

Óscar Martínez Díaz

**FORMULACIÓ D'UN NOU RECOBRIMENT APTÉ PER A
CONTACTE ALIMENTARI SEGONS EL REGLAMENT EU 10/2011**

TREBALL DE FI DE GRAU

Dirigit pel Dr. Jaume Massons Bosch

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2016

Índex

1. Objectius	3
2. Introducció	3
2.1. Dades personals	3
2.2. Antecedents	3
3. Fonaments	4
3.1. Pintura	4
3.2. Classificació	5
3.2.1. Per dissolvent	5
3.2.2. Per tipus de lligand	6
3.2.3. Per contingut en sòlids	7
3.3. Components	8
3.3.1. Lligants	8
3.3.2. Càrregues	10
3.3.3. Pigments	10
3.3.4. Additius	11
3.4. Aspectes previs a la formulació	12
3.5. Procés industrial de producció	12
3.5.1. Variables de procés	14
3.5.2. Etapes de la fabricació de la pintura	15
3.6. Legislació vigent	18
3.6.1. Reglament EU 10/2011	18
3.6.2. Reglament CE 2023/2006	18
4. Metodologia i pla de treball	19
5. Procés experimental	19
5.1. Definició del producte objectiu	19
5.1.1. Pintura de base polimèrica	19
5.1.2. Alta duresa i resistència mecànica	19
5.1.3. Pintura alimentaria	20
5.2. Controls qualitius previs	21
5.3. Formulació	24
5.4. Control de qualitat i propietats	25
5.4.1. Formació de pel·lícula, anivellació, color, cobriment i textura	25
5.4.2. Adherència	26
5.4.3. Resistència a l'abrasió en humit	27
5.4.4. Temps d'assecat	27

5.4.5.	Discussió dels resultats	27
5.5.	Reformulació.....	28
5.6.	Control i comparació amb resultats anteriors.....	29
5.6.1.	Formació de pel·lícula, anivellació, color, cobriment i textura	29
5.6.2.	Viscositat, densitat i pH	29
5.6.3.	Adherència	30
5.6.4.	Resistència a l'abrasió en humit	31
5.6.5.	Duresa	31
5.6.6.	Cobriment	32
5.6.7.	Discussió dels resultats dels controls de qualitat.....	33
5.7.	Controls externs previs a la comercialització	33
5.7.1.	Migracions químiques.....	33
6.	Resultats i discussió	33
7.	Summary.....	34
8.	Conclusions	34
9.	Bibliografia	35
10.	Webgrafia	35
11.	Annexos	37
11.1.	Annex I	37

1. Objectius

L'objectiu principal del treball és desenvolupar un recobrint que sigui apte per a contacte alimentari, segons el reglament vigent EU 20/2011 i que estigui lliure d'alcohol benzílic i Bisfenol A, assolint els coneixements necessaris per a plantejar la seva formulació, avaluar el producte qualitativament mitjançant els controls específics corresponents i modificar les seves propietats per tal de que s'adaptin a una aplicació final d'interès comercial dins de la gama de productes que ofereix l'empresa on aquest es desenvolupa, FAKOLITH S.A.

2. Introducció

2.1. Dades personals

Nom: Óscar Martínez Díaz

Estudis: Grau en Química

Correu electrònic: oscarmadi92@gmail.com

Telèfon de contacte: 636397657

Direcció: C/Vic, 57, Vilaseca (Tarragona), 43480

DNI: 48003706S

2.2. Antecedents

Sóc l'Óscar, alumne del grau de Química de la Universitat Rovira i Virgili. Durant la carrera he tingut l'oportunitat d'ampliar el meu currículum laboral cursant pràctiques externes a diferents empreses químiques de la zona de les terres de l'Ebre:

En 2015 vaig tenir el primer apropament laboral a la indústria química realitzant tres mesos de pràctiques al departament de qualitat de Colores Cerámicos de Tortosa S.A., empresa situada al polígon industrial Baix Ebre de Campredó (Tortosa) que es dedica a la producció de diferents pigments inorgànics i esmalts. Allí se'm va formar en controls de qualitat de produccions industrials i en assajos i experiments associats a la recuperació de lots defectuosos.

Després d'aquesta experiència i com a part del pla d'estudis de la carrera vaig firmar un conveni de dos mesos de pràctiques al departament de I+D de BEAR QUÍMICA S.A., a Masdenverge (Amposta), empresa que produeix resines i polímers acrílics en dispersió aquosa. Durant la meva estada em vaig encarregar d'elaborar i posar a punt un mètode cromatogràfic per la detecció de monòmers lliures en productes finals mentre se'm formava en controls de qualitat i desenvolupament de nous productes.

Per finalitzar l'experiència laboral associada a la universitat vaig cercar una empresa on realitzar el Treball de fi de grau en la mateixa situació demogràfica que les anteriors per interès personal. Després de posar-me en contacte amb el director de fàbrica de FAKOLITH S.A., el dr. Clemente Fernández Tornero, qui ha tutoritzat aquest treball, se'm va proposar desenvolupar el projecte actual en una estada de dos mesos a l'empresa. FAKOLITH CHEMICAL SYSTEMS S.A. és una pyme situada al polígon industrial de

Campredó que es dedica a la producció de diferents tipus de pintures, recobriments (entre ells recobriments per a contacte alimentari), agents de neteja i hidròfugs.

D'aquesta forma finalitza la meua etapa acadèmica a la universitat, amb el desenvolupament de la formulació d'una pintura, després d'haver obtingut experiència en la producció i el control de dos dels seus components principals: pigments i lligands acrílics.

3. Fonaments

3.1. Pintura

La pintura és un material de cobriment de composició fluida i amb una viscositat notable, que s'aplica sobre una superfície per tal de decorar-la o protegir-la. La composició del substrat sobre el que s'aplica pot ser molt diversa:

- Ciment: Compost de silicat dicàlcic i tricàlcic. Trobem diferents tipus segons la mescla que el forma:
 - o Formigó: Ciment i àrids.
 - o Formigó armat: Mateixa composició que el formigó però aplicat amb un enreixat de ferro en el seu interior per reforçar-lo.
 - o Morter: Mescla de ciment i sorra.
 - o Formigó cel·lular: Formigó amb aire al seu interior per fer el material més lleuger.
 - o Fibrociment: Mescla de ciment amb amiant i sorra fina.
- Guix: Material format per sulfat de calci semihidratat.
- Maó: Mescla cuita d'argila i sorra. L'acabat pot ser al natural o vitrificat amb un recobrint hidròfug tipus silicona.
- Massilla: Amasats de sorra i carbonats amb dispersions plàstiques com a lligand.
- Materials ceràmics.
- Fusta.
- Alumini, acer i altres metalls.

L'aplicació del recobrint arquitectònic sobre el substrat li ha de conferir noves propietats sense perjudicar les pròpies del material, per això s'ha de controlar la transpiració i la permeabilitat de la pintura, regulant-la segons convingui.

Es defineix la propietat de transpiració d'un material com la possibilitat de pas de molècules d'O₂, CO₂ i H₂O a través d'ell. Un alt contingut en resina impedirà la transpiració, podent ocasionar defectes en la vida útil del material com desprendiments de la pintura per la formació de bombolles i cúmuls de gas (generalment vapor d'aigua) entre el recobrint i el substrat.

La permeabilitat d'un recobrint consisteix en la propietat de transferència de vapor d'aigua a través de la capa de pintura. L'interès de controlar aquesta propietat ve relacionat amb la seva aplicació final, com en el cas de les pintures impermeabilitzants per a sostres i teulades, on limitar el pas de la humitat ambiental o de la pluja és essencial.



Figura 1 Defecte en el recobrint per una transpiració d'humitat insuficient.

3.2. Classificació

3.2.1. Per dissolvent

La classificació més generalitzada és el desglossament dels tipus de pintures pel dissolvent emprat. Existeixen dos grans grups:

- **Pintures en base aquosa:** És el grup més gran i el que s'està potenciant més actualment. Existeix una transició cap a l'ús d'aquestes pintures per l'augment de controls medi ambientals i una major conscienciació de la població i avui en dia ja és el dissolvent majoritari en pintures.

L'ús d'aigua com a dissolvent té certes implicacions en la formulació, com per exemple la facilitat de descomposició de la pintura i la necessitat d'afegir biocides que la preservin de contaminacions microbiològiques, al ser un medi menys agressiu i més habitable per microorganismes que no pas les pintures al dissolvent.

- **Pintures al dissolvent:** Fa uns anys no existia cap limitació legislativa en l'ús de dissolvents a l'indústria química, pel que el seu ús era molt extens i gairebé exclusiu. Ofereixen importants avantatges sobre l'ús d'aigua com la facilitat d'evaporació i una major penetrabilitat.

Actualment la legislació regula de forma extensiva l'ús de dissolvents a la indústria, així com totes les substàncies conegudes com a VOC (Compostos orgànics volàtils amb una temperatura de vaporització igual o inferior a 250°C) i SVOC (Compostos orgànics semi volàtils amb una temperatura de vaporització entre 250 i 380°C) on trobem gairebé la totalitat dels dissolvents emprats en pintures. L'ús de dissolvents volàtils és la causa de l'olor tan característic que les pintures han tingut fins fa uns anys. A part dels aspectes medi ambientals existeixen raons de seguretat laboral per regular aquestes olors, tractant d'evitar comprometre la salut dels treballadors o clients finals del producte, que poden sofrir intoxicacions per inhalació continuada dels dissolvents quan la pintura s'aplica en una atmosfera tancada.

Dins del grup de pintures al dissolvent trobem un desglossament on es classifiquen segons la naturalesa d'aquest. Els dissolvents emprats poden ser:

- Aromàtics: toluè, xilè.
- Acetats: acetat d'etil, acetat de butil.

- Cetones: acetona, metil isobutil cetona
- Alcohols: metanol, isopropanol.
- Clorats: percloroetilè, clorur de metilè
- Alifàtics: gas nafta.
- Glicoéters: butil cellosolve.
- Mescles: thinner standard.

3.2.2. Per tipus de lligand

Un altre forma de classificar els diferents tipus de pintura es pel segon element majoritari de la seva formulació, el lligand:

- **Polimèric:** La seva aplicació consisteix en la formació del film (monocapa) sobre l'aplicació. Al ser compostos orgànics la pintura s'engrogeix amb els temps per formació de radicals lliures que descomponen el polímer i es deteriora per saponificació del èster sobre medis alcalins. Trobem un desglossament segons el tipus de polímer:

- Epoxi: combinació d'epiclorohidrina i bisfenol A.
- Poliuretà: combinació de diferents poliols i isocianats.
- Vinílics: com les poliolefines.
- Acrílic: combinació de monòmers acrílics com el metilmetacrilat i estirè.

L'ordre per resistència a l'alcalinitat del medi i per tant, amb un ús més favorable en exteriors és el següent:

Vinílics < VEOVA < Acrílics < Estireno-acrílics

Els lligands polimèrics estirenoacrílics són els més resistents, juntament amb els silicats (ligands minerals) per aplicacions d'exterior.

- **Minerals:** La formació del film es dona per deshidratació i cristal·lització del lligand sobre el medi d'aplicació. Formen pel·lícules molt estables, no degradables per radiació UV. La seva deterioració només es dona per erosió mecànica. Presenten una major transpiració i permeabilitat que les pintures amb lligands orgànics, degut a la porositat de la seva estructura. Generalment la seva composició és àcid silícic H_2SiO_3 (representat normalment com $SiO_2 \cdot H_2O$), que en les primeres 24 hores es deshidrata i durant els 28 dies següents cristal·litza en contacte amb el CaO del medi d'aplicació, formant el mineral Wol·lastonita.

Troblem dos tipus de lligands minerals:

- Silicats: Descrits anteriorment, formats per àcid silícic que es deshidrata i cristal·litza amb l'òxid de calci present al medi. Són alcalins, amb un pH de 13-14.
- Sílices col·loïdals: Estan formats per monopartícules de sílice amb una mida aproximada de $7\mu m$ i estabilitzades per terminacions àcides (-H) o bàsiques (-OH). La seva consolidació es dona per deshidratació, formant cristalls entre ells, enllaçats per ponts d'hidrogen durant les primeres 24

o 48 hores. Degut a la seva mida presenten una gran permeabilitat. El seu pH és inferior que els silicats, amb valors de 8-9.

