

SANDRA LLOP SAMBRÓ

MILLORA DE L'ACTIVITAT DESESCUMANT EN PINTURES DE RECOBRIMENT EPOXÍDIQUES

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit pel Dr. RAÛL FERNÁNDEZ

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2017

ÍNDEX

1. ABSTRACT	3
2. OBJECTIUS	4
3. INTRODUCCIÓ	5
4. FONAMENTS	6
4.1. Historia de la resina epoxi	6
4.2. Preparació de la resina epoxi	6
4.2.1. Preparació del bisfenol-A i epiclorhidrina	6
4.2.2. Reacció principal: 1a etapa	7
4.2.3. Reacció principal: 2a etapa	7
4.3. Propietats i aplicacions	8
4.4. Defectes dels productes, causes i solucions	8
4.5. Tipus d'additius	10
4.5.1. Additius antiescumants	10
4.5.2. Additius de superfície	12
4.5.3. Additius humectants i dispersants	13

5.	PART EXPERIMENTAL	14
5.1.	Reactius	14
5.2.	Producte 1 - EP Coat 100	15
5.3.	Producte 2 - Imprimació Epoxy 100	16
5.4.	Aparells, substrats i aplicadors.....	17
5.5.	Procediments experimentals	18
5.5.1.	Aplicació de mostra en un substrat	18
5.5.2.	Prova d'adhesió	19
6.	RESULTATS I DISCUSSIONS.....	21
6.1.	Mètode reproducible	21
6.2.	Importància d'un additiu antiescumant.....	22
6.3.	Reformulació del Producte 1	23
6.4.	Estudi de les variables que afecten a la formació d'escuma.....	31
6.5.	Reformulació del Producte 2	33
6.6.	Aplicació final	35
7.	CONCLUSIONS	37
8.	BIBLIOGRAFIA.....	38
9.	ANNEXOS	40

1. ABSTRACT

Nowadays, most concrete floors of parking, industrial and commercial premises, etc., are subjected to a high mechanical wear. To avoid this deterioration, pigmented epoxy coatings are used. First of all, one coat of primer is applied directly to the substrate and then several top coats for finishing.

The purpose of this experimental work has been to find a method to ensure excellent appearance and optimal functionality of paints and coatings, removing one of the most undesirable phenomena in paintings such as bubbles.

The products studied have been the primer coat Epoxy 100 and the top coat EP Coat 100, both with an alarming bubble generation.

One of the main options to solve this problem is the defoamer additive, makes the bubbles rise to the surface of the coating and break.

Various experiments have been tried varying the different substrates and applicators, increasing and reducing the concentration of additives, exchanging some defoamers for others, among many others.

The final conclusion is a proposal to replace the defoamer additive with another with better defoaming characteristics and the surface additive by a silicone one that improves the leveling. Besides this, the additive dose of each of them has also been modified, reducing the concentration of defoamer additive and increasing the concentration of the leveling additive.

In this way, the coating appearance improves and consequently its functionality is better.

2. OBJECTIUS

Aquest treball de fi de grau es va fer amb els següents objectius:

1. Desenvolupar un mètode reproducible de formació d'escuma i bombolles.
2. Determinar les variables que afecten a la formació de bombolles i altres defectes com són la temperatura, el gruix de capa, la composició, la dosificació dels additius, etc. i realitzar un estudi de les propietats del producte final.
3. Millorar l'activitat desescumant aplicant aquests mètodes i conclusions per tal d'optimitzar l'aspecte i les funcions d'uns productes seleccionats.

A més a més, em vaig proposar objectius personals per assolir al llarg del projecte:

4. Incrementar els meus coneixements relacionats amb la Química de Polímers ja que és una de les branques de la química que em resulta més complexa, d'aquesta manera, conèixer-la des del punt de vista experimental la farà més comprensible.
5. Treballar en equip, tot i ser un treball a realitzar pel meu compte, crec que és primordial tenir un tracte cordial i una bona relació amb els companys per aconseguir un agradable ambient de treball.
6. Aprendre a prendre decisions encertades al moment adequat i perdre la por a innovar i a tenir idees pròpies.

3. INTRODUCCIÓ

L'inici de Krypton Chemical remunta a l'any 1999 en un discret laboratori dedicat a la formulació i fabricació de resines per oferir al sector de la construcció un producte de qualitat. Des deleshores ha estat treballant en el desenvolupament de nous productes com són les resines epoxi i de sistemes de poliurea de projecció en calent.

Actualment intenta apropar la última tecnologia en polímers líquids fabricats normalment a partir de reaccions de poliaddició i ofereix un gran ventall de solucions i millores destinades a projectes d'impermeabilització i protecció de superfícies.⁽¹⁾

El projecte dut a terme a Krypton Chemical està dedicat a l'estudi de dos productes epoxídics per la millora de problemes estètics i funcionals. El principal defecte observat al llarg de la seva aplicació és la formació de bombolles a la superfície del revestiment. Es va pensar que aquest problema era degut principalment a la dèbil activitat antiescumant de l'additiu present a la fórmula del producte. Així doncs, es van realitzar una sèrie d'experiments i proves per solucionar-lo. Es va començar millorant el producte EP Coat 100 per temes de prioritat de l'empresa. Una vegada corregit aquest problema, es procediria a la millora de la imprimació Epoxy 100.

4. FONAMENTS

4.1. Historia de la resina epoxi

Les primeres resines epoxi van arribar a mitjans del segle XIX gràcies als treballs independents dels pioners Pierre Castan i Sylvan Greenlee.

Per una banda, Castan va descobrir la reacció entre el diglicidilèter de bisfenol-A i epiclorhidrina durant el desenvolupament de materials per a la restauració dental durant la seva estada a la companyia suïssa Ciba Ltd. Per altra banda, a Devoe & Raynolds, Greenlee va produir recobriments superficials superiors mitjançant resines esterificades amb àcids grassos insaturats que diferien de les resines de Castan en el seu alt pes molecular i oferien una millor adherència, duresa, inèrcia i resistència tèrmica. L'èxit del desenvolupament de resines es va fer disponible el 1947 gràcies a aquests progressos tècnics treballats conjuntament amb Shell Chemical.⁽²⁾⁽³⁾

4.2. Preparació de la resina epoxi

La resina epoxi és un polímer termostable, producte d'un procés de dues etapes i constituïdes per dos components, un prepolímer i un agent enduridor que al mesclar-se reaccionen ocasionant la solidificació de la resina. A continuació, s'expliquen els passos de l'obtenció de la resina epoxi.

4.2.1. Preparació del bisfenol-A i epiclorhidrina

El bisfenol-A, [4,4'-(propan-2,2-diil)difenol], també conegut com BPA, és un monòmer que se sintetitza mitjançant la condensació àcida de dos equivalents de fenol amb una acetona i s'utilitza per la producció de resines epoxídiques.

L'acetona es protona donant un ió carboni que ataca a la posició para del fenol produint un ió oxoni quionidal que perd aigua i reorganitza l'ió de carboni p-isopropilfenol. L'aigua ataca una altra molècula de fenol, també a la posició para, donant una altra estructura quinoidal que reordena el bisfenol A (Figura 1)⁽⁴⁾

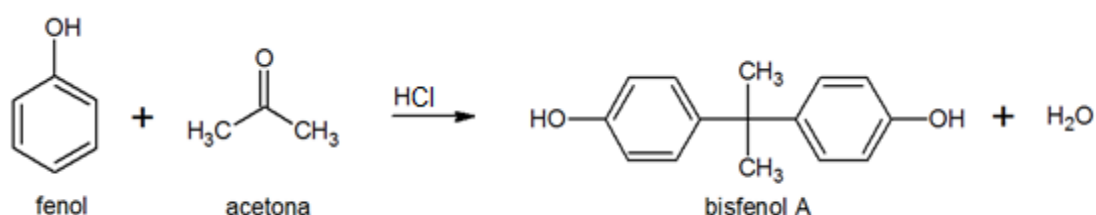


Figura 1. Reacció de formació de bisfenol-A

La hidrina es produeix per la clorohidrinació de clorur d'al·lil. L'epiclorhidrina (òxid de cloropropilè) es produeix per la deshidrocloració de 2,3-dicloro-1-propanol (Figura 2).⁽⁴⁾

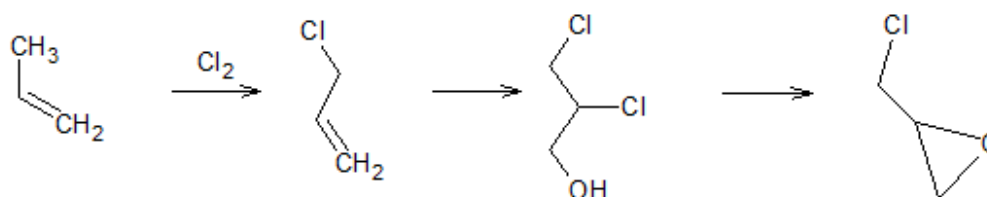


Figura 2. Reacció de formació de l'epiclorhidrina

4.2.2. Reacció principal: 1a etapa

La primera etapa és una polimerització per etapes catalitzada d'un compost dihidroxí amb un epòxid, en aquest cas s'utilitza el bisfenol-A i l'epiclorhidrina respectivament i es forma un prepolímer de baix pes molecular (Figura 3).⁽⁵⁾

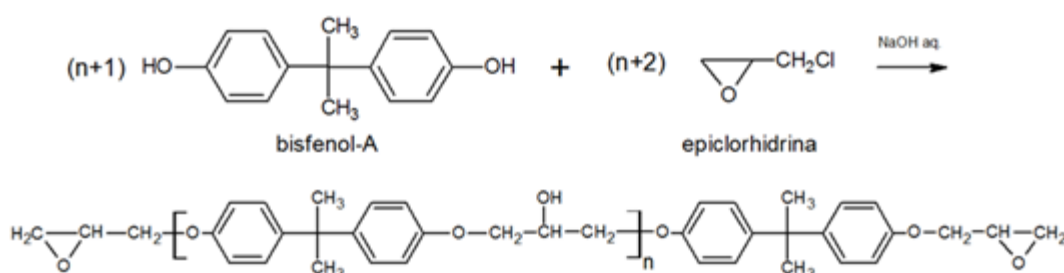


Figura 3. Formació del prepolímer diglicidilèter de bisfenol-A (DGEBA)

4.2.3. Reacció principal: 2a etapa

La segona etapa o etapa de curat, tracta d'una addició nucleòfila d'una mescla d'amines, que provoca l'obertura de l'anell dels grups epòxid finals (Figura 4). El seu curat, que es duu a terme a temperatura ambient, forma enllaços entrecreuats que incrementa el pes molecular del prepolímer donant un polímer entrecreuat.⁽⁵⁾

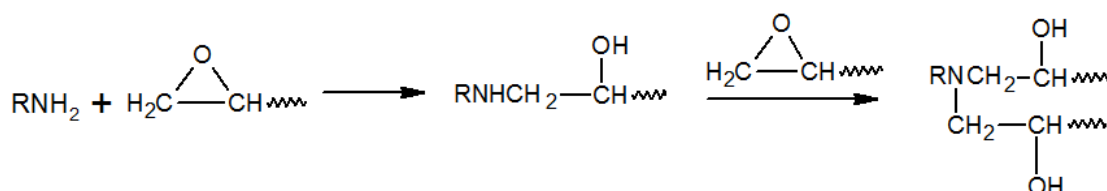


Figura 4. Etapa de curat del prepolímer amb una mescla d'amines

Hi ha una àmplia varietat d'agents de curat per resines epoxi líquides. L'agent de curat que s'ha utilitzat per preparar els productes és una mescla de poliamines alifàtiques (isoforona diamina) i aromàtiques (m-xililendiamina).

