



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

FORMULACION DE UN SISTEMA CON RESINAS ALQUÍDICAS DE SECADO
AL AIRE SIGUIENDO LA METODOLOGIA SEIS SIGMA

Autor: Br. María E Trujillo C
Tutor académico: Dr. Juan C Pereira
Tutor industrial: Lic. Miguel Lecuna

Valencia, Mayo de 2011

INDICE DE CONTENIDO

Resumen.....	i
Introducción.....	ii
CAPITULO I PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA. FASE: DEFINIR	
I.1.- Planteamiento del problema.....	1
I.2.- Situación actual.....	1
I.3.- Situación deseada.....	2
I.4.- Justificación de la investigación.....	2
I.5.- Objetivos	
I.5.1.- Objetivo general.....	3
I.5.2.- Objetivos específicos.....	3
I.6.- Alcance de la investigación.....	3
I.7.- Limitaciones de la investigación.....	4
CAPITULO II MARCO TEÓRICO	
II.1.- Antecedentes.....	5
II.2.- Definiciones básicas.....	6
II.2.1.- Composición de un sistema para recubrimiento.....	6
II.2.2.- Pigmentos.....	7
II.2.3.- Resinas.....	8
II.2.3.1.- Clasificación de las resinas.....	8
II.3.- Resinas alquídicas.....	10
II.4.- Aditivos.....	12
II.4.1.- Secantes.....	13
II.4.2.- Aditivos antipiel.....	19
II.5.- Solventes.....	20
II.6.- Proceso de obtención de una dispersión.....	20
II.6.1.- Fraccionamiento de los materiales.....	21
II.6.2.- Pre mezcla de los materiales.....	21
II.6.3.- Proceso de molienda.....	21
II.6.3.1.- Principio de operación.....	23
II.6.3.2.- Condiciones de operación.....	24
II.6.4.- Técnica de drawdown.....	25
II.7.- Resistencia a la corrosión.....	25
II.8.- Estadística descriptiva.....	25
II.8.1.- Medidas de tendencia central.....	25
II.8.2.- Medidas de dispersión.....	26
II.8.3.- Histogramas.....	26
II.9.- Metodología seis sigma.....	27
II.9.1.- Fases de la metodología seis sigma.....	27
II.10.- Herramientas de la metodología seis sigma.....	28

II.10.1.- Lluvia de ideas.....	28
II.10.2.- Diagrama de Ishikawa (diagrama de causa-efecto).....	28
II.10.3.- Los cinco por qué.....	28
II.10.4.- Matriz causa-efecto.....	28
II.10.5.- Diagrama de pareto.....	29
II.10.6.- Diseño de experimentos.....	29
II.10.6.1.- Diseño de experimentos tipo mezcla.....	30

CAPITULO III MARCO METODOLÓGICO

FASE MEDIR

III.1.- Determinación de las variables críticas de la que calidad presentan mayor variabilidad en productos similares al deseado.....	31
III.2.- Análisis las propiedades e interacción de las resinas alquídicas con los componentes más usados en productos similares para determinar los grupos sensibles a modificaciones en la formulación química.....	31

FASE ANALIZAR

III.3.- Establecimiento de una formulación química que mejore las variables críticas de la calidad.....	33
---	----

FASE MEJORAR

III.4.- Proposición un simulador de balanceo que ayude a predecir propiedades físicas y químicas de sistemas alquídicos.....	35
--	----

CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

FASE MEDIR

IV.1.- Determinación de las variables críticas de la calidad presentan mayor variabilidad en productos similares al deseado.....	37
IV.2.- Análisis de las propiedades e interacción de las resinas alquídicas con los componentes más usados en productos similares para determinar los grupos sensibles a modificaciones en la formulación química.....	50

FASE ANALIZAR

IV.3.- Establecimiento de una formulación química que mejore las variables críticas de la calidad.....	59
--	----

FASE MEJORAR

V.4.- Proposición de un simulador de balanceo que ayude a predecir propiedades físicas y químicas de sistemas alquídicos.....	77
---	----

CONCLUSIONES.....	81
-------------------	----

BIBLIOGRAFÍA	82
--------------------	----

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Cantidades de agentes secantes recomendadas para ser utilizados con resinas alquídicas.....	17
Tabla 2: Parámetros de diseño y operación del molino de cuerpo desmontable.....	23
Tabla 3: Formulación actual para el producto A (dirigido a clientes de auto partes metálicas).....	37
Tabla 4: Cambios realizados a las especificaciones de calidad para los 10 lotes fabricados del producto A	38
Tabla 5: Resultados obtenidos a los parámetros de calidad en los 10 lotes fabricados del producto A.....	39
Tabla 6: Formulación actual para el producto B (dirigido a clientes de auto partes metálicas)	41
Tabla 7: Resultados obtenidos para los parámetros de calidad en los 51 lotes del producto B.....	42
Tabla 8: Formulación actual de la dispersión acrílica color negro.....	59
Tabla 9: Características de los pigmentos tipo negro, que actualmente están en existencia como materia prima en la empresa.....	60
Tabla 10: Formulación inicial propuesta para la dispersión alquídica color negro	60
Tabla 11: Combinaciones aleatorias de las proporciones de los solventes 1 y 5 establecidas en el diseño de experimentos tipo simplex – reticular.....	62
Tabla 12: Cantidades de materias primas fijas fraccionadas en los experimentos realizados en el estudio de humectación.....	63
Tabla 13: Cantidades fraccionadas en cada experimento para los solventes 1 y 5	63
Tabla 14: Viscosidad stormer a 25 °C obtenida para cada piloto experimental realizado.....	65
Tabla 15: Proporciones de patrón blanco adicionado para evaluar la pre mezcla	65
Tabla 16: Resultados de medición de la intensidad de color para cada piloto experimental.....	66
Tabla 17: Datos proporcionados por el software estadístico MINITAB® para la minimización de las variables de respuesta.....	70
Tabla 18: Resultados obtenidos para los parámetros de calidad analizados en la dispersión alquídica.....	71
Tabla 19: Viscosidad stormer a 25 °C para las dispersiones alquídica y acrílica color negro.....	72
Tabla 20: Formulación propuesta para la dispersión alquídica.....	72
Tabla 21: Resultados obtenidos en los parámetros de calidad analizados en las dispersiones alquídicas luego de la adición de solventes.....	73

Tabla 22: Valores de viscosidad stormer y finura luego de la prueba de estabilidad.....	73
Tabla 23: Resultados obtenidos en los parámetros de calidad analizados en el producto A con la dispersión acrílica actual y la dispersión alquídica.....	74
Tabla 24: Resultados obtenidos en los parámetros de calidad analizados en el producto B con la dispersión acrílica actual y la dispersión alquídica.....	75
Tabla 25: Resultados obtenidos en las láminas sometidas a la prueba de salt spray por 100 horas.....	76
Tabla 26: Resultados obtenidos en las láminas sometidas a la prueba de salt spray por 200 horas	76
Tabla 27: Resultados obtenidos en las láminas sometidas a la prueba de salt spray por 300 horas.....	76

ÍNDICE DE APÉNDICES

APÉNDICE A

A.1: Características de los solventes compatibles con la resina alquídica (según hoja técnica proporcionada por el proveedor).....	83
A.2: Dosificaciones de aditivos secantes tipo naftenatos metálicos recomendados para la resina alquídica (según hoja técnica proporcionada por el proveedor).....	83
A.3: Contenido de material no volátil en las resinas alquídica y acrílica.....	83
A.4: Modelo de la matriz causa-efecto aplicada a los técnicos de laboratorio de desarrollo y calidad expertos en este tipo de productos.....	84
A.5: Análisis de varianza realizado por el software estadístico MINITAB para la variable de respuesta viscosidad stormer.....	85
A.6: Análisis de varianza realizado por el software estadístico MINITAB para la variable de respuesta L abs (intensidad de color).....	86
A.7: Composición de cada tipo de sustancia presente en las formulaciones de los productos A y B.....	86
A.8: Aspecto parcial de la matriz en la hoja de balanceo realizada para los productos A y B.....	89
A.9: Listado de materias primas presentes en los productos A y B, con las cantidades especificadas según la fase en que se encuentre el producto.....	90

A.10: Aspecto de las celdas de la hoja de balanceo donde se observan los porcentajes de solventes y su relación entre ellos.....	91
A.11: Aspecto de las celdas de la hoja de balanceo que indican los porcentajes de los ingredientes del binder y su estatus.....	91
A.12: Encabezado de la hoja de balanceo realizada.....	92
A.13: Principios y procedimientos de las pruebas de evaluación en la dispersión.....	93

APÉNDICE B

B.1: Coordenadas del color (medidas como intensidad del color)	97
B.2: Algunas de las pre mezclas realizadas en el diseño de experimento...	97
B.3: Algunas de las intensidades de matiz observadas en las pre mezclas del diseño de experimento.....	98
B.4: Aspecto de las láminas aplicadas con el producto A tras 100 horas sometidas a la prueba de resistencia a la corrosión.....	98
B.5: Aspecto de las láminas aplicadas con el producto A tras 200 horas sometidas a la prueba de resistencia a la corrosión.....	99
B.6: Aspecto de las láminas aplicadas con el producto A tras 300 horas sometidas a la prueba de resistencia a la corrosión.....	101