- **Polisiloxans:** Són compostos de silici derivats del silà SiH_4 , es tracta d'un intermedi entre els silicats i els lligands polimèrics amb una estructura que pot contenir grups orgànics units als àtoms de silici. Es classifiquen en:
 - o Silans: Compostos anàlegs als alcans, substituint el carboni per àtoms de silici.
 - o Siloxans: Alternen en la seva estructura àtoms d'oxigen entre els àtoms de silici.
 - o Organosiloxans: Presenten la mateixa estructura de cadena que els siloxans alternant àtoms de silici i oxigen, però tenen grups orgànics units al silici. L'exemple més comú és la silicona.

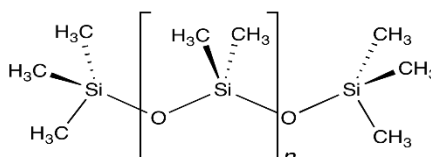


Figura 2 Estructura química del polidimetilsiloxà

- **Híbrids:** Són una combinació de minerals i orgànics, formats per sílice col·loïdal i polímers, generalment acrílics. La seva estructura la componen molècules de SiO_4 unides per polímers entre els oxígens.

3.2.3. Per contingut en sòlids

Un tercer mètode de classificació és en funció del contingut de sòlid de la pintura, el que en la seva variació donarà les diferents aplicacions finals del producte. La classificació es fa en funció de les carregues i pigments utilitzats en la seva formulació:

- **Pintura:** Conté carregues i pigments. Existeix una subclassificació en funció de la naturalesa del pigment, ja que aquest pot ser orgànic o inorgànic.
Els pigments orgànics solen ser organometàl·lics com l'hemoglobina. Presenten colors molt vius però tenen baixa estabilitat a la radiació UV, pel que no són aptes per a exteriors. La mida de molècula és àmpliament inferior als pigments inorgànics.
Els pigments orgànics són cristalls minerals polvoritzats, formats per òxids metàl·lics com òxids de ferro o de crom. Donen colors més apagats, de tipus "pastel" excepte alguns casos com els de Vanadat-Bismut i no permeten el pas de la llum, presenten opacitat, obtenint un alt poder de cobriment.
Per igualar el poder de cobriment d'una única capa d'aplicació de pintura amb pigment inorgànic s'haurien d'aplicar més de cinc capes de pintura amb pigment orgànic.
- **Vernís:** No contenen pigment, de forma que la pel·lícula final és transparent i principalment brillant. Poden ser de silicat, acrílics o de poliuretà entre d'altres.

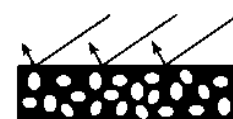
- **Veladura:** Recobriments amb poca concentració de pigment, de forma que s'aprecia la base sobre la que s'ha aplicat. El seu ús principal és en aplicacions sobre fusta, aportant color però permetent veure la veta de la fusta.
- **Laca:** Recobriments decoratius amb un alt contingut en pigment i resina per cobrir una superfície, donant un acabat final amb un aspecte visual net, de color intens i textura suau. La seva aplicació principal és la coloració d'automòbils. La seva formulació no conté càrregues.
- **Esmalt:** Recobriments decoratius com les laques però amb presència de càrregues per donar propietats anticorrosives a l'aplicació. Segons la proporció de resina, pigments i càrregues podem obtenir diferents acabats. Aquesta proporció de concentracions es coneix com PVC (volum de concentració de pigments) o CPVC (volum de concentració de pigments i càrregues):
 - **Mate:** La llum es reflecteix en moltes direccions després d'incidir sobre l'esmat, eliminant tota brillantor de la superfície. Les càrregues afavoreixen aquest acabat.
 - **Setinat:** punt intermedi entre mate i brillant, la concentració de resina i pigments i càrregues és semblant. La superfície es llisa però té certes irregularitats que fan que no acabi de mostrar un acabat totalment brillant.
 - **Brillant:** La capa d'aplicació té un acabat llis per l'elevat contingut en resina i els pigments i les càrregues presents impedeixen que la llum passi a través del recobriments, reflectint-la en una mateixa direcció.



flat paint



semigloss paint



gloss paint

Figura 3 Efecte de la variació del CPVC d'una pintura.

3.3. Components

Les pintures són mesclades de diversos components dispersats homogèniament i de caràcter viscosos que en consolidar-se evaporen el dissolvent i formen un compost uniforme d'estructura sòlida. Aquests components són:

3.3.1. Lligants

Esdevé el component majoritari de la formulació. Fa la funció d'unificar tots els components de la pintura formant el medi del recobriments on es troben dispersos homogèniament. De caràcter polimèric, en trobem de molts tipus:

- Vinílics
- Acrílics
- Epoxídics
- Alquídics

- Fenòlics
- Aminats
- Ureics
- Polièster.

Els polímers que formen la resina es poden trobar en tres formes diferents:

- **Emulsió:** Es fabriquen en presència d'aigua, juntament amb el monòmer, l'iniciador i l'emulsionant. L'estructura d'aquest últim consta d'un cap polar i una cadena apolar, de forma que en dissolució forma micel·les que atrapen el monòmer i l'activador, donant la reacció de polimerització en el seu interior. Un exemple de polímer en emulsió són els polímers acrílics.
- **Dispersió:** Utilitzen sistemes tensioactius per garantir la dispersió del polímer en el medi aquós. En aquest grup trobem els poliuretans, les resines Epoxi o els polièsters.
- **Dissolució:** El polímer es dispersa en dissolvent.

En la formació del film, un cop evaporat el dissolvent, el recobriments ha de donar coalescència, unint les diferents partícules que es trobaven emulsionades i donant la filmificació. És possible que el lligand necessiti d'un additiu coalescent o un plastificant per tal de donar aquesta unió. La funció dels plastificants és trencar les micel·les de la emulsió, unint tots els polímers entre sí com es mostra en la figura 4. Aquests són permanents i queden formant part del recobriments després de complir la seva funció. En canvi els coalescents s'evaporen deixant la pel·lícula lliure.

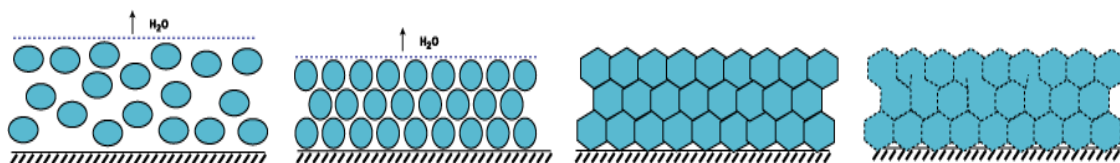


Figura 4 Esquema del Fenomen de coalescència en un polímer emulsionat.

Per tal de predir la bona filmificació del recobriments cal conèixer el sistema polimèric que utilitzem com a lligand de la pintura. Si el polímer utilitzat presenta una Tg (temperatura de transició vítria) superior a la temperatura de filmificació, no es produirà la coalescència, disgregant-se en l'aplicació.

La Tg d'un polímer ens dona també informació sobre la duresa, l'elasticitat i la flexibilitat del recobriments final. Un polímer amb una Tg elevada és dur i subseqüentment fràgil. L'addició de plastificant en un polímer dur redueix aquesta duresa. En el cas contrari, per endurir un polímer tou (de Tg baixa) cal mesclar-lo amb un polímer dur, de Tg més elevada, formant un copolímer de propietats intermèdies.

3.3.2. Càrregues

Són materials inorgànics d'origen mineral amb mides micromètriques que aporten consistència al recobrint, a més de poder de cobriment. Són flexibles i aporten flexibilitat al producte. Serveixen com a superfície de suport per als pigments i optimitzen la seva dispersió.

Es poden classificar segons:

- **Forma:** Sobre la seva superfície s'incorporen els pigments, pel que la mida i les dimensions d'aquests són molt importants.
 - Laminars: Tenen forma de plats, s'inclouen la mica, el talc i el caolí.
 - Nodulars: Presenten formes irregulars, generalment cúbiques. Un exemple són els carbonats, i els silicats d'alumini.
 - Forma d'agulla: Són llargs i de diàmetre fi, com la calcita sintètica (precipitada)
 - Polimers de forma esfèrica: Relativament nous, donen una coloració blanca i emplen el recobrint.
- **Origen mineral:**
 - Talc: D'origen mineral, és la càrrega que presenta menor duresa.
 - Barita: Pigment de color blanc, serveix com extensor del TiO_2 , abaratint costos de la formulació.
 - Calcita: Desglossa en creta, marbre, dolomita i CCP (carbonat càlcic precipitat).
 - Caolí: Silicat d'alumini de forma laminar
 - Silicat d'alumini
 - Mica: Silicat de potassi i d'alumini.
 - Quars: Silicats

3.3.3. Pigments

Substàncies fines, de mida nanomètrica, cristal·lines, de color definit i amb un índex de refracció superior a 1,7. El seu ús no és exclusivament decoratiu ja que també trobem pigments que proporcionen protecció al material com l'òxid de zinc o el fosfat de zinc que s'utilitzen com a pigments anticorrosius.

La classificació general de pigments es fa sobre la seva naturalesa química:

- **Pigments inorgànics:** D'origen mineral, són els més utilitzats. Són estables a la radiació UV i inerts en medi aquos, pel que són la millor solució en aplicacions al exterior.

El pigment inorgànic comú a totes les formulacions és el diòxid de titani TiO_2 degut al seu elevat índex de refracció: 2,75, té un poder de cobriment excel·lent. Junt amb l'elevada estabilitat a la intempèrie, les propietats del pigment són òptimes i el rendiment econòmic és acceptable, tot hi així l'estudi de les diferents formes de reduir l'ús de TiO_2 per minimitzar el cost econòmic de les formulacions

presenta un interès comercial molt elevat i es troba en constant desenvolupament. Un exemple és l'ús de barita com a extensor del pigment. Els colors aconseguits amb aquest tipus de pigments no són tan vius com amb els pigments orgànics

- **Pigments orgànics:** Generalment es tracta de compostos organometàl·lics. Al tractar-se de substàncies orgàniques, són més sensibles a la degradació i el seu ús en aplicacions al exterior no és aconsellable. Tot hi presentar un color més intens que els pigments inorgànics el seu poder de cobriment és menor i l'acabat final requerirà de més capes d'aplicació per obtenir un resultat decoratiu òptim.

3.3.4. Additius

Suposen un 5% del total en pes de la formulació. S'engloben totes aquelles substàncies que s'addicionen a la mescla per modificar les propietats de la pintura o de la pel·lícula o per conservar-la. En trobem de diversos tipus segons la seva funció en la pintura:

- **Agents d'anivellació:** Tensioactius surfactants que modifiquen la tensió superficial de la pintura en humit per donar un bon acabat i una superfície de pel·lícula uniforme.
- **Agents dispersants:** Tensioactius que poden tenir caràcter aniònic, catiònic, amfòter o no iònic. El cap polar de la molècula interacciona amb la superfície del pigment i la cua apolar genera impediments estèrics en el medi que l'envolta, dispersant la molècula de pigment.
- **Agents antiespumants:** Tensioactius que actuen en la interfase entre la mescla i les bombolles d'aire, disminuint la tensió superficial d'aquestes i provocant la coalescència de les més petites en altres de més grans, les quals tenen més facilitat de desaparèixer al ser més inestables.
- **Additius hidròfugs:** Milloren la resistència a l'aigua de la pintura controlant l'absorció d'aigua d'aquesta, però no la impermeabilitzen. Amb pressió l'aigua traspassaria la pel·lícula.
- **Plastificants:** Aporten flexibilitat i adhesió a la pel·lícula, contribuint també a la correcta filmificació.
- **Biocida:** Prevenen l'atac de microorganismes que deteriora la pintura i modifica les seves propietats. Poden actuar durant la vida útil d'envasat (conservants in can) o en l'aplicació (conservants de film).

- **Espessidors:** Milloren la viscositat i la reologia absorbint aigua de la mescla en la seva xarxa cristal·lina i alliberant-la lentament.

