



**One Mineral, A World Of Applications**

# La Evolución del Metasilicato de Calcio en Pinturas y Recubrimientos

Por Clive H. Hare  
Clive H. Hare, Inc.  
Lakeville, MA

Effective March 1, 1994, the WOLLASTOKUP® trade name was discontinued and replaced with WOLLASTOCOAT®, a registered trademark of NYCO Minerals, Inc. No modifications were made to the products.

North American Operation  
Willsboro, New York , USA  
Tel. (518) 963-4262  
Fax. (518) 963-4187

[www.nycominerals.com](http://www.nycominerals.com)  
[info@nycominerals.com](mailto:info@nycominerals.com)  
ISO 9001/14001 Certified

Latin American Operation  
Hermosillo, Sonora, Mexico  
Tel. (011) 52 662 289 1000  
Fax. (011) 52 662 289 1090

# La Evolución del Metasilicato de Calcio en Pinturas y Recubrimientos

Por Clive H. Hare  
Clive H. Hare, Inc.  
Lakeville, MA

**N**aturalmente pensamos que el Metasilicato de Calcio o Wollastonita es relativamente un nuevo mineral en la industria de los recubrimientos.

El primer uso industrial del producto fue en los inicios de la década de los años 30 utilizado para la producción del aislante de lana mineral. En la década de los 40s, existen reportes de su uso en las varillas de soldadura pero solo hasta los años 50s es que su uso fue más ampliamente desarrollado en la fabricación de cerámica, el volumen de utilización reporta importantes crecimientos. Hoy en día grados especializados de Wollastonita son utilizados ampliamente como cargas minerales para la fabricación de compuestos de vidrio, compuestos poliméricos, plásticos, elastómeros, de cerámica, abrasivos, aglutinantes así como en la fabricación de tableros de aislamiento térmico y acústico.

El uso del material en los recubrimientos también empezó en los inicios de los años 50s, cuando una gama de materiales de alto grado de excelente color derivado de la alta pureza del yacimiento en Willsboro, N.Y. se hizo por primera vez disponible.

## Naturaleza del mineral de Wollastonita.

Mientras que el metasilicato de calcio es encontrado en varias partes del mundo (China, India, Finlandia, California, y el Edo. De Nueva York), diferencias significativas existen de fuente a fuente. Estas diferencias son en parte relacionadas al tipo y nivel de asociación de contaminación del mineral y más importante el nivel de metamorfismo de los sedimentos y de la filtración de agua volcánica y meteórica a través del cuerpo del mineral. Variaciones locales de temperatura y presión han ocurrido durante el metamorfismo del sedimento y son conocidas como factores directos que afectan en la formación del cristal y la acicularidad del mineral, resultando productos que van desde polvos hasta cristales de alta relación aspecto-radio. El depósito encontrado en Willsboro es único en ambos pureza y acicularidad. El mineral contiene granate y dióxido.

**Tabla I. Metasilicato de Calcio. Propiedades Físicas**

Fórmula Química	CaSiO <sub>3</sub> CaO.SiO <sub>2</sub>
Peso Molecular	116
Apariencia	Polvo Blanco
Forma de Partícula	Acicular
Índice de Refracción	1.63
Gravedad Específica	2.9
Peso/gal. (lbs/ gal US)	24.17
Valor de carga ( Gal U.S. /lb	0.0413
Absorción de aceite (gm/100 gms aceite)	
Sin modificar	28-33
Wollastokup	20-25
PH del 10 por ciento Slurry en agua	8-10
Dureza (E sc. Mohs)	4.5
Solubilidad al agua (gms / 100 cm <sup>3</sup> )	0.0095
Punto de fusión ( C°)	1500
Coefficiente de expansión Térmica(mm/°C)	6.5 x 10 <sup>-6</sup>
Contenido de Humedad ( Porcentaje)	0.5

como minerales asociados, los cuales pueden ser magnéticamente removidos para producir un 97-98 por ciento de producto beneficiado, libre de calcita ( Carbonato de Calcio) comúnmente asociado con otros depósitos masivos de metasilicato de calcio lo cual es virtualmente imposible de separar a un costo efectivo.

Los materiales derivados del yacimiento de Nueva York fueron rápidamente adoptados por la industria de los recubrimientos como extensores y cargas para una variedad de recubrimientos y para los fines de los años 60s, las ventas fueron incrementando a tasa de 10 por ciento por año.

## La Wollastonita como Extensor:

El extensor en crudo tuvo un número de propiedades únicas como lo presentado en la Tabla I, el cual derivó en las aplicaciones para la industria de las pinturas que en los inicios de los 50's estaba evolucionando en una técnica compleja y de diversificación de la ciencia en las subsecciones de la Industria Química en general de hoy en día.

La Wollastonita es el único extensor blanco puro de forma acicular. Los aspectos de los radios de 20:1 a 3:1 son ya posibles, dependiendo sobre el grado.

La Acicularidad fue considerada como una propiedad muy valiosa en el reforzamiento cohesivo de las películas de recubrimientos. Esto llevó a mejorar sus propiedades de resistencia mecánica y mejoró la durabilidad y la resistencia al intemperismo logrando así soportar el deterioro causado por estos agentes de fractura y desprendimiento en los recubrimientos. En suma la Acicularidad permite su uso como un agente de reemplazo por otros menos deseables agentes fibrosos de refuerzo como los tóxicos asbestos, los cuales desde 1970s han sido reemplazados.

Los slurries de pigmento en agua muestran un pH de 9.9, esta propiedad puede ser también utilizada en muchas de las nuevas pinturas de látex, que requieren de un amortiguador alcalino efectivo para prevenir el desborde de pH y el deterioro de la estabilidad, especialmente donde los pigmentos ácidos como la arcilla china y el silicato de termo-aluminio son empleados. En un estudio en 1979, Englehard encontró que a diferencia de los otros diferentes extensores alcalinos ( Carbonato de Calcio , Silicato de Magnesio y el Nefileno de Sienita), solo la Wollastonita cuando es usada como pigmento en pinturas de látex mantiene el pH alcalino en los largos periodos de almacenamiento. Esto asegura mucho mejor estabilidad a largo plazo y un buen mantenimiento de viscosidad, permitiendo la eliminación de la amonía y otras aminas en algunas formulaciones de pintura de látex. Es también un pronto descubrimiento que la alcalinidad del pigmento puede ser usado efectivamente para eliminar la corrosión en la costura y los anillos o aros del envase, etc., cuando la Wollastonita es usada como un extensor. Esto también fue confirmado por Englehard en ambas PVA y pinturas acrílicas. El pigmento se convirtió también en una valiosa base para las pinturas de aceite residenciales. Un efecto secundario del proceso de caleo en pigmentos anatásicos en pinturas autolimpiables residenciales es la reducción de resistencia mecánica producida por la disrupción parcial de la interfase entre el aglutinante y el TiO<sub>2</sub>.

