



# Treball Final de Grau

**Optimization of a 2K primer for polypropylene substrates with different flame conditions.**

**Optimización de una imprimación 2K para sustratos de polipropileno con diferentes condiciones de flameado.**

Luis Arcos Rubio

*June 2014*



Aquesta obra esta subjecta a la llicència de:  
Reconeixement–NoComercial–SenseObraDerivada



<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es/>



*Cada día sabemos más y entendemos menos.*

Albert Einstein

*Mis más sinceros agradecimientos a todos los integrantes del equipo técnico de AkzoNobel Car Refinishes por la oportunidad de realizar el proyecto en su laboratorio, en especial a Rosemeire  
Ciro por su paciencia y constante ayuda, y a mis tutores Carmen González y José María  
Gutiérrez por los consejos y correcciones durante la redacción de este proyecto.  
También agradecer a mi familia y amigos el apoyo incansable que me han dado, sin el cual no  
hubiese podido culminar este proyecto.*



**REPORT**



# CONTENTS

<b>SUMMARY</b>	3
<b>RESUMEN</b>	5
<b>1. INTRODUCTION</b>	7
1.1. COMPOSITION OF PAINTS	7
1.2. CLASSIFICATIONS OF PAINTS	8
1.3. THE SUBSTRATE: POLYPROPYLENE	10
1.4. FLAME TREATMENT	11
1.4.1. Pre-combustion zone	11
1.4.2. Main reaction zone	12
1.4.3. Post-combustion zone	12
<b>2. OBJECTIVES</b>	14
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	15
3.1. IMPRIMACIÓN	15
3.2. POLIOLEFINAS CLORADAS (CPOs)	15
3.3. PROCEDIMIENTO DE PINTADO	16
3.3.1. Preparación del sustrato	16
3.3.2. Evaluación de la tensión superficial	18
3.3.3. Preparación de la pintura para la aplicación	19
3.3.4. Aplicación de la pintura con pistola aerográfica	21
3.3.5. Envejecimiento de los paneles	23
3.4. TEST DE ADHERENCIA	24
3.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	28
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	32
4.1. RESULTADOS EXPERIMENTO 1	32
4.2. RESULTADOS PARA ENCONTRAR UN FLAMEADO ÓPTIMO	36

---

<b>4.3. RESULTADOS EXPERIMENTO 2</b>	38
<b>5. CONCLUSIONS</b>	49
<b>5.1. FLAME TREATMENT CONDITIONS</b>	49
<b>5.2. DIFFERENT TYPE AND PERCENTAGE OF CPO</b>	49
<b>5.3. STEAM JET ADHESION TEST</b>	50
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	51

## **SUMMARY**

The demand for a higher plastic content in automobiles in order to increase gas mileage by decreasing vehicle weight creates a need to develop coatings that will adhere to these materials. Adhesion to thermoplastic olefin (TPO) substrates, like blends of polypropylene (PP), is often difficult to attain due to the low surface energy and the nonpolar nature of the surface. One always specifies, therefore, that the surface of the substrate must be pretreated.

Pretreatment methods can vary, from oxidation of the surface, e.g., plasma or flame, to diffusion and mechanical interlocking of an applied polymer to the surface. Mechanical interlocking to the nonpolar TPO surface can be achieved through the use of an adhesion promoter, namely a chlorinated polyolefin (CPO). The type of CPO used, in addition to the types of solvents and flame treatments used, can substantially influence the degree of adhesion/cohesion obtained within the CPO/TPO system.

PP is a TPO that is used in automobile construction. In this report it is described a set of experiments that provide quantitative information about how CPOs optimize the adhesion of a commercial primer coating to PP.

The study was performed according to eight CPOs and two different ways of flame treatment.

The CPOs were prepared by mixing them with a standard primer in order to investigate what type of CPO optimized better the adhesion of the primer to a PP substrate. On the other hand, the experiments were started with non ideal parameters for the flame treatment and were changed for the final experiment to work at its best.

To study the paint adhesion a steam jet test was used. This consists of an assay based in high pressure cleaners. A hot water jet impacts into the paint system during a specific time and tests the paint adhesion to the substrate.

As a final review, it is concluded that there are two CPOs that slightly optimize the adhesion of the standard primer and this report suggests a further research to know more about the behaviour of the chosen CPOs.

## RESUMEN

La demanda de una mayor proporción de piezas de plástico en los automóviles para incrementar el ahorro de gasolina reduciendo el peso del vehículo crea la necesidad de desarrollar revestimientos que se adhieran bien a estos materiales. La adherencia de los sustratos de termoplástico (TPO), como los compuestos de polipropileno (PP), es normalmente muy difícil de conseguir debido a la baja tensión superficial y a la naturaleza apolar de la superficie. Por lo tanto, siempre se debe pretratar la superficie de estos sustratos.

Los métodos de pretratamiento pueden variar, desde la oxidación de la superficie, como por ejemplo los tratamientos de plasma o flameado, hasta la difusión y unión mecánica en la superficie del polímero. Las uniones en la superficie de TPOs apolares se pueden lograr a través del uso de promotores de adherencia, normalmente poliolefinas cloradas (CPOs). El tipo de CPO utilizada, además de los tipos de solventes y del flameado utilizados, puede afectar sustancialmente al grado de adherencia/cohesión del sistema CPO/TPO.

En este proyecto se utiliza el PP, que es un TPO que se usa en la fabricación de automóviles, para realizar una serie de experimentos que darán a conocer más información sobre cómo las CPOs optimizan la adherencia de un *primer* comercial al PP.

El estudio ha sido realizado con ocho CPOs distintas y dos tipos de flameado. Las CPOs han sido preparadas mezclándolas por separado con una imprimación estándar con el objetivo de investigar qué tipo de CPO optimiza mejor la adherencia de la imprimación al sustrato. Por otro lado, en los primeros experimentos se llevó a cabo un pretratamiento de flameado en unas condiciones que no eran las ideales y fueron cambiadas al realizar el último experimento, dado que se querían obtener los mejores resultados posibles.

Para estudiar la adherencia de la pintura, se ha utilizado un ensayo de steam jet; éste consiste en la simulación de un lavado a presión, es decir, un chorro de agua impacta sobre el sistema de pintura durante un tiempo específico y comprueba la adherencia al sustrato.

Por último, se concluye que existen dos CPOs que optimizan ligeramente la adherencia de la imprimación estándar, sugiriendo una investigación más profunda para conocer más sobre el comportamiento de éstas.

# 1. INTRODUCTION

Nowadays, the percentage of plastic parts in cars is constantly increasing, specially in the exterior portions. These changes need to be followed by a high quality coating to protect and improve the resistance of the plastics.

An important attribute of coatings is the adhesion. Without that, all the paintings would fall with a mild stroke or after several washes. The automotive and related industries have been investigating adhesives and the associated adhesion mechanisms for more than 50 years. Currently, the interest of the sector in adhesion has been directed towards polymers and resins due to their advantageous bulk and surface properties, low cost and good mechanical properties. Since this report is focused on, adhesion between the substrate and the paint layer is controlled by the chemical groups at or near the interface.

A common example are bumper bars that are frequently made with polypropylene, this material exhibits poor surface adhesive properties in its native state. Adhesion can be improved by a number of strategies by adding an adhesion promoter, such as a chlorinated polyolefin (CPO), flame and plasma treatments, that promote the creation of polar functional groups at the surface, or corona treatment.

## 1.1. COMPOSITION OF PAINTS

Paint is any liquid, solid or mastic composition that, after its application to a substrate in a thin layer, converts to a solid film. It is most commonly used to protect, colour, beautify or provide texture to objects.

In the case of plastics for automotion the purpose is to coat the substrate with a thin film of paint to improve the aesthetics and quality of the final product. Typically, there are four main components in paints: binders, pigments, thinners and additives.

The **binder**, commonly called the vehicle, is the film-forming component of paint whose primary mission is the formation of that film with characteristics of mechanical, chemical and certain aesthetic resistance and also gets a good adhesion to the substrate. The main

component of a binder is the resin. Many of the properties of the paints depend on the resins used in their manufacture. Therefore, resins play an important role in protecting and giving a uniform appearance.

**Color pigments** are fine solid particles of inorganic or organic nature and they can also provide a protection to the painted object. Pigments bring color attributes and other visual effects such as opacity, gloss or image definition. Pigments are insoluble in the paint, so they are suspended in the resin. The right election of the pigments is very important because they have to fulfill some properties depending on the type of paints that are mixtured with them. There is also a particular kind of not colouring pigments called extenders that are used in primers and fillers to improve the substrate adhesion and the humidity resistance of film.

**Thinners** are used to dissolve the resins, pigments and additives and facilitate application. The solvent only plays a temporary role because it is evaporated during the drying phase, facilitating the formation of the dry film. Therefore, the solvent does not form part of the final film. The choice of the solvent depends on the solubility of the resin therein, as well as other considerations: viscosity, toxicity...

Finally, **additives** are various types of substances which are added in small amounts to the paint to achive significant improvements in specific properties: appearance, gloss, adhesion, leveling, opacity, corrosion resistance, etc. or in storage properties and manipulation: stability, better application, etc.

## 1.2. CLASSIFICATION OF PAINTS

There are currently two types of paints:

- 1 Component or 1K: this is a term used to describe a coating that does not require a hardener to achive the crosslink.
- 2 Components or 2K: this describes a coating that needs to be mixed with a hardener to achive the crosslink and get a better adhesion between systems. They are based on resins with reactive groups, usually hydroxyl, diisocyanate, epoxy, versamides... which polymerize by polyaddition and mixing between them, forming high molecular weight polymers.

The coating on a plastic substrate generally consists of a primer, a basecoat and a clearcoat.

## Primer

The primer layer is common in automotive plastic parts and is the first paint layer applied on the surface. It is normally a 2 component technology.

Priming ensures better adhesion between all paint system and the surface, increases paint durability, provides additional protection for the material being painted and covers surface defects.

## Basecoat

This coat contains visual properties of color and effects. However, because of their low brightness and chemical resistance, it is always needed to apply a clearcoat over the basecoat.