3.4. Aspectes previs a la formulació

Un dels aspectes més important en la formulació de pintures i recobriments és l'experiència i el coneixement de les matèries primeres. Dins del mateix tipus de reactiu existeix gran varietat de solucions i de proveïdors i el coneixement de quines combinacions són útils i productives pot suposar l'èxit en la formulació. Per això es molt important comptar amb una ampla base de dades i realitzar nombrosos assajos al laboratori amb les diferents matèries primeres per conèixer el seu comportament i poder seleccionar i optimitzar el seu ús.

Prèviament al desenvolupament d'una formulació s'ha de tenir clar quin és el producte objectiu i quines són les seves característiques químiques, fent proves del seu bon funcionament. Per exemple, al formular una pintura amb un nou tipus de lligand s'ha de comprovar que aquest filmifica correctament, que és químicament compatible amb el dissolvent, la seva estabilitat en el medi i sota les condicions de treball, etc.

3.5. Procés industrial de producció

Els assajos realitzats al laboratori suposen un escalat de les condicions i volums sota els que es treballen industrialment a fàbrica, de forma que els resultats obtinguts son reproduïbles, admetent certes variacions que podem preveure i anticipar.

Un exemple pràctic d'aquest fet en l'entorn laboratori-fàbrica de l'empresa és la variació de la viscositat: En ajustar aquest paràmetre en la formulació d'una pintura al laboratori trobem un valor major del que obtindríem amb una major producció a fàbrica, sota les mateixes condicions i concentracions d'espessidor. Es per això que el know-how i l'experiència suposen una necessitat equiparable als coneixements teòrics en el bon desenvolupament del departament d'Investigació i desenvolupament (I+D) d'una empresa.

L'entorn a reproduir al laboratori consisteix en un procés de fabricació discontinu del tipus Bach, que consta únicament d'un reactor i un HSD (High Speed Dissolver). Aquest tipus de mescladors estan formats per un disc pla horitzontal, dentat en la perifèria, anomenat disc "cowles" que al girar a elevades revolucions produeix una velocitat tangencial que dispersa i homogeneïtza la mescla per fregament o cisalla dels materials incorporats al reactor. Aquest moviment contribueix a l'augment de la temperatura dins del reactor, el que facilita l'escissió i la dispersió per la disminució de la viscositat del producte.



Figura 5 Disc dentat "cowles"

El procés físic de cisallament dels aglomerats incorporats a la mescla s'aconsegueix mitjançant un flux laminar dins del reactor, que trenca els agregats units per càrregues electrostàtiques mitjançant les forces d'estirament originades pels desplaçaments de les capes laminars a diferents velocitats.

Realment la funció del HSD és només la de trencar els aglomerats, però degut al vòrtex de flux que l'aparell origina al reactor s'aconsegueix que aquest mateix sistema faci la funció de mesclador, facilitant el procés i evitant canviar de disc en el procés d'homogeneïtzació del producte.

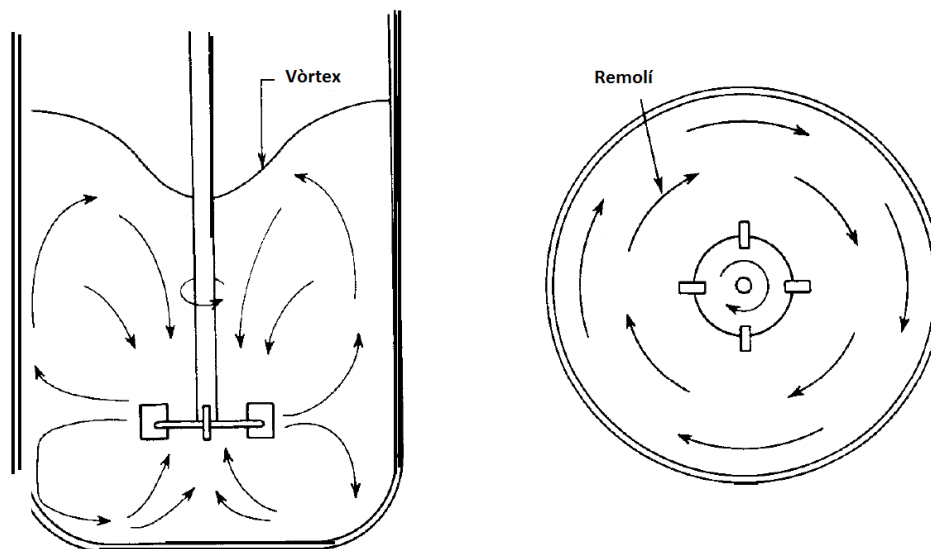


Figura 6 Esquema del moviment laminar de la mescla generat per un disc cowles

L'equip de producció (reactor i HSD) pot operar còmodament amb volums que oscil·len entre 10.000 i 20.000 litres, mentre que l'equip escalat al laboratori es redueix a volums d'entre 0,25 i 5 litres. Aquesta significativa diferència de volum té certes implicacions en la reproductibilitat de resultats, com és l'estabilització de la temperatura de la mescla. En el laboratori, degut al volum de l'equip, l'estabilització de la temperatura de la mescla ve condicionada per les condicions ambientals, que com a medi majoritari, dissipen el calor generat, assolint temperatures més baixes que en la producció a fàbrica, on el volum del reactor i de la mescla és major respecte a les dimensions de l'habitatge on es troben.

Temperatures elevades en la mescla faciliten la dispersió i el treball d'homogeneïtzació d'aquesta per disminució de la viscositat, seguint les lleis principals de la física de fluids. Tot hi això, la temperatura de treball es fixa en un màxim de 40°C degut a que a partir d'aquest valor l'estabilitat química d'alguns additius es veu compromesa, com és el cas de diversos biocides i d'alguns conservants. Pel fet descrit anteriorment, quan treballem al laboratori la temperatura de la mescla no suposa una variable de control preocupant, ja que aquesta s'estabilitzarà amb la temperatura ambiental i, sota condicions normals, no excedirà mai aquest valor. En canvi, en escalar la producció a fàbrica, aquest paràmetre s'ha de tenir en compte modificant la formulació per anticipar esforços del HSD davant d'una dispersió costosa per una

viscositat massa elevada, que derivi en un augment de la temperatura, la qual no es dissiparà amb l'entorn amb tanta facilitat com al laboratori. De la mateixa forma, les formulacions al laboratori s'hauran d'ajustar a un valor de viscositat lleugerament superior al desitjat per anticipar aquesta variació a fàbrica.

3.5.1. Variables de procés

- **Matèries primeres:** És necessari un estudi detallat de les seves propietats i incompatibilitats per tal de preveure problemes durant la formulació i obtenir un producte final amb les característiques desitjades. Una de les propietats a controlar és el pH, per tal de definir les condicions de treball i predir el valor en el producte final, anticipant-se en cas de requerir ajustar-lo a un valor desitjat.
- **Dimensions del reactor i del disc:** En dissenyar el reactor industrial i els discs del mesclador s'han de seguir unes indicacions per tal d'aconseguir la major optimització del procés de mescla:
 - L'amplada (diàmetre) del reactor ha de ser d'entre dos i tres cops el diàmetre del disc.
 - El volum de mescla amb l'agitador parat ha d'assolir una altura d'entre un i dos cops el diàmetre del disc.
 - El disc ha de girar a una altura d'entre la meitat i la totalitat del diàmetre d'aquest.

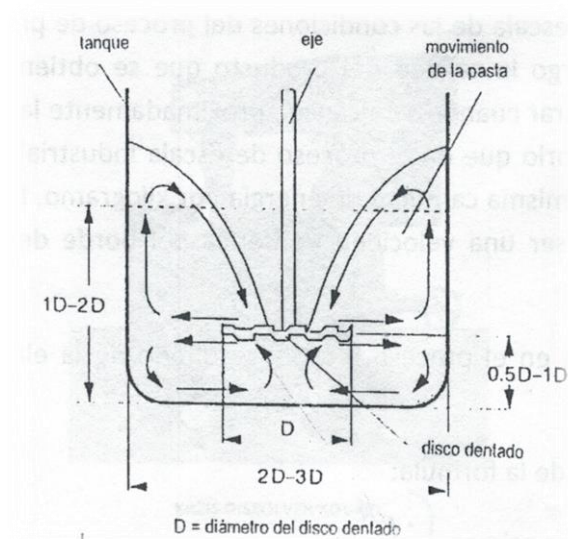


Figura 7 Dimensions òptimes del sistema Reactor - Agitador

Amb aquestes condicions de treball s'aconsegueix un nivell de mescla òptim i, subseqüentment, un estalvi energètic i econòmic.

- **Revolucions de l'eix:** La importància de la velocitat de gir del disc és essencial i s'ha de regular i controlar en totes les etapes de producció. S'ha de garantir la correcta dispersió dels components i l'escissió dels aglomerats, controlant que l'energia de rotació no augmenti la temperatura de la mescla excessivament. Normalment el rang de treball va de 300 a 800 rpm, modificant la velocitat en les

diferents etapes, per exemple, augmentant les revolucions en afegir l'espessidor o disminuint-les amb l'addició de la resina.

- **Temps de mescla:** Controlant la temperatura del medi, a major temps de mescla millor serà la dispersió obtinguda i, per tant, millor acabat tindrà el producte final. Però també serà més acusada la presència d'aire en la mostra, aspecte a evitar ja que ens varia la densitat i la bona aplicabilitat de la pintura. D'altra banda, degut a la despesa energètica, major serà la despesa econòmica i per tant, el preu del producte.
- **Temperatura:** El control d'aquesta variable suposa un avantatge energètic durant el procés, però també es possible que el propi sistema requereixi d'energia tèrmica per a funcionar i formar el producte en un procés endotèrmic. En aquests casos el reactor de treball ha d'estar recobert d'una camisa que proporcioni al sistema la temperatura requerida, on també pot refredar la mescla en cas d'un escalfament excessiu o mantenir estable la mateixa temperatura en tota la producció en un procés isoterm.
- **Qualitat de l'aigua:** Prèviament a la producció s'han d'analitzar paràmetres qualitatius de l'aigua que es consumirà, com la duresa, ja que una excessiva concentració de cations divalents com el calci i el magnesi poden comportar un shock de la resina en l'etapa d'addició d'aquesta sobre el dissolvent (aigua), tallant-se i fent malbé la producció. Aquest fenomen anomenat shock consisteix en l'aglutinació del polímer que forma part de la dispersió de la resina utilitzada com a lligant i és irreversible, fent necessari l'ús d'aigües toves d'origen, desmineralitzades prèviament, o tractades amb agents quelants durant el mateix procés de producció que a més, actuen com a dispersants dels pigments. Un altre paràmetre qualitatiu important de l'aigua és la quantitat de clor present en aquesta. El clor es fa servir per a tractar i desinfectar l'aigua de consum, però en el cas de la producció de pintura la seva presència pot implicar la descomposició de certs additius, resines o conservants pel seu elevat poder oxidant, donant subproductes que alterin les propietats finals de la pintura. Una forma de prevenir la presència del clor es l'ús de filtres de carboni actiu per retenir-lo i evitar la seva entrada al reactor. En el cas contrari trobem que l'ús d'aigües sense tractar o desinfectar generen contaminació microbiològica afavorint la descomposició de la pintura durant el seu shelf-life (vida útil del producte emmagatzemat).

3.5.2. Etapes de la fabricació de la pintura

El procés de producció es comú per a totes les pintures arquitectòniques de base aquosa, independentment del tipus de recobrint i les variacions d'aquest són mínimes. Consta generalment de tres etapes:

- **Premescla:** Constitueix la primera etapa del procés de fabricació i és on s'ajusten les propietats del diluent abans de donar pas al a dispersió de pigments. Primer s'addiciona el dissolvent, generalment és aigua a excepció de si fem pintura al dissolvent (actualment en desús per conscienciació medi ambiental). Si l'aigua no ha estat tractada prèviament per reduir la seva duresa (en cas de ser necessari), s'addicionen agents quelants o segrestants, com els polifosfats, per reduir la concentració de cations divalents lliures en el medi.