La degeneración del vehículo fotocatalítico por el dióxido de titanio anatásico es más intenso en la interfase de vehículo pigmentario y en la disrupción de la interfase de acoplamiento entre la superficie del pigmento y el vehículo, la causa primaria del efecto de caleo, este efecto hasta cierto punto puede controlarse usando óxido de zinc acicular y menos costoso utilizando wollastonita como parte del reemplazo de óxido de zinc sin perder el inhibidor de crecimiento de moho.

El óxido de zinc y otros sistemas reactivos de pigmentos (Metaborato de Bario) usados en pinturas de látex para mejorar la resistencia contra el crecimiento de moho, se han encontrado que se pueden beneficiar de la modificación de wollastonita. No solo la extra alcalinidad derivada de pigmento provee mejoramiento en la resistencia contra el crecimiento de moho, si no que también la adición de wollastonita tiende a minimizar el efecto del pigmento de óxido de zinc en crear inestabilidad y gelado en las pinturas de látex. Esto se cumple sin la necesidad de los niveles excesivos de dispersante de pigmentos requeridos en los sistemas de este tipo de pinturas que no han sido modificados con wollastonita. También es notable que los recubrimientos con base de wollastonita tienen mejor brillo inicial y color que los sistemas de pinturas desarrolladas con otros extensores, así como reflectividad reducida y mejores propiedades de resistencia al pulido- (La wollastonita tiene una dureza en la escala de Mohs de 4.5 sobrepasado solo por las silicas y el Nefelino de Sienita.) Se han hecho llamados por el mejoramiento de la propiedad de humectación y de la reducción de espumas de los productos de la wollastonita como parte de la pigmentación

**Pigmentos de Metasilicato de Calcio de alto rendimiento de ingeniería.**

A fines de la década de los 70's, la tecnología fue desarrollada para producir mucho más finos y grados micronizados de wollastonita teniendo mayores beneficios en el tamaño y control de calidad. Alrededor de estos años surge una nueva modificación de superficie que fue desarrollada para ser usada en productos especiales diseñados para aplicaciones de reforzamiento de plásticos requerida por la industria automotriz.

La Wollastonita ha sido por algunos años empleada como un pigmento reforzante en cargas de compuestos poliméricos (Termoplásticos como el Nylon y termofijos como los fenoles, epóxicos, poliésteres, y poliuretanos). En estas aplicaciones los pigmentos desarrollaron mercados considerables.

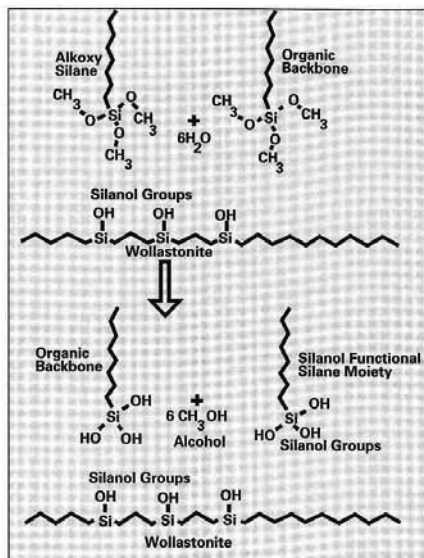


FIGURE 1A. Hydrolysis of silane.

Sin embargo la alta polaridad del área de superficie de mineral y el grado de heterogeneidad han causado algunas dificultades en el control de calidad de las partes cargadas con el producto y a llevado a alguna vulnerabilidad con la humedad y otros agentes corrosivos los cuales han atacado la interfase entre la carga y el polímero. El volumen de las cargas debe ser críticamente controlado cuando se requiere de optimizar la resistencia al impacto o otras propiedades físicas. En primera instancia los nuevos programas de desarrollo fueron dirigidos a la solución de estas dificultades.

La tecnología se basó en el establecimiento del mejoramiento de las interfaces entre el polímero y el agente de pigmentación reforzante. Se emplearon técnicas especializadas para reingenierizar la superficie de grados selectos de wollastonita (con mezclas propias de organo-siliconas, zinc aluminio y titanio como agentes de acoplamiento, surfactantes, y otros materiales).

En estas técnicas, el extremo inorgánico de los agentes de acoplamiento reaccionan con los grupos de silanol en la superficie de pigmento para producir una valencia primaria permanentemente enlazada que efectivamente ancla el material orgánico en la superficie. La porción orgánica del tratamiento es alineada en la parte externa del pigmento y se hace disponible para el acceso subsecuente de la aglutinante polimérico. Figuras 1A y 1B muestran el efecto cuando los silanos son utilizados como parte del tratamiento, los grupos alkoxy en el silano son primero hidrolizados por el agua en la superficie del pigmento para producir silanoles, estos reaccionarán con los grupos de silanos en la superficie del pigmento.

Se han encontrado en la superficie del silicato de calcio que es particularmente hospitalaria para el establecimiento de una delgada valencia primaria adherida a un caparazón monomolecular de estos únicos materiales.

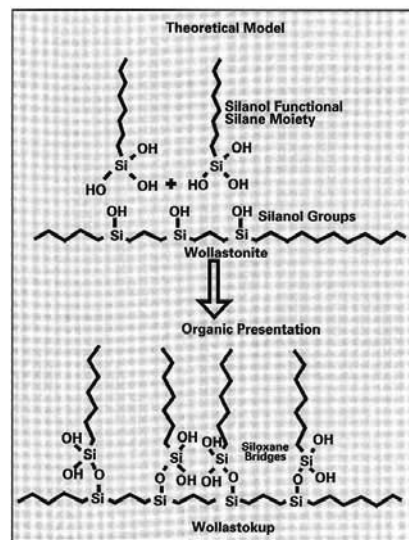


FIGURE 1B. Surface modification of wollastonite.

