán reunir las especificaciones establecidas en la presente Norma Oficial Mexicana.

5. MÉTODOS

5.1 La evaluación del contenido de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en una pintura se debe llevar a cabo con los siguientes métodos:

5.1.1 Determinación del contenido de compuestos orgánicos volátiles contenidos en pinturas y recubrimientos.



5.1.2 Objetivo

Determinar de una manera sencilla el contenido de compuestos orgánicos volátiles en pinturas y materiales relacionados.

5.1.3 Alcance

Este método está establecido para la determinación de compuestos orgánicos sin identificar compuestos individuales

5.1.4 Resumen

Determinar el contenido de compuestos no volátiles y la densidad de la muestra de acuerdo a los métodos específicos. Para recubrimientos base disolventes que no contienen agua, el contenido de compuestos volátiles es igual al COV, para recubrimientos que contienen agua el contenido de agua se determina separadamente y se resta del total de volátiles.

5.1.5 Equipo

Picnómetro de vidrio o copa por galón calibrado

Termómetro

Baño de temperatura constante

Balanza analítica

Equipo Karl-Fischer

Equipo común de laboratorio

5.1.6 Procedimiento

Cálculo del agua. Determinar el contenido del agua de acuerdo al método Karl-Fischer que a continuación se describe:



GOBIERNO DE JALISCO

PODER EJECUTIVO

SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE PARA EL DESARROLLO SUSTENTABLE

Método Estándar – Determinación de Agua en Pinturas por el Método Karl-Fischer

a) Análisis de muestra con menos de 0.5% de agua.

Adicionar suficiente piridina fresca en el recipiente de titulación hasta cubrir el electrodo, agregar 1 ml de catalizador de 1-etilpiridina por cada 20 ml de piridina. La concentración óptima del catalizador es de aproximadamente el 5% del volumen presente.

Con una jeringa medir lo más próximo a 0.1 ml de agua destilada.

Prestitular la piridina hasta el punto final por adición automática de reactivo Karl-Fischer.

El uso de un catalizador aumentará el rango de reacción entre el Karl-Fischer y el agua; para obtener óptimos resultados, aumente la sensibilidad del electrodo (doble de platino) y reduzca el rango de titulación al mínimo.

Inyectar el agua e inmediatamente después, comenzar la titulación hasta el punto final, realizar el análisis por duplicado.

5.1.7 Cálculos:

$$F = J/P$$

Donde:

J = g de agua adicionados

P = ml de RKF gastados

El valor se registra con cuatro cifras significativas

b) Análisis de muestra con más de 0.5% de agua.

Adicionar suficiente piridina fresca hasta cubrir el electrodo, agregar 1 ml de catalizador de 1-etilpiridina por cada 20 ml de piridina. La concentración óptima del catalizador es de aproximadamente el 5% del volumen presente.

Prestitular la piridina hasta el punto final por adición automática de reactivo Karl-Fischer.

Con una jeringa de 1 a 10 ml tomar la cantidad de muestra que se indica en la tabla 2.



TABLA 2

AGUA ESPERADA %	PESO APROXIMADO DE LA MUESTRA g	VOL. APROXIMADO DE TITULANTE A: 5mg/ml
0.5-1	5	5-10
1-3	2-5	10-20
3-10	1-2	10-20
10-30	0.4-1.0	20-25
30-70	0.1-0.4	15-25
>70	0.1	20

Inyectar la muestra en la piridina previamente titulada. Comenzar rápidamente con titulación, volver a pesar la jeringa para calcular el peso exacto por diferencia.

Cálculos:

$$L = \frac{P \cdot f \cdot 100}{J}$$

Donde:

L = % de agua

P = ml RKF gastados

5.1.8 Cálculo de la densidad

Cálculo de la densidad. Determinar la densidad de la muestra de acuerdo al método ASTM 147-85, referido en el punto 7 de esta Norma Oficial Mexicana

Llenar el picnómetro de vidrio limpio y seco (previamente limpiado con ácido crómico para eliminar cualquier resto de materia orgánica) o la copa por galón limpia y seca con la muestra, e inmediatamente remover el exceso de muestra evitando la formación de burbujas de aire, la temperatura debe mantenerse constante con el baño de temperatura constante si es necesario. Inmediatamente pesar el picnómetro y registrar la pesada.