Seguidament en aquesta etapa s'afegeixen dispersants per tal d'ajustar la capacitat humectant del dissolvent sobre les càrregues i pigments, juntament amb antiespumants per evitar la formació i estabilitzar l'escuma generada, tractant d'evitar l'excessiva concentració d'aire en el producte final. Aquesta escuma es forma amb l'addició dels dispersants i emulsionants degut al caràcter tensioactiu d'aquests. Generalment s'afegeixen dos terços del total d'antiespumant de la formulació en aquesta etapa i el terç restant després de la mòlta per obtenir un millor resultat amb una menor quantitat d'aire en la pintura. Altres additius que s'addicionen abans de passar a la mòlta són els conservants "in can" per assegurar una bona distribució durant tot el procés i els espessidors anti-sedimentació, com les hidroxietilcel·luloses o les bentonites, per obtenir una bona dispersió.

L'addició de dispersants redueix la viscositat de la mescla, corregint una baixada excessiva amb l'addició d'espessidors com a última correcció de propietats abans de passar a l'etapa de molta.

- **Grinding o mòlta:** En aquesta etapa s'addicionen els pigments i les càrregues o extensors i té lloc la dispersió. És molt important el bon funcionament del sistema per tal de trencar els aglomerats que formen les càrregues minerals i els pigments adicionats i que la mescla sigui totalment homogènia. L'esforç que ha de realitzar el HSD es major ja que augmenten les forces de cisallament i s'ha de garantir el flux laminar que s'encarrega de dispersar en partícules individuals tots els materials afegits. Aquest esforç extra es tradueix en un increment de temperatura produït pel fregament del disc amb la pasta, que afavoreix el procés fent que la mescla tingui un caràcter més líquid però que, com s'ha descrit anteriorment, cal controlar per a que no sobrepassi de 40°C. Contràriament, treballar per sota d'aquesta temperatura també és contraproductiu per obtenir una mida de partícula acceptable, ja que desaprofitaríem l'energia que genera el propi sistema, allargant el temps de mòlta en aquesta etapa i suposant una major despesa econòmica.

Visualment, un cop adicionats pigments i càrregues, la mescla ha de tenir un aspecte de dònut en la seva part superior, indicant una dinàmica de fluid i un moviment laminar òptims per al mesclat.

El grau de dispersió desitjat s'obté als 15 minuts d'iniciar l'etapa de mòlta, passat aquest temps la dispersió no millorarà degut a la disminució del cisallament i de la viscositat per l'augment de temperatura, únicament es produirà un moviment de la mescla, pel que allargar aquesta etapa no produeix cap millora en el

producte final i esdevé un cost econòmic elevat al ser l'etapa de major consum energètic.

- **Addició final:** L'últim pas necessari en la producció de pintura és afegir additius que acabin de conferir al material les propietats desitjades i que el preservin, a més de l'addició del lligant que generalment i en el cas d'estudi es tracta de resina emulsionada.

En aquesta etapa s'addicionarà la resta d'antiespumant de la formulació, que correspon a un terç del total. L'addicionarem abans que els espessidors per tal de facilitar l'eliminació de l'aire restant al tenir menor viscositat, ja que els líquids més fluids faciliten que l'aire present ascendeixi cap a la superfície.

Depenent de l'ús final del recobriment es pot requerir l'addició d'agents hidrofòbics per a reduir l'absorció d'aigua de la pel·lícula de pintura. Aquests additius estan basats en resines de silicona, silans o polisiloxans i és recomanable que la seva addició es faci abans d'afegir la resina. Succeeix el mateix amb els espessidors de tipus associatiu com polímers acrílics o poliuretans.

Seguidament, en una etapa crítica en el procés d'elaboració, s'incorporarà al sistema la resina en emulsió aquosa, de forma progressiva i continua per evitar una desestabilització del sistema que pugui produir un shock d'aquesta, perdent conseqüentment el lot de producció. És important escalfar la resina abans d'addicionar-la en cas de que la diferència tèrmica sigui molt gran per evitar aquests canvis bruscs, al tractar-se d'un medi amb una composició química, composició iònica i pH completament diferents a la mescla. De no minimitzar aquest contrast tèrmic el canvi brusc en la resina ocasionaria la coagulació del polímer i la floculació dels pigments.

Un cop addicionada la resina es deixarà estabilitzar la mescla durant 10 minuts per dispersar correctament tots els components de la pintura i posteriorment es farà el control de les seves propietats abans de procedir al seu envasat. A l'anàlisi qualitatiu es comprova la viscositat estàtica i dinàmica, la densitat i el pH, podent corregir aquest últim addicionant un regulador de pH.

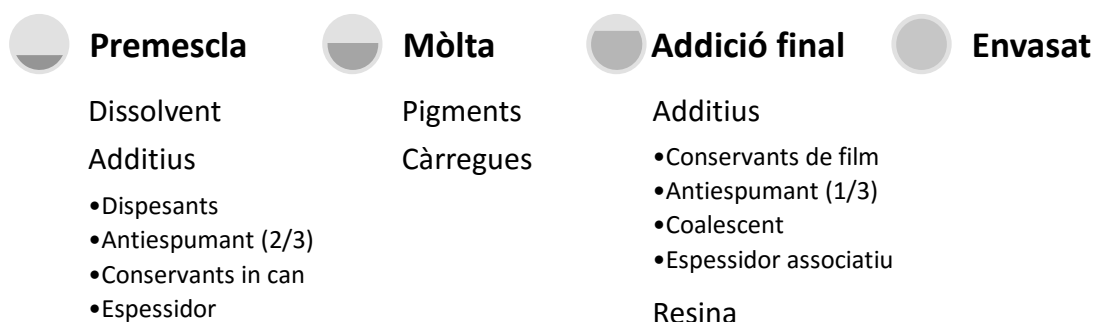


Figura 8 Esquema del procés d'elaboració d'una pintura

3.6. Legislació vigent

3.6.1. Reglament EU 10/2011

El reglament Europeu que regula els materials plàstics amb contacte en aliments és el 10/2011 i el Reial Decret 847/2011 a Espanya. Aquest reglament defineix les substàncies autoritzades en la formulació de recobriments, recollides a l'Annex 1 com monòmers, additius i altres substàncies de partida permeses, indicant les restriccions a les que es troben sotmeses, si escau.

1. Llista definitiva de monòmers, additius i altres substàncies de partida:			
Núm. ref.	Núm. CAS	Nom químic	Restriccions i/o especificacions
—	25383-99-7	Estearoil-2-lactilat sòdic.	
12980	08015-74-5	Oli de nou de faig.	
12983/1	—	Àcids grassos de l'oli de nou de faig.	
13250	00101-77-9	Bis(4-aminofenil)metà.	LME= ND (LD=0,01mg/kg).
13520	00116-37-0	2,2-Bis(4-hidroxifenil)propà hidroxipropil)èter.	bis(2- LME= 0,05 mg/kg (només per a ús en la fabricació d'adhesius).

Figura 9 Fragment de la taula del Annex 1 del RD 847/2011

També especifica els límits de migracions químiques globals a 10mg de constituents alliberats per decímetre quadrat de superfície de contacte amb l'aliment (mg/dm²) per materials plàstics en contacte amb aliments, però si el producte ha d'estar en contacte amb aliments destinats a nadons i infants el límit de migració global passa a 60mg/kg de producte alimentari.

Els valors màxims de migracions químiques específiques per a cada reactiu estan descrits a l'Annex 1 del RD 847/2011, veure figura 9.

El reglament també obliga als fabricant a lliurar una declaració escrita coneguda com acord de conformitat que garanteixi que el reactiu no presenta migracions específiques i que si ho fa, descrigui quins són els valors d'aquestes. A l'annex I del treball trobem un exemple d'una declaració de conformitat de FAKOLITH S.A. on certifica que el producte Disperlith Foodgrade Elastic (recobrint polimèric apte per al contacte alimentari) compleix la legislació Tècnic Sanitària aplicable.

3.6.2. Reglament CE 2023/2006

Aquesta normativa regula les bones practiques de fabricació de materials i objectes destinats a entrar en contacte amb aliments, descrits a l'annex I del reglament CE 1935/2004.

El reglament tracta d'assolir un grau de qualitat comú i un sistema de control de la qualitat per a totes les empreses implicades.

4. Metodologia i pla de treball

Les primeres setmanes es van emprar en el coneixement de l'entorn de treball, la recerca bibliogràfica i l'aprenentatge dels protocols de treball de l'empresa.

L'aprenentatge va ser progressiu, començant per la realització dels controls de qualitat dels lots de producció diaris i realitzant diverses formulacions i assajos, culminant en el plantejament de la formulació del producte objectiu, la seva producció al laboratori amb les modificacions de fórmula pertinents i el seu control complet de qualitat i propietats.

Setmanalment es realitzava com a mínim una reunió amb el tutor de l'entitat per tractar exclusivament aspectes del projecte. El pla de treball diari el marcava l'equip de tècnics d'I+D segons les necessitats puntuals del laboratori: controls de producció, desenvolupament de formulacions, comandes, etc.

5. Procés experimental

5.1. Definició del producte objectiu

El producte objectiu és un recobriments polimèric de propietats mecàniques elevades i alta resistència a l'abració que compleixi la normativa vigent per components plàstics amb contacte alimentari, de forma que pugui ser aplicat en diferents entorns de la indústria alimentària on el contacte amb aliments sigui directe i les superfícies siguin molt transitades, tal i com poden ser: cambres frigorífiques, bodegues, sitges, revestiments en llaunes, etc.

Partint d'aquest objectiu es plantejarà la seva formulació buscant un material resistent, de caràcter polimèric i amb les limitacions que comporta el reglament EU 20/2011 en l'ús de matèries primeres i composició final. Es realitza un estudi individual d'aquestes tres requisits del material.

5.1.1. Pintura de base polimèrica

La decisió de fer servir un lligand de dispersió polimèrica va ser deguda a les bones propietats que aquest tipus de lligand aporta (resistència a l'abració, flexibilitat, bon acabat i textura, etc.) i a l'experiència prèvia de l'empresa en treballar amb aquests recobriments.

5.1.2. Alta duresa i resistència mecànica

L'entorn d'aplicació del producte requereix que aquest sigui altament resistent ja que es vol utilitzar sobre superfícies molt transitades amb un tracte agressiu i possiblement a l'exterior.

Com s'ha descrit anteriorment, els polímers estirenoacrílics són els que presenten una menor degradació en exteriors, pel que es va proposar formular un copolímer, mescla d'un polímer acrílic i un altre més dur, amb una Tg molt més elevada per tal de

combinar les propietats d'ambdós i aconseguir una filmificació que s'adapti a les necessitats exigides.

El polímer proposat va ser un polímer fenoxi, amb les propietats químiques descrites a la taula 1 i estructura observable a la figura 10.

D'altra banda, les propietats químiques del polímer acrílic es troben descrites a la taula 2.

Taula 1.- Propietats químiques del polímer fenoxi.

Polímer	Fenoxi
Percentatge en sòlids	37,0 – 39,0 %
pH	7,1
Tg	80°C

Taula 2.- Propietats químiques del polímer acrílic.

Polímer	Acrílic
Percentatge en sòlids	56,0 – 58,0 %
pH	7
Tg	-6°C

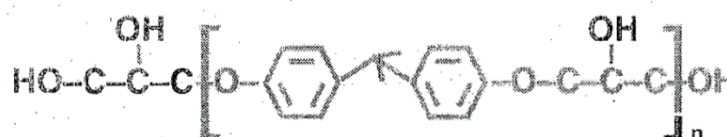


Figura 10 Estructura química del polímer fenoxi.

Formant un copolímer esperem trobar una Tg intermedia, d'entre 10 i 15°C.

5.1.3. Pintura alimentaria

La peculiaritat del producte final que es busca i la diferenciació dins de l'àmpli món de les pintures i recobriments arquitectònics es la de possibilitar el seu ús en contacte amb aliments. Els requisits que ha de complir qualsevol compost per ser utilitzat en la indústria alimentaria venen definits pel reglament UE 10/2011, mentre que la llista positiva de substàncies aptes per a la fabricació de materials polimèrics destinats a entrar en contacte amb aliments ve descrita al Reial Decret 847/2011.

D'aquestes dos normatives definim limitacions en l'ús de substàncies i en la composició final del producte, el que ens limita l'accés a moltes matèries primeres i ens em d'ajustar a aquelles que trobem descrites a l'annex I del RD 847/2011.

Davant d'aquesta problemàtica tornem a fer èmfasi en la necessitat d'un ampli coneixement de les matèries primeres disponibles en l'entorn del laboratori d'assajos del departament d'investigació de l'empresa i del know-how adquirit.