4.3. Propietats i aplicacions

Després de l'etapa de curat, la resina epoxi es pot utilitzar en diferents àmbits de treball. A la Taula 1 s'especifiquen les seves propietats i aplicacions.^{(6) (7)}

Taula 1. Propietats i aplicacions de la resina epoxi

Propietats	Aplicacions
Òptima adherència	Adhesius i soldadures
Bon aïllament elèctric	Indústria elèctrica i vernissos aïllants
Bona resistència a la humitat	- Pintures i acabats
Bona resistència tèrmica	- Superfícies de carreteres i sòls industrials
Bona resistència mecànica	- Tècniques de modelatge
Excel·lent resistència química	- Material de revestiment superficial
Poca contracció al curar	

4.4. Defectes dels productes, causes i solucions

Quan el producte s'aplica a qualsevol substrat, és possible que es produeixin varis defectes a la superfície de la pintura (Figura 5):

1. **Escuma:** és un dels defectes menys desitjats ja que les bombolles del medi promocionen els defectes de superfície del producte final i perjudiquen algunes propietats de resistència mecànica.
2. **Pell de taronja:** Superfície amb arrugues mal anivellada degut a la falta d'estirament.
3. **Cràters:** Defecte superficial produït per falta d'humectació al suport en funció de la tensió superficial, principalment per la presència de contaminants.
4. **Vetllat:** Falta de nitidesa a la brillantor, opalescència, produïda per la ràpida evaporació del dissolvent que al refredar la superfície produeix condensació.
5. **Manca de cobriment:** La pintura no cobreix el color de la capa de fons.
6. **Contaminants:** Presència de pols i brutícia a la superfície pintada

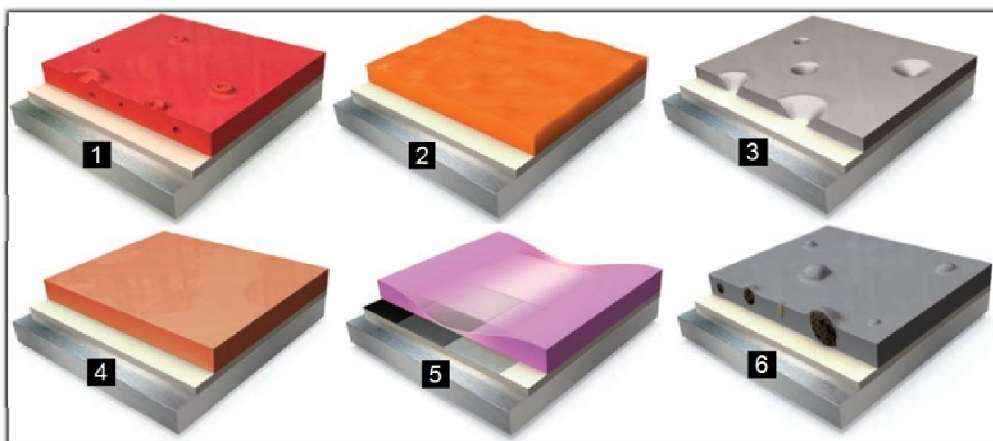


Figura 5. Defectes més comuns en superfícies de pintures

Les principals causes d'aquests defectes es poden solucionar seguint una sèrie d'indicacions, i cap la possibilitat que tot i així, el problema no es resolgui (Taula 2).⁽⁸⁾

Taula 2. Defectes més habituals, causes i solucions al respecte

	CAUSES	SOLUCIONS
1	• Creació de bombolles durant la reacció • Incorporació d'aire durant l'agitació • Aire del substrat	- o Addició d'un antiescumant - o Deixar temps de repòs - o Segellar bé el substrat
2	• Viscositat alta • Capes de fons poc seques	- o Augmentar la dilució - o Bon secat de capes de fons
3	• Desgreixatge inadequat de la superfície • Contaminació ambiental per silicones	- o Neteja amb desengreixant idoni - o Addició d'antisilicones
4	• Preparació incorrecta de la pintura • Excés de producte aplicat (gruix elevat)	- o Preparació seguint fitxa tècnica - o Controlar el gruix al aplicar
5	• Espessor aplicat insuficient • Color de la capa de fons no uniforme • Excés de dilució • Pintures amb pigments poc cobrents	- o Aplicar gruix fins total cobriment - o Aplicar un color homogeni - o Utilitzar la quantitat especificada - o Utilitzar un color fàcil de cobrir
6	• Falta de neteja de superfície i lloc de treball (pols ambiental) • Presència de brutícia a la pintura	- o Netejar la superfície a pintar i el lloc de treball - o Utilitzar filtres de pintura

4.5. Tipus d'additius

Per contribuir a que tots aquests defectes desapareguin, s'utilitza una gran diversitat d'additius, cada tipus especialitzat en una acció diferent. Els que s'han utilitzat al llarg del treball són els següents:

1. Antiespumants i desairejant
2. De superfície o anivellants
3. Humectants i dispersants

4.5.1. Additius antiescumants

Una de les tasques més importants a realitzar és el control d'escuma en el producte determinat ja que la seva formació és un fenomen indesitjat. Per aquest motiu, els additius antiescumants d'alt rendiment són un component essencial de les formulacions de pintures líquides.

S'utilitzen varis termes per descriure els agents dissenyats pel control d'escuma:

- **Antiescumant** (Pre-antiescumant): prevé la formació d'escuma
- **Desescumant** (Post-antiescumant): destrueix l'escuma després de la formació
- **Desairejant**: elimina micro bombolles d'aire d'un líquid i les puja a la superfície.

A la pràctica no és possible distingir entre aquests efectes, ni definir l'eficiència d'un additiu exclusivament com antiescumant, desescumant o desairejant. En conseqüència, s'utilitza el terme antiescumant per englobar les tres denominacions.⁽⁹⁾

L'escuma líquida es defineix com una distribució fina d'un gas en una fase líquida caracteritzada per la gran interfase entre el gas i el líquid. La capa líquida que envolta el volum d'aire i separa una bombolla de gas de les altres es denomina lamel·la.

D'acord amb la Llei de Stokes, quan menys viscos és el medi i més grans són les bombolles, més probabilitats hi ha de que ascendeixin a la superfície i esclatin. Això ho demostra l'equació 1:⁽¹⁰⁾

$$V = \frac{r^2}{\eta}$$

Equació 1. Llei de Stokes

On:

- **V**: velocitat d'ascens
- **r**: radi de les bombolles
- **η**: viscositat del líquid

Quan una bombolla d'aire arriba a la superfície, el líquid que forma la lamel·la comença a fluir fins a fora d'aquesta. Aquest transport de líquid, anomenat efecte de drenatge (Figura 6), redueix el gruix de la lamel·la i quan aquesta arriba a ser inferior a 10nm aproximadament, la lamel·la perd la seva integritat i la bombolla d'aire es trenca.

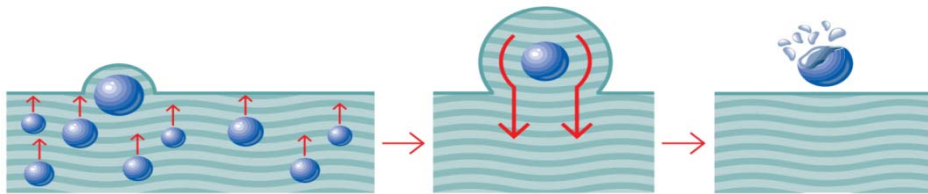


Figura 6. Efecte drenatge

En líquids purs, l'escuma és termodinàmicament inestable, amb la qual cosa, les bombolles pugen a la superfície i esclaten immediatament. Si tots els líquids seguisin el mateix patró, no hi hauria problemes d'escuma.

Qualsevol formulació de pintura, ja sigui aquosa, amb o sense dissolvents, conté una multitud de substàncies estabilitzadores d'espuma presents a la fase líquida. En general, aquests ingredients estabilitzadors, com són els dispersants o humectants, es caracteritzen per tenir una important força que frena el procés de drenatge creant les condicions necessàries per a l'estabilització de l'escuma. L'única manera d'aconseguir que aquesta escuma es desestabilitzi és mitjançant els additius antiescumants.⁽¹¹⁾

A l'hora d'escollir un antiescumant es va tenir en compte un dels requisits més importants a complir, és a dir, tenir una compatibilitat òptima amb el medi a desescumar (Figura 7), i aquesta compatibilitat ve donada per la mida de la micel·la de l'additiu:⁽¹¹⁾



Figura 7. Grau de compatibilitat de l'additiu

1. **Compatible:** Quan la micel·la és petita durant la seva migració a l'interior de la lamel·la de la bombolla no provocarà cap efecte.
2. **Òptim:** Quan la micel·la té una mida ideal, aquesta migra a l'interior de la lamel·la i a l'estendre's, provoca el trencament de la bombolla.
3. **Incompatible:** La micel·la és gran i no arriba a entrar a la lamel·la. Això pot provocar defectes a la pintura aplicada com el vetllat o la formació de cràters.