Después del tratamiento la completa superficie inorgánica del pigmento es transformada en una parte al menos orgánica y por tanto más hospitalaria para ser humectada por polímeros orgánicos específicos. El producto tratado es aún más homogéneo.

A través de la manipulación de la composición orgánica, se vuelve posible la introducción de grupos funcionales en las superficies externas del caparazón orgánico del pigmento, estos grupos pueden entonces ser usados en reacciones subsecuentes con moléculas complementarias del polímero que llevan al establecimiento de la valencia primaria adherida a los enlaces entre el tratamiento y el polímero como se muestra en la figura 2.

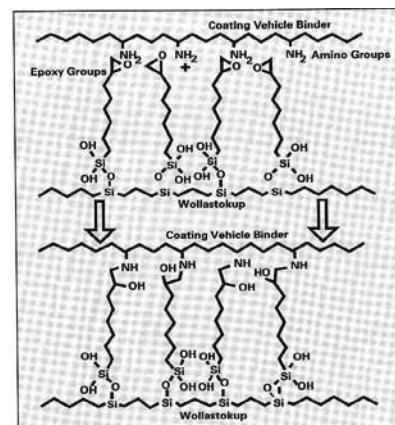


FIGURE 2. Reaction of silane treated Wollastokup with coating vehicle binder.

De esta manera, el pigmento/polímero interface, más usualmente sostenida vía enlace de valencia secundaria (Enlaces de Hidrogeno, Fuerzas Vander Waals, etc.) es reemplazado por la valencia primaria adherida a la interfase en la cual ambos polímero y mineral son sostenidos químicamente por los puentes de enlace.

Esta técnica lleva a mucho mejor seguridad interfacial, produciendo una revolución en la utilidad de los pigmentos en la industria del plástico, donde el enlace de la valencia primaria con el pigmento es el grupo siloxano derivado de los tratamientos del silano, una ventaja adicional derivada de una cierta cantidad de reversibilidad de adherencia que se cree que existe.

En este caso, la reacción entre los grupos de silanol en la superficie del pigmento y el tratamiento es un equilibrio de reacción, y en presencia de agua superficial, los enlaces de siloxano son pensados para romperse temporalmente y reformarse rápidamente causando que el tratamiento de la película resbale a lo largo de la superficie del mineral sujeto bajo estrés.

El enlace de las composiciones poliméricas (incluyendo a los recubrimientos) el equilibrio dinámico que este resbalamiento permite, provee de un mecanismo único de alivio de estrés en la disipación interna y externa de los esfuerzos que se constituyen en un sistema acoplado durante el curado del mismo y que responde a las demandas del medio ambiente. (Diferencias en los cambios de temperatura y humedad como ejemplo).

Tales sistemas contruidos en la atenuación de fuerzas de estrés inevitablemente llevarán no solo al mejoramiento de las propiedades físicas en todos los polímeros cargados con cargas minerales sino que también mejoran las propiedades de envejecimiento de los mismos. Los resultados netos en compuestos poliméricos fueron reducidos en sensibilidad al agua y a los elementos corrosivos, mejorados los procesos y el flujo y mejorados también en sus propiedades físicas (resistencia a la compresión, incremento en el módulo de flexión, mejor estabilidad dimensional) así como mejores propiedades de aislamiento eléctrico y mayor resistencia a la distorsión de temperaturas.

No es una sorpresa que los materiales prototipo de esta clase eventualmente encontraron su camino hacia los recubrimientos de superficie donde demostraron un valor significativo inmediatamente, no solo a través del mejoramiento de los niveles de resistencia, sino que también dramáticamente mejorados en la resistencia al ampolamiento así como mejoramiento en la resistencia a la corrosión por debajo de las películas de las pinturas usadas sobre superficies de acero.

### Metasilicato de calcio de ingeniería de superficie en recubrimientos.

Más refinamientos del mismo concepto, fueron posibles por una activa investigación y un programa de desarrollo que a la fecha continúa, eventualmente se han producido una familia de pigmentos funcionales específicamente diseñados para el uso de la industria de los recubrimientos. Estos materiales de alta tecnología hoy conocidos como pigmentos Wollastokup, han recorrido un largo camino de sus simples progenitores extensores.

Los materiales grado recubrimiento otra vez trajeron consigo caparazones organoreactivos específicos que llevaron a aplicaciones en epòxicos, uretanos, alquidales, y poliésteres, de una manera analógica a las aplicaciones de los materiales grado plástico en compuestos poliméricos.

En los recubrimientos, las ventajas vistas en los trabajos tempranos con los diferentes materiales grado plástico fueron otra vez utilizadas, e invitada de los resultados mezclados de los primeros intentos de emplear agentes de acoplamiento por técnicas de mezclado integral directa en recubrimientos, es que los resultados fueron alentadores. Los silanos, los titanatos, los zinco-aluminatos y otros agentes de acoplamiento que imitaron el caparazón orgánico del Wollastokup, por algunos años estuvieron disponibles en la industria de los recubrimientos y fueron usados directamente por los formuladores en intentos de mejorar la adherencia. La disparidad de los resultados de las mezclas integrales de la modificación de recubrimientos y de la introducción de los materiales como tratamientos en pigmentos fue sustancial en lugar de una relación con la reducida movilidad de la porción reactiva, donde el tratamiento ya estaba adherido (vía su área reactiva orgánica) al vehículo de alto peso molecular del recubrimiento. La reducida movilidad resultado del difícil acceso del agente de acoplamiento a la superficie del pigmento y a la humectación, esto en turno no produjo más que la primera valencia de interfase adherida entre el pigmento y el vehículo, en usos de estos agentes de acoplamiento la regla general de máxima eficiencia es de preservar la movilidad de los agentes de acoplamiento para que la interfase inorgánica permanezca segura al principio.

Comparado con el extensor utilitario, los nuevos pigmentos de Metasilicato fueron más fáciles de humectar y tuvieron una substancial reducción en la absorción de aceite, a pesar del área mayor de superficie de sus finas partículas de tamaño base (23 gramos/100 gramos para la 10A SW Wollastokup como opuestas a 30 gramos/100 gramos para el no tratado base NYAD 1250) Esto produjo significantes elevaciones de CPVC y permitió substancialmente el incremento de cargas sin el acompañamiento de elevaciones de viscosidad, o de la introducción de la porosidad de película, en esta ocasión, cuando las reducciones del VOC y las formulaciones de altos sólidos son de gran importancia para los formuladores de recubrimientos, estos son atributos altamente deseables para los pigmentos.