Cálculo de la densidad en kg/l:

$$D = \frac{W - w}{V}$$

Donde:

D = Kg/l

V = volumen del picnómetro en mililitros

W = peso del picnómetro o la copa por galón con la muestra en gramos

w = peso del picnómetro o la copa por galón en gramos

5.1.9 Cálculo de COVs

Cálculo de COV para recubrimientos base disolvente, el cálculo de los COVs se reporta en g/l usando la siguiente ecuación:

$$A = (100 - N) \cdot (Dm) \cdot 10$$

Donde:

A = COVs (compuestos orgánicos volátiles totales) (g/ml)

N = % de no-volátiles

Dm = densidad de la muestra a 25°C en g/ml

10 = factor de conversión a g/l

Cuando uno o varios disolventes exentos están presentes en el recubrimiento deben ser considerados como agua, y no ser incluidos en el cálculo total de COV's.

$$B = (V2 - Ex) \cdot (Dm) \cdot 10$$

Donde:

B = COVs (compuestos orgánicos volátiles totales), en g/l)



Ex = % en peso del disolvente exento y/o agua

Dm = Densidad de la muestra a 25°C en g/ml

10 = factor de conversión a g/l

V2 = volátiles totales de la muestra, % peso (100-N)

5.2 Para determinar el contenido de Compuestos Orgánicos Volátiles correspondientes a disolventes exentos, se utilizará el siguiente método:

5.2.1 Objetivo

Determinación del contenido individual de disolventes exentos en el cálculo de COVs en pinturas y recubrimientos por cromatografía de gases.

5.2.2 Alcance

El método se aplica para la separación y evaluación cuantitativa de los disolventes exentos considerados en esta Norma Oficial Mexicana. {Acetona, Metil Cloroformo (1,1,1 Tricloroetano) y cloruro de metileno (1,1 diclorometano)}. El método puede ser aplicado para todos los compuestos orgánicos volátiles que se encuentren en las pinturas utilizando un método de extracción, columnas de separación y cromatográficas adecuadas. Se requiere un cromatógrafo de gases equipado preferentemente con un detector de conductividad térmica o ionización de flama (este último no tiene sensibilidad para detectar agua en la muestra).

5.2.3 Resumen del método

A una alícuota de pintura se le adiciona alcohol isopropílico como estándar interno, se diluye con dimetilformamida, y se inyecta a un sistema cromatográfico equipado con una columna capaz de separar los compuestos en cuestión. Cuando la composición de la pintura es desconocida se recomienda realizar un análisis cualitativo previo a la aplicación del método. La presencia de 1-propanol en la pintura analizada requiere de una modificación del método.

NOTAS: Si el alcohol isopropílico se encuentra presente en la muestra, se necesitará el uso de otro estándar interno.

El uso del método de estándar externo eliminará los problemas de interferencia causados por el estándar interno.



5.2.4 Equipo y materiales

Cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica.

Columna empacada (Columna de acero inoxidable de 0.317 centímetros de diámetro externo y 1.2 m de longitud, empacada con 1% de SP-1000 en Carbo-pack B) de 60-80 mallas.

Microjeringa de 10 microlitros

Viales de 25 ml con tapón hermético

Equipo común de laboratorio

5.2.5 Reactivos

Hielo, Nitrógeno (gases inertes)

Dimetiformamida

1-propanol

Acetona

1,1,1,-tricloroetano

Diclorometano

5.2.6 Procedimiento

Acondicionamiento de columna empacada

La columna se instala únicamente en el inyector del sistema cromatográfico para evitar cualquier contaminación del detector en el periodo acondicionamiento de la columna. Durante el acondicionamiento no se deberá conectar el detector de conductividad, se puede dañar permanentemente. Purgar la columna con el gas inerte por espacio de 5 a 10 minutos antes de iniciar el calentamiento, programar el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Una vez a 200°C dejar acondicionar la columna por 12 horas. Ajustar los flujos del gas acarreador antes de la calibración.



