

SISTEMAS VINILICOS DE ALTO ESPESOR PARA LA  
PROTECCION ANTICORROSIVA DE CARENAS DE BARCOS\*

ING. QUIM JUAN J. CAPRARI\*\*, LIC. BEATRIZ DEL AMO,  
ING. HORACIO RODRIGUEZ PRESA Y DR. VICENTE J. D. RASCIO\*\*\*

- \* Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro. Remitido al V Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones Biológicas, Barcelona, España, 1980.
- \*\* Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pinturas y Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.
- \*\*\* Director del CIDEPINT y Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.



---

## SUMMARY\*

---

The vinyl systems formulated with copolymers of vinyl chloride-vinyl acetate are usually applied by conventional spraying equipment. Each coat has approximately 25-30  $\mu\text{m}$ , so it is necessary to apply at least 8-10 coats to get the needed thickness in order to provide a good protection.

Recent researches developed vinyl resins with lower molecular weight and with great solubility, so the content of solids in the binder could be increased. Using paints formulated with these resins thickness of 100-120  $\mu\text{m}$  per coat were obtained.

In this study the elaboration process of high build vinyl anticorrosive paints has been fundamentally considered paying special attention to the addition sequence of the different components.

The temperature has a particular importance in the case of thixotropic paints, because it determines the rheological characteristics of the final product.

One vinyl wash-primer and three low build anticorrosive primers were prepared for the different paint systems tested. The high build anticorrosive paints were pigmented with lead oxide, zinc tetroxychromate and zinc phosphate. Different solvent mixtures were used showing better workability those formulations prepared with cellosolve acetate/methyl-isobutyl-ketone/toluene (4/1/1 w/w ratio).

Castor oil (organic gellant) and Aerosil 200 (inorganic) were tested as thixotropic agents and its behaviour was determined by the study of the rheologic curves.

Raft trials were used to establish the behaviour of the different paint systems studied. The results obtained have been analyzed by means of a factorial statistic design belonging to the type  $3 \times 2 \times 2 \times 2 \times 4$ , it allows to determine the different interactions existent between the different components.

The most important conclusions obtained are:

1. The best performance was shown by the anticorrosive system in which a vinyl primer pigmented with ferric oxide and non leafing aluminium was applied after the sandblasting of the plates. The anticorrosive high build paint was pigmented with zinc tetroxychromate using castor oil as a gellant.

2. The resin/plasticizer ratio has no influence on the results. Using the 6/1 ratio the film solvent retention may be reduced to a minimum value.

3. The use of inorganic gellant reduces the anticorrosive power of the anticorrosive paint.

---

\* Caprari, J.J.; del Amo, B.; Rodríguez Presa, H. and Rascío V. J.D.- High build vinyl systems for ship's hulls anticorrosive protection. CIDEPINT-ANALES 1980, 91-117.

---

## INTRODUCCION

---

Las resinas vinílicas se utilizan para la elaboración de pinturas cuya película tiene una serie de propiedades, tales como elevada dureza, buena flexibilidad, satisfactoria adhesividad y que además son resistentes a la intemperie y a diferentes medios agresivos. Por este motivo dichas pinturas son sumamente aptas para la protección en medio marino.

Con cualquier esquema protector que se utilice, la preparación de la superficie metálica es un factor sumamente importante y de gran incidencia sobre los resultados que se logran en servicio (1). Sustratos con alto grado de limpieza sólo se consiguen mediante arenado o granallado y este tipo de tratamiento es indispensable para obtener buena adhesión de las pinturas vinílicas, se trate de "wash-primers" o de imprimaciones vinílicas de bajo espesor.

La rugosidad de la superficie, como consecuencia de tal operación, depende del estado inicial de la chapa utilizada (2), del tamaño de partícula y de la dureza del abrasivo empleado, de la presión de trabajo y de la distancia de impacto (3). Se pueden alcanzar alturas de perfil (diferencia entre el pico más alto y el valle más profundo) que alcanzan a 120-140 micrones. En un trabajo anterior (4) se ha establecido que para obtener buen comportamiento anticorrosivo con revestimientos vinílicos, se requiere un espesor mínimo de película seca que oscila entre 150 y 180 micrones. En consecuencia, en la práctica se deberán obtener espesores totales del orden de los 300 micrones a fin de asegurar buen comportamiento en servicio durante lapsos prolongados.

Los sistemas vinílicos a base de resinas VAGH y VYHH (copolímeros de cloruro-acetato de polivinilo) se formulan normalmente para aplicación a soplete convencional, es decir con aire comprimido. El espesor de película por mano de tales formulaciones es de 25-30 micrones, lo que exige utilizar sistemas multicapa (8-10 manos) para alcanzar los espesores necesarios. Si bien es posible lograr esto en un tiempo relativamente breve por el rápido tiempo de secado de la pintura, resulta antieconómico por el elevado costo de la mano de obra de aplicación.

El problema fundamental reside en el hecho de que el alto peso molecular de los polímeros utilizados limita su solubilidad y en consecuencia, para las condiciones normales de trabajo, las pinturas tienen bajo contenido de sólidos.

Los más recientes desarrollos tecnológicos en esta espe-

cialidad han permitido la obtención de resinas vinílicas de menor peso molecular y en consecuencia de mayor solubilidad. De este modo se puede incrementar el contenido de sólidos del vehículo (ligante) de la pintura, manteniendo condiciones de viscosidad adecuadas que permitan la aplicación a pincel en superficies pequeñas o a soplete en superficies mayores. Así se obtiene mayor espesor de película por mano, con la consiguiente economía de mano de obra de aplicación.

Las principales propiedades que deben reunir las pinturas elaboradas con resinas de este tipo son las siguientes:

- a) Deben ser de fácil aplicación por medio de soplete sin aire comprimido ("airless spray") y que la película obtenida pueda ser retocada a pincel o a rodillo.
- b) Deben permitir la obtención de espesores elevados por mano (100-120 micrones) sin que se produzcan corrimientos o chorreaduras y con un mínimo de retención de disolvente.
- c) La película debe poseer buenas propiedades anticorrosivas (lo que se logra incorporando pigmentos adecuados) y buena resistencia química.
- d) El contenido de sólidos del producto elaborado debe ser sustancialmente mayor que el de las formulaciones vinílicas convencionales.

---

#### PARAMETROS DE FORMULACION A ESTUDIAR

---

Se emplean diferentes resinas en las distintas pinturas que constituyen el revestimiento protector.

Si se utiliza como *pretratamiento de superficie* un "wash-primer" vinílico, ya se ha comprobado con anterioridad la eficacia del producto que se ajusta a las especificaciones de la Marina de los Estados Unidos de Norteamérica (Sp. MIL-C-15328, Form. 117) o del Steel Structures Painting Council (SSPC-PT-3-64). Si en cambio se opta por una imprimación anticorrosiva de bajo espesor se deben emplear resinas modificadas con ácido maleico (resinas vinílicas VMCH, AXCM-2 o similares). La introducción de grupos carboxilo en la estructura aumenta la polaridad y por ende la adhesión de la película al metal. En este caso es importante tener en cuenta la acidez de la resina para seleccionar adecuadamente el pigmento anticorrosivo. Deben ser evitados los pigmentos básicos que, al reaccionar con los grupos carboxilo, forman geles insolubles y alteran las pre-

paraciones.

