

Dra. Carmen González Azón
Departament Enginyeria Química

Dr. José María Gutiérrez González
Departament Enginyeria Química

Sr. Luis Martínez Barrio
AkzoNobel Car Refinishes



Treball Final de Grau

**Optimization of automotive clearcoat application properties.
Optimización de las propiedades de aplicación en barnices de
automoción.**

Raquel Castilla Mesa

January 2014



Dos campus d'excel·lència internacional

B:KC Barcelona
Knowledge
Campus

HUB Health Universitat
de Barcelona
Campus

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



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

Para empezar un gran proyecto, hace falta valentía. Para terminar un gran proyecto, hace falta perseverancia.

Anónimo

Mi más sincero agradecimiento a Luis Martínez y su equipo de AkzoNobel Barcelona por hacer posible la realización de este proyecto, por todas las lecciones recibidas y la inestimable ayuda en muchos momentos y a Carmen González y Jose María Gutiérrez por las indicaciones y consejos recibidos. Mil gracias a mi familia y amigos porque sin su apoyo y paciencia esto no hubiera sido posible.

REPORT

CONTENTS

SUMMARY	3
RESUMEN	5
1. INTRODUCTION	7
1.1 INTRODUCTION TO PAINT TECHNOLOGY	7
1.1.1 Composition of paint	7
1.1.2 types of paint according to its function	8
1.1.3 1-K and 2-K technology	8
1.2 AUTOMOTIVE CLEARCOATS	9
1.2.1 Automotive clearcoats properties	9
1.2.2 Clearcoat paint defects	11
2. OBJECTIVES	13
3. MATERIALES Y MÉTODOS	14
3.1 PREPARACIÓN DE BARNICES EN EL LABORATORIO	16
3.2 APLICACIÓN DE BARNICES	17
3.3 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS BARNICES	18
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1 USO DE ACETATO BUTIRATO DE CELULOSA CONJUNTAMENTE CON RESINA SCA EN UN BARNIZ COMERCIAL DE BASE ACRÍLICA. ESTUDIO Y OPTIMIZACIÓN	27
4.1.1 Selección de las formulaciones iniciales y evaluación de las propiedades de descuelgue, dureza y aspecto	27
4.1.2 Selección de las formulaciones finales y evaluación de las propiedades de	35

descuelgue, dureza y aspecto	
4.1.3 Evaluación de las resistencias mecánicas y químicas	42
4.1.4 Estabilidad de barnices	45
4.2 MEJORAS POTENCIALES DEL USO DE CAB	46
4.2.1 Influencia de CAB en las marcas causadas por el empaquetado de piezas	46
4.2.2 Influencia de CAB en el pulido de un barniz de baja dureza	47
4.2.3 Influencia de CAB en el estudio de resistencia a la abrasión	48
5. CONCLUSIONS	49
6. REFERENCES AND NOTES	51
APÉNDICES	53

SUMMARY

The present project is made by AkzoNobel Car Refinishes and Chemical Engineering department of Universidad de Barcelona collaboration. This is focused on automotive clearcoat properties improvement. Throughout history the use of plastic in the vehicle manufacture has increased due to its low cost, its low weight and its resistance. Due to plastic surface is in contact with chemistry and climatic agents this surface needs to be protected. One of the protective layer applied on the plastic surface is the clearcoat. Clearcoats must have some properties and pass some requirements to warrant a quality cover.

Binders are a clearcoat component which are responsible of the clearcoat properties; it is common using different types of resins to get optimal properties. In the automotive industry clearcoats are applied in the painting line with the substrate in a vertical position. At time of application clearcoats are subjected to high efforts, that's why they have a low viscosity. In order to dry the clearcoats film thinners have to evaporate so after the application the substrate with the clearcoat applied remains vertically while thinners are evaporating. If the clearcoat viscosity does not grow quickly, it is common that steaks appear on the paint layer, causing a paint defect called sagging. To avoid this problem the clearcoat used in this project incorporates antisagging binders (SCA) which are poliurea crystals. When the effort stops between the molecules of poliurea intermolecular links are established, making a tridimensional structure in the clearcoat that provide viscosity to the clearcoat film applied. On the other hand after having applied the film clearcoat it must flow (level) enough in order to have a good appearance.

When the clearcoat has dried some automobile pieces are packed, the clearcoat needs to have hardness enough to avoid packaging marks.

In this project AkzoNobel clearcoat the addition of cellulose acetate butyrate in an AkzoNobel commercial clearcoat formulation is studied to obtain a hardness and appearance improvement and sagging reduction. On the other hand it is studied how CAB addition affects on packaging marks, on a commercial clearcoat polish and on abrasion resistance.

To reach the objective versions of the standard AkzoNobel clearcoat are made by the total or partial SCA replacement by CAB, mixing both resins or adding a little amount of CAB in the formulation. The hardness, sagging and appearance results obtained are compared.

From the results evaluation the clearcoat prototypes that reach the objectives better maintain the initial SCA amount in the formulation and have a little amount of CAB addition. When SCA is replaced total or partial by CAB some properties get worse, that's why the best formulation has a amount of CAB between a 1% to 3%.

In addition it is demonstrated that CAB addition gets hardness clearcoat bigger during the first hours after the clearcoat drying keeping physical-chemical resistances. The more amount of CAB added, the more initial hardness obtained, that's why adding CAB packaging marks are reduced. Moreover the clearcoat polish is easier with a CAB addition but CAB addition does not influence on the final gloss after the abrasion test.

RESUMEN

El presente proyecto es fruto de la colaboración de la empresa AkzoNobel Car Refinishes y el Departamento e Ingeniería Química de la Universidad de Barcelona. Éste se centra en la mejora de las propiedades de los barnices de la industria de automoción.

A lo largo de la historia se ha incrementado la utilización de plásticos en la fabricación de los vehículos por su bajo coste, su bajo peso y su elevada resistencia. Debido a que la superficie del plástico está en contacto con agentes químicos y climáticos, esta superficie necesita ser protegida. Una de las capas de protección que se aplican en la superficie de los plásticos son los barnices. Estos barnices deben tener una serie de propiedades y cumplir una serie de exigencias para garantizar una calidad del recubrimiento.

De los componentes de los barnices que tienen un papel importante en las propiedades de del recubrimiento destacan las resinas; es común la combinación de resinas para obtener propiedades de barniz óptimas. En la industria de automoción los barnices son aplicados en las líneas de pintado con el sustrato en posición vertical. En el momento de la aplicación el barniz está sometido a un esfuerzo elevado, por lo que presenta baja viscosidad. Para que el barniz seque necesita evaporar los disolventes que lo componen, así que el sustrato con la película de barniz aplicada permanece en la línea de pintado en posición vertical mientras que los disolventes se evaporan. Es necesario que una vez aplicado el barniz aumente rápidamente su viscosidad para evitar el escurrimiento del barniz en forma de gotas, provocando un defecto denominado descuelgue. Para ello el barniz estudiado en este proyecto incorpora resinas antidescuelgue (SCA) que son agujas de poliurea. Cuando cesa el esfuerzo, estas agujas forman enlaces intermoleculares creando una estructura tridimensional en el barniz que aporta viscosidad a la película de barniz aplicada. Conviene que la viscosidad de la película sea la adecuada para que, evitando el descuelgue, permita al barniz fluir lo suficiente para nivelar la película y que el recubrimiento final tenga un buen aspecto.

Tras el curado de el barniz algunas piezas se empaquetan, por lo que conviene que el barniz presente una dureza suficiente para evitar la presencia de marcas causadas por el empaquetamiento.

En el presente proyecto se estudia la incorporación de acetato butirato de celulosa (CAB) en la formulación de un barniz comercial de AkzoNobel como adición o sustitución total o parcial de la resina SCA con el fin de mejorar la dureza y el aspecto del barniz y minimizar el descuelgue. Por otra parte se estudia la influencia de la adición de CAB en las marcas causadas por el empaquetado de piezas, en el pulido de barnices y en la pérdida de brillo tras la abrasión.

Para cumplir el objetivo, se preparan variantes del barniz estándar de AkzoNobel sustituyendo el contenido de SCA presente en éste por CAB, combinando ambas resinas en distintas proporciones o añadiendo un pequeño porcentaje de CAB a la formulación estándar y se comparan los resultados de dureza, descuelgue y aspecto obtenidos frente al estándar.

Tras la evaluación de los resultados se observa que los prototipos de barniz que mejor cumplen los objetivos propuestos conservan el porcentaje inicial de SCA del barniz de AkzoNobel y presentan un porcentaje bajo de CAB. Cuando se sustituye parcialmente o totalmente el contenido de SCA por CAB empeora alguna de las propiedades mencionadas, por lo que se concluye que en éste barniz debe utilizarse el CAB como una sobreadición (entre un 1 y un 3% en la formulación).

En cuanto a la reducción de las marcas de empaquetamiento se puede concluir que la adición de resina CAB en este barniz aumenta la dureza en las primeras horas tras el curado y no empeora las resistencias mecánicas y químicas del barniz. A mayor adición de barniz mayor dureza presenta éste. La adición de CAB reduce las marcas causadas en el empaquetado, ya que éstas dependen directamente de la dureza del recubrimiento en las primeras horas tras el curado. Por otra parte la adición de CAB hace que sea más fácil pulir un barniz sin influir en el brillo que presenta el barniz tras el ensayo de abrasión.

1. INTRODUCTION

Throughout history factors to keep in mind in automobile manufacturing have progressed. One of these factors has been the materials chosen. Every day the use of plastic in the vehicle manufacture has increased due to its low cost, its low weight and its resistance. The plastic surface is in contact with chemistry and climatic agents, such as the sun, the rain, the wind, humidity or some fluids like petrol. In addition it suffers wearing down owing to daily use; it is exposed to abrasions, scratch marks and dents.

1.1 INTRODUCTION TO PAINT TECHNOLOGY

In order to reduce this damage, coatings are applied to the surface. These coatings not only protect the surface, but also decorate, colour and dissimulate the surface's irregularities. Paint is a versatile coating, that's why it's possible to apply it on any geometry and with a lot of application methods. Paint is a heterogeneous mixture of a solid phase (pigment) into a liquid phase (binder)¹.

1.1.1 Composition of paints

Paint is compound of:

- Resins: they are called also binders because they take care of the adhesion between paint and substrate. Most of the paint properties, such as mechanical and chemical resistance, depend on the binder used. There are many types of binders like polyesters, acrylic resins or epoxy resins, for example. In a formulation it's common to use different types of binder to get optimal properties.
- Pigments: they are microscopic particles of organic or inorganic origin. Pigments provide colour and opacity. They are not soluble in the paint, so they are suspended in it. They not only decorate but also protect.

¹ MOYA, J.A. Introduction to paint technology

- Thinners: they are used to dissolve the binders and adjust paint viscosity. After having applied the paint, thinners evaporate with more or less speed depending on their volatility. In this way they help to dry the coating.

Depending on the thinners used, there are two types of paint. Solvent-borne uses organic solvents while “water-based paints” use water and hydrophilic thinners. In this project all the paints used are SBCC (Solvent Borne Clearcoat).

- Additives: they are components for paint properties improvement. There are many types of additives: leveling, dryers, rheology modifiers, non-cratering agents...

1.1.2 Types of paint according to its function

There are four types of paint according to its function:

- Primer: it is applied directly on the material surface to guarantee the adhesion between paint and substrate, to protect the piece from the action of the thinners and to fill the materials pores, obtaining a smooth surface where basecoat will be paint.
- Basecoat: it is applied after the primer, giving the desired colour. It is poor in gloss and chemical resistance, so it needs another coat to be protected.
- Clearcoat: it is the last coat applied. It provides weather resistance, chemistry resistance and good appearance.
- Topcoat: it has composition and properties similar to a clearcoat, but it is pigmented.

These types present different properties, that's why in the automotive industry, more than one layer is applied to warrant the highest protection and to provide the desired colour. On the surface of a plastic it is normal to paint three layers; the primer, then the basecoat, and finally the clearcoat.