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**FORMULACIÓN DE UN SISTEMA CON RESINAS ALQUÍDICAS DE SECADO
AL AIRE SIGUIENDO LA METODOLOGÍA SEIS SIGMA**

Autor: Br. María E Trujillo.
Tutor académico: Dr. Juan Carlos Pereira.
Tutor empresarial: Lic. Miguel Lecuna.
Año: 2011

RESUMEN

Los sistemas alquídicos de secado al aire tienen mucha utilidad en recubrimientos industriales, el sistema que se formuló se aplica para el acabado final de auto partes metálicas utilizadas en la industria automotriz. Inicialmente se analizaron los parámetros de calidad que presentaban productos similares al deseado para conocer el estado actual de los mismos y tener un concepto preliminar de sus propiedades. Posteriormente se aplicaron diversas técnicas de la metodología seis sigma con el fin de determinar qué parte del sistema debía ser modificado encontrando que la dispersión que aporta el color principal en los productos analizados contenía resinas de tipo acrílicas que debían ser sustituidas para conseguir un sistema netamente alquídico. Con este fin se realizó un diseño de experimento tipo mezcla con el que se estudió la mejor relación de solventes para la resina alquídica de secado al aire que se deseaba utilizar en la formulación. Una vez que se consiguió la mejor formula para una dispersión alquídica, se adicionaron los demás componentes de los productos bajo estudio y se realizaron todas las pruebas de calidad exigidas. Los resultados obtenidos mostraron mejoras en las propiedades incluyendo una disminución en los costos, lo que trae grandes beneficios a la empresa. Finalmente se realizó una hoja de balanceo en el programa Microsoft Excel[®] que se utiliza para predecir algunas de las propiedades del producto formulado.

INTRODUCCIÓN

Las auto partes metálicas utilizadas en la industria automotriz (chasis, espirales, amortiguadores, etc) son piezas que están sometidas constantemente a condiciones ambientales muy fuertes, por lo cual requieren un recubrimiento que sea de alta durabilidad y al mismo tiempo tenga buen aspecto pues estas industrias son los proveedores de muchas ensambladoras, y deben ofrecer productos que se ajusten a las exigencias de las mismas. En la empresa actualmente se comercializan dos productos dirigidos a este mercado, pero no son netamente alquídicos.

Las resinas alquídicas son de bajo costo ya que normalmente están hechas con ácidos grasos de origen natural y glicerol, además presentan numerosas insaturaciones en la cadena del ácido graso, lo que las hace ideales para que el proceso de polimerización con el oxígeno del aire, es decir, el proceso de entrecruzamiento o endurecimiento de la película sobre el sustrato, ocurra más fácilmente. Al tener diferentes tipos de resinas en un mismo sistema pueden presentarse ciertos aspectos que requieren ser mejorados, como tiempos de secado que no son tan cortos como se espera, aspecto de la película final con un brillo medio, y costos elevados ya que se tienen diferentes tipos de materias primas con precios variables. Por lo que se buscó la sustitución en los productos bajo estudio, de cualquier resina que no sea alquídica, para así obtener un sistema conformado sólo por resinas alquídicas de secado al aire, esperando observar mejoras en las propiedades de los productos.

El software estadístico constituye una herramienta muy útil para evaluar el comportamiento de los datos y ver cómo se relacionan los resultados de las variables medidas en los productos con los cambios hechos en la formulación.

Cuando se desea probar una nueva formulación o realizar cambios sobre una fórmula ya existente, se requiere antes de ir al laboratorio una idea inicial acerca de las propiedades que tendrá esta modificación o producto nuevo; por lo

que es fundamental la utilización de una hoja de balanceo que ayude a predecir estos valores.

CAPÍTULO I
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA
FASE: DEFINIR

I.1.- Planteamiento del problema

Los sistemas de secado al aire tienen importantes usos a niveles industriales, es reducido el tiempo en que secan además no requieren hornos u otros equipos generadores de calor, lo que hace posible esta propiedad son componentes químicos que lleva en su formulación, llamados agentes de curado, soluciones de metales pesados que actúan como catalizadores, es decir, aceleran el proceso de formación de la película al reaccionar con el oxígeno del aire. El recubrimiento que se utiliza sobre partes metálicas usadas en autos (APM) es de este tipo y los clientes de DuPont Performance Coatings de Venezuela, fabricantes de estas piezas, tienen altas exigencias en cuanto a las especificaciones técnicas, especialmente resistencia a la corrosión y tiempos de secado, que deben cumplir dichos recubrimientos en partes como chasis, espirales, amortiguadores, entre otras; por lo que se necesita ofrecer un producto que se adapte a estas exigencias, y por consiguiente sea de alta calidad.

I.2.- Situación actual

Hoy día existen en DuPont Performance Coatings de Venezuela, sistemas de secado al aire, con propiedades físicas y químicas similares a las requeridas, sin embargo no se ha determinado su resistencia a la corrosión y en su composición contienen sustancias químicas que no son alquídicas lo que trae entre otras consecuencias un alto costo haciéndolas poco competitivas comercialmente.

I.3.- Situación deseada

Es necesario la formulación de un sistema alquídico de secado al aire, aplicable en sustratos metálicos, que cumpla todos los parámetros de calidad requeridos por los clientes de auto partes metálicas, en especial con un corto tiempo de secado al aire y una adecuada resistencia a la corrosión.

I.4.- Justificación de la investigación

Hoy día en Venezuela existen cada vez más clientes con nuevas necesidades para los acabados que requieren en sus productos terminados, y la situación financiera obliga a disminuir costos de manufactura, por lo que se esta buscando la permanente innovación de productos que ofrezcan alta calidad a precios razonables. Por ello es preciso modificar constantemente la composición química de los materiales que se utilizan en la fabricación de dichos productos.

Es el caso de los sistemas de secado al aire que tienen un uso importante en la fabricación de autopartes (amortiguadores, espirales, chasis, etcétera) donde se necesita máxima resistencia y durabilidad de la película, y para lograr esto, se emplean numerosas sustancias químicas que tienen un alto costo además los inconvenientes que se presentan en los procesos de importación de tales sustancias elevan aún más los costos. Por lo que se persigue la creación de una fórmula química de un sistema alquídico de secado al aire que utilice sustancias químicas de fácil obtención, que proporcione acabados duraderos y de alta calidad, para así cumplir con todos los requerimientos de los clientes y hacer de la empresa un ente más competitivo en el mercado actual.

Finalmente este trabajo permitirá autor de la investigación cumplir con el último requisito académico exigido para la obtención del título de Licenciado en Química.

I.5.- Objetivos.

I.5.1.- Objetivo general.

Formular un sistema con resinas alquídicas de secado al aire para cumplir con las especificaciones de calidad exigidas por los clientes APM (auto partes metálicas) siguiendo una metodología seis sigma.

I.5.2.- Objetivos específicos.

I.5.2.1.- Determinar cuáles de las variables críticas de la calidad presentan mayor variabilidad en productos similares al deseado.

I.5.2.2.- Analizar las propiedades e interacción de las resinas alquídicas con los componentes más usados en productos similares para determinar los grupos sensibles a modificaciones en la formulación química.

I.5.2.3.- Establecer una formulación química que permita alcanzar mejoras en las variables críticas de la calidad.

I.5.2.4.- Proponer un simulador de balanceo que ayude a predecir propiedades físicas de sistemas alquídicos.

I.6.- Alcance de la investigación.

Con la presente investigación se pueden analizar los efectos que tienen en las propiedades físicas y químicas los diferentes tipos de resina, y solventes que pueden ser usados en la formulación de un sistema alquídico de secado al aire. Los cambios que generen en la película al modificar las proporciones en los que son agregados de igual forma se pueden notar las interacciones que presentan entre si los componentes de un sistema de resinas alquídicas. Con la hoja de balanceo diseñada, se pueden estimar los valores de los parámetros de calidad (porcentaje de sólidos y peso por galón) que tendrá la película aplicada con esta

nueva formulación. También se puede predecir si el valor de algunos componentes agregados están dentro de las proporciones sugeridas para el sistema alquídico. Además de todo esto se amplía la gama de productos ofrecida por DuPont Performance Coatings de Venezuela.

I.7.- Limitaciones

Si se realizan variaciones en los sustratos de aplicación, como cambios en el tipo de aleación del cual esta hecho el producto a cubrir, puede conducir a cambios en la apariencia o propiedades físicas de la película. Las diferentes formas en que sea aplicado el sistema alquídico de secado al aire, por parte de los clientes (por ejemplo cambios en los sistemas de aplicación) o demás condiciones de uso, pueden traer resultados diferentes a los obtenidos en la investigación realizada. Es importante destacar que las condiciones ambientales bajo las cuales se aplicará el sistema diseñado pueden variar drásticamente de un momento a otro, pues el clima es un factor impredecible lo que puede afectar principalmente el tiempo de secado del sistema. La economía de Venezuela es del tipo inflacionaria, es decir, la mayoría de los productos comercializables suben de precio muy rápidamente en un corto período, por lo cual el costo de un producto es difícil mantenerlo sin alteraciones por varios meses.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo, se mencionan algunas investigaciones relacionadas con el presente trabajo. Adicionalmente, se presentan algunas definiciones básicas sobre pinturas, resinas, aditivos secantes, el proceso de dispersión, como parte de la técnica de obtención de sistemas para el recubrimiento de auto partes metálicas. Se da una breve explicación acerca de la estadística básica descriptiva, de los diseños de experimentos y de la metodología seis sigma como herramientas para el mejoramiento de la calidad.