Para las *pinturas anticorrosivas de fondo* se deben utilizar resinas de bajo peso molecular, que dan soluciones con mayor contenido de sólidos, manteniéndose la viscosidad dentro de límites normales. Se puede emplear para este fin un copolímero de cloruro-acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado (tipo VAGD o similar). Los grupos hidroxilo también confieren polaridad y además mejoran la compatibilidad con plastificantes y con otras resinas.

En las *pinturas de terminación* se deben emplear productos no oxidables y de alta resistencia, ya que la película que forman no debe ser atacada, a temperatura ambiente, por álcalis o ácidos minerales diluidos por alcoholes, grasas, aceites o hidrocarburos alifáticos. Deben tener baja permeabilidad al vapor de agua y adecuadas características de dureza y de flexibilidad (5).

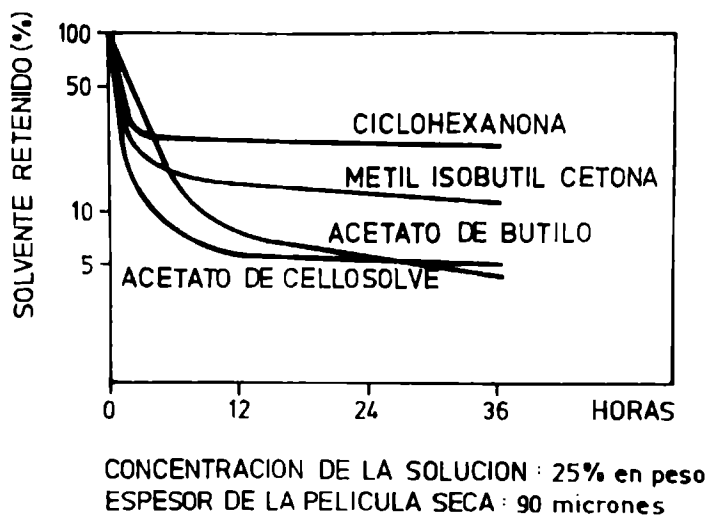


Figura 1.- Retención de diferentes disolventes en películas de resina vinílica para pinturas de alto espesor

Se debe hacer notar que tanto para los productos de fondo como para los de terminación, es de suma importancia la *selección de los disolventes y diluyentes* a emplear en los procesos de fabricación. En este tipo de pinturas, el secado tiene lugar por simple evaporación de los componentes volátiles y debe ser rápido, para que no se produzcan chorreaduras que afecten la uniformidad de la película, pero no tan acelerado como para impedir que se puedan hacer, eventualmente, retoques a pincel o a rodillo.

Se debe emplear en la mezcla disolvente una reducida cantidad de cetonas (metil-etil o metil-isobutil-cetona) por la tendencia a la retención de las mismas que manifiesta la película de resina vinílica.

ca de alto espesor (figura 1). Dicha retención da lugar a que la película formada no tenga la dureza adecuada, pudiendo ampollar fácilmente en contacto con el medio agresivo (6). Los diluyentes más adecuados son algunos ésteres, como el acetato de cellosolve, e hidrocarburos aromáticos (tolueno).

El *plastificante* a emplear es una variable de mucha importancia, de la cual dependen las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del sistema y por consiguiente la resistencia de la película (7). Algunos plastificantes pueden influir sobre la retención de disolventes, incrementándola (8); por ese motivo se prefieren productos de tipo monómero, como fosfato de tricresilo o ftalato de diisodécilo.

Finalmente, el *agente tixotrópico* incorporado tiene también gran importancia sobre el espesor de película y sobre las características de resistencia al medio agresivo de la misma. Estos aditivos, a través de la interacción que se produce entre las partículas, producen un efecto de falso cuerpo que se destruye cuando al producto se le aplica un esfuerzo de corte apreciable.

Los gelantes mantienen la estructura cerrada ante esfuerzos de corte de muy poca magnitud, como los que se producen en la nivelación de la película, chorreado de la misma, sedimentación de la pintura, etc. Ante esfuerzos mayores como los que se ejercen durante la agitación del producto o en la aplicación a pincel, rodillo o soplete sin aire comprimido, la viscosidad desciende rápidamente porque se destruye o se hace despreciable la estructura creada por el aditivo.

Cuando cesa el esfuerzo mencionado la estructura original vuelve a su condición inicial con una velocidad que depende, fundamentalmente, del agente tixotrópico utilizado. El cambio debe ser suficientemente rápido para que no se produzcan modificaciones en la película aplicada sobre superficies verticales que alteren su uniformidad, pero no tan rápido como para que no se logre una nivelación adecuada en la película. Los agentes tixotrópicos más empleados son el aceite de ricino hidrogenado estabilizado (castor oil), el dióxido de silicio finamente dividido (Aerosil) y arcillas tratadas con aminas (Bentone).

En este estudio se ha considerado fundamentalmente la tecnología de elaboración de pinturas vinílicas para sistemas de alto espesor ("high-build systems"), prestándose especial atención, desde el punto de vista del proceso en sí, a la secuencia de agregado de los diferentes componentes y a la temperatura de trabajo. Estos parámetros tienen especial importancia, particularmente en el caso de los agentes gelantes y éstos son a su vez los que determinan las características reológicas del producto final.

Se ha evaluado el comportamiento en servicio de diferentes esquemas vinílicos de alto espesor, principalmente por medio de en-

TABLA I.- COMPOSICION DE LAS IMPRIMACIONES Y PINTURA ANTI INCRUSTANTE EMPLEADAS EN LOS ESQUEMAS DE PINTADO (g/100 g)

	Imprimación 1.1	Imprimación 1.2	Imprimación 1.3	Pintura antiincrustante
Diatomea 230.....	0,3	0,3	0,3	---
Polvo de aluminio.....	---	---	2,9	---
Fosfato de cinc.....	---	4,7	---	---
Oxido férrico.....	21,6	16,2	12,7	---
Oxido cuproso.....	---	---	---	50,0
Arseniato mercurioso.....	---	---	---	10,0
Resina colofonia (Rosin MW).....	---	---	---	6,0
Resina vinílica.....	16,0	16,0	16,0	6,0
Plastificante.....	1,6	1,6	1,6	1,5
Diluyentes y diluyentes.....	60,5	61,2	66,5	26,5

TABLA II.- COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS VINILICAS DE ALTO ESPESOR A BASE DE MINIO (g/100 g)

	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8
Minio.....	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
Oxido férrico.....	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Talco micronizado.....	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
Resina vinílica.....	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2
Fosfato de tricresilo.....	1,7	2,9	1,7	2,9	---	---	---	---
Ftalato de diisodécilo.....	---	---	---	---	1,7	2,9	1,7	2,9
Aditivos y tixótropos.....	1,8	1,8	1,3	1,3	1,8	1,8	1,3	1,3
Diluyentes y diluyentes.....	52,9	51,7	53,4	52,2	52,9	51,7	53,4	52,2
Pigmento.....	25,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4
Ligante.....	20,7	21,9	20,2	21,4	20,7	21,9	20,2	21,4
Diluyentes y diluyentes.....	52,9	51,7	53,4	52,2	52,9	51,7	53,4	52,2

sayos efectuados en la balsa experimental de Mar del Plata. Los resultados obtenidos han sido analizados por medio de un diseño estadístico de tipo factorial, que permite determinar las distintas interacciones existentes entre los componentes.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

En la preparación de las pinturas se utilizó un molino de laboratorio discontinuo, que trabaja a alta velocidad. El equipo empleado puede adaptarse para cumplir la doble función de dispersor y de molino.