1.1.3 1-K and 2-K Technology

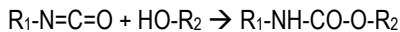
There are two types of paint according to its mechanism to form the dry film. There are the 1-K paints. These are systems made by one only component. All the paint is commercialized in

one container and it is stable until its application. When it is applied it can dry by three mechanisms:

- Thinners evaporation: the binder's molecules are big enough to achieve good film characteristics after the film creation. The drying is just physical.
- Thinners evaporation and binder agents oxidation: oxygen and water steam react with the drying binder agents and with another unsaturated compounds, to produce free radicals producing the polymerization chain.
- Reaction between paint components with high temperature.

On the other hand there are the 2-K paints. This kind of paint is commercialized in more than one container because it contains component that react at low temperature. The typical reactions in this kind of systems are:

- Polyurethane formation: the reaction between isocyanate and polyalcohols.



- Epoxydic reactions: the reactions between an epoxydic binder and polyamides.

The primer and the clearcoats in this project are 2K polyurethane and the basecoat is a 1-K paint which dries evaporating its thinners.

1.2 AUTOMOTIVE CLEARCOATS

In this project we will focus on the study and modification of the automotive clearcoats properties. As it has been explained, a clearcoat is a heterogeneous mixture composed by resins, additives and thinners used to protect plastic parts.

1.2.1 Automotive clearcoat properties

The clearcoats must pass the requirements imposed by the OEMs. An OEM (Original equipment manufacturer) is the brand property who manufactures the cars, like for example Ford, Renault... The properties needed in a clearcoat are:

- Gloss: it is a visual impression resulting from surface evaluation; the more direct light is reflected, the more obvious the impression of gloss will be². There are high gloss, middle gloss and matte clearcoats.
- Levelling: it is the clearcoat stretching on the surface. If there is a bad levelling, perceptible waves are caused. This is called orange peel. Orange peel can be seen on high gloss surfaces as a wavy pattern of light and dark areas. Depending on the slope of the structure element the light is reflected in various directions. Only the elements reflecting the light in the direction of the human eyes are perceived as light areas.
- Image definition (DOI): clarity with which an object is reflected. It indicates the image quality in short distances. The more DOI, better the reflection.
- Transparency: the clearcoat mustn't modify the layer that is protecting.
- Hardness: scratch resistance. The automotive clearcoat needs to withstand stone chips, brushes, hailstones, and other circumstances that can cause scratching.
- Chemical and weather resistance: the clearcoat needs to withstand humidity, acids and alkali solutions, cleaner fluids... without modifying its properties.
- Adhesion: a good bond between the previous layer and the clearcoat is required.
- Wetting capacity: is the minimum clearcoat thickness necessary to have a homogeneous film³. If the clearcoat surface tension and the substrate one are similar, the system will have a good wetting capacity. Wetting capacity gives information about the levelling. The more wetting capacity, the more levelling.
- Stability: the clearcoat needs to be stable with the time and with the temperature variations, without phases separation or the formation of gels and it should maintain its properties.
- Solid content: is the non-volatile material contained in the clearcoat. It indicates the quantity of dry film that will remain after the thinners' evaporation.

² BYK, Soluciones para el Control de Calidad de Recubrimientos y Plásticos. 2008-2009.

³ MURO, A. Barnices de automoción: control y optimización de las propiedades de barnices con modificador reológico (SCA). Trabajo final de carrera. UNIVERSIDAD DE BARCELONA.

In order to evaluate all these properties there are some equipment and techniques. They will be explained in the Materials and Methods section. Each OEM imposes the minimum value of these properties that the clearcoat has to achieve.

1.2.2 Clearcoat paint defects

Clearcoats can present problems during the application. It is possible that these problems originate defects on the painted surface. It is important to study these defects in order to reduce and correct them and to obtain quality paint. The common defects are shown below.

- **Sagging:** is the presence of steaks or tears on the paint layer, specially on the edges and corners of the piece⁴ (because in these areas paint has tendency to accumulate). This can be produced because drying speed is too slow, the paint's viscosity is too low, there is too thickness layer, the paint flow is too high or the drying time between layers is insufficient.
- **Popping:** it consists in little holes apparition on the film' surface. If the surface film dries too fast, it complicates the thinners evaporation and they cause holes when they are leaving⁵.
- **Orange peel:** lack of paint levelling that causes a wavy appearance. This defect is produced by a lack paint extension due to a fast film fixation. This is related with fast evaporating thinners, high application viscosity, high drying speed or low thickness layer.
- **Cratering:** holes apparition due to lack of wetting paint capacity.
- **Lack of gloss:** this is produced as a result of humidity condensation on the surface or owing to previous layers dry problems.
- **Inclusions:** dust particles or dirt retained under the clearcoat layer. To avoid this clearcoat must be filtered, the pieces must be rusty and the paint robot must be clean.

⁴ MOYA, J. A. Introduction to paint technology

⁵ BASTER, R. Curso de aplicaciones Industriales.

- Low hardness (tacking): paint films is too soft for a correct manipulation owing to the drying time is too short, the drying temperature is too low, there is a heavy solvent retention or the paint layer is too high.

The following image shows the defects previously explained.



Figure 1. Clearcoat paint defects
(image from Porta, E. Curso de Pintado de elementos plásticos. Documentación interna.)

Some of these defects are studied in this project, in Materials and Methods section the evaluation methods will be explained.

2. OBJECTIVES

Binders are an essential automotive clearcoat component because they are responsible of chemical and mechanical resistances and of the final clearcoat properties. It is common using different types of resins to get optimal properties and to minimize clearcoat defects. In the automotive industry clearcoats are applied in the painting lines in a vertical position. At time of the application clearcoats are subjected to high efforts, that's why they have a low viscosity. After the application the clearcoat remains vertically in the painting line while the thinners evaporate. If the clearcoat viscosity does not grow quickly, it is common that sagging happens, as it has been explained in the Introduction. On the other hand after having applied the clearcoat it must level enough in order to have a good appearance. It is important getting a balance to avoid the sagging and having a good levelling. When the clearcoat has dried some automobile pieces are packed, the clearcoat needs to have hardness enough to avoid packaging marks.

The main aim of this project is hardness and appearance improvement and sagging reduction in an AkzoNobel acrylic base clearcoat. This clearcoat uses antisagging binders (SCA). By the experimentation the effect on the covering quality will be studied by the total or partial SCA binder replacement, adding cellulose acetate butyrate (CAB); keeping physical-chemical properties effectiveness. SCA and CAB have different chemistry actuation models, that's why it is studied the use together and separated of this two resins to optimize the properties.

Moreover it is studied how CAB addition affects on packaging marks, on a commercial clearcoat polish and on abrasion resistance.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de este proyecto se estudia un barniz (clearcoat) de base acrílica producido y comercializado por AkzoNobel Car Refinishes y variantes de éste. Este barniz está compuesto por:

- Resina acrílica
- Resina con agente antidescuelgue (SCA)
- Agente control reológico
- Agente estabilizador
- Reductor tensión superficial
- Agente nivelante y de humectación de sustrato
- Disolventes orgánicos

Este barniz utiliza tecnología 2-K. Para comercializarlo se presenta por una parte lo mencionado anteriormente y por otra un reticulante (catalizador) que contiene isocianatos. Estos isocianatos reaccionan con los hidroxilos presentes en el barniz dando lugar a poliuretano.

Este barniz se comporta como un fluido no newtoniano ya que su viscosidad depende del gradiente de velocidad con el que se trabaja. Al ser sometido a esfuerzos elevados, disminuye su viscosidad ya que reorienta sus moléculas y cadenas en dirección de la cizalla. Éste presenta además un comportamiento tixotrópico, la viscosidad disminuye con el tiempo de aplicación del esfuerzo. La explicación reside en que entre moléculas presentes en el barniz se establecen uniones intermoleculares que al estar sometidas durante un tiempo a un esfuerzo se rompen, disminuyendo la viscosidad del fluido. Cuando el esfuerzo cesa se vuelve a formar una estructura tridimensional y aumenta la viscosidad de éste.

El barniz comercial de AkzoNobel presenta un 15% de resina SCA. Las resinas SCA (Sag Control Agents) contienen moléculas de poliurea formadas por la reacción de grupos amina con isocianatos. Las moléculas de poliurea formadas se enlazan entre ellas a través de puentes de hidrógeno, formando un esqueleto suspendido en el barniz que incrementa su viscosidad. Un barniz que contiene resinas SCA presenta una alta tixotropía. Mientras se está aplicando el barniz, éste está sometido a un alto esfuerzo (shear rate elevado) por lo que el enlace entre moléculas de poliurea se rompe y el fluido presenta baja viscosidad. Una vez el barniz es aplicado permanece en reposo, las moléculas de poliurea establecen puentes de hidrógeno aumentando la viscosidad del barniz y minimizando el descuelgue.

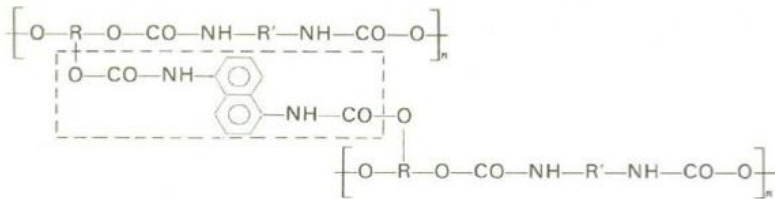


Figura 2. Estructura de una resina SCA con enlaces de poliurea

En el presente proyecto se introduce el uso de acetato butirato de celulosa (CAB) para controlar la tixotropía del barniz y se estudia la posible sustitución total o parcial de resinas SCA. Las moléculas de CAB son ésteres de celulosa que aportan secado físico al sistema, favoreciendo la evaporación de los disolventes tras la aplicación y minimizando así el descuelgue. Éste presenta la siguiente estructura:

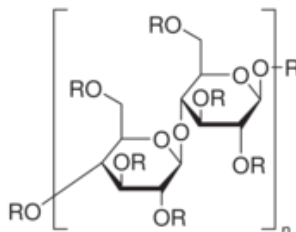


Figura 3. Estructura del acetato butirato de celulosa

Para ello se diseñan distintos prototipos del barniz anterior variando el porcentaje de resina SCA e introduciendo CAB, se comparan propiedades como el descuelgue, el aspecto y la dureza con el barniz estándar de Akzo Nobel.

A continuación se detallan las técnicas y métodos utilizados.

3.1 PREPARACIÓN DE BARNICES EN EL LABORATORIO

Para la realización de este proyecto se han fabricado los distintos barnices, emulando la producción industrial, a escala de laboratorio.

Para la fabricación de los prototipos se añaden los componentes mencionados anteriormente por el orden y las cantidades indicadas en la fórmula bajo agitación. Para ello se utilizan agitadores tipo Vollrath a 750 rpm. A las variantes del barniz comercial utilizados se les añade CAB. Éste se presenta como un sólido y precisa ser disuelto a partes iguales en peso en acetato de butilo. Para ello se utiliza un agitador dispermat tipo cowless.



Figura 4. La imagen de la izquierda muestra un agitador tipo Vollrath y la de la derecha un agitador tipo cowless.

Debido a que los distintos barnices se pintan en una campana electrostática, tras la adición de todos los componentes del barniz indicados anteriormente es necesario reducir su resistividad a la que especifica su hoja técnica, utilizando una disolución reductora. Si la resistividad de la pintura es adecuada se facilita la dirección de las partículas de pintura hacia

los paneles, evitando un gasto de pintura excesivo, ya que está se aplica gracias a la diferencia de potencial que se crea entre la pintura en la campana electrostática y los paneles. Si la resistividad es demasiado baja puede producirse un cortocircuito en la instalación y producir serios daños. La resistividad se mide con el aparato de medición de conductividad BYK LC2 de BYK-Gardner.