Depending on the type of pigments contained in a basecolour, it can be distinguished three types of basecoats:

- Solid Base: it has no sparkle effects except the colour.
- Metallic Base: it contains aluminium flakes to create a sparkling and grainy effect. This does not only produce better aesthetic effects, but also improves outdoor durability.
- Pearlescent Base: it contains special iridescent pigments commonly referred to as "pearls". Pearl pigments impart a colored sparkle to the finish which works to create colour depth.

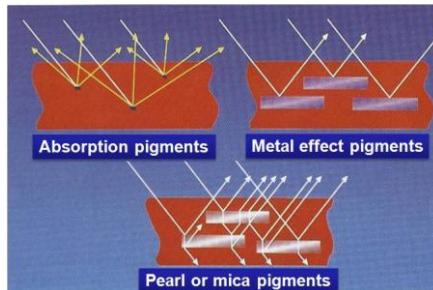


Figure 1. Example of the different types of basecoats.

## Clearcoat

Clearcoat is a glossy and transparent coating sprayed on top of the basecoat which forms the final interface with the environment. For this reason, clearcoat must be durable enough to resist abrasion and chemically stable enough to withstand UV light.

### 1.3. THE SUBSTRATE: POLYPROPYLENE

Polymers are molecules composed of many repeated subunits called monomers which provide high molecular weights in the order of several thousand or more.

Polymers are classified in three groups according to their physical and mechanical properties:

- Thermopolymers: they can be molded when heated. Examples: polypropylene, polyethylene, polystyrene, etc.
- Thermosets: they are hard materials but they are not malleable nor flexible. Examples: formica, melamine, bakelite, etc.
- Elastomers: they are flexible and extendible crisscross materials. Examples: rubber, gums, etc.

In this research project the material used as the substrate for the experiments is **polypropylene (PP)**, a thermopolymer.

PP is a partially crystalline thermoplastic polymer, which is obtained from the polymerizing propylene (or propene). It belongs to the group of polyolefins and is used in a wide variety of applications including food packaging, textiles, laboratory equipment, automotive components and transparent films. It has high resistance against various chemical solvents, as well as against alkalis and acids. The most important mechanical and chemical properties are:

- ✓ Flexibility
- ✓ Good chemical resistance
- ✓ Surface hardness
- ✓ Low density
- ✓ High softening temperature

- ✓ Tendency to be oxidized
- ✓ Very good fatigue resistance

These characteristics make PP the perfect material for bumpers of cars because in this part it is needed a lightweight material that can absorb shocks without breaking. PP also has an excellent cost–performance ratio. PP has great balance of properties and processability, so it can adapt to all types of injection molding machines. Polymers with wide range of molding conditions are able to be molded into practical and reproducible under tight tolerances by controlling carefully the temperature, the pressure and the speed of injection.

The decorative painting of bumpers, side trims, and panels is desired for esthetic reasons. The painting of Thermoplastic olefins (TPOs), like PP, is a very complex process. The kind of paint used, the painting technology, the material composition, and the molding conditions of the TPO have a strong impact on paint adhesion, which is the key problem. Many of the correlations between the different parameters are not very well understood. Therefore, more data about the impact of the various process parameters on paint adhesion are needed.

Poor adhesion properties of these compounds cause a necessity to improve the adhesion level of the substrate which can be achieved by a surface pretreatment. The most important method from an industrial point of view is **flaming**.

## 1.4. FLAME TREATMENT

To make the surfaces prone to painting and coating processes, different strategies have been developed. One of the most efficient is the flame treatment.

The flame treatment is applied with a laminar flame defined as a mixture of a fuel and an oxidiser, thoroughly premixed before combustion. All the system is formed by three main zones:

### 1.4.1. Pre-combustion zone

In this region, the combustion process has not already reached the explosion condition. Moreover, the abundant free radical in this zone is the hydrogen atom, which reacts quickly with hydrocarbons and oxygen, thereby impeding the formation of different radicals. For this reason, this zone is also known as the 'reducing zone'. This is an ineffective region for treatment purposes, because it does not contribute to the oxidation of the plastic surface.

### 1.4.2. Main reaction zone

In this region, the maximum temperature is reached and the radical content increases dramatically to the detriment of the reactant concentration. The high concentration of radical species makes this region strongly oxidizing.

### 1.4.3. Post-combustion zone

This is the largest of the three regions found in a typical laminar flame profile. The temperature here remains high due to the exothermic oxidation reaction (partial or complete) of CO into CO<sub>2</sub>, with a release of heat.

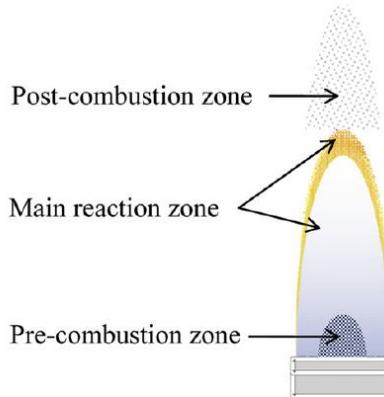


Figure 2. Main zones in a laminar flame profile.

It is recognised that PP is inherently hydrophobic, which is in turn responsible for their typical poor wettability, especially to waterborne systems. For this reason, this material generally needs to be surface-activated before the deposition of paints and coatings.

The surface activation of polyolefins by flame treatment is based on the free radical degradation mechanism. The steps involved in this mechanism are two:

- Firstly, the breakage of the C-H union occurs on the surface of the polymer. This event is produced by the high temperature of the flame (1800°C approximately).
- Then starts the next phase: the broken bonds bind to oxygenated groups, allowing to new hydrophilic sites for the interaction between the primer and the substrate.

For example, the typical oxidation occurs on the methyl groups ( $-CH_3$ ) into ( $-CH_2OH$ ) and is the most relevant change which improves the adhesion properties of polymers.

To measure numerically the wettability of the surface it is used the critical surface tension. In order to wet properly the surface of a plastic with a coating, the surface tension of the coating must be less than or equal to the surface tension of the plastic surface. Generally, TPO plastics, such as PP, have very low critical surface tension values. As already mentioned before, to improve the critical surface tension it is necessary to carry out a surface oxidation process in order to create polar groups and a higher surface energy.

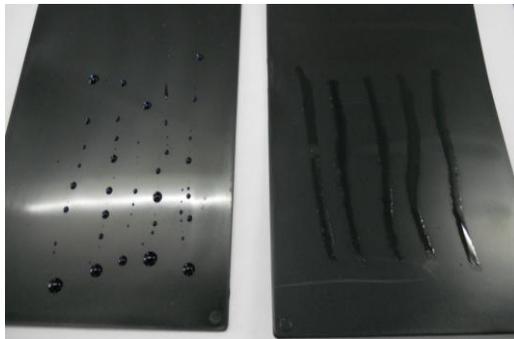


Figure 3. Example of a non activated (left) and an activated (right) surface, with a 48 dyn/cm testing ink.

The recommendation for a good adhesion between the paint system and the substrate is to have a surface tension higher than 46 dynes/cm on the solid.



Figure 4. Testing inks for different measures of surface tension.

The testing ink consists of liquids with a defined surface tension that are supplied in bottles and standard range is between 28 and 56 dyn/cm.

## 2. OBJECTIVES

Nowadays, the Original Equipment Manufacturers (OEMs) are producing polypropylene with different compositions and additives to increase their profits. As it has been mentioned above, this material has a very poor wettability and for this reason the adhesion is not usually good. In this way, a good pretreatment is necessary and also a good primer formulation in order to optimize these important properties.

The objective of this report is to optimize a 2 components solvent primer technology to be robuster in terms of adhesion up to polypropylene substrate type.

Firstly, eight different types of chlorinated polyolefins (resins) will be tested into the primer formulation base with different flame process conditions. Additionally, the adhesion test will be submitted to different temperatures.

Then the parameters to reach this goal will be:

- Flame conditions
- The percentage of each CPO in the base formulation of the primer

The verification of the adhesion will be tested with industrial steam jet tests with the parameters of two Original Equipment Manufacturers (OEMs) considering test temperatures of 70, 75 and 80°C.

## 3. MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.1. IMPRIMACIÓN

Para obtener una buena adherencia entre el sustrato y la pintura, la imprimación es la capa que se encarga de mantener unido el sistema. Está compuesta por resinas, *extenders*, pigmentos, aditivos y disolventes. La materia prima principal para una buena adherencia son las resinas. Actualmente, existen distintos tipos de éstas para dar una buena adherencia entre sustrato e imprimación.

Se utiliza un *primer* conductivo que, como su nombre indica, proporciona una carga eléctrica a la superficie del plástico para hacerlo pintable con métodos de aplicación electrostáticos. Por lo tanto, se da una mayor adherencia a las capas superiores. Además, se trata de un *primer* de 2 componentes, de manera que se aplica mezclado junto a una cantidad exacta de endurecedor.

La imprimación que se intenta optimizar es un producto acabado que ya se comercializa, por lo tanto ya da buenos resultados de adherencia a altas temperaturas (más de 70°C), pero éstos se intentan mejorar con un tipo de resina en particular, conocida como poliolefina clorada (CPO).

### 3.2. POLIOLEFINAS CLORADAS

Las CPOs se han utilizado como promotores de adhesión para sustratos de plásticos desde hace varios años. Hasta ahora, se han realizado muchos estudios interesantes y esclarecedores sobre el uso y el mecanismo de adhesión que tienen estos promotores sobre superficies de PP.

Así que, con el fin de encontrar un buen *primer* para el PP, se han utilizado un conjunto de CPOs en la formulación base de una imprimación para conseguir una buena adherencia del revestimiento a un sustrato.

Las resinas pueden presentar incompatibilidades entre ellas, de manera que para asegurarse de que las nuevas resinas que se añaden a la imprimación (CPOs) no reaccionan con los compuestos que ya la tienen en su composición, se mezclan previamente en cantidades pequeñas pero de igual proporción que en la muestra que se va a probar. Como no se encontró ninguna incompatibilidad, todas la CPOs de las que se disponen serán probadas.

Datos que se tienen sobre las CPOs:

Tipo de CPO	Porcentaje de cloro [%]	Peso molecular [u]	Punto de fusión [°C]
CPO1	24,5	60000	80
CPO2	24	70000	80
CPO3	20	80000	80
CPO4	27	80000	81
CPO5	22	80000	80
CPO6	19	110000	70
CPO7	21	90000	70
CPO8	22	110000	65

Tabla 1. Información sobre las características de las CPOs.

