CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

CIQA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 19 de septiembre de 2018

**Coordinación de Posgrado**
**Presente**

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de Caso de Estudio preparado por **DIANA FERNANDA GARCÍA RETAMA** titulado **Recubrimientos poliéster termocurables aplicados electrostáticamente para la industria automotriz** el cual fue presentado el día 28 de agosto de 2018, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de Caso de Estudio.

Atentamente,

**SINODALES**

**Dr. José Manuel Mata Padilla**
**Presidente**

**M.C. Claudia C. Rivero Vallejo**
**Secretario**

**Vo. Bo. del Asesor**

**Antelmo Yasser Ruiz Martínez**

# CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

# RECUBRIMIENTOS POLIÉSTER TERMOCURABLES APLICADOS ELECTROSTÁTICAMENTE PARA LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ

**CASO DE ESTUDIO**

**PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:**

## ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

**OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS**

## PRESENTA:


## DIANA FERNANDA GARCÍA RETAMA


**SALTILLO, COAHUILA** **AGOSTO 2018**

# CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

# RECUBRIMIENTOS POLIÉSTER TERMOCURABLES APLICADOS ELECTROSTÁTICAMENTE PARA LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ

**CASO DE ESTUDIO**

**PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:**

## ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

**OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS**

## PRESENTA:


## DIANA FERNANDA GARCÍA RETAMA


## ASESOR:


## M.C. ANTELMO RODOLFO YASSER RUIZ MARTÍNEZ


**SALTILLO, COAHUILA** **AGOSTO 2018**

# CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

# RECUBRIMIENTOS POLIÉSTER TERMOCURABLES APLICADOS ELECTROSTÁTICAMENTE PARA LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ

**CASO DE ESTUDIO**

**PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:**

## ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

**OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS**

## PRESENTA:


## DIANA FERNANDA GARCÍA RETAMA


## EVALUADORES:

| | |
|---|---|
| **DR. JOSÉ MANUEL MATA PADILLA** | **M.C. CLAUDIA CECILIA RIVERA VALLEJO** |

**SALTILLO, COAHUILA** **AGOSTO 2018**

**Contenido**

INTRODUCCIÓN ..... 8
REVISIÓN BIBLIOGRAFICA ..... 10
1. PINTURAS. ..... 10
1.1. Antecedentes. ..... 10
1.2. Generalidades. ..... 10
1.2.1. Pigmentos. ..... 11
1.2.2. Resinas. ..... 12
1.2.3. Disolventes. ..... 13
1.2.4. Aditivos. ..... 13
1.3. Elaboración. ..... 15
1.4. Métodos de aplicación. ..... 15
1.5. Formación de la película. ..... 17
1.6. Propiedades de la película. ..... 17
1.7. Tipos de pinturas. ..... 18
1.8. Sectores de aplicación de las pinturas. ..... 19
1.9. La pintura en la industria. ..... 19
2. PINTURAS EN LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ. ..... 20
2.1. Antecedentes. ..... 20
2.2. Pretratamientos superficiales. ..... 21
2.2.1. Desengrasado. ..... 22
2.2.2. Activación. ..... 24
2.2.3. Fosfatación. ..... 25
2.2.4. Pasivación. ..... 25
2.3. Pretratamiento de materiales específicos. ..... 26
2.3.1. Aluminio. ..... 26
2.3.2. Magnesio. ..... 26
2.3.3. Plástico. ..... 27
2.4. Electrodeposición. ..... 28
2.4.1. Electrodeposición anódica. ..... 29
2.4.2. Electrodeposición catódica. ..... 29
2.4.3. Plantas de electrodeposición. ..... 30
2.4.4. Protección a la corrosión. ..... 31

2.5. Imprimación. ..... 32
2.5.1. Componentes de los imprimadores líquidos. ..... 33
2.5.2. Aplicación de imprimación liquida. ..... 34
2.5.3. Imprimación en polvo. ..... 35
2.6. Revestimientos de las capas finales ..... 35
2.7. Capa base. ..... 36
2.7.1. Color. ..... 37
2.7.2. Capa transparente. ..... 38
3. RESINAS POLIÉSTER. ..... 39
3.1. Aplicaciones de las resinas poliéster. ..... 39
3.2. Propiedades de recubrimientos con resina poliéster. ..... 40
3.2.1. Temperatura de transición vítrea ..... 41
3.2.2. Dureza ..... 41
3.2.3. Flexibilidad ..... 41
3.2.4. Hidrofobicidad ..... 42
3.3. Clasificación de poliésteres. ..... 42
3.3.1. Poliésteres saturados. ..... 42
3.3.2. Poliésteres insaturados. ..... 44
ESTADO DEL ARTE ..... 45
4. ESTADO DEL ARTE DEL POLIÉSTER EN RECUBRIMIENTOS AUTOMOTRICES. ..... 45
4.1. Presencia en el mercado. ..... 45
4.2. Investigación en aplicación de resina poliéster encubrimiento automotriz ..... 46
4.2.1. Revestimientos a partir de material reciclado ..... 46
4.2.2. Reparación de carrocería. ..... 49
4.2.3. Modificaciones de propiedades. ..... 50
4.2.4. Revestimiento ecológico. ..... 52
4.2.5. Revestimientos reflectantes. ..... 52
4.2.6. Revestimiento electrodepositable. ..... 53
4.2.7. Revestimientos en polvo ..... 53
4.2.8. Revestimiento resistente a la abrasión ..... 54
OBJETIVO ..... 55
ÁREAS DE OPORTUNIDAD ..... 55
5.1. Recubrimientos en el mercado. ..... 55

5.2. Recubrimientos base agua. ..... 56
5.3. Recubrimientos ecológicos. ..... 56
5.4. Recubrimientos con mejores propiedades. ..... 56
5.5. Equipos ..... 57
CONCLUSIONES ..... 59
NOMENCLATURA ..... 61
REFERENCIAS ..... 62

**Contenido de ilustraciones**

Ilustración 1.1 Ejemplo de la aplicación de pintura por curtain coating. [7] ..... 16
Ilustración 2.1. Recubrimiento para áreas específicas del automóvil. [10] ..... 21
Ilustración 2.2. Mecanismo de extracción de aceite de las superficies. [10] ..... 23
Ilustración 2.3. Esquema de un atomizador neumático. [10] ..... 24
Ilustración 2.4. Diagrama esquemático de los puntos en los que se incorporan las piezas de plástico en el proceso de fabricación del automóvil. [10] ..... 28
Ilustración 2.5. Carrocería entrando al tanque de electrodeposición. [10] ..... 31
Ilustración 2.6. Ejemplo de aplicación por imprimación en polvo. [18] ..... 34
Ilustración 2.7. Capas de revestimientos de los procesos típicos de fabricación automotriz. [20] ..... 36
Ilustración 3.1. Materias primas típicas para la composición de resina de poliéster. [10] .. 40
Ilustración 3.2. Influencia de las materias primas en el aumento de la flexibilidad del poliéster (ácido adípico < ácido hexahidroftálico < ácido isoftálico). [10] ..... 42
Ilustración 4.1. Estructuras químicas de (a) HLNR, (b) PDMS-g-LENR, (c) P-ET-PA and (d) P-T-PA [29] ..... 48
Ilustración 4.2. Resultados de la prueba de corrosión. [29] ..... 49
Ilustración 5.1. Robot ABB para pintura por pulverización. [40] ..... 57
Ilustración 5.2. Línea de pintura automotriz compuesta por varios robots de pintura por pulverización. [40] ..... 58
Ilustración 5.3. Robot ready2spray. [41] ..... 58

**Contenido de tablas**

Tabla 1.1. Típicos pigmentos primarios. [1] ..... 12
Tabla 1.2. Tipos de resinas utilizadas en pinturas. [1] ..... 13

Tabla 1.3. Tipos de aditivos utilizados en pinturas. [4] ..... 15
Tabla 2.1. Ventajas de las aplicaciones por atomizador e inmersión. ..... 24
Tabla 2.2. Pigmentos orgánicos basados en el color para revestimientos de automóviles (Fuente: DuPont). ..... 38
Tabla 3.3. Tipos de poliéster comúnmente utilizados y sus aplicaciones. [22] ..... 40
Tabla 3.1. Principales ácidos utilizados en la esterificación de poliésteres saturados. [23] 43
Tabla 3.2. Principales polioles utilizados en la esterificación de poliésteres saturados. [7] 44
Tabla 4.1. Empresas de recubrimientos en México. [27] ..... 46
Tabla 4.2. Formulación de recubrimientos poliuretano y poliéster. [29] ..... 48
Tabla 4.3. Composición de pintura de poliéster derivado de plantas. [33] ..... 52

# INTRODUCCIÓN

La industria automotriz tiene como finalidad la construcción de vehículos que cumplan o superen las expectativas del cliente. El automóvil fabricado deberá competir en el mercado, ser de excelente calidad y al mejor precio.

Dentro de la industria automotriz existen un conjunto de áreas que se encargan del diseño, manufactura, marketing y la venta final del automóvil. De igual manera, se integra por dos sectores fundamentales que son el terminal y de autopartes. Empresas externas a la empresa se dedican a la fabricación de autopartes, que son incorporadas al automóvil durante su ensamble.

Como todo producto, los automóviles deben cumplir ciertas regulaciones y normas de carácter estricto referente a sus propiedades mecánicas y a su impacto en el medio ambiente. Este es uno de los motivos por los cuales la industria automotriz pertenece a los clientes más exigentes del mundo.

Tanto en la industria automotriz como la industria de la pintura han sucedido diversos cambios a través del desarrollo de nuevos materiales y procedimientos de aplicación. Anteriormente se usaban sistemas de pintura a base de solventes, los cuales emiten materiales volátiles al ambiente. Por legislaciones medio ambientales se desarrollaron pinturas a base de agua.

Las formas de aplicación también han ido evolucionando, se crearon equipos como sistemas de deposición electrostática que permiten reutilizar la pintura no adherida en el automóvil, brindan una mayor facilidad en aplicación, son más seguros para el medio ambiente y el personal.

Con el aumento de la población y una mayor demanda, la producción de automóviles es en masa. Por lo que se requieren pinturas de curado más rápidas, que proporcionen un mejor rendimiento de la película, protección a la corrosión, resistencia a la radiación UV, durabilidad de los colores y brillo, que mejoren las propiedades mecánicas como la dureza, la resistencia al rayado, a la compresión, entre otras.

Una gran área de oportunidad que permite mejorar las propiedades de los recubrimientos son las resinas utilizadas en la etapa de imprimación. Una de las resinas más conocidas en los

recubrimientos son los poliésteres, los cuales se utilizan en casi todas las capas de electrodeposición catódica.

En el presente trabajo se plantean aspectos generales de la pintura, tales como la composición, sus características principales, los tipos, entre otras. Aspectos globales de la industria automotriz, las etapas para lograr un excelente recubrimiento en el sustrato y sus conceptos. En el estado del arte se menciona acerca del mercado de los recubrimientos poliéster, modificaciones realizadas en la resina con otros polímeros, entre otras. Estas investigaciones se enfocan principalmente en la mejora de la flexibilidad, las propiedades anticorrosivas, resistencia a la humedad y a la intemperie que debe proporcionar un buen recubrimiento.

# REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

## 1. PINTURAS.

### 1.1. Antecedentes.

Hace aproximadamente 25 000 años, el ser humano creó la pintura, la cual era utilizada para plasmar figuras en rocas. Los pigmentos en polvo se mezclaban con agua, grasas de animales o clara de huevo para formar sus pinturas, estas las aplicaban usando sus dedos o brochas con pelos de animales. [1]

Se conoce que los egipcios elaboraron el primer pigmento sintético hace 5000 años, obtenido a partir de cal calcinada, malaquita de carbonato de sodio y sílice, el cual era sometido a una temperatura superior a 830 °C. Los griegos y romanos utilizaron la pintura principalmente para decorar objetos. Los barnices que incorporan aceites secantes se elaboraron en el periodo, 600 a. C. – 400 d. C. En los años de la revolución industrial la pintura tuvo mayor desarrollo, ya que los materiales para ingeniería, como el metal, necesitaban protegerse de la corrosión. A partir del siglo XVIII, esta industria ha tenido un gran auge en la investigación y actualmente se busca disminuir el impacto ambiental que ocasionan. [1]

### 1.2. Generalidades.

Tanto las pinturas como los recubrimientos tienen distintos objetivos, por un lado, los recubrimientos buscan proteger el sustrato donde es aplicado y otorgarle propiedades mecánicas, en el caso de las pinturas, también brindan protección a la superficie, pero tienen un fin más estético.

Las pinturas son mezclas heterogéneas en forma de dispersión que se mantiene estable y es aplicada como capa en superficies. La capa sufre distintos fenómenos físicos y químicos, los cuales la transforman en una película. La película se comporta como una barrera entre el sustrato y el ambiente. [2]

Las pinturas pueden estar en presentación líquida o sólida, dependiendo de las necesidades en las que será empleada. Existen diferentes composiciones de las pinturas, todas estas dependen del método de aplicación, las propiedades que tendrá, el impacto ambiental originado y el costo económico.

Se componen principalmente por:

- pigmentos
- ligantes o resinas
- disolventes
- aditivos

sus propiedades y características dependerán de las cantidades empleadas y de la adición de otros componentes.

### 1.2.1. Pigmentos.

Los pigmentos son cuerpos sólidos muy finamente pulverizados [3], responsables de dar el color a la pintura e incluso funcionan como anticorrosivos. Son opacos y pueden encontrarse como compuestos orgánicos, inorgánicos y metálicos. Su diámetro de partícula influye en la estabilidad de la pintura. [4]

Algunas propiedades importantes que deben de tener los pigmentos son [3]:

- Intensidad en el color.
- Tamaño de partícula fino.
- Resistencia a agentes atmosféricos.

En la tabla 1.1 se presentan algunos pigmentos utilizados en pinturas.

| Color | Inorgánico | Orgánico |
|---|---|---|
| Negro | Negro de carbón<br>Carbonato de cobre<br>Dióxido de manganeso | Anilina negra |
| Amarillo | Cromato de plomo, zinc y bario<br>Sulfuro de cadmio | Amarillo de niquel azo |

| | | |
|---|---|---|
| | Óxidos de hierro | |
| Azul/ Violeta | Azul de Prusia<br>Azul cobalto | Azul de ftalocianina<br>Azul de indantreno<br>Carbazol violeta |
| Verde | Óxido de cromo | Verde de ftalocianina |
| Rojo | Óxido de hierro rojo<br>Seleniuro de cadmio<br>Plomo rojo<br>Cromo rojo | Rojo de toluidina<br>Quinacridona |
| Blanco | Dióxido de titanio<br>Óxido de zinc<br>Óxido de antimonio<br>Carbonato de plomo | |

**Tabla 1.1.** Típicos pigmentos primarios. [1]

### 1.2.2. Resinas.

Las resinas o ligantes se consideran como el componente más importante, ya que es el que se encarga de darle cuerpo a la pintura, es capaz de formar la película deseada manteniendo unidas las partículas, una vez que está seca. Dependiendo del tipo de resina, proporciona una buena adherencia sobre el sustrato, mejores propiedades mecánicas (dureza, flexibilidad etc.) y mayor resistencia química [2].