II.1 ANTECEDENTES

En el año 2001 Del Amo y colaboradores, estudiaron las propiedades anticorrosivas que presentaban dos tipos de pigmentos que contienen fosfato de zinc, y uno de ellos contiene también aluminio en su formulación. Fueron agregados en sistemas en base solventes y base agua con resinas alquídicas y epóxicas, aplicados sobre láminas de acero. La capacidad protectora de las pinturas se ensayó en cámara de niebla salina, de humedad y mediante ensayos electroquímicos. Los resultados indicaron que el fosfato de zinc y aluminio resultaron mas eficientes para proteger el acero que únicamente el fosfato de zinc, los mejores resultados se obtuvieron con la resina epóxica en base acuosa.

En el año 2002 Cano y colaboradores realizaron una investigación acerca de la producción de resinas alquídicas a partir de residuos del proceso de polimerización del poliéster y evaluaron las propiedades de la resina sintetizada al utilizarla en la formulación de un esmalte, se realizo una caracterización del material con el fin de determinar los componentes y las cantidades presentes en los residuos. Finalmente concluyeron que es posible producir resinas alquídicas de calidad comercial usando los desechos del proceso de polimerización del poliéster como uno de los componentes de la materia prima con una sensible disminución

en los costos de materias primas de las resinas, y obteniendo un excelente producto que puede ser usado en la producción de esmaltes.

En el año 2009 Díaz y colaboradores, sintetizaron dos resinas alquídicas una con la formulación que siempre era utilizada en una planta productiva, y otra cambiando ciertas materias primas, el pentaeritritol fue parcialmente sustituido por glicerina y el aceite de soya por otro tipo de aceite vegetal de menor longitud, la resina hecha a partir de materias primas diferentes, presento viscosidades, acidez, y porcentajes de sólidos muy similares a los valores obtenidos para la resina que normalmente era fabricada en la planta, lo que llevo la aplicabilidad de la nueva formula diseñada, y por consiguiente a una flexibilidad mayor en los procesos de manufactura de la empresa.

II.2 Definiciones básicas

II.2.1 Composición de un sistema para recubrimiento

Un sistema de recubrimiento siempre esta compuesto por una o varias dispersiones que son las que aportan el color, por resinas que son las que aportan junto a la dispersión la mayor cantidad de sólidos sobre el sustrato, por aditivos que son agregados en pequeñas cantidades y aportan una característica o propiedad especial al producto y finalmente los solventes que permiten una fácil aplicación de todos los componentes en el sustrato. Una vez aplicada la película sobre el sustrato, los solventes se evaporan en su totalidad. En la figura 1 se muestran el contenido y clasificación de todas las posibles sustancias que puede componer una pintura.

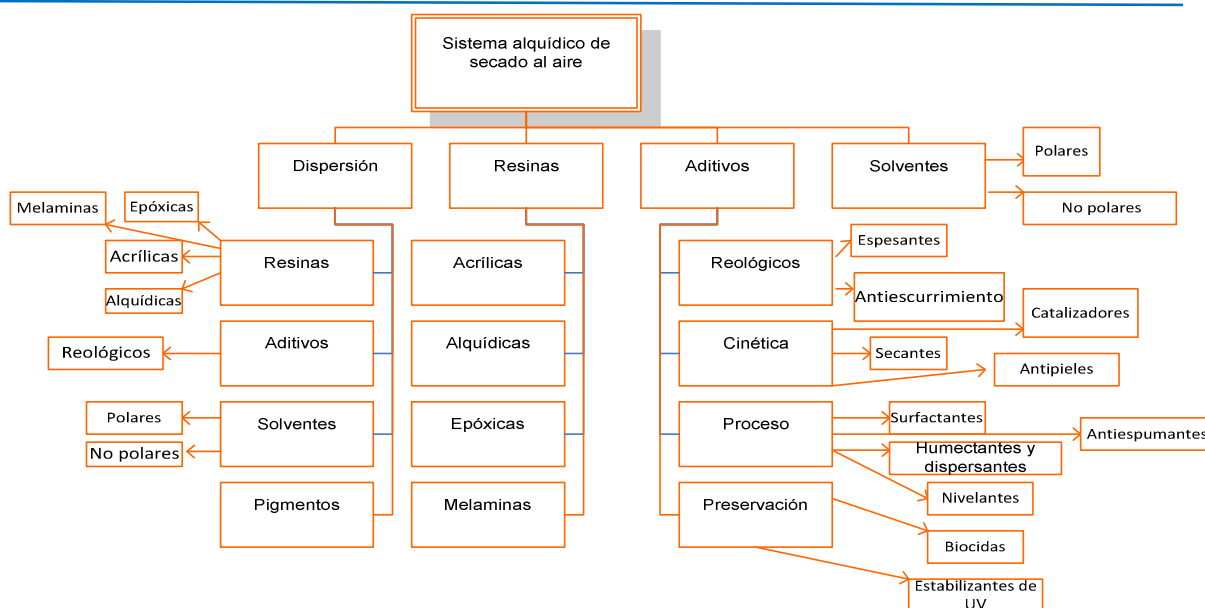


FIGURA1: Compuestos que forman parte de un sistema para recubrimiento

II.2.2 Pigmentos

Según Fazenda J (2005) los pigmentos son partículas finas y sólidas, pueden ser esféricas, planas, amorfas o en forma de aguja. Su función principal es proveer la coloración a las pinturas. Su polaridad gobierna la afinidad con polímeros acrílicos, poliéster y alquídicos y con los solventes. De igual forma determina cuán rápidamente los pigmentos se reagrupan y afectan la dispersión y estabilidad final de la pintura líquida.

Dentro del proceso de manufactura de las pinturas los pigmentos son incorporados en forma de dispersiones, donde estos luego de pasar por un proceso de humedecimiento, rompimiento de aglomerados y de estabilización se encuentra distribuido uniformemente en un líquido. En la industria de pinturas existen muchos tipos de pigmentos de acuerdo al color o propiedad que se requiera, para las auto partes metálicas los que más se utilizan son los pigmentos negros, provienen en su mayoría del carbón, se encuentran altamente

aglomerados y son difíciles de dispersar. Las características de los distintos pigmentos se atribuyen a los diferentes tamaños de partícula. (FAZENDA J, 2005).

II.2.3 Resinas

Las resinas son la parte orgánica de los sistemas que proporcionan la película de los mismos, sin la resina no hay recubrimiento ni entrecruzamiento (endurecimiento), es el componente mas importante de los sistemas en general, debe estar siempre presente aunque se trate de un sistema que no requiera de pigmentos. Luego de ser aplicada sobre una superficie, la resina encapsula en una capa uniforme los aditivos y pigmentos que contenga el sistema, los solventes se evaporan en su totalidad durante el proceso de aplicación y secado. Químicamente la resina es un polímero de alto peso molecular obtenido por la reacción entre dos o más sustancias, mediante la aplicación de calor y por medio de un catalizador (BILLMEYER F, 1971).

II.2.3.1 Clasificaciones de las resinas

Las diferentes clasificaciones de las resinas las definen *Billmeyer F, (1971)* y *Fazenda J, (2005)* en sus trabajos bibliográficos.

- Según la forma en que se entrecruza la resina en el sistema:

Lacas: Cuando el solvente se evapora las moléculas de resina se mantienen juntas fuertemente a través de atracción bipolar magnética sin que ocurra unión química covalente entre moléculas de resina.

Esmaltes: En este tipo de sistema luego que ha sido aplicada al sustrato, las moléculas de resina experimentan junto a la reacción de polimerización un enlace covalente adicional.

- Según el tipo de cadena que forman:

Alquídicas: La palabra alquídica proviene del ingles alkyd (alcohol and acid) y se refiere a poliésteres que son modificados por aceites y/o ácidos grasos.

Poliéster: Son macromoléculas poliméricas que se obtienen por la reacción entre un ácido saturado, un ácido insaturado y un polialcohol. Una vez obtenido este poliéster, se aprovecha la presencia del componente insaturado para realizar un entrecruzamiento con un monómero vinílico y así obtener una estructura tridimensional. Las propiedades de este tipo de resina dependen del grupo de entrecruzamiento y se originan por el tipo y concentración del monómero insaturado y la concentración de ácidos y glicoles insaturados. Estas propiedades pueden modificarse según el tipo de ácido y alcohol que se emplee, haciendo posible obtener poliésteres con una amplia gama de propiedades

Acrílicas: Son polímeros hechos a partir de monómeros de éster metacrilatos y acrílicos con grupos funcionales adyacentes. Se utilizan como base para emulsiones y soluciones tipo revestimiento protector y como espesantes para sistemas de látex y reducibles con agua.