Degut a l'experiència prèvia en el desenvolupament de recobriments destinats al contacte alimentari, els tècnics compten amb tota la informació necessària per part dels proveïdors i dels fabricants per saber quins reactius entren dins dels permesos per la legislació.

Aquest tipus d'informació es considerada sensible per moltes empreses, ja que veuen exposada les formulacions dels seus productes, pel que habitualment trobarem dificultats a l'hora d'obtenir-la. Legalment el fabricant ha de facilitar l'acord de conformitat confirmant que el producte es troba lliure de les substàncies no permeses o sota quines concentracions es troben presents.

L'ús en la formulació de matèries primeres lliures de les substàncies no permeses o dins dels valors límits de migració desembocarà en un producte final apte, dins dels límits permesos. Tot hi així els assajos de migracions químiques són de realització obligatòria i s'han de demostrar oficialment.

5.2. Controls qualitius previs

Un cop definit el producte objectiu es van portar a terme diversos assajos a nivell de laboratori per confirmar que la seva formulació és viable. En el cas d'aquesta pintura, per experiència prèvia en la formulació d'altres productes de la mateixa gama de recobriments de dispersió polimèrica per part de l'empresa, ja es té el know-how de compatibilitats, concentracions i relacions de matèries primeres com són els dispersants, els espessidors, els biocides, les carregues o altres additius. La variació es troba en el lligant polimèric, format per un copolímer de resina fenoxi i resina acrílica en dispersió aquosa del que desconeixiem el comportament però en deduïem unes propietats mecàniques resistents.

Els assajos es van definir enfocats a entendre el comportament del copolímer i com a base per a predir les propietats finals de la pintura. Es va comprovar que aquesta formi film sense defectes a temperatura ambient i a nevera, a 5°C, preparant extensions de 250µm d'espessor d'una mescla 50:50 de les resines fenoxi i acrílica i deixant-les assecar. En tots dos casos es va observar una correcta formació de film absent de cracking i amb una anivellació de pel·lícula correcta.

Els resultats positius indiquen una bona funció del copolímer com a lligant, pel que es va procedir a determinar la densitat de pel·lícula formada i la resistència a l'abradió en humit. Es van preparar dos lenetes, una de més petita per la comprovació de la densitat de pel·lícula i un altre de resistència a l'abradió.

Les lenetes es van pesar abans de fer l'extensió, i un cop assecada la pel·lícula. També es va mesurar l'àrea de la extensió amb una regla (llargària per amplada) i l'espessor mitjançant un mesurador d'espessor de pel·lícula com el que observem a la figura 11. Per obtenir un resultat representatiu es mesuren quatre punts diferents de la pel·lícula i a la mitja se li resta el valor de l'espessor de la leneta en un punt sense aplicació. Tots els càlculs de la densitat de pel·lícula estan recollits a la taula 3.

Taula 3.- Càlcul de la densitat de pel·lícula seca del copolímer.

	massa leneta (g)	massa leneta amb pel·lícula seca (g)	massa pel·lícula seca (mg)	àrea (cm ²)	àrea (mm ²)	espessor pel·lícula seca (μm)	densitat pel·lícula seca (g/cm ³)
50 % Fenoxi + 50% Acrílic	3,55	3,98	430	52,64	5264	77	1,06
	3,53	3,91	380	53,20	5320	60	1,19
						Mitja	1,13

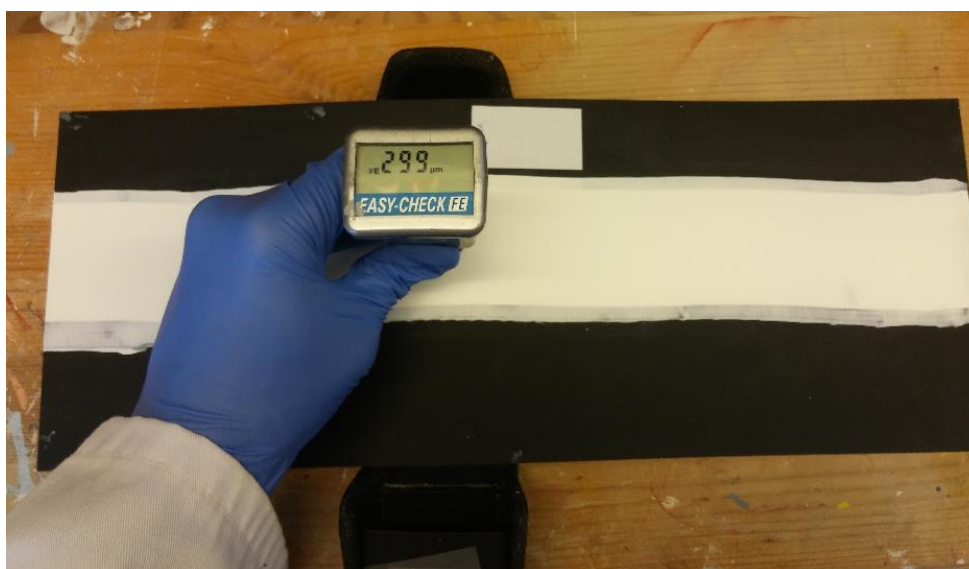


Figura 11 Mesurador d'espessor de pel·lícula

La densitat de pel·lícula es calcula mitjançant la següent fórmula:

$$\text{densitat de pel·lícula seca} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{\text{massa pel·lícula seca (g)}}{\text{Àrea pel·lícula (mm}^2\text{)} * \text{Espessor (μm)}}$$

El valor obtingut s'utilitzarà en el càlcul de la resistència a l'abració en humit.

Un cop verificada la correcta formació de film i calculada la densitat en sec del recobriments es determina la resistència a l'abració en humit per tal de classificar el material i deduir el seu comportament i vida útil. Aquest assaig està normalitzat i segueix la norma EN 13300 que classifica la qualitat de desgast dels materials en 5 rangs, tal i com descriu la taula 4.

Taula 4.- Classificació dels recobriments segons la norma EN 13300

	DESGAST (µM)	PASADES
CLASSE 1	< 5	200
CLASSE 2	5 – 20	200
CLASSE 3	20 – 70	200
CLASSE 4	> 70	40
CLASSE 5	70	40

Per determinar el desgast de la pel·lícula fem servir un aparell de mesura de resistència a l'abració en humit certificat com el que es mostra a la figura 13. Aquest assaig es realitza dos cops, passats 7 i 28 dies després d'aplicar la pel·lícula sobre la leneta per deixar que es consolidi la pintura. Abans d'iniciar les 200 passades s'ha d'humitejar la pel·lícula amb una solució d'aigua i n-dodecilbenceno sulfat, que es un compost tensioactiu, amb una concentració de 2,5 g/L. El material necessari per realitzar l'assaig es pot observar a la figura 12.



Figura 12 Material necessari per l'assaig de resistència a l'abració en humit.

Per realitzar els càlculs adients necessitem conèixer la densitat de pel·lícula seca, el pes de la leneta abans d'iniciar l'assaig, el pes de la leneta un cop realitzades les 200 passades i l'àrea de fregament. Els càlculs es troben descrits a la taula 5.

Taula 5.- Càlculs per classificar la resistència a l'abració en humit del recobriments.

	Dies de consolidació de pel·lícula	Densitat de pel·lícula seca (g/cm³)	Massa abans del fregament (g)	Massa després del fregament (g)	Àrea de fregament (cm²)	Pèrdua de massa (g/m²)	Pèrdua mitja (µm)
50 % Fenoxi + 50% Acrílic	7	1,13	22,1	21,83	163,4	16,52	14,62
	28	1,13	22,29	22,03	149,6	17,38	15,18
						Mitja	14,90

La pèrdua de massa es calcula mitjançant la següent fórmula:

$$Pèrdua de massa \left(\frac{g}{m^2} \right) = \frac{Massa inicial (g) - Massa final (g)}{\frac{Àrea de fregament (cm^2)}{1000}}$$

Finalment la pèrdua mitja, que es el valor amb el que classifiquem el recobriments, s'expressa com la pèrdua de massa partit per la densitat de pel·lícula seca. Amb un valor de 14,9µm de pèrdua mitja classifiquem el recobriments com Classe 2, del que deduïm que presenta una bona resistència a l'abració.

Procedim a desenvolupar una formulació que contingui el copolímer com a lligand, ja que tots els resultats obtinguts mostren una bona aplicabilitat i resistència.



Figura 13 Aparell certificat per realitzar l'assaig de resistència a l'abrasió en humit

5.3. Formulació

El desenvolupament de la formulació es va plantejar en comú entre l'equip de tècnics del departament d'I+D de l'empresa. Donada l'experiència prèvia en recobriments polimèrics per contacte alimentari i el coneixement de les matèries primeres.

Taula 6.- Formulació del recobriments per contacte alimentari.

Formulació recobriments per contacte alimentari fenoxi-acrílic (50:50)				
Premescla	10%	H ₂ O	Dissolvent	
	0,10%		Dispersant	
	0,10%		Dispersant	
	0,10%		Dispersant	
	0,15%		Antiespumant	2/3 del total
	0,10%		Conservant in can	
	0,475%		Espeessidor	
	0,30%		Agent d'anivellació	
Mesclar 10 minuts fins l'espessament de la mescla				
	30%	TiO ₂	Pigment	
	0,15%		Antiespumant	1/3 restant
	0,5%		Espeessidor	
Mesclar fins arribar a 40°C				
	2%	H ₂ O	Dissolvent	
	0,025%		Conservant de fase aèria	
	25%		Resina fenoxi	
	25%		Resina acrílica	
	6%	H ₂ O	Dissolvent	

Es procedeix a la producció d'1 Kg al laboratori i es realitzen els controls de qualitat. Per identificar la mostra se la nombrarà "Disperlith FoodGrade Acryl-Phenoxy", seguint la nomenclatura habitual de la gama de productes de l'empresa.

5.4. Control de qualitat i propietats

5.4.1. Formació de pel·lícula, anivellació, color, cobriment i textura

Un cop produïda la pintura es fa una extensió a 250µm per comprovar que filmifica correctament (sense defectes, sense cracking, etc.), que el color final és l'adequat i que té bona texturització. Els resultats obtinguts vans ser positius amb bon color (blanc, per l'absència de pigments de color i la presència de càrregues d'alt poder de cobriment), una textura llisa i suau, amb absència de cracking i bona filmificació.

Es realitzen més assajos de filmificació aplicant una extensió de 250 µm sobre una leneta i deixant-la en nevera a 5°C fins que s'assequi. Els resultats són satisfactoris, amb bona filmificació i absència de cracking.

Per determinar la seva aplicabilitat sobre superfícies metàl·liques s'aplica una extensió sobre plaques d'acer, d'alumini, d'acer galvanitzat i sobre panel sandvitx. El panel sandvitx està format per dos plaques d'acer separades per un material d'alt aïllament tèrmic i es troba, per exemple, en cambres frigorífiques per l'emmagatzematge d'aliments. L'aplicació es satisfactòria, però s'observa una textura lleugerament rugosa que es relaciona amb el mètode d'aplicació al fer servir un corró d'escuma i no observar el mateix acabat en l'aplicació sobre leneta amb patí de 250µm. El resultat s'observa en la figura 14.

L'últim assaig relacionat amb la filmificació consisteix en fer una extensió de pel·lícula sobre una placa d'acer a una temperatura elevada per reproduir l'aplicació dels recobriments en llaunes d'acer, ja que és una de les aplicacions comercials per a les que s'està formulant el recobrint. S'aplica amb corró d'escuma sobre una placa d'acer pre-escalfada en estufa a 80°C i es deixa assecar immediatament a la mateixa temperatura. Els resultats observats són positius, sense cap problemàtica en l'aplicació, amb un temps d'assecat molt breu per la rapida evaporació del dissolvent i amb un acabat similar al realitzat a temperatura ambient.



Figura 14 Extensió del recobrint sobre plaques d'alumini, acer galvanitzat i acer, respectivament

5.4.2. Adherència

Els assajos d'adherència es realitzen sobre les plaques metàl·liques després de tres dies de curat del recobrint. El test es realitza adherint un cilindre metàl·lic sobre el recobrint mitjançant un adhesiu d'assecat ràpid i elevada duresa.