Los diferentes tipos de resina se pueden clasificar por su bajo y alto peso molecular, en la tabla 1.2. se muestra esta clasificación.

| Bajo peso molecular | Alto peso molecular |
|---|---|
| Ligantes oleo resinosos | Nitrocelulosa |
| Alquídica | Vinilos de solución |
| Poliuretanos | Soluciones acrílicas |
| Aceites de uretano | Polímeros de dispersión no acuosa |
| Resinas amino | Poli vinil acetato (PVA) |

| | |
|---|---|
| Resinas fenólicas | Acrílico |
| Resinas epoxi | Estireno / butadieno |
| Poliésteres insaturados | |
| Caucho clorado | |

**Tabla 1.2.** Tipos de resinas utilizadas en pinturas. *[1]*

### 1.2.3. Disolventes.

Los disolventes se encargan principalmente de dar cierta viscosidad a la pintura para poder aplicarla sobre la superficie, esta viscosidad dependerá del método de aplicación. De igual manera solubilizan las resinas, si esta no se disuelve se añade un co-solvente. [5] La velocidad de evaporación depende en gran medida del tipo de disolvente, por lo que es importante elegir el adecuado. Actualmente se preparan pinturas libres de disolventes o con muy poca cantidad, debido a que algunos al evaporarse generan contaminantes.

Algunos disolventes que se usan principalmente en las pinturas son [3]:

- **Agua.** Este disolvente universal solo es utilizado en las pinturas base agua.
- **Alcohol.** Puede ser etílico, metílico y amílico.
- **White Spirit o aguarrás mineral.** Se utiliza como disolvente o diluyente, es derivado del petróleo. Muy económico y poco flamable, por lo que se utiliza en muchas pinturas.
- **Acetona.** Es volátil e inflamable. Debido a la introducción de pinturas acrílicas y epóxicas ha disminuido su uso.
- **Bencina o éter del petróleo.** Es disolvente para grasas y aceites.

### 1.2.4. Aditivos

Los aditivos se añaden en pequeñas cantidades para otorgarle específicamente una característica a la pintura, ya sea en su proceso o para su aplicación.

Sin la adición de aditivos se observan defectos en la pintura como son el asentamiento o flotación del pigmento, retención de burbujas en la aplicación, reducción de una película de pintura, escurrimiento de la pintura al aplicarla en el material, entre otros. Estos defectos

pueden solucionarse modificando la formulación o añadiendo aditivos, en la tabla 1.3 se mencionan algunos aditivos usados para la elaboración de pinturas.

| Aditivo | Acción | Tipos |
|---|---|---|
| Agentes niveladores. | Promueve la formación de una superficie lisa y mejora la uniformidad del espesor de la película. | Éteres de butilo de etilenglicol, propilenglicol y diglicoles, ciclohexona y ciclohexanonas alquiladas. |
| Promotores de formación de película. | Reducen la temperatura de formación de película para la formación de película a partir de dispersiones, dando lugar a una superficie que es lo más uniforme y sin poros posible. | Éteres de glicol de alta ebullición y ésteres de éter de glicol, a menudo en combinación con hidrocarburos. |
| Agentes humectantes y dispersantes. | Ayudan a la humectación de los pigmentos por los aglutinantes y previenen la floculación de las partículas de pigmento. Los dispersantes proporcionan una buena humectación del pigmento, evitando así la sedimentación, en particular, de los pigmentos de alta densidad. | Surfactantes. |
| Agentes antiespumantes. | Evitar la formación de espuma durante la fabricación y aplicación de pintura. Promueven la liberación de aire desde la película de recubrimiento durante el secado. | Ésteres de ácidos grasos, jabones metálicos, aceites minerales, ceras, aceites de silicio y siloxanos, a veces combinados con emulsionantes y sílices hidrófobas. |
| Catalizadores. | Aceleran el secado y el endurecimiento. | |
| Agentes matizadores. | Producen revestimientos con un acabado mate, semi-mate o de seda. | Talco, diatomitas y materiales sintéticos tales |

| | | |
|---|---|---|
| | | como sílices pirogénicas o ceras de poliolefina. |
| Agentes espesantes | Controlan las propiedades reológicas de las pinturas. | silicatos, quelatos de titanio y zirconio, éteres de celulosa, poliacrilatos, polivinilpirrolidona y poliuretanos. |

**Tabla 1.3.** Tipos de aditivos utilizados en pinturas. *[4]*

### 1.3. Elaboración.

La fabricación de las pinturas se divide en cuatro fases, las cuales son [5]:

- **Dispersión:** Etapa en la cual se homogenizan la resina, el disolvente y aditivos. Mientras está en agitación se añaden los pigmentos y se dispersa a muy alta velocidad para poder reducir la formación de agregados.
- **Molido:** En ocasiones el tamaño de partícula obtenido en la dispersión no suele ser la deseada o tienen un tamaño no homogéneo, se procede a cargarse en un molino de perlas.
- **Dilución:** En esta fase, la pasta se completa con otros componentes mientras está en agitación.
- **Ajuste de viscosidad:** se proporciona una fluidez homogénea a la pintura, de acuerdo con la aplicación, seleccionando un diluyente apropiado. Es importante agregar la cantidad exacta para mejorar las condiciones de aplicación; una dilución excesiva disminuye el contenido de sólidos con la consiguiente reducción del espesor de película por capa y la posibilidad de generar escurrimiento en superficies verticales. [6]

### 1.4. Métodos de aplicación.

La pintura se deposita sobre la superficie por acción de un dispositivo. Entre los principales métodos de aplicación de pinturas se encuentran:

- **Por esparcimiento**. Utilizando brochas, rodillos, almohadillas entre otras.
- **Por atomizador, pulverizador o *spray*.** Por ejemplo, atomizador alimentado con aire o sin aire, en caliente y electrostático.
- **Por recubrimiento de flujo**. Puede ser por inmersión, *curtain coating* (el cual se muestra en la ilustración 1.1), revestimiento de rodillo y revestimiento de rodillo inverso.
- **Por electrodeposición**. Involucra un proceso de inmersión con el pasaje de corriente continua para coagular el ligante y consecuentemente depositar la película de pintura sobre la pieza eléctricamente conductora. La electrodeposición puede ser anódica o bien catódica, según la pieza se conecte al polo positivo o negativo de la FEM (fuerza electromotriz) externa. [6]

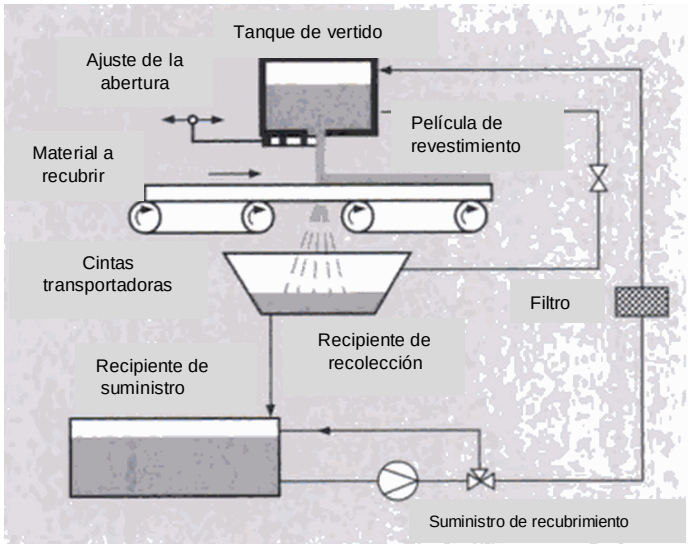


**Ilustración 1.1** Ejemplo de la aplicación de pintura por curtain coating. *[7]*

La pintura se formula para adecuarse al método de aplicación y su elección depende del sector donde se utilizará. Uno de los métodos más aplicados es por atomizador, ya que existe en muchas formas y se adapta a la necesidad del usuario.

Por otro lado, debido a los requerimientos de normativa ambiental, las pinturas o recubrimientos en polvo han tenido mayor demanda. Una gran ventaja es que se tienen menos desperdicios, no producen emisiones de compuestos volátiles al ambiente y se aplican electrostáticamente.

### 1.5. Formación de la película.

Una pintura ha secado o curado cuando los elementos volátiles se han evaporado. Se obtiene un *film* continuo y sin pegajosidad con las características finales deseadas. El proceso que permite la formación de la película está directamente relacionado con el tipo de resina empleada. Las etapas son [7]:

**Secado:** Al aplicar la capa de película en el sustrato, la pintura líquida pasa a un estado sólido por la evaporación del solvente.

Se le denomina pintura termoplástica a las composiciones que forman la película por cambios físicos. Una característica muy importante de estas películas es la re-disolución, ocurre cuando entran en contacto con disolventes similares a los empleados en su elaboración.

**Curado:** En el curado ocurre un conjunto de cambios, tanto físicos y químicos, que modifican la película en su estado termoplástico a uno termoestable. El curado puede realizarse a temperatura ambiente, por acción del calor, radiación infrarroja, UV, entre otros.

Al terminar la formación de la película se logra darle un acabado mate, semi brillante o brillante mientras se protege y da una mejor apariencia del sustrato.

### 1.6. Propiedades de la película.

- **Resistencia al agua y baja absorción.** El sistema compuesto por la película y el sustrato tiene que tener una buena resistencia a la cantidad de agua que puede ser absorbida. De igual manera la película no debe perder adhesión, manifestar ablandamiento y no hincharse.
- **Resistencia a la intemperie.** Esta propiedad permite que la película expuesta al medio ambiente conserve sus propiedades como color o brillo. De igual manera, se espera que la película resista el agrietamiento.
- **Resistencia a los agentes químicos.** Comúnmente los materiales pintados en las industrias suelen estar en contacto con ácidos, solventes, entre otros. La película deberá resistir a exposiciones prolongadas de agentes químicos.

- **Resistencia a la abrasión.** Un ambiente con condiciones húmedas disminuye la resistencia a la abrasión. En general abarca a las películas expuestas a procesos abrasivos generados por fricción con otros materiales.
- **Elasticidad o capacidad de elongación.** La propiedad de elasticidad es otorgada por la resina polimérica usada en la composición de la pintura. Si la resina no puede conferir suficiente elasticidad, se incorporan plastificantes. La película debe resistir y acompañar la contracción o expansión que sufra el sustrato.
- **Resistencia a microorganismos**. Las bacterias y hongos suelen atacar pinturas de base acuosa. Las bacterias se desarrollan en el envase de la pintura, absorbiendo nutrientes de los componentes orgánicos. En consecuencia, disminuye la viscosidad y el pH. Por otra parte, los hongos se desarrollan en películas que han absorbido agua.
- **Otras propiedades adicionales.** Son la resistencia a altas temperaturas, radiación, esfuerzos mecánicos, entre otros.

### 1.7. Tipos de pinturas.

Al elegir el tipo de pintura optima, hay que considerar dónde se aplicará, las necesidades que tiene que cubrir y el tipo de método de aplicación. Algunos tipos de pintura son [3]:

- **Pinturas acuosas.** Son aquellas cuyo disolvente es el agua. Entre ellas se encuentras las pinturas al temple, al cemento, plásticas, al silicato y acrílicas.
- **Pinturas no acuosas.** Son muy conocidas las pinturas grasas, al aceite, oleo resinosas y esmaltes grasos.
- **Pinturas sintéticas.** Se compone de aceites secantes que están mezclados con resinas duras. El mezclado se realiza por medio de procesos químicos.
- **Pinturas translucidas.** Elaboradas con resinas hidrosolubles. Se caracterizan porque permiten el paso de la luz.
- **Pinturas de poliuretano.** Su base es de poliuretano termoplástico, tienen la capacidad de curarse y endurecer con oxígeno. Provee de excelentes propiedades mecánicas.
- **Pinturas vinílicas.** Su base son resinas vinílicas y su nombre comercial es “látex”.
- **Pinturas resinosas epoxídicas:** Están elaboradas con resinas epoxi con base de bisfenol A.

## 1.8. Sectores de aplicación de las pinturas.

Las pinturas pueden utilizarse en diferentes procesos de acabado industrial o decorativo, por lo que su uso es innumerable en los diferentes sectores. Se pueden encontrar pinturas para [5]:

**Decoración**. Abarca pinturas cuyo objetivo principal es dar una mejor apariencia. Pueden ser pinturas de emulsión, esmaltes, barnices, entre otros. Aplicación de pintura en construcción, edificios, casas, muebles, entre otros.

**Industria.** Su composición varía de acuerdo con las exigencias del cliente. De igual manera se aplican por métodos determinados, condiciones específicas por el tipo de instalación y secado. Algunos ejemplos son el pintado de envases, electrodomésticos, bandas metálicas, etc.

Las pinturas se utilizan en gran medida para prevenir el ataque de agentes atmosféricos en el sustrato, así como de contaminantes industriales y protección térmica.

Se aplican pinturas en automóviles como parte de su fabricación, construcción de embarcaciones, para sustratos de metal, plástico, vidrio, entre otros.

## 1.9. La pintura en la industria.

Es común que los equipos, estructuras, vehículos o máquinas de una industria se deterioren. Uno de los principales problemas que se presenta en la industria es la corrosión de metales, por tal motivo se invierten lo necesario para solucionarlo o prevenirlo.

Un método de protección que ha sido muy aceptado por las industrias son las barreras. Estas barreras aíslan la superficie mediante el uso un material adecuado que impida la penetración de agentes que promuevan la corrosión o el envejecimiento. [8]

## 2. PINTURAS EN LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ.

La industria automotriz se ha ido desarrollando ampliamente con el paso de los años ya que pertenece a los clientes más exigentes. Todos sus productos requieren de diversas tecnologías y materiales. Estos productos deben de cumplir normas y regulaciones muy estrictas, las cuales abarcan desde las propiedades y su impacto ambiental. [9]

### 2.1. Antecedentes.

En la primera mitad del siglo XX, se iniciaron los primeros procesos de recubrimientos en autos. Se utilizó pinturas con secado por aire, lijado de las capas de película y pulido, este proceso duraba semanas ya que eran manuales. Con el aumento en la demanda de autos, se requiere de pinturas de secado y/o curado más rápidos, mayor protección de la corrosión y duración de los colores, procesos más automatizados, entre otros.

En la década de 1940 la producción en serie necesitaba un secado y curado más rápido de los revestimientos, dando origen a los esmaltes. El proceso se redujo a un día y el entrecruzamiento de pinturas fue de suma importancia. De igual manera se redujeron la cantidad de capas aplicadas, protegiendo las superficies de imprimación y la resistencia del color a la intemperie. Posteriormente en la década de 1950, el método de aplicación del imprimador se cambió por recubrimiento mediante inmersión. El método de inmersión resultaba muy riesgoso por la cantidad de emisiones de volátiles y explosiones, promoviendo el uso de pinturas a base de agua o aplicadas por electrodeposición en 1960.