Epóxicas: Es un polímero derivado del grupo oxirano. Esta resina le proporciona a los fondos y pinturas propiedades tales como flexibilidad, adhesión y resistencia química.

Melaminas: es muy utilizada como agente entrecruzante, su nombre proviene del monómero melamina. Esta resina presenta buena resistencia al calor, también a solventes y productos químicos. Por sus características aporta al sistema extrema dureza superficial y resistencia a la decoloración.

- Según la forma en que produce la reacción de polimerización de las moléculas en la resina del sistema, este puede clasificarse:

Sistemas de secado al aire: Están compuestos de moléculas con dobles enlaces carbono-carbono (enlaces insaturados). Cuando el esmalte es expuesto al aire los dobles enlaces ($C=C$) en las moléculas adyacentes reaccionan con el oxígeno del aire produciendo vinculaciones del tipo éter, muchas de las resinas que contienen este tipo de insaturaciones derivan de productos de aceite vegetal. Las resinas de esmaltes de secado al aire así como las de base poliuretano también pueden reaccionar con las moléculas de agua del aire (humedad) en lugar de las moléculas de oxígeno, iniciando el endurecimiento del film del esmalte, por ello

deben ser cuidadosamente almacenadas para evitar contacto con la humedad antes de ser aplicadas.

Sistemas de secado al horno: El calor es comúnmente usado para activar las moléculas y hacer que rápidamente formen enlaces covalentes, esta energía es suministrada vía aire caliente o por radiación infrarroja. Estos sistemas tienen dos componentes principales, la resina y la melamina que reaccionan para formar los nuevos enlaces covalentes que unen las moléculas dentro de la película.

Sistemas de secado por catalizadores: Los catalizadores incrementan la velocidad de formación de enlaces covalentes sin el agregado de calor o energía radiante externa. Puede ser aplicado inyectando una vaporización del mismo dentro del sistema en el proceso de aplicación usando una cámara vaporizadora de catalizador.

Sistemas de secado por radiación: Cuando los radicales libres de las resinas son expuestos a luz ultravioleta se generan los nuevos enlaces covalentes que forman la película. Este proceso ocurre en segundos. Muchos sistemas de este tipo no requieren de solventes por lo que son más amigables con el medio ambiente; pues no se produce evaporación de alguna sustancia química.

Sistemas con dos componentes reactivos: Si dos resinas son muy reactivas, ellas mismas pueden empezar el proceso de formación de nuevos enlaces covalentes, una vez mezcladas comienza la reacción y el sistema puede ser usado dentro de un tiempo muy limitado, mas allá de este periodo se producirá una película inaceptable. Algunos sistemas de este tipo solo tienen 10 o 12 horas de vida media, otras solo 5 minutos por lo que deben almacenarse por separado y mezclarlas solo al momento de su aplicación.

II.3 Resinas alquídicas

Las resinas alquídicas, los aditivos y su funcionamiento y los solventes, se encuentran claramente definidos en el trabajo bibliográfico de *Fazenda J, (2005)*.

Para formar estos polímeros por medio de una reacción de esterificación es fundamental tener alcoholes y ácidos bifuncionales. Por ejemplo con cantidades equimolares de etilenglicol y ácido adípico se forma el siguiente polímero:

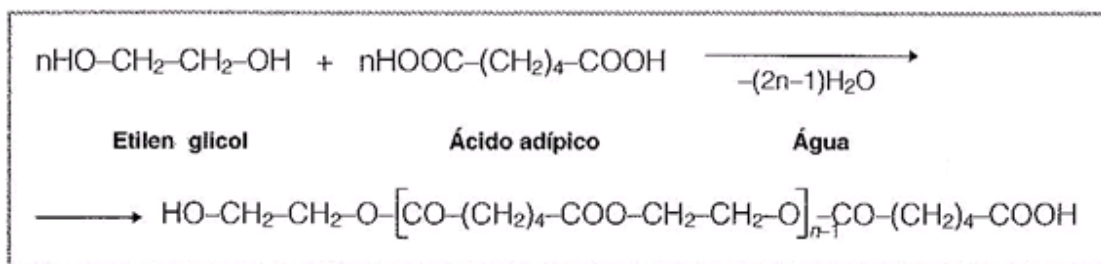
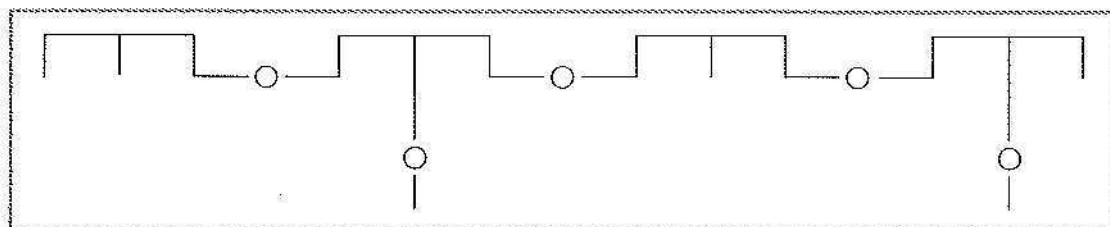


FIGURA 2: Formación de una resina alquídica a partir de Etilenglicol y ácido adípico
Fuente: Tintes e Varnizes. Fazenda y colaboradores. (2005)

Si se utiliza glicerina y ácido ftálico se obtiene un polímero lineal donde los grupos hidroxilos secundarios quedan sin reaccionar, o un polímero ramificado:

A



B

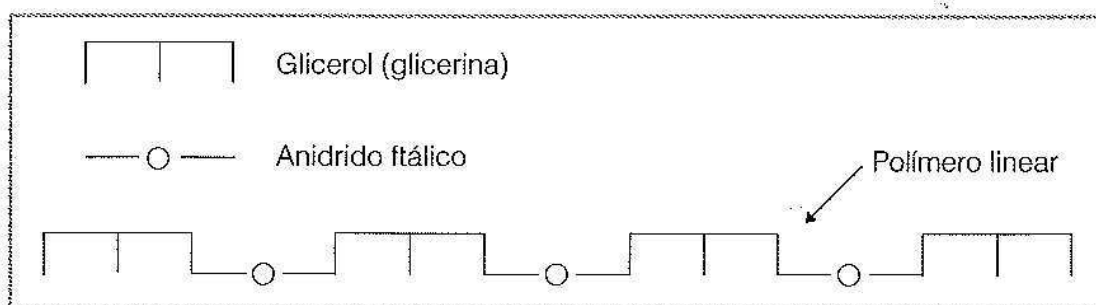


FIGURA 3: Comparación de una resina alquídica: A) Sin ramificaciones y B) Ramificadas
Fuente: Tintes e Varnizes. Fazenda y colaboradores. (2005)

El empleo de ácidos monofuncionales permite controlar la funcionalidad de un sistema reduciendo las ramificaciones del polímero resultante.

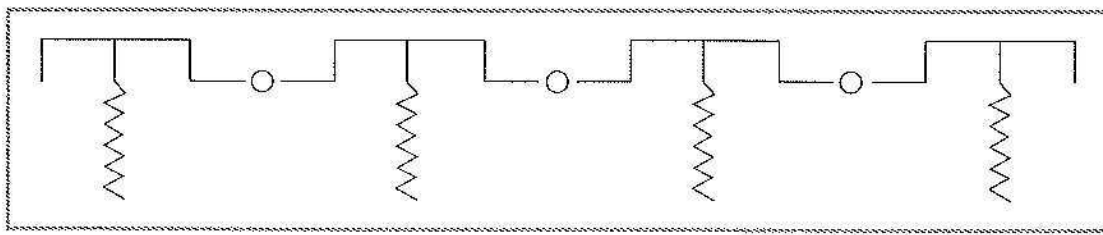


FIGURA 4: ejemplo de una resina alquídica: con ramificaciones de longitud controlada
Fuente: Tintes e Varnizes. Fazenda y colaboradores. (2005)

Las ramificaciones confieren al polímero mayor dureza ya que hay mas cantidad de enlaces cruzados, y por consiguiente mas resistencia a la intemperie.

- Según el tipo de aceite (determinado por la composición en ácidos grasos del triglicérido) y por extensión los ácidos grasos derivados se clasifican en:

Resinas alquídicas secantes: Están formuladas utilizando aceites del tipo secantes o semisecantes (con alto o medio porcentaje de instauración).

Resinas alquídicas no secantes: En su formulación intervienen ácidos grasos del tipo no secantes (con muy bajo o nulo porcentaje de instauración).