Para los diferentes esquemas a aplicar se elaboró un "wash-primer" vinílico (SSPC-PT-3-64) y tres imprimaciones anticorrosivas de bajo espesor. En la preparación del ligante se utilizó, en el primer caso, una resina de polivinilbutiral y en el segundo un copolímero de cloruro de vinilo (86 %), acetato de vinilo (13 %) y ácido dibásico interpolimerizado (1 %). Para el wash-primer se empleó como pigmento tetroxicromato de cinc y para las imprimaciones se optó por la utilización de óxido férrico, sólo o mezclado con fosfato de cinc o polvo de aluminio (tabla I).

Las pinturas anticorrosivas de fondo que se prepararon corresponden a tres series, pigmentadas con minio (tabla II), con tetroxicromato de cinc (tabla III) o con fosfato de cinc (tabla IV), respectivamente. El ligante es un copolímero de cloruro de vinilo (91 %) y acetato de vinilo (3 %), modificado con alcohol polivinílico (6 %). Como plastificante se emplearon dos sustancias, fosfato de tricresilo y ftalato de diisodécilo, en dos concentraciones con relación a la resina (relación resina/plastificante 10/1 y 6/1, en peso).

Se ensayaron diferentes mezclas de disolventes (?), resultando adecuada la constituida por acetato de cellosolve, metil-isobutil-cetona y tolueno, en relación 4/1/1 en peso.

En algunas de las muestras se utilizó un agente gelante de naturaleza orgánica (castor oil); en otras composiciones similares se incorporó Aerosil 200 (inorgánico). La concentración de agente tixotrópico y la forma de agregado se detallará más adelante.

Para facilitar la molienda se agregó un agente humectante, que a su vez actúa como estabilizante (aceite de soja-girasol epoxidado), en concentración de 0,3 % sobre el total de la formulación.

Se utilizaron elementos molturadores (bolillas) de 2,5-3,5 mm de diámetro, de adecuada dureza. El proceso de molienda se pro-

TABLA III.- COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS VINILICAS DE ALTO ESPESOR A BASE DE TETROXICROMATO DE CINC (5/100)

	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
Tetroxicromato de cinc.....	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3
Oxido ferrico.....	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2
Talco micronizado.....	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
Resina vinilica.....	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2
Fosfato de tricresilo.....	1,7	2,9	1,7	2,9	---	---	---	---
Ftalato de diisodocilo.....	---	---	---	---	1,7	2,9	1,7	2,9
Aditivos y tixotropos.....	1,8	1,8	1,3	1,3	1,8	1,8	1,3	1,3
Disolventes y diluyentes.....	52,9	51,7	53,4	52,2	52,9	51,7	53,4	52,2
Pigmento.....	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4
Ligante.....	20,7	21,9	20,2	21,4	20,7	21,9	20,2	21,4
Disolventes y diluyentes.....	52,9	51,7	53,4	52,2	52,9	51,7	53,4	52,2

TABLA IV.- COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS VINILICAS DE ALTO ESPESOR A BASE DE FOSFATO DE CINC (g/100 g)

	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8
Fosfato de cinc.....	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6	29,6
Oxido ferrico.....	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2
Talco micronizado.....	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Resina vinilica.....	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2
Fosfato de tricresilo.....	1,7	2,9	1,7	2,9	---	---	---	---
Ftalato de diisodocilo.....	---	---	---	---	1,7	2,9	1,7	2,9
Aditivos y tixotropos.....	1,8	1,8	1,3	1,3	1,8	1,8	1,3	1,3
Disolventes y diluyentes.....	39,1	37,9	39,6	38,4	39,1	37,9	39,6	38,4
Pigmento.....	40,2	40,2	40,2	40,2	40,2	40,2	40,2	40,2
Ligante.....	20,7	21,9	20,2	21,4	20,7	21,9	20,2	21,4
Disolventes y diluyentes.....	39,1	37,9	39,6	38,4	39,1	37,9	39,6	38,4

longó hasta alcanzar el valor 3 en la cuña IRAM.

A los 15 días de elaboradas las pinturas se procedió a controlar sus características de homogeneidad y asentamiento, resultando las mismas satisfactorias en todos los casos.

La pintura antiincrustante utilizada, cuya formulación se indica en la tabla 1, es un producto de eficiencia comprobada en estudios previos (9).

---

#### FORMA DE APLICACION Y ESQUEMAS DE PINTADO

---

Las pinturas fueron formuladas para aplicación a soplete sin aire comprimido pero el pintado debió realizarse a pincel, debido a la limitada cantidad de muestra disponible. Esto fue posible debido a la adecuada elección de disolventes y diluyentes y al reducido tamaño de los paneles (0,30 x 0,40 m, es decir 0,12 m<sup>2</sup> por cara). De esta manera se comprobó prácticamente la posibilidad de efectuar retoques a pincel o a rodillo, en el caso de la aplicación sobre superficies más grandes. El tiempo de secado al tacto, para las distintas muestras, osciló entre 10 y 20 minutos, mientras que el secado duro varió entre 10 y 30 minutos.

Las probetas se construyeron en chapa de acero doble decapado de 1,5 mm de espesor, nueva. Se arenaron a blanco y se desengrasaron con tolueno antes del pintado. El diseño estadístico realizado requirió el empleo de 96 paneles.

Se utilizaron los siguientes *esquemas de pintado*:

Esquema 1: Arenado a blanco

- 1 mano de wash-primer vinílico, 5-10  $\mu\text{m}$
- 3 manos de pintura anticorrosiva, 270-300  $\mu\text{m}$
- 3 manos de pintura antiincrustante, 90-100  $\mu\text{m}$

Esquema 2: Arenado a blanco

- 1 mano de imprimación vinílica, 25-30  $\mu\text{m}$
- 3 manos de pintura anticorrosiva, 270-300  $\mu\text{m}$
- 3 manos de pintura antiincrustante, 90-100  $\mu\text{m}$

El tiempo de secado entre manos fue de 24 horas y los paneles se sumergieron 48 horas después de aplicada la última mano de pintura antiincrustante.