### 3.3. PROCEDIMIENTO DE PINTADO

#### 3.3.1. Preparación del sustrato

Como ya se ha comentado en la introducción, para conseguir una mayor adherencia entre la pintura y el sustrato de PP, se procede, antes de la aplicación de la pintura, a la activación de la superficie mediante un tratamiento de flameado.

Para realizar correctamente el flameado se desengrasan los paneles de propileno con isopropanol asegurando así que no quede suciedad de ningún tipo, ya que si no se limpian adecuadamente, la suciedad se quedaría incrustada en el panel de plástico al flamear. De manera que en el momento de pintarlo aparecerían una serie de puntos, contaminaciones, grumos, granos, “picos” o microprotuberancias en la superficie o en el interior de la capa de pintura. Esto es considerado un defecto muy importante; de hecho, es el principal factor de rechazo en una instalación de pintura.

Una vez que se han desengrasado los paneles, ya se puede proceder al flameado de estos.

El equipamiento que se utiliza para el flameado es el siguiente:



Figura 5. Flameador de AkzoNobel.

Las variables que se pueden manipular en el proceso son:

- **Ratio de aire/gas:** el ratio molar de combustible es uno de los parámetros más importantes en el flameado. Por esta razón, es muy importante siempre usar el parámetro adecuado y asegurarse bien de que es el correcto antes de empezar. Este ratio se conoce de forma estequiométrica, por lo tanto, depende de la estructura química del compuesto. Así que cada tipo de gas se corresponde a un ratio distinto (no es lo mismo para el metano que para el propano).
- **Distancia entre la llama y la superficie:** el intervalo de espacio entre la llama y el panel de plástico es un factor clave para conseguir activar la superficie de éste. Generalmente, se conoce que al pasar el PP por la llama se produce una rápida subida de la tensión superficial. No obstante, al aumentar la distancia a la que se hace pasar la muestra deseada, el aumento de la tensión superficial disminuye. Esta disminución no se hace apreciable hasta pasados los 20 mm de distancia respecto al cono de la llama (Farris *et al.*, 2010). Esto se explica a través de la teoría del perfil de llama laminar, explicado en el apartado 1.4. de la introducción. Ésta explica que para maximizar la activación de la superficie, la zona de la llama que debe estar en contacto con el panel de PP es la región con mayor número de especies oxidantes (radicales OH y átomos de oxígeno) y a la vez con la temperatura más alta posible. Así que tanto en la zona luminosa de la llama como en la zona de post-combustión se produce un efecto positivo sobre la superficie tratada. No sería así en la zona oscura, es decir, en la región de pre-combustión. En esta parte de la llama la cantidad de especies

oxidantes es casi ausente y las pocas que hay competirían con una reacción secundaria entre los radicales de oxígeno y los de hidrógeno (estos últimos sí que están en elevada proporción).

- **Número de pasadas:** otra importante consideración en este tipo de tratamiento es las veces que se va a realizar, o lo que es lo mismo, las pasadas a las que se someterán las muestras por la llama. Al contrario de lo que se puede pensar, aumentar el número de pasadas no implica un aumento proporcional de la tensión superficial. Por una parte, los resultados de una sobreexposición a la llama pueden ser negativos, ya que los grupos funcionales de oxígeno que en primer momento se insertan en la superficie de la muestra posteriormente podrían desaparecer. Por otro lado, una excesiva temperatura puede dañar la composición del PP y deformar la muestra.
- **Velocidad:** este parámetro es el que controla el tiempo de residencia en el que se encuentra la muestra bajo el efecto oxidante de la llama, es decir, a más velocidad, menor será el tiempo en el que el panel de PP estará en contacto con la llama. La elección de la velocidad es una de las variables más sencillas de variar junto al número de pasadas.

### 3.3.2. Evaluación de la tensión superficial

La tensión superficial del propileno es muy baja, normalmente menor a 30 dinas/cm. Con lo cual, la superficie de aplicación de éste afectará a la adhesión. Como ya hemos explicado, para corregir este problema se aplica un tratamiento de flameado, que nos acercará a la tensión superficial ideal, alrededor de las 48 dinas/cm.

La comprobación de este análisis se realiza mediante unas tintas con diferentes valores de tensión superficial que deben ser aplicadas encima de la muestra y valorar si la tinta probada forma un rasgo continuo durante al menos dos segundos (a partir de ahí puede formar gotículas). Esto querrá decir que la tensión superficial es igual o mayor a la de la tinta o, por el contrario, forma gotículas inmediatamente después de su aplicación.

### 3.3.3. Preparación de la pintura para la aplicación

La imprimación base utilizada en el proyecto fue fabricada en una empresa externa a AkzoNobel, donde se realizó una molienda de las materias primas. En el laboratorio sólo se llevó a cabo el completado de ésta y se realizó un ensayo de finura.

El ensayo de finura se hace con un grindómetro, que consiste en una plancha de acero con dos incisiones en forma de cuña inclinada, desde una profundidad máxima hasta un punto a la altura de la superficie del bloque de acero. La profundidad de la incisión a lo largo de la plancha está grabada. El ensayo se realiza colocando una pequeña cantidad de muestra sobre el extremo más profundo del bloque y arrastrándola con una rasqueta a una velocidad uniforme hasta el otro extremo del bloque. Una vez esparcido, se observa el camino recorrido por la muestra de *primer* y se anota el punto donde la pintura empieza a crear gotículas o partículas más gruesas. Este punto representa la finura, es decir, el diámetro máximo de partícula sólida presente en el *primer*.

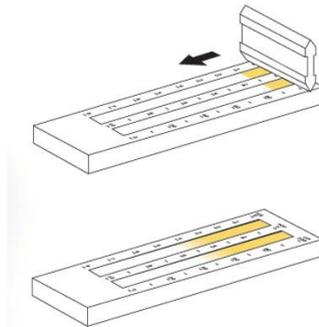


Figura 6. Funcionamiento del grindómetro.

Si la finura es la deseada, se procede al completado de la imprimación, añadiendo los últimos componentes (resinas, disolventes y/o aditivos) mientras se agita la mezcla, para asegurar un buen contacto.

Para aplicar las pinturas se necesita tener una viscosidad específica dependiendo del tipo de aplicación que se vaya a realizar. La viscosidad se mide haciendo uso de unas copas de medición.

Estas copas miden el tiempo justo que necesita el fluido (contenido en la copa) para salir por la apertura inferior (por acción de la gravedad). Este tiempo de vaciado se puede asociar mediante una tabla de valores a una viscosidad cinemática, aunque por lo general se omite esta conversión, ya que es más sencillo tratar en todo momento con los valores de viscosidad en unidades de tiempo. Un dato que sí es importante es la temperatura a la que se realiza el análisis de viscosidad, dado que ésta influye en los resultados y, para ser riguroso, se recomienda no salirse del rango de temperaturas especificado por el fabricante.



Figura 7. Copa Ford-4 de viscosidad.

El ensayo es muy sencillo: se prepara la muestra; ésta tiene que estar bien agitada (5-10 minutos) y perfectamente homogeneizada. Se rellena la copa con el fluido que se desea medir la viscosidad mientras se tapa el orificio inferior con el dedo o una bola metálica para que no se escape la muestra. Una vez rellena, se retira el dedo o la bola y se activa el cronómetro. Cuando el fluido deje de caer por la copa, es decir, cuando se haya vaciado, se para el cronómetro.

A mayor viscosidad, la salida del fluido será más dificultosa, por lo tanto, el tiempo de vaciado será mayor, al igual que la viscosidad.

Existen varios tipos de copas en el mercado según a las normas que se ajusten. Una de las más utilizadas es la copa Ford.

### 3.3.4. Aplicación de la pintura con pistola aerográfica

Antes de aplicar la pintura, ésta se debe diluir con el diluyente de formulación apropiado. A la vez, se deben tener los paneles preparados y sujetos en una placa metálica (se colocan en el robot de pintado mediante imanes). Una vez flameados, se deben pintar inmediatamente.

Existen varios métodos de pintado, pero en nuestro caso, para simular el pintado que se realiza en las industrias, se elige la aplicación por *spray*. La pintura se dispersa con una pistola aerográfica que, como su nombre indica, funciona conectada a aire a presión pulverizando la pintura sobre las superficies de las muestras. Además de la pistola aerográfica, se pinta con la ayuda de un robot de aplicación automática RX-20. La utilización de este robot se debe a que permite pintar sin los errores que se podrían cometer al hacerlo a mano, ya que mediante los diferentes programas que contiene y el proceso automatizado, asegura un pintado regular y un espesor uniforme en toda la muestra.

Los paneles se sujetan al RX-20 mediante unos imanes a una plataforma, mientras que la pistola se conecta a una toma de aire comprimido y se coloca en un brazo automatizado que la moverá de lado a lado para aplicar la pintura.

El soporte informático que contiene el RX-20 permite aplicar diferentes programas de pintado en función de las necesidades de cada ensayo. Éstos cambian la velocidad y la frecuencia de las pasadas que realiza la pistola pulverizando pintura por encima de los paneles de ensayo. Estas variables son las que determinan la cantidad y el espesor de pintura depositados en la superficie de la muestra.

Los programas escogidos para los ensayos de este proyecto han sido siempre los mismos: *aplicación mojada* para la capa de imprimación y color y *aplicación muy mojada* para la capa de barniz. Esta elección de programas se debe a que se asemeja a los métodos de pintado de la mayoría de montadoras.

Las tres capas de las que consta el revestimiento que necesitan los plásticos exteriores de los automóviles se aplican por partes y con un *flash-off* (tiempo de evaporación) de 10 minutos entre capa y capa. El *flash-off* tiene la principal misión de permitir que los aditivos más volátiles se evaporizen y así evitar posibles defectos de aspecto por si se volatizaran entre capa y capa.

La primera pulverización que se realiza es la imprimación y se aplica sólo una pasada del programa de *aplicación mojada*. El *primer* se coloca en el depósito de la pistola, previamente mezclado con el catalizador correspondiente, que es el encargado de provocar un secado y endurecimiento rápido de la pintura, ya que es un *primer 2K*. Una vez rellenado el depósito de la pistola, la aplicación es automática.