Gracias al desarrollo de las pinturas se mejoró la protección que otorgaban las capas y aumentó su duración. Permitió la innovación de la materia prima como los pigmentos y la introducción de los materiales a base de agua. En 1980 se comenzaron a utilizar las capas base agua y en 1990 en las superficies de imprimación.

La tecnología de la pintura en autos consta principalmente de un pretratamiento inorgánico, electrodeposición catódica, imprimación líquida o en polvo, capas de base líquidas y capas transparentes. Actualmente la tecnología de los recubrimientos en polvo es utilizada en la mayoría de los fabricantes de automóviles.

Los recubrimientos aplicados en el vehículo se enfocan principalmente a los paneles y componentes externos. En la ilustración 2.1 se muestran las áreas donde se aplican recubrimientos, así como el tipo de resina.

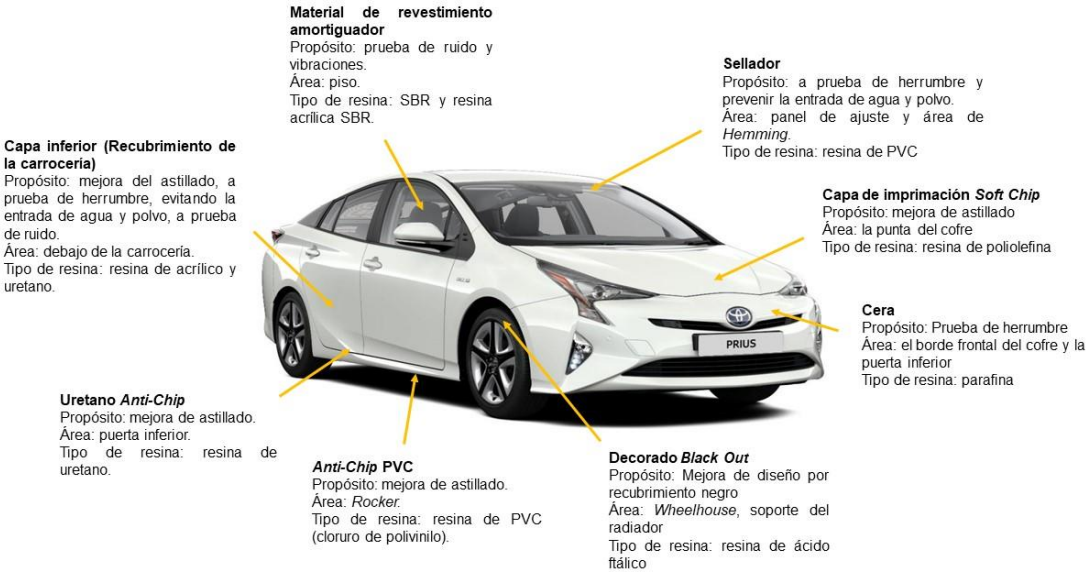


**Ilustración 2.1.** Recubrimiento para áreas específicas del automóvil. *[10]*

## 2.2. Pretratamientos superficiales.

La preparación de la superficie es el proceso por el cual se limpia un sustrato que va a ser expuesto a agentes contaminantes y / o corrosivos. Este proceso permite que los recubrimientos aplicados sobre sustrato lo protejan de forma eficaz, eficiente y evitan su deterioro por los efectos del medio. Además, busca reducir costos de mantenimiento y reposición. [11]

El pretratamiento implica la limpieza de la superficie del automóvil con la finalidad de eliminar aceites residuales de procesos anteriores y los residuos de soldadura. Este pretratamiento es obligatorio, protege de la corrosión a los metales empleados para la elaboración de la carrocería y brinda mejor adherencia de los revestimientos.

Actualmente la carrocería se fabrica con muchos metales diferentes, por lo que el proceso de fosfatado de zinc tricatiónico es elemental para el pretratamiento de carrocerías multimetales. El proceso de pretratamiento en general consta de varias etapas, como son, el

desengrasado, activación, fosfatación, pasivación y un enjuague final con agua desmineralizada. [10]

### 2.2.1. Desengrasado.

La función principal de esta etapa es eliminar los contaminantes presentes en la superficie metálica de la carrocería y paneles del automóvil. Posteriormente se enjuagan los productos químicos utilizados para el desengrasado con agua, obteniendo una superficie reactiva. Esta superficie reactiva permite la construcción de un revestimiento de fosfato, también llamada capa de conversión, por un periodo de tiempo razonable.

Se utilizan desengrasantes alcalinos en presentación liquida o en polvo. Los líquidos se componen de un formador y un surfactante separados, en cambio los desengrasantes en polvo se forman por un solo componente.

Los desengrasantes alcalinos están compuestos por sales inorgánicas, el formador, y compuestos orgánicos, los surfactantes. El formador tiene que eliminar contaminantes inorgánicos y pigmentos, como pueden ser granos de metal y perlas de soldadura. La función del surfactante es eliminar aceites, lubricantes, contaminantes orgánicos, entre otros.

Los surfactantes utilizados en el desengrasado se clasifican en catiónico, aniónico, no iónico y anfóteros. Los más utilizados actualmente son los surfactantes no iónicos debido a su mejor complimiento ambiental. El mecanismo de eliminación del aceite en la superficie se muestra en la ilustración 2.2.

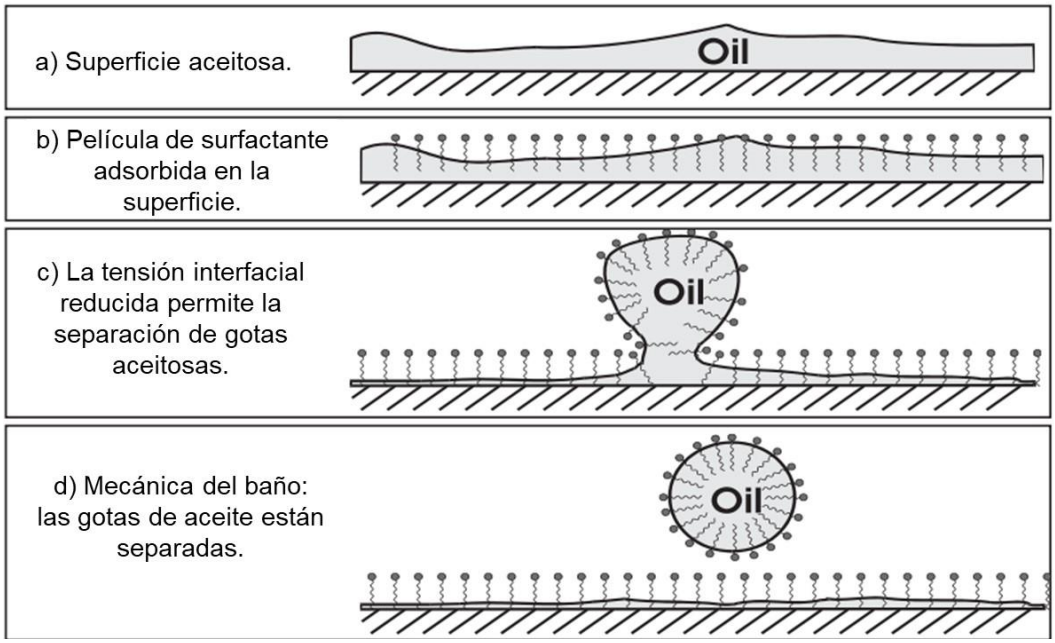


**Ilustración 2.2.** Mecanismo de extracción de aceite de las superficies. *[10]*

En la industria se aplica el proceso de pulverización seguido de una aplicación de inmersión con la finalidad de utilizar las ventajas de ambas tecnologías. En la tabla 2.1, se mencionan las ventajas de ambos tipos de aplicación para el desengrasado.

| Atomizador | Inmersión |
|---|---|
| Cortos tiempos de tratamiento. | Excelente limpieza de áreas de difícil acceso (secciones de caja, pestañas de dobladillo). |
| Utilizado para piezas con geometría simple. | Requiere mayor concentración y tiempos de tratamiento en comparación con la aplicación de pulverización. |
| Excelente para la eliminación de partículas. | Mayor estabilidad debido a un mayor volumen de baño. |
| Restringido en términos de aplicación a baja temperatura (los surfactantes tienden a formar espuma a bajas temperaturas). | |

| | |
|---|---|
| Requiere solo un volumen pequeño de baño por menos inversión, menos espacio, bajo costo de capital. | |
| Se puede combinar con operaciones de cepillado, y así sucesivamente. | |

**Tabla 2.1.** Ventajas de las aplicaciones por atomizador e inmersión.

En la ilustración 2.3 se muestra la estructura de un atomizador. El cabezal de aire y la boquilla de pintura son piezas fundamentales para la atomización y permiten lograr una buena calidad de la película de pintura. El volumen del flujo de pintura se ajusta con bombas de dosificación. [10]

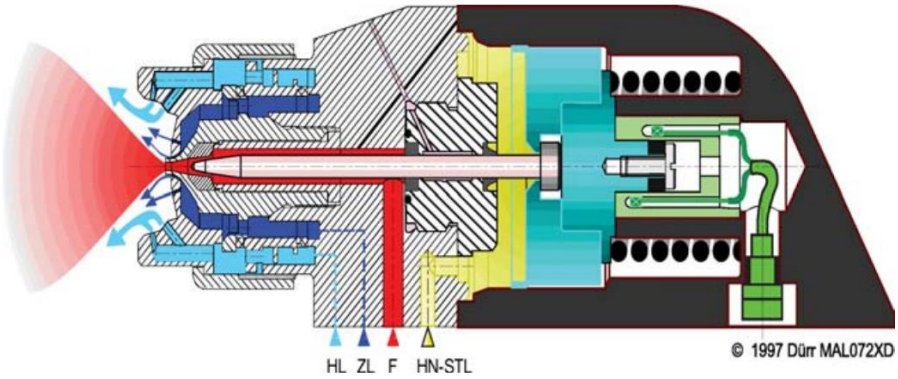


**Ilustración 2.3.** Esquema de un atomizador neumático. *[10]*

### 2.2.2. Activación.

Durante la activación se incrementa la cantidad de núcleos de cristalización en la superficie del sustrato metálico, dando como resultado un aumento en el número de cristales de fosfato por área de superficie unitaria, así como una reducción del peso de revestimiento para la capa de conversión.

Debido a que la superficie del sustrato se cubre uniformemente con cristales en un tiempo más corto, el tratamiento de activación acelera el proceso de fosfatación.

Para realizar la activación del sustrato se usan dispersiones acuosas de ortofosfatos de titanio con un pH entre 7 y 11. [10] Estos activadores se encuentran en presentación líquida y en

polvo, en forma líquida tienen una vida útil más corta y son sensibles a muy bajas temperaturas.

Los activadores líquidos se alimentan en un tanque de suministro, requieren de bombas especiales debido a la alta viscosidad que presentan. Para el uso de activadores en polvo se prepara una suspensión al 5% en un tanque de premezcla el cual dosifica el tanque de trabajo. [10]

### 2.2.3. Fosfatación.

El fosfato con bajo contenido de zinc es la capa de conversión de fosfato estándar para el procesamiento de carrocerías de distintos metales. [12] Existen otros tipos de pretratamientos como el fosfato de hierro o de zinc para superficies de acero y procesos de cromado sobre compuestos de titanio / zirconio para superficies de aluminio.

El tratamiento de conversión inicia con un ataque de decapado usando ácido fosfórico en la superficie metálica. El consumo de iones de hidrógeno conduce a un cambio de pH en la capa de difusión adyacente de la superficie, excediendo los límites de solubilidad y la precipitación del fosfato de zinc. [10]

Se adicionan aceleradores a las sustancias químicas de fosfato de zinc con el fin de acelerar la reacción de decapado y sustituir la evolución del $H_2$ no deseados.

### 2.2.4. Pasivación.

El tratamiento de pasivación se realiza con la finalidad de mejorar la resistencia a la corrosión del sustrato metálico previamente fosfatado y recubierto. El tratamiento se lleva a cabo con soluciones de cromo lll o cromo Vl, este último ha sido reemplazado por una solución a base de zirconio por su alta toxicidad.

El mecanismo de pasivación por soluciones a base de zirconio no se ha comprendido en su totalidad. El efecto de la protección a la corrosión se relaciona con la reducción del tamaño del poro por precipitación de compuestos insolubles y eliminación de cristales de fosfato

secundarios de la superficie de la capa de fosfato por la solución ácida del agente de pasivación. [10]

## 2.3. Pretratamiento de materiales específicos.

El pretratamiento de los sustratos influye en gran medida al tiempo de vida útil y la calidad final del tratamiento de la superficie. Una elección incorrecta del pretratamiento y/o calidad insuficiente pueden devaluar el material causando daños como corrosión o degradación.

### 2.3.1. Aluminio.

En el pretratamiento del aluminio se adicionan iones de fluoruro para la obtención de un adecuado ataque químico de la superficie, para la deposición de la película de fosfato y formación de complejos con los iones de aluminio disueltos en la reacción de ataque químico. Los iones de aluminio libres interfieren con el fosfato de zinc e inhiben la formación de recubrimientos a niveles de concentración muy bajos (<5 ppm de Al3+).

Para formar un revestimiento uniforme y cristalino de fosfato se usan aproximadamente entre 70 – 180 ppm de fluoruro libre en aplicación por aspersión y de 70 – 250 ppm por inmersión.

Para proteger contra la corrosión de cualquier defecto de superficie en aluminio se acepta una capa continua de fosfato, con el lijado de la carrocería se obtienen mejores resultados de adhesión.

### 2.3.2. Magnesio.

De acuerdo con investigaciones previas acerca del uso de aleaciones de magnesio para la construcción de carrocerías para autos, se concluyó que este metal necesita un tratamiento previo y pinturas adecuadas si es usado en partes expuestas.

El uso de fosfato de zinc no es considerado un tratamiento previo adecuado para el magnesio, ya que no brinda la protección adecuada contra la corrosión, por lo que necesita ser tratado y pintado por separado. Posteriormente se adhiere a la carrocería del automóvil.

El pretratamiento conveniente para las piezas de magnesio consta de limpieza y ataque químico, seguido de un tratamiento de conversión que contiene cromo o cromo libre basado en fluoruros de titanio/zirconio. Antes de pasar al taller de pintura las piezas que han sido pretratadas con cromo libre requieren secado a 120°C aproximadamente, esto le otorga una protección optima contra la corrosión.

### 2.3.3. Plástico.

Las piezas de plástico pueden recibir el pretratamiento y pintura en línea como piezas de plástico colgantes (la defensa o la tapa del maletero, etc.) o fuera de línea como la fascia, las molduras, etc.