Para aplicar el barniz es necesario ajustarlo a la viscosidad de aplicación con el disolvente indicado, según especifica la hoja técnica y añadirle el porcentaje de endurecedor necesario, ya que se trata de un sistema 2-K. Para ajustar la viscosidad se utilizan las copas consistométricas, con las cuales no es necesario saber la viscosidad absoluta de la sustancia, sino el tiempo que tarda en vaciarse la copa. El tiempo de vaciado de las copas se puede asociar a un valor tabulado de viscosidad absoluta. En este caso los barnices se aplican con una viscosidad de 18 segundos medido en una copa Ford 4 a 20°C.



Figura 5. La imagen de la izquierda muestra una copa consistométrica FORD 4 y la de la derecha el instrumento de medición de conductividad BYK LC2

3.2 APLICACIÓN DE BARNICES

Dependiendo de los ensayos a realizar, se pintan los barnices en un u otro sustrato. Antes de pintar los sustratos es necesario desengrasarlos con isopropanol para eliminar la suciedad que pueda haber. El pintado de las piezas es realizado por un robot de pintado (LabPainter). Éste posee una campana electrostática y una pistola aerográfica; en el presente proyecto las

piezas metálicas se pintan con campana electrostática y los sustratos plásticos con la pistola aerográfica. La figura 6 muestra el robot de pintura utilizado en este proyecto.

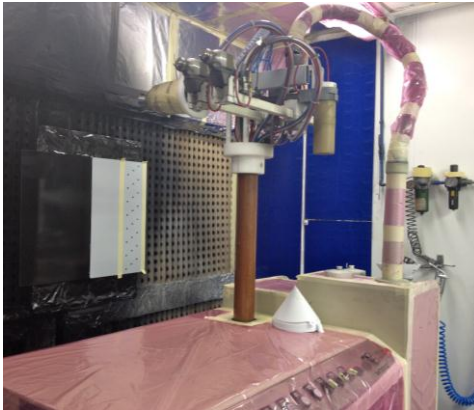


Figura 6. Robot de pintado LabPainter

Este robot dispone de varios programas automáticos de pintado para conseguir el micraje de pintura deseada según el contenido en sólidos que posee la pintura y la viscosidad de aplicación de ésta. En los siguientes apartados se detallará cómo se ha pintado cada sustrato para las diferentes pruebas realizadas.

Tras la aplicación del barniz, éste se deja 10 minutos a temperatura ambiente y se cura 30 minutos a 80°C para que se evaporen los disolventes y se forme la película seca.

Todas las aplicaciones se han realizado en condiciones controladas de temperatura y humedad, concretamente a 24°C y 65% de humedad.

3.3 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS BARNICES

A continuación se detallan cómo se han desarrollado los diferentes ensayos realizados a los prototipos estudiados.

3.3.1 Medida del descuelgue y del aspecto

Para la evaluación del descuelgue y del aspecto se aplica una base de color negro sobre paneles metálicos de Coil-coating. Estos paneles están estandarizados y poseen unos agujeros para provocar en esta zona el descuelgue. La base de color negra se aplica para reproducir con mayor fidelidad el pintado industrial del automóvil y para facilitar la observación visual y poder detectar problemas como piel de naranja. Tras aplicar el color se deja 10 minutos a temperatura ambiente para facilitar la evaporación de los disolventes y se aplica el barniz. Para aplicar el barniz se utiliza un programa del robot de pintado que consigue establecer un gradiente de micraje de barniz a lo largo del panel. Una vez aplicado el barniz se cura tal y como se ha explicado anteriormente. La figura 7 muestra una placa aplicada.

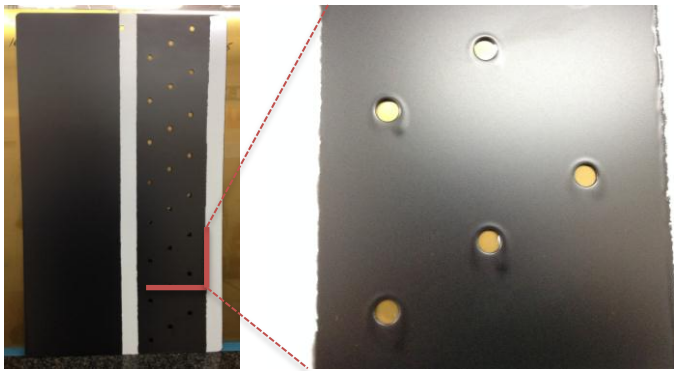


Figura 7. Placa aplicada para la evaluación de descuelgue.

Como se puede observar en la figura 7 alrededor de los orificios de la placa se forman unas lágrimas, estas lágrimas es lo que se llama descuelgue. En la industria de automoción se considera descuelgue cuando la lágrima medida desde la parte inferior del orificio hasta el final de ésta alcanza los 3 milímetros. La primera lágrima que mide 3 milímetros va asociada a un micraje de barniz. Para la medición del micraje se utiliza el medidor de espesores MiniTest 2100. El micraje de barniz medido será la diferencia entre la zona de la placa sin pintar y la zona pintada de barniz. En el presente proyecto se mide el micraje de barniz pintado para 3, 4 y 5 milímetros de gota formada.

Para la evaluación del aspecto se utiliza el micro-wave-scan de BYK-gardner. Para ello se realizan medidas de definición de imagen, onda corta (SW) y onda larga (LW) y ratio para evaluar el aspecto de los diferentes prototipos. Las ondulaciones de las pinturas de automóvil oscilan entre 0,1 y 30 milímetros de longitud. Cuanto mayor son estas ondulaciones reflejadas, peor aspecto presenta la pintura. El wave-scan analiza las estructuras en un trayecto definido sobre la muestra en función del tamaño de éstas. Debido que para el ojo humano la visibilidad de las estructuras depende de la distancia de observación, el wave-scan divide la señal de medición; el valor de onda corta indica las estructuras de 0,3 a 1,2 milímetros de longitud de onda, mientras que la onda larga indica las estructuras de 1,2 a 12 milímetros de longitud de onda⁶. Cuanto menor son los valores de onda corta y onda larga proporcionados por el wave-scan, mejor es el aspecto y, por tanto, mejor nivelación presenta la pintura. Para facilitar la interpretación de los resultados éste aporta la medida del ratio. El ratio es una función matemática que relaciona onda corta y onda larga. Cuanto mayor es el ratio, mejor aspecto presenta la superficie. La definición de imagen informa de la nitidez de la imagen que se refleja. A mayor nivelación y definición de imagen disminuye el defecto de piel de naranja, explicado anteriormente. Estas medidas se realizan a espesores de barniz de 20, 25, 30, 35 y 40 micrómetros.



Figura 8. Micro-wave-scan de BYK-gardner.

⁶ BYK, Soluciones para el Control de Calidad de Recubrimientos y Plásticos. 2008-2009

Cuando la lectura se realiza a micraje más alto de barniz mejor es el aspecto de éste, por lo que conviene que el barniz descuelgue lo más tarde posible para tener un buen acabado y un buen aspecto.

3.3.2 Medida de la dureza

Para la medición de la dureza se utiliza un instrumento de laboratorio de medición de dureza según König. Este proceso de ensayo para la evaluación de la dureza utiliza como medida la amortiguación de un péndulo. Para ello se pintan cristales con los diferentes barnices y se coloca el péndulo con dos bolas de acero inoxidable sobre la película de barniz. Este proceso se repite con espesores de barniz de 20, 25, 30, 35 y 40 micrómetros. En el momento de hacer que el péndulo oscile, las bolas ruedan sobre la superficie pintada y ejercen una presión sobre la superficie. La resistencia al choque más o menos intensa depende de la elasticidad⁷. A menor resistencia, mayor será el número de oscilaciones y mayor será la dureza de la superficie.



Figura 9. Medidor de dureza de BYK-Gardner con péndulo König
(imagen extraída de www.Byk-Gardner.com, 20/12/13)

⁷ BYK, Soluciones para el Control de Calidad de Recubrimientos y Plásticos. 2008- 2009

El péndulo König posee un tiempo de oscilación de 1,4 segundos, por lo que para obtener el resultado de dureza multiplicaremos el número de oscilaciones por este valor.

En la industria de automoción se considera que la pintura aplicada está totalmente seca una vez transcurridos 7 días a temperatura ambiente, por lo que la dureza varía con el tiempo dentro de este intervalo. Por ello se realiza el ensayo descrito anteriormente a la hora, las 24 horas y las 96 horas de haber sido pintados los barnices.

3.3.3 Evaluación de las resistencias mecánicas y químicas

Para la aceptación de un barniz en la industria de automoción debe cumplir una serie de exigencias impuestas por OEMs. Para ello las OEMs especifican una serie de ensayos a realizar para cumplir resistencias mecánicas y químicas. En este proyecto se utilizarán algunos métodos utilizados por OEMs para corroborar la adherencia del barniz a la capa de color y las resistencias químicas que simulan situaciones cotidianas como un arañazo en el coche, lavar el coche con agua a presión, que salte gravilla circulando por la carretera con una cierta velocidad o las marcas causadas por distintos productos que pueden acabar en la superficie del coche. Para ello se pintan paneles de PC-ABS con una imprimación estándar de AkzoNobel. Esta imprimación es 2-K, se deja 10 minutos a temperatura ambiente y se cura 30 minutos a 80°C. A continuación se pinta una base negra estándar y se deja 10 minutos a temperatura ambiente para que evaporen los disolventes, a continuación se pintan los prototipos de los barnices con un espesor de 30 micrómetros y se curan como se ha explicado anteriormente. Los ensayos a los que se someten los paneles pintados son los mostrados a continuación, por razones de confidencialidad no se explicarán las condiciones exactas de cada ensayo.

- Ensayo de adherencia: se realizan 8 cortes paralelos y 8 perpendiculares que lleguen al sustrato formando una cuadrícula como se muestra a continuación, se pega sobre la cuadrícula una cinta adhesiva y se arranca de forma rápida.

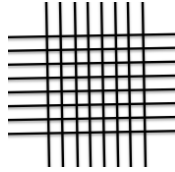


Figura 10. Cuadrícula para ensayo de adherencia.

- Ensayo de chorro de vapor: se realizan dos cortes que lleguen al sustrato en forma de cruz. La zona de la cruz se somete a un chorro de presión de vapor y se observa si hay desprendimiento de pintura. Este ensayo se realiza según la norma PV1503 de la especificación TL211 de Volkswagen.

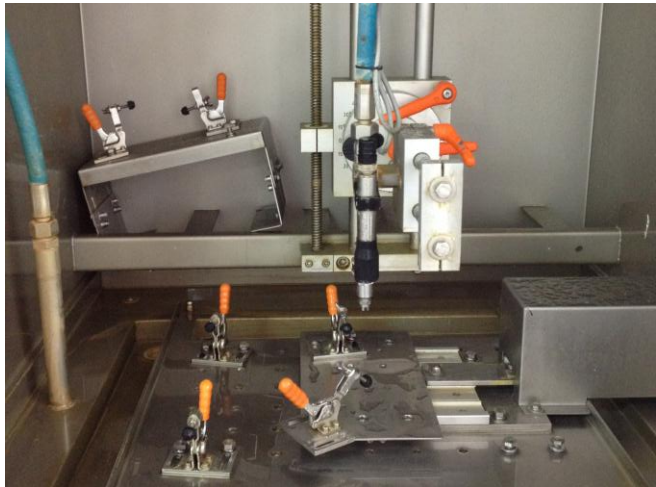


Figura 11. Máquina de ensayo de chorro de vapor.

- Ensayo de gravillonado: se lanza granalla de acero canteado sobre la placa utilizando el equipo mostrado a continuación. Este ensayo se realiza según la norma DIN EN ISO 20567-1 (método B) de la especificación TL211 de Volkswagen.



Figura 12. Máquina de ensayo de gravillonado

- Resistencias químicas: se evalúa la marca que deja la gasolina, el líquido de frenos, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, resina de árbol y pancreatina según especifican algunas de las OEMs.

3.3.4 Pulido de un barniz

Para comprobar el pulido del barniz se pintan paneles metálicos de Coil-coating con una base negra estándar y tras 10 minutos de reposo de éste, para favorecer la evaporación de los disolventes, se aplica el barniz y se cura tal y como se ha explicado en los apartados anteriores. El barniz se pule 30 minutos después de su curado.