La contribución del pigmento a los primarios anticorrosivos de todos tipos para metal, y la particularidad de recubrimientos de alto rendimiento para la protección de largo plazo de las estructuras de acero fue desde el inicio realizado para ser substancial. Estudios tempranos en muchos sistemas de vehículo (epòxicos, alquidales, uretanos, vinílicos, acrílicos, etc.) mostraron que la inclusión de pigmentos Wollastokup de ingeniería en los primarios inhibidores para metal producen el mejoramiento marcado en los elementos rociados con sales de dichos recubrimientos, decreciendo la tendencia de tales películas al ampolamiento y a la corrosión por debajo de película.

En muchos casos fueron encontrados que la ventana de PVC, la óptima resistencia a la corrosión fue alcanzada más ampliamente cuando el silicato fue tratado y empleado junto con el pigmento inhibitivo convencional, comparado con la ventana permitida de un sistema No-Wollastokup modificado.

(Ver Figura 3)

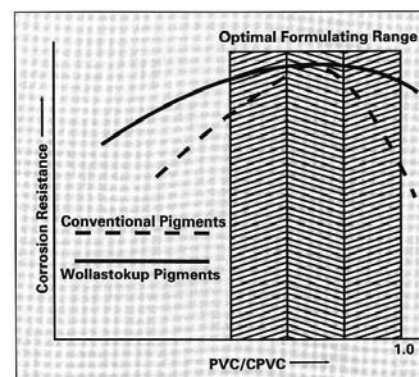


FIGURE 3. Optimal formulating window for corrosion-resistant metal primers.

Los efectos fueron vistos en recubrimientos inhibidores como el zinc, estroncio y básicamente los sistemas inhibidores de plomo silico-cromato y particularmente en caso de sistemas inhibidores con inhibidores no tóxicos. Los Wollastokups han sido encontrados como los pigmentos inhibidores auxiliares en sistemas de inhibidores de primarios pigmentados con variedad de fosfatos, fosfitos, fosfosilicatos, boratos, borosilicatos, molibdatos entre otros.

Aún en sistemas no inhibidores, la inclusión de la wollastonita ha traído mejoramiento substancial en funcionamiento (10E Wollastokup) es a hora utilizado en los mastiques epòxicos aluminados no inhibidores y han sido empleados para mejorar el funcionamiento de las películas de alquitrán de carbón epòxico.

La extensa contribución del Wollastokup a los primarios anticorrosivos para metal fue inesperada, aún para los formuladores experimentados y ha verificado una gran cantidad de investigación en la última década.

En combinación con inhibidores primarios se ha encontrado que un grado de funcionamiento puede realizarse, y que no puede ser alcanzado con un inhibidor usado por sí solo o un Wollastokup en las mismas condiciones. Este tipo de sinergismo ha sido demostrado en los alquidales, epóxicos y los uretanos en un rango amplio de espectro de diferentes inhibidores. Ratios de inhibidores a Wollastokup los efectos se han notado y han sido variables, pero combinaciones generalmente de 1 a 3: 1 a 1: 3 e n volumen ( Ver Figura 4)

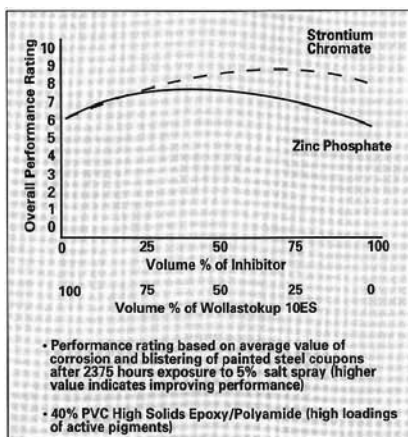


FIGURE 4. Effect of Wollastokup/inhibitor ratio on performance of finished primer.

Como los Wollastokups son considerablemente menos costosos que los pigmentos inhibidores convencionales contra la corrosión, tales combinaciones han permitido considerables ahorros en los costos de materias primas mejorando la efectividad de costo. (Ver Figura 5)

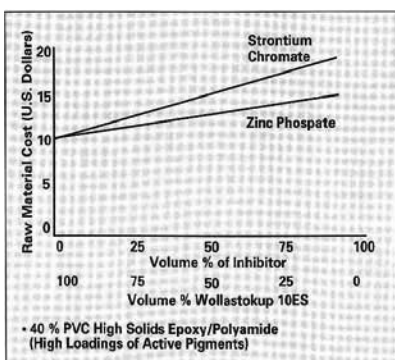


FIGURE 5. Effect of Wollastokup/inhibitor ratio on raw material cost of finished primer.

### Posibles Mecanismos de la inhibición de Wollastokup.

En algunos aglutinantes (uretanos base agua/acrilicos) efectos sinérgicos no fueron notados hacia el mismo extensor donde el Wollastokup fue empleado con molibdatos básicos, esto puede ser la clave para el mecanismo subyacente en este tipo de funcionamiento.

(calcio, e stroncio y cromatos de bario), cromato tetróxido de zinc) fue extraído de las del proceso excretado de la película seca. La especulación fue un hecho de la formación in-situ del complejo inhibidor básico de la actividad mejorada, aunque la simple modificación del pH del ambiente de interface permanece un a igual explicación persuasiva de este fenómeno. Claramente la basicidad expresada por estos pigmentos auxiliares jugaron un papel significativo en la mejora del funcionamiento y en los atributos de estos sistemas.

A lo largo de mucho tiempo se han dado cuenta que tales inhibidores como los cromatos son más efectivos en un ambiente básico que en un ambiente ácido. En muchos sistemas de calentadores de agua dulce, solo el ajuste de pH es usado para controlar la corrosión, aunque los niveles de pH son generalmente mayores que aquellos proveídos por el silicato de calcio. La habilidad de la wollastonita grado extendido es inhibir el estado de corrosión (in-can) y la corrosión de las cabezas de a filer en las pinturas de látex.

Ciertamente, pruebas han demostrado que los extractos de silicato de calcio pigmentado con epóxicos son un tanto más básicos que los extractos de primarios pigmentados con otros pigmentos, como se muestra en la tabla II.