Condiciones de operación

Para la columna de Carboxpack B (60-80 mallas) recubiertas con 1% de SP-1000

Flujo del gas inerte: 40 ml/min

Temperatura del inyector: 200°C

Temperatura del detector: 250°C

Temperatura inicial: 45°C

Tiempo inicial: 3 minutos

Programa de calentamiento: 8°C/min

Temperatura final máxima: 220°C

Calibración

Pesar con exactitud de 1 mg, 16,0 g de dimetilformamida en un vial, adicionar 2 g de 1,1,1,- tricloroetano, 2 g de diclorometano y 2 g de 1-propanol como estándar interno, sellar el vial.

Determinar el tiempo de retención para cada componente inyectando pequeñas cantidades de cada uno por separado.

Inyectar aproximadamente 1.0 microlitros de la mezcla de calibración, el área bajo la curva de cada pico se considera la respuesta cuantitativa de cada compuesto.

Preparación de muestra

Pesar con exactitud de 1 mg, 16 g de dimetilformamida, 5 g de la muestra de pintura o recubrimiento a analizar y 2 g de 1-propanol en un vial, sellar el vial. Agitar energicamente.

Centrifugar la mezcla a 1000 revoluciones por minuto durante 5 minutos, inyectar aproximadamente 1.0 microlitros del sobrante de la solución al cromatógrafo.



Si la composición de la pintura se desconoce deberá hacerse una prueba para la presencia de 1-propanol, si el 1-propanol está presente en la muestra deberá considerarse la posibilidad de otro estándar interno, algún alcohol, éter o hidrocarburo.

Este es el método de cuantificación por estándares internos.

5.2.7 Cálculos

La medición del área bajo la curva se multiplica por el factor apropiado.

5.2.8 Cálculos del % de disolventes analizados en pinturas o recubrimientos.

$$RF_i = \frac{W_i}{A_i}$$

Donde:

RF_i Factor de respuesta de cada pico

W_i El peso de cada componente en la solución estándar en gramos

A_i Area bajo la curva de los componentes estándar en unidades de área

$$CHwt\% = \frac{(RF_{ch} \times A_{ch} \times isamt)}{(RF_{is} \times A_{is} \times W)} * 100$$

Donde:

CHwt% = % en peso de cada disolvente analizado en la pintura o recubrimiento.

RF_{ch} = Factor de respuesta del disolvente en la solución estándar.

isamt = Peso del estándar interno 1-propanol adicionado a la muestra en gramos

RF_{is} = Factor de respuesta del estándar interno.

A_{is} = Area del estándar interno en la muestra.

W = Peso de la muestra de pintura en gramos.



6. GRADO DE CONCORDANCIA CON NORMAS Y LINEAMIENTOS Y CON LAS NORMAS MEXICANAS TOMADAS COMO BASE PARA SU ELABORACIÓN

No hay normas equivalentes, las disposiciones de carácter interno que existen en otros países no reúnen los elementos y preceptos técnicos y jurídicos que en esta Norma Oficial Mexicana se integran y complementan de manera coherente, con base en los fundamentos técnicos y científicos reconocidos internacionalmente, tampoco existen normas mexicanas que hayan servido de base para su elaboración.

7. BIBLIOGRAFÍA

7.1 ASTM Stándard practice for determining volatile organic compound (VOC) content of paints and related coating D3960-89. (Práctica estándar para determinar compuestos orgánicos volátiles (COV) contenido de pintura y recubrimientos D3960-89).

7.2 ASTM Stándard test method for water content of water reducible paints by direct injection into a gas chromatograph D3792-86. (Método de prueba estándar para contenido de agua de pinturas solubles en agua por inyección directa a un cromatógrafo de gas D3792-86).