Para pulir el barniz primero se limpia la superficie con agua y, a continuación, se devasta con una placa de cobalto. Las impurezas que puedan quedar del devastado se limpian con un trapo y se lija con una lijadora eléctrica roto-orbital a velocidad mínima. Se limpia la superficie y se pule con una pulidora y un pulimento abrasivo industrial. Tras aplicar el mismo tiempo de lija y de pulido a los barnices se comprueba cuál presenta mejor aspecto.

3.3.5 Ensayo de abrasión

En la realización del ensayo de abrasión se compara el brillo inicial de la pieza con el brillo medido tras la realización del ensayo. La medida del brillo se realiza con el micro-gloss de BYK-Gardner a 20°. Conviene que la pérdida de brillo sea la menor posible. Ésta se calcula como la diferencia del brillo inicial y final dividida entre el brillo inicial. Para ello se utiliza el equipo de crockmeter que aparece en la fotografía. Este equipo realiza 10 frotos en la pieza. Los barnices evaluados para la realización de este ensayo son los mismos que lo utilizados para la evaluación de las resistencias mecánicas y químicas; paneles de PC-ABS pintados con una imprimación, una base negra estándar y los barnices a estudiar.

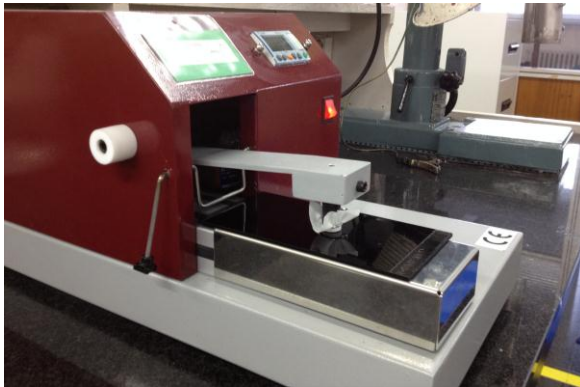


Figura 13. Equipo de crockmeter utilizado para el ensayo de abrasión.

3.3.6 Estabilidad de los barnices

Como se ha mencionado anteriormente, es necesario que un barniz sea estable durante su almacenamiento sin que se produzca separación de fases, formación de geles o cambios de las propiedades de éste. Por ello se comprueba la estabilidad de los barnices utilizados en la realización de este proyecto. La estabilidad se ensaya simulando un envejecimiento acelerado, sometiendo el barniz a temperaturas extremas de almacenamiento y comprobando visualmente

la variación en las propiedades mencionadas⁸. Para ello se agitan los distintos barnices y se diluyen a la viscosidad de aplicación. Se colocan 200 gramos de cada barniz en un recipiente de vidrio cerrado y se almacena durante 5 días a 45°C. Pasados los cinco días se comprueba visualmente el aspecto de las muestras, comparándolo con el de las muestras control (almacenadas a 23°C). Para asegurarse de que no hay formación de geles se realizan vertidos de cada barniz almacenado a 23°C y a 45°C. Para realizar un vertido se vierte una pequeña cantidad de barniz sobre una placa de vidrio (desengrasada con isopropanol previamente) en posición vertical. Una vez se han evaporado los disolventes se comprueba la presencia de geles o rugosidades de las muestras almacenadas a 23°C y a 45°C. La figura 14 muestra un vertido donde la pintura presenta geles e imperfecciones y un vertido de una pintura en perfecto estado.

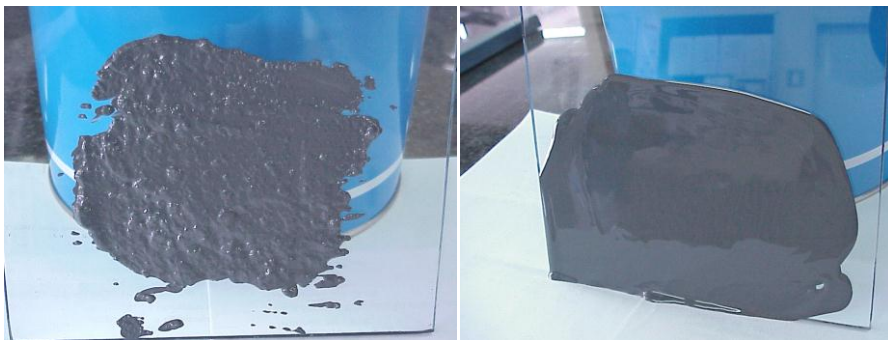


Figura 14. Vertido de una pintura con geles e imperfecciones (izquierda) y vertido correcto de una pintura (derecha)

⁸ MURO, A. Barnices de automoción: control y optimización de las propiedades de barnices con modificador reológico (SCA). Trabajo Final de Carrera. UNIVERSIDAD DE BARCELONA.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos experimentalmente en la realización de este proyecto. Éstos se presentan en dos apartados. Por una parte la mejora de las propiedades de un barniz comercial de AkzoNobel donde se evalúa la dureza, el descuelgue y el aspecto de variantes de este barniz, utilizando distintos porcentajes de resina SCA y CAB y por otra la influencia de la adición de CAB en pruebas realizadas a barnices comerciales.

4.1 USO DE ACETATO BUTIRATO DE CELULOSA CONJUNTAMENTE CON RESINA SCA EN UN BARNIZ COMERCIAL DE BASE ACRÍLICA. ESTUDIO Y OPTIMIZACIÓN.

La empresa AkzoNobel fabrica y comercializa un barniz de base acrílica que contiene un 47% de sólidos una vez éste está diluido y catalizado. Este barniz contiene un 15% de resina SCA, tal y como se ha explicado en el apartado de Materiales y Métodos. Esta resina SCA aporta tixotropía al barniz, aumentando la viscosidad de éste una vez aplicado y minimizando el descuelgue. Se quiere disminuir el descuelgue, aumentar la dureza y mejorar el aspecto mediante la incorporación de CAB a la formulación del barniz.

4.1.1 Selección de las formulaciones iniciales y evaluación de las propiedades de descuelgue, dureza y aspecto.

Inicialmente se prueban tres prototipos. En el primero se elimina toda la resina SCA de la formulación y se sustituye con la cantidad de CAB necesaria para mantener el contenido en sólidos (material no volátil) del barniz y el contenido de hidroxilos que, como se ha explicado anteriormente, reaccionan con los isocianatos del catalizador (Prototipo B). Los otros dos prototipos son combinaciones de ambas resinas. En la tabla que aparece a continuación se muestran los porcentajes de cada resina en la formulación. Todos los resultados se comparan con el barniz estándar de AkzoNobel (prototipo A).

Resina \ Prototipo	Prototipo			
	A (Estándar)	B	C	D
SCA	15%	0%	5%	10%
CAB	0%	5%	3%	1,5%

Tabla 1. Porcentaje de resina SCA y CAB en los prototipos iniciales.

De los cuatro prototipos anteriores se evalúa el descuelgue tal y como se ha explicado en el apartado de Materiales y Métodos. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 15.

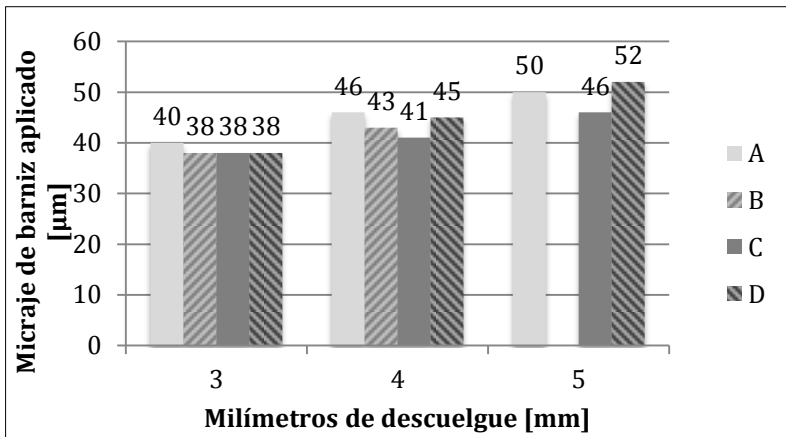


Figura 15. Descuelgue presentado por los prototipos de barniz A,B,C y D

Se puede observar que los prototipos B, C y D no mejoran respecto al estándar (A), pero tampoco presentan un descuelgue mucho mayor que éste. No se dispone del micraje asociado al descuelgue de 5 milímetros para el prototipo B debido a que en el gradiente de micraje establecido por el LabPainter al aplicar no se ha llegado a micraje suficiente.

En la evaluación del aspecto los resultados obtenidos fueron los siguientes. Por comodidad de interpretación de los resultados y debido a que son resultados preliminares sólo se presenta la lectura del ratio y de definición de imagen.

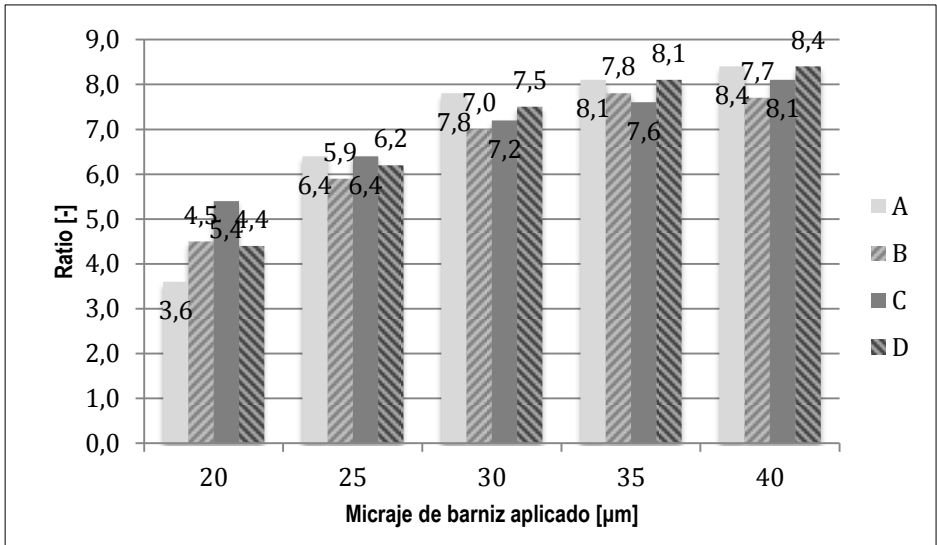


Figura 16. Nivelación de los prototipos A, B, C y D a distintos micrajes de barniz aplicado

Se observa que a 20 micrómetros de barniz aplicado todos los prototipos presentan mejor aspecto que el estándar, y a medida que aumenta el micraje de barniz aplicado todos presentan un aspecto similar. Además puede verse que a mayor micraje de barniz aplicado mejor aspecto presenta la superficie para cada uno de los prototipos. Como ya se explicó anteriormente, por esta razón conviene que el descuelgue de un barniz sea lo más tarde posible.

Si se observan ahora los resultados obtenidos de definición de imagen (DOI):

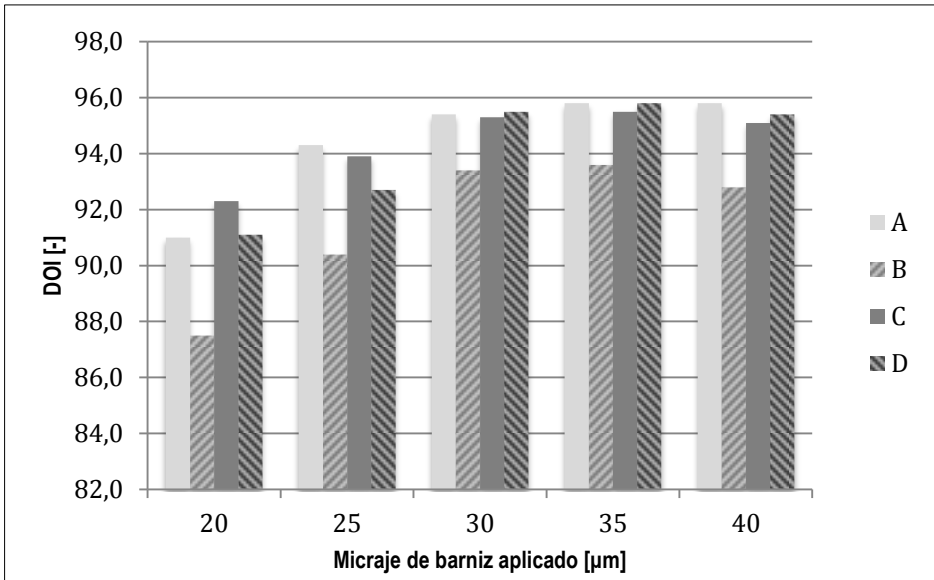


Figura 17. DOI de los prototipos A, B, C y D a distintos micrajes de barniz aplicado.