II.4 Aditivos

Los principales componentes de un sistema alquídico de secado al aire son los pigmentos, las resinas y los solventes pero además, existen otros componentes que en cantidades relativamente pequeñas influyen significativamente en la manufactura, estabilidad, aplicabilidad, calidad de aspecto final, a estos componentes se les conoce con el nombre de aditivos. En una formula de sistema alquídico de secado al aire, pocas veces los aditivos exceden el 5% de la composición total, se clasifican según su función y no por su composición química o forma física, pueden ser divididos en cuatro grupos:

Aditivos de cinética:

- Secantes
- Catalizadores

- Antipieles

Aditivos de reología:

- Espesantes
- Antiescurrimiento

Aditivos de proceso:

- Surfactantes
- Dispersantes y humectantes
- Antiespumantes
- Nivelantes

Aditivos de preservación:

- Biocidas
- Estabilizantes de ultravioleta

II.4.1 Secantes

Son el grupo más antiguo e importante de aditivos en sistemas alquídico de secado al aire. Son productos que aceleran el secado, curado o endurecimiento de la película de resinas a base de aceites vegetales, los más utilizados como secantes son soluciones de sales metálicas de ácidos monocarboxílicos o hidrocarburos con contenido metálico preestablecido. La mayoría de los metales empleados en la síntesis de secantes son elementos de transición como el cobalto, manganeso, plomo, hierro, zirconio y zinc.

- Secante de cobalto: Es el secante mas activo, actúa por oxidación en la superficie, al utilizarlo sin combinarlo con otros secantes puede causar perdida de adherencia de la película. Tiende a alterar el color en los sistemas alquídicos claros debido a su intensa coloración azul, a pesar de usarse en pequeñas cantidades.
- Secante de manganeso: sigue al cobalto en importancia como catalizador de oxidación, tiene mayor actividad polimerizante, cuando se utiliza solo

tiende a producir películas más duras, la principal desventaja es su oscura coloración.

- Secante de plomo: Es el secante auxiliar más importante, es utilizado normalmente con otros secantes que actúan en superficie, promueve un secado uniforme, por polimerización forma una película dura pero con cierta flexibilidad. Puede ser utilizado en sistema alquídicos claros, pues presenta poca coloración sin embargo su uso es a veces restringido por razones de toxicidad.
- Secante de zinc: Tiene gran utilidad, empleado con cobalto produce una película de mayor dureza. Mantiene abierta la superficie de sistema alquídico de secado al aire, permitiendo la libre entrada de oxígeno lo que posibilita la formación de una película de dureza uniforme, también es posible su uso como humectante, posibilitando un aumento de brillo y estabilizando al mismo tiempo la coloración.
- Secante de calcio: Es un secante auxiliar de pequeña acción pero muy útil en combinación con otros secantes activos como el cobalto, puede sustituir al plomo, cuando este no puede ser usado por razones de toxicidad o cuando deben presentar alta estabilidad de color.
- Secante de hierro: Promueve una polimerización lenta en ambientes con bajas temperaturas, pero en condiciones de temperaturas elevadas es muy activo. Debido a su color oscuro, se utiliza en sistemas de coloración similar de secado en estufa, proporciona películas de alta dureza pero con poca flexibilidad.
- Secante de zirconio: Su función principal es como auxiliar de actividad en de cobalto y manganeso, acentúa el brillo y color, aumenta la adherencia de la película, evita formación de arrugas y confiere mayor flexibilidad a la película. En condiciones de baja temperatura disminuye sus propiedades de secado, a pesar de este inconveniente puede sustituir al plomo.
- Secantes de tierras raras: Recomendado para sistema de secado en horno de colores blancos o claros donde la estabilidad del tono sea importante.

Las tierras raras y el cerio son responsables de películas mas duras y resistentes, pueden ser utilizados en formulaciones que contengan resinas alquídicas o epóxicas, o combinaciones de estas con resinas aminicas.

De acuerdo al acido a partir de cual se formo la sal metálica, los secantes se agrupan principalmente en:

- Secantes naftenatos: Los ácidos naftenicos normalmente empleados para la producción de secantes poseen de 7 a 12 átomos de carbono en sus estructuras moleculares (ver fig. 5) dependiendo de su origen y proceso de obtención. Los secantes naftenicos son soluciones de sales metálicas de acido naftenico en solventes apropiados, son solubles y estables en casi todos los sistemas que requieren secantes.



FIGURA 5: Estructura química del acido naftenico

Fuente: Tintes e Varnizes. Fazenda y colaboradores. (2005)

- Secantes octoatos: Se basan en un acido octanoico sintético, de estructura química definida (ver fig. 6), no esta sujeto a variaciones como las que ocurren en el acido naftenico. Los secantes octoatos son soluciones de sales metálicas de acido β-etil-hexanoico, son de olor mas leve, color mas claro, viscosidad mas baja y de costo menor que los secantes naftenatos de la misma concentración metálica.

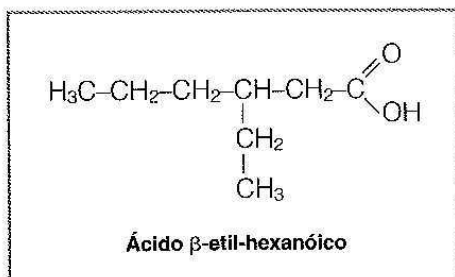


FIGURA. 6: Estructura química del ácido naftenico
Fuente: Tintes e Varnizes. Fazenda y colaboradores (2005)

Tanto una falta de secantes como un exceso puede provocar inconvenientes que contribuyan al deterioro mas rápido de la película, en la siguiente tabla se muestran las cantidades de secantes estimadas por Fazenda y colaboradores. para sistemas con resinas alquídicas. Sin embargo estas cantidades debe ser evaluadas de acuerdo al sistema que se este usando y a las recomendaciones que proporcione cada fabricante de resinas.

Tabla 1: Cantidades de agentes secantes recomendadas para ser utilizados con resinas alquídicas.

Tipo de vehiculo	% plomo	% cobalto	% manganeso	% zinc	% calcio	% cerio
a) Poco aceite						
<i>máx 40%</i>						
1. Secado en hornos						
Aceite de semillas de ricino			0,01 – 0,03		0,02	
Aceite de soya	0,02 – 0,04	0,02 – 0,03		0,01		
Aceite de peces	0,02 – 0,08	0,04 – 0,05				
Aceites no secantes						0,04 – 0,05
2. Secado al aire						
Aceite de soya	0,03 – 0,05	0,03 – 0,05				
Aceite de linaza	0,03 – 0,05	0,04 – 0,08				
b) Mediana cantidad de aceite (40 – 55)%						
1. Secado al aire						
Aceite de linaza	0,4 – 0,6	0,04 – 0,06				
Aceite de peces	0,4 - 6	0,04 – 0,06				
Aceite de linaza/soya	0,5 – 0,7	0,05 – 0,07				
Aceite de linaza/peces	0,6 – 0,8	0,04 – 0,08				

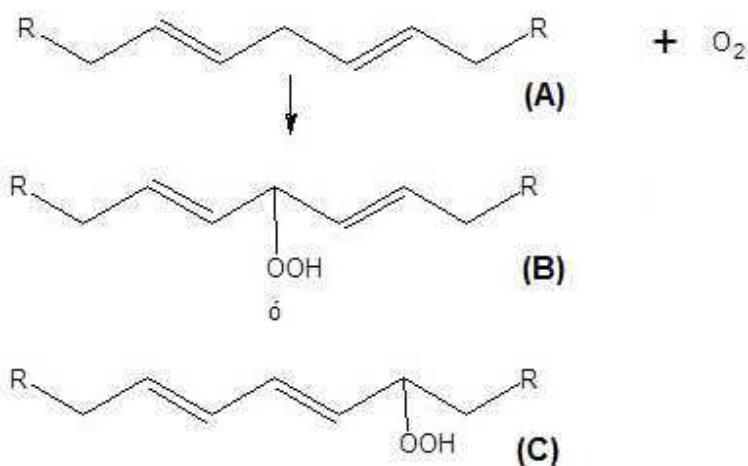
Fuente: Tintes e Varnizes. Fazenda y colaboradores (2005)

Mecanismo de secado: Los cambios físicos y químicos que ocurren durante la formación de la película mediante el fenómeno de polimerización oxidativa puede comprenderse mejor por una serie de pasos. FAZENDA y colaboradores, lo describen: durante un corto tiempo después de aplicado el sistema alquídico de secado al aire, este comienza a absorber oxígeno del aire, oxidando ciertos grupos existentes en pequeños porcentajes en la mayoría de los aceites, este paso recibe el nombre de periodo de inducción. Luego el oxígeno atraviesa la película debido a las atracciones por los aceites no saturados, formando peróxidos

e hidroperóxidos en los dobles enlaces y con los grupos CH₂ adyacentes que son tan reactivos casi como los propios dobles enlaces.