7.3 Blanco Mata Alberto, Sánchez Reyes Luis, "Tecnología de Pinturas y Recubrimientos Orgánicos, 1966; volúmenes I y II.

7.4 Información Técnica referente a empresas que manejan resinas.

8. OBSERVANCIA DE ESTA NORMA

8.1 La Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca por conducto de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente vigilará el cumplimiento de la presente Norma Oficial Mexicana, sin menoscabo de las atribuciones que tiene la Procuraduría Federal del Consumidor. El incumplimiento de la presente Norma Oficial Mexicana, será sancionado conforme a lo dispuesto por la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente y demás ordenamientos jurídicos que resulten aplicables.

8.2 La presente Norma Oficial Mexicana entrará en vigor a los 90 días naturales siguientes a la fecha de su publicación en el **Diario Oficial de la Federación**.



GOBIERNO DE JALISCO
PODER EJECUTIVO

SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE PARA EL DESARROLLO SUSTENTABLE

México, Distrito Federal, a los treinta días del mes de abril de mil novecientos noventa y nueve.- La Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesa.- **Julia Carabias Lillo**.- Rúbrica.



Standard Practice for DETERMINING VOLATILE ORGANIC CONTENT (VOC) OF PAINTS AND RELATED COATINGS¹

This standard is issued under the fixed designation D 3960; 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.

¹NOTE—Section 8 was editorially corrected in December 1982.

1. Scope

1.1 This practice covers the use of available ASTM methods for determining the volatile organic content (VOC) of paints and related coating materials and serves as a guide for the selection of the proper ASTM method for determining VOC.

1.2 This practice does not describe the actual procedure for measuring total volatile organic materials volatilized from a coating film or for determining the composition of the volatile fraction. It does offer a simple method of calculating VOC.

1.3 This practice includes all organic materials volatile under the test conditions. When used for regulatory purposes, allowances may be made for organic materials which are exempt, that is, nonphotochemically reactive materials.

2. Applicable Documents

2.1 ASTM Standards:

D1346 Methods for Testing Electrical Varnishes for 180°C and Above²

D1475 Test Method for Density of Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products³

D1650 Methods of Sampling and Testing Shellac Varnish⁴

D2369 Test Method for Volatile Content of Coatings³

D2967 Test Method for Edge Coverage of Coating Powders²

D2832 Guide for Determining Volatile and Nonvolatile Content of Paint and Related Coatings³

D3792 Test Method for Water Content of Waterborne Paints by Direct Injection into a Gas Chromatograph³

3. Summary of Practice

3.1 The nonvolatile content and density of the coating are determined. For solvent-reducible coatings, which tests show contain no water, the volatile content is equivalent to the VOC. For water-reducible coatings, the water content is determined separately and subtracted from the total volatile content. The percent water should be determined on all water-reducible coatings and on all solvent-reducible coatings thought to contain water since water is volatile under the conditions used for determining nonvolatile content and, if present, would be included in the volatile organic content. The VOC is calculated as grams per litre of paint or coating.

3.2 As the applicable ASTM documents show, different types of coatings are heated at different temperatures and for different times in determining nonvolatile or volatile and results may vary with test conditions. It is imperative, therefore, to define clearly all test conditions used for obtaining VOC.

4. Definitions

4.1 *nonvolatile content (of a coating)*—the solid material remaining after the volatiles have been driven from the film under specified test conditions. The total amount of volatile present

¹ This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee D-1 on Paint and Related Coatings and is the direct responsibility of Subcommittee D01.21 on Chemical Analysis of Paints and Paint Materials.

Current edition approved March 26, 1981. Published June 1981.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 10.01.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.01.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.02.

is obtained by subtracting the nonvolatile content from 100.

4.2 *volatile organic content (VOC) (in coatings)*—any compound of carbon that evaporates from a paint or coating film under specific test conditions. It thus does not include water, which is volatile but not organic. VOC may be determined at a specified temperature for a specified baking or air dry time and at a controlled film thickness.

5. Nonvolatile Content

5.1 In Practice D 2832, the methods for determining nonvolatile of most raw paint materials, finished paints, varnishes, lacquer and shellac are discussed and referenced.