Se observa que la definición de imagen de A, C y D es similar y superior a la de B.

Los resultados obtenidos en el ensayo de dureza, medidos a la hora de aplicar y curar los barnices se muestran a continuación.

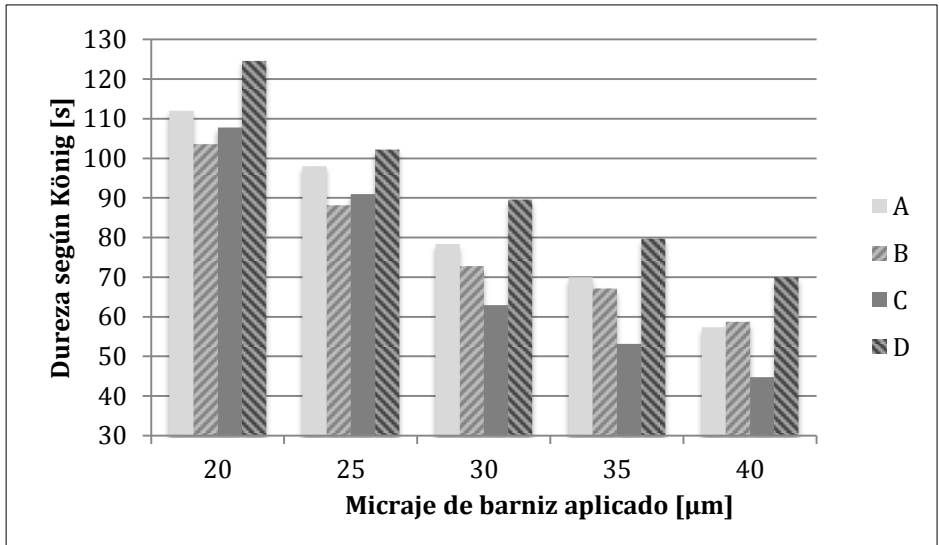


Figura 18. Durezas tras 1 hora de aplicación de los prototipos en función del micraje de barniz aplicado

Puede observarse que a medida que aumenta el micraje de barniz aplicado disminuye la dureza tras una hora de curado, esto es debido a que a mayor micraje de barniz, mayor es el tiempo necesario para que éste seque. Se observa que únicamente D aumenta la dureza respecto al estándar.

Evaluando los resultados obtenidos de descuelgue, aspecto y dureza puede verse que es necesario un porcentaje elevado de resina SCA en el barniz para que éste presente una elevada dureza superficial con poco tiempo tras el curado, pero con una adición de CAB la dureza de éste aumenta. Una sustitución de la resina SCA por CAB o la disminución de resina SCA en el barniz no mejora el descuelgue de éste, por lo que se descartan los prototipos B y C.

Se piensa ahora en probar nuevos prototipos con un contenido alto de SCA y una adición de CAB. Se prueban los siguientes prototipos:

Resina	Prototipo		
	E	F	G
SCA	10%	12%	15%
CAB	3%	2%	1%

Tabla 2. Porcentaje de resina SCA y CAB en los prototipos de la segunda fase.

Se procede de igual modo que con los prototipos anteriores. Los resultados obtenidos en la evaluación del descuelgue son los siguientes:

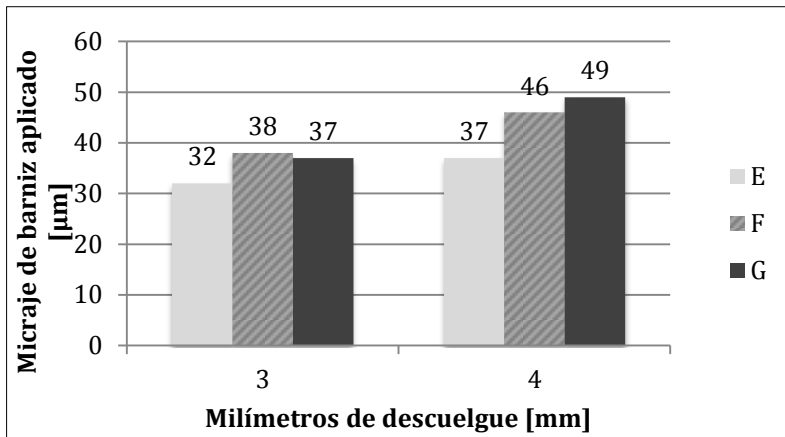


Figura 19. Descuelgue presentado por los prototipos de barniz E, F y G

Puede observarse que E empieza a descolgar a un micraje muy bajo frente a F y G.

Si se analiza el aspecto obtenido con la medición del wave-scan mostrado por el ratio en la figura 20 y por la definición de imagen en la figura 21:

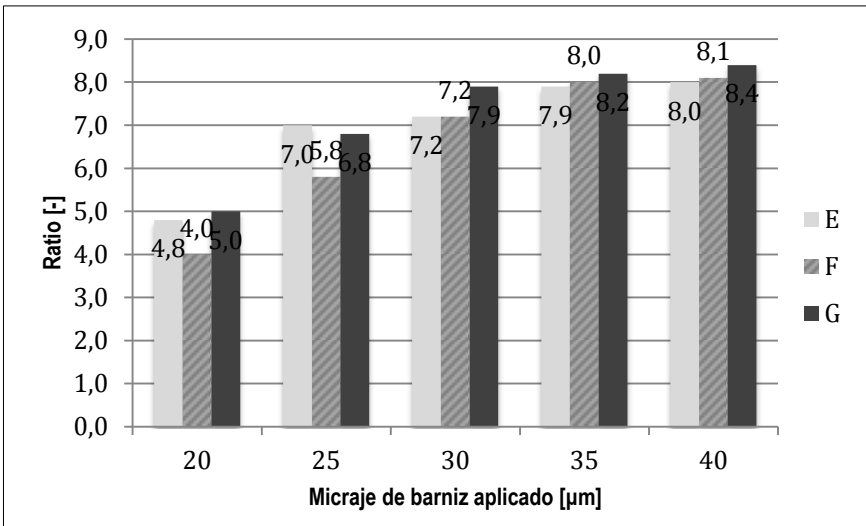


Figura 20. Nivelación de los prototipos E, F y G a distintos micrajes de barniz aplicado

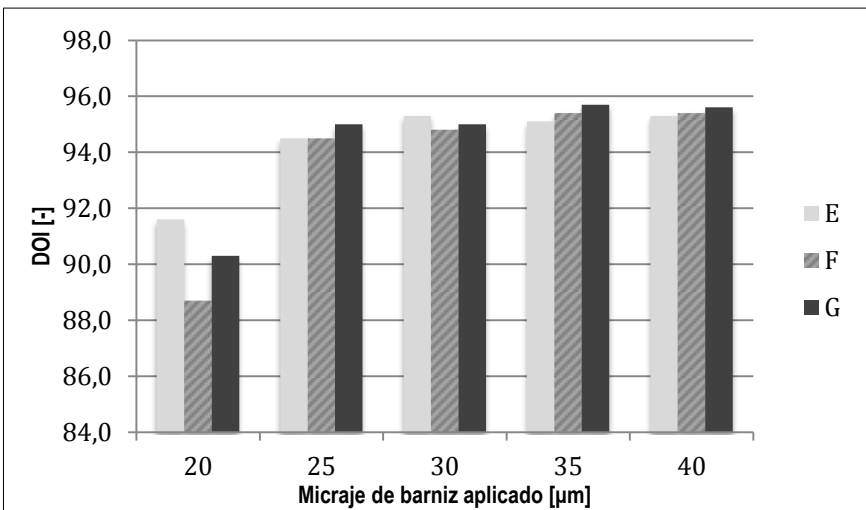


Figura 21. DOI de los prototipos E, F y G a distintos micrajes de barniz aplicado

Se observa que tanto la nivelación como la definición de imagen de los tres prototipos son muy similares.

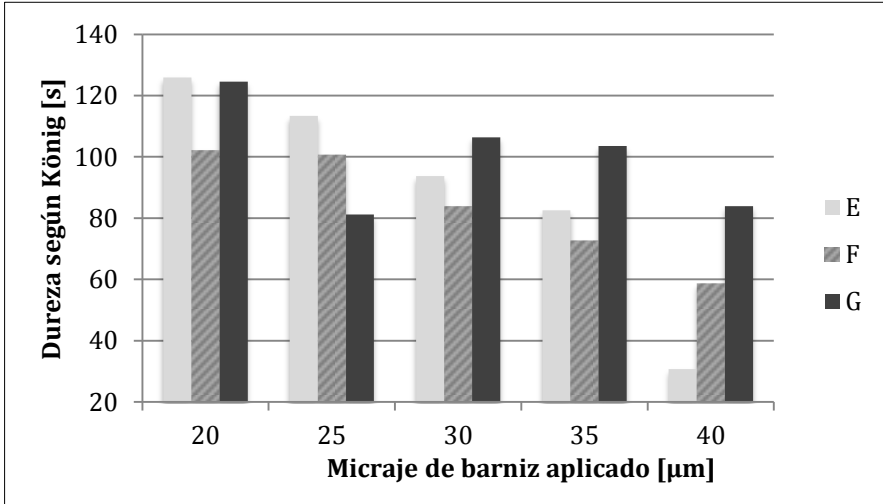


Figura 22. Dureza tras 1 hora de aplicación de los prototipos en función del micraje de barniz aplicado

Como se ha explicado anteriormente la dureza durante la primera hora tras la aplicación disminuye al aumentar el micraje de barniz aplicado, pero se observa que el prototipo G presenta un mínimo de dureza a 25 micrómetros. Ya que no es coherente que el barniz presente una dureza mayor a un micraje más elevado que a 25 micrómetros, se descarta este resultado. Una vez descartado este valor, se observa que el barniz G presenta mayor dureza. Esta diferencia con los demás prototipos se acentúa más a micras altas de aplicación.

Analizando los resultados obtenidos de descuelgue, aspecto y dureza, G presenta valores de aspecto similares a E y F, pero presenta un descuelgue ligeramente mejor y una dureza más elevada, por lo que G es el prototipo seleccionado de esta comparativa.

En el apéndice 1 se muestran todos los resultados obtenidos en este apartado.

4.1.2 Selección de las formulaciones finales y evaluación de las propiedades de descuelgue, dureza y aspecto.

Se puede apreciar que la mejor opción es mantener un elevado contenido de SCA y utilizar la resina CAB como una adición. Se compara ahora el mejor prototipo obtenido de la primera comparativa (D) y de la segunda (G) y se añaden además dos nuevos porcentajes de CAB. Los barnices estudiados son los que aparecen en la tabla 3.

Resina	Prototipo				
	A	D	G	H	I
SCA	15%	10%	15%	15%	15%
CAB	0%	1,5%	1%	2%	3%

Tabla 3. Porcentaje de resina SCA y CAB en los prototipos seleccionados y propuestos.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la medición de descuelgue.