Las piezas plásticas son producidas a partir de materiales termoplásticos mediante moldeo por inyección. La limpieza de los plásticos proporciona una superficie limpia para el proceso de pintado, así como una adecuada tensión superficial y energía de superficie que garantiza la humectación de la pintura y buena adherencia del revestimiento.

Se utilizan limpiadores alcalinos o ácidos basados en ácido fosfórico o ácidos orgánicos. Las piezas se tratan en líneas transportadoras mediante un proceso llamado “lavado de energía” el cual abarca cuatro etapas, dos de ellas son de limpieza a 40 – 50 °C y dos etapas de enjuague con agua común y agua desmineralizada.

En la ilustración 2.4 se presenta un diagrama de las distintas formas en las que se anexan las piezas de plástico en el proceso de elaboración del automóvil. Durante el proceso en línea las partes plásticas se montan antes del pretratamiento, pasando por todo el proceso junto con el cuerpo metálico. Algunas piezas se incorporan antes o después de la aplicación del imprimador

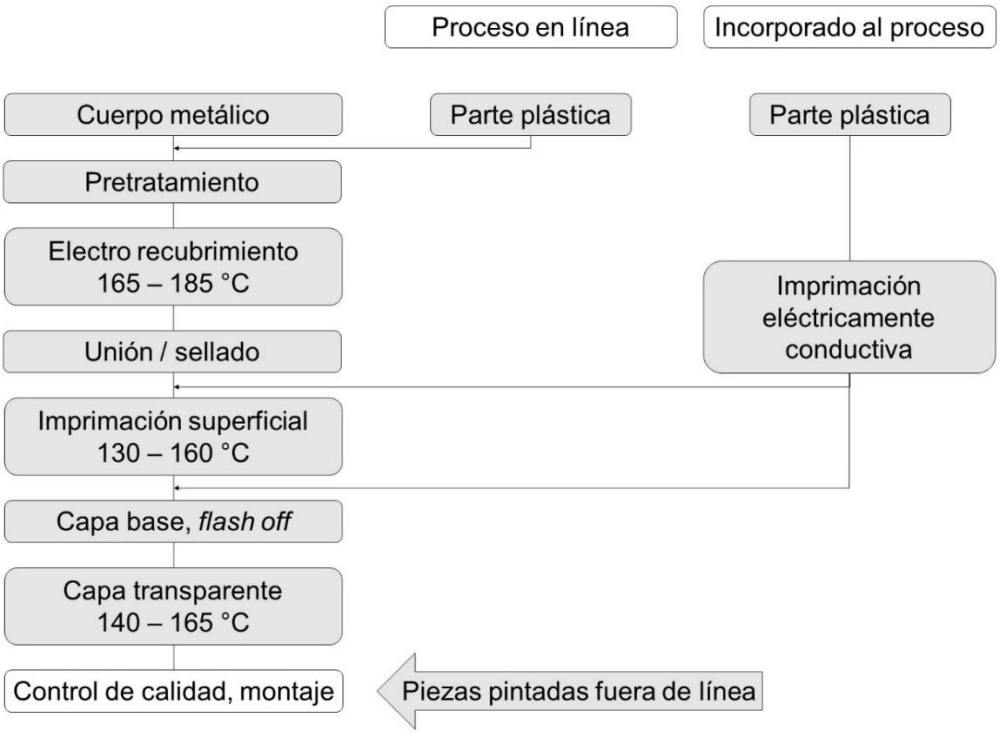


**Ilustración 2.4.** Diagrama esquemático de los puntos en los que se incorporan las piezas de plástico en el proceso de fabricación del automóvil. *[10]*

## 2.4. Electrodeposición.

Con el inicio de la industria automotriz, la tecnología de recubrimientos fue impulsada por diversos factores. Aspectos de seguridad, medio ambientales y de procesamiento recobraron mayor importancia.

Los tanques de inmersión utilizados a base de disolventes presentaban alto nivel de riesgo, de igual manera, tenían muchos problemas de procesamiento y falta de precisión en los espesores de película.

Actualmente, el grosor de la película y el uso del material por cuerpo se ha optimizado a 20 - 22 µm en el exterior y aproximadamente 3 kg de contenido sólido por 100 $m^2$ de área de superficie, respectivamente. El nivel de disolvente en los tanques de revestimiento por electrodeposición es inferior al 0,5%, por lo que el enjuague final con agua desionizada en el paso de limpieza de múltiples etapas ya no es necesario. [10]

La electrodeposición es un proceso electroquímico que permite la preparación de depósitos sólidos en la superficie de materiales conductores. [13] Este proceso es muy aplicado en la

industria especialmente en la automotriz, ya que se ha comprobado que la pintura por electrodeposición catódica brinda mejor protección contra la corrosión. [1]

Se conoce al recubrimiento por electrodeposición cuando un proceso de inmersión implica el uso de corriente eléctrica para coagular la resina, de tal modo que se deposite la película de recubrimiento sobre el sustrato. Dependiendo de la polaridad de carga, la electrodeposición puede ser anódica o catódica, si la pieza se conecta al polo positivo o negativo de la fuerza electromotriz externa.

Las pinturas electroquímicas son dispersiones acuosas compuestas por resinas, pigmentos, aditivos y algunos disolventes. El tipo de resina a utilizar en la electrodeposición varía de acuerdo con la aplicación que será destinada. En el proceso de electrodeposición anódica se usan los poliacrilatos, poliésteres, resina epoxi, polibutadienos, aceites de maleinato entre otras. Para la electrodeposición catódica se utilizan aductos amino-epoxi y poliacrilatos. [14]

### 2.4.1. Electrodeposición anódica.

El recubrimiento de electrodeposición anódica se introdujo por primera vez en el revestimiento de automóviles en la década de 1960. Posteriormente en la década de 1970 se introdujeron resinas de polibutadieno especialmente desarrolladas que reemplazaron a los aceites naturales.

En el recubrimiento de pintura anódica, las partículas cargadas negativamente son atraídas hacia las piezas con carga positiva. Las resinas depositadas tienen principalmente grupos carboxílicos, neutralizados por aminas o hidróxido de potasio. Estos grupos funcionales pueden ser saponificados fácilmente bajo condiciones alcalinas. [10]

### 2.4.2. Electrodeposición catódica.

El recubrimiento de electrodeposición catódica se considera de alto rendimiento ya que brinda excelente resistencia a la corrosión y a los agentes químicos. En la actualidad es muy utilizado en la industria automotriz.

En el baño de pintura catódica, las partículas de pintura cargadas positivamente son atraídas hacia las partes cargadas negativamente.

Unas ventajas del proceso de deposición es que no afecta el tratamiento inorgánico previo o la naturaleza química de las resinas y no disuelve el hierro, zinc o aluminio. Las pinturas que son aplicadas por esta técnica son menos atacadas por condiciones alcalinas en comparación con la técnica aniónica.

La electrodeposición catódica ha reemplazado a la aniónica por unas presentar significativas ventajas comparativas, como son [6]:

- Espesor de película más uniforme, debido a una homogénea distribución de las líneas de campo eléctrico.
- Mejor capacidad anticorrosiva.
- Menor consumo de energía eléctrica.

### 2.4.3. Plantas de electrodeposición.

Una planta de electrodeposición se compone principalmente de [14]:

- tanque de inmersión con electrodos,
- circuitos para mantener la estabilidad y calidad del baño,
- suministro y reposición de material de recubrimiento,
- sistema de enjuague / limpieza,
- sistema de transporte,
- fuente de alimentación.

El tamaño y forma del tanque de inmersión será de acuerdo con las piezas de trabajo. Estos tanques suelen estar protegidos por revestimientos aislantes para evitar todo tipo de interacción química con las pinturas. Una medida para evitar la sedimentación de algunos componentes dentro del tanque es la agitación. El contenido del baño también se filtra durante este proceso para eliminar la suciedad arrastrada.

Se deben mantener los límites de temperatura del baño con el fin de garantizar una buena calidad en el recubrimiento. El material por sumergir en el tanque debe ser limpiado con agua desmineralizada para no desestabilizar el sistema.

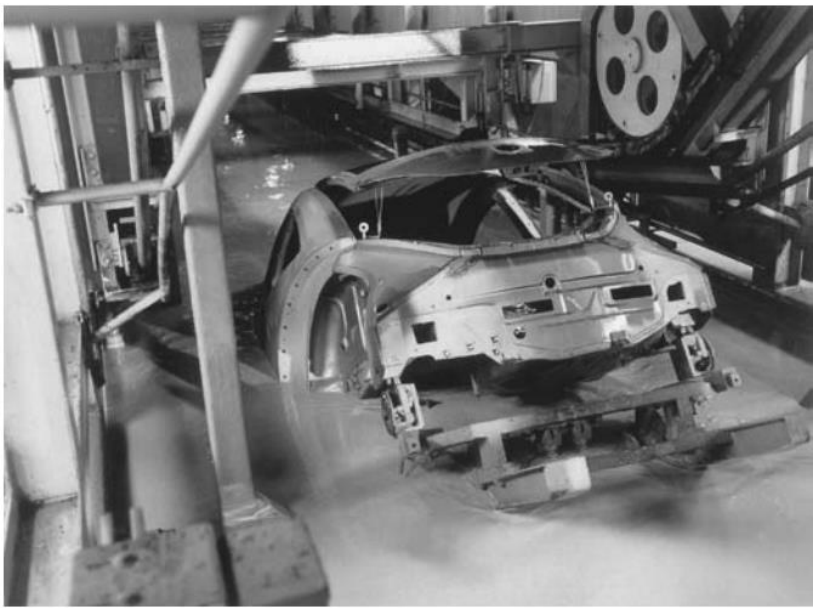

**Ilustración 2.5.** Carrocería entrando al tanque de electrodeposición. *[10]*

### 2.4.4. Protección a la corrosión.

El electro recubrimiento aplicado a la carrocería de automóviles está diseñado para otorgar la mayor protección posible contra la corrosión. La corrosión cosmética es un tipo de corrosión la cual es observada por el cliente, se refiere a cuando la apariencia del automóvil se deteriora y en consecuencia se pierde de manera significativa el valor del automóvil.

La corrosión se puede prevenir por tres diferentes mecanismos realizados por capas de recubrimiento [15]:

**Inhibidores electroquímicos.** Los pigmentos inhibidores como los cromatos, pasivan la superficie del metal al generar una película de óxido.

**Revestimientos de sacrificio.** Los recubrimientos de sacrificio usan un ánodo menos pasivo (zinc) y hacen que el acero, en un electrolito continuo, sea completamente catódico y evite que se disuelva el acero [10].

**Revestimientos de barrera.** Bloquean la permeabilidad del agua y el oxígeno y reducen el combustible para el proceso de corrosión [16].

De la mano de un pretratamiento adecuado, la protección anticorrosiva contra perforaciones se garantiza hasta por 15 años. Las resinas epoxi proporcionan una mejor adhesión a los sustratos metálicos y muy buena resistencia a la corrosión, por lo que se emplean en las formulaciones de electro recubrimientos.

Existen ciertas pruebas que demuestran el rendimiento de los electro revestimientos catódicos y anódicos. Algunas son la prueba de niebla salina ASTM B117, la prueba de cambio climático según VDA (Verband der Automobilindustrie) 641 y las pruebas de exposición al aire libre con rocío de sal semanal. Las pruebas a corto plazo han estado disponibles por muchos años, están estandarizadas en normas ASTM, ISO, DIN (Deutsche IndustrieNorm) y VDA. [10]

## 2.5. Imprimación.

La aplicación de imprimadores en 1990 fue para mejorar la resistencia a la intemperie, la apariencia y la resistencia al astillado. Actualmente el proceso de imprimación tiene como tarea mejorar la adhesión entre la capa electrodepositada y la capa superior. Proporcionan protección contra el astillado, mejoran la apariencia de la pintura y, además, son compatibles con el medioambiente de acuerdo con las normas de emisión. [17]

Se han establecido tecnologías para superficies de imprimación a base de disolvente, base agua y en polvo. Los imprimadores a base de disolventes predominaban en el mercado, por acuerdos legales de reducción de disolventes el uso de esta técnica fue reducido. En Europa predominó el uso de imprimadores a base de agua, en cambio, en Estados Unidos se utilizó más la imprimación en polvo.

En comparación con la pintura por electrodeposición, la imprimación es aplicada por pulverización en el exterior de la carrocería. El resultado es un segundo recubrimiento externo. Los recubrimientos en polvo se empezaron a utilizar en la década de 1990, son ecoeficientes y amables con el medio ambiente. Su popularidad se debe que se puede reciclar el exceso de pulverización en el material, tiene menos costo de inversión y de operación. Aproximadamente 3.5 millones de automóviles fueron recubiertos con imprimación en polvo en el año 2006. [18]

Para preparar la carrocería del vehículo que será imprimado, en muchos casos se somete a un proceso de limpieza. La limpieza manual de la superficie se lleva a cabo con paños especiales, sin pelusa y frecuentemente húmedos. Los sistemas de limpieza automatizados tienen cepillos giratorios, elaborados con materiales que evitan crear cargas electrostáticas y acumular suciedad.

La dureza, elasticidad de superficie y adhesión son propiedades que se evalúan en los imprimadores. De igual manera se comprueba su resistencia a la radiación UV y a condiciones climáticas extremas de humedad o temperatura, ya que los automóviles son expuestos a estas condiciones. Si el recubrimiento por imprimación sufre degradación, habrá una pérdida de adhesión y de laminación de las otras capas. Es importante mantener una superficie con alto brillo durante toda la vida útil de un automóvil, esto se mejora con la adición de pigmentos apropiados que no solo proporcionan color, sino que también respaldan el rendimiento mecánico de la película.

### 2.5.1. Componentes de los imprimadores líquidos.

Para la preparación de imprimadores líquidos se presentan los siguientes cuatro componentes, estos se combinan formando una mezcla heterogénea:

**Aglutinantes y resinas:** Propiedades esenciales de un imprimador como es la viscosidad, la reactividad de la película aplicada, la dureza y elasticidad son establecidas por la elección del aglutinante o resina [12]. Un componente básico de casi todos los imprimadores es el poliéster [19]. También se emplean resinas de aminoácidos, isocianatos (empleados como reticulantes en las resinas de poliuretano), las resinas epoxi, entre otras.

**Pigmentos y cargas:** Como se ha mencionado anteriormente, los pigmentos proporcionan color a la pintura y pueden ser compuestos orgánicos o inorgánicos. Las cargas se emplean para mejorar y ayudar a la resistencia mecánica de la película. Estas cargas afectan las propiedades y el perfil de rendimiento, como el brillo, la resistencia al astillado y las características reológicas [10].

**Disolventes:** Son productos orgánicos o agua, su propósito es proporcionar a la pintura una viscosidad óptima según el método de aplicación, además de solubilizar las resinas y regular la velocidad de evaporación [2].