El procés de selecció de l'additiu és una recerca de l'equilibri entre la compatibilitat i incompatibilitat (Figura 8). Malauradament, no existeixen dades publicades per correlacionar l'acció antiescumant, la compatibilitat i la composició química dels additius. Els additius antiescumants utilitzats es classifiquen en els següents grups:

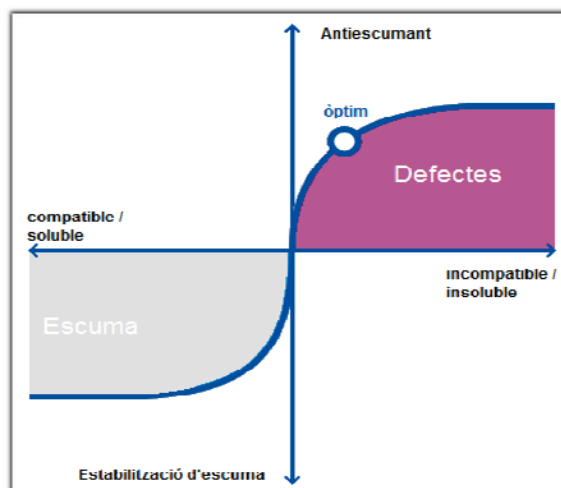


Figura 8. Comportament antiescumant òptim

1. Antiescumants de silicona (S)
2. Antiescumants polimèrics exempts de silicona (P)
3. Antiescumants polimèrics amb silicona (P i S)

4.5.2. Additius de superfície

A més a més dels defectes d'escuma que es produeixen durant l'aplicació de la pintura es poden generar altres defectes a la superfície que tenen una influència igual de negativa que les bombolles tant en les propietats protectores com estètiques. Els principals defectes de superfície que s'han trobat al llarg del projecte són: ⁽¹²⁾

- Mala extensió (pell de taronja)
- Formació de cràters
- Formació de vetllat

Per minimitzar aquestes defectes s'utilitzen additius de superfície i estan compostos majoritàriament de polisiloxans i poliactilats.

Els additius de silicona, en funció de la seva estructura química, redueixen fortament la tensió superficial de la pintura líquida. Són utilitzats per la bona humectació de suport i per les seves característiques anticràter. Si existeix una incompatibilitat suficient amb la pintura, poden arribar a tenir caràcter antiespumant. Tots els additius de silicona deriven de l'estructura bàsica de polidimetilsiloxà (Figura 9). Al variar la longitud de la cadena, s'obtenen altres productes amb diferents propietats i característiques químiques.

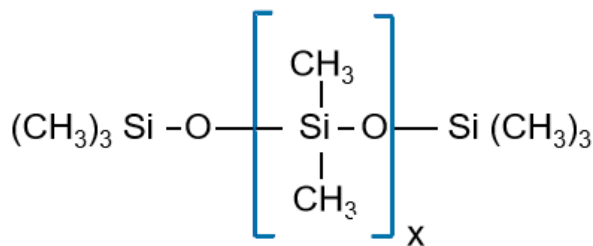


Figura 9. Estructura del polidimetilsiloxà

Per altra banda, els additius poliacrilats són capaços de reduir la tensió superficial. S'utilitzen bàsicament per millorar l'anivellament del film i en cas d'incompatibilitat suficient com a desestabilitzadors d'escuma.

4.5.3. Additius humectants i dispersants

La distribució homogènia de les partícules dels pigments a la dissolució és molt important en la producció de pintura. Tot i que no s'han tingut problemes d'homogeneïtat al llarg d'aquest estudi, es troba adient fer una petita incisió en com actuen i quina és la seva funció per demostrar que l'additiu dispersant present en la formulació no ha sigut causant dels defectes a estudiar. Els defectes que aquests additius provoquen, si la mòlta del pigment no és òptima, són els següents. ⁽¹³⁾

- Floculació¹
- Disminució de la brillantor
- Canvi de color
- Sedimentació

Els processos de la mòlta del pigment es poden agrupar en 3 etapes:

1. **Humectació:** Tot l'aire i la humitat presents a la superfície del pigment són expulsats i reemplaçats per la solució de resina. La interfase sòlid/gas (pigment/aire) es transforma en una interfase sòlid/líquid (pigment/dissolució de resina). La dissolució de resina ha de penetrar en l'espai interior de l'aglomerat.
2. **Dispersió:** Representa la vertadera fase de mòlta del pigment. Mitjançant l'energia mecànica (forces d'impacte i de cisallament), es trenquen els aglomerats de pigment i es redueix la seva mida.
3. **Estabilització:** S'estabilitza la dispersió de pigment, per prevenir la floculació incontrolada dels pigments.

Les etapes 1 i 3 poden ser influïdes pels additius humectants, que acceleren la humectació dels aglomerats del pigment per la resina i els additius dispersants s'adsorbeixen sobre la superfície del pigment i mitjançant la repulsió electrostàtica i/o l'impediment estèric mantenen una distància adequada entre les partícules del pigment, reduint així la tendència a la floculació incontrolada. Sovint, un mateix producte pot actuar com additiu humectant i dispersant.

¹ Procés químic mitjançant el qual, amb l'addició de substàncies denominades floculants, s'aglutinen les substàncies col·loïdals presents en l'aigua, facilitant d'aquesta manera la seva decantació i posterior filtrat.

5. PART EXPERIMENTAL

5.1. Reactius

A la taula 3 es resumeixen els reactius utilitzats i la seva toxicitat. Degut a temes de confidencialitat, no s'esmenten els noms dels additius i alguns productes, així com la bibliografia corresponent de la majoria de dades experimentals. Les prevencions de manipulació per cadascun dels reactius són l'ús d'un equip de protecció personal adequat (bata, ulleres i guants) i una bona ventilació del local (treballar a la campana).

Taula 3. Reactius utilitzats, ús i toxicitat

Reactiu	Ús	Toxicitat
Resina Epoxi	Termostable	Nociu per inhalació
dB1	Dispersant C.A	Inflamable, Irritant cutani i per inhalació
sB1	Anivellant C.A	No és perillós
sB2	Anivellant C.A	Inflamable, nociu i perillós pel medi ambient
sB3	Anivellant C.A	No és perillós
aB1	Antiescumant C.A	Perillós per inhalació
aB4	Antiescumant C.A	No és perillós
aB5	Antiescumant C.A	Inflamable i perillós per inhalació
aT1	Antiescumant C.A	No és perillós
IPA ⁽¹⁴⁾	Dissolvent	Inflamable i perillós per inhalació
PMA ⁽¹⁵⁾	Dissolvent	Inflamable i explosiu
Mescla orgànica	Dissolvent	Inflamable, nociu i irritant cutani
Carbonat càlcic ⁽¹⁶⁾	Càrrega C.A	Irritant cutani i per inhalació
EP Coat 100 C.B	Enduridor	Corrosiu i irritant cutani
Epoxy 100 C.B	Enduridor	Corrosiu i irritant cutani

(dB) → Additiu dispersant

(sB) → Additiu de superfície

(aB/aT) → Additiu antiescumant

(IPA) → Alcohol Isopropílic

(PMA) → Acetat 1-metil-2-metoxietil

(C.A/B) → Component A/B

5.2. Producte 1 - EP Coat 100

Un dels productes que es va estudiar és el EP Coat 100, un recobrint epoxídic pigmentat multicapa de dos components. Protegeix superfícies i paviments de formigó sotmesos a un alt desgast mecànic en tot tipus de zones interiors. A la taula 4 es mostren les dades tècniques del producte abans i després de la seva aplicació.⁽¹⁷⁾

Taula 4. Dades tècniques Producte 1

Característiques	Component A	Component B
Descripció química	Resina Epoxi	Mescla de poliamines
Estat físic inicial	Líquid	Líquid
Color	Pigmentat	Transparent
Relació A/B	A=100 B=25	
Estat final mescla	Film rígid i uniforme, brillant	
Color mescla	Depèn del pigment utilitzat	

Per preparar el producte EP Coat 100 inicialment es va partir de la formulació que es mostra a la Taula 5 i es van seguir les indicacions que es troben a continuació.

Taula 5. Formulació inicial Producte 1

			Quantitat Teòrica (g)
Component A	1	Resina epoxi	50,00
	2	Additiu Dispersant (dB1)	0,80
	3	Additiu Antiescumant (aB1)	0,30
	4	Additiu Anivellant (sB1)	0,20
	5	Carbonat càlcic	36,70
	6	Pasta pigmentada	12,00
Component B	7	Enduridor	25,00

1. Pesar la resina epoxi (1) en un recipient de plàstic gran per a que hi càpiga l'agitador. i afegir els additius (2,3 i 4).
2. Agitar durant 1 minut (fins que quedi ben homogeni) a 500 rpm.
3. Afegir la càrrega (5) i agitar a 500 rpm fins que quedi una mescla homogènia.
4. Afegir la pasta pigmentada (6) i tornar a agitar durant 1 minut a 500 rpm.
5. Addicionar l'enduridor (7) per a que es dugui a terme la reacció.
6. Deixar reposar 1 minut la mescla del producte final abans d'aplicar.
7. Netejar material amb IPA.

5.3. Producte 2 - Imprimació Epoxy 100

L'altre producte d'estudi va ser la imprimació Epoxy 100, un recobriment epoxídic de dos components sense pigmentar que s'aplica directament al suport i en funció de la seva porositat, es pot diluir amb dissolvent per millorar la penetració de líquids i el rendiment de l'adhesió. A la taula 6 es mostren les dades tècniques del producte abans i després de l'aplicació. ⁽¹⁸⁾

Taula 6. Dades tècniques Producte 2

Característiques	Component A	Component B
Descripció química	Resina Epoxi	Mescla de poliamines
Estat físic	Líquid	Líquid
Color	Incolor, nebulós	Lleugerament groc
Relació A/B	A=100 B=51	
Estat final mescla	Membrana sòlida	
Color mescla	Incolor. To lleugerament groguenc	

La preparació de la imprimació Epoxy 100 primerament es va realitzar a partir de la formulació inicial de la Taula 7 i seguint una sèrie de directrius:

Taula 7. Formulació inicial Producte 2

			<u>Quantitat Teòrica (g)</u>
Component A	1	Resina epoxi	96,40
	2	Additiu Anivellant (sB3)	0,15
	3	Additiu Antiescumant (aB1)	0,40
Component B	4	Enduridor	50,00

1. Pesar la resina epoxi (1) i afegir els additius (2,3) en un recipient de plàstic gran per a que hi càpiga l'agitador.
2. Agitar durant 1 minut (fins que quedi ben homogeni) a 500 rpm.
3. Addicionar l'enduridor (4) per a què es dugui a terme la reacció.
4. Deixar reposar 1 minut la mescla final abans d'aplicar.
5. Netejar material amb IPA.

5.4. Aparells, substrats i aplicadors

A la taula 8 es llisten els principals aparells que es van utilitzar durant el projecte.

Taula 8. Ús dels aparells utilitzats

Aparell	Ús
Agitador Heidolph RZR	Agitació
PosiTest i dollys	Prova d'adherència

Per altra banda, les mostres, una vegada preparades, es van aplicar sobre una varietat de substrats (Figura 10). Depenent de la quantitat de bombolles que es volien crear, es va emprar un substrat més o menys porós segons la taula 9.