El ensayo en balsa tuvo una duración de 20 meses, habiéndose iniciado en mayo de 1976, Incluyó un período de fouling intenso.

Al final de la experiencia en balsa los paneles se retira-

ron de los respectivos bastidores y se sumergieron en disolventes adecuados a fin de remover la película de pintura.

La evaluación del grado de corrosión se efectuó en forma visual, con la ayuda de fotografías tipo. Los valores obtenidos se trataron estadísticamente según un diseño factorial del tipo  $3 \times 2 \times 2 \times 2 \times 4$ .

---

## DISCUSION DE RESULTADOS

---

### 1. ASPECTOS TECNOLOGICOS DE ELABORACION

El paso previo a realizar antes de la elaboración es determinar qué modificaciones se producen en el comportamiento reológico de la resina vínlíca por el agregado de un agente tixotrópico.

Para ello se preparó una disolución de resina VAGD en la mezcla de disolventes indicada anteriormente, utilizando una concentración de resina y de aditivo similar a la seleccionada para la formulación de la pintura.

Mediante un viscosímetro Brookfield se obtuvieron datos para construir un gráfico de lecturas de la escala (proporcionales al momento de torsión del aparato) en función de las revoluciones por minuto del rotor (proporcionales a la velocidad de corte, para un buzo determinado).

Los resultados obtenidos para la solución de resina sólo indican el comportamiento newtoniano del sistema (figura 2a). Con el agregado de 1,5 por ciento de castor oil sobre el total de la muestra se observa la formación de un ojal de histéresis muy angosto (figura 2b) que indicaría una leve tixotropía. El agregado de 1 por ciento de Aerosil muestra un aumento de superficie apreciable (2c), correspondiente a una tixotropía de mediano grado. Esta comparación establece que este último agente gelante tiene mejores características tixotrópicas, ya que se obtienen mejores resultados con cantidades menores de producto.

Este hecho está indicando cuáles deben ser las condiciones de trabajo, ya que se debe contar con suficiente *reserva de potencia* en el motor de la dispersora como para mantener un *esfuerzo de corte elevado* y trabajar a *temperaturas comprendidas entre 43 y 46°C*, a fin de reducir la viscosidad de la carga y permitir la molienda efectiva de los pigmentos.

El desarrollo de la estructura del agente gelante exige al-

TABLA V.- PINTURAS ANTICORROSIVAS VINILICAS A BASE DE MINIO; RESULTADO DE LOS ENSAYOS EN Balsa (PANELES DE CARENA)

Pintura...	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8
Plastificante.....		fosfato de tricresilo				ftalato de diisodocilo		
Agente tixotrópico.....		castor oil	Aerosil 200		castor oil		Aerosil 200	
Relac. resina/plastificante...	10/1	6/1	10/1	6/1	10/1	6/1	10/1	6/1
1. Con "wash-primer":								
a) oxidación frente panel.....	4	6	2	2	6	10	2	2
b) oxidación dorso panel.....	4	6	2	2	6	10	2	2
2. Con imprimación 1.1:								
a) oxidación frente panel.....	6	6	2	2	6	10	2	2
b) oxidación dorso panel.....	6	6	2	2	6	10	2	2
3. Con imprimación 1.2:								
a) oxidación frente panel.....	2	2	2	2	6	6	6	6
b) oxidación dorso panel.....	2	2	2	2	6	6	6	6
4. Con imprimación 1.3:								
a) oxidación frente panel.....	6	6	2	6	10	10	2	6
b) oxidación dorso panel.....	6	6	2	6	10	10	2	6

TABLA VI.- PINTURAS ANTICORROSIVAS VINILICAS A BASE DE TETROXICROMATO DE CINC; RESULTADO DE LOS ENSAYOS EN Balsa (PANELES DE CARENA).

Pintura...	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
Plastificante.....		fosfato de tricresilo				ftalato de diisodocilo		
Agente tixotrópico.....		castor oil	Aerosil 200		castor oil		Aerosil 200	
Relac. resina/plastificante...	10/1	6/1	10/1	6/1	10/1	6/1	10/1	6/1
1. Con "wash-primer":								
a) oxidación frente panel.....	4	10	4	2	4	10	2	6
b) oxidación dorso panel.....	4	10	4	2	4	10	2	6
2. Con imprimación 1.1:								
a) oxidación frente panel.....	10	10	6	10	10	10	10	10
b) oxidación dorso panel.....	10	10	6	10	10	10	10	10
3. Con imprimación 1.2:								
a) oxidación frente panel.....	2	6	2	4	6	4	2	6
b) oxidación dorso panel.....	2	6	2	4	6	4	2	6
4. Con imprimación 1.3:								
a) oxidación frente panel.....	6	10	6	10	10	6	10	10
b) oxidación dorso panel.....	6	10	6	10	10	6	10	10

TABLA VII.- PINTURAS ANTICORROSIVAS VINILICAS A BASE DE FOSFATO DE CINC; RESULTADOS DE LOS ENSAYOS EN Balsa (PANELES DE CARENA)

	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8
Plastificante.....		fosfato de tricresilo				ftalato de diisodacilo		
Agente timorópico.....		castor oil	Aerosil 200		castor oil		Aerosil 200	
Relac. resina/plastificante...	10/1	6/1	10/1	6/1	10/1	6/1	10/1	6/1
1. Con "wash-primer":								
a) oxidación frente panel.....	6	6	4	6	6	10	2	2
b) oxidación dorso panel.....	6	6	4	6	6	10	2	2
2. Con Imprimación 1.1:								
a) oxidación frente panel.....	4	2	2	2	6	10	2	2
b) oxidación dorso panel.....	4	2	2	2	6	10	2	2
3. Con Imprimación 1.2:								
a) oxidación frente panel.....	4	2	4	2	10	10	6	2
b) oxidación dorso panel.....	4	2	4	2	10	10	6	2
4. Con Imprimación 1.3:								
a) oxidación frente panel.....	6	2	4	2	10	10	10	6
b) oxidación dorso panel.....	6	2	4	2	10	10	10	6

TABLA VIII.- RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ANALISIS ESTADISTICO; MEDIA DE LOS EFECTOS PRINCIPALES

Factor	Nivel		Valor media
	Variable	Denominación	
Pigmento anticorrosivo (A)	Minio	a.1	7,34
	Tetroxocromato de cinc	a.2	8,40
	Fosfato de cinc	a.3	7,53
Tipo de plastificante (B)	Fosfato de tricresilo	b.1	7,27
	Ftalato de diisodacilo	b.2	8,25
Contenido de plastificante (C)	Relación resina/plastificante 10/1	c.1	no significativo
	Relación resina/plastificante 6/1	c.2	no significativo
Tipo de gelante (D)	Castor oil	d.1	8,35
	Aerosil 200	d.2	7,17
Tipo de imprimación (E)	Oxido férrico	e.1	7,96
	Oxido férrico-fosfato de cinc	e.2	7,17
	Oxido férrico-aluminio	e.3	8,46
	Wash-primer	e.4	7,46

canzar un buen grado de dispersión, lo que es función de su naturaleza (orgánico o inorgánico) y del tiempo de operación. Estos dos factores condicionan la secuencia del agregado del producto dentro del dispersor.