**Aditivos:** Estos productos se agregan en pequeñas cantidades, aportan alguna característica específica a la pintura y crean condiciones adecuadas para que el secado ocurra de forma correcta y para la estabilización de la pintura durante el periodo de almacenamiento [12].

### 2.5.2. Aplicación de imprimación liquida.

El proceso de revestimiento por inmersión consta básicamente de tres etapas: revestimiento interior, exterior y curado en un horno. Para el revestimiento interior de puertas, compartimiento del motor y el espacio de la cajuela se usa pintura en aerosol aplicada manualmente. Se tiene que cuidar que el color del imprimador coincida con la capa base para impartir una apariencia uniforme entre capas interiores y exteriores. El espesor de película de la capa interior es de cerca de 20 μm. [17]

La imprimación exterior se lleva a cabo después de aplicarse en el interior, generalmente utilizan aplicadores de campana giratoria, para formar una película de 25-40 μm de grosor. Posteriormente, la imprimación se cura pasando la carrocería a través de un horno a 140 °C durante media hora. Para las imprimaciones acuosas, es necesario precalentar la carrocería antes de la exposición al horno debido al calor específico más elevado y a los altos tiempos de secado en comparación con los imprimadores a base de disolvente. [17]

**Ilustración 2.6.** Ejemplo de aplicación por imprimación en polvo. *[18]*

### 2.5.3. Imprimación en polvo.

El proceso para la obtención del polvo se obtiene mediante molienda, clasificación y colado, esto para conseguir el tamaño de partícula apropiado. Cabe destacar que son productos libres de compuestos volátiles. La imprimación en polvo es depositada electrostáticamente, la carrocería se introduce en una estufa que es donde se forma la película.

Se encuentran establecidas dos opciones de formulación para la obtención de estos imprimadores en polvo, las cuales son imprimación carboxi-epoxi e imprimación con poliuretano.

Los productos de imprimación carboxi-epoxi son denominados polvos híbridos debido a que los poliésteres ácidos se combinan con resinas epoxi. El grupo carboxilo reacciona con el grupo epoxi durante la reticulación térmica. Por lo tanto, se pueden obtener rangos de curado de 160 a 190 ° C. [10]

Los componentes básicos de las superficies de imprimación de poliuretano son los poliésteres OH-funcionales entrecruzados con isocianatos bloqueados. Otros agentes bloqueantes son la caprolactama y *uretdione*. Este último agente no produce sustancias de descomposición que usualmente se liberan en el horno. [10]

Los imprimadores en polvo elaborados a base de poliuretano brindan mayor estabilidad a la intemperie que los polvos híbridos (carboxi-epoxi).

## 2.6. Revestimientos de las capas finales

El pretratamiento y la electrodeposición son necesarios para proteger la carrocería de la corrosión, la imprimación nivela la superficie y la protege del astillado. Las funciones principales de las capas de revestimiento finales son proveer de alto brillo, dar color y durabilidad a todo el sistema recubierto, resistencia a la radiación UV, resistencia a solventes orgánicos y productos químicos. En la ilustración 2.7 se muestran todas las capas de revestimiento mencionadas anteriormente.

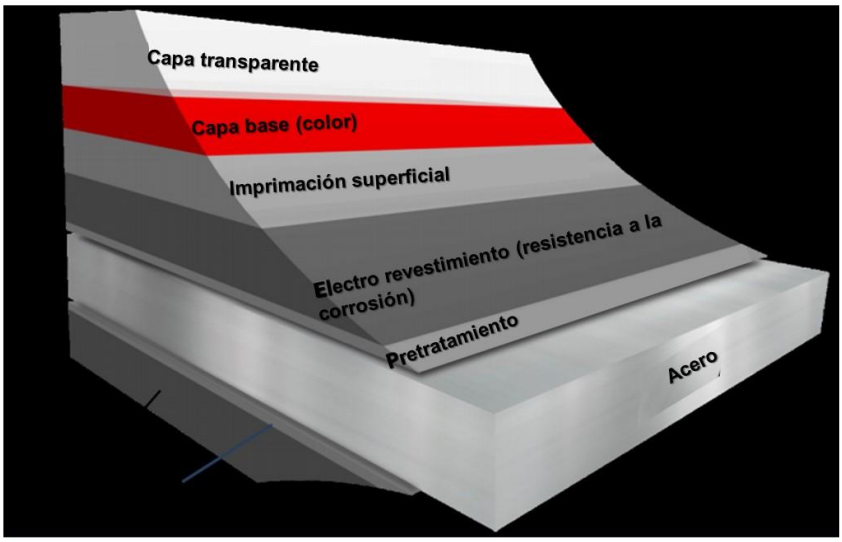


**Ilustración 2.7.** Capas de revestimientos de los procesos típicos de fabricación automotriz. *[20]*

Las capas superiores han sido y siguen siendo la principal fuente de emisiones de un taller de pintura de fabricantes de equipos originales (Original Equipment Manufacturers, OEM). Esto condujo al desarrollo de capas con alto contenido de sólidos, a base de agua y polvo, y capas transparentes. Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles se han reducido de 150 $g/m^2$ de superficie de automóvil recubierto (1970) a <35 $g/m^2$ en talleres de pintura modernos. [10]

Con el fin de proteger los pigmentos de la exposición ambiental se aplica una capa transparente sobre la capa base de color. Las capas transparentes protegen contra la radiación y ataques químicos.

## 2.7. Capa base.

La capa base es la encargada de darle color al automóvil. En la industria automotriz existen tres sistemas principales de capa base: solidos medios, alto contenido de sólidos y a base de agua. En América del Norte predomina el uso de alto contenido de sólidos para la capa base, en cambio en Europa se utiliza a base agua.

El espesor del revestimiento depende de la capa de base, que nuevamente depende de la pigmentación. Para los tonos plateados, que exhiben una buena cobertura de blanco y negro,

la estructura típica de la película es de alrededor de 10 µm, para tonos blancos de alrededor de 20 µm y para tonos amarillos / rojos de hasta 30 µm. [10]

En el proceso de recubrimiento, la capa transparente se aplica sin secarse completamente la capa base, a este proceso se le conoce como “mojado sobre húmedo”. El secado y curado de las capas se logran al introducir la carrocería al horno.

### 2.7.1. Color.

Para darle color al automóvil se utilizan pigmentos, que son partículas sólidas insolubles en el sustrato donde se incorporan. Un pigmento retiene la estructura de su partícula durante el proceso de coloración. Algunos pigmentos muy conocidos que son utilizados en la industria automotriz son el negro de carbono, dióxido de titanio, aluminio, perlescentes, entre otros. En la tabla 2.2 se encuentra una clasificación de los principales pigmentos utilizados en los automóviles.

| **Amarillos / dorados** | **Violetas** |
|---|---|
| Vanadato de bismuto<br>Tetracloro-iso-indolinona<br>Isoindolina<br>Opaco / óxido de hierro transparente amarillo<br>Benzimidazolona<br>Azo opaco, amarillo Hostaperm®<br>Amarillo de Niquel-Azo Fanchon® | Perileno<br>Quinacridona (forma de cristal beta)<br>Dioxazina |
| | **Azules / verdes** |
| | Indanthrone<br>Ftalocianina de cobre |
| | **Negro / blanco** |
| **Naranjas** | Negro de carbono<br>Dióxido de titanio (opaco y micro) |
| Benzimidazolona (PO36) | **Pigmentos de efecto** |
| **Rojos** | |
| Perileno<br>Quinacridona<br>Diketo-pirrolo-pirrol<br>Opaco / óxido de hierro transparente rojo | Escamas de aluminio<br>Aluminio con recubrimiento de óxido de hierro<br>Pigmento perlescentes |

| | |
|---|---|
| | Pigmentos de color variable |

**Tabla 2.2.** Pigmentos orgánicos basados en el color para revestimientos de automóviles (Fuente: DuPont).

### 2.7.2. Capa transparente.

Las capas transparentes utilizadas actualmente son bases de resinas acrílicas de dos componentes, curadas con poli isocianatos. Las capas transparentes de un componente también están basadas en resina acrílica, contienen resinas de melamina o isocianatos bloqueados como reticulantes.

La capa transparente de polvo es considerada una tecnología ecológica, debido a que durante su aplicación no emite ningún disolvente orgánico. Otras ventajas que se le atribuyen al uso de polvo para la capa transparente son:

- El polvo en exceso recolectado de la pulverización puede utilizarse en otros procesos de recubrimiento.
- No genera residuos o lodo de pintura de la aplicación de la capa transparente.
- No se usan disolventes para limpieza de los equipos, basta con utilizar una aspiradora.
- Ahorro de energía total.
- Espesor de película uniforme.

La radiación ultravioleta (UV) se clasifican de acuerdo con su longitud de onda, medida en nanómetros (nm). Entre más corta es la onda, más intensa es la energía de los rayos solares.

La longitud de esta onda de los rayos UVA se encuentran entre los 315 y 400 nm. La mayoría de estos rayos llega a la superficie terrestre y comprenden la radiación solar menos nociva.

Para evitar la degradación inducida por radiación UV de la red del polimérica, se añaden aminas impedidas (HALS) junto con UVA en las capas transparentes. Los HALS actúan atrapando los radicales libres que se forman en la superficie del recubrimiento. Se ha demostrado que los UVA agotan lentamente la capa transparente en aproximadamente 50% en 4 años por degradación fotoquímica y difusión del recubrimiento. Los UVA se complementan sinérgicamente con estabilizadores de aminas impedidas. [10]

# 3. RESINAS POLIÉSTER.

Propiedades relevantes de la pintura, como la viscosidad y la reactividad, y de la película formada, como la dureza y la elasticidad, son establecidas por la resina utilizada en la formulación.

Las resinas de poliéster se han usado para revestimientos de automóviles como imprimación, capa base y capa transparente, así como partes interiores o exteriores, como filtros de aire, filtros de aceite, llantas, parachoques y otros accesorios. Esta resina tiene buena flexibilidad o capacidad de formación y propiedades físicas; resistencia al astillado y propiedad óptica. [21]

El poliéster es un polímero obtenido por policondensación, mediante la reacción de esterificación de dioles y polioles con ácidos di- o poli carboxílicos. Pueden formularse poliésteres de bajo peso molecular, empleados en alto contenido de sólidos o de alto peso molecular, con grupos funcionales hidroxilo y/o carboxilo.

## 3.1. Aplicaciones de las resinas poliéster.

Existen muchos tipos de resinas poliéster comerciales, en la tabla 3.3 se muestra cada una para distinta aplicación. Se pueden conseguir composites resistentes al fuego, con una mayor resistencia a la radiación UV y a la humedad, con alta resistencia química, al impacto y a altas temperaturas. Diferentes clases de aceleradores y catalizadores incrementaran las aplicaciones de las resinas poliéster.

| Tipos | Aplicaciones |
|---|---|
| Ortoftálicas | Semirrígidas: Estratificados industriales, placas onduladas.<br>Rígidas: barnices y pre-impregnados. |
| Isoftálicas | Gel *coats*, depósitos, ingeniería química. |
| Tereftálicas | Ingeniería química, estratificados con alta resistencia química. |
| Tetrahidroftálicas | Barnices, depósitos de alimentos, cubas. |
| Bisfenólicas | Aplicaciones anticorrosión, alta resistencia química. |

| | |
|---|---|
| Resinas de ac. tetracloroftálico | Comportamiento al fuego mejorado. |
| Resinas de ac. HET | Resistencia al fuego, anticorrosión. |
| Resinas al MMA | Estratificados para el transporte, placas, cúpulas. |

**Tabla 3.1.** Tipos de poliéster comúnmente utilizados y sus aplicaciones. [22]

### 3.2. Propiedades de recubrimientos con resina poliéster.

El perfil de propiedades depende en gran medida de la elección de componentes del poliéster. Se mencionarán algunas relaciones de estructura - propiedades que son de suma importancia al sintetizar poliésteres para las distintas tecnologías de recubrimiento. En la ilustración 3.1 se muestran la estructura de materias primas para la síntesis de poliésteres.

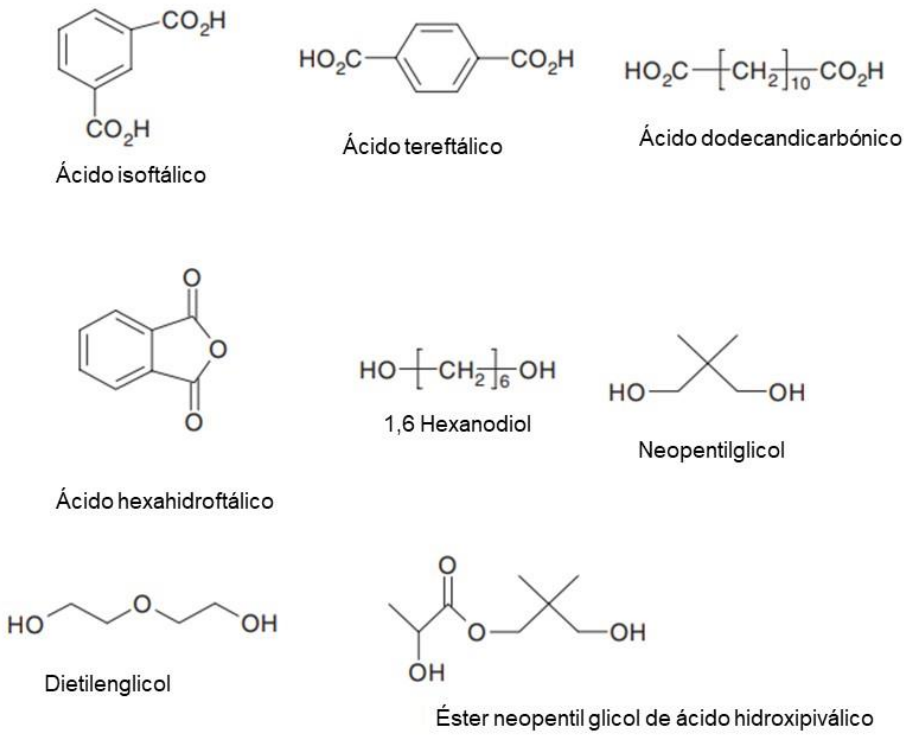


**Ilustración 3.1.** Materias primas típicas para la composición de resina de poliéster. *[10]*

La temperatura de transición vítrea (Tg) es una variable característica que tiene correlación con la dureza del recubrimiento basado en estos poliésteres.