Taula 9. Diferents substrats i la seva porositat il·lustrats a la Figura 10

Substrat	Porositat				
					
1	2	3	4	5	6

Figura 10. Tipus de substrats especificats a la taula 9

1	Carta d'opacitat ²	No porós
2	Placa de plàstic	No porós
3	Vidre	No porós
4	Fusta	Molt porós
5	Fibrociment ³	Molt porós
6	Rajola ⁴	Porós

La selecció de l'aplicador (Figura 11) es va fer segons el gruix necessari i la quantitat de bombolles que es volien generar, tot seguint la taula 10.

² S'usa per comprovar si hi ha manca d'opacitat al producte.

³ Material industrial compost de ciment, sorra fina i amiant.

⁴ Només s'utilitzarà per fer la prova d'adhesió

Taula 10. Diferents tipus d'aplicadors utilitzats il·lustrats a la Figura 11

Aplicador	Descripció
	
	
1	2
3	4

Figura 11. Tipus d'aplicadors especificats a la taula 10

1	Aplicador quadrangular	Varis gruixos (50-4000µm), genera poques bombolles
2	Rodet de microfibra	Capa fina, genera poques bombolles
3	Rodet d'espuma	Capa fina, genera moltes bombolles
4	Llana dentada	Capa gruixuda, genera bombolles

5.5. Procediments experimentals

5.5.1. Aplicació de mostra en un substrat

Depenent del substrat que es volia utilitzar com a superfície per aplicar el producte s'escollia un procediment o un altre.

Sobre carta d'opacitat

1. Col·locar l'aplicador del gruix desitjat sobre la carta en posició horitzontal a la part superior negra.
2. Omplir la cubeta de mostra i desplaçar l'aplicador fins a la part inferior blanca.
3. Esperar 24 hores a temperatura ambient fins que estigui sec i observar quins defectes s'han produït. La mostra es considera acceptable si no hi ha defectes.
4. Utilitzar aplicador de gruix successivament superior si hi ha manca de cobriment.

Sobre vidre

1. Netejar vidre de 0.5m² amb IPA.
2. Agregar desemmotllant en molt poca quantitat, esperar 20 minuts i netejar.
3. Preparar 250g de producte segons el mètode de fabricació.
4. Aplicar el producte amb aplicador més convenient i esperar 24 hores a temperatura ambient fins que estigui sec i observar resultat.

Altres

1. Preparar mostra segons el mètode de fabricació.
2. Aplicar el producte amb aplicador més convenient i esperar 24 hores a temperatura ambient fins que estigui sec i observar resultat.

5.5.2. Prova d'adhesió

La prova d'adhesió es realitza mitjançant la mesura de la força requerida per arrancar el diàmetre d'un recobriment específic del substrat utilitzant pressió hidràulica (veure figura 12) i es duu a terme seguint el següent procediment:

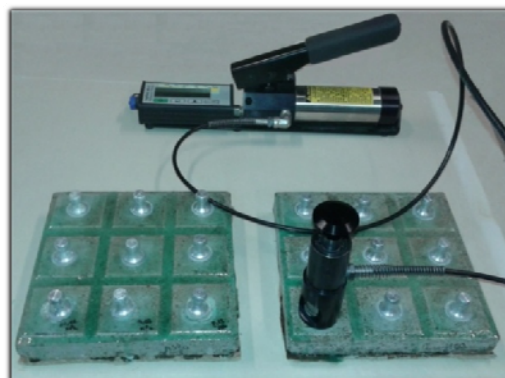


Figura 12. Prova d'adhesió

1. Aplicar les capes necessàries de producte sobre la rajola amb rodet d'espuma.
2. 24 hores després, aplicar a la base d'un dolly una mescla d'adhesiu (producte bicomponent 1:1), i enganxar el dolly a la superfície prèviament polida.
3. Passades 24 hores, perforar el voltant del dolly amb l'ajuda d'una corona.
4. Col·locar la mànega del PosiTest a sobre del dolly.
5. Engegar l'aparell i accionar la palanca fins que el pistó quedi subjectat.
6. Escollir l'opció de MPa i marcar a 0 amb el botó verd.
7. Realitzar el test accionant la palanca poc a poc fins que el dolly es desenganxi.
8. Anotar el resultat en MPa.

Si la base del dolly conté adhesiu, ja sigui total o parcialment, significa que l'adhesiu ha fallat, per tant, el resultat es descarta i s'ha de repetir la prova. Si al retirar el dolly la pintura es troba junt amb la superfície de la mostra, la prova es dona com a vàlida i s'anota el resultat.

Una vegada es tenen els resultats apuntats per cada producte amb l'additiu corresponent, es dur a terme una comparativa estadística d'aquests resultats. Primerament, es realitza un test F de Fisher que comprova si hi ha o no diferències significatives entres els resultats mitjançant una comparació de variàncies com expressa l'equació 2:

$$F_{cal} = S_1^2 / S_2^2$$

$$\text{on } S_1^2 > S_2^2$$

Equació 2. F calculada

Es comparen el valor calculat amb el valor tabulat d'una distribució F de dues cues per una probabilitat del 95% i (n_1-1) i (n_2-1) graus de llibertat. Si $F_{tab} > F_{cal}$, no hi ha diferències significatives entre les desviacions pel que són comparables.

Segons si les precisions anteriors són comparables o no es fa un test t de student:

Si les precisions són semblants es compara el valor calculat (Equació 3) amb el valor tabulat en una distribució de dues cues per una probabilitat del 95% i amb $(n_1 + n_2 - 2)$ graus de llibertat.

$$t_{cal} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\frac{(n_1-1) \cdot s_1^2 + (n_2-1) \cdot s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \cdot \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}}$$

Equació 3. t calculada per precisions semblants

Si les precisions són diferents es compara el valor calculat (Equació 4) amb el valor tabulat en una distribució de dues cues per una probabilitat del 95% i amb v_{ef} graus de llibertat (Equació 5)

$$t_{cal} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)}}$$

Equació 4. t calculada per precisions diferents

$$g.l. = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{s_1^4}{n_1^2 \cdot (n_1-1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2 \cdot (n_2-1)}}$$

Equació 5. graus de llibertat per precisions diferents

En ambdós casos, si $t_{tab} > t_{cal}$, aleshores no hi ha diferències significatives entre els resultats obtinguts.

6. RESULTATS I DISCUSSIONS

Com s'ha dit anteriorment, es va començar a treballar amb el producte EP Coat 100 i una vegada esbrinada una millora aproximada es va procedir amb l'estudi paral·lel de la imprimació Epoxy 100. Així doncs, primerament s'explicaran els resultats obtinguts pel producte 1 i a continuació els del producte 2.

6.1. Mètode reproducible

Els primers experiments es van realitzar amb l'objectiu de desenvolupar un mètode reproducible de formació d'escuma pel producte EP Coat 100.

Inicialment es va pensar en un mètode d'agitació a alta velocitat del producte final fins a la creació d'una capa d'escuma per poder observar clarament l'activitat antiescumant de l'additiu. Al ser un producte molt viscos, per molt que s'agités la mescla, no es creava suficient escuma. Per tant, es va decidir descartar aquest mètode.

El següent mètode en posar-se en pràctica va ser l'aplicació del revestiment utilitzant un rodet d'espuma. A l'estar elaborat d'un material bastant porós tendeix a intensificar la formació d'escuma, però en el moment d'aplicar en una superfície, no s'apreciava gaire la diferència d'un bon antiescumant d'un de pitjor.

Després d'experimentar aplicant sobre diferents substrats més i menys porosos i amb diversos aplicadors que generaven més o menys bombolles, es va arribar a la conclusió que la millor manera d'observar defectes de bombolles a la superfície del EP Coat 100 era mesclant els dos components en un got de plàstic amb agitació constant (500 rpm) durant 1 minut. Després es deixava reposar un altre minut. Mentre s'esperava a que es dugués a terme la reacció, s'observava la velocitat a la que esclataven les bombolles. Quan aquesta reacció finalitzava i el producte estava sec, es feien les valoracions pertinents.

Si després de 24 hores no quedaven marques de bombolles a la superfície, es donava com a vàlida l'activitat antiescumant. Pel contrari, si s'observaven marques de bombolles significava que l'acció de l'antiescumant no era eficient i que les bombolles trencaven en l'etapa avançada de curat. Amb la qual, se seguiria cercant un antiescumant més eficaç.

Es va escollir aquesta opció com a millor mètode reproducible de mesura de l'activitat desescumant pel producte 1. Com que la mescla del producte es deixava reposar al got de plàstic i finalment no s'aplicava en cap superfície, es va creure adient trobar un

mètode alternatiu d'observació del trencament de bombolles una vegada aplicat el producte. Aquest segon mètode va ser aplicar sobre qualsevol tipus de substrat amb una llana dentada mentre s'intentava crear el màxim de bombolles possibles i deixant un gruix considerable (1 mm aproximadament). D'aquesta manera, els additius amb una bona activitat desescumant no deixaven cap bombolla a la superfície i per contra, els d'una activitat deficient, deixaven una quantitat considerable de bombolles a la superfície del recobriment.

Per la capa d'imprimació, el primer mètode reproducible es va descartar, ja que al no contenir càrregues i al trobar-se en un got de plàstic d'espai reduït, la reacció de la resina amb l'agent de curat produïa massa escalfor i eliminava totes les bombolles de la superfície. Per aquest motiu, es va escollir només el segon mètode com a mètode reproducible d'escuma en la capa d'imprimació Epoxy 100.

6.2. Importància d'un additiu antiescumant

Al mateix temps que s'experimentava per trobar un mètode reproducible, es va realitzar una prova per demostrar com d'important és un additiu antiescumant en la formulació que elimini les bombolles i eviti posteriors defectes a la superfície. Es van preparar 4 mostres, una d'elles sense dosi d'additiu antiescumant (Figura 13).

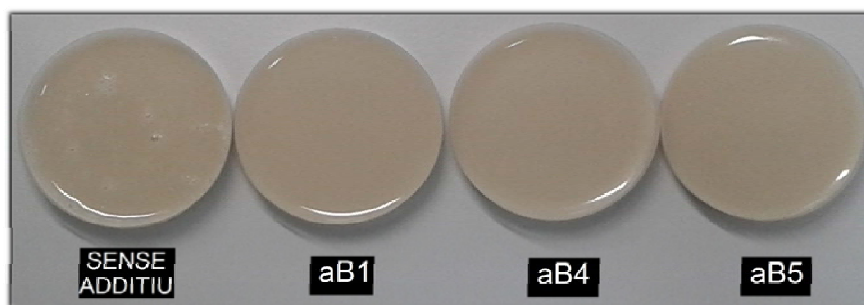


Figura 13. Mostres de producte 1 per demostrar necessitat d'additiu antiescumant.