El *aceite de ricino hidrogenado* (orgánico), se agrega en forma de gel al 15 por ciento al final de la operación de molienda, debiendo mantenerse la temperatura de trabajo entre 43 y 46°C, ya que así se facilita la incorporación del producto. Esta temperatura le permite, además, desarrollar sus máximas características tixotrópicas.

Este tixótropo es sensible a temperaturas superiores a 50°C, produciéndose la ruptura de su efecto gelante. Las experiencias realizadas demuestran que el rango de temperatura óptimo es el mencionado precedentemente, obteniéndose un excelente grado de dispersión del producto en alrededor de 10-15 minutos, para una carga de molino de 1200 gramos,

El estudio de la secuencia de agregado de la *silice amorfa coloidal* (Aerosil 200), de naturaleza inorgánica, indica que la misma debe realizarse en forma de polvo, no bien ha terminado la disolución de la resina y luego de incorporar el plastificante. De esta forma el producto se dispersa en alrededor de 45 minutos, para un batch correspondiente a la carga ya mencionada. Los estudios realizados han indicado que el agregado de esta sustancia al final del período de molienda no produce el grado de dispersión deseado, en el lapso (10-15 minutos) que se destina a esta operación; alargar el mismo implica, evidentemente, costos adicionales.

Para este caso, los requerimientos de potencia del dispersor aumentan respecto al necesario para procesar las formulaciones que contiene castor oil, debido a que se produce un espesamiento inicial de la masa que dificulta la posterior molienda. Como este agente tixotrópico no es afectado por la temperatura, los límites de trabajo no son tan críticos, aunque se recomienda utilizar los mismos que se indican para el aditivo mencionado anteriormente.

#### ANALISIS ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDO EN EL ENSAYO EN BALSA EXPERIMENTAL

Como ya se indicó, los resultados del ensayo en balsa fueron tratados estadísticamente según un diseño factorial del tipo  $3 \times 2 \times 2 \times 2 \times 4$ .

Los paneles luego del ensayo fueron sometidos a un examen por medio de dos observadores, que establecieron visualmente su condición y los calificaron con números de 0 a 10, de acuerdo al grado de resistencia a la corrosión manifestado por la pintura, según se indica en el cuadro 1 de la página siguiente.

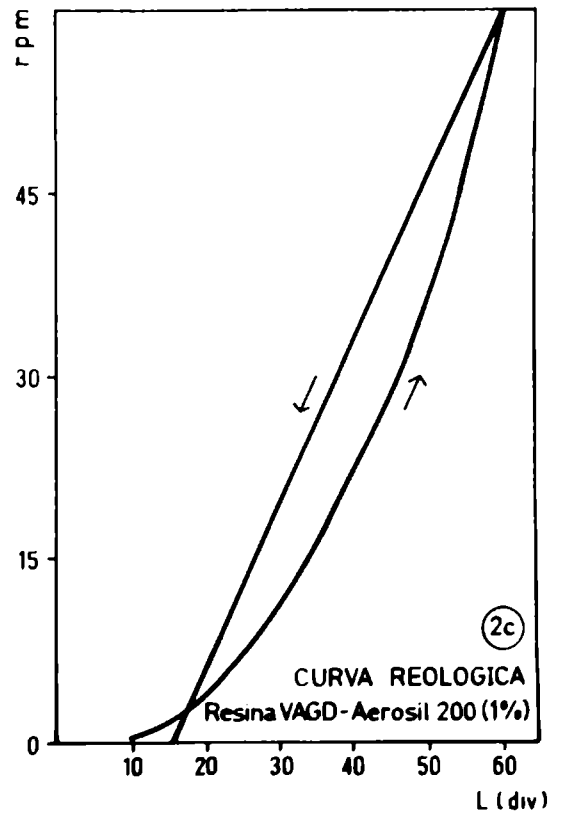
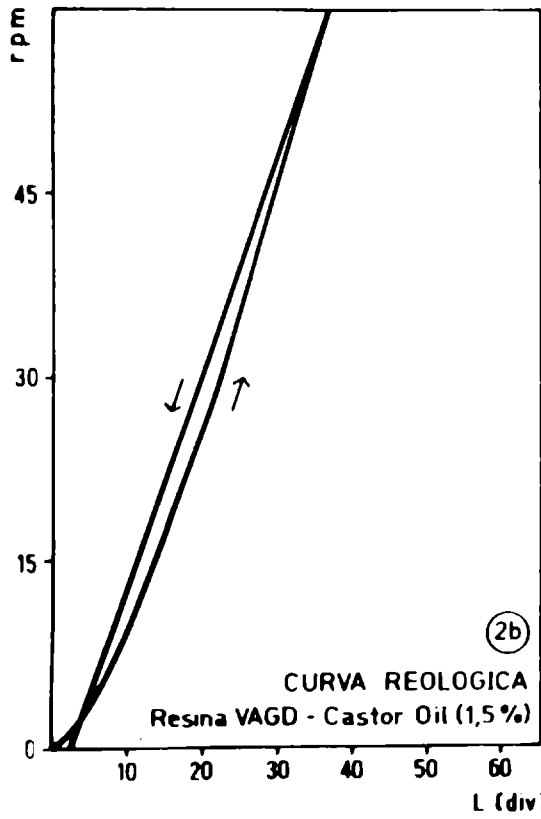
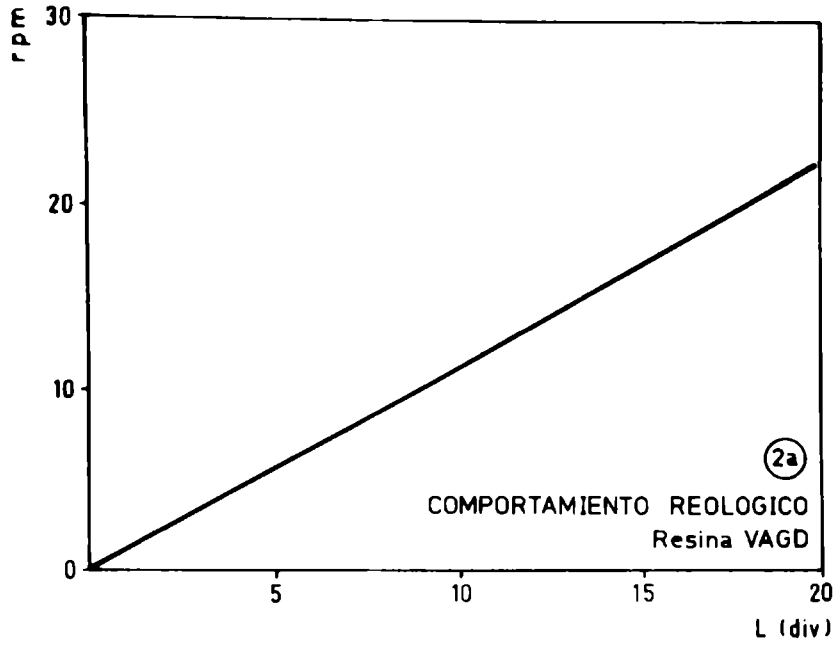