Etapas I: Período de inducción

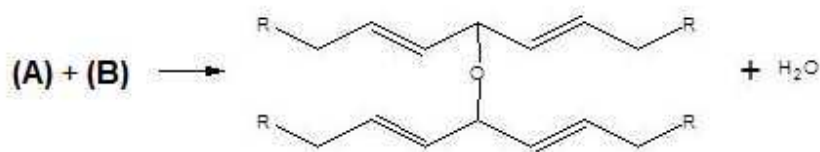
Formación de peróxidos en los carbonos adyacentes al doble enlace



(C) es la forma isomérica de **(B)** debido a la conjugación del doble enlace

Etapas II: Reacción de polimerización

Formación de enlace éster



Formación de estructura cíclica



Fuente: Tintes e Varnizes. Fazenda y colaboradores (2005)

II.4.2 Aditivos antipiel

Siempre que un recipiente contenga un sistema (epóxico, alquídico, etc) que se haya dejado parcialmente abierto se puede percibir la formación de una película en la superficie, esto es denominado piel. Con el pasar del tiempo esta piel tiende a aumentar el grosor, y homogeneizar el producto no es suficiente para disolverla por completo, es recomendable filtrarlo. El efecto final será la pérdida total de la eficiencia del sistema como tal.

La formación de pieles tiene lugar en su mayor parte en sistemas de secado por oxidación y es causada a través del mismo proceso que forma la película seca sobre el sustrato, primero la evaporación del solvente, después el espesamiento del producto por oxipolimerización hasta que se transforma en una película dura. Un método práctico consiste en mantener los envases muy bien cerrados, no obstante existen aditivos antioxidantes volátiles que retardan la formación de la piel y una vez aplicada la película se volatilizan, permitiendo que seque naturalmente.

- Oximas: Las oximas, como la metiletilcetoxima son buenos inhibidores de la formación de piel, deben ser adicionados en pequeñas cantidades, normalmente constituyen el 0.2% del peso total de la fórmula. La estructura química de un tipo de oxima se muestra en la Figura 7.

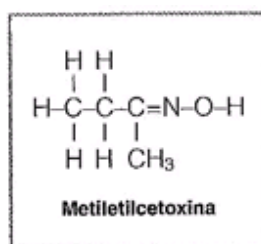


Figura 7: Estructura química de la metiletilcetoxima

Fuente: Tintes e Varnizes. Fazenda y colaboradores (2005)

- Fenoles: Ciertos derivados de los fenoles pueden ser usados también como aditivos antipieles, entre ellos destaca el guayacol. Igualmente deben ser usados en pequeñas proporciones, en general del 0.1% del peso total de la

formula o hasta un 0.2% en sistemas de secado en estufa. En la figura 8 se muestra la estructura química de un tipo común de fenol.

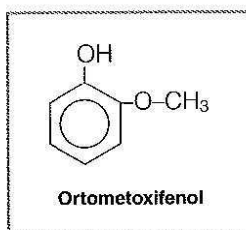


Figura 8: Ortometoxifenol

Fuente: Tintes e Varnizes. Fazenda y colaboradores.

II.5 Solventes

Los solventes son líquidos volátiles, generalmente inflamables que disuelven las resinas y pinturas. Son usados para diluir las pinturas, modificar la aplicación, el flujo y la uniformidad final de la pintura en el sustrato. Las propiedades más importantes que deben ser tomadas en cuenta para la selección de un determinado solvente son: la solubilidad que es la capacidad que tiene el solvente para formar una solución homogénea con los demás componentes y para reducir la viscosidad, y la velocidad de evaporación que es la rapidez con la cual el solvente “abandona” la película de pintura aplicada.

II.6 Proceso de obtención de una dispersión

El proceso de obtención de una dispersión, la zirconia como material de molienda, la técnica de drawdown para aplicación de productos y la prueba de resistencia a la corrosión, forman parte de la documentación proporcionada por la empresa DuPont Performance Coatings de Venezuela, C.A.

Las fases de producción de una dispersión se componen de los siguientes pasos:

- Fraccionamiento de los materiales
- Pre mezcla de los materiales

- Proceso de molienda
- Completación de la fórmula
- Análisis de los parámetros de calidad de la dispersión
- Descarga y llenado de la dispersión

II.6.1 Fraccionamiento de los materiales

Todos los materiales necesarios en la producción o a nivel de laboratorio, bien sea materias primas o productos intermedios fabricados dentro de la misma empresa, se encuentran almacenados y para iniciar los procesos se requiere separarlos en las cantidades especificadas en la fórmula, esto es lo que se conoce como fraccionamiento de los materiales.

II.6.2 Pre mezcla de los materiales

Una vez que se han fraccionado todos los materiales, se agregan en un recipiente adecuado de acuerdo a las cantidades en que se encuentren. Generalmente en producción industrial se emplean tanques de gran capacidad con agitación incluida. Durante un determinado tiempo los materiales permanecen en agitación hasta que se integren bien. Con esto se desplaza el aire que se encuentra sobre la superficie de las partículas de pigmento, este proceso es más fácil en sistemas con solventes orgánicos debido a que el pigmento es hidrofóbico y por esta razón tiene gran afinidad hacia los solventes orgánicos.

II.6.3 Proceso de molienda

El proceso de molienda consiste en el rompimiento de los aglomerados. Existen molinos que aportan la suficiente energía para separar las moléculas de pigmento que se mantienen unidas, como aglomerados, por fuerzas de Van der Waals. Las partículas son dispersadas en un sistema de resina y solvente para

disminuir la distancia entre ellas y prevenir la reagrupación. El molino que se utiliza a escala de laboratorio en la empresa se muestra en la figura 9 y posee una capacidad de pre mezcla de 5 galones de, generalmente la cantidad de producto que se dispersa en este molino es de 1 galón o menos. Dicho molino contiene una cámara horizontal (2) y utiliza zirconia como medio de molienda. Su movimiento es impartido por un eje horizontal (4) que gira a alta velocidad y posee discos rotatorios. Consta de un sistema de enfriamiento que contiene una serie de canales en forma de espiral conformado así, la cámara de molienda (3). Para ajustar la altura del eje del molino dentro de la cámara de molienda se utiliza (1) y finalmente la dispersión cae al recipiente colector a través de (5).



Figura 9: Molino de cuerpo desmontable
Fuente: Empresa Provedora

El sistema de molienda utilizado por este molino consta de un tanque contenedor provisto de un agitador, una bomba de alimentación, una bomba de limpieza, mangueras de conexiones y un filtro. La dispersión en este molino se puede realizar por el método de molienda por pases o recirculación. En la Tabla 2, se encuentran las dimensiones, características del diseño y parámetros de operación del mismo.

Tabla 2: Parámetros de diseño y operación del molino de cuerpo desmontable.

Parámetros de Operación del Molino	
Potencia del molino	5 HP
Velocidad del motor del molino	1800 RPM
RPM en la periferia del disco	900-3200
Presión máxima de trabajo	30 psi
Flujo máximo de molienda	40 GPH
Temperatura máxima de trabajo	60 °C
Rango de velocidad de la bomba	0-300 RPM
Potencia del motor de la bomba	1/3 HP
Diámetro del cilindro	127 mm
Longitud del cilindro	241 mm
Volumen neto del cilindro	1,5 l
Número de discos	5
Diámetro de los discos	89,9 mm
Abertura de la malla	0,012 mm
% Carga de medio de molienda	80%
Tipo de medio de molienda	Silicato de zirconia

Fuente: DuPont Performance Coatings de Venezuela, C.A

II.6.3.1 Principio de operación

La base de molienda que se va dispersar, preparada previamente en la pre-mezcla, pasa a través de un cilindro horizontal por medio de un sistema de bombeo. La rotación de los cilindros imparte energía al medio de molienda. El refrigerante (agua) pasa a alta velocidad, a través de dos serpientes para garantizar la transferencia de calor durante el proceso. Un simple ajuste de flujo modifica el tiempo de resistencia de la pre-mezcla en la cámara, lo que permite controlar el grado de dispersión. El medio de molienda es retenido en la cámara por medio de una malla, que permite salir al producto a través de ella.

II.6.3.2 Condiciones de operación

La realización de una dispersión en este molino, se debe llevar a cabo bajo determinadas condiciones de operación, entre las cuales se tienen:

- Flujo: no debe exceder los 40 gal/h, para evitar el empaquetamiento hidráulico de medio de molienda en la salida del molino, y lograr un tiempo de resistencia adecuado para alcanzar el grado de dispersión deseado.
- Temperatura: se controla a través del sistema de enfriamiento, para evitar incrementos que afecten la calidad del producto y pongan en riesgo el equipo.
- Presión interna del molino: no se debe exceder los 30 psi por seguridad del equipo. Esta se monitorea, pero no se controla debido a que es un indicativo de la viscosidad del producto (viscosidad hasta 2000 centipoise).
- Carga del medio de molienda: debe estar entre 80 y 90% de la capacidad total en volumen de la cámara.

II.6.3.3 Granos de zirconia

Son esferas de silicato de zirconio son de color blanco y su principal función es proporcionar mayor fricción entre el pigmento y el sistema de resina-solvente durante el proceso de molienda. Son sólidos muy compactos por lo que no existe el riesgo de que se rompan o que sean dispersados junto al pigmento; siempre es posible filtrarla y separarla de la dispersión formada. En la figura 10 se aprecian las esferas de zirconia utilizada.



Figura 10: Granos de zirconia empleados en el proceso de molienda.

Fuente: Proveedor de la empresa.