Quan l'adhesiu s'ha assecat per complet s'utilitza un mesurador d'adherència, que es un aparell com el de la figura 17, que genera una força creixent en direcció perpendicular al recobrint estirant del cilindre metàl·lic fins que es trenca la pel·lícula, indicant la força requerida.

Existeixen diferents resultats possibles al realitzar el test d'adherència segons la ruptura de la pel·lícula com s'observa a la figura 15:

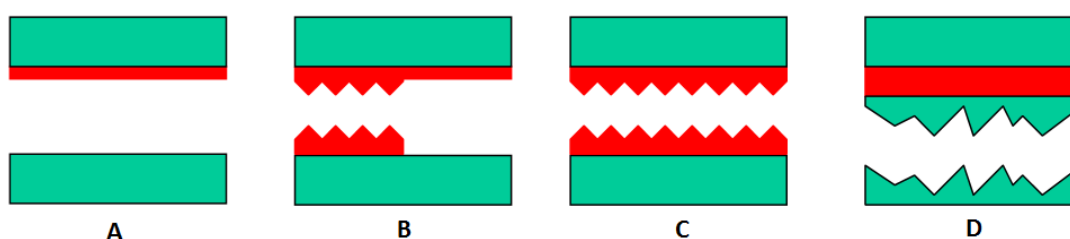


Figura 15 Diferents tipus de ruptura de pel·lícula

- A) **Ruptura adhesiva:** Cas no desitjable on l'adhesiu no compleix la seva funció i venç abans de la ruptura del recobrint.
- B) **Ruptura intermèdia:** Cas no desitjable on l'adhesiu i el recobrint es trenquen alhora.
- C) **Ruptura cohesiva:** Cas òptim on la ruptura es produeix únicament a nivell del recobrint
- D) **Ruptura de substrat:** Cas no desitjable on una força sobredimensionada trenca el substrat abans que la pròpia unió adhesiva.

Els resultats del test d'adherència s'observen en la figura 16. Els valors, del rang de 20 Kgf són acceptables però massa baixos pel resultat buscat, pel que s'intentarà millorar aquesta propietat.

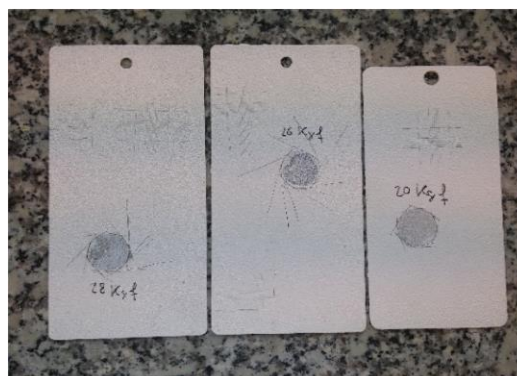


Figura 16 Resultats del test d'adherència sobre plaques metàl·liques.

5.4.3. Resistència a l'abració en humit

L'assaig de resistència a l'abració en humit es realitzarà únicament a 7 dies per tenir un resultat aproximat. En cas d'obtenir un control qualitatiu general del producte satisfactori es repetirà correctament l'assaig a 7 i a 28 dies de curat.

El procediment i els càlculs són els mateixos que per la filmificació del copolímer anterior i es descriuen en la taula 7:



Figura 17 Mesurador d'adherència

Taula 7.- Càlculs per classificar la resistència a l'abració en humit de la formulació.

	<i>Dies de consolidació de pel·lícula</i>	<i>Densitat de pel·lícula seca (g/cm³)</i>	<i>Massa abans del fregament (g)</i>	<i>Massa després del fregament (g)</i>	<i>Àrea de fregament (cm²)</i>	<i>Pèrdua de massa (g/m²)</i>	<i>Pèrdua mitja (μm)</i>
<i>Disperlith FoodGrade Acryl-Phenoxy (50:50)</i>	7	1,66	26,72	26,47	152,52	16,39	9,89

Amb una pèrdua de 9,89μm el recobrint es classifica com classe 2, tal i com es podia predir després d'observar els resultats previs. El resultat es acceptable però no òptim.

5.4.4. Temps d'assecat

El temps que triga l'aplicació del recobrint en assecar també és una variable a controlar. Temps d'assecat massa breus poden ocasionar defectes en l'aplicació del recobrint, però temps massa llargs tampoc són desitjables.

L'assaig es realitza mitjançant un patí que presenta gradualment diferents espessors en una mateixa extensió. Aquesta s'aplicarà sobre una leneta i s'anotarà el temps que triga en assecar la pintura a quatre espessors marcats.

En aquest cas el temps d'assecat no es va mesurar al no ser encara el producte final.

5.4.5. Discussió dels resultats

Dels assajos qualitius realitzats observem que el producte és funcional i la seva aplicabilitat és acceptable, però que no mostra unes propietats tan resistents com es buscava al plantejar la formulació. El producte seria viable comercialment però no ofereix una distinció dins del catàleg de recobriments que ofereix l'empresa, pel que es retocarà la formulació buscant una millora de les propietats mecàniques. Tot hi així el resultat obtingut és positiu al haver aconseguit formular un recobrint funcional en el

primer intent, aquí observem com el coneixement de les matèries primeres i l'elecció encertada a suposat un estalvi econòmic en la despesa de reactius i temps de l'equip.

La proposta per millorar la duresa, l'adherència i la resistència a l'abradió és retocar la proporció de polímers en el lligand, emprant una concentració major de polímer dur (fenoxi) que reforci aquest aspecte en el recobriments. Amb un augment al 60% de resina fenoxi sobre el total del lligand s'espera una millora significativa sense perdre la bona filmificació obtinguda.

5.5. Reformulació

Taula 7.- Reformulació del recobriments per contacte alimentari.

Formulació recobriments per contacte alimentari acrílic-fenoxi (50:50)				
Premescla	10%	H ₂ O	Dissolvent	
	0,10%		Dispersant	
	0,10%		Dispersant	
	0,10%		Dispersant	
	0,15%		Antiespumant	2/3 del total
	0,10%		Conservant in can	
	0,475%		Espeidor	
	0,30%		Agent d'anivellació	
Mesclar 10 minuts fins l'espeidor de la mescla				
	30%	TiO ₂	Pigment	
	0,15%		Antiespumant	1/3 restant
	0,5%		Espeidor	
Mesclar fins arribar a 40°C				
	2%	H ₂ O	Dissolvent	
	0,025%		Conservant de fase aèria	
	30%		Resina fenoxi	
	20%		Resina acrílica	
	6%	H ₂ O	Dissolvent	

Es procedeix a la producció d'1 Kg al laboratori i es realitzen els control de qualitat.

S'observa una elevada concentració d'aire dissolt en la pintura en forma de petites bombolles que poden originar defectes en l'aplicació com els observats en la figura 18. L'aparició d'aire en la mescla succeeix normalment durant l'etapa de mòlta, degut a una agitació incorrecta, amb l'agitador excessivament proper a la superfície. Amb el temps les bombolles d'aire atrapades dins la mescla van migrant cap a la superfície i s'eliminen,

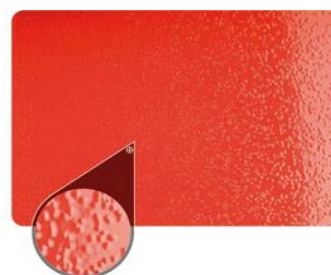


Figura 18 Defectes en el recobriments per presència d'aire dissolt

però com més elevada sigui la viscositat de la mescla, més costosa serà aquesta migració.

La presència d'aire dissolt varia la densitat donant valor més baixos.

5.6. Control i comparació amb resultats anteriors

5.6.1. Formació de pel·lícula, anivellació, color, cobriment i textura

Els assajos qualitius són els mateixos que per la primera formulació. Es realitzen les diferents extensions:

- Aplicació amb patí de 250µm sobre leneta: L'acabat és òptim, amb excel·lent anivellació i sense defectes de filmificació. S'observa la presència d'aire dissolt en humit però no s'aprecia un defecte majoritari després del curat. Observable a la figura 19.
- Aplicacions de 100µm sobre plaques metàl·liques i panel sandvitx: Bons resultats, amb una textura més suau que en la formulació anterior tal i com podem apreciar en les figures 20.
- Assaig de filmificació a baixa temperatura: Formació de film correcta a 5°C.
- Aplicació sobre placa d'acer a temperatures elevades: Novament l'aplicació es realitza sense complicacions i el recubriment no mostra diferències respecte les aplicacions a temperatura ambient.



Figura 19 Leneta amb extensió a 250µm.



Figura 20 Aplicacions de les dos formulacions sobre panel sandvitx.

5.6.2. Viscositat, densitat i pH

Són les variables de control bàsiques, i sovint les úniques, en la producció industrial de pintures. El control de la viscositat és necessari per obtenir una bona aplicació de l'extensió de la pintura. Valors massa elevats de viscositat provocarien defectes de degoteig on la pintura es despenja i valors massa baixos dificultarien la seva aplicació per esquitxos al utilitzar el corró.

Existeixen dos valors de viscositat a controlar:

- Viscositat estàtica o low shear: resistència que ofereix la mescla en aplicar una força de gir en descans, a baixes revolucions per minut.
- Viscositat dinàmica o high shear: resistència del material en aplicar una força de gir en moviment, observant un comportament més fluid de la mescla.

La densitat es relaciona amb la capa de recobriment que apliquem en fer una extensió i es pot variar ajustant la concentració de dissolvent en la mescla. La presencia d'aire dissolt en el producte redueix aquest valor.

El pH s'ha de controlar per garantir l'estabilitat de la pintura i dels seus components, normalment s'ajusta a un valor neutre de 8.

Els valors obtinguts s'expressen en la taula 8.

Taula 8.- Valors del control de qualitat de la viscositat, la densitat i el pH de la pintura.

Viscositat estàtica a 27,5°C (mPa·s)	Viscositat dinàmica a 27,5°C (mPa·s)	Densitat (g/ml)	pH
4086	1029	1,24	7,37

Les viscositats són acceptables, els valor òptims de viscositat que garanteixen una correcta aplicació són:

- Entre 6000 i 8000 mPa·s per la viscositat estàtica a 25°C.
- Al voltant de 1200 mPa·s per la viscositat dinàmica a 25°C.

La desviació dels valor obtinguts respecte els valors òptims s'explica per la diferencia de temperatura. La pintura es va controlar en acabar la producció, pel que encara conservava energia tèrmica derivada de l'agitació. A temperatures majors, més fluida és la mescla i menors valors de viscositat observem. Per tant, acceptem els valors obtinguts.

5.6.3. Adherència

Seguint el mateix procediment i la mateixa instrumentació es van deixar curar les extensions sobre plaques d'alumini, acer i acer galvanitzat durant tres dies i es va adherir el cilindre metàl·lic per procedir a l'assaig d'adherència. Aquest cop es va decidir realitzar també l'assaig sobre el recobriment aplicat al panel sandvitx. Els resultats s'observen a les figures 21 i 22.



Figura 21 Adherències sobre plaques d'acer a 80°C, acer galvanitzat, acer a T ambient i alumini, respectivament.

Els resultats mostren un augment considerable en l'adherència de la placa d'acer a 80°C, amb un valor de 70Kgf, òptim per l'aplicació final que es busca en la formulació. I 32Kgf sobre la placa d'acer galvanitzat, observant un augment de la duresa del recobriments. En els altres dos assajos per la placa d'acer a temperatura ambient i l'alumini els resultats no han estat vàlids, resultant en una ruptura intermèdia i adhesiva, respectivament.

5.6.4. Resistència a l'abració en humit

Novament repetim el test de resistència a l'abració en la nova formulació, esperant haver millorat aquesta resistència i obtenint valors menor. De la mateixa forma que amb la formulació anterior, únicament es realitzarà l'assaig a 7 dies de curat.

Els càlculs es representen en la taula 9.

Taula 9.- Càlculs per classificar la resistència a l'abració en humit de la nova formulació.