Figura 8. Aplicación de la imprimación en robot RX-20 sobre paneles de PP.

Como ya se ha dicho, después de acabar cada capa, se respeta una pausa o *flash-off* de 10 minutos antes de pasar a la siguiente y se repite el proceso para la capa de color y la de barniz.

En las aplicaciones de las distintas capas también se añade una placa metálica con una franja de cinta adhesiva pegada en su superficie. Esto es para que, al acabar de pintar, se puedan retirar y así conocer los espesores.

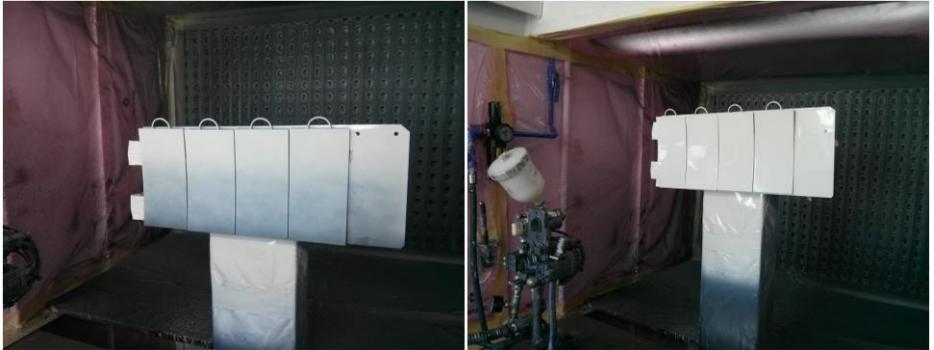


Figura 9. Aplicación del color (izquierda) y del barniz (derecha).

Después de que transcurra el último *flash-off*, se introducen los paneles en la estufa a 80°C durante 30 minutos.



Figura 10. Estufa con los paneles recién pintados.

Una vez se sacan las muestras pintadas de la estufa, se pueden retirar las cintas adhesivas de los paneles metálicos para medir los espesores, mientras que los paneles de PP deben pasar una fase más: el envejecimiento.

### 3.3.5. Envejecimiento de los paneles

Esta última fase pretende asegurar el secado y evaporación de todo el sistema de pintado, ya que el *crosslink* que se produce entre las diferentes capas y que proporciona la adherencia

entre ellas se produce al cabo de unos días desde la aplicación. En este estudio, los ensayos han sido envejecidos a 60°C durante 48 horas. No obstante, también existen otras formas de envejecido: 1 día a 80°C o 7 días a temperatura ambiente.

El envejecimiento es muy importante, dado que si no se realiza bien, afecta mucho a la adherencia y es el aspecto que se estudia en este proyecto.

### 3.4. TEST DE ADHERENCIA

Hay diferentes tests para analizar el grado de adherencia entre el sistema de pintura y el sustrato. En este caso se utiliza uno de los más críticos: el test de adherencia por lavado a alta presión o *high pressure cleaning*, que consiste en someter un chorro de agua a alta presión sobre un defecto de corte en la pintura. Este ensayo asegura en gran medida la adherencia del revestimiento tras una elevada cantidad de lavados en la vida del automóvil.

Según cada OEM, los parámetros para validar el ensayo son distintos:

- ✓ Tipo de defecto: siempre se debe realizar una marca dañando la estructura de la pintura y alcanzando el sustrato. Cada montadora exige un defecto distinto.

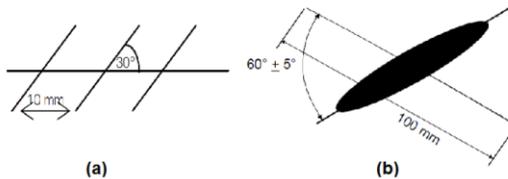


Figura 11. Diferentes tipos de defectos para el revestimiento, sobre el que realizar el chorro de agua a presión. El (a) se corresponde al defecto de la OEM2 y el (b) al de la OEM1.

- ✓ Presión: este parámetro rige el valor de presión al cual tiene que ser proyectado el chorro de agua sobre el defecto. Normalmente se sitúa alrededor de los 65 bar.
- ✓ Temperatura: la temperatura del agua inyectada es un parámetro con un rango muy amplio entre las distintas OEMs. Se comprenden entre los 25 y 80°C.
- ✓ Tiempo de operación: la variable del tiempo dicta el número de segundos que estará el chorro operando sobre la marca de la muestra a ensayar. No supera los 60 segundos.

- ✓ Distancia: el intervalo medido entre la salida del chorro de agua a presión y la superficie de la pintura. Para hacerse una idea, suele encontrarse a una distancia media de entre 10 y 13 cm.
- ✓ Ángulo de incisión: la medida del ángulo en la que debe incidir el agua contra la superficie de la muestra.
- ✓ Boquilla: las boquillas proporcionan una pauta característica para cada haz de agua. Las OEMs más conocidas varían entre tres números de boquillas distintos.
- ✓ Boquilla fija o móvil: la boquilla puede encontrarse de dos maneras: fija encima del defecto, lo que provocaría una mayor fuerza sobre el sistema de pintura, o móvil, donde la boquilla realizaría un movimiento de vaivén durante todo el tiempo de operación seleccionado, de manera que tendría una incisión más leve.

El equipamiento con el que se realizan los ensayos es el siguiente:



Figura 12. *Steam jet tester* de WalterCleaningSystems®. En la imagen de la izquierda se observa una vista completa del equipo y en la derecha se puede ver cómo se posicionan las muestras en su interior.

La evaluación de la adherencia en este tipo de ensayo se lleva a cabo de forma visual, observando la delaminación de capas después del test. Aunque también se puede valorar la adherencia de forma numérica midiendo la superficie de pintura que se desprende.

Se mide de la forma más exacta posible el defecto creado por el agua a presión y se calcula la superficie de panel de plástico visible.

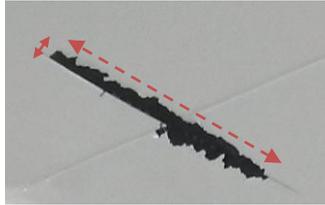


Figura 13. Método para medir el área desprendida.

No obstante, también se debe valorar de forma visual el test, ya que se puede comparar tanto el área arrancada como las capas que no han mostrado la adherencia necesaria para mantenerse juntas. Es decir, se puede observar si después del ensayo se han levantado todas las capas, lo que sería un muy mal resultado, ya que querría decir que la imprimación no tiene una buena adherencia con el sustrato. Otro posible resultado sería que el *primer* permaneciera adherido y fuera el resto del revestimiento o sólo el barniz el que saltase, lo que nos llevaría a otro problema; éste sería la compatibilidad del sistema entre las diferentes capas de pintura.

Se escogen los parámetros de ensayo de dos OEMs distintas para comprobar la adherencia resultante sobre el sistema de pintura y sustrato. Son los siguientes:

Test de adherencia para OEM1:

Parámetros OEM1	
Temperatura	70°C
Presión	65 bar
Tiempo	30 s
Distancia	10 cm
Ángulo	90°
Movimiento	Fijo
Patrón	<p>Cruz de San Andrés:</p> 

Tabla 2. Especificaciones para realizar el test de adherencia de la OEM1.

Test de adherencia para OEM2:

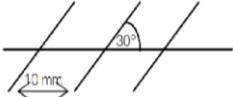
Parámetros OEM2	
Temperatura	60°C
Presión	70 bar
Tiempo	60 s
Distancia	13 cm
Ángulo	90°
Movimiento	Fijo
Patrón	

Tabla 3. Especificaciones para realizar el test de adherencia de la OEM2.

### 3.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se explicará cómo se procede a realizar los experimentos que certificarán que CPOs dan mejor adherencia al sistema de pinturas.

Se parte de una imprimación estándar, a la que se le mezclarán por separado y en diferente proporción cada una de las CPOs de la siguiente manera:

	<b>Formulación base</b>	<b>%</b>	<b>Gramos</b>
1(A)	Imprimación estándar	100	400
	CPO1	5,24	20,96
2(A)	Imprimación estándar	100	400
	CPO2	5,24	20,96
3(A)	Imprimación estándar	100	400
	CPO3	5,24	20,96
4(A)	Imprimación estándar	100	400
	CPO4	5,24	20,96
5(A)	Imprimación estándar	100	400
	CPO5	5,24	20,96
6(A)	Imprimación estándar	100	400
	CPO6	7	28
7(A)	Imprimación estándar	100	400
	CPO7	5,24	20,96
8(A)	Imprimación estándar	100	400
	CPO8	7	28

Tabla 4. Composición de los ocho tipos de imprimación de la formulación (A). La CPO6 y CPO8 están disueltas en una proporción menor que el resto de las CPOs, de manera que para mezclar la misma cantidad de CPO pura con la imprimación estándar se añade un 7% de disolución.

Las CPOs están preparadas en disolventes organicos polares que ya se utilizan en la composición de la imprimación.

	<b>Formulación base</b>	<b>%</b>	<b>Gramos</b>
1(B)	Imprimación estándar	100	400
	CPO1	16	64
2(B)	Imprimación estándar	100	400
	CPO2	16	64
3(B)	Imprimación estándar	100	400
	CPO3	16	64
4(B)	Imprimación estándar	100	400
	CPO4	16	64
5(B)	Imprimación estándar	100	400
	CPO5	16	64
6(B)	Imprimación estándar	100	400
	CPO6	21	84
7(B)	Imprimación estándar	100	400
	CPO7	16	64
8(B)	Imprimación estándar	100	400
	CPO8	21	84

Tabla 5. Composición de los ocho tipos de imprimación de la formulación (B). La CPO6 y CPO8 están disueltas en una proporción menor que el resto de las CPOs, de manera que para mezclar la misma cantidad de CPO pura con la imprimación estándar se añade un 21% de disolución.

Como se puede ver, la tabla 4 muestra la preparación de ocho imprimaciones, cada una con ocho CPOs distintas, y la tabla 5 muestra la misma preparación de muestras pero con una

mayor mezcla de CPO. Esto se debe a que se intentará saber qué CPO da mejor adherencia y si una mayor o menor cantidad de ésta mejora o empeora el resultado final.