NOTE 1—Task Group D01.33.26 is actively developing a method for determining "Test for Nonvolatile Content of Aqueous Polymer Emulsions."

5.2 For general paint or coating materials including water-reducible systems, Practice D 2832 recommends the use of Method D 2369.

NOTE 2—Task Group D01.21.24 is actively developing a method for determining the "Test for Volatile Content of Paints & Related Coatings."

5.3 In reporting nonvolatile, the heating schedule shall be reported.

6. Water Content

6.1 To determine the water content of water-reducible coatings in general, one method is available at this time:

6.1.1 In Method D 3792, a paint sample is diluted with dimethyl formamide, an internal standard (2-propanol) is added, and an aliquot of the mixture injected directly into a gas chromatograph.

NOTE 3—Task Group D01.21.54 is actively developing a method for determining "Test for Water in Paint or Related Coatings by the Karl Fischer Titration Method." In the test, the paint specimen is diluted with pyridine and a catalyst (1-ethylpiperidine) added to obtain a definite titration endpoint rapidly.

7. Density

7.1 The density of the paint or coating at 25°C is determined in accordance with Method D 1475. Although both pycnometer and weight-per-gallon cup are covered by the method, the weight-per-gallon cup is recommended for its speed and ease of use.

8. Calculations of VOC

8.1 Solvent-Reducible Coating:

NOTE 4—For solvent reducible coatings, which are either known or believed to contain water, use calculations in 8.2. Calculate the VOC of a solvent-reducible coating in grams per litre of paint according to the following equation using results obtained from the applicable ASTM methods:

$$V_1 = (100 - N)(D_m)10$$

where:

V_1 = total VOC, g/L (organic volatiles),

N = % nonvolatile,

D_m = density of the coating, g/mL, at 25°C, and

10 = factor for converting results to g/L.

To convert grams per litre to pounds per gallon, multiply by 8.345×10^{-3} .

8.2 Water-Reducible Coating:

8.2.1 Calculate the amount of volatile in the coating in grams per litre as specified in 8.1.

8.2.2 Determine the weight percent of water in the specimen in accordance with 6.1.

8.2.3 Calculate the total VOC content as follows:

$$A = (V_2 - W)(D_m)10$$

where:

A = VOC in the water-reducible coating, g/L

V_2 = total volatiles (including water), and

W = water found in the coating, % w/w.

To convert grams per litre to pounds per gallon, multiply A (VOC) by 8.345

8.2.4 The volatile organic content of a water-reducible coating can also be determined on a basis of the solids and organic content, that is, the liquid content, water content. The intent of this method is to place the VOC of a water-reducible coating on a basis similar to that of a solvent-reducible coating. To avoid confusion, in 4.2, this quantity is designated as a water-reducible coating VOC, determined by the following equation:

$$V_{wrc} = \frac{A}{100 - D_m}$$

where:

is obtained by subtracting the nonvolatile content from 100.

4.2 *volatile organic content (VOC) (in coatings)*—any compound of carbon that evaporates from a paint or coating film under specific test conditions. It thus does not include water, which is volatile but not organic. VOC may be determined at a specified temperature for a specified baking or air dry time and at a controlled film thickness.

5. Nonvolatile Content

5.1 In Practice D 2832, the methods for determining nonvolatile of most raw paint materials, finished paints, varnishes, lacquer and shellac are discussed and referenced.

NOTE 1—Task Group D01.33.26 is actively developing a method for determining "Test for Nonvolatile Content of Aqueous Polymer Emulsions."

5.2 For general paint or coating materials including water-reducible systems, Practice D 2832 recommends the use of Method D 2369.

NOTE 2—Task Group D01.21.24 is actively developing a method for determining the "Test for Volatile Content of Paints & Related Coatings."

5.3 In reporting nonvolatile, the heating schedule shall be reported.

6. Water Content

6.1 To determine the water content of water-reducible coatings in general, one method is available at this time:

6.1.1 In Method D 3792, a paint sample is diluted with dimethyl formamide, an internal standard (2-propanol) is added, and an aliquot of the mixture injected directly into a gas chromatograph.