Sense l'existència d'un additiu antiescumant en el medi, les bombolles no pugen a la superfície i esclaten. És, per tant, gairebé obligatòria l'addició d'un antiescumant si el que es pretén és l'eliminació total d'aquestes bombolles. Com que encara no es tenia clar el mètode reproducible, només es podien diferenciar les mostres que contenien additiu de la que no i per tant necessari la recerca d'un sistema de formació d'escuma.

6.3. Reformulació del Producte 1

Una vegada confirmada la fonamental existència d'un antiescumant es va dur a terme un estudi de l'activitat, en un producte bicomponent de resina epoxi com és el EP Coat 100, de diversos additius presents al laboratori (Taula 11), juntament amb el que formava part de la formulació inicial (aB1).

Degut a que no tots els additius antiescumants són igual d'efectius en les mateixes formulacions de pintures, es volia comprovar quin grup d'additius antiescumants era l'òptim i complia amb els requisits necessaris (veure taula 12).

Taula 11. Additius antiescumants i les seves característiques

Additiu	Composició	Polaritat	[Additiu] recomanada (%) Formulació total	Contingut matèria activa (%)
aB1	P i S	Intermèdia	0,2-1,0	5,0
aB2	P	Baixa	0,1-1,0	5,0
aB3	P	Baixa	0,1-0,7	100
aB4	P	Baixa	0,1-1,0	100
aB5	P	Baixa	0,1-1,0	25
aB6	P	Alta	0,05-0,5	20
aB7	S	Intermèdia	0,1-0,7	0,7
aB8	S	Intermèdia	0,1-0,7	89
aB9	P i S	Intermèdia	0,2-0,8	3,3
aE1	S	Baixa	0,2-1,5	100
aT1	S	Baixa	0,05-1,0	100
aT2	P	Intermèdia	0,1-1,0	100
aT3	P i S	Baixa	0,2-1,5	100

(S) Silicona

(P) Polimèric

Taula 12. Resum de les característiques òptimes d'un bon antiescumant

Antiescumant Òptim	
Incompatibilitat	Selectiva (controlada)
Mida de partícules	Micel·la mitjana
Formació de cràters	No es formen
Humectació del substrat	Bona

Es van preparar 8 mostres amb el mateix procés de fabricació, només variant l'additiu antiescumant i es van aplicar amb un aplicador quadrangular d'un gruix de 250 μ m sobre una placa de plàstic (Figura 14).

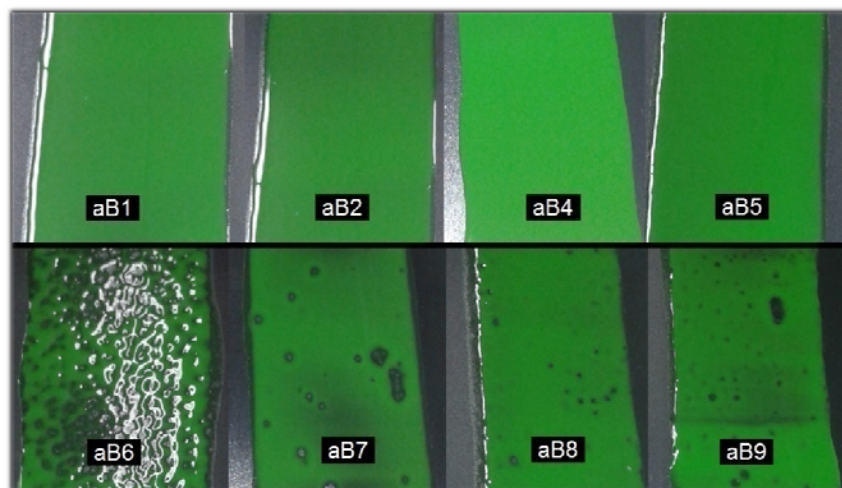


Figura 14. Aplicacions del producte 1 amb varius additius antiescumants

Es podia observar una diferència de compatibilitat de la fila inferior amb la superior. Els additius aB6, aB7, aB8 i aB9 eren massa incompatibles i no se solubilitzaven amb el medi i per tant, causaven defectes de superfície com la formació de cràters, que era igual d'indesitjada que l'escuma. Pel contrari, aB1, aB2, aB4 i aB5, tenien una incompatibilitat moderada que portava a terme l'efecte antiescumant necessari sense formar defectes de superfície.

Com a referència, es va utilitzar una gràfica (Figura 15) que representa una aproximació del pes molecular dels additius seleccionats respecte la seva polaritat. Els que han originat menys defectes, es troben a la zona de baixa polaritat i baix pes molecular.

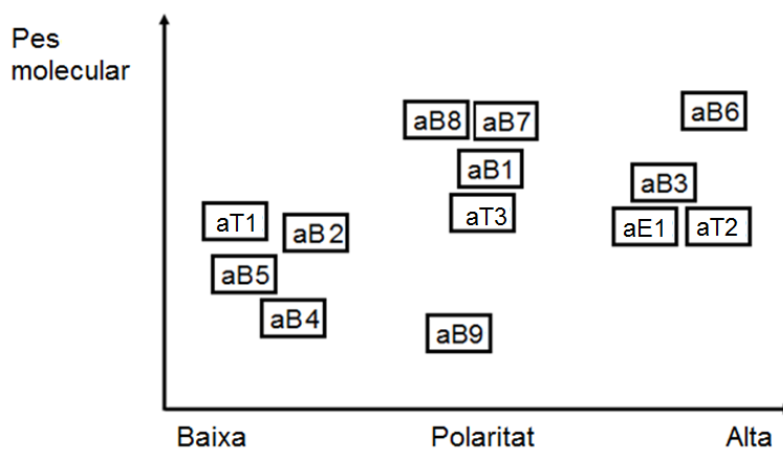


Figura 15. Pes molecular dels additius antiescumants respecte la polaritat

Una vegada es va seleccionar un mètode mínimament reproduïble, es va plantejar la qüestió si l'augment de la dosi d'additiu antiescumant afavoriria la seva activitat. Es podria pensar que una major quantitat d'antiescumant dóna un resultat de desescumat més eficaç, però també podria incrementar els defectes o fer-los visibles. Reduir la dosis evita defectes de la pintura, però l'acció antiespumant podria no ser suficient.

Així doncs, a partir de la concentració d'additiu recomanada a la formulació inicial, es va provar de preparar 4 mostres ajustant la dosi de l'additiu antiescumant (aB1). Si com a resultat d'augmentar aquesta dosi s'obtenia una millora significant del trencament de bombolles, es podria modificar la formulació inicial variant la seva concentració. Pel cas contrari, es continuaria experimentant. (Figura 16)

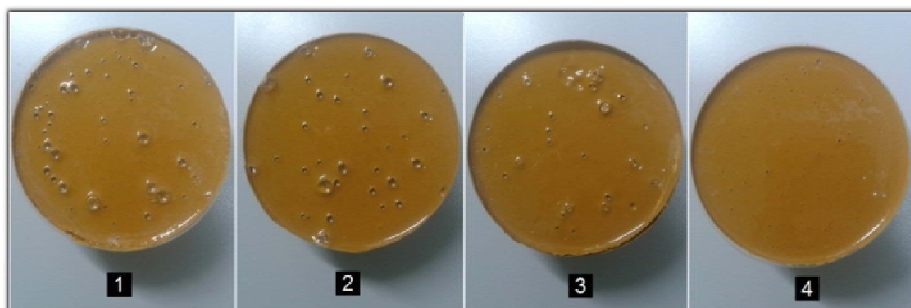


Figura 16. Mostres de producte 1 amb diferents concentracions d'additiu aB1

A partir dels resultats obtinguts que es representen a la figura 17, es podia observar l'evolució de la quantitat de bombolles respecte la concentració de l'additiu aB1. A mesura que s'incrementava la dosi d'aB1, més bombolles es trencaven, però en el moment que s'afegia més quantitat d'additiu de la recomanada en les fitxes tècniques, aquestes bombolles augmentaven i a més a més apareixien defectes de superfície. Com que de totes maneres, no es va aconseguir una eliminació completa de les bombolles es procediria al reemplaçament de l'additiu antiescumant.

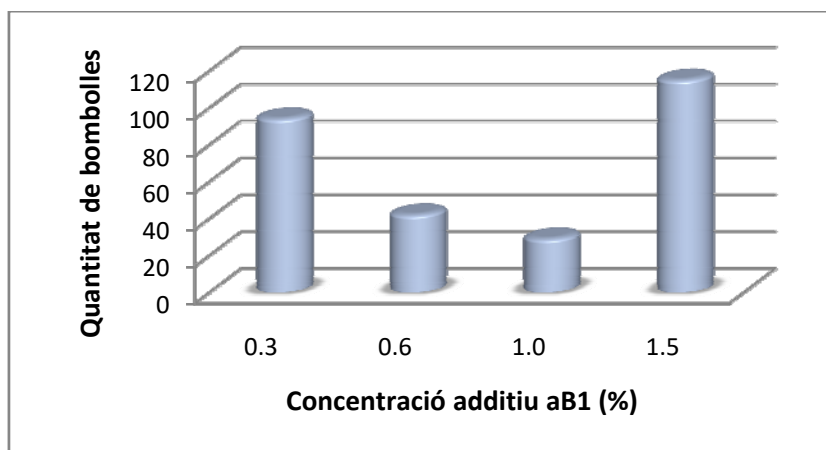


Figura 17. Evolució de l'activitat antiescumant respecte la concentració d'additiu

Mitjançant el mètode de formació de bombolles es va comparar l'efectivitat dels additius escollits per una propera selecció de l'òptim. Es va mostrejar el producte amb 6 dels additius seleccionats anteriorment per les seves característiques possiblement òptimes per un comportament antiescumant (figura 18).