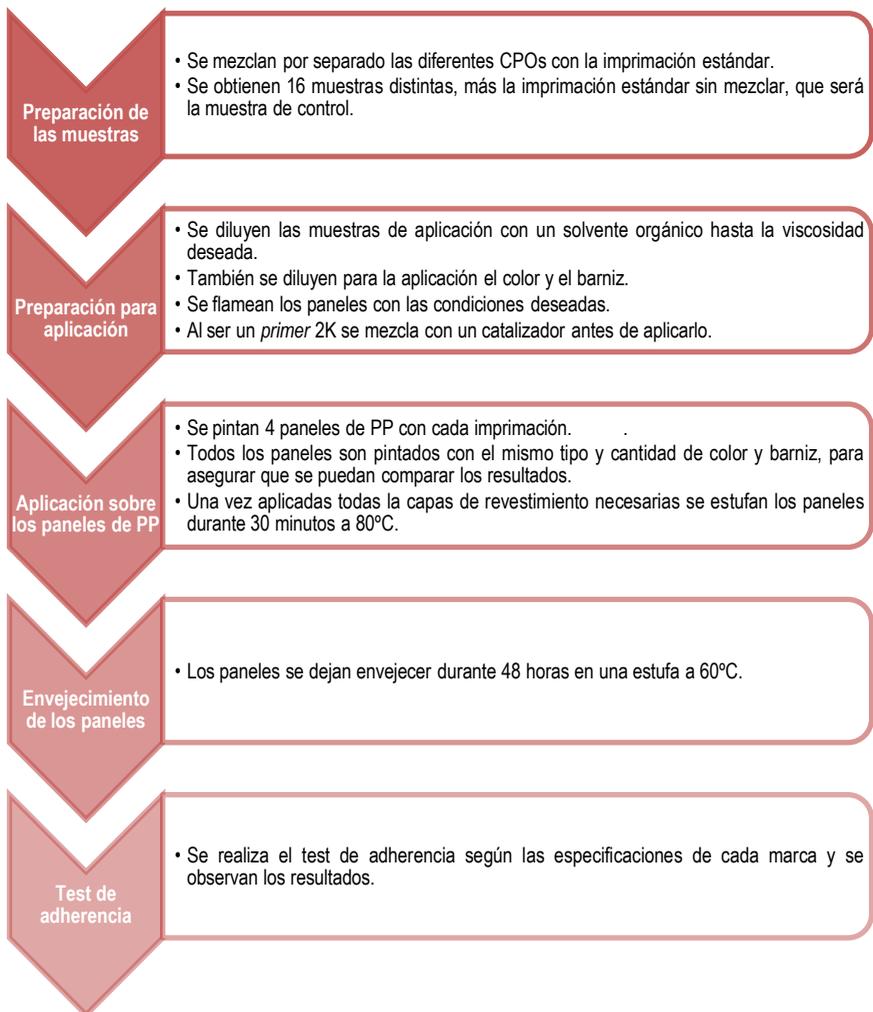
Una vez se tienen preparadas las dieciséis muestras de imprimación, se decide pintar cuatro paneles con cada una. Posteriormente se aplica una capa de color y barniz que por su extendido uso ya son conocidos como productos que funcionan correctamente. La distribución de los paneles de muestra que se pintarán será la siguiente:

Número de paneles	Tipo de imprimación
4 paneles de PP	Imprimación estándar
4 paneles de PP	1(A)
4 paneles de PP	2(A)
4 paneles de PP	3(A)
4 paneles de PP	4(A)
4 paneles de PP	5(A)
4 paneles de PP	6(A)
4 paneles de PP	7(A)
4 paneles de PP	8(A)
4 paneles de PP	1(B)
4 paneles de PP	2(B)
4 paneles de PP	3(B)
4 paneles de PP	4(B)
4 paneles de PP	5(B)
4 paneles de PP	6(B)
4 paneles de PP	7(B)
4 paneles de PP	8(B)

Tabla 6. Distribución del número de paneles que se pintarán para cada muestra.

La razón por la cual se pintan cuatro paneles es porque se testará la prueba de adherencia de la OEM1 en uno, las de la OEM2 en otro y se guardarán los dos restantes para repetir las pruebas dependiendo de los resultados; es decir, si los resultados fueran buenos se incrementaría la presión o la temperatura y si los resultados fueran malos se rebajarían estos parámetros.

En conclusión, el resumen del procedimiento experimental es el siguiente:



Esquema 1. Resumen del procedimiento experimental para la realización de los experimentos.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. RESULTADOS DEL EXPERIMENTO 1

El primer ensayo de adhesión sobre los paneles de PP se ha realizado en las siguientes condiciones de flameado:

Parámetros experimento 1	
Velocidad	5
Altura	4,5 cm
Caudal de gas	7,5 L/min
Pasadas	2

Tabla 7. Parámetros con los que se llevará a cabo el flameado de los paneles.

Se han aplicado las tres capas (imprimación, color y barniz) sobre los paneles y se han dejado envejecer durante 48 horas a 60°C. Posteriormente, se ha realizado el ensayo de lavado a presión para comprobar los resultados de la adherencia.

Como se podrá comprobar, por motivos logísticos no se han podido realizar las pruebas de todas las CPOs. La CPO2 y CPO5 se probarán más adelante o en el segundo experimento, según los resultados.

Resultados para test con parámetros de OEM1:

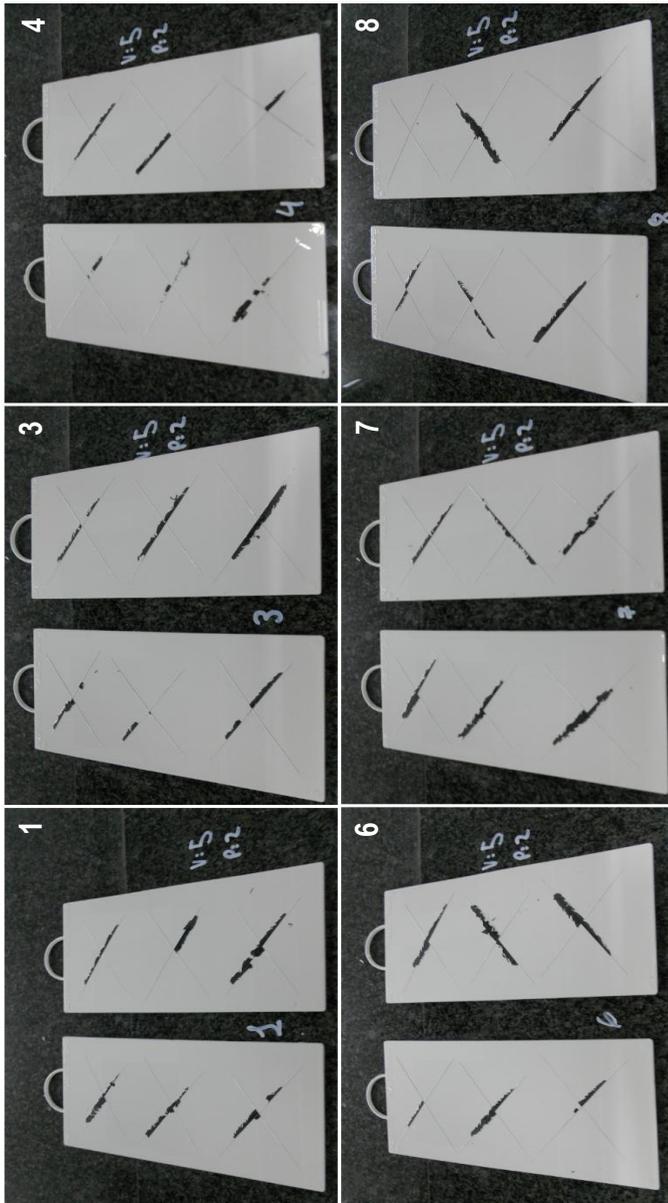


Figura 14. Resultados para el test de adherencia del experimento 1 con condiciones OEM1. En cada imagen el panel (A) se sitúa a la izquierda y el (B) a la derecha.

Resultados para test con parámetros de OEM2:

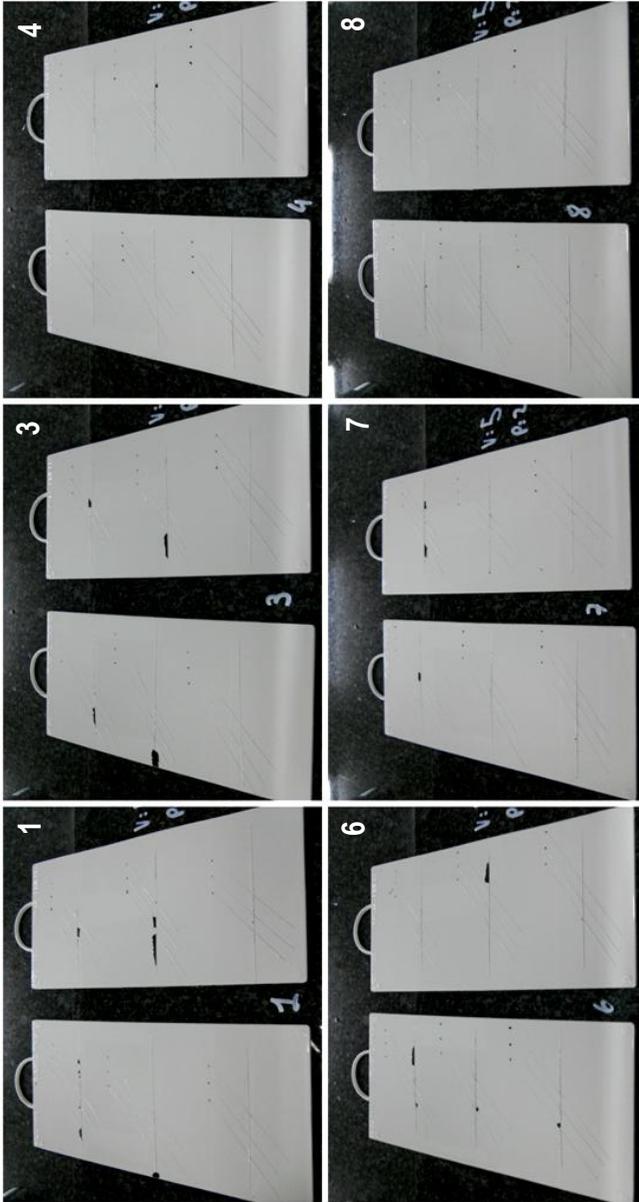


Figura 15. Resultados para el test de adherencia del experimento 1 con condiciones OEM2  
En cada imagen el panel (A) se sitúa a la izquierda y el (B) a la derecha.