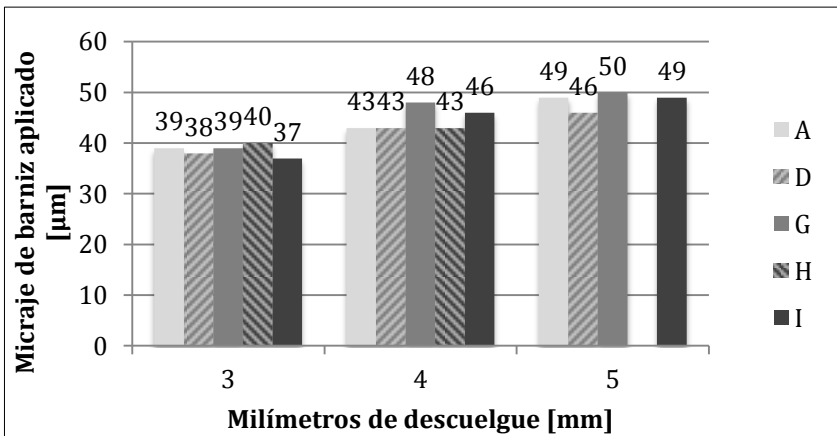


Figura 24. Descuelgue presentado por los protitipos de barniz A,D,G,H e I

Se observa que todos los prototipos presentan un descuelgue similar, empezando G a descolgar ligeramente más tarde que los demás barnices.

Los resultados de aspecto son los mostrados a continuación. En esta ocasión el aspecto se evalúa mediante las lecturas de onda corta, onda larga, ratio y definición de imagen realizadas por el wave-scan.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de onda corta y onda larga:

Micraje (μm)	A (Estándar)		D		G		H		I	
	SW	LW	SW	LW	SW	LW	SW	LW	SW	LW
20	46,3	43,9	29,3	25,6	47,7	45,3	49,0	49,0	40,3	42,6
25	23,6	22,6	16,1	24,1	15,8	18,9	24,3	18,8	18,0	14,8
30	11,8	16,2	11,4	14,4	10,1	15,4	15,4	15,4	14,8	14,3
35	7,0	8,7	9,2	11,4	8,4	9,7	9,4	13,4	8,1	12,3
40	5,0	7,1	6,2	8,1	4,8	7,0	6,1	9,3	8,2	9,6

Tabla 4. Resultados obtenidos de onda corta y onda larga.

Se puede observar que a micrajes bajos de barniz aplicado (20 micrómetros) el prototipo D mejor aspecto que el estándar ya que presenta menor onda corta y onda larga, mientras que los demás presentan aspectos similares al estándar. A partir de los 25 micrómetros los prototipos G y D presentan un aspecto similar al del estándar, mientras que H e I presenta un aspecto ligeramente peor. Para ver más claramente esta diferencia comparamos los valores obtenidos de ratio.

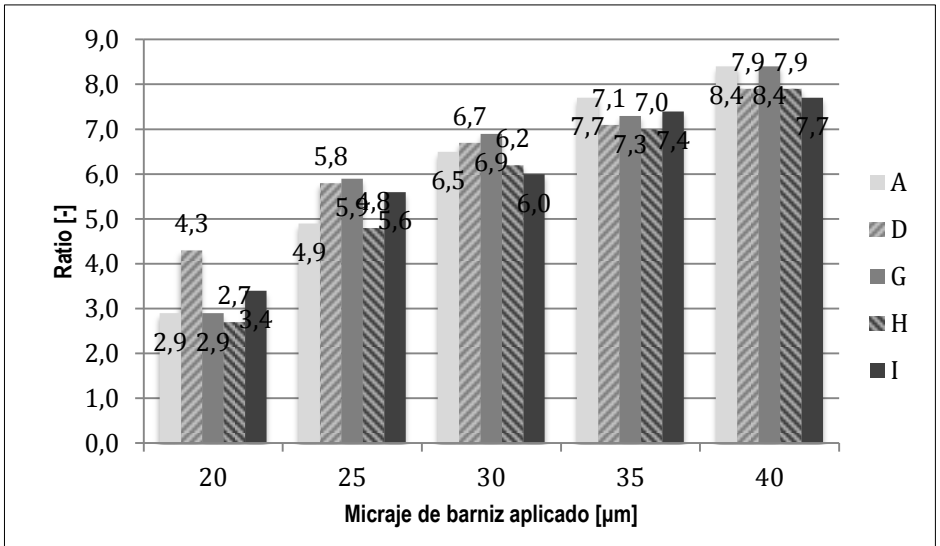


Figura 25. Nivelación de los prototipos A, D, G, H e I a distintos micrajes de barniz aplicado.

Se observa de una forma más clara lo que se ha explicado anteriormente. Cabe destacar la mejora del aspecto del prototipo D a 20 micrómetros de barniz aplicado.

Tal y como se muestra a continuación todos los prototipos presentan idéntica definición de imagen.

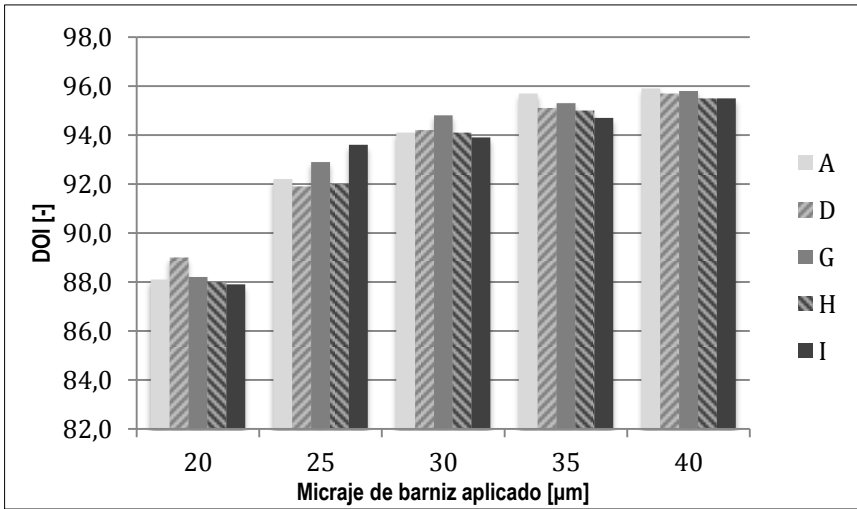


Figura 26. DOI de los prototipos A, B, C y D a distintos micrajes de barniz aplicado.

De los resultados de aspecto obtenidos con las distintas lecturas del wave-scan se percibe que la adición de CAB no modifica el aspecto si se mantiene el porcentaje de SCA. Si se reduce el porcentaje de SCA en la formulación, a un bajo micraje de barniz aplicado se mejora el aspecto notablemente.

Si se evalúan las durezas según König a la hora, las 24 horas y las 96 horas de aplicar y curar los barnices se obtienen los resultados mostrados a continuación.

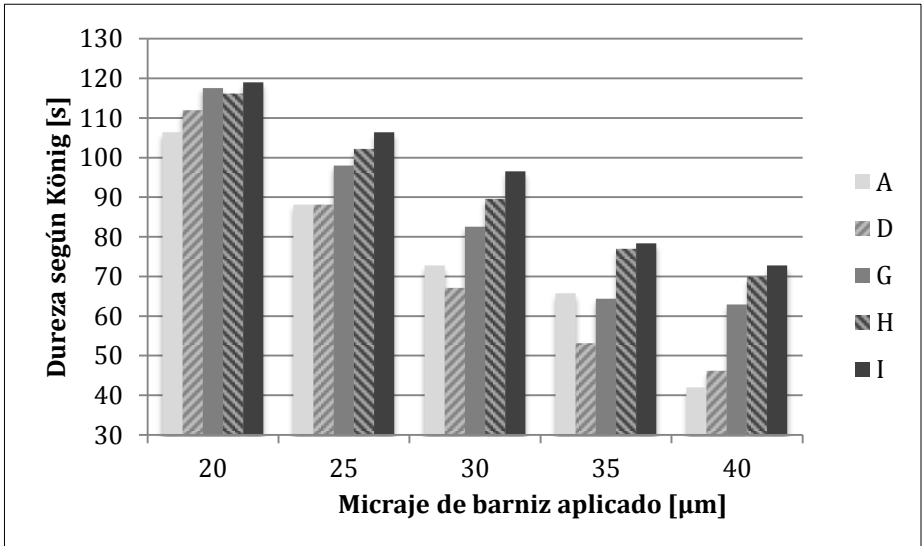


Figura 27. Dureza tras 1 hora de aplicación de los prototipos en función del micraje de barniz aplicado

Se observa que la adición de CAB aumenta la dureza del barniz durante la primera hora tras el curado de éste. Si se mantiene el contenido de resina SCA, en el intervalo del 1% al 3% de resina CAB en la formulación, cuanto mayor es la adición de CAB mayor es la dureza del barniz a la hora de ser curado. Cuanto mayor es el micraje de barniz aplicado más se acentúan las diferencias de dureza entre los prototipos.

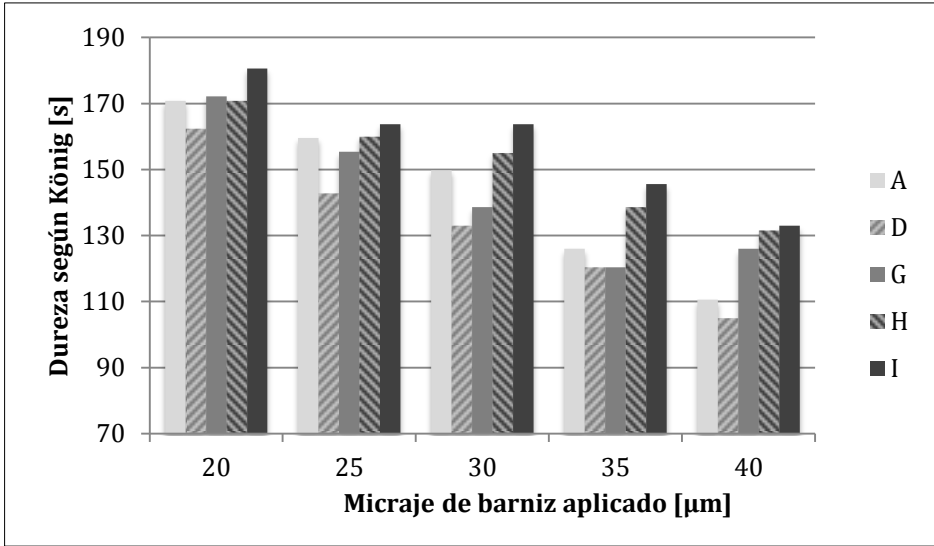


Figura 28. Dureza tras 24 horas de aplicación de los prototipos en función del micraje de barniz aplicado

Tras haber transcurrido 24 horas de la curación de los barnices éstos han aumentado su dureza y se han acortado las diferencias de dureza entre los prototipos que presentan CAB y barniz el estándar. Se siguen acentuando más las diferencias de dureza entre los distintos barnices cuanto mayor es el micraje de barniz aplicado.

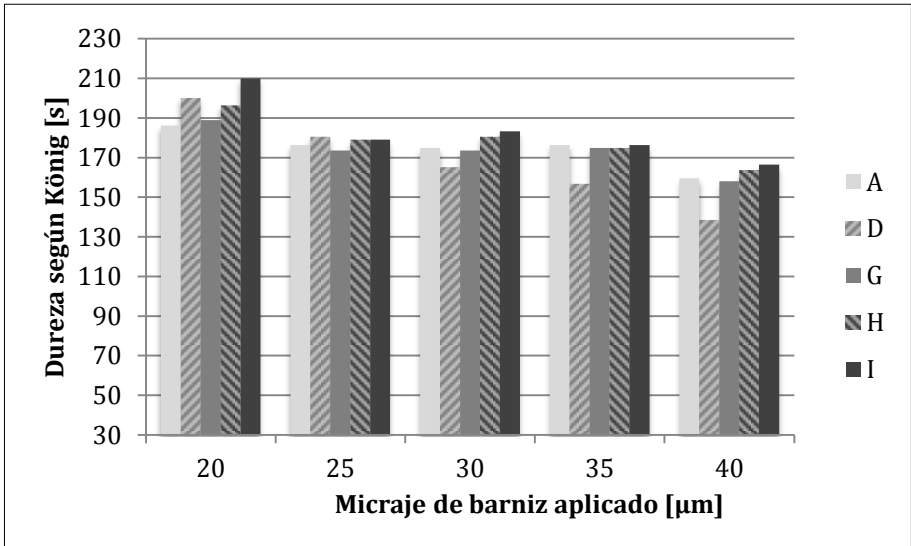


Figura 29. Dureza tras 96 horas de aplicación de los prototipos en función del micraje de barniz aplicado

Transcurridas 96 horas las diferencias de dureza entre el barniz estándar y los demás prototipos no son significativas.