	Dies de consolidació de pel·lícula	Densitat de pel·lícula seca (g/cm ³)	Massa abans del fregament (g)	Massa després del fregament (g)	Àrea de fregament (cm ²)	Pèrdua de massa (g/m ²)	Pèrdua mitja (µm)
Disperlith FoodGrade Acryl-Phenoxy (40:60)	7	2,01	26,19	25,90	158,34	18,32	9,10

L'assaig de resistència l'abració per fregament en humit de la reformulació mostra una millora en quant a resistència, amb una pèrdua menor a l'anterior. No s'ha assolit una diferencia excessivament elevada i la classificació del recobriments segueix sent classe 2, però el resultat és positiu al aconseguir reduir la pèrdua mitjançant la correcció seleccionada.

5.6.5. Duresa

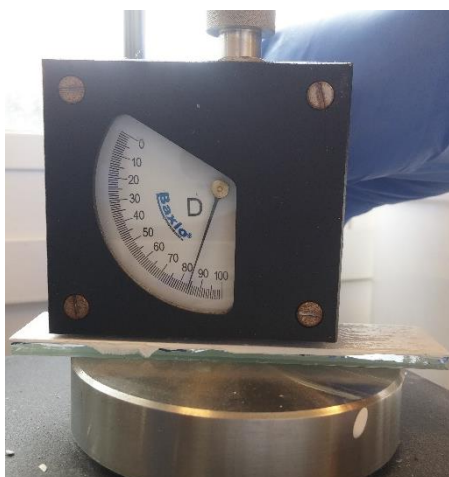


Figura 22 Escleròmetre per determinar la duresa del recobriments.

Donats els bons resultats es procedeix a determinar la duresa del recobriments aplicant una extensió sobre una placa de vidre i deixant-la curar durant tres dies. Passat aquest temps es determina la duresa de la pel·lícula mitjançant un escleròmetre.

El resultat obtingut va ser elevat, amb un valor de 84 en l'escala D, superior a la duresa del polietilè d'alta densitat que presenta un valor de 75 a la mateixa escala. La instrumentació i el resultat es pot observar a la figura 22 .

5.6.6. Cobriment

L'assaig del cobriment de la pel·lícula consisteix en la determinació colorimètrica sobre un fons blanc i un fons negre del recobrint. Generalment en les pintures es busca un elevat poder de cobriment per dotar a la superfície d'un acabat decoratiu i ocultar el substrat, a excepció d'algunes pintures com els vernissos.

Per determinar el poder de cobriment es preparen vuit lenetes per aplicar quatre extensions a diferents espessors (200µm, 250µm, 300µm i 400µm) per duplicat.

Les lenetes es deixen assecar durant 24hores i posteriorment es mesura la variable colorimètrica Y en quatre punts de la leneta, sobre fons blanc i sobre fons negre, a l'espai de color XYZ. La taula 10 mostra totes les medicions i els càlculs posteriors.

Taula 10.- Valors de Y a l'espai de color XYZ sobre fons blanc i negre i càlcul del poder de cobriment.

DISPERLITH FOODGRADE ACRYL PHENOXY 40:60	Espessor pel·lícula humida (µm)	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y _{Medio}	Y _b /Y _w (%)	Y _b /Y _w (%)
Y _w	200	61,43	60,52	62,61	60,86	61,355	99,78	100,87
Y _b		61,58	60,6	62,29	60,41	61,22		
Y _w	200	56,16	56,86	58,01	57,42	57,1125	101,97	
Y _b		59,02	56,7	59,29	57,94	58,24		
Y _w	250	57,86	58,78	59	57,69	58,33	97,67	98,30
Y _b		55,49	56,73	58,13	57,54	56,97		
Y _w	250	59,21	57,1	58,67	57,31	58,07	98,94	
Y _b		57,53	57,66	56,99	57,65	57,46		
Y _w	300	59,96	59,6	57,7	60,25	59,38	96,26	99,61
Y _b		58,94	55,8	57,3	56,58	57,16		
Y _w	300	59,51	59,59	58,69	57,94	58,93	102,96	
Y _b		60,14	60,22	61,59	60,76	60,68		
Y _w	400	62,64	62,79	61,49	61,12	62,01	102,11	99,71
Y _b		63,48	63,57	63,29	62,93	63,32		
Y _w	400	63,37	63,41	63,94	63,65	63,59	97,31	
Y _b		61,56	62,66	61,01	62,3	61,88		
								99,62

L'assaig mostra un valor de poder de cobriment del 99,62%. Al ser un assaig normalitzat podem classificar la pintura en funció del resultat obtingut. La norma que descriu la seva classificació és la UNE-EN 13300. Les diferents classificacions es descriuen a la taula 11.

Taula 11.- Classificació dels recobriments segons el seu poder de cobriment.

Clasificació segons la norma UNE-EN 13300	Yb/Yw (%)
Clase 1	$\geq 99,5$
Clase 2	$98 \leq x < 99,5$
Clase 3	$95 \leq x < 98$
Clase 4	< 95

5.6.7. Discussió dels resultats dels controls de qualitat.

Els controls de qualitat i de propietats mostren que l'objectiu inicial de formular un recobriments altament resistent s'ha complert. La variació en la proporció de resina ha provocat una millora en els resultats respecte la formulació original, obtenint el producte desitjat.

5.7. Controls externs previs a la comercialització

Finalitzada la formulació del producte, abans de comercialitzar-lo es necessari que un organisme acreditat determini algunes de les seves propietats com: la resistència a l'abració en humit, el cobriment, la permeabilitat al vapor d'aigua, la impermeabilitat a l'aigua líquida o les migracions químiques. Aquest últim és un requisit indispensable per comercialitzar un material plàstic destinat al contacte alimentari segons la legislació actual.

5.7.1. Migracions químiques

El fenomen de migració química consisteix en la contaminació d'un medi químic per contacte directe amb un altre degut a la migració de substàncies presents en el material. Un exemple és la migració química de Bisfenol A present en un recipient plàstic de polímers Epoxi al líquid que conté aquest, com pot ser aigua destinada al consum humà, resultant en una contaminació indirecta i esdevenint un risc per la salut.

L'actual legislació regula en profunditat les migracions químiques de certs materials per contacte alimentari, però la lentitud legislativa provoca un desajust en la indústria química i en la seguretat ciutadana trobant situacions de contrast, com la llacuna legislativa enfront a materials que trobem en contacte amb aliments diàriament com és el suro o la pissarra.

Les pintures i els recobriments, al ser materials plàstics, han de certificar l'absència de substàncies, o la seva presència en concentracions per sota dels límits, que regeixi la legislació vigent.

6. Resultats i discussió

Observant els resultats podem determinar que s'ha assolit l'objectiu inicial de plantejar la formulació i desenvolupar un recobriments polimèric, d'elevada resistència i

apte per aplicacions amb contacte alimentari, a falta de realitzar els assajos de migracions químiques.

El producte desenvolupat s'adapta als requeriments comercials que es van proposar i es podria comercialitzar, procedint a la realització dels controls externs per verificar el seu ús i cercant possibles clients en el camp d'aplicació designat.

Tot hi haver arribat a un producte final comercialitzable, des de la gerència de l'empresa en Alemanya s'ha decidit certificar aquest recobrint amb l'etiqueta d'Eco label dins de la Unió Europea. Aquesta etiqueta implica una distinció de producte ecològic i la seva certificació no és obligatòria. L'objectiu és fer el producte més atractiu de cara als consumidors al tractar-se d'una pintura de contacte alimentari.

La certificació del producte requereix el compliment de diversos controls més exigents com la regulació de la concentració de pigment TiO_2 en el producte, amb una concentració màxima de 40g/m^2 per recobriments de Classe 1 segons la norma UNE-EN 13300 i un rendiment per opacitat del 98% de cobriment en una aplicació de 8m^2 .

Aquestes noves exigències requereixen de diversos ajustos en la formulació, pel que es seguirà ajustant el producte per adequar-lo a les necessitats que se li exigeixen.

7. Summary

In this project we studied the problematic associated to the formulation of new paint coatings, examining the legislative requirements associated to the commercialization of food grade products in UE. According to the limitations specified in the UE Regulation 20/2011, we chose carefully the materials and the related information given by the providers.

Once the composition of the product was formulated we proceed to produce it in a lab scale, control its quality and determine their proprieties, readjusting the formulation to achieve the proposed specifications goals.

8. Conclusions

Starting from a reduced knowledge in synthesis and formulation of products, a detailed study of all the different components in paints and architectural coatings was done. This part details some of the chemical composition and proprieties of the components, as well as their controversial during the formulation.

Once the base knowledge was achieved, the industrial process was described and analyzed, detailing the reactor and the dissolver's optimal dimensions, their escalated to the laboratory needing's and a detailed description of the production steps.

The last theoretic needing before the formulation of the product is a study of the actual legislative regulation in terms of food grade plastic products. The legislative limitations reduce our choice in the materials we can use, so the knowledge of the materials and their providers is an essential point to achieve a successful product.

Once we got all the information, the formulation of a coating using a copolymer based on phenoxy and acrylic emulsified resins was synthesized. The know-how of the I+D technical team lead to a successful product with excellent film formation and an acceptable resistance level.

The properties of the coating were studied and determined, observing the possible improvements on a reformulation of the product, increasing the phenoxy resin proportion respect the acrylic from a 50:50 to a 60:40.

After the second production the mechanical properties of the product improved notably with a good abrasion resistance, adherence levels, film hardness and covering level.

Finally, we achieved the principal goal developing the product and producing its formulation. The mechanical properties of the coating meet their commercial requirements and it's ready to be tested to certificate its food grade compatibility.

9. Bibliografia

- [1] Freitag, Werner & Stoye, Dieter. *Paints, coatings and solvents*. Ed. WILEY-VCH, 2nd completely revised edition, 1998.
- [2] Giudice, Carlos A. i Pereyra, Andrea M. *Tecnología de pinturas y recubrimientos. Componentes, formulación, manufactura y control de calidad*. Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional, Edutecne. Argentina, 2009
- [3] Schwigger, Enrique. *Manual de pinturas y recubrimientos plásticos*. Ediciones Díaz de Santos, 2005

10. Webgrafía

- [4] Asociación Española de Fabricantes de Pinturas y Tintas de Imprimir (ASEFAPI). *Criterios ecológicos de selección de pinturas y barnices*. 1ª Edició, febrer 2009.
http://www.asefapi.es/downloads/varios/Guia%20criterios_Feb10.pdf
- [5] Boletín Oficial del Estado (BOE). *Real Decreto 847/2011*. Juliol 2011.
<http://www.boe.es/boe/dias/2011/07/11/pdfs/BOE-A-2011-11828.pdf>
- [6] Boletín Oficial del Estado (BOE). *Real Decreto 10/2011*. Agost 2011.
<https://www.boe.es/boe/dias/2011/08/30/pdfs/BOE-A-2011-14220.pdf>
- [7] Diario Oficial de la Unión Europea. *Reglamento (CE) nº 2023/2006*. Desembre 2006.
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:384:0075:0078:ES:PDF>
- [8] ELIKA, Fundación Vasca para la Seguridad Alimentaria. *Materiales en contacto con alimentos*. Gener 2013.

- http://www.elika.eus/datos/articulos/Archivo1080/art_materiales%20contacto%20alimentos_ene2013.pdf
- [9] Gabaldón, J. *Formulación de pinturas y aplicaciones*.
http://www.academia.edu/9075265/Formulaci%C3%B3n_de_Pinturas_y_Aplicaciones
- [10] Industrias Químicas Eurocolor, SA. *Resistencia a la abrasión y brillo: las normas UNE 48243 y UNE EN 13300*.
http://www.pinturas-eurocolor.com/resources/archivosbd/cfq_dossieres/2973baa286d04740f8053ccdd7637fa2.pdf
- [11] Luengo Rico, Gustavo. *Mezclas de polímeros. Estudio de su compatibilidad*. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas, Madrid 1993.
<http://biblioteca.ucm.es/tesis/19911996/X/0/X0016701.pdf>
- [12] Madrid, Mario. *Tecnología de la adhesión*. Departament tècnic de Loctite d'Espanya.
http://www2.ulpgc.es/hege/almacen/download/7071/7071377/curso_de_adhesivos.pdf
- [13] Official Journal of the European Union. *Commission Decision of establishing the ecological criteria for the award of the EU Ecolabel for indoor and outdoor paints and varnishes*. Maig 2014.
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014D0312&from=EN>
- [14] Vanderbilt Minerals, LLC. *An introduction to mineral fillers for paints & coatings*.
http://www.vanderbiltminerals.com/ee_content/Documents/Technical/PPT_Mineral_Fillers_Paints_Coatings_Web.pdf

11. Annexos

11.1. Annex I

Exemple d'una declaració de conformitat per un producte destinat al contacte alimentari de FAKOLITH S.A.