Como se puede observar, la pintura ha saltado en todas las pruebas para el ensayo con condiciones para la OEM1 (figura 14), lo que nos indica que la adherencia no ha sido buena en ningún caso. Por el contrario, en el ensayo para la OEM2 (figura 15), sí que hemos obtenido una adherencia satisfactoria en la mayoría de los casos. Cada test de adherencia se realiza también sobre el *primer* sin añadir ninguna cantidad extra de CPO; lo llamaremos STD (estándar):



Figura 16. Panel STD para el experimento 1 con test de adherencia para OEM1.

Los resultados sobre el panel STD no han sido buenos y, al ser un producto ya acabado, sí que debería tener buena adherencia. Esto nos lleva a pensar que la activación de la superficie no ha sido la apropiada para que los resultados fueran los más óptimos posibles para el ensayo de la OEM1.



Figura 17. Panel STD para el experimento 1 con test de adherencia para OEM2.

Para la OEM2, se puede observar que los resultados, tanto las pruebas con CPOs como el STD, son mayoritariamente positivos.

Que los test de verificación de adherencia a lavado a presión para una marca se puedan dar por buenos y para otra no, nos puede llevar a pensar que las especificaciones para la OEM1 son más exigentes para este tipo de pruebas.

Como el resultado con los parámetros escogidos por la OEM1 no ha sido bueno, sino que en todos los casos la adherencia de la imprimación ha saltado (quedando la superficie del plástico al descubierto), se realizarán una serie de pruebas con el *primer* STD para encontrar unas condiciones de flameado más óptimas.

## 4.2. RESULTADOS PARA ENCONTRAR UN FLAMEADO ÓPTIMO

Basándose en que la adherencia no ha sido buena para la OEM1 pero sí para la OEM2, se deduce que la activación de la superficie no ha sido lo suficientemente eficaz. Se necesitaría una mayor tensión superficial en la superficie del PP; por lo tanto, se realizan pruebas donde se flamee más la muestra de PP y, posteriormente, sólo se pintarán con el *primer* STD y las capas de color y barniz correspondientes.

Pruebas para el *primer* STD:

Parámetros fijos para las pruebas de flameado	
Altura	4,5 cm
Caudal de gas	7,5 L/min

Tabla 8. Variables fijadas para las pruebas de flameado.

Se modifican dos variables: el número de pasadas y la velocidad.

Parámetros variables para las pruebas de flameado						
Panel	A	B	C	D	E	F
Velocidad	2	2	3	4	4	4
Pasadas	1	2	3	2	3	4

Tabla 9. Distribución de los seis flameados distintos que se llevan a cabo.

Los test de adherencia se harán con las especificaciones de la OEM1, dado que las pruebas anteriores han mostrado que es un ensayo más crítico. Muy probablemente, si se realizara el test para la OEM2, se obtendrían siempre resultados de buena adherencia y no se distinguiría qué flameado es más óptimo.

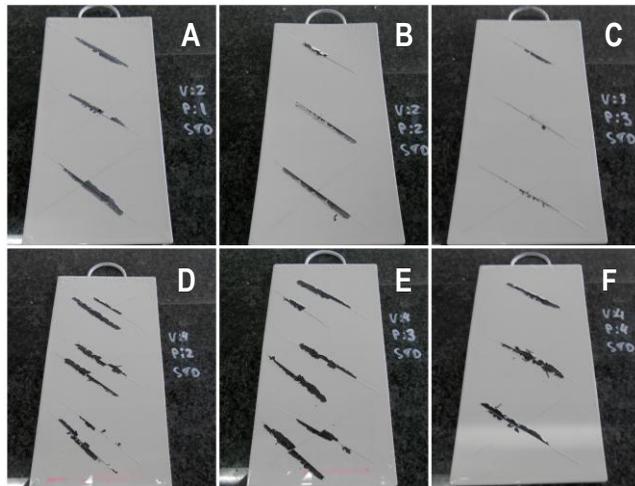


Figura 18. Pruebas para la imprimación STD con diferentes parámetros de flameado.

Como se puede ver en la figura 15, la prueba C es, con diferencia, la que mejor ha pasado el ensayo para el test de adherencia de la OEM1. Por otro lado, el resto de experimentos no sigue una tendencia que se pueda seguir a través de las pruebas realizadas. Esto se puede deber a que tanto no flamear como sobre flamear equivale a unos resultados de adherencia muy negativos, incluso se podría decir que es peor realizar un flameado excesivo a no realizar ningún tipo de activación sobre el PP. Así que, como no se observan tendencias y la prueba C ha proporcionado unos resultados satisfactorios a partir de ahora se harán los experimentos con las condiciones de flameado de la prueba C:

<b>Parámetros experimento 2</b>	
Velocidad	3
Altura	4,5 cm
Caudal de gas	7,5 L/min
Pasadas	3

Tabla 10. Parámetros de la mejor prueba de flameado (C), que será la que se lleve a cabo en los siguientes experimentos.

### **4.3. RESULTADOS PARA EL EXPERIMENTO 2**

Se procede a realizar el siguiente experimento con las nuevas condiciones de flameado (tabla 10). Se preparan las muestras de las 8 CPOs en sus respectivas proporciones y se aplican como se resume en el esquema 1. A diferencia del experimento 1, ya se dispone de las CPOs 2 y 5 que faltaban y por lo tanto se realizan todas las pruebas.

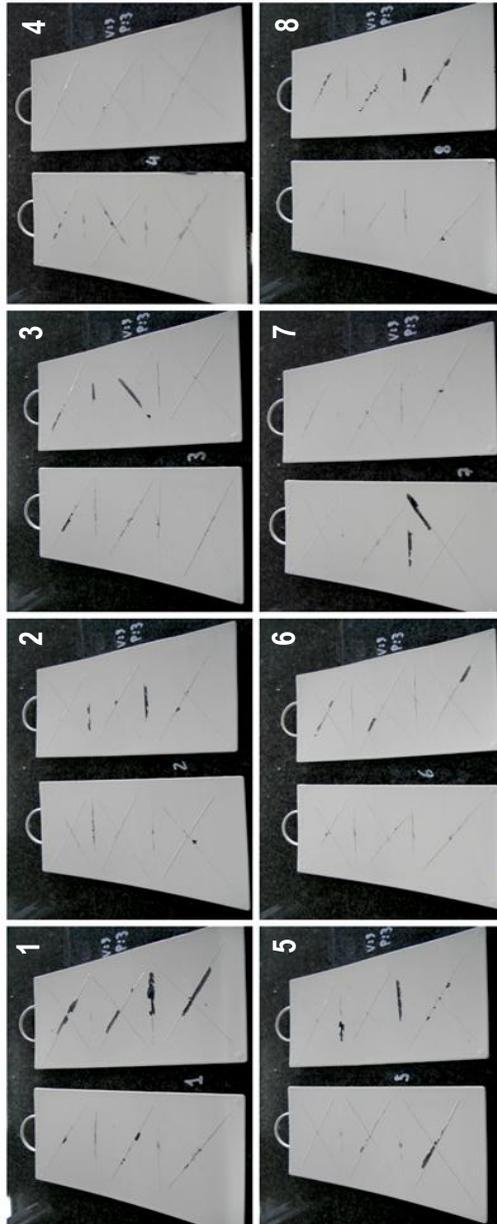
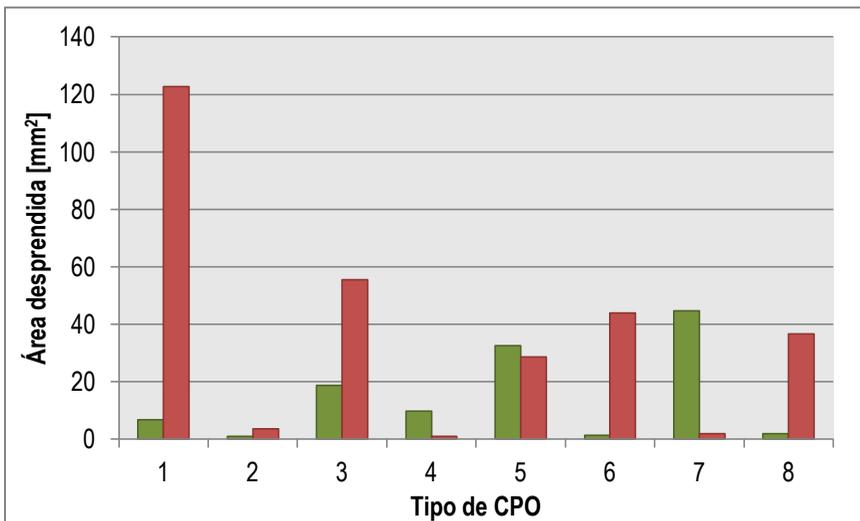


Figura 19. Resultados para el test de adherencia del experimento 2 con condiciones OEM1. En cada imagen el panel (A) se sitúa a la izquierda y el (B) a la derecha.

El panel STD, pintado sin el añadido de ninguna CPO extra:



Figura 20. Panel STD después de pasar el test de adherencia para la OEM1.



Gráfica 1. Cálculo del área desprendida para el test de adherencia de la OEM1. Se representan en color verde los paneles (A) y en rojo los (B).

Como se puede observar en la figura 19 y 20, los paneles no han salido tan dañados como en el experimento 1. Aparentemente, la prueba control del *primer* estándar y el panel 2(A) han sido los mejores. Basándonos también en la gráfica 1, podemos destacar que el panel 2(A) ha sido el que menos área de pintura ha perdido.