Las ventajas principales de su uso, pueden resumirse como sigue:

- Buena esfera redonda, superficie lisa, perla-como brillo.
- Buena tenacidad, impacto-soportable, ninguna rotura bajo impacto de alta velocidad.
- 30-50 veces mejor que el grano de cristal en términos de transporte.
- Una densidad más alta que cualquier otro grano pulido.

II.6.4 Técnica de drawdown

Es una técnica utilizada para aplicar un producto (puede ser una dispersión, base color, etc) y evaluar el color desarrollado. Se aplica el producto sobre un cartón de contraste blanco-negro y se esparce el producto con una barra de un diametro específico.

II.7 Resistencia a la corrosión

El método de resistencia a la corrosión se utiliza para predecir la cantidad de tiempo que puede resistir un recubrimiento aplicado sobre un determinado sustrato a una atmosfera de envejecimiento acelerado compuesta en la mayoría de las veces por soluciones de diferentes tipos de sales con temperatura y humedad variables.

II.8 Estadística descriptiva

Todas las definiciones que contemplan la estadística y la metodología seis sigma, se encuentran muy bien explicadas en el trabajo bibliográfico de De la Vara R y Gutierrez H (2005).

La estadística descriptiva esta formada por varias herramientas que permiten analizar un conjunto de datos para observar su comportamiento en un

determinado tiempo. Algunas de estas herramientas son las medidas de tendencia central, los histogramas y las medidas de forma.

II.8.1 Medidas de tendencia central

La tendencia central representa el valor al que tienden a concentrarse los datos de una muestra o un proceso. Los valores que más se calculan para ver la tendencia central son:

- Media muestral: es el promedio aritmético de un conjunto de datos que se obtiene al sumarlos y el resultado se divide entre el número de datos.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i = \frac{a_1 + a_2 + \cdots + a_n}{n} \quad (\text{ec. 1})$$

- Mediana: Es una medida de tendencia central que es igual al valor que divide a la mitad a los datos cuando son ordenados de menor a mayor.
- Moda: Medida de tendencia central que es igual al dato que ocurrió más número de veces.

II.8.2 Medidas de dispersión

En el análisis de los parámetros de calidad de un proceso, las medidas de dispersión permiten ver la variabilidad de la característica de calidad bajo estudio, y después compararla con la variación que toleran las especificaciones correspondientes.

- Desviación estándar muestral: Es la medida más usual de variabilidad. Mide qué tan esparcidos están los datos respecto a la media.

$$S_X^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1} \quad (\text{ec. 2})$$

II.8.3 Histograma

Es una gráfica que permite visualizar la tendencia central, la dispersión y la forma de la distribución de un conjunto de datos. Para construirlo se divide todo el rango de variación en intervalos y se cuenta cuántos datos caen en cada intervalo. La gráfica como tal, es la representación de la tabla de frecuencias.

II.9 Metodología seis sigma

La metodología seis sigma es una estrategia de mejora continua en los negocios que busca encontrar y eliminar las causas de los defectos y retrasos en la producción, enfocándose en aquellos aspectos que son críticos para el cliente.

II.9.1 Fases de la metodología seis sigma

Las fases que conforman la metodología seis sigma son las siguientes:

- Definir: En esta fase se debe tener una visión y definición clara del problema que se busca resolver, se debe dar una descripción general del problema para explicar en qué consiste el problema y por qué es necesario resolverlo.
- Medir: En esta segunda etapa se verifica que las variables críticas para la calidad (se llamarán de ahora en adelante VCC) puedan medirse en forma consistente, se mide su situación actual y se establecen metas para las VCC.
- Analizar: Se identifican la (s) causa (s) raíz del problema y se confirman las causas con datos, normalmente se desarrollan teorías que explican el por qué la causa raíz genera el problema, en esta fase hay algunas herramientas que son de utilidad como el diagrama de Ishikawa, diagrama de Pareto de segundo nivel, los cinco porqués, etc.
- Mejorar: En esta etapa se proponen, implementan y evalúan soluciones que atiendan las causas raíz del problema. El objetivo es demostrar, con datos,

que las soluciones propuestas resuelven el problema y que conducen a las mejoras buscadas.

- **Controlar:** Una vez que las mejoras han sido alcanzadas se necesita mantenerlas en el tiempo. Para ello es requerido prevenir que los problemas que se tenían al inicio no vuelvan a repetirse, impedir que las mejoras y conocimiento obtenido se olviden, mantener el desempeño del proceso y fomentar la mejora continua.

II.10 Herramientas seis sigma

La metodología seis sigma se apoya en diferentes estrategias durante todas sus fases para alcanzar los objetivos propuestos. Las más utilizadas son: la lluvia de ideas, diagrama de Ishikawa (diagrama de causa-efecto), matriz causa-efecto, diagrama de pareto, los cinco por qué y diseños de experimentos.

II.10.1 Lluvia de ideas

Es una sesión de pensamiento creativo donde ciertas personas participan y aportan ideas acerca de un tema central o problema planteado.

II.10.2 Diagrama de Ishikawa (diagrama de causa-efecto)

Es un método gráfico similar a la espina de un pez, donde se relacionan las posibles causas y sub causas que pueden estar generando un problema. Normalmente las causas se organizan de acuerdo a la categoría a la que pertenecen; el método de las 6M's y consiste en agrupar las causas potenciales en seis ramas principales: métodos de trabajo, mano de obra, materiales, maquinaria, medición y medio ambiente. Estos elementos definen de manera general todos los procesos por lo que es esperado que las causas que generan un problema estén relacionadas con algunas de las 6M's.

II.10.3 Los cinco por qué

Es una técnica con la que se encuentra la verdadera causa raíz que esta generando un problema. A cada causa que se tenga, se le debe buscar 5 por qué o en algunos casos menos de estos, hasta encontrar la verdadera causa raíz.

II.10.4 Matriz causa-efecto

La matriz causa-efecto es una tabla que permite medir la relación entre las causas encontradas, y los efectos o problemas que se estén presentando. En la tabla se asigna una prioridad a cada efecto, dicha prioridad viene representada por los números 5 ó 10 según sea el caso, de igual forma el nivel en el que se relaciona cada causa con alguno de ellos tiene también un valor definido.

II.10.5 Diagrama de pareto

El diagrama de pareto es un gráfico de barras que ayuda a identificar prioridades y causas; ordenando por importancia a los diferentes problemas que se presentan en un proceso. El principio de pareto reconoce que unos pocos elementos vitales (20%) generan la mayor parte del efecto (80%) y el resto de los elementos generan muy poco del efecto total.

II.10.6 Diseños de experimentos

Los diseños de experimento son técnicas estadísticas que emplean variables asociadas a una causa para medir el efecto que tienen en una propiedad de interés.

II.10.6.1 Diseños de experimentos tipo mezcla

Son diseños en los que los factores son los componentes de una mezcla y no son independientes entre si, las variables de respuesta dependen de las proporciones en que participen dichos componentes.

CAPITULO III: MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo, se presenta la metodología, la cual consta de una serie de pasos lógicos y ordenados, descritos detalladamente para cada uno de los objetivos planteados en la investigación.

FASE: MEDIR

III.1 Determinación de las variables críticas de la calidad que presentan mayor variabilidad en productos similares al deseado.

Entre toda la gama de productos que actualmente comercializa la empresa, se investigó en los que se dirigían a clientes de auto partes metálicas y que tenían como propiedad fundamental el secado al aire, los productos A y B. Con ellos, se tomaron los resultados obtenidos en la medición de las variables críticas exigidas a los mismos en los lotes producidos hasta la fecha. A estos datos se les realizó un histograma y se calcularon ciertas medidas de tendencia central.

Con el producto B, debido a la poca cantidad de lotes producidos y las modificaciones que sufrieron sus especificaciones de calidad, no se realizaron histogramas para los datos que se tenían, sin embargo se tomaron los resultados existentes hasta la fecha, y se comparó con el valor de la especificación establecida en cada lote fabricado.

III.2 Análisis de las propiedades e interacción de las resinas alquídicas con los componentes más usados en productos similares para determinar los grupos sensibles a modificaciones en la formulación química.

Para conocer las propiedades de las resinas alquídicas, como primera medida se indagó sobre cuáles resinas se producen dentro de la misma empresa y también aquellas que se adquirirían con un proveedor externo, se investigaron sus propiedades, usos, y aditivos secantes recomendados.

La interacción de las resinas alquídicas con los demás componentes y su influencia en la resistencia a la corrosión y un elevado tiempo de secado se estudió mediante una sesión de lluvia de ideas con el personal que analiza continuamente este tipo de productos en el laboratorio de calidad y con aquellos técnicos del laboratorio de desarrollo que trabajan con el tipo de materia prima que genera un producto con las características deseadas. Posteriormente estas ideas se organizaron en un diagrama de Ishikawa del tipo de las 6M's.

A las ideas se les aplicó la técnica de los cinco “por qué” para que la verdadera causa raíz estuviese en la matriz causa efecto que posteriormente se completó por los técnicos que participaron en la lluvia de ideas, es decir, los especialistas en este tipo de productos.