NOTE 3—Task Group D01.21.54 is actively developing a method for determining "Test for Water in Paint or Related Coatings by the Karl Fischer Titration Method." In the test, the paint specimen is diluted with pyridine and a catalyst (1-ethylpiperidine) added to obtain a definite titration endpoint rapidly.

7. Density

7.1 The density of the paint or coating at 25°C is determined in accordance with Method D 1475. Although both pycnometer and

8. Calculations of VOC

8.1 Solvent-Reducible Coating:

NOTE 4—For solvent reducible coatings are either known or believed to contain calculations in 8.2. Calculate the VOC of reducible coating in grams per litre of paint to the following equation using results of the applicable ASTM methods:

$$V_1 = (100 - N) (D_m) 10$$

where:

V_1 = total VOC, g/L (organic vola

N = % nonvolatile,

D_m = density of the coating, g/mL and

10 = factor for converting results to

To convert grams per litre to per gallon, multiply by 8.345×10^{-3} .

8.2 Water-Reducible Coating:

8.2.1 Calculate the amount of VOC coating in grams per litre as specified

8.2.2 Determine the weight percent in the specimen in accordance with

8.2.3 Calculate the total VOC follows:

$$A = (V_2 - W) (D_m) 10$$

where:

A = VOC in the water-reducible

V_2 = total volatiles (including water

W = water found in the coating,

To convert grams per litre to gallon, multiply A (VOC) by 8.345×10^{-3}

8.2.4 The volatile organic content of a water-reducible coating can also be calculated on a basis of the solids and organic volatiles alone, that is, the liquid coating minus water content. The intent of such a calculation is to place the VOC of a water-reducible coating on a basis similar to that of a solvent-reducible coating. To avoid confusion with the VOC in 4.2, this quantity is designated V_{nw} (VOC of coating minus water) and determined by the following calculation:

$$V_{nw} = \frac{A 100}{100 - D_m (W) / D_c}$$

where:

V_{nw} = VOC, g/L coating minus water

D_{H_2O} = density of H₂O at 25°C (0.997044 g/mL)

NOTE 4—The derivation of the above equation is as follows:
 V_{nw} (VOC of coating minus water) =

or

$$\frac{\text{total volatiles (g)-water (g)}}{\text{total paint (mL)-water (mL)}} \times 1000$$

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 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 either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards which would 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, 1916 Race St., Philadelphia, Pa. 19103, which will schedule a special meeting regarding your comments. Failing satisfaction there, you may appeal to the ASTM Board of Directors.