 **FAKOLITH**
chemical systems

direcció: polígon Industrial Baix-Ebre
parcela, 61 / D
c.p.: E-43500 Tortosa / Spain
teléfono / fax: (+34) 977 454 000 / (+34) 977 454 024
e-mail: fcs-spain@fakolith.com

a Fakolith Group Company www.fakolith.com

 Management System ISO 9001:2008

Declaración de Conformidad
Declaración de Prestaciones y marcado CE

Declaración sólo válida con factura de compra del producto citado, que indique cantidad de l. - Kg. adquiridos, dato que determinará aprox. m² aplicados

Tortosa, 16/11/2015

Empresa: FAKOLITH CHEMICAL SYSTEMS SLU
CIF: B-43967579
Domicilio: Polig. Ind. Baix Ebre, C/ D, Parc. 61
Población: 43500 Tortosa (Spain)
Telf.: (+34) 977 454 000
fcs-spain@fakolith.com

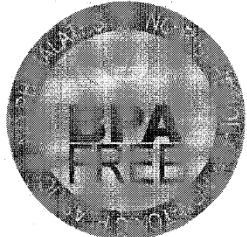
RSIPAC vigente: 39.05377/CAT - Registro Sanitario de Industrias y productos alimentarios
RGSEAA vigente: ES-39.005259/T - Registro General Sanitario de Empresas Alimentarias y Alimentos
ÚLTIMA ACTA DE INSPECCIÓN SANITARIA: N°047281 de fecha 16-11-15.

Producto: DISPERLITH FOODGRADE ELASTIC

Material: Recubrimiento acrílico de dispersión acuosa libre de Bisfenol A, incoloro o en colores, apto para superficies que deban o puedan estar en contacto directo o por condensación con alimentos y bebidas.

Uso principal previsto: Para paredes, techos, zócalos de instalaciones de la industria alimentaria, depósitos de agua potable, packaging alimentario y otros objetos, sector sanitario, e industria en general, siguiendo las indicaciones técnicas para cada caso.

Tipo de alimentos autorizados: Todos los tipos de alimentos y bebidas, de acuerdo con los ensayos realizados para tal efecto, y siempre que se sigan las indicaciones de la ficha técnica.



CERTIFICA:

Que los materiales y objetos plásticos, los productos de fases intermedias de su fabricación o las sustancias del recubrimiento FAKOLITH DISPERLITH FOODGRADE ELASTIC, cumplen con la legislación Técnico Sanitaria aplicable que se detalla a continuación:

- REGLAMENTO (CE) 1935/2004/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de octubre de 2004, sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos y por el que se derogan las Directivas 80/590/CEE y 89/109/CEE, y, en particular, su artículo 5, apartado 1, letras a), c), d), e), f), h), i), j) y k).
- REGLAMENTO (CE) 2023/2006 DE LA COMISIÓN de 22 de diciembre de 2006 sobre buenas prácticas de fabricación de materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos.
- REGLAMENTO (CE) 10/2011 DE LA COMISIÓN, de 14 de enero de 2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos, y que deroga la Directiva 2002/72/CE de la Comisión de 6 de agosto de 2002, relativa a los materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios, y que a su vez deroga Real Decreto 866/2008, de 23 de Mayo de 2008. Así como con el Reglamento (UE) N° 1282/2011 de la Comisión de 28 de noviembre de 2011, por el que se modifica y corrige el Reglamento (UE) n° 10/2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos.
- REAL DECRETO 847/2011, de 17 de junio, por el que se establece la lista positiva de sustancias permitidas para la fabricación de materiales poliméricos destinados a entrar en contacto con los alimentos.
- REGLAMENTO (UE) No 305/2011 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 9 de marzo de 2011, por el que se establecen condiciones armonizadas para la comercialización de productos de construcción y se deroga la Directiva 89/106/CEE del Consejo.

Inscrita en el Registro Mercantil de Tarragona, en el tomo 2466 de Sociedades, folio 215, hojan°T-39702, inscripción 1ª

DISPERLITH FOODGRADE ELASTIC cumple con las limitaciones expuestas por los Reglamentos anteriores con la migración de las siguientes sustancias:

o **Migraciones Globales**

1. Simulantes A (a 10 días y 40°C), OM2, según ensayos de migración ME.E.00/31-Gravimetría en base a normas UNE-EN 1186 y con certificado nº1450806-1, realizados por CNTA.
2. Simulantes B y C (a 10 días y 40°C), OM2, según ensayos de migración ME.E.00/31-Gravimetría en base a normas UNE-EN 1186 y con certificado nº1506465-1, realizados por CNTA.
3. Simulante D2, Isooctano (a 2 días y 20°C), OM2, según ensayos de migración ME.E.00/31-Gravimetría en base a normas UNE-EN 1186 y con certificado nº1515746, realizados por CNTA.

o **Migración específica:**

1. Metales pesados (Bario, Cobalto, Cobre, Cromo, Hierro, Litio, Manganeseo, Plomo, Zinc, Plata). Ensayos realizados por CNTA con Simulante C (10 días a 40°C), OM2 según Reglamento 10/2011, las migraciones no supera los límites establecidos. Según ensayos de migración en base a normas ME.Q.138 ICP-MS e informe nº 1502995-1 realizado por el CNTA.
2. FORMALDEHIDO, con Simulante C (10 días a 40°C), OM2 según Reglamento 10/2011, es inferior a 1.5 mg/kg. En base al método ME.Q.00/169 Espect. UV-Visible e informe nº 1502995-1 realizado por el CNTA.
3. Pigmentos y cargas minerales homologados según RD 847/2011. Informes de ensayo nº 1424502-0, 1410228, 1410229, 1417459, 1417460, 1417458 y 1419770 realizado por el CNTA.

o **Ensayos organoléptico:**

1. Simulante Graso, según normas de referencia UNE-ISO 6658:2008, UNE-ISO4121:2006, UNE-EN ISO 4120:2008, EN 1186-1, ISO 13302, No se encuentran olores ni sabores atípicos en la muestra incubada con las probetas a analizar, según informe 1520869 realizado por el CNTA el 27/05/2015.

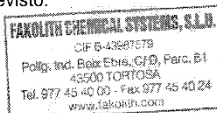
o **Ensayos marcado CE para versión pintura:**

1. UNE EN 13529:2005, Productos y sistemas para la protección y reparación de estructuras de hormigón: Resistencia a fuertes ataques químicos. Clase I a 3 días sin presión y Clase II a 28 días sin presión, según ensayos nº 050844, realizado por TECNALIA Research & Innovation.
2. UNE EN 1062-6:2003, Determinación de la permeabilidad al vapor al dióxido de carbono; UNE-EN ISO 7783:2012, Determinación y clasificación de la velocidad de transmisión agua-vapor; UNE-EN ISO 1062-3:2008, Determinación de la permeabilidad al agua líquida; UNE-EN 1542:2000, Determinación de la adhesión por tracción directa, según los ensayos nº 050844 realizados por TECNALIA Research & Innovation.
3. UNE EN ISO 6504-3:2007, Determinación del poder cubriente 97,15% para un rendimiento de 8 m²/L (condiciones de secado, 1 semana a 23°C y 50% Hr), según los ensayos nº 052026 realizados por TECNALIA Research & Innovation.

Todo ello garantizado por el Sistema de Gestión de la Calidad DIN EN ISO 9001:2008, auditado por TÜV Rheinland Cert GmbH nº01100071679, y aplicando Sistema APPCC realizado y auditado por el Centro Nacional de Tecnología Alimentaria (CNTA).

Por lo tanto confirmamos su aptitud para el uso previsto.

Ensayos a su disposición.



D. Clemente Fernández
Director de calidad de i+D+i

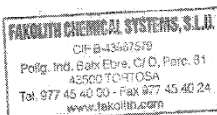
DECLARACIÓN DE PRESTACIONES
Nº 006

1. **Producto y tipo:** Disperlith FoodGrade Elastic.
2. **Tipo, lote o número de serie:** XXMMDFGNN (XX: año; MM: mes; NN: número de producción).
3. **Uso o previstos del producto:** Revestimiento destinado a producir una capa protectora continua en la superficie del hormigón.
4. **Nombre y dirección de contacto del fabricante:** FAKOLITH CHEMICAL SYSTEMS, SLU - Pol. Ind. Baix Ebre, C/D, 61, - 43500 - Tortosa- TARRAGONA (ESPAÑA).
5. **Sistema o sistemas de evaluación y verificación de la constancia de las prestaciones:** Evaluado bajo un Sistema 3 y validada por TECNALIA RESEARCH & INNOVATION con nº de ensayo 050844 de 24 de julio de 2015.
6. **Nombre y título de la norma armonizada:** UNE-EN ISO 1504-2:2005 Productos y sistemas para la protección y reparación de estructuras de hormigón. Definiciones, requisitos, control de calidad y evaluación de conformidad. Parte 2: Sistemas de protección superficial para el hormigón.
7. **Organismo notificado:** TECNALIA - Nº Organismo Notificado 1239.
8. **Prestaciones declaradas:**

Características esenciales	Prestaciones	Especificaciones técnicas armonizadas
Resistencia a fuertes ataques químicos	Clase I a 3 días sin presión. Clase II a 28 días sin presión	UNE EN 13529:2005
Determinación de la permeabilidad al vapor al dióxido de carbono	$S_D > 50 \text{ m}$	UNE EN 1062-6:2003
Determinación y clasificación de la velocidad de transmisión agua-vapor	Clase II $5 \leq S_D \leq 50 \text{ m}$	UNE-EN ISO 7783:2012
Determinación de la permeabilidad al agua líquida	$w < 0,1 \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{h}^{0,5}$	UNE-EN 1062-3:2008
Determinación de la adhesión por tracción directa	Sistemas Rígidos $\geq 1,0 \text{ N/mm}^2$ (sin cargas de tráfico)	UNE-EN 1542:2000
Determinación de la adhesión por tracción directa	Sistemas Flexibles $\geq 0,8 \text{ N/mm}^2$ (sin cargas de tráfico)	UNE-EN 1542:2000

Las prestaciones del producto **DISPERLITH FOODGRADE ELASTIC** son conformes con las prestaciones declaradas en el punto 8. La presente declaración de prestaciones es conforme con el Reglamento EU 305/2011, y se emite bajo la sola responsabilidad de Fakolith Chemical Systems SLU.

Tortosa, 16 de Noviembre del 2015




D. Clemente Fernández
Director de calidad de I+D+i



1239

FAKOLITH Chemical Systems, SLU, con domicilio social en: Pol. Ind. Baix Ebre, C/D, 61, -
43500 - Tortosa- TARRAGONA (ESPAÑA). CIF: B-43967579

15

Nº006-001

UNE-EN 1504-2:2005

Producto: DISPERLITH FOODGRADE ELASTIC

PARA SU USO COMO REVESTIMIENTO DESTINADO A PRODUCIR UNA CAPA
PROTECTORA CONTINUA EN LA SUPERFICIE DEL HORMIGÓN

1. Determinación de la resistencia a la abrasión: Prestación no determinada (NPD).
2. Determinación del porcentaje de materia no volátil: Prestación no determinada (NPD).
3. Resistencia a fuertes ataques químicos, UNE EN 13529:2005: Clase I a 3 días sin presión; Clase II a 28 días sin presión
4. Determinación de la permeabilidad al vapor al CO₂, UNE EN 1062-6:2003: S_D > 50 m
5. Determinación y clasificación de la velocidad de transmisión agua-vapor, UNE-EN ISO 7783:2012: Clase II, 5 ≤ S_D ≤ 50 m
6. Determinación de la permeabilidad al agua líquida, UNE-EN 1062-3:2008: w < 0,1 Kg/m²·h^{0,5}
7. Determinación de la adhesión por tracción directa, UNE-EN 1542:2000: ≥ 2,0 N/mm² Sistemas Rígidos (con cargas de tráfico)
8. Reacción al fuego: Prestación no determinada (NPD)