### 3.2.1. Temperatura de transición vítrea

El uso de ácidos dicarboxílicos aromáticos relativamente rígidos o derivados de ácido carboxílico como ácido tereftálico, ácido isoftálico o anhídrido ftálico, dan como resultado un aumento en la Tg del recubrimiento. Mientras que el uso de ácidos dicarboxílicos alifáticos más flexibles o derivados de ácido carboxílico como el ácido adípico, el ácido dodecano dicarboxílico y el anhídrido hexahidroftálico suelen reducir la Tg. Los dioles rígidos tienen el efecto de aumentar la Tg, como el neopentilglicol o el éster neopentil glicol de ácido hidroxipiválico. Y, por otro lado, los dioles tales como el hexanodiol o el dietilenglicol tienen el efecto opuesto. [10]

### 3.2.2. Dureza

Es muy importante el control de la dureza para la fabricación de recubrimientos en polvo de poliéster. Se requieren Tg de 50 °C o más, con el fin de evitar el bloqueo del recubrimiento en polvo de partículas finas. Para lograrlo se usan ácidos dicarboxílicos aromáticos entre ellos el ácido isoftálico y el ácido tereftálico.

### 3.2.3. Flexibilidad

La flexibilidad es otra propiedad que está determinada por los componentes de síntesis, otros factores que también influyen pueden ser el grado de ramificación y el peso molecular. En la ilustración 3.2 se muestra la secuencia de ácidos dicarboxílicos que influyen en la flexibilidad del poliéster. Tendrán mayor flexibilidad los poliésteres lineales que los ramificados.

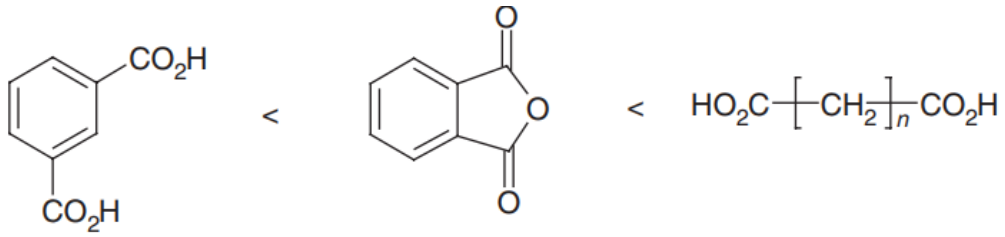

**Ilustración 3.2.** Influencia de las materias primas en el aumento de la flexibilidad del poliéster (ácido adípico > ácido hexahidroftálico > ácido isoftálico). *[10]*

En cuanto al peso molecular, los poliésteres con un peso molecular inferior tienen una flexibilidad menor en comparación con los materiales de mayor peso molecular. Para revestimientos en polvo, el peso molecular promedio en número del poliéster va de 800 g/mol a 1600 g/mol. Dependiendo del material de recubrimiento son posibles pesos moleculares de hasta 4000 g/mol. [10]

### 3.2.4. Hidrofobicidad

La propiedad hidrofóbica de los poliésteres es otro factor importante. La cadena principal está formada por grupos éster, por lo que existe una mayor sensibilidad a los medios ácidos o alcalinos en comparación con los poliacrílicos. Se puede contrarrestar esta sensibilidad utilizando ácidos o polioles estéricamente más complejos, como cicloalifáticos o de cadena más larga para la producción de poliéster. Es deseable una buena solubilidad de los poliésteres en los disolventes de pintura comunes para suprimir la tendencia de los polímeros hacia la cristalización. [10]

## 3.3. Clasificación de poliésteres.

Los poliésteres pueden clasificarse en saturados e insaturados:

### 3.3.1. Poliésteres saturados.

Se obtienen mediante polialcoholes y ácidos carboxílicos sin dobles ni triples enlaces. En la tabla 3.1, se presentan algunos ácidos carboxílicos usados para la obtención de poliésteres saturados.

| | | |
|---|---|---|
| **Ácidos carboxílicos** | Aromáticos | Ácido isoftálico<br>Ácido tereftálico<br>Ácido ortoftálico<br>Ácido naftalenodicarboxílico<br>Anhídrido trimelítico |
| | Ciclo alifático | Ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico<br>Ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico<br>Ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico<br>Ácido 2,5-norbornendicarboxílico y su anhídrido<br>Ácido tetrahidroftálico y su anhídrido |
| | Alifáticos | Ácido adípico<br>Ácido sebásico<br>Ácido laúrico<br>Ácido oxálico<br>Ácido dodecanodioico |

**Tabla 3.2.** Principales ácidos utilizados en la esterificación de poliésteres saturados. *[23]*

Gracias al anillo bencénico presente en la estructura de los ácidos aromáticos, pueden otorgar resistencia química, dureza y brillo a la película. Estas estructuras aromáticas tienden a ser rígidas y voluminosas, haciendo que los poliésteres con alta presencia de grupos aromáticos en su estructura tengan poca flexibilidad.

Los ácidos alifáticos se caracterizan por tener un efecto plastificante, el cual es directamente proporcional al número de carbonos de su cadena. Suelen combinarse con ácidos aromáticos para conferirle a la película un comportamiento plástico. El ácido adípico (alifático) es el más comúnmente utilizado, se emplea en conjunto con diácidos aromáticos ya que presenta baja resistencia mecánica [7].

Los ácidos cicloalifáticos presentan buena flexibilidad, resistencia química, dureza, etc. Ligeramente menor a las que proporcionan los aromáticos y alifáticos.

En la tabla 3.2 se presentan algunos polioles utilizados en la preparación de la resina poliéster.

| | |
|---|---|
| **Polioles** | Neopentilglicol |
| | Trimetilol etano, trimetilol propano |
| | 1,2-propanodiol |
| | 1-4 ciclohexanodimetanol |
| | Etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol |

**Tabla 3.3.** Principales polioles utilizados en la esterificación de poliésteres saturados. *[7]*

Los trioles de cadena ramificada producen polímeros con alto grado de entrecruzamiento, con buenas propiedades mecánicas y resistencia química. Por otra parte, los dioles ramificados con uno o dos grupos metilo otorgan cierto grado de rigidez a la molécula y una alta resistencia a los agentes químicos ya que los grupos metilo impiden el contacto de los agentes externos con la unión éster. Los dioles lineales de cadena corta, generan polímeros con propiedades mecánicas y químicas no muy relevantes; el rendimiento de la esterificación es reducido por su volatilidad y solubilidad en agua, lo que genera pérdidas durante la reacción. En cambio, los dioles lineales de cadena larga aportan flexibilidad mientras que los cicloalifáticos otorgan dureza y resistencia química a la película. [7]

### 3.3.2. Poliésteres insaturados.

Se obtienen poliésteres insaturados con dioles esterificados y ácidos o anhídridos dicarboxílicos. Principalmente se usa anhídrido maleico, ácido fumárico u otro ácido dicarboxílico insaturado. Aproximadamente a temperaturas de 200 °C, los dobles enlaces cis del anhídrido maleico son convertidos en trans; permitiendo la copolimerización en cadena vía radical con un monómero de vinilo.

En el proceso de copolimerización, el poliéster de bajo peso molecular se entrecruza con las unidades de estireno dando como resultado un material densamente termoendurecido. El cual es insoluble en todos los disolventes usuales en la industria de la pintura. Los poliésteres insaturados son ecológicamente aceptables, aunque el vapor de estireno puro es nocivo para la salud en niveles superiores a las 20 ppm en el aire. [7]

Las insaturaciones del poliéster son proporcionadas por la inclusión de anhídrido maleico o de ácido fumárico (componentes de la resina). Cuando hay mayor cantidad de anhídrido o acido insaturado, la resina tendrá más centros activos. Obteniendo una resina más reactiva y con una alta rigidez al ser curada. [22]

# 4. ESTADO DEL ARTE DEL POLIÉSTER EN RECUBRIMIENTOS AUTOMOTRICES.

## 4.1. Presencia en el mercado.

En el 2015 el poliéster representó el 32.3% del volumen global de recubrimientos en polvo, ya que brinda muy buenas propiedades mecánicas, alta resistencia a la intemperie y a la radiación UV. [24]

La evolución de la industria automotriz va de la mano con el desarrollo de nuevas pinturas. El avance tecnológico y la demanda de mercado de la industria de las pinturas son consecuencia de diversos factores, tales como los requerimientos en el sector automotriz, normas ambientales, de salud y seguridad, necesidades del comprador, estilo de vida y economía en crecimiento. El mercado global de pinturas automotrices se estima en USD 8.46 mil millones en 2017 y se proyecta que alcance USD 10.65 mil millones para el año 2025. [25]

Se espera en que los revestimientos a base de agua en aplicaciones OEM (Original equipment manufacturer) para automóviles sean más amables con el medio ambiente y sobre todo a precios rentables.

La mayoría de los fabricantes que participen en el crecimiento del mercado mundial de revestimientos acuosos extenderá la producción de imprimadores en los próximos años. Los principales fabricantes de recubrimientos a base de agua, a saber, PPG Industries, AkzoNobel, Sherwin Williams, RPM International Inc., Valspar, BASF Automotive Refinish y Axalta Powder Coating Systems, se han perfilado en el informe ya que se espera que los principales actores del mercado permanezcan activos hasta 2026. [26]

En la tabla 4.1 se muestran algunas empresas localizadas en México, así como el tipo de recubrimiento poliéster que comercializan.

| Empresa | Ciudad | Producto |
|---|---|---|
| Axalta Powder Coating Systems de México S.A. de R.L. | Apodaca N.L. | Poliéster brillante superdurable |
| TEAM POWDER COATINGS S.A. de C.V. | Nuevo León | Poliéster sublimado texturado |
| PPG Industries de México, S.A. de C.V. | Querétaro | Poliéster Satinado libre de TGIC<br>Poliéster Brillante libre de TGIC |
| PPG Industries de México, S.A. de C.V. | Nuevo León | Poliéster Brillante |
| Sherwin Williams S.A. de C.V. | México | Powdura ® Polyester TGIC |
| Akzo Nobel Inda S.A. de C.V. | Apodaca. N.L. | Poliéster Texturado Mate<br>Poliéster Brillante |

**Tabla 4.1.** Empresas de recubrimientos en México. *[27]*

Actualmente la empresa Axalta Powder Coating Systems de México, cuenta con una línea de recubrimientos a base de resinas poliéster. MAX® Peso Ligero Plus y Kromafill Plus son resanadores automotrices que cubren golpes en carrocerías. [28]

Las resinas termoendurecibles más utilizadas en las pinturas para el sector automotriz, incluyen al tipo poliéster, híbridos epoxi-poliéster, epoxi, acrílico y poliuretano, que son más estables al calor en comparación con los termoplásticos.

## 4.2. Investigación en aplicación de resina poliéster encubrimiento automotriz

Con el paso de los años, las necesidades del consumidor y requerimientos de calidad han influenciado en la innovación de las pinturas. A continuación, se clasifican diversas investigaciones relacionadas con las resinas poliéster utilizadas en recubrimientos para autos.

### 4.2.1. Revestimientos a partir de material reciclado

El PET es un polímero puede degradarse químicamente mediante ataque de un grupo nucleófilo en presencia de un catalizador, ocasionando la ruptura de la cadena polimérica en unidades de menor masa molecular. [29]

Procesos como hidrólisis, glucólisis, metanólisis, aminólisis, degradación o craqueo permiten recuperar las materias primas del PET, ácido teleftálico y etilenglicol u oligómero.

La obtención de estas materias primas permite la elaboración de diversos productos, una de ellas es la preparación de resinas poliéster a partir de PET reciclado para su uso en la formulación de recubrimientos en general. Esta técnica involucra generalmente la transesterificación de PET con glicoles de peso molecular variable y ácidos carboxílicos, así como ésteres de pentaeritritol y ácidos grasos. [30]

En el artículo de Chor W. Phetphaisit y colaboradores [31] la investigación se basó en la preparación de un revestimiento de poliuretano (PU) elastomérico usando caucho natural (NR) renovable y PET reciclado de botellas. La síntesis del PU fue a partir de caucho natural modificado con grupos funcionales hidroxilo (HLNR), NR injertado con polisiloxano (PDMS-g-LENR) y PET modificados (P-ET-PA y P-T-PA) tales como un poliol / poliácido; un MDI comercial (Millionate MR-200) como un isocianato. En la ilustración 4.1 se muestran las estructuras químicas del caucho natural hidroxílico líquido (HLNR), NR injertado con polisiloxano (PDMS-g-LENR) y PET modificado (P-ET-PA y P-T-PA). Y en la tabla 4.2 se presentan las cantidades utilizadas.

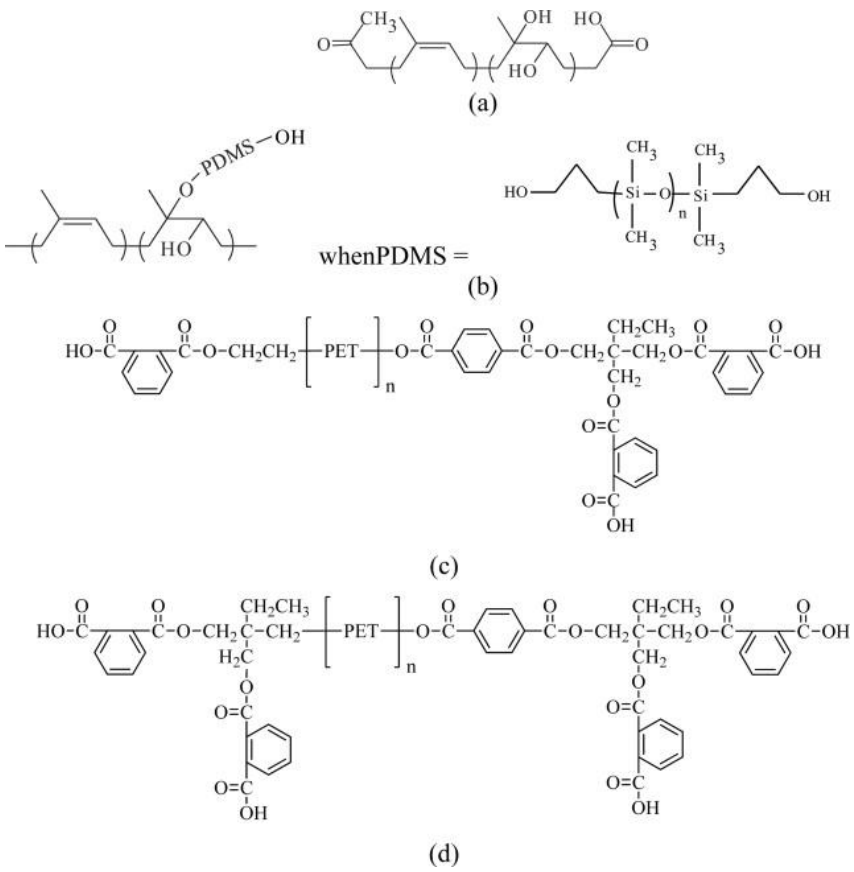


**Ilustración 4.1.** Estructuras químicas de (a) HLNR, (b) PDMS-g-LENR, (c) P-ET-PA and (d) P-T-PA *[31]*

| Poliuretano (elastómero) | MDI (por mol de N═C═O) | Caucho modificado (por mol de OH) | | | | PET modificado (por mol de COOH) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | HLNR | | | PDMS-g-LENR | P-ET-PA | P-T-PA |
| | | 35 | 50 | 80 | | | |
| PU1 | 0.75 | 0.1 | - | - | - | 0.3 | - |
| PU2 | 0.75 | 0.2 | - | - | - | 0.2 | - |
| PU3 | 0.75 | 0.3 | - | - | - | 0.1 | - |
| PU4 | 0.75 | - | 0.3 | - | - | 0.1 | - |
| PU5 | 0.75 | - | - | 0.3 | - | 0.1 | - |
| PU6 | 0.75 | 0.3 | - | - | - | - | 0.1 |
| PU7 | 0.75 | - | - | - | 0.3 | 0.1 | - |
| PU8 | 0.75 | - | - | - | 0.3 | - | 0.1 |

**Tabla 4.2.** Formulación de recubrimientos poliuretano y poliéster. *[31]*

Siguiendo estándares de revestimientos para la industria automotriz, se realizaron pruebas a la película revestida en el sustrato, como espesor de película, brillo, dureza, adhesión, prueba de impacto, Erichsen, flexión y resistencia química.