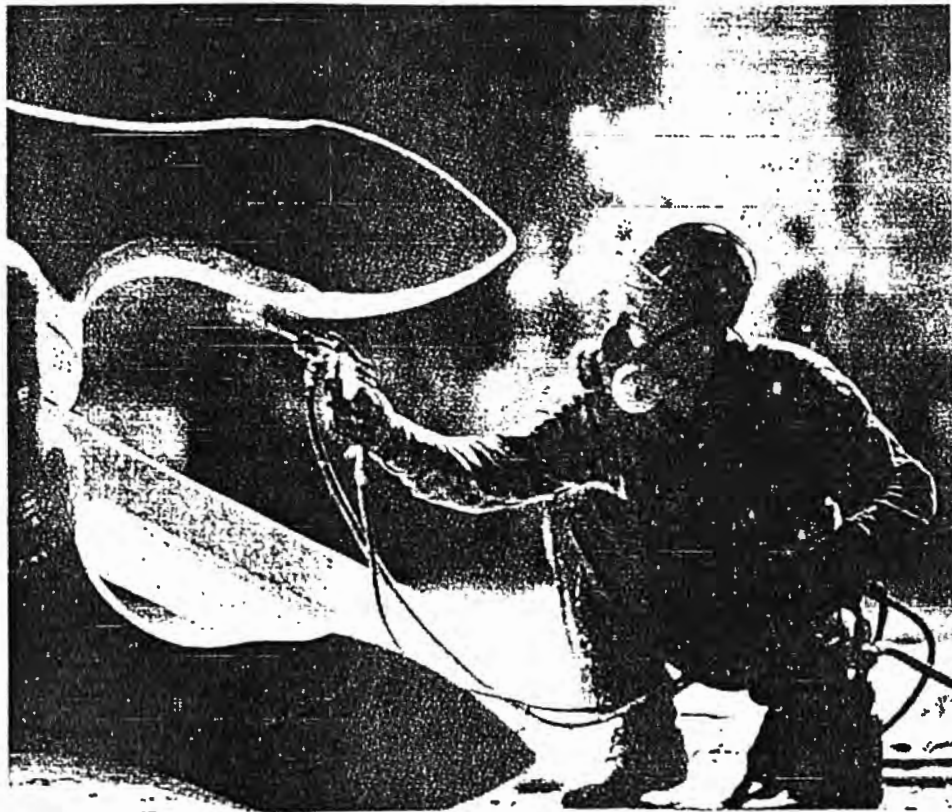
Solvents Report

Writer Mark Twain once wrote: "The reports of my demise have been greatly exaggerated." The same can be said about solvent usage in the paint industry. Despite the continued migration towards waterborne technologies, and the growth of UV and powder, solvent-based products still have a place in the coatings industry. And the reason is quite clear: they work.

"Solvent-based technology still costs less and performs better than alternative technology," said Tom Newsom, product manager, global solvents, Eastman Chemical Company.

Because of that, end markets and customers still demand the performance that comes from solventborne formulations. One such market is automotive refinish. While waterborne products are being introduced, solvent technologies remain in use, and leaders in the market continue to launch new solventborne products. For example, Akzo Nobel Car Refinishes recently introduced Lesonal Basecoat SB, an advanced solventborne basecoat. Lesonal was launched in North America and throughout Europe this summer, and the product is being rolled out to the Asia-Pacific region this fall. The industrial coatings market requires products that can withstand the most extreme environments, and therefore, demands performance characteristics that come from solvent technology.

Yet even as paint chemists continue to move ahead by exploring low-



There's a reason why solvent-based coatings have stuck around: they work.

odor and higher-solids products, the solvent industry remains in the environmental hot seat, facing regulatory pressure.

"New governmental regulations on HAPs taking place over the next year will affect all surface-coating operations in the U.S.," said Richard W. Ryan, staff chemist, intermediates, ExxonMobil Chemical.

Currently, there are more than 188 products on the HAPs list, including some very common solvents used by the coatings industry such as MEK,

xylene, MIBK, hexane and toluene, according to Mr. Ryan.

"These materials tend to be the solvents of choice for the coatings industry, with alternatives such as esters costing three to five times more," Mr. Ryan added.

A Move to MIR?

Industry suppliers and paint formulators alike are keeping a close eye on regulators as they ponder whether to continue with the current approach

Resilient Additions

Exceptional strength and performance in marine, industrial and cementitious exterior coatings requires an exceptional filler. Hard, angular and chemically inert, UNISPAR® micronized feldspar fillers are proven in the harshest environments. A high Mohs hardness, rigid packing network and low iron content produces non-reactive, durable and resilient coating performance. For quality, consistency and strength, choose UNISPAR®.

Unispar®
MICRONIZED FELDSPAR

Unimin Corporation

North America: 800-243-9004 Fax: 800-243-9005

E-mail: brilliantadditions@unimin.com

Worldwide: www.brilliantadditions.com

UNISPAR is a registered trademark. All rights reserved. ©2003

regarding VOC exemption of solvents or move to Maximum Incremental Reactivity (MIR) methodology.

According to Mr. Ryan, a move to MIR would be a welcomed switch.

"We have a high interest in the MIR methodology. We believe that product regulations based on MIR have significant benefits versus the mass-based VOC approach. In mass-based VOC product regulations, all solvents are treated the same way, with the amount of solvent being used to determine an allowable concentration in the formulation."