Table II. pH of Water Extracts From Aged Films of Epoxy/Polyamide Metal Primers	
<b>Variations with Pigmentation</b>	
<b>Pigmentation</b>	<b>pH</b>
Zinc phosphate	7.0
Silica	6.3
Nyad 1250	7.7
10ES Wollastokup	7.6
10WC Wollastokup	7.4
<b>Table III. Moisture Vapor Transmission Rates Through Epoxy/Polyamide Films</b>	
<b>Variations with Pigmentation</b>	
<b>Pigmentation</b>	<b>MVT (mg/cm<sup>2</sup> .mm 24 hrs.)</b>
Zinc phosphate	0.0019
Silica	0.0018
Nyad 1250	0.0020
10ES Wollastokup	0.0011
10WC Wollastokup	0.0020

La habilidad del silicato de calcio de amortiguar el recubrimiento y mantener el ambiente de interface en un pH alcalino por consiguiente se ha visto un aspecto parecido subyacente del sinergismo notado entre los pigmentos inhibidores y el Metasilicato de calcio. En un ambiente alcalino, el sistema primario inhibitivo es habilitado para hacer su trabajo más fácilmente y de mejor resistencia a la depasivación por cloruro, sulfato y otras porciones que tienden a dificultar la inhibición compitiendo con el inhibidor para la absorción en el metal.

Se ha demostrado que los niveles del umbral de inhibidor necesario para alcanzar la pasivación en la presencia de los cloruros se reduce en cuanto el pH es incrementado. Parece ser por consiguiente que los niveles de inhibidores primarios dan un nivel específico de protección en sistemas de silicatos no cálcicos que pudieran ofrecer más protección cuando el silicato de calcio estaba presente. Por otro lado, el silicato de calcio por sí solo no está habilitado para proveer el mismo nivel de protección a la corrosión y combinaciones muestran el pico de perfil de funcionamiento que frecuentemente se han visto en experimentos de este tipo de sistemas. (Ver Figura 4).

Es también posible que el silicato de calcio pueda inhibir la corrosión del acero por sí solo por otros mecanismos. El silicato de sodio es un inhibidor escalado usado en sistemas de agua dulce y baja salinidad, induciendo formación precipitada sobre ambas áreas ánodo y cátodo. Mientras los iones de calcio son hechos para interferir con la deposición de tales precipitados estas dificultades son resueltas por la adición de fosfato soluble. Cuidadosamente mezcladas y balanceadas de calcio y fosfato (10ppm carbonato de calcio: 12 ppm de fosfato hexametil de sodio) es usado para inhibir los sistemas de agua dulce (donde la presencia de iones de calcio es encontrada presencia para la inhibición fosfatizada).

La basicidad de la deposición de los precipitados no son la entera clave a la contribución de la Wollastokup para los recubrimientos anticorrosivos. Donde esto será el caso de pigmento de grado extendido y ciertamente de 10 micrones (Nyad 1250) de donde los Wollastokups son preparados, podría dar el mismo nivel de funcionamiento como lo hace el Wollastokup químicamente ingenierizado de ingeniería. No podría el nivel de funcionamiento obtenerse con los diferentes pigmentos (soportando diferentes tratamientos) en el mismo sistema de vehículo la variación es muy marcada.

La respuesta parece ser más íntimamente adherida a la interface que existe entre el Wollastokup y el agua lútinata, la cual resulta de la molécula de ingeniería de la superficie del pigmento mejorado, químicamente adherido a la interface de este tipo, inevitablemente hace la migración intersticial del agua y a través de la película más difícil. En verdad (la transmisión de vapor de humedad de los datos) (Ver tabla III) muestra primarios pigmentados de epoxy-poliámidas con pigmentos de Wollastokup que tienen menor permeabilidad al agua que los primarios idénticos basados en fosfatos y/o en sistemas de pigmentos de sílica. Donde la permeabilidad de agua es decrecida la acumulación de agua en la interface del primario/metal es inevitablemente reducido y los efectos negativos de tales acumulaciones de la adhesión humectada de sistemas disminuido. La permeabilidad del ion clorado (Siempre más bajo que las películas permeables al agua de PVS por

observaciones similares han sido anotadas varios años antes cuando el óxido de zinc y el óxido de manganeso fueron usados para modificar un rango de inhibidores diferentes en un primer alquidal. En este caso, mientras la modificación efectivamente ascendía los niveles de protección alcanzados con las simples sales de molybdato (zinc, calcio y molybdato es troncio) e nambientes de agua dulce y salada, ningún modificador substancialmente ha elevado el funcionamiento de primarios pigmentados similares con básico de zinc-molybdato. En otro estudio donde el óxido de zinc fue encontrado para mejorar el funcionamiento de un rango de cromatos reducido estos resultados derivan en una oportunidad decidida para la deposición. Como los iones inhibidores son der ivados de la película no del ambiente como son los depasivadores el radio de inhibidor a depasivador es favorablemente mejorado y estos incrementos siguientes de oportunidad para la adecuada resistencia a la corrosión con menores niveles del

inhibidor.

#### **Indicaciones para el uso de pigmentos de Wollastokup.**

**En recubrimientos base no acuosa.**

Si permanece ahí, inevitablemente como el exacto mecanismo (o mecanismos) que subyacen a la contribución de estos pigmentos que han sido hechos para los recubrimientos anticorrosivos, no puede haber duda que estos materiales representan un nuevo paso adelante en la progresión de la tecnología, el éxito de su aplicación demanda un nuevo nivel de experiencia de parte del formulador de recubrimientos.

Con la introducción de grados de funcionalidad específica, la aplicación de tales pigmentos en los sistemas de recubrimientos se convierte en más específica si la óptima realización del potencial de pigmentos con aquellos que están sobre el sistema de vehículo entonces el sistema de pigmentos se convierte en un químicamente adherido en la matriz polimérica, hay otras consideraciones, particularmente en dos sistemas empacados como los epòxicos y los poliuretanos...

La pigmentación de la resina epòxica con el pigmento tiene una superficie epoxidizada (e.g. 10ES Wollastokup) resultante en la asimilación del pigmento dentro de la matriz después de la adición del agente de curado (el cual reaccionará con el grupo epòxico en el pigmento) cuando es adicionado.