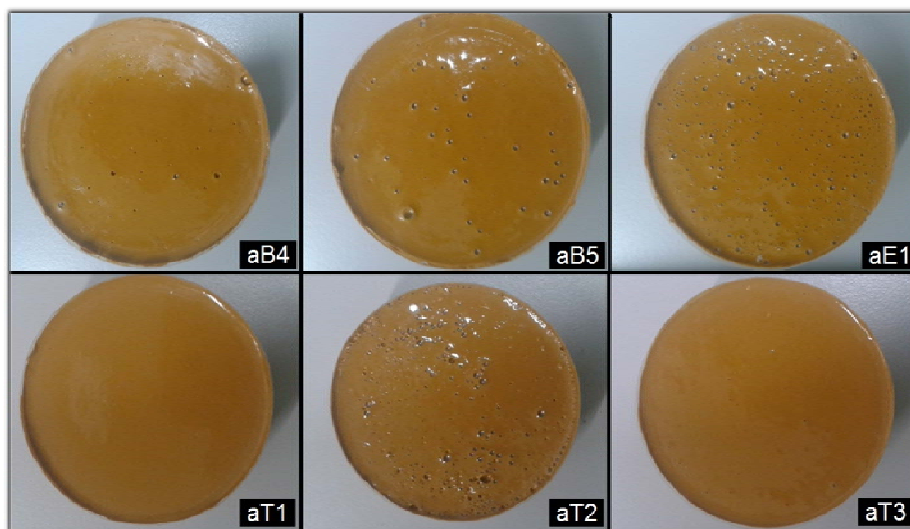


Figura 18. Mostreig de producte 1 amb diferents additius aplicant mètode reproducible

Segons la figura 19, els additius que van eliminar menys bombolles van ser els additius aE1 i aT2 amb una diferència bastant òbvia, seguidament, els additius aB5 i aT3, van eliminar-ne bastants, però no les suficients com per pensar que la seva activitat antiescumant és prou eficient. Els dos additius que millor van desescumar van ser el aB4 i el aT1, encara que l'únic que va aconseguir esclatar les bombolles abans del secat del producte va ser aT1, de totes maneres es va decidir continuar fent proves ambdós additius més l'additiu inicial aB1 com a referència.

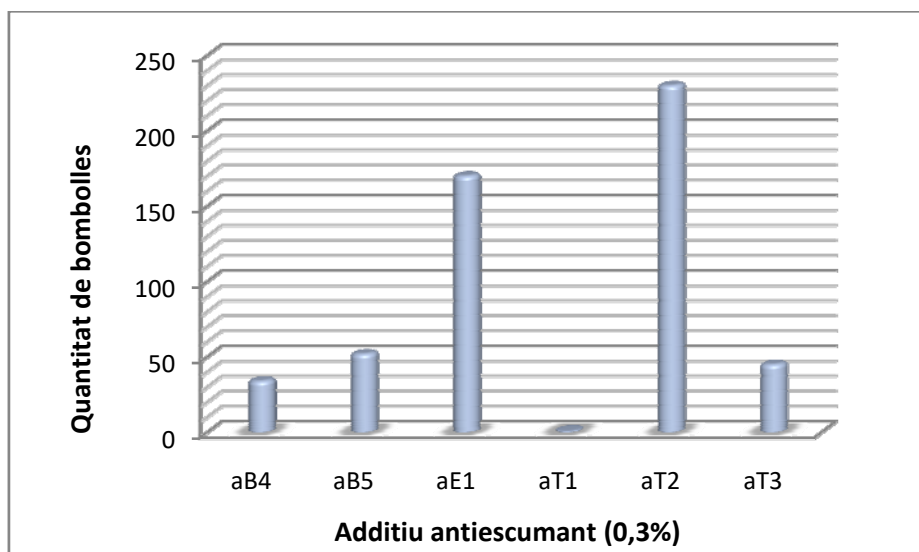


Figura 19. Formació de bombolles respecte additiu antiescumant

Continuant amb els 3 additius seleccionats, es va tornar a variar la dosi, augmentant-la en quantitats equidistants fins al màxim de recomanació, aquesta vegada dels additius aB4 i aT1, i es van comparar els resultats obtinguts amb els del aB1 en la figura 20.

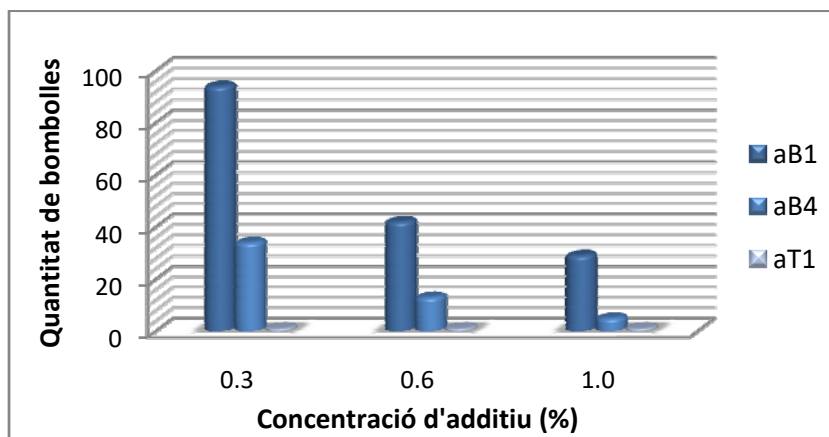


Figura 20. Comparació de l'evolució d'activitat antiescumant del 3 additius seleccionats

Com que es començava a tenir clar que l'additiu amb millor activitat desescumant pel producte 1 era el aT1, és va fer una comprovació del mètode reproducible 2, és a dir aplicar el producte 1 amb els additius aT1 i aB1 (referència) amb llana sobre un substrat qualsevol, indistintivament de la porositat que tingués, i deixant un gruix considerable mentre s'intentaven generar el màxim de bombolles possibles. Passades 24 hores, es van observar els resultats (Figura 21)

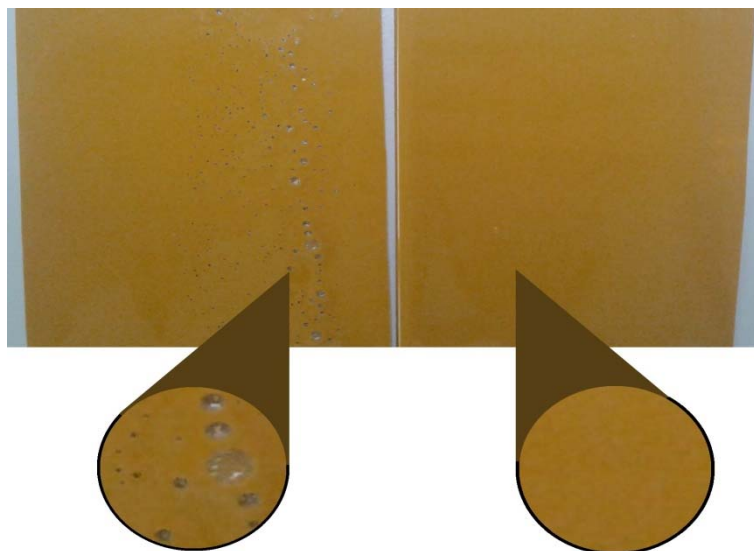


Figura 21. Resultat aB1 (esquerra) i aT1 (dreta)

Definitivament, després de totes les proves que es van realitzar es va escollir l'additiu aT1 com el millor antiescumant pel producte 1.

Es va proposar fer un assaig amb diferents dosificacions d'antiescumant, de manera que fos possible trobar un equilibri adequat entre l'acció antiescumant desitjada i els efectes secundaris indesitjats. Es van comprovar dosis inferiors a la inicial (0,3%) (Taula 13) ja que els resultats obtinguts a concentracions superiors eren similars.

Taula 13. Evolució de l'activitat antiescumant del aT1 a diverses concentracions

Concentració aT1 (%)	Bombolles restants
0,08	14
0,15	6
0,22	1
0,30	0

Era evident que a més concentració de desescumant abans trencaven les bombolles. La dosi d'additiu mínima per una bona activitat desescumant era d'un 0,22%, a dosis inferiors restaven bombolles a la superfície. Així doncs, la dosi final de l'additiu antiescumant aT1 és del 0,25%.

Es va preparar el producte 1 mitjançant la nova formulació (Taula 14), i es va aplicar en un substrat porós tal com el fibrociment i en un no porós com el vidre.

Taula 14. Formulació modificada Producte 1

			Quantitat Teòrica (g)
Component A	1	Resina epoxi	50,00
	2	Additiu Dispersant dB1	0,80
	3	Additiu Antiescumant aT1	0,25
	4	Additiu Anivellant sB1	0,20
	5	Carbonat càlcic	36,70
	6	Pasta pigmentada	12,00
Component B	7	Enduridor	25,00

El resultat referent a l'activitat desescumant va ser molt bo, no va quedar cap bombolla a la superfície en cap dels dos substrats, però malauradament, es va crear un defecte d'anivellació, la pell de taronja (Figura 22).



Figura 22. Aplicació del Producte 1 modificat

A partir de l'obtenció de pell de taronja en l'última aplicació, es va decidir millorar l'anivellament de la superfície reemplaçant l'additiu sB1 per un de més efectiu.

Segons la formulació de la capa d'imprimació, producte 2, l'additiu anivellant que hi formava part era un additiu de silicona, així que es va pensar en canviar l'additiu anivellant polimèric existent per un additiu de silicona. En la taula 15 es llisten els additius seleccionats.

Taula 15. Additius de superfície i les seves característiques

Reactiu	Composició	[Additiu] recomanada	Matèria no volàtil
sB1	P	0,10-1,0% FT	52%
sB2	S	0,05-0,6% FT	52%
sB3	S	0,01-0,3% FT	>96%

(FT) Formulació total

Es van realitzar varies proves d'aplicacions del producte amb els 3 additius anivellants descrits anteriorment en els diferents substrats. També es va augmentar la dosi de l'additiu per veure millores significatives.

Tot i que existeix un aparell de mesura de pell de taronja, no es van poder realitzar aquestes mesures ja que no es disposava d'ell al laboratori. Al ser un problema d'anivellament, les imatges que es van prendre no són suficientment bones per apreciar diferències significatives i per tant, s'ometran.

Finalment la formulació que millor resultat va donar està definida a la taula 16.

Taula 16. Formulació final del Producte 1

			Quantitat Teòrica (g)
Component A	1	Resina epoxi	50,00
	2	Additiu Dispersant dB1	0,80
	3	Additiu Antiescumant aT1	0,25
	4	Additiu Anivellant sB2	0,30
	5	Carbonat càlcic	36,70
	6	Pasta pigmentada	12,00
Component B	7	Enduridor	25,00

Per comprovar que la modificació de la formulació fos totalment acceptable, es va verificar una de les propietats primordials en aquests tipus d'aplicacions, l'adherència inter-capa.

Per aquest motiu, es va realitzar una prova d'adhesió del producte 1 amb la formulació inicial i amb la final, per assegurar que el reemplaçament d'un additiu polimèric per un de silicona no afectava a aquesta adhesió inter-cap. Es van aplicar dues capes amb una pigmentació diferent per poder distingir una capa de l'altre. El procediment que es va seguir és el descrit en el punt 5.5.2. Els resultats obtinguts es mostren a la taula 17.