A continuación se muestra como ha evolucionado la dureza de cada prototipo con el tiempo a un mismo micraje de barniz, concretamente a 30 micrómetros, ya que en las líneas de pintado se recomienda un espesor de barniz de entre 30 y 35 micrómetros de espesor.

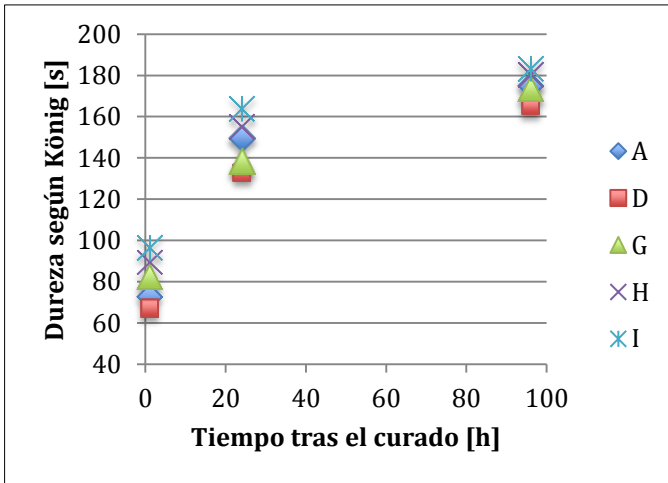


Figura 30. Evolución de la dureza de los prototipos con el tiempo a 30 micrómetros de barniz.

Analizando los resultados obtenidos de descuelgue, aspecto y dureza se descarta el prototipo H ya que presenta valores de dureza intermedios a los prototipos G e I y no presenta mejores valores de descuelgue y aspecto que éstos. Se selecciona el prototipo D como un buen candidato ya que mejora el aspecto del barniz estándar a micrajes bajos de barniz, pese a presentar resultados de dureza inferiores al estándar. Se seleccionan también los prototipos G e I ya que aumentan la dureza del barniz estándar en la primera hora tras la aplicación y posterior curación del barniz.

En el apéndice 2 se muestran todos los resultados obtenidos en este apartado.

4.1.3 Evaluación de las resistencias mecánicas y químicas.

De los prototipos seleccionados se comparan las resistencias mecánicas y químicas con respecto al estándar.

Para comprobar las resistencias mecánicas se realizan, tal y como se han explicado en el apartado de Materiales y métodos, ensayos de adherencia y se comparan con el estándar de AkzoNobel. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

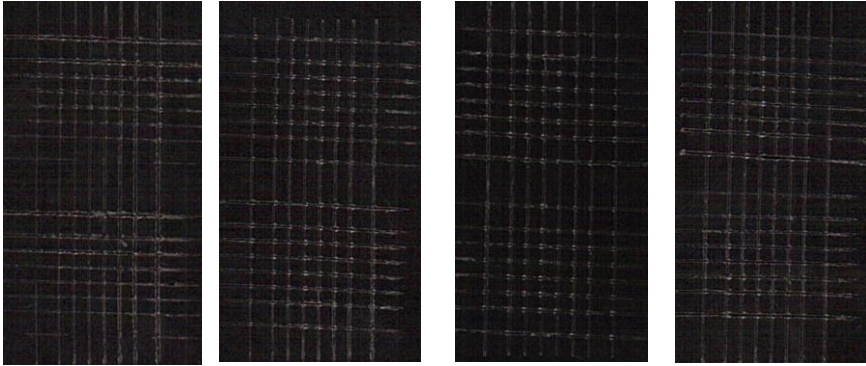


Figura 31. Adherencia de los prototipos. De izquierda a derecha: A, D, G e I.

Se observa que todos los barnices presentan una buena adherencia a la capa anterior.

En la realización del ensayo de chorro de vapor se someten los paneles aplicados a condiciones severas capaces de hacer saltar el barniz estándar de AkzoNobel. Se comprueba qué sucede al realizar este ensayo con los demás barnices.

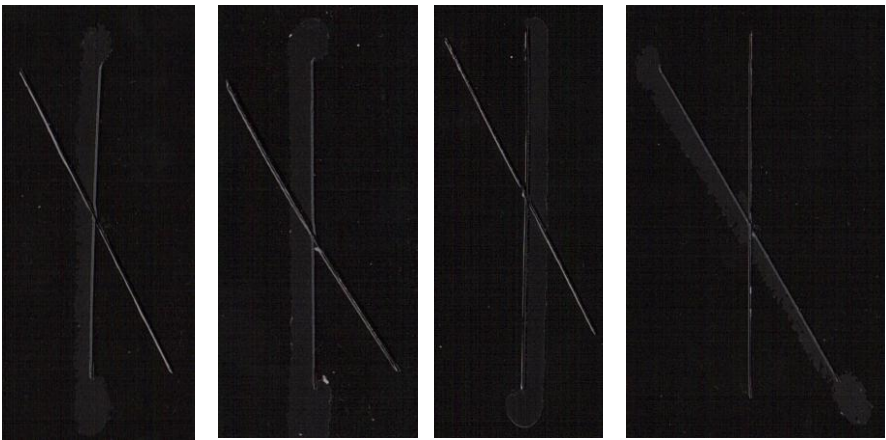


Figura 32. Resultados del ensayo de chorro de vapor. De izquierda a derecha: A, D, G e I.

Se observa que todos los prototipos presentan un comportamiento similar al estándar. Si se analizan los resultados obtenidos del ensayo de gravillonado:

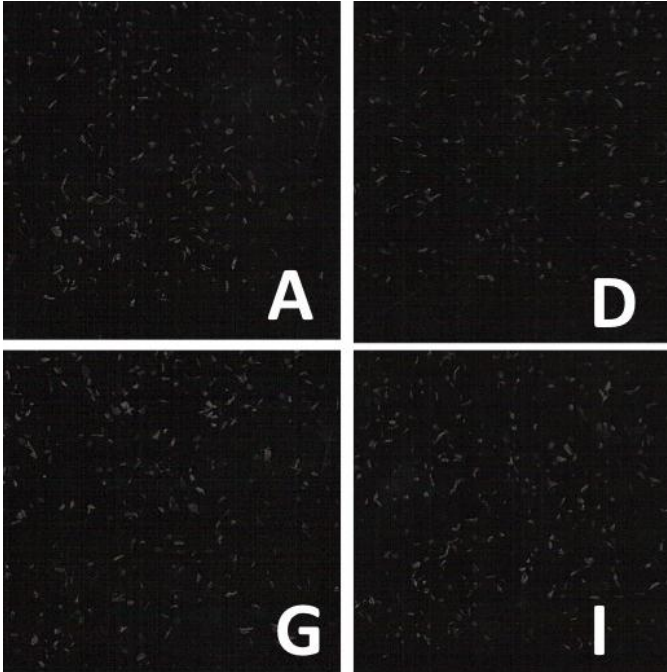


Figura 33. Ensayo de gravillonado de los prototipos seleccionados.

No se aprecia diferencia en el comportamiento de los cuatro barnices al ser sometidos a un impacto de granalla.

Para la evaluación de las resistencias químicas se utiliza una gradación según el ataque que causa el agente químico en el barniz. Este ataque se evidencia con una marca causada en el barniz. A continuación se muestran los resultados evaluados a las 24 horas de realizar el ensayo para que, en el caso que así sea, se pueda producir una recuperación de la marca causada.

Prototipo	A	D	G	I
Solución				
Ácido sulfúrico (pH=2)	Fuertemente marcado	Fuertemente marcado	Fuertemente marcado	Fuertemente marcado
Ácido fosfórico	Fuertemente marcado	Fuertemente marcado	Fuertemente marcado	Fuertemente marcado
Pancreatina	Marcado	Marcado	Marcado	Marcado
Resina de árbol	Marcado	Marcado	Marcado	Marcado
Líquido de frenos	Sin marca	Sin marca	Sin marca	Sin marca
Gasolina	Sin marca	Sin marca	Sin marca	Sin marca

Tabla 5. Resultados de resistencias químicas obtenidas.

Se puede observar que tanto las resistencias mecánicas como las resistencias químicas de los nuevos prototipos formulados son iguales a las que presenta el barniz estándar utilizado en este proyecto. Esto demuestra que la adición de CAB no influye en las propiedades mecánicas y protectoras de éste.

4.1.4 Estabilidad de los barnices.

Tras dejar los barnices en un recipiente de vidrio cerrado 5 días a 23°C y a 45°C se observa que ninguno de los barnices a las dos temperaturas de almacenamiento presenta separación de fases. Al realizar los vertidos de cada prototipo y comparar cada prototipo almacenado a 23°C y a 45°C se obtienen resultados idénticos. En ningún caso se observa la aparición de geles ni picos y presentan una transparencia correcta. Por lo que todos los prototipos son estables entre el rango de temperaturas de 23°C a 45°C de almacenamiento. La siguiente imagen muestra los vertidos obtenidos para uno de los prototipos.



Figura 34. Resultados del vertido de barnices para el prototipo I almacenado a 23°C (izquierda) y a 45°C (derecha)

4.2 MEJORAS POTENCIALES DEL USO DE CAB.

Se estudia a continuación la posibilidad de incorporar CAB en las formulaciones de barnices comerciales con el fin de obtener mejores resultados en problemas que pueden presentar los barnices de automoción.

4.2.1 Influencia de CAB en las marcas causadas por el empaquetado de piezas.

Tras la aplicación y curación del barniz en las líneas de pintados, es común que ciertas piezas del coche se empaqueten hacia las cadenas de montaje. Si el barniz no ha adquirido dureza suficiente puede que queden marcas causadas por el empaquetado. Puede que el barniz se recupere de estas marcas al cabo de unas horas o que queden de forma permanente. Como se ha visto anteriormente una adición de CAB aumenta la dureza inicial del barniz sin empeorar otras propiedades de éste. Con los barnices utilizados en el apartado anterior se simula un pintado en línea y su posterior empaquetado. No existe un método definido para poder evaluar las marcas causadas; en el presente proyecto se plantea un método para ello. El método propuesto consiste en tras 30 minutos de curado del barniz en los paneles aplicados en el laboratorio se coloca sobre éste una gasa cuadrada 25 centímetros cuadrados y sobre ésta un peso de 250 gramos. El sistema se mantiene así durante una hora. Pasada la hora se retira el peso y la gasa y se evalúa la cantidad e intensidad de marcas causadas. Con los barnices

aplicados en el apartado anterior se ha utilizado este método y dos variantes de éste con 500 gramos de peso y 1 kilogramo.

Tras un examen cualitativo los resultados obtenidos se muestran a continuación. La siguiente tabla muestra el orden de importancia de las marcas causadas por la simulación del empaquetado, siendo 1 el prototipo que menos marcas presenta y 4 que más marcas presenta.

Prototipo Peso aplicado	A (15% SCA, 0% CAB)	D (10% SCA, 1,5% CAB)	G (15% SCA, 1% CAB)	I (15% SCA, 3% CAB)
250 gramos	4	3	2	1
500 gramos	2	4	3	1
1000 gramos	3	4	1	2

Tabla 6. Orden de los prototipos según las marcas causadas por el empaquetado de menos (1) a más (4).