Mientras que tal procedimiento resultará ciertamente que el epòxico no ha sido completamente convertido y absorvido dentro de la matriz polimérica, más completa es la asociación que puede resultar de la pigmentación del mismo epòxico con el pigmento relacionado con

amino-hidrógenos (e.g. 10AS Wollastokup) el cual puede reaccionar con la resina epòxica solo durante y después de su fabricación.

En el primer caso, el más parecido modelo es uno en el cual la disponibilidad de la amina compartida entre el pigmento y el vehículo no solo debe el pigmento competir con la resina epòxica por el agente de curado, sino como proceden los agentes entrecruzantes, por lo que la movilidad del polímero es reducida y el acceso a grupos complementarios de polímero para los grupos complementarios en la superficie del pigmento es progresivamente reducida dependiendo de las tasas de reacción relativa entre el agente de curado seleccionado, los grupos de oxireno en la resina y en el mismo agente de curado con los grupos de oxireno en el pigmento la matriz del polímero puede variar de uno en el cual hay una completa asimilación del pigmento en una situación envolvente. Pequeña verdad la adherencia química entre el pigmento y el vehículo.

En segundo caso los requerimientos de pigmentación son satisfechos antes que el polímero epòxico es introducido al sistema, el polímero permanece fluido sin las limitaciones de los efectos simultáneos de los agentes poliméricos entrecruzantes, la asimilación del pigmento dentro del polímero es más lejana de completar. Otra vez la movilidad de los sistemas ha sido preservada hasta la interface de reacción (esta vez entre el caparazón orgánico y el aglutinante de la pintura) es seguro.

Mientras esto sucede puede haber alguna inestabilidad o incremento de la viscosidad en el componente pigmentado del Wollastokup, estos efectos son usualmente encausados para ser los mínimos. Más serios pueden ser los efectos de tales grupos y los del pigmento en sí mismo en la catálisis de ciertas reacciones y por tanto la vida útil de la reacción y el tiempo de secado de la pintura combinada. Donde los efectos catalíticos son posibles, la determinación de los niveles óptimos de carga están influenciados no solo por los requerimientos del funcionamiento, sino por los cambios cinéticos que en la reacción pueden ocurrir.

El uso de los pigmentos terminados con amina (10AS Wollastokup) en ciertos polioles de uretano acrílicos hidroxilados y poliésteres, por ejemplo, puede esperarse el incremento de la reactividad de los componentes con el componente de isocianato de la formulación. En este caso la selección del pigmento de Wollastokup y/o de la mezcla de los pigmentos de Wollastokup y sus cargas deben ser cuidadosamente ajustados en orden de optimizar sobre todo las propiedades de la composición. Uno nunca debe intentar pigmentar un componente de isocianato con una amina funcional 10AS Wollastokup.

El pigmento terminado con epòxico 10ES Wollastokup también ha sido encontrado que produce un significativo incremento en la viscosidad de los alquidales (más

debajo de CPVC) es consecuentemente severamente en los alquidales de acete corto) donde los pigmentos 10AS y 10WC pueden ser utilizados sin tal inestabilidad.

Todos los vehículos de un alto número ácido tienden a ser reactivos con todos los metasilicatos de calcio (tratados o no) por la basicidad inherente de los minerales. Esto aplica no solo a los alquidales sino también a los vinilos carboxinados, acrílicos y polyesteres. La extensión de tal reactividad puede variar con los niveles de carga y el nivel de tratamiento así como el tipo y número ácido del vehículo y de sistema de solvente utilizado (solventes no polares serán menos problemáticos que los solventes polares) Formulaciones de este tipo requerirán balanceo cuidadoso de todos los ingredientes si la estabilidad durante la manufactura y el tiempo de almacenamiento debe ser preservado.

#### **Recubrimientos Base Acuosa:**

Las mismas indicaciones generales respecto al uso del Wollastokup para recubrimientos de base no acuosa aplican también en aquellos recubrimientos base acuosa. Sin embargo, en agua el efecto del pigmento se hace más complejo por su basicidad y tendencia a producir cationes divalentes en la solución. Esto afecta a ambas reacciones cinética y la estabilidad (así como en uno o en recubrimientos multicomponentes) En agua, el efecto catalítico de un pigmento básico será más marcado y los cationes divalentes de calcio tenderán ambos a neutralizar los grupos carboxílicos de los vehículos tales como los alquidales base agua, los ester-epòxicos y los acrílicos solubles al agua y la depresión de la protección eléctrica de las doble capa que estabilizan la mayoría de los polímeros de látex. Aquí también por tanto el posicionamiento del pigmento y el control de los niveles de uso se vuelven lo más importante.

La reactividad de los sistemas de base catalizada como los epòxicos, puede incrementarse dramáticamente si la pigmentación es introducida en el epòxico con contenido de agua al tiempo de la manufactura y iones de calcio pueden subsecuentemente acumularse en la fase de agua.

La solubilidad del básico silicato de calcio en agua puede catalizar la reacción del epòxico y el agente de curado (amina o amida) después de que los dos componentes son mezclados en campo. Esto acortará la vida útil de la reacción del sistema, en algunos casos, la basicidad de la combinación de agua/epoxy/Wollastokup (juntos empacada) puede de hecho iniciar la homopolimerización de ciertos epòxicos, particularmente en largos periodos de tiempo de almacenaje y a altas temperaturas llevando a la gelación del componente epòxico. Segregando el silicato de calcio del componente de la amina o amida puede prevenir al homopolimerización, pero si el agua está presente en el componente de la amina o amida tal segregación no disminuirá la eventual

canalización y el Wollastokups sobre el sistema en el ambiente de mezclado. Si se hace necesario el emplear el pigmento con el epòxico en tales sistemas base agua (debido a los ajustes de empacamiento y de las propiedades de mezclado y otras consideraciones) la fase acuosa de bedeserconfinada en el agente de curado, en el empacamiento, así eliminando la base soluble hasta el punto de la aplicación. Aquí los efectos de la basicidad en ambas estabilidad y vida útil de la mezcla serán otra vez minimizadas.

Una sensible regla en una base catalizada del sistema base agua es en minimizar el periodo de permanencia del silicato de calcio en la presencia de agua, así reduciendo la cantidad de iones de calcio que están en la solución al momento de la aplicación. Las pinturas de látex están estabilizadas por un sistema surfactante el cual produce un escudo de cargas negativas al rededor de cada partícula de látex y mantiene las partículas individuales (o miselas) discretas manteniendo la dispersión del polímero. (Ver Figura 6 A).