Taula 17. Resultats de prova d'adhesió de la formulació inicial i final del EP Coat 100

Adhesió (MPa)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Formulació inicial	7,86	7,91	8,06	X	6,97	8,37	6,40	X	6,71
Formulació final	8,66	7,99	7,57	5,92	X	7,09	7,35	6,86	X

(X) → Resultat descartat

Per comprovar si hi havia o no diferències significatives entre els resultats de la formulació inicial i la final, es van calcular una sèrie de paràmetres que es mostren a la taula 18. A continuació es va realitzar el Test F:

- Test F → $F_{\text{tab}} > F_{\text{cal}}$ → no hi ha diferències significatives entre variàncies
les precisions són comparables

Es fa el test t suposant que les variàncies són semblants:

- Test t → $t_{\text{tab}} > t_{\text{cal}}$ → no hi ha diferències significatives entre els resultats obtinguts

Taula 18. Paràmetres estadístics i Test F i t per variàncies de dues mostres

	Paràmetres	Formulació Inicial	Formulació Final
	Mitjana	7,47	7,35
	Variància	0,58	0,75
	Observacions	7	7
	Graus de llibertat	6	6
Test F	F cal	1,3	
	F tab	4,28	
	Grados de libertad	12	
Test t	t cal	0,27	
	t tab	2,18	

Per tant, es van donar per bons els resultats i el reemplaçament efectuat d'un additiu polimèric a un de silicona.

6.4. Estudi de les variables que afecten a la formació d'escuma

Al llarg de tots els experiments que es van anar fent per adjudicar una formulació definitiva, es va plasmar l'existència de varis factors influents a la formació d'escuma o a la visualització d'aquesta.

Un dels factors principals és la dosificació de l'additiu antiescumant, que com s'ha comprovat, a mesura que s'augmenta la dosi, la seva activitat desescumant és més eficaç. S'ha d'anar amb compte de no abusar de la dosificació, ja que es poden generar defectes de superfície.

Un altre factor és el gruix de les capes aplicades, si les capes són molt fines, les bombolles trenquen d'immediat, però quan el gruix es considerable, és més difícil per les bombolles pujar a la superfície i trencar abans del finalitzar l'etapa de curat.

L'agitació a la que està sotmesa el producte durant la seva preparació no és un factor clau en la formació d'escuma del EP Coat 100, tot i que sí influeix en la generació de bombolles, degut a que és un medi viscos, arriba un moment en que no es forma gaire més escuma.

Un últim factor que es podia tenir en compte en el moment de l'aplicació era la temperatura. L'experiment es va realitzar a diferents temperatures i es va aplicar el producte seguint els dos mètodes principals. Els resultats es mostren a la taula 19 de la pàgina següent.

Taula 19. Resultats de l'aplicació del producte 1 a diferents temperatures

Temperatura	Observacions
50°C	L'etapa de curat es duu a terme a temperatura ambient, si s'augmenta la temperatura, la reacció es produeix als pocs minuts. Es pot observar que les bombolles trenquen immediatament, però també es provoquen defectes a la superfície.
25°C	És la temperatura idònia a la que s'ha d'aplicar el producte, les bombolles trenquen a un ritme constant fins a la seva eliminació.
13°C	S'alenteix moderadament la reacció de curat i no finalitza fins al cap de 24 hores aproximadament. Les bombolles es trenquen a un ritme més lent fins que finalment en queden algunes a la superfície
-10°C	S'alenteix la reacció fins al punt de gairebé d'aturar-la. No finalitza l'etapa de curat fins que no es torna a temperatura ambient el producte. Algunes bombolles no han aconseguit pujar a la superfície degut als canvis de temperatura i a més a més es generen defectes a la superfície que no interessen.

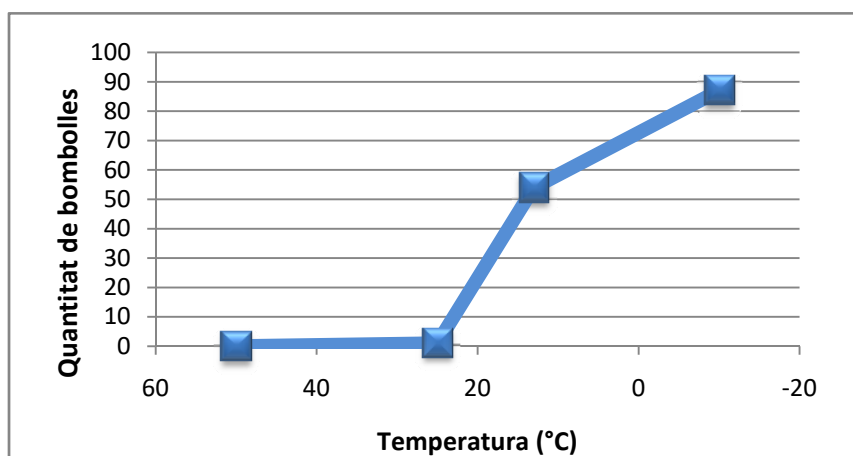


Figura 23. Evolució de la quantitat de bombolles restants segons la temperatura

Segons la figura 23, si augmentava la temperatura, les bombolles pujaven ràpidament a la superfície però es generaven altres defectes superficials. Pel contrari, si es disminuïa la temperatura, la velocitat de reacció de l'etapa de curat també disminuïa, i a conseqüència d'això, les bombolles tardaven més en trencar i algunes romanien finalment a la superfície.

6.5. Reformulació del Producte 2

Paral·lelament amb l'estudi de defectes de superfície del producte 1, es va començar a realitzar la selecció de l'additiu antiescumant de la imprimació. Degut a les similituds de formulació amb la del revestiment superior, cabia la possibilitat de que els additius seleccionats com a millors antiescumants del producte 1 tinguessin la mateixa eficiència per aquest producte. Així doncs, es van aplicar 3 mostres amb els 3 additius, aB1 (referència), aB4 i aT1, seguint el mètode reproducible escollit en dos substrats diferents, la carta d'opacitat i fibrociment. Es va escollir un substrat porós i un no porós, i a més a més, la carta d'opacitat contrastava i diferenciava millor les bombolles restants amb el fons negre de la part superior.

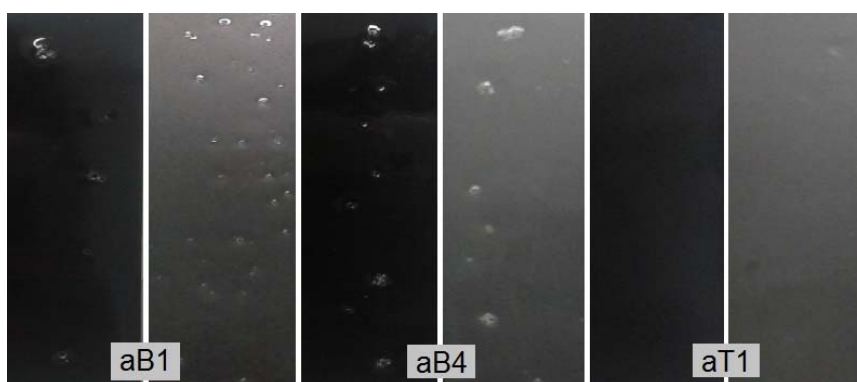


Figura 24. Producte 2 aplicat sobre carta d'opacitat i fibrociment

Els resultats obtinguts de la Figura 24, van corroborar que l'additiu aT1 era el més actiu a fer ascendir bombolles a la superfície per a que esclatessin. $R^1 -CH_3$

Després d'aplicar amb capa fina es podia apreciar una lleugera pell de taronja a la superfície, al tractar-se d'una capa d'imprimació, no era un problema gaire preocupant, però de totes maneres, es va procurar millorar aquest defecte d'anivellament modificant l'additiu sB3 pel sB2 que s'havia utilitzat també pel producte 1. L'experiment va ser rebutjat, ja que no es produïa una millora significant.

Així doncs, després de provar varis ajustos de dosificacions, es va concretar que la formulació més adient era la indicada a la taula 20.

Taula 20. Formulació final Producte 2			Quantitat Teòrica (g)
Component A	1	Resina epoxi	96,40
	2	Additiu Anivellant sB3	0,30
	3	Additiu Antiescumant aT1	0,40
Component B	4	Enduridor	50,00

En aquest cas, es va realitzar una prova d'adherència de la capa d'imprimació, producte 2 amb la formulació final, al substrat. També es pretenia comprovar que el reemplaçament d'un additiu antiescumant polimèric per un de silicona no afectava a l'adherència del producte.

El procediment que es va seguir és el descrit en el punt 5.5.2. Els resultats obtinguts es mostren a la taula 21.

Taula 21. Resultats de prova d'adhesió de la formulació inicial i final de la imprimació Epoxy 100

Adhesió (MPa)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Formulació inicial	8,01	8,84	10,62	9,48	9,81	9,07	9,70	9,00	8,22
Formulació final	7,86	9,99	8,89	8,95	9,08	9,23	9,70	9,22	8,25

Per comprovar si hi havia o no diferències significatives entre els resultats de la formulació inicial i la final, es van calcular una sèrie de paràmetres que es mostren a la taula 22. A continuació es va realitzar el Test F:

- Test F $\rightarrow F_{\text{tab}} > F_{\text{cal}} \rightarrow$ no hi ha diferències significatives entre variàncies
les precisions són comparables

Es fa el test t suposant que les variàncies són semblants:

- Test t $\rightarrow t_{\text{tab}} > t_{\text{cal}} \rightarrow$ no hi ha diferències significatives entre els resultats obtinguts

Taula 22. Paràmetres estadístics i Test F i t per variàncies de dues mostres

	Paràmetres	Formulació Inicial	Formulació Final
	Mitjana	9,10	9,18
	Variància	0,79	0,72
	Observacions	9	9
Test F	Graus de llibertat	8	8
	F cal	1,09	
	F tab	3,44	
Test t	Grados de libertad	16	
	t cal	0,19	
	t tab	2,12	

Per tant, es van donar per bons els resultats i el reemplaçament efectuat d'un additiu polimèric a un de silicona.

6.6. Aplicació final

L'última prova que es va realitzar va ser l'aplicació de la imprimació Epoxy 100 i la capa superior EP Coat 100 amb les formulacions finals corresponents, sobre formigó i en un espai amb les condicions exactes de com s'aplica realment, és a dir, en un substrat totalment porós, amb pols i brutícia ambiental, etc.