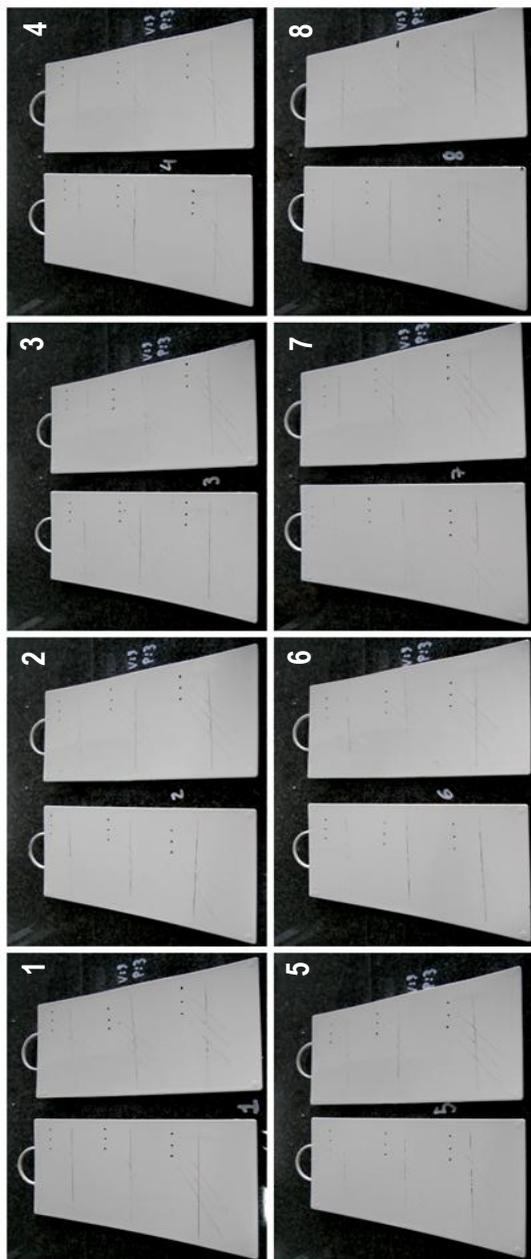


Figura 21. Resultados para el test de adherencia del experimento 2 con condiciones OEM2. En cada imagen el panel (A) se sitúa a la izquierda y el (B) a la derecha.

En el test para la OEM2, los resultados han sido muy positivos. No hace falta estudiar el área desprendida, ya que ésta ha sido nula en todos los casos. El test con la imprimación STD sin CPOs añadidas también ha pasado el ensayo correctamente.

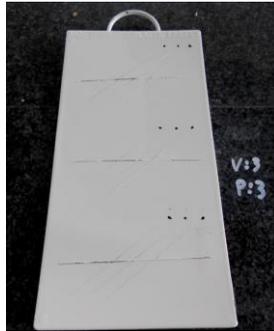


Figura 22. Panel STD después de pasar el test de adherencia para la OEM2.

Teniendo en cuenta que en este segundo experimento las pruebas de adherencia de lavado a presión han sido satisfactorias para las especificaciones de la OEM2 y no tanto para la OEM1 (ya que sólo unas pocas han conseguido mantener el revestimiento fijo sin dejar al descubierto la superficie del plástico), se procederá a realizar unas nuevas pruebas de adherencia con parámetros nuevos más críticos para obtener un mayor número de resultados. De este modo, se reforzarían las conclusiones tomadas al final y, además, se podría conocer, de entre las muestras que han superado satisfactoriamente las especificaciones de la OEM1, cuál de ellas es capaz de soportar unas condiciones más críticas.

Las nuevas pruebas se realizarán con las especificaciones de la OEM1. La razón de que sea así es clara: son condiciones más duras y se llegará más rápido al resultado deseado. Se aumentará la variable temperatura; es decir, el chorro de agua que impacta sobre el panel pasará de ser 70°C a 75°C. El hecho de que sea la temperatura y no otro parámetro el que sea variado es porque, comparando las pruebas anteriores, se deduce que es la variable más sencilla de cambiar y a la vez más crítica. No sería así si incrementásemos la presión o el tiempo.

Los paneles que se utilizarán para las nuevas pruebas son de la misma remesa de la aplicación anterior.

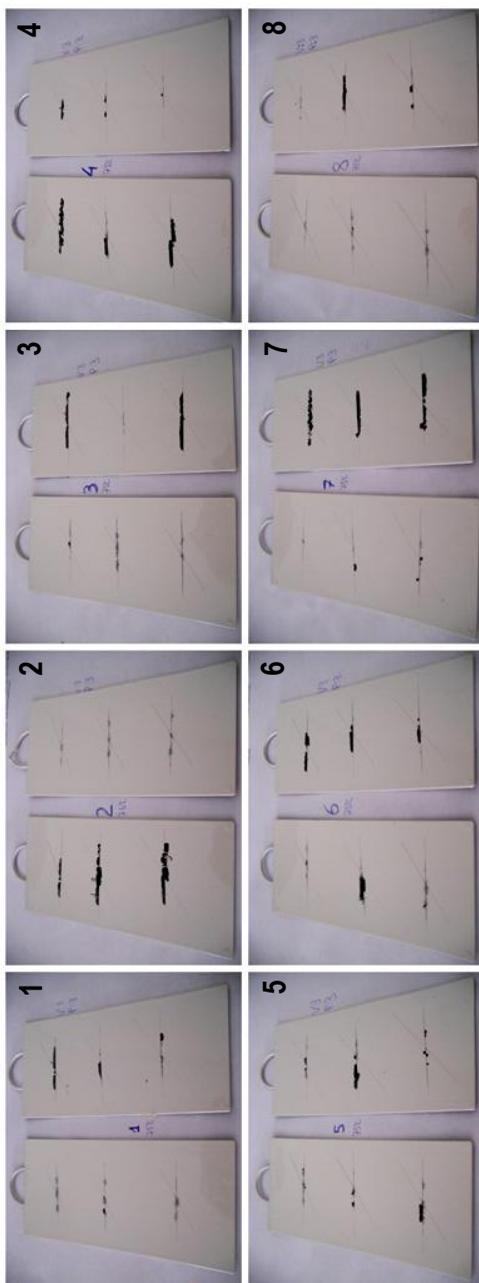
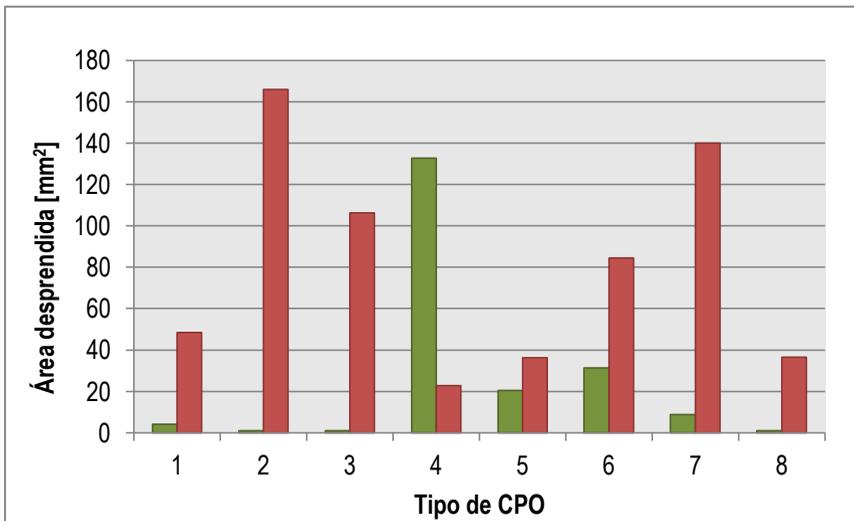


Figura 23. Resultados para el test de adherencia del experimento 2 con condiciones OEM1 a 75°C. En cada imagen el panel (A) se sitúa a la izquierda y el (B) a la derecha. Exceptuando el 2(A) y el 2(B) que por error están colocados al revés.

La prueba STD otra vez ha sido una de las que ha demostrado una mejor adherencia al test de lavado a presión.



Figura 24. Panel STD después de pasar el test de adherencia para la OEM1 a 75°C.



Gráfica 2. Cálculo del área desprendida para el test de adherencia de la OEM1. Se representa en color verde los paneles (A) y en rojo los (B).

De nuevo, la muestra 2(A) ha sido la que menos área ha desprendido y, aunque no ha sido la única, muestra mejor aspecto que el resto. Pero para intentar conocer aún con más certeza cuál funciona mejor, se hará una prueba más a 80°C de temperatura, es decir, se aumentarán 5°C más.

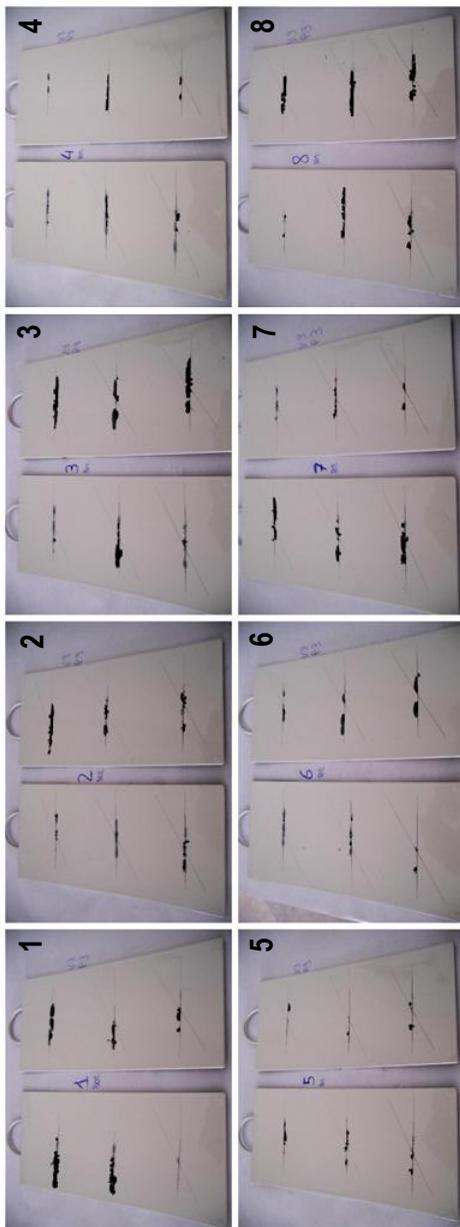


Figura 25. Resultados para el test de adherencia del experimento 2, con condiciones OEM1 a 80°C. En cada imagen el panel (A) se sitúa a la izquierda y el (B) a la derecha.