Figura 2

Cuadro 1  
Escala de evaluación utilizada

Estado del panel	Valor numérico
Totalmente oxidado.....	0
Mucha oxidación.....	2
Regular oxidación.....	4
Poca oxidación.....	6
Muy poca oxidación.....	8
Sin oxidación.....	10

Los valores utilizados en el cálculo estadístico son el promedio de las dos observaciones individuales y se resumen en las tablas V, VI y VII. No habiendo replicaciones, se tomó como estimación de la varianza de error el cuadrado medio resultante de la combinación de las interacciones triples, cuádruples y quíntuples, cuya influencia en el proceso puede considerarse despreciable.

Aplicando la prueba de Fisher resultaron significativos los factores *tipo de pigmento anticorrosivo (A)*, *tipo de plastificante (B)*, *tipo de agente gelante (D)* y *tipo de imprimación (E)*, y las *interacciones AD* (pigmento anticorrosivo-agente gelante), *AE* (pigmento anticorrosivo-tipo de imprimación) y *DE* (agente gelante-tipo de imprimación). De los factores estudiados, el único que no muestra tener influencia sobre los resultados es el contenido de plastificante (C).

#### ESTUDIO DE LOS EFECTOS PRINCIPALES

El valor de la media de cada uno de los efectos principales se indica en la tabla VIII.

Mediante el método de las comparaciones de Duncan se pudo establecer como significativamente mejores los siguientes niveles de cada factor:

a) En los pigmentos anticorrosivos (A) el *tetroxicromato de cinc (a.2)* es el que muestra el valor más alto de la media de los efectos principales, lo que indica un mejor comportamiento respecto al fosfato de cinc y al minio, que le siguen en ese or-

den.

b) Dentro de los plastificantes ensayados (B), el *ftalato de diisodécilo* (b.2) demostró tener mayor eficiencia que el fosfato de tricresilo (b.1), independientemente de la relación resina/plastificante que se utilice y dentro de las concentraciones empleadas.

c) Las pinturas anticorrosivas que contiene *aceite de ricino hidrogenado (castor oil)* (d.1) han demostrado poseer mayor resistencia anticorrosivas que las formuladas con Aerosil 200 (d.2), lo que demuestra la importancia del tipo de agente gelante (D) incorporado a la formulación. Este resultado puede atribuirse al carácter higroscópico del Aerosil 200, sería desventaja del producto para su uso en pinturas anticorrosivas en la concentración estudiada en el presente trabajo. Por el hecho de haber quedado demostrado que tiene un poder gelante importante, sería útil ensayar su acción a concentraciones menores, con el fin de lograr un equilibrio entre una adecuada tixotropía, conjuntamente con una menor absorción de agua, o reemplazarlo por otro grado que posea propiedades hidrófobas.

d) Con respecto al *tipo de imprimación* (E), los valores obtenidos indican que la formulación de mayor eficacia es aquella pigmentada con óxido férrico-aluminio "no leafing" (e.3). En los niveles siguientes deben considerarse la que contiene óxido férrico solamente, el "wash-primer" vinílico (e.4) y la formulada con óxido férrico-fosfato de cinc (e.2), respectivamente.

## ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES

El comportamiento de las interacciones se ha resumido en cuatro gráficos, con el objeto de facilitar su estudio. Es de hacer resaltar que las mismas confirman los resultados obtenidos en el análisis de los efectos principales.

Para la *interacción BC* (tipo de plastificante-concentración de plastificante) se observa que las rectas resultantes son paralelas, lo que indica la falta de significación de esta interacción (figura 3).

En la *interacción AD* (pigmento anticorrosivo-agente gelante) (figura 4) el valor más alto se obtiene para el par a.2-d.1, lo que demuestra que la mejor combinación para este tipo de formulaciones es la compuesta por *tetroxicromato de cinc* como pigmento anticorrosivo y *aceite de ricino hidrogenado (castor oil)* como aditivo tixotrópico. Estos resultados confirman la selección realizada en forma individual en el estudio de los efectos principales (figuras 7 y 8).

El estudio de la *interacción AE* (pigmento anticorrosivo-tipo de imprimación) (figura 5) establece claramente que el mejor sis-