Se observa que en todos los casos los barnices que presentan menos marcas son los que presentan una adición de CAB y mantienen el porcentaje de SCA de la formulación inicial (prototipos G e I). Esto coincide con el hecho de que son los prototipos que presentan una mayor dureza tras el curado del barniz, como se ha visto anteriormente. También puede observarse que reducir el contenido de SCA del barniz (prototipo D), pese a la adición de CAB, no beneficia a reducir las marcas causadas por el empaquetado. La mejor opción es la adición de CAB sin modificar el contenido de SCA del barniz.

Al evaluar los resultados obtenidos tras 24 horas se observa que ha disminuido la densidad de marcas en todos los paneles pero el orden entre prototipos sigue siendo el mismo.

4.2.2 Influencia de CAB en el pulido de un barniz de baja dureza.

Para la realización de este ensayo en el presente proyecto se compara la facilidad de pulido de un barniz de base acrílica-poliéster de AkzoNobel con el mismo barniz al que se le incorpora una adición del 5% de CAB. Éste es un barniz de baja dureza por lo que se quiere comprobar si la adición de CAB mejora el pulido de éste. Tras seguir el procedimiento

explicado en el apartado de Materiales y Métodos se compara visualmente cuál presenta un mejor pulido. Tras la evaluación visual se observa que el barniz al que se le ha añadido CAB presenta ligeramente un mejor aspecto tras el pulido.

4.2.3 Influencia de CAB en el estudio de resistencia a la abrasión.

A los prototipos A, D, G e I, estudiados en apartados anteriores, se les estudia la resistencia a la abrasión. Como se ha explicado anteriormente la resistencia a la abrasión se evalúa con la pérdida de brillo de la superficie, a mayor pérdida de brillo peor resistencia a la abrasión presenta el barniz. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos.

Prototipo	A	D	G	I
Brillo (20°)	(15% SCA, 0% CAB)	(10% SCA, 1,5% CAB)	(15% SCA, 1% CAB)	(15% SCA, 3% CAB)
Inicial	87	87	86	87
Tras el ensayo de abrasión	19	20	21	16
A las 24 h tras el ensayo de abrasión	21	23	23	17
% pérdida de brillo tras el ensayo de abrasión	78%	78%	76%	82%
% pérdida de brillo 24 h tras el ensayo de abrasión	76%	73%	73%	80%

Tabla 7. Brillo obtenido antes y después de la realización del ensayo de abrasión.

Se observa que todo los prototipos presentan brillos iniciales similares. Tras la realización del ensayo de abrasión puede observarse que todos los prototipos presentan una importante pérdida de brillo, sin observarse grande diferencias entre ellos. Tras 24 horas, puede observarse que la recuperación de brillo es mínima en todos los prototipos. No se observa, entonces, influencia de la adición de CAB en el ensayo de abrasión.

5. CONCLUSIONS

From the results obtained in the development of this project the conclusions showed below are deduced for the two objectives brought up.

The main aim of this project has been hardness and appearance improvement in an AkzoNobel acrylic base clearcoat by cellulose acetate butyrate (CAB) incorporation and antisagging binder (SCA) percentage modification, keeping physical-chemical properties effectiveness. In the following points are mentioned the conclusions that have been obtained from this study according with the results obtained:

- The total SCA binder replacement by CAB or the partial SCA replacement if the SCA content is less a 10% hardness, appearance and, even in some cases, sagging get worse.
- The reduction of SCA keeping CAB content improves the clearcoat appearance. This improvement is emphasized when the clearcoat thickness is low due to as SCA is made by poliurea crystals when the thickness is bigger these crystals are covered by the clearcoat.
- From results evaluation the clearcoat prototypes that reach the objectives better maintain the initial SCA amount in the formulation, that's why it is proposed the use of CAB as an addition and not as a replacement.
- Once keeping the SCA amount in the formulation has been concluded, on the 1% to 3% of CAB in the formulation interval:
 - The more amount of CAB added, the more initial hardness is obtained and in all the cases bigger than the AkzoNobel clearcoat. This difference in hardness between the standard celarcoat and the prototypes added with CAB is bigger when the applied clearcoat thickness is big. As the hardness is measured on the surface it is suspected that CAB acts on the surface.
 - The more amount of CAB added, the worse clearcoat appearance.

- Keeping the SCA initial amount in the formulation (15% SCA) and adding a 1% of CAB seems to be the best formulation to reach the objectives.
- It is demonstrated that CAB addition between 1% and 3% in the formulation maintain physical-chemical properties effectiveness and it does not affect on stability.

On the other hand studying the influence of CAB on packaging marks, on a low hardness clearcoat polishing and on abrasion test it is concluded:

- Adding CAB packaging marks are reduced. The more CAB amount in the formulation, the less marks density on the panels. This fact is related with the initial hardness increase. A reduction on the SCA amount favours the presence of packaging marks.
- A low hardness clearcoat polishing is easier when it is added a little amount of CAB.
- There is not influence of CAB addition on the initial clearcoat gloss nor on the gloss after the abrasion test.

Based on the results and conclusions obtained in this project, the CAB supplier is working on a product oriented to offer better benefits development.

6. REFERENCES AND NOTES

1. Bentley, J; Turner G. P. A. Química y tecnología de pinturas y revestimientos. 1a ed. **1999**.
2. BYK-Gardner, Soluciones para el Control de Calidad de Recubrimientos Plásticos. **2008-2009**
3. Bueno Sacristán, S. Pinturas para piezas de plástico en carrocerías de automoción. Trabajo Final de Carrera. E.U.I.T.I.B. **2000**
4. Porta, E. Curso de pintado de elementos plásticos. Documentación interna de AkzoNobel Barcelona.
5. Moya, J. A. Introduction to paint technology. Documentación interna de AkzoNobel Barcelona.
6. Baster, R. Curso de aplicaciones industriales. Documentación interna. **2013**
7. Cromaresme, S.L. Generalidades sobre pinturas. Documentación interna. **2013**
8. Valero, T. Fundamentos de pinturas. Documentación interna de AkzoNobel Barcelona.
9. Muro, A. Barnices de automoción: control y optimización de las propiedades de barnices con modificador reológico (SCA). Trabajo Final de Carrera. Universidad de Barcelona. **2009**
10. Lacoma, M. Estudio y caracterización de pinturas metalizadas en el sector de automoción. Proyecto de fin de carrera. Universidad de Barcelona. **2011**
11. García, S. Estudio de curado UV para faros de PC en automoción. Trabajo Final de Carrera. Universidad Politécnica de Cataluña.
12. Eastman <http://www.eastman.com> (último acceso 23 diciembre 2013)
13. Mapfre. Defectos más habituales en las pinturas
<http://www.mapfre.com/ccm/content/documentos/cesvimap/ficheros/MIdentificacionExtracto.pdf>
(último acceso 15 diciembre 2013)
14. Mapfre. Acabados de superficies: barnices
http://www.mapfre.com/documentacion/publico/i18n/catalogo_imagenes/grupo.cmd?path=1045131 (último acceso 20 diciembre 2013)
15. Nuplex. <http://www.nuplex.com/Corporate/home/> (último acceso 23 diciembre 2013)

APÉNDICES

APÉNDICE 1. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA SELECCIÓN DE LAS FORMULACIONES INICIALES.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el apartado 4.1.1

Descuelgue (mm)	A	B	C	D
3	40	38	38	38
4	46	43	41	45
5	50		46	52

Tabla 8. Micraje en micrómetros asociado al descuelgue de 3,4 y 5 milímetros para los prototipos A, B, C y D.

Micraje (μm)	A	B	C	D
20	112,0	103,6	107,8	124,6
25	98,0	88,2	91,0	102,2
30	78,4	72,8	63,0	89,6
35	70,0	67,2	53,2	79,8
40	57,4	58,8	44,8	70,0

Tabla 9. Dureza en segundos de los prototipos A, B, C y D.

Micraje (μm)	A		B		C		D	
	Ratio	DOI	Ratio	DOI	Ratio	DOI	Ratio	DOI
20	3,6	91,0	4,5	87,5	5,4	92,3	4,4	91,1
25	6,4	94,3	5,9	90,4	6,4	93,9	6,2	92,7
30	7,8	95,4	7,0	93,4	7,2	95,3	7,5	95,5
35	8,1	95,8	7,8	93,6	7,6	95,5	8,1	95,8
40	8,4	95,8	7,7	92,8	8,1	95,1	8,4	95,4

Tabla 10. Ratio y definición de imagen de los prototipos A, B, C y D.

Descuelgue (mm)	E	F	G
3	32	38	37
4	37	46	49
5	45		

Tabla 11. Micraje en micrómetros asociado al descuelgue de 3,4 y 5 milímetros para los prototipos E, F y G.

Micraje (μm)	E	F	G
20	126,0	102,2	124,6
25	113,4	100,8	81,2
30	93,8	84,0	106,4
35	82,6	72,8	103,6
40	30,8	58,8	84,0

Tabla 12. Dureza en segundos de los prototipos E, F y G.

Micraje (μm)	E		F		G	
	Ratio	DOI	Ratio	DOI	Ratio	DOI
20	4,8	91,6	4,0	88,7	5,0	90,3
25	7,0	94,5	5,8	94,5	6,8	95,0
30	7,2	95,3	7,2	94,8	7,9	95,0
35	7,9	95,1	8,0	95,4	8,2	95,7
40	8,0	95,3	8,1	95,4	8,4	95,6

Tabla 13. Ratio y definición de imagen de los prototipos E, F y G.

APÉNDICE 2. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA SELECCIÓN DE LAS FORMULACIONES FINALES.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el apartado 4.1.2

Descuelgue (mm)	A	D	G	H	I
3	39	38	39	40	37
4	43	43	48	43	46
5	49	46	50		49

Tabla 14. Micraje en micrómetros asociado al descuelgue de 3,4 y 5 milímetros para los prototipos A, D, G, H e I.

Micraje (μm)	A			D			G			H			I		
	1 h	24 h	96 h	1 h	24 h	96 h	1 h	24 h	96 h	1 h	24 h	96 h	1 h	24 h	96 h
20	106,4	170,8	186,2	112,0	162,4	200,2	117,6	172,2	189	116,2	170,8	196,4	119,0	180,6	210,0
25	88,2	159,6	176,4	88,2	142,8	180,6	98	155,4	173,6	102,2	160,0	179,2	106,4	163,8	179,2
30	72,8	149,8	175	67,2	133,0	165,2	82,6	138,6	173,6	89,6	155,0	180,6	96,6	163,8	183,4
35	65,8	126,0	176,4	53,2	120,4	156,8	64,4	120,4	175,0	77,0	138,6	175,0	78,4	145,6	176,4
40	42,0	110,6	159,6	46,2	105	138,6	63,0	126	158,2	70,0	131,6	163,8	72,8	133,0	166,6

Tabla 15. Dureza en segundos de los prototipos A, D, G y H.

Micraje (μm)	A			D			G			H			I							
	SW	LW	Ratio	SW	LW	Ratio	SW	LW	Ratio	SW	LW	Ratio	SW	LW	Ratio					
20	46,3	43,9	2,9	88,1	29,3	25,6	4,3	89,0	47,7	45,3	2,9	88,2	49	49	2,7	88,0	40,3	42,6	3,4	87,9
25	23,6	22,6	4,9	92,2	16,1	24,1	5,8	91,9	15,8	18,9	5,9	92,9	24,3	18,8	4,8	92,0	18	14,8	5,6	93,6
30	11,8	16,2	6,5	94,1	11,4	14,4	6,7	94,2	10,1	15,4	6,9	94,8	15,4	15,4	6,2	94,1	14,8	14,3	6,0	93,9
35	7,0	8,7	7,7	95,7	9,2	11,4	7,1	95,1	8,4	9,7	7,3	95,3	9,4	13,4	7,0	95,0	8,1	12,3	7,4	94,7
40	5,0	7,1	8,4	95,9	6,2	8,1	7,9	95,7	4,8	7	8,4	95,8	6,1	9,3	7,9	95,5	8,2	9,6	7,7	95,5

Tabla 16. Ratio y definición de imagen de los prototipos A, D, G y H.