De igual manera se realizó una prueba de corrosión a las placas de acero revestidas. Las muestras se introdujeron a una cama y se rociaron con una solución de sal con NaCl al 5% por 120 h. En la ilustración 4.2 se aprecia claramente que todas las placas presentan corrosión, sin embargo, la placa PU8 exhibe mejor barrera.

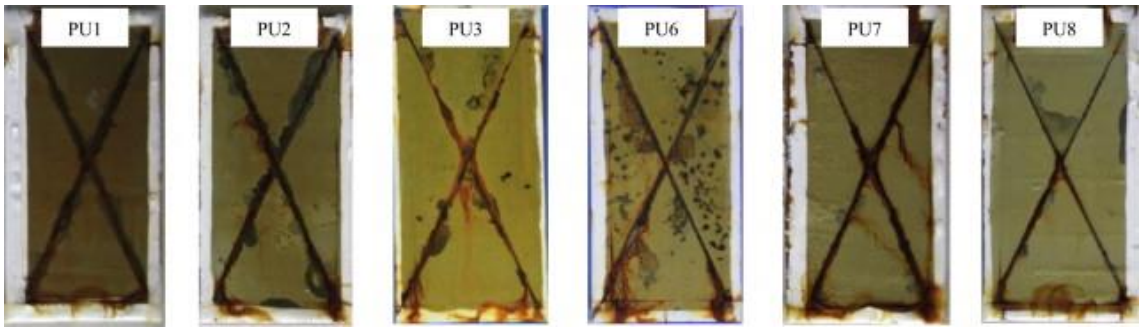


**Ilustración 4.2.** Resultados de la prueba de corrosión. *[31]*

En los resultados se encontró que la película revestida preparada a partir de ambos NR modificados presentaba una buena adhesión con el sustrato metálico por ausencia del tratamiento superficial. Una capa única de película de elastómero de PU preparada a partir de PET modificados con HLNR35 y MDI con una relación molar de 0,1: 0,3: 0,75 mostró buenas propiedades físicas siguiendo los estándares de la industria para revestimientos de automóviles. La presencia de PDMS-g-LENR en los revestimientos mejoró la estabilidad térmica en comparación con HLNR35. Además, se utilizó la prueba de niebla salina para examinar el comportamiento a la corrosión del acero revestido. Se puede concluir que el mejor comportamiento anticorrosivo se demostró con las fórmulas PDMS-g-LENR y P-T-PA. [31]

### 4.2.2. Reparación de carrocería.

En la patente de los inventores R. Adams, H. Twardowska y M. Schallick [32] proporcionan una formulación para reparaciones de las carrocerías. La formulación incluye una resina de

poliéster que tiene un grado de insaturación de entre 25 % y 100 % de molécula basado en el contenido total de ácido y anhídrido. La resina se disuelve o suspende en un diluyente reactivo de monómeros. Se proporcionan microesferoides para mejorar el lijado de una formulación curada y un paquete iniciador.

El diluyente / monómero reactivo es elegible, no se usa estireno permitiendo mejorar las propiedades de rendimiento. Se proporciona un proceso para reparar la carrocería de un vehículo usando condiciones ambientales (7 a 49ºC) o exponiéndose a una fuente térmica (37-82ºC) para ayudar al curado después de aplicarlo a la carrocería del vehículo que necesita reparación.

### 4.2.3. Modificaciones de propiedades.

Dado que los poliésteres proporcionan una mejor dureza, adhesión, flexibilidad y resistencia al impacto y los acrílicos imparten una mejor resistencia a la intemperie, se consideró que incorporaba la funcionalidad acrílica en la estructura principal del poliéster para mejorar el rendimiento general. [33]

En el trabajo de investigación de A. Shivarkar, D. Gaykar y R. Jain [33] se sintetizan poliésteres insaturados basados en ácido itacónico con monómeros acrílicos. Se caracterizaron por su distribución del peso molecular y el injerto de acrílico sobre poliéster, de igual manera examinaron las características físicas y de rendimiento de los poliésteres modificados.

Se utilizó resina de melamina y formaldehído como reticulante a altas temperaturas. Mediante un analizador mecánico dinámico (DMA) se determinó el rendimiento de la película curada y el efecto sobre la densidad de reticulación de los poliésteres modificados con acrílico sintetizados. De acuerdo con los resultados, la película obtuvo una excelente dureza, flexibilidad, adhesión y resistencia al impacto, así como una resistencia mejorada a la intemperie sobre el poliéster no acrilado.

En la patente de los inventores M. Ishikura, T. Nakayabu, Y. Yamada y K. Hirai [34] crean una composición de pintura acuosa que forme una película de pintura con una excelente suavidad, adhesión y resistencia al agua. La composición de la pintura comprende una dispersión acuosa de una resina de poliéster modificada con acrílico, un compuesto de

poliisocianato en bloque que tiene un grupo hidrófilo no iónico, y una dispersión acuosa de partículas finas de polímero acrílico.

Young Seok Cho y colaboradores [35], mencionan en su patente la invención de una composición de pintura transparente soluble en aceite. Esta pintura brinda excelentes propiedades físicas, buena adhesividad, resistencia al agua y a la intemperie, además soporta altas presiones de lavado, entre otras. L-a composición consta de una resina de poliol acrílica, una resina de poliéster poliol, un disolvente y un agente de curado. La resina de poliol acrílica incluye una primera resina de poliol acrílica con un contenido de sólidos de 60 a 66% en peso, un valor de hidroxilo de 80 a 100 mg KOH / g, y una Tg de 20 a 40 °C, y la segunda resina de poliol acrílico que tiene un contenido de sólidos de 70 a 80% en peso, un índice de hidroxilo de 120 a 160 mg KOH / g, y una Tg de 0 a 20 °C.

En la patente de Xu Maohang [36] se elaboró un revestimiento intermedio con alta adhesividad y dureza. La capa intermedia posee una mayor resistencia al desgaste y se puede acoplar bien con una capa base y una capa superior. Para la formulación se utilizó resina poliéster, dióxido de titanio, azul ftalo, un formador de película de diéster, resina acrílica hidroxílica modificada, estabilizador óptico, acetato de etilo, moscovita, solvente, colofonia, glicerina, poliéter poliol, acrilato de butilo, carbonato de calcio liviano y acetona.

En la tesis de Suzanne Frings [37] se elaboran revestimientos híbridos. La parte orgánica es compuesta por una resina de poliéster flexible. La parte inorgánica que consiste en tetraetoxisilano (TEOS), el cual forma sílice en condiciones ácidas o básicas mediante hidrólisis y condensación en presencia de agua (proceso sol-gel). En el caso de los recubrimientos de poliéster terminados en ácido con epóxidos y TEOS prehidrolizado se añadieron agentes de acoplamiento de silano para poder formar una matriz orgánica con partículas inorgánicas de tamaño nanométrico (menores de 10 nm). Esta matriz mostró los mejores resultados en la combinación y el control de la dureza y la flexibilidad. También se pudo demostrar que la migración de sílice a la superficie mejora con éxito la resistencia al rayado y al desgaste de los revestimientos.

### 4.2.4. Revestimiento ecológico.

La invención de Jae J. Moon, Sang C. Ma y Yeong S. Cho [38] incluye un compuesto de pintura ecológico y que asegura las propiedades similares a las pinturas convencionales. La pintura contiene 20-30% en peso de una resina de poliéster derivada de plantas, 20-40% en peso de una resina de poliol acrílica, 1-10% en peso de un agente de mateado, 0.1- 3% en peso de un absorbente de UV, y 20-40% en peso de un disolvente, en el que la resina de poliéster derivada de planta es una resina libre de disolvente. Esta pintura muestra buena manejabilidad y resistencia a la humedad. En la tabla 4.3 se muestran las composiciones finales de la pintura.

| | % en peso |
|---|---|
| **Poliéster derivado de plantas** | 30% Priplast™ 1901 |
| **Resina de poliol acrílica** | 30% de CRT™ 01522 |
| **Agente de mateado** | 5% de Silisya 350 |
| **Absorbente UV** | 0,6% de Tinuvin 1130<br>3% de negro de humo |
| **Disolvente** | 31,4% |

**Tabla 4.3.** Composición de pintura de poliéster derivado de plantas. *[38]*

### 4.2.5. Revestimientos reflectantes.

La radiación infrarroja cercana, es decir, la energía de la luz que tiene una longitud de onda de 700 a 2500 nanómetros constituye aproximadamente el 45% de la energía solar que alcanza la superficie de la tierra. Los revestimientos de color oscuro se caracterizan por ser más susceptibles a la absorción de la radiación infrarroja cercana porque a menudo dependen del uso de pigmentos. Un claro ejemplo es el negro de carbón, que absorben la radiación infrarroja cercana además de la radiación visible. El calor es una consecuencia directa de la absorción de la radiación infrarroja cercana. Como resultado, los revestimientos de color oscuro han sido históricamente susceptibles a temperaturas sustancialmente aumentadas, particularmente en días soleados, que a menudo es indeseable por muchas razones. Por lo tanto, se han deseado revestimientos reflectantes de calor solar. [39]

En la patente de Eldon L. Decker y colaboradores [39] describen composiciones para la creación de revestimientos reflectantes de luz infrarroja y revestimientos curados depositados sobre un sustrato, también se describen sistemas multicomponentes. Una composición estos revestimientos comprende; la resina formadora de película, la cual se especifica que puede ser poliéster; partículas de pigmento reflectantes, infrarrojo y / u opacas; partícula de pigmento transparente infrarrojo; y un dispersante de pigmento de copolímero de tres bloques.

### 4.2.6. Revestimiento electrodepositable.

Los fabricantes de automóviles han tenido el reto de buscar materiales más ligeros para la carrocería del vehículo. Estos materiales de peso más ligero comúnmente incluyen el plástico y materiales compuestos, pero tales sustratos tienden a ser muy sensibles a las altas temperaturas que son necesarias para curar los revestimientos aplicados en los sustratos. Además, muchos de estos sustratos no son consistentemente electroconductores sobre sus superficies. [40]

En este trabajo los inventores S. Moravek, R. M. Peffer y M. A Mayo [40] crearon un sustrato compuesto electroconductor que comprende una matriz resinosa reforzada con fibras, y una capa de revestimiento curada depositada electroforéticamente sobre la superficie del sustrato. El revestimiento se compone de resina catiónica o aniónica que contiene hidrógeno activo que comprende un polímero acrílico, poliéster, poliuretano y / o poliepóxido; y un agente de curado. Además, se menciona el proceso para revestir un sustrato plástico electroconductor. Se deposita el revestimiento electroforéticamente sobre el sustrato y se calienta a una temperatura menor de 120 °C durante cierto tiempo para curar el revestimiento electrodepositado.

### 4.2.7. Revestimientos en polvo

Los revestimientos en polvo son más comunes actualmente ya que se pueden eliminar los solventes de su composición. En la patente de Hongying Zhou, Anthony Chasser y Shanti Swarup [41] se presenta un método para preparar composiciones de revestimiento en polvo. En el cual se mezcla en un medio acuoso un polímero funcional de ácido carboxílico

(tal como un polímero de poliéster), con una policarbodiimida que tiene una alta temperatura de transición vítrea. Se seca la mezcla y posteriormente se trituran las partículas sólidas para obtener un revestimiento en polvo.

### 4.2.8. Revestimiento resistente a la abrasión

En la invención de Ronald Li y Alexander Bimanand [42] se crea un revestimiento que se compone de un poliéster diol, un diisocianato y un aditivo basado en fluorocarbono para formar una composición de revestimiento de poliuretano. Se depositar la composición de revestimiento de poliuretano sobre el sustrato y se cura para formar un recubrimiento resistente a la abrasión.

# OBJETIVO

Estudiar el área de oportunidad que representan las resinas poliéster termocurables aplicadas electroestáticamente sobre piezas automotrices.

# ÁREAS DE OPORTUNIDAD

La industria automotriz es uno de los principales impulsores de la economía mundial, por tal motivo se busca fortalecer y desarrollar este sector. La competencia a nivel global en la industria automotriz, el avance de la tecnología y un mercado muy exigente obligan a las empresas de ese sector a aplicar nuevas materias primas, equipos y procedimientos. Esto es de gran importancia ya que no solo se busca para ser competitivas y rentables, sino que también puedan responder eficazmente a las necesidades del cliente.

Existe amplias áreas de oportunidad donde pueden integrarse las pinturas que son innovadoras y, sobre todo, menos agresivas al medio ambiente.

## 5.1. Recubrimientos en el mercado.

Los recubrimientos serán parte importante para la variedad de sensores que la comunicación entre vehículos. En una prueba, un automóvil color negro reflejó solo el 6% de la señal infrarroja cercana que un automóvil blanco hizo, por lo que se considera menos visible en la carretera. PPG Industries está diseñando revestimientos que mejorarán la detección de vehículos de color oscuro que permiten que la luz penetre hacia una capa inferior reflectante. La señal "rebota" en esta capa y regresa al sensor en lugar de ser absorbida. Este revestimiento aprovecha la tecnología probada comercialmente del negocio aeroespacial de PPG que funciona de la misma manera reflectante de luz y calor. [43]

Otra área donde los revestimientos demostrarán ser importantes es en el desarrollo de un recubrimiento funcional. Utilizando una tecnología de gestión de temperatura pasiva que incremente la eficiencia energética.

El sistema de pintura se basa en una capa base que es permeable para la radiación de infrarrojo cercano de alta energía (NIR) y una imprimación que refleja NIR. En esta combinación, la pintura reduce la temperatura en los días calurosos de verano en la superficie del vehículo hasta en 20 ° C, lo que reduce el calentamiento del interior. Por lo tanto, se reduce la necesidad de utilizar el aire acondicionado para minimizar el calor en el automóvil. Esta tecnología aumenta en gran medida la comodidad y reduce el consumo de combustible [43].