Por último, también se prueba el test sobre la imprimación STD, que nos muestra si las CPOs añadidas mejoran o empeoran el *primer* estándar.

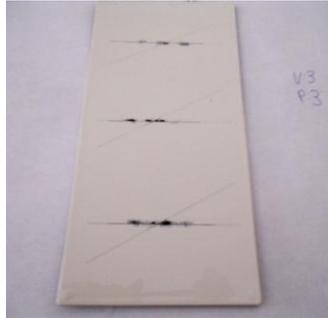
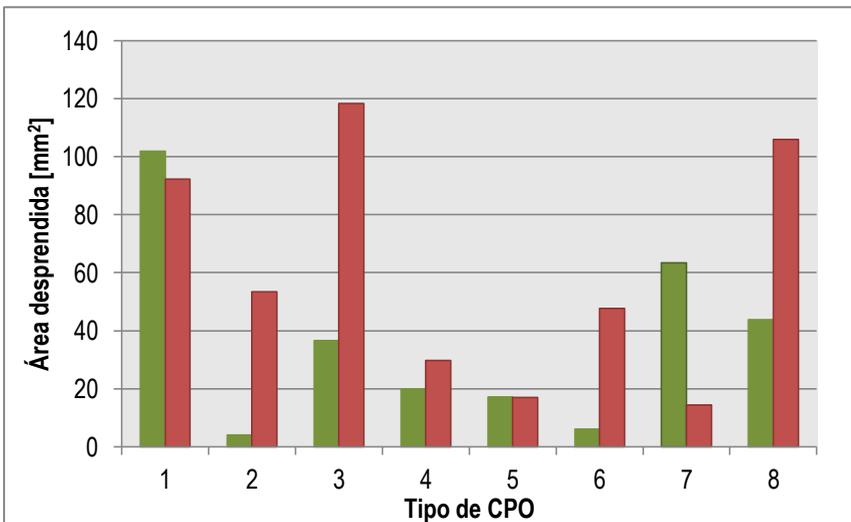


Figura 26. Panel STD después de pasar el test de adherencia para la OEM1 a 80°C.



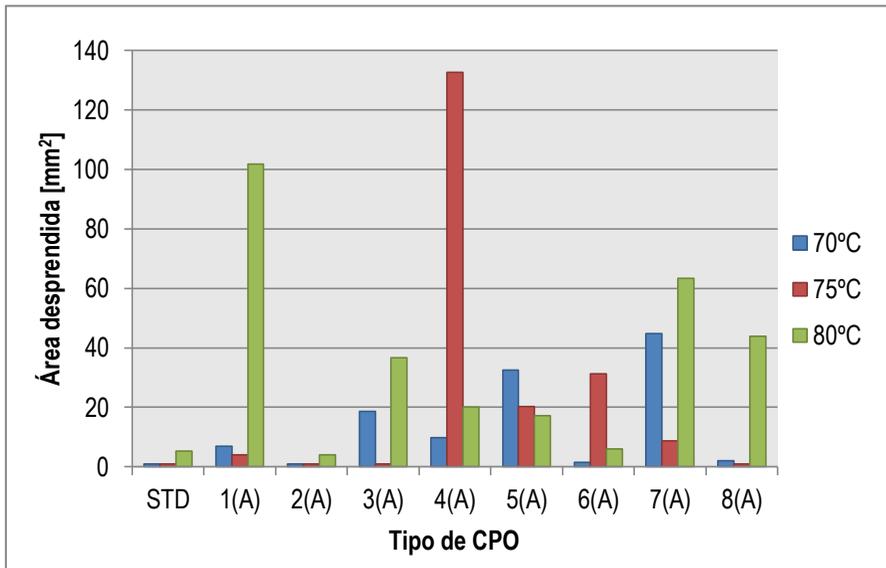
Gráfica 3. Cálculo del área desprendida para el test de adherencia de la OEM1. Se representa en color verde los paneles (A) y en rojo los (B).

Una vez más, los mejores resultados son los de la imprimación STD y la muestra 2(A), siendo un poco mejores los del primero.

Por otra parte, ahora que se tienen los ensayos a tres temperaturas diferentes (70, 75 y 80°C), se puede realizar una comparación entre las muestras con un 5,24% y un 16% de CPO para saber si la cantidad de CPO en la formulación de la imprimación afecta a los resultados.

En conclusión a esta comparación, la mejor adherencia la da la imprimación con una menor cantidad de CPO en un 83% de los casos. Por lo tanto, se descartarán los casos con mayor cantidad de CPO, ya que se ha observado que los pocos casos en los que añadir un 16% de CPO da mejores resultados, éstos no son interesantes, porque aún así no son lo suficientemente buenos como para ser significativos.

Así quedaría la comparativa entre las formulaciones (A):



Gráfica 4. Comparación del área desprendida de los paneles con la formulación (A) tras el test de adherencia.

Las muestras destacadas que han resistido mejor el test de adherencia por lavado a presión han sido la muestra estándar (STD) y la muestra 2(A), que han pasado las pruebas de 70 y 75°C sin perder apenas superficie de revestimiento. A 80°C, las dos imprimaciones han dejado al descubierto aproximadamente la misma área de plástico.

Observando detenidamente la muestra 6(A), se comprueba que en las pruebas de 70 y 80°C el área desprendida ha sido muy poca, lo que quiere decir que a 75°C debería haber resistido mejor dado que tenía unos parámetros menos críticos. Así que analizando la muestra realizada a 75°C, vemos que sólo ha sido una de las marcas la que ha provocado el desprendimiento de la pintura. Si se despreciara ésta, el resto de las marcas podrían pasar un

test de verificación satisfactoriamente. Aún así, se debería saber que no cumpliría la robustez necesaria. Por robustez se entiende que la imprimación debe tener cierta regularidad en el comportamiento de los diferentes test.

## 5. CONCLUSIONS

### 5.1. Flame treatment conditions

Different types of flame treatments interfere in the adhesion and, consequently, in the results.

Only two flame passes, at speed five, were used in the first experiment. The second experiment was exposed to three passes at speed three and provided the best adhesion test results.

### 5.2. Different type and percentage of CPO

Eight types of CPO were added to the standard primer. The following table shows the best results after doing the steam jet tests:

- The control test, which was the primer without any CPO added
- The sample 2(A), which was the primer which resisted the majority of tests
- The sample 6(A), dismissing one of the nine tests done

Type of CPO	Percentage of chlorine	Molecular Weight [u]	Melt point [°C]
CPO2	24	70000	80
CPO6	19	110000	70

Table 11. COPs whose properties have provided the best adhesion test results to the painting system.

The performance of the CPOs will be studied in subsequent projects.

Moreover, we started with two different formulations: 5,24% of CPO (A) and 16% of CPO (B). In 83% of all cases formulation (B) always showed worse appearance than formulation (A) after adhesion tests. This means that the painting area that became detached was bigger in formulation (B) cases than formulation (A). Then, we can conclude that formulation (A) is better and the percentage of CPO affects to the results.

### 5.3. Steam jet adhesion tests

Steam jet adhesion test was performed with two different specifications: OEM1 and OEM2. It was easy to identify OEM1 test as the most critic. All OEM2 samples passed the test successfully.

Test parameters are specified in the following table:

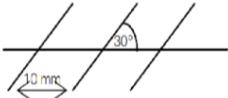
	OEM1 parameters	OEM2 parameters
Temperature	70°C	60°C
Pressure	65 bar	70 bar
Time	30 s	60 s
Distance	10 cm	13 cm
Angle	90°	90°
Movement	Fixed	Fixed
Pattern		

Table 12. Comparison between OEM1 and OEM2 required specifications.

The fact that the OEM1 test was the most critic was due to these parameters: the temperature and the type of mouthpiece. The temperature is the most damaging parameter in OEM1. However, the pressure and the exposure time are higher in OEM2. The remaining parameters can be assumed equal.

## BIBLIOGRAFÍA

- Awaja, F.; Gilbert, M.; Kelly, G.; Fox, B. & Pigramb, P.J. (2009). Adhesion of polymers. *Polymer Science* 34: 948–968.
- Bentley, J. & Turner, G.P.A. (1999). Química y tecnología de pinturas y revestimientos. 1ª edición. AMV Ediciones. Madrid (España).
- Deng, K.; Winnik, M. A.; Yan, N.; Jiang, Z.; Yaneff, P.V. & Ryntz, R.A. (2009). Characterizing interfacial structure of TPO/CPO/TPO adhesive joints by PFM–AFM and SEM. *Polymer* 50: 3225–3233.
- Deng, K.; Felorzabih, N.; Winnik, M.A.; Jiang, Z.; Yin, Z.; Liu, Y.; Yaneff, P.V. & Ryntz, R.A. (2009). Influence of position and composition on adhesion to injection-molded TPO plaques as model automotive parts. *Polymer* 50: 5084–5093.
- Ernst, E.; Reußner, J.; Poelt, P. & Ingolic, E. (2005). Surface Stability of Polypropylene Compounds and Paint Adhesion. *Journal of Applied Polymer Science* 97: 797–805.
- Farris, S.; Pozzoli, S.; Biagioni, P.; Duó, L.; Mancinelli, S. & Piergiovanni, L. (2010). The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers - A review. *Polymer* 51: 3591-3605.
- Pijpers, A.P. & Meier, R.J. (2001). Adhesion behaviour of polypropylenes after flame treatment determined by XPS(ESCA) pectral analysis. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 121: 299–313.
- Sathyanarayana, M.N. & Yaseen, N. (1995). Role of promoters in improving adhesion of organic coatings to a substrate. *Progress in Organic Coatings* 26: 275-313.
- Yin, Z.; Ma, Y.; Chen, W.; Coombs, N.; Winnik, M.A.; Ryntz, R.A. & Yaneff, P.V. (2005). Adhesion of CPO onto high modulus TPO: Lap-shear tests in conjunction with microscopy studies of the fracture surface structure. *Polymer* 46: 11610–11623.
- Yin, Z.; Yang, J.; Coombs, N.; Winnik, M.A.; Ryntz, R.A. & Yaneff, P.V. (2007). Quantitative probing the interfacial structure of TPO/CPO blends by transmission electron microscopy via EDX. *Polymer* 48: 1297-1305.