Mientras más grueso es el escudo electrónico el sistema será más estable, cationes cargados positivamente los cuales neutralizan las cargas negativas tienden a disminuir este escudo por lo que se hará más delgado, si el escudo se vuelve suficientemente más delgado, puede ser incapaz de prevenir el contacto de las partículas de látex adyacentes, resultando en la pérdida de la dispersión de la coagulación de látex. (Ver Figura 6 B).

Cationes multivalentes que singularmente neutralizarán las múltiples cargas negativas (cada ion de calcio en la solución neutraliza dos) son particularmente efectivos en disminuir el escudo cargado negativamente. El nivel de uso de los pigmentos (como el Wollastokup) produciendo tales iones deben de ser controlados cuidadosamente si el efecto es, el de ser minimizado, o travez, la precaución mantiene la irrespectiva naturaleza del tratamiento.

Desafortunadamente los vehículos de látex modernos para su uso en recubrimientos de alto rendimiento tales como las pinturas de mantenimiento son más inclinados a la estabilización que los vehículos convencionales de látex. Los sistemas surfactantes tienden a permanecer como material hidrofílico dentro de la película seca y son activos productores de las propiedades de una buena resistencia al agua. Menos surfactante sin embargo comúnmente significa menos estabilidad y menos tolerancia por los altos niveles de cationes multivalentes antes que el escudo protector cargado colapse. Si los Wollastokups son para ser utilizados en estos sistemas cualesquiera niveles de pigmentación deben de ser más cuidadosamente controlados, o en

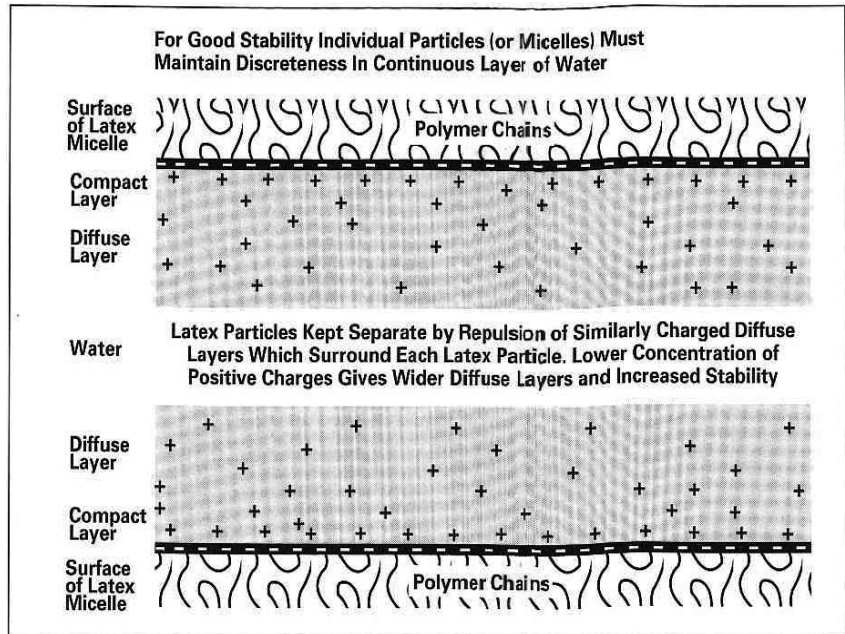


FIGURE 6A. Latex stability electrical double layer effect.

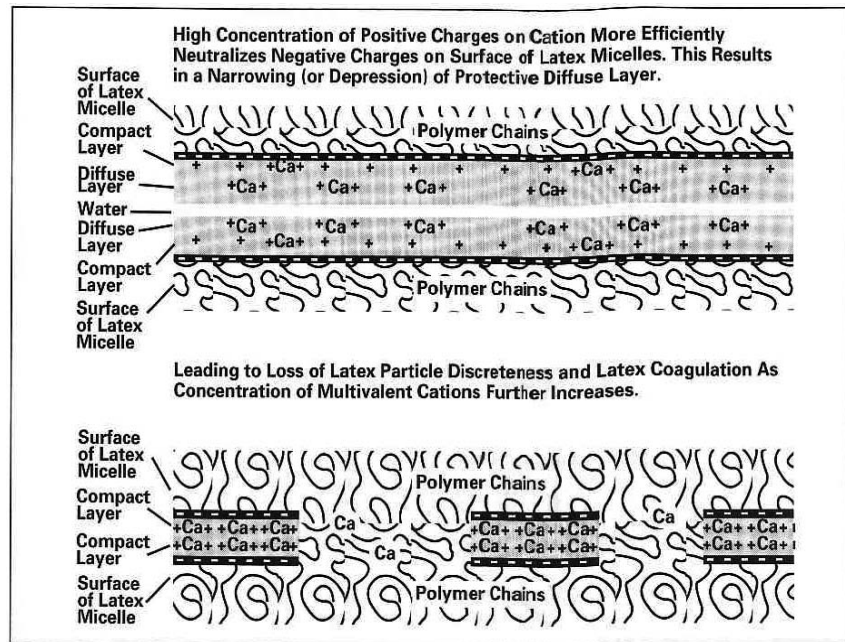


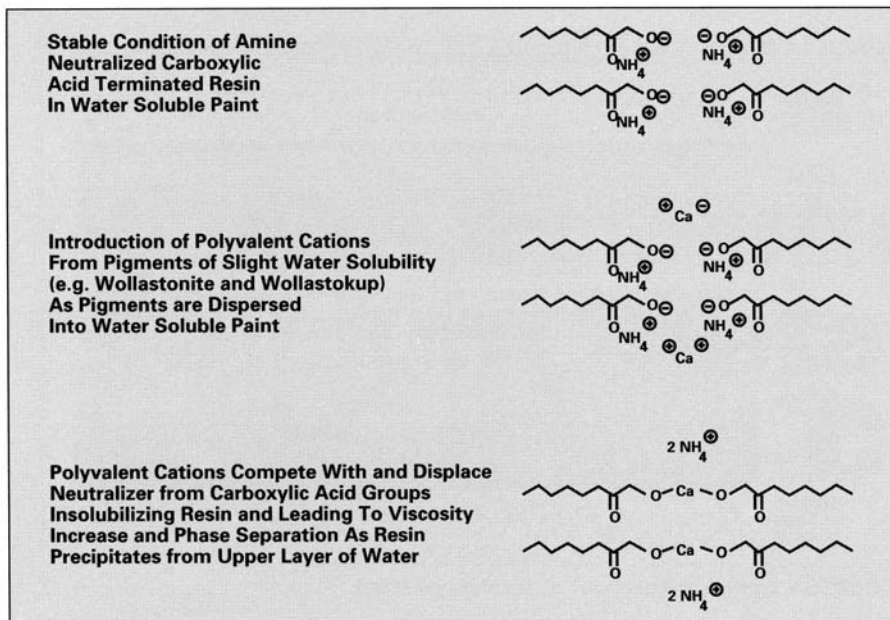
FIGURE 6B. Destabilization (coagulation) of latex effect of multivalent cations on depression of double layer.