Mr. Ryan continued, "In an MIR-based regulation, the solvent's potential to generate ozone is used, with the formulation subject to a regulatory limit. The MIR-type approach provides a science-based approach to truly reduce ozone in the environment while allowing the formulator greater flexibility to develop better products," Mr. Ryan said. ExxonMobil Chemical is talking with various regulatory bodies and working with industry panels on the MIR approach.

Eastman also noted the importance of MIR and said it is working with the paint industry to reformulate aerosol coatings to meet MIR constraints in California.

Supplier Developments

Solvent suppliers are continually working with manufacturers to assist them in their formulation needs. Issues such as odor, cost, and, of course, regulations are at the top of the list for paint companies.

Eastman Chemical Company is extending its product offerings by adding propionates, a class of ester solvents that helps formulators achieve the desired balance of solids and viscosity for their specific applications.

"Propionates are an effective choice for helping formulators meet tough environmental demands such as HAPs and low-VOC requirements," commented Mr. Newsom.

Eastman is also offering what it calls a line of performance solvents, including n-butyl propionate, a HAPs-free, slow-evaporating urethane grade solvent with good solvency for most coating resins. According to Mr. Newsom, it provides an alternative for those seeking to enhance performance and reduce overall solvent usage. With low surface tension for better wetting, flow and leveling, n-butyl propionate offers high electrical resistance for ease of transfer in electro-statically applied coatings and improved atomization in sprayed coatings. Low water solubility helps mini-

The MIR-type approach provides a science-based approach to truly reduce ozone in the environment while allowing the formulator greater flexibility to develop better products.



Automotive refinishers continue to use solvent-based coatings technologies. Akzo Nobel has recently launched Lesonal basecoat SB, a solvent-borne product for the global refinish market.

mize water pick up during storage, thereby increasing its shelf life.

"The trend near-term will be to replace 'regulated' solvents with solvents that perform better and are more environmentally friendly," added Mr. Newsom. "Eastman's specialty ketones (MAK, MPK, MIAK), propionates and EEP will afford coatings formulators a good range of options. In some cases the best bet will be to blend these with ester solvents to gain the desired results."

At ExxonMobil, in addition to work promoting the benefits of MIR, R&D staffers are addressing issues such as low odor and costs benefits of solvents.

When it comes to odor reduction, ExxonMobil's Isopar fluids are low odor and have low toxicity. "Several paint manufacturers are using this type of technology effectively today," said Mr. Ryan. "In addition, they have very low reactivity or MIR values, making them a winning combina-

tion for the manufacturer, the consumer and the environment," he added.

As cost pressures continue along the entire supply chain, suppliers need to work closely with their customers. "Formulators need to be aware of all solvent offerings to optimize benefits versus costs, and they must have a quick and effective means of screening candidate formulations," said Mr. Ryan. "Solvents like MEK tend to be used extensively due to their high solvency and reasonable price. With the prospect of MEK being delisted as a HAP, it could play an increasing role, particularly in high-solids, low-VOC coatings."

Older Technology, New Tools

And while some would consider solvent-based coatings "old school," suppliers are using cutting-edge tools to assist customers in formulation endeavors.

"Formulators need to be aware of all solvent offerings to optimize benefits versus costs, and they must have a quick and effective means of screening candidate formulations," said Mr. Ryan.

To that end, ExxonMobil Chemical's computer modeling program provides customers with screening results when evaluating new formulations, and Eastman's solvents group is currently working on a new micro-site to help answer tough formulation questions, according to Mr. Newsom. ● —CCE

Surface tension, that is...with DuPont™ Zonyl® Fluorosurfactants

DuPont™ Zonyl®, Forafac®, Foraperle® fluoroadditives

- Reduce surface defects
- Provide outstanding antiblock
- Have unparalleled wetting power—in water, solvent or 100% solid systems
- Reduce surface tension quickly—where dynamic surface tension is important

Visit our Web site: www.dupont.com/zonyl
 e-mail: zonyl@usa.dupont.com
 tel.: 866.828.7009 or fax: 302.992.2695



The miracles of science™