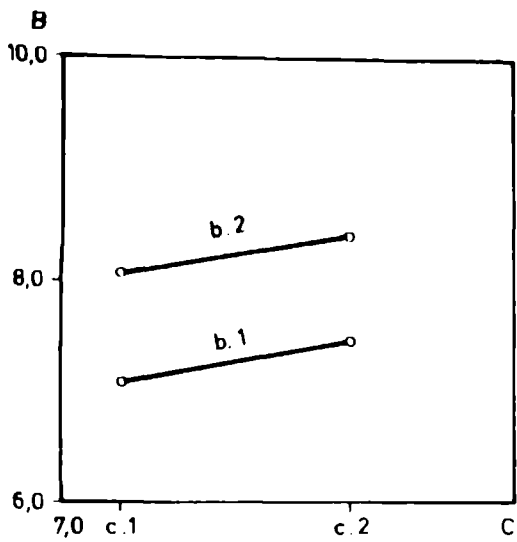


Figura 3

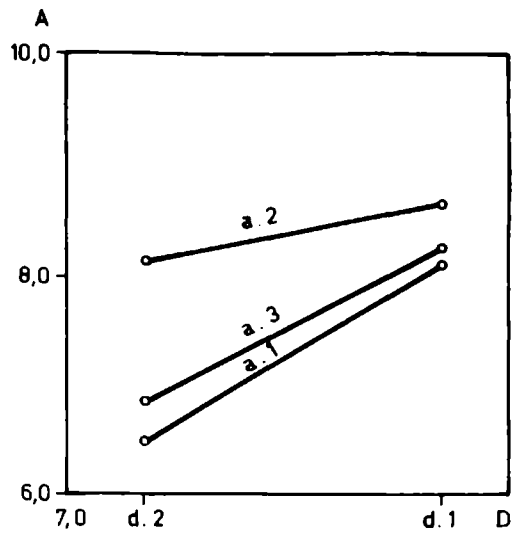


Figura 4

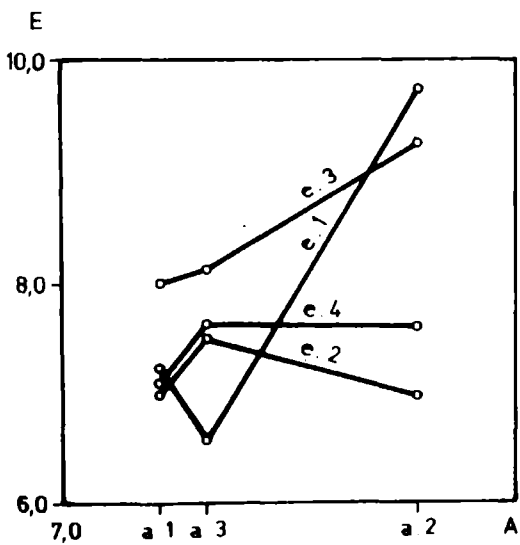


Figura 5

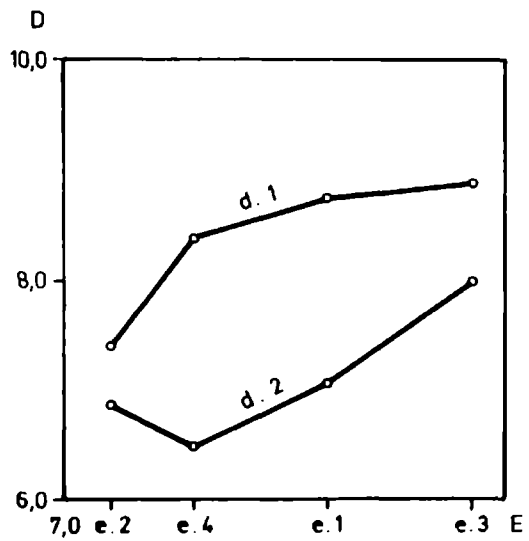


Figura 6

tema es aquel que utiliza imprimación vinílica a base de *óxido férrico-aluminio "no leafing"* y una pintura anticorrosiva de fondo con *tetroxicromato de cinc* como agente inhibidor. En este caso se produce una discrepancia para el par a.2-e.1, que muestra un valor máximo superior al teórico a.2-e.3, pero esta diferencia no es significativa y puede considerarse puramente accidental (figuras 9 y 10).

Por último, para la *interacción DE* (agente gelante-tipo de imprimación) (figura 6) se encuentra que el mejor valor corresponde en el gráfico al punto e.3-d.1, que identifica a la conjunción del agente tixotrópico orgánico (castor oil) con la imprimación vinílica formulada con *óxido férrico-aluminio "no leafing"* (figuras 11 y 12).

---

## CONCLUSIONES

---

1. El sistema anticorrosivo de mayor eficacia ha demostrado ser el que utiliza, luego del arenado, una imprimación vinílica pigmentada con *óxido férrico y aluminio "no leafing"*. La pintura anticorrosiva vinílica de fondo deberá tener en su composición *tetroxicromato de cinc* como pigmento inhibidor y *aceite de ricino hidrogenado estabilizado (castor oil)* como agente tixotrópico.

2. Las relaciones resina/plastificante utilizadas han demostrado no influir sobre los resultados obtenidos. Esto es ventajoso, ya que utilizando la relación 6/1 se puede disminuir la proporción de disolventes en la formulación, reduciendo al mínimo su retención por parte de la película y evitando consecuentemente que este tenga efectos adversos sobre el comportamiento del sistema. Deberá estudiarse en el futuro hasta qué límites puede aumentarse esta relación sin alterar las propiedades protectoras que posee la película.

3. La sílice amorfa coloidal disminuye el poder anticorrosivo de las pinturas de fondo al nivel de concentración utilizado, debido probablemente al carácter hidrófilo de este aditivo. Su buen poder gelante aconseja sin embargo un nuevo estudio con el fin de encontrar la dosificación óptima o buscar su reemplazo por otro de características hidrófobas.

---

## REFERENCIAS

---

(1) Caprari, J. J., Morcillo, M. y Feliú, S.- Comportamiento en a-

- gua de mar del sistema de pinturas aplicado a soldaduras realizadas en planchas de acero imprimadas. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (2), 19-25, 1979.
- (2) Caprari, J. J., Morcillo, M. y Feliú, S.- El estado de la superficie metálica, factor clave en el comportamiento del revestimiento de pintura. Rev. Iberoam. de Corrosión y Protección, 10 (3), 45-50, 1979.
  - (3) Caprari, J. J.- Preparación y pretratamiento de superficies. Informe inédito. CIDEPINT, 1979.
  - (4) Rascio, V. y Caprari, J. J.- Pinturas anti corrosivas para la preparación de carenas de barcos. II. Sistemas oleoresinosos y vínlícos para línea de flotación. LEMIT, 4-1969, 111-151.
  - (5) Union Carbide Corporation.- Bakelite vinyl solution resin VAGD. Cat. F-42583, 1973.
  - (6) Anónimo.- Vinyl paints for maintenance systems. Pigment & Resin Technol., 2 (6), 4-18, 1973.
  - (7) Caprari, J. J., Del Amo, B., Giúdice, C. A., Ingeniero, R. D.- Influencia del plastificante sobre las propiedades de vehículos para sistemas de alto espesor para uso marino. Corrosión y Protección, 9 (9-10), 35-46, 1978.
  - (8) Pila, S.- Factors involved in the formulation of anticorrosive high-build vinyl coatings. J. Oil Col. Chem. Assoc., 56 (5), 195-209, 1973.
  - (9) Rascio, V., Caprari, J. J., Bastida, R. O.- Contribución al estudio de las pinturas antiincrustantes. II. Influencia del contenido de tóxico. LEMIT, 4-1969, 61-110.

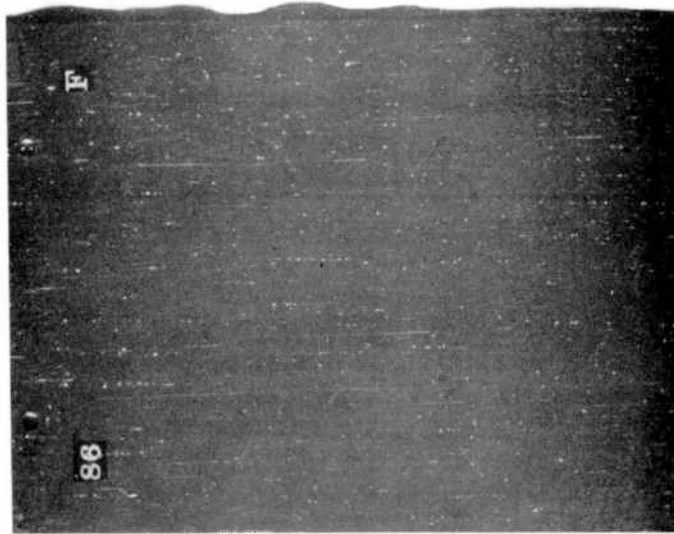


Fig. 7.- Pintura 3.6, a base de tetroxí-  
mato de cinc; plastificante, ftalato de di-  
isodécilo; agente tixotrópico, castor oil;  
calificación, 10 (sin oxidación)