sistemas de dos componentes (epòxicos, acrílicos base agua), el componente en relación con el pigmento debe de ser segregado de la fase de agua hasta que los componentes se combinen en el ambiente a fin de reducir la cantidad de cationes que presentan dentro de la solución. Un escenario similar aplica a los sistemas agua soluble tales como los alquidales, ester-epòxicos, acrílicos, et c. La solubilidad de agua es construida en grupos de sistemas por medios de grupos ácido-carboxílicos que estas ínterpolimerizados como parte de la estructura molecular, mientras el polímero ácido carboxílico pendiente no es en si mismo soluble al agua, la solubilidad al agua puede

ser fácilmente obtenida neutralizando el ácido con una amina o amonía para producir una sal carboxílica.

Una alternativa (idea no comúnmente utilizada) dirige la solubilidad del agua que es la neutralización de un polímero aminoterminado con un ácido carboxílico volátil. Esta técnica es usada en algunos sistemas base agua epoxiamínicos.

Desafortunadamente, cuando los minerales producen cationes solubles (particularmente cationes disolventes) en agua, y estos que son usados para pigmentos tales alquidales.



**FIGURE 7. Destabilization of amine neutralized water soluble resins with polyvalent cations.**

neutralizados base ácido carboxilados, ester-epòxicos, etc. los cationes solubles insolubilizan la resina base ag ua por desplazamiento d e la am ina neutralizada (Ver Fig.7).

Otra vez, donde estos materiales producen cationes di solventes solubles, un catiòn puede desplazar a dos gr upos amino llevando un i ncremento de la v iscosidad y (si suficientes cationes estàn presentes ) a una separaciòn de fase. Primero se separa como agua resinosa de la capa inmezclable de homogeneizarse d ebajo de la c apa supernatante de agua.

Dependiendo del grado de solubilidad del pigmento, su nivel de carga, e l e xacto fabricado de la resina y el tipo de neutralizaciòn, la reacciòn p uede o currir durante su fabricaciòn y /ò des pués de su almacenamiento, s e a celera en a ltas temperaturas, en am bas t anto en la fabricaciòn como en su almacenaje.

La pigmentaciòn de estas especies con los Wollastokups es difìcil pero no imposible, si las cargas son controladas. Mucho depende sobre el v ehìculo específico neutralizante. Desafortunadamente los mejores vehìculos funcionales tienden a ser los m enos es tables y la t ecnología de la formulaciòn puede i nvolucrar las m uy juzgadas mezclas de vehìculos así como los tipos de pigmentos.

### Conclusiòn:

Hay mucho que aprender concierientemente de estos excitantes nuevos pi gmentos, l o mecanismos en los que trabajan, la formas en las que p ueden ser activamente empleados pa ra e ntregar óptimos resultados a m ínimos costos, e l panorama de estos pigmentos parece alentador.

Aunque s u e xitosa aplicaciòn en c ualquier formulaciòn p uede frecuentemente presentar un ú nico grupo de r etos pa ra el formulador, la industria parece que se ha encontrado con estos , tal ves alentadas por la ef ectividad de s us c ostos, d e los pigmentos o po rs u not oxididad, ciertamente por l as v entajas de funcionamiento de que son posibles.

### Referencias:

1. Copeland, J.R., "Natural Calcium Metasilicate," Chapter 1 - B - d - 2, p. 197, Pigment Handbook, Volume 1, Ed. Peter Lewis, Wiley, 1988.
2. Englehard, C.L., "Calcium Metasilicate — An Extender Pigment," American Paint and Coatings Journal, September 10, 1979, pgs. 76-83.
- 3.) Burkely, R.L., "Wollastonite Helps Maintain High Level of Chemical Stability in PVA Interior Latex Paints," PVP, Volume 59, 10, October 1969.
- 4.) Roemelt, W.F., "The Performance Characteristics of Wollastonite in Linseed Oil House Paints," Official Digest, Vol. 32, #432, January 1961.
- 5.) Literature, NYCC, Willsboro, NY.
- 6.) Pfaendemann, E.P., "Adhesion Through Silane Coupling Agents," Paper at 25th Annual SPI — RP/C Conference, 1970, Section 13D, pps. 1-10.
- 7.) Hare, C.H., "The Extender Pigment — Its Contribution to the Performance of Anti-Corrosive Epoxy Metal Primers," Paint and Resin, Vol. 54, #2, April 1984.
- 8.) Hare, C.H., and Fernald, M.L., "Wollastonite Extenders in Anti-Corrosive Alkyd Metal Primers," Ind. Eng. Chem, Prod. P & D, 1985, Vol. 24, p. 84.
- 9.) Hare, C.H., "Synergistic Effects of Wollastonite/Inhibitor Combinations in Epoxy Metal Primers," Journal of Protective Coatings & Linings, Vol. 3, #9, p.43, Sept. 1989.
- 10.) Hare, C.H., "White Inhibitive Pigments in Anti-Corrosive Metal Primers," Privately Published Paper, Clive H. Hare, Inc., Stoughton, Mass., 1976.
- 11.) Hare, C.H., "Zinc Oxide in Anti-Corrosive Primers," Modern Paint and Coatings, Vol. 65, #7, p.31, July 1975.
- 12.) Uhlig, H. H., Corrosion and Corrosion Control, Chapter 17, P. 285, Wiley, 1971.
- 13.) Hackerman, N., and Snavelly, E.S., "Fundamentals of Inhibitors," Chapter 9 in NACE Basic Corrosion Course, pps. 9 -18, NACE, Houston, Texas, 1974. □