### 5.2. Recubrimientos base agua.

Los sistemas de recubrimiento UV a base de agua siempre serán un área de oportunidad para sustituir todos los recubrimientos a base de solventes. Con el aumento de conciencia ambiental y la preocupación por nuestro entorno, se espera que impulsen los sistemas globales de recubrimiento UV a base de agua. Estos sistemas de recubrimiento son fáciles de aplicar y algunos beneficios que otorgan son la reparación de compuestos, aplicaciones directas a metales, recubrimientos de curado solar para cubiertas y aplicaciones aeroespaciales, entre otros. Por tal motivo representa una posible aplicación en la industria automotriz. [44]

### 5.3. Recubrimientos ecológicos.

La tecnología “verde” abre una amplia oportunidad para los recubrimientos automotrices, la aplicación de resinas a base de plantas representa un gran reto ya que deberán cumplir con las mismas propiedades que proporciona una resina sintética. Aun así, ciertas investigaciones no cierran las puertas para estos recubrimientos elaborados a base de plantas.

### 5.4. Recubrimientos con mejores propiedades.

El avance de la ciencia y la tecnología permitirá crear recubrimientos con base poliéster con mayor resistencia a la intemperie, a la abrasión, a la humedad, entre otros. Esto representa una oportunidad y un gran reto para mejorar el rendimiento de los recubrimientos en general.

### 5.5. Equipos

En la parte de los equipos se encuentran muchas áreas de oportunidad, ya que todos ellos se están actualizando. Un ejemplo son los robots, que sustituyen al personal que aplica la pintura, evitando su exposición con contaminantes.

La corporación ABB (Asea Brown Boveri Ltd.) dedicada a la automatización industrial, se ha encargado de mejorar los equipos de aplicación por electrodeposición. Uno de estos equipos es un robot de pintura electrostática que utiliza el modo de rociado por campana giratoria electrostática (ESRB) mostrado en la figura 5.1.

Este es un sistema de aire de doble forma con boquillas rectas, y el diámetro de la campana es de 60 mm. La carrocería del auto se divide en cuatro partes: una parte del techo, una parte izquierda del automóvil, una parte derecha del automóvil y una parte posterior. Estas partes se pueden pulverizar en varias zonas mediante cuatro robots de pintura por pulverización, como se muestra en la ilustración 5.2. [45]

**Ilustración 5.1.** Robot ABB para pintura por pulverización. *[45]*

**Ilustración 5.2.** Línea de pintura automotriz compuesta por varios robots de pintura por pulverización. *[45]*

Otros fabricantes en el campo de la automatización como Dürr y Kuka, se han unido para desarrollar un robot compacto para la industria.

El robot permite la aplicación de pinturas de uno y dos componentes a base de solvente y agua. De acuerdo con las necesidades del usuario se puede equipar con bombas dosificadoras, reguladores de presión de pintura y cambiadores de color. También se pueden añadir pistolas pulverizadoras automáticas o con atomizadores electrostáticos rotativos de alta velocidad. En la ilustración se presenta un ejemplo de este robot diseñado por las empresas Dürr y Kuka. [46]

**Ilustración 5.3.** Robot ready2spray. [46]

# CONCLUSIONES

De acuerdo con lo expuesto en el presente trabajo se concluye que el grosor de película y el uso del material se ha optimizado a 20 - 22 μm en el exterior y aproximadamente 3 kg de contenido sólido por 100 $m^2$ de área de superficie, respectivamente.

Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles se han reducido de 150 $g/m^2$ de superficie de automóvil recubierto (1970) a <35 $g/m^2$ en talleres de pintura modernos.

La pintura por electrodeposición es un proceso muy aplicado en la industria especialmente en la automotriz, se ha comprobado que la pintura por electrodeposición catódica brinda mejor protección contra la corrosión y ha reemplazado a la aniónica por unas presentar significativas ventajas comparativas.

También se concluye que la imprimación proporciona protección contra el astillado y mejora la apariencia de la pintura.

Se espera en que los revestimientos a base de agua en aplicaciones OEM (Original equipment manufacturer) para automóviles sean más amables con el medio ambiente y sobre todo a precios rentables.

Con lo investigado en el estado del arte, se concluye que los recubrimientos con resina poliéster elaborados por materiales reciclados es una de las opciones para cubrir las exigencias del cuidado del medio ambiente. Utilizando como material el PET, por medio de diferentes procesos se obtiene el monómero y permite la creación de pinturas aplicadas en recubrimientos de autos conservando las propiedades requeridas.

En el 2015 el poliéster representó el 32.3% del volumen global de recubrimientos en polvo. La resina poliéster mejora la dureza y la adhesión de los recubrimientos. La modificación del poliéster con acrílicos mejora en gran medida su resistencia a la intemperie.

La combinación de poliésteres con otros compuestos brinda mejores propiedades como adherencia, resistencia al rayado, resistencia al lavado, entre otras.

El uso de resinas orgánicas como resinas poliéster derivadas de plantas puede brindar propiedades muy similares a las pinturas convencionales.

Las pinturas con disolventes tienen un grave impacto medio ambiental, se promueve el uso de pinturas en polvo y pinturas a base de agua. Ambas presentan grandes ventajas sobre las pinturas con disolventes.

Se concluye que los equipos empleados actualmente superan a los usados con anterioridad al ser totalmente automatizados y ajustables de acuerdo con la pintura de trabajo. Se han mejorado los equipos electrostáticos por unos robóticos, brindando mayor control del material.

A partir de las investigaciones realizadas se concluye que aún existen amplias oportunidades para la industria de recubrimientos automotrices. Se están optimizando y mejorando los sistemas de pintura creando así recubrimientos inteligentes con sensores, reflectantes y con control de temperatura dentro del vehículo. El mercado global de pinturas automotrices se estimó en 8.46 mil millones de dólares en 2017 y se proyecta que alcance 10.65 mil millones de dólares para el año 2025.

# NOMENCLATURA

**$Al^{3+}$** - Catión de aluminio.

**DMA** - Análisis mecánico dinámico.

**FEM** - Fuerza electromotriz.

**$H_2$** – Dihidrógeno.

**HALS** - Estabilizadores de luz de amina impedida.

**HET** - Hexacloro- endo- metilentetrahidronaftalico.

**HLNR** - Caucho natural líquido hidrogenado.

**MID** - Diisocianato de metileno difenil.

**MMA** - Metil meta acrilato.

**NR** - Caucho natural.

**OEM** - Fabricante de equipos originales.

**PET** –Poli etilen tereftalato.

**pH** - Potencial de hidrogeno.

**ppm** - Partes por millón.

**PU** – Poliuretano.

**PVA** - Poli vinil acetato.

**$T_g$** - Temperatura de transición vítrea.

**TEOS –** Tetraetoxisilano.

**UV** – Ultravioleta.

**UVA** - Ultravioleta A (onda larga).

# REFERENCIAS


[1] R. Lambourne y T. A. Strivens, Paint and surface coatings, England: Woodhead Publishing Ltd, 1999.

[2] J. C. Carbonell, Pinturas y Barnices: Tecnología básica, Díaz de Santos, 2014.

[3] A. P. García, UF0646: Aplicación de pinturas e imprimaciones protectoras., IC Editorial, 2014.

[4] W. F. Dieter Stoye, Paints, Coatings and Solvents, WILEY-VCH, 1998.

[5] J. C. Carbonell, Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología., Madrid: Días de Santos, 2009.

[6] C. Giudice y A. Pereyra, «Métodos de aplicación e instalaciones de secado/curado para pinturas y recubrimientos».

[7] C. A. Giudice y A. M. Pereyra, Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación, manufactura y calidad, Buenos Aires: Edutecne, 2009.

[8] J. Abarca García, Manual para el mantenimiento industrial: pinturas y revestimientos, San José, C.R: EDITORAMA, 2003.

[9] P. Louda, «Applications of thin coatings in automotive industry,» vol. 24, September 2007.

[10] H. Streitberger y K. Dossel, Automotive Paints and Coatings, Weinheim: WILEY-VCH, 2008.

[11] G. R. Garzón, «Recubrimientos: no escatime en la preparación de superficies,» *Metal Actual.*

[12] E. C. Muñoz, Recubrimientos epóxicos termocurables aplicados electrostáticamente para la industria automotríz. Caso de estudio., Saltillo, Coahuila: Centro de Investigación en Química Aplicada, 2015.

[13] A. Pasa y M. Munford, «Electrodeposition,» Universidade Federal de Santa Catarina, Brazil, 2005.

[14] T. Brock, «Electrodeposition Coatings – the perfect symbiosis of water/electro/paint chemistry,» vol. 69, nº 7, 2015.

[15] N. M. V. Sangaj, «Permeability of polymers in protective organic coatings,» *Progress in Organic Coatings,* vol. 50, pp. 28-39, 2004.

[16] J.-T. H. J.-M. Z. Zhang, «Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS,» *Progress in Organic Coatings,* vol. 51, pp. 145-151, 2004.

[17] N. Akafuah, S. Poozesh, A. Salaimeh, G. Patrick, K. Lawler y K. Saito, «Evolution of the Automotive Body Coating Process—A Review,» 2016.

[18] A. Goldschmidt y H. Streitberger, Handbook on Basics of Coating Technology 2nd Edition, Germany: Vincentz , 2007.

[19] U. Poth., Polyester und Alkydharze, Hanover Vincentz, 2005.

[20] U. D. o. E. «Coatings and Process Development for Reduced Energy Automotive OEM Manufacturing,» USA, 2016.

[21] Y.-H. L. H.-J. K. S.-M. N. J.-H. N. J.-I. Moona, «Synthesis of elastomeric polyester and physical properties of polyester coatingfor automotive pre-primed system,» *ELSEVIER,* nº 75, pp. 65-71, 2012.

[22] A. N. Muedra, Influencia del ciclo de curado en las características a cizalladura de composites de alto gramaje con resinas vinil-uretano, España: Universitat Politècnica de València.

[23] H. Kajimaru, D. Shirasawa, T. Tanaka y S. Kokuryo, «AQUEOUS DISPERSION OF POLYESTER RESIN, PRODUCTION METHOD OF THE SAME, AND AOUEOUS COATING COMPOSITION». United States Patente US 6,818,699 B2, 25 September 2001.

[24] G. V. Research, «Grand View Research,» August 2016. [En línea]. Available: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/powder-coatings-market-analysis. [Último acceso: 18 May 2018].

[25] Markets and markets, April 2018. [En línea]. Available: https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/automotive-paints-market-1246.html. [Último acceso: 18 May 2018].

[26] Transparency market research, «Waterborne Coatings Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Volume, Growth, Trends, and Forecast 2017 - 2026,» *Transparency market research,* p. 170, January 2018.

[27] «QUALICOAT,» [En línea]. Available: http://www.qualicoat.net/main/about-us/assured-quality/approved-and-cancelled-coating-systems-p-n.html. [Último acceso: 18 Mayo 2018].

[28] Axalta Coating Systems™, «AXALTA,» [En línea]. Available: http://www.axaltacs.com/mx/es_ES/products-and-customers/Recubrimientos-Liquidos/RepintadoAutomotriz/MAX.html. [Último acceso: 26 Mayo 2018].

[29] S. R. Leal, Degradación química de madera y PET reciclado y su aplicación en la síntesis de resinas poliéster. Tesis de maestría., Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.

[30] M. Sánchez Anguiano, Reciclado de PET para la obtención. Tesis doctoral., Saltillo: Centro de Investigación en Química Aplicada, 2004.

[31] C. W. Phetphaisit, J. Namahoot, K. Saengkiettiyut, J. Ruamcharoen y P. Ruamcharoen, «Green metal organic coating from recycled PETs and modified natural rubber for the automobile industry,» *Progress in Organic Coatings,* vol. 86, pp. 181-189, 2015.

[32] R. M. Adams, H. Twardowska y M. Schallick, «Unsaturated polyester composition for autobody repair with improved adhesion to metal substrates». United States Patente US 2018/0016435 A1, 18 January 2018.

[33] A. B. Shivarkar, D. V. Gaykar y R. K. Jain, «Study of performance properties of itaconic acid based acrylic-modified polyester for industrial baking finishes,» *Progress in Organic Coatings,* vol. 89, pp. 75 - 81, 2015.

[34] M. Ishikura, T. Nakayabu, Y. Yamada y K. Hirai, «Aqueous paint composition for manufacturing painted article with excellent smoothness, image clarity, adhesion and water resistance». International Patente WO 2013151143, 10 Octuber 2013.

[35] Y. S. Cho, H. C. Jung, S. C. Ma, Y. J. Jeong y S. K. Park, «Transparent paint composition». Korea Patente WO 2017200228 A1, 23 November 2017.

[36] X. Maohang, «High-adhesiveness automotive intermediate coat». China Patente CN104845420 (A), 19 August 2015.

[37] S. Frings, Organic-Inorganic Hybrid Coatings based on polyester resins and in situ formed silica, Eindhoven: Universiteit Eindhoven, 1999.

[38] J. J. Moon, S. C. Ma y Y. S. Cho, «Paint composition containing a plant-derived polyester resin and an acrylic polyol resin for painting automobile parts». Korea Patente KR 2017078955, 10 July 2017.

[39] S. D. H. S. M. B. A. M. N. R. V. W. D. P. E. L. Decker, «Solar reflective coatings and coating systems». United States Patente US 9,056,988 B2 , 16 June 2015.

[40] R. M. P. M. A. M. Scott Moravek, «Electroconductive composite substrates coated with electrodepositable coating compositions and methods of preparing them». Patente 9970123, 15 May 2018.

[41] A. C. S. S. Hongying Zhou, «Methods for preparing powder coating compositions». Patente 9957394, 1 May 2018.

[42] A. B. Ronald Li, «Abrasion resistant polyurethane coating, coated article and method of manufacturing the same». Patente 9957414, 1 May 2018.

[43] A. Locicero, «Coatings World,» 19 Marzo 2018. [En línea]. Available: https://www.coatingsworld.com/issues/2018-03-01/view_features/automotive-oem-coatings-market--531124. [Último acceso: 31 Mayo 2018].

[44] «Coating World,» 02 Enero 2017. [En línea]. Available: https://www.coatingsworld.com/contents/view_market-research/2017-02-01/waterborne-uv-coating-systems-market-explores-new-/. [Último acceso: 31 Mayo 2018].

[45] H. L. Y. T. J. L. Wei Chen, «Trajectory Optimization of Electrostatic Spray Painting Robots on Curved Surface,» *Coatings,* vol. 7, 2017.

[46] I. Dürr Systems, «Robotics Online,» 20 Junio 2017. [En línea]. Available: https://www.robotics.org/content-detail.cfm/Industrial-Robotics-News/Automated-Painting-Solution-for-General-Industry/content_id/6611. [Último acceso: 01 Junio 2018].

[47] T. Brock, M. Groteklaes y P. Mischke, European Coatings Handbook, Germany: Vincentz Verlag, 2000.