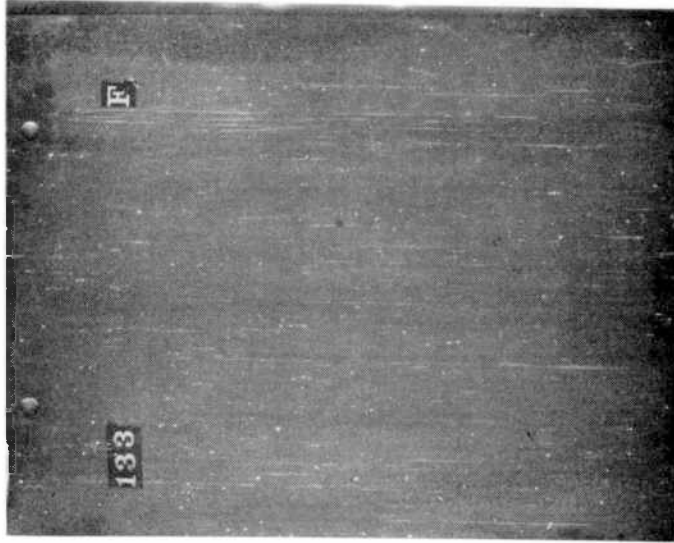


Fig. 8.- Pintura 3.7, a base de tetroxí-  
mato de cinc; plastificante, ftalato de di-  
isodécilo; agente tixotrópico, Aerosil 200;  
calificación, 2 (mucho oxidación)



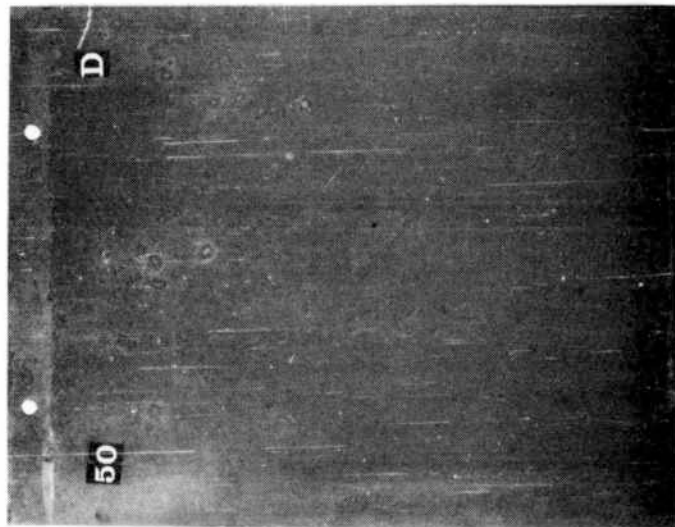


Fig. 9.- Sistema imprimación vinílica 1.3 (óxido férrico-aluminio) y pintura 3.5 (tetroxicromato de cinc); calificación, 10 (sin oxidación)

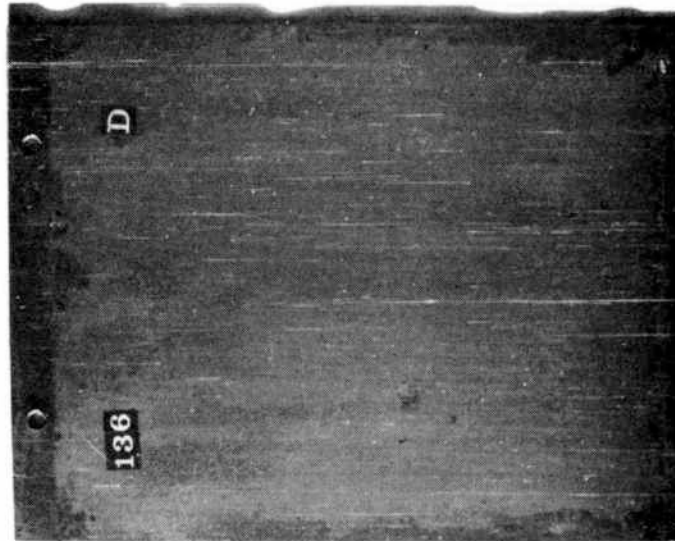


Fig. 10.- Sistema "wash-primer" vinílico 1.1 y pintura anticorrosiva 3.5 (tetroxicromato de cinc; calificación, 4 (regular oxidación)



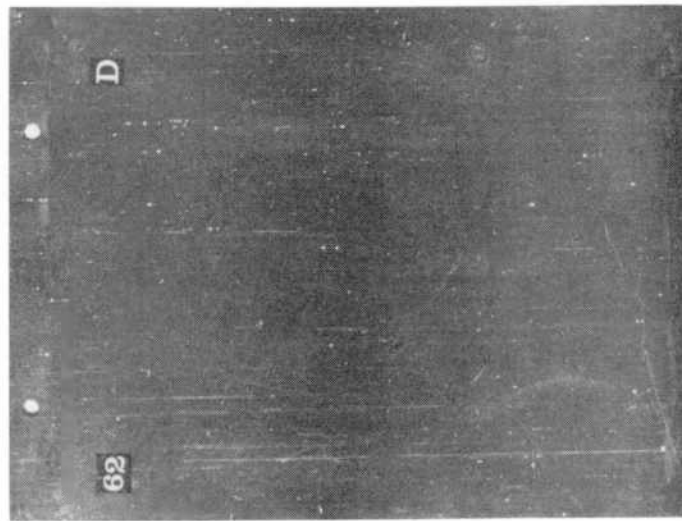


Fig. 11.- Sistema imprimación vinílica 1.3 (óxido férrico-aluminio) y pintura 3.2 (tetroxicromato de cinc); calificación 10 (sin oxidación)

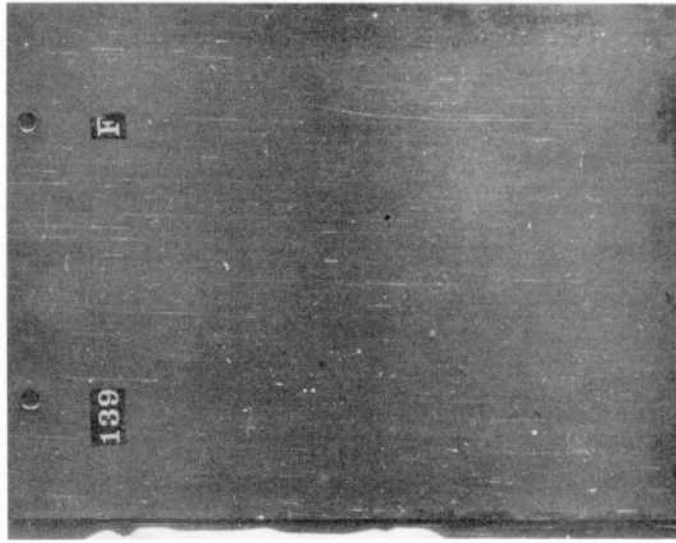


Fig. 12.- Sistema imprimación 1.2 (fosfato de cinc - óxido férrico) y pintura 3.2 (tetroxicromato de cinc); calificación, 6 (poca oxidación)