Primerament es va netejar la sala per evitar defectes a la superfície, tot i que és totalment impossible que quedi exempt de qualsevol brutícia. La primera capa a ser aplicada, la capa d'imprimació Epoxy 100, es va preparar a la fàbrica seguint la formulació final un dia abans per deixar reposar i es va aplicar amb rodet d'espuma gran. Es podia contemplar com les bombolles pujaven a la superfície i anaven esclatant a alta velocitat. Tot i la gran activitat desescumant generada, a l'observar el resultat un dia més tard, restaven algunes bombolles petites i bastants defectes de superfície deguda a la pols ambiental. A més a més, s'intuïa una lleugera pell de taronja.

Al ser una capa d'imprimació, es va donar el vistiplau i es va procedir a l'aplicació de la capa superior EP Coat 100. Degut a que es desitjava la formació màxima d'escuma per veure l'activitat antiescumant, es va aplicar seguint el segon mètode reproducible.

Durant l'aplicació, es va generar gran quantitat de bombolles com es pot apreciar a la Figura 25, i ràpidament pujaven a la superfície i esclataven. El dia següent el resultat va ser satisfactori, no van quedar marques de bombolles a la superfície. A més a més la pell de taronja era mínima (Figura 26).

Després de la comprovació de les aplicacions reals, es van prendre les següents decisions. Respecte la capa d'imprimació Epoxy 100, es van incorporar definitivament les modificacions a la fórmula general. I respecte l'EP Coat 100, la fórmula actualitzada es donarà a provar a certs clients, si confirmen un bon resultat, aleshores també s'incorporarà a la fórmula general.

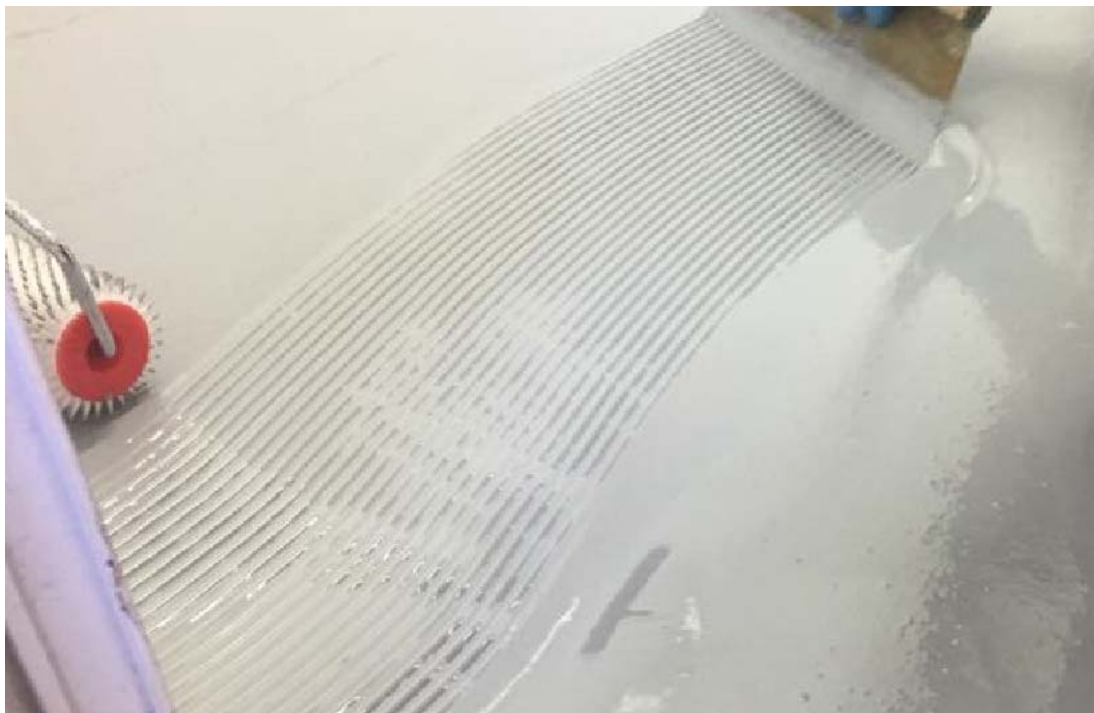


Figura 25. Aplicació dels productes amb formulació final



Figura 26. Resultat de l'aplicació dels productes amb formulació final

7. CONCLUSIONS

The study of defoamer activity on epoxy coating paints to improve the appearance and functionality of end products showed that a defoamer additive with a moderate incompatibility with the environment has an optimal defoamer activity and consequently a minimal formation of surface defects.

It was found that the most influential factors in the formation of foam in these products are mainly a modest dose of the additive antifoam, a considerable thickness of the applied layer and the temperature. Furthermore, it was found that the replacement of a polymer additive for a polysiloxane one, not interfering in the adherence of the product to the substrate or the bottom layer.

Finally, it was verified that the two reproducible methods were suitable for the foam formation, for EP Coat 100 product could use both methods but in the case of the Epoxy 100 primer only the second one could be used.

Krypton Chemical incorporated the formulation of the Epoxy 100 primer layer into its database. Regarding EP Coat 100, the updated formula will be tested to certain customers, if they confirm a good result, then it will also be incorporated into its database.

8. BIBLIOGRAFIA

1. [1] Krypton Chemical. <http://kryptonchemical.com/quienes-somos/> (Data de consulta 05 abril 2017).
2. [2] Hamerton, I. Recent Developments in Epoxy Resins: Expert overviews covering the science and technology of rubber and plastics, Volume 8; Rapra Technology Limited: United Kingdom, 1996; núm.7, vol. 8, pàg 5.
3. [3] Aftalion, F. A history of the International Chemical Industry: From the "Early days" to 2000; Chemical Heritage Press: Philadelphia, 2001; pàg 228.
4. [4] Carraher Jr, C.E., Introduction to Polymer Chemistry; Taylor & Francis Group: U.S.A, 2007; pàgs. 421,422.
5. [5] Fried, J.R. Polymer science and technology; PTR Prentice-Hall: New Jersey, 1995; pàgs. 328,329.
6. [6] Billmeyer Jr, F.W. Textbook of polymer science, 3rd Edition; John Wiley & Sons, Inc: Canada, 1984; pàg.446.
7. [7] Bilurbina, L; Liesa, F. Materiales no metálicos resistentes a la corrosión; Marcombo Boixareu Editores: Barcelona, 1990; pàg. 64.
8. [8] Guía de Pintado Industrial. <https://www.bernardoecenarro.com/es/te-ayudamos/guia-pintado-industrial/defectos-causas-soluciones> (Data de Consulta 10 abril 2017).
9. [9] BASF The Chemical Company. Little helpers love great achievements: A Practical Guide to Defoamers. <http://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/load/fid807410/BASF%20Defoamers%20Practical%20Guide.pdf> (Data de consulta 07 març 2017).
10. [10] BYK Additives & Instruments. Defoamers and Air Release Agents: What is foam? <https://ebooks.byk.com/en/defoamer-and-air-release-agents/what-is-foam/> (Data de consulta 13 març 2017).
11. [11] BYk Additives & Instruments. Mechanism of Action of Defoamers and Air Release Agents. <https://ebooks.byk.com/en/defoamer-and-air-release-agents/mechanism-of-action-of-defoamers-and-air-release-agents/> (Data de consulta 14 març 2017).

12. [12] BYK Additives & Instruments. Surface Additives. <http://www.byk.com/en/additives/product-groups/surface-additives.html> (Data de Consulta 24 abril 2017).
13. [13] BYK Additives & Instruments. The dispersion process. <https://ebooks.byk.com/en/wetting-and-dispersing/the-dispersion-process/> (Data de consulta 08 maig 2017).
14. [14] INSHT. Fichas Internacionales de Seguridad Química. <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/501a600/nspn0554.pdf> (Data de consulta 06 març 2017).
15. [15] INSHT. Fichas Internacionales de Seguridad Química. <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/701a800/nspn0800.pdf> (Data de consulta 06 març 2017).
16. [16] INSHT. Fichas Internacionales de Seguridad Química. <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1101a1200/nspn1193.pdf> (Data de consulta 06 març 2017).
17. [17] EP Coat 100. Ficha técnica. <http://kryptonchemical.com/wp-content/uploads/2016/09/es-EP-Coat-100.pdf> (Data de consulta 8 març 2017).
18. [18] Imprimación Epoxy 100. Ficha técnica. <http://kryptonchemical.com/wp-content/uploads/2016/11/es-Imprimaci%C3%B3n-Epoxy-100.pdf> (Data de consulta 25 abril 2017).

9. ANNEXOS

Annex 1 – Taules de resultats de producte 1

Evolució de la quantitat de bombolles respecte la variació de dosi de l'additiu aB1

Taula 23. Evolució de l'activitat antiescumant respecte la concentració d'additiu

Mostra	Concentració additiu (%)	Bombolles grans	Bombolles petites	Total de bombolles en 0,4m ²
1	0,3	20	74	94
2	0,6	15	27	42
3	1,0	9	20	29
4	1,5	-	115	115

Taula 24. Formació de bombolles respecte additiu antiescumants

Mostra	Concentració additiu (%)	Bombolles grans	Bombolles petites	Total de bombolles en 0,4m ²
aB4	0,3	4	30	34
aB5	0,3	9	43	52
aE1	0,3	20	>150	>170
aT1	0,3	-	1	1
aT2	0,3	30	>200	>230
aT3	0,3	-	45	45

Taula 25. Comparació de l'evolució d'activitat antiescumant del 3 additius seleccionats

Mostra	[Additiu a] 0,3%	[Additiu a] 0,6%	[Additiu a] 1,0%
aB1	94	42	29
aB4	34	13	5
aT1	1	1	1

Taula 26. Evolució de la quantitat de bombolles restants segons la temperatura

Temperatura (°C)	Total bombolles
50	0
25	1
13	54
-10	87

AGRAÏMENTS

En primer lloc, agraeixo als meus pares, Margarita Sambró i Joan Carles Llop, per inculcar-me la importància d'aconseguir una formació acadèmica i per confiar en mi en tot moment.

A la meva parella, Luis Setién, qui m'ha recolzat en els moments més difícils i m'ha animat a acabar els meus estudis.

A tots els membres de l'empresa Krypton Chemical per donar-me l'oportunitat de realitzar aquest estudi, fent menció especial a Raúl Fernández per emprar el seu temps i dedicació en facilitar-me la informació necessària, per oferir-me un espai de treball al laboratori i per la seva col·laboració i atenció.

Per últim però no menys important, a la meva tutora, Yolanda Díaz i a la coordinadora de l'assignatura del Treball de Fi de Grau, Anna Masdeu, per la seva dedicació i preocupació i cortesia en tot moment.