La respuesta se midió con números que significaban qué tan relacionada estaban las causas con los efectos propuestos. Estos efectos se referían como ya se ha mencionado antes, a la poca resistencia a la corrosión y un elevado tiempo de secado. Los números utilizados para estimar la relación se muestran:

- Muy fuerte relación 9
- Fuerte relación 3
- Poca relación 1

Al recibir las matrices causa efecto completas, con los datos obtenidos se construyó un diagrama de Pareto de segundo nivel donde se estratificaron las causas, y se seleccionaron aquellas que resultaron con mayor prioridad.

FASE: ANALIZAR

III.3.- Establecimiento de una formulación química que mejore las variables críticas de la calidad.

Con los resultados del diagrama de Pareto se procedió al estudio con detalle de las dispersiones que contienen los productos A y B. Se realizó una dispersión con resinas alquídicas, basada en la dispersión común para ambos productos.

La formulación establecida se fundamentó en los resultados obtenidos en un diseño de experimento tipo mezcla con el que se eligió la mejor pre mezcla utilizando diferentes proporciones y tipos de solventes. La misma fue molida para conseguir la dispersión, y posteriormente se analizaron todos los parámetros de calidad correspondientes. Una vez hecho esto, se agregaron el resto de los componentes (resinas, aditivos, solventes) de la fórmula de los productos A y B, igualmente se verificaron todos los parámetros de calidad exigidos a los mismos. Al ver la Figura 11 se puede resumir las etapas seguidas durante la formulación de la nueva dispersión alquídica realizada.

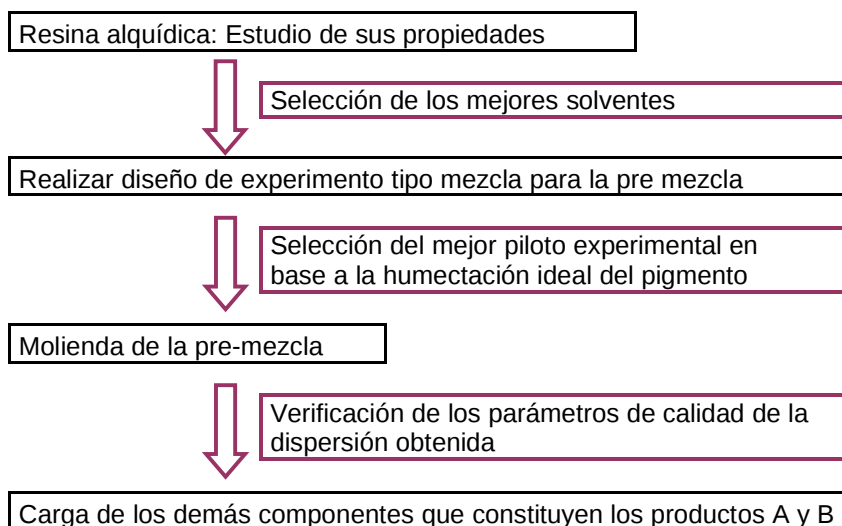


FIGURA 11: Esquema de las etapas seguidas para la formulación de la nueva dispersión alquídica realizada.
Fuente: Propia

Todos los parámetros de calidad medidos, tienen un método asociado definido por las normas internacionales conocidas por sus siglas en inglés como ASTM (American Society for Testing Materials), en el apéndice A.13 se resumen los procedimientos seguidos para la medición de ciertas propiedades de la dispersión y de los productos finales y el número de ASTM que lo rige.

Luego de cargar la nueva dispersión alquídica y los demás componentes que conforman los productos A y B, se midieron todos los parámetros de calidad incluyendo la de resistencia a la corrosión.

Para hacer esta última prueba, se aplicaron los productos A y B con la formulación actual y con la que incluye la dispersión alquídica realizada, sobre láminas de acero con y sin recubrimiento fosfatizado. Se separaron en tres grupos para de esta forma ver los cambios en la apariencia de la película de pintura al someterse a 100 h, 200 h y 300 h a las condiciones de la prueba de resistencia a la corrosión.

Las condiciones a las que fueron sometidas las láminas se basan en el ASTM B 117-90 pero con algunas modificaciones ya que así lo solicitan muchos clientes de otros tipos de productos que comercializa la empresa, y sólo se cuenta con un equipo para realizar esta prueba. El ciclo en el que estuvieron las láminas fue el siguiente:

- Solución salina sobre las láminas.
- 90 minutos en condiciones ambientales (25 °C, 30 – 50 % HR).
- Solución salina sobre las láminas.
- 90 minutos en condiciones ambientales (25 °C, 30 – 50 % HR).
- Solución salina sobre las láminas.
- 90 minutos en condiciones ambientales (25 °C, 30 – 50 % HR).
- Solución salina sobre las láminas.
- 90 minutos en condiciones ambientales (25 °C, 30 – 50 % HR).
- 210 minutos en condiciones ambientales (25 °C, 30 – 50 % HR).

- 8 horas humedad (95 – 100 % HR).
- 8 horas de atmósfera seca (60 °C, < 30 % HR).

FASE: MEJORAR

III.4.- Proposición un simulador de balanceo que ayude a predecir propiedades físicas y químicas de sistemas alquídicos.

Para alcanzar este objetivo se llevaron a cabo una serie de pasos con el fin de conocer el contenido real de cada compuesto presente en la formulación:

- Cada producto intermedio se desglosó para conocer todas las materias primas que lo conforman.
- Para todas las materias primas contenidas en los productos intermedios y terminados, se indagó, con la información de los proveedores, acerca de su contenido real, incluyendo ciertas propiedades características de los mismos como lo son el peso por galón y los sólidos por peso y por volumen.
- Se ordenaron todas las materias primas y productos intermedios en una matriz realizada en el programa EXCEL[®] donde se incluyeron todos los sub compuestos en las proporciones que los conforman.
- Se realizó un modelo de hoja de balanceo en EXCEL[®] donde se introducen las cantidades y adiciones necesarias para realizar un piloto.
- Con las propiedades características de cada materia prima y/o producto intermedio y considerando el porcentaje en que participan los sub compuestos que contienen, en la matriz se introducen las fórmulas que muestran los resultados de los sólidos por peso totales y el peso por galón, de acuerdo a las cantidades inicialmente colocadas en la hoja de balanceo.
- Las celdas de la matriz donde se muestran los resultados del peso por galón y de los sólidos totales se asocian a la hoja de balanceo, para que aparezcan en el momento en que introducen o modifican las cantidades colocadas.

-
- En la hoja de balanceo también se realizaron matrices donde se muestran los valores teóricos recomendados para algunas materias primas y en caso que se coloquen en la hoja de balanceo cantidades diferentes a lo recomendado, se resalta el estatus como “NO OK” para dicho material, de igual forma se muestra el porcentaje de solventación* y la relación entre cada uno a medida que se adicionan cantidades de ellos en la hoja de balanceo.

*Solventación: Este término se refiere a todos los solventes que están presentes en una formulación.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo, se presenta el marco operacional, en el cual se llevó a cabo la metodología descrita en el capítulo anterior y se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los objetivos planteados en la investigación.

FASE: MEDIR

IV.1.- Determinación de cuáles variables críticas de la calidad que presentan mayor variabilidad en productos similares al deseado.

Existen dos tipos de productos que actualmente comercializa la empresa, que tienen propiedades de secado al aire y se dirigen a clientes de auto partes metálicas. Los productos A y B son semejantes en cuanto al uso que se les da, y a los materiales que contienen en su formulación. A cada tipo de producto se le analizan parámetros de calidad diferentes de acuerdo a lo que sea crítico para el cliente y de los requerimientos de la empresa como tal. La fórmula detallada del producto A se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Formulación actual para el producto A (dirigido a clientes de auto partes metálicas).

Compuesto	% en fórmula
Resina alquídica	44,84
Dispersión acrílica color negro	25,94
Solvente 1	12,31
Solvente 2	6,05
Solvente 3	6,05
Solvente 4	3,23
Aditivo secante A	0,49
Aditivo secante B	0,44
Aditivo secante C	0,44
Aditivo antipiel	0,22

Fuente: DuPont Performance Coatings de Venezuela, C.A.

Producto A:

- Lotes producidos hasta la fecha: 10.
- Parámetros de calidad analizados:
 - a. Viscosidad copa FORD 4.
 - b. Peso por galón.
 - c. Brillo a 60°.
 - d. Cubrimiento.
 - e. Espesor.
 - f. Secado tacto.
 - g. Secado duro.

El producto A, presentó modificaciones en las especificaciones de calidad para casi todos los lotes producidos. En la Tabla 4 se muestran los cambios hechos a las especificaciones. Los resultados para cada lote analizado aparecen en la Tabla 5.

Tabla 4: Cambios realizados a las especificaciones de calidad para los 10 lotes fabricados del producto A.

Lote	Especificación del parámetro de calidad medido						
	Visc Copa F4 (s)	Sec tacto (min)	P x G (kg/gal)	Brillo 60 °	Sec duro (h)	Cubrimiento (mils)	% Sólidos
1	18 a 22	1 a 5	No requerido	No requerido	1 a 72	0 a 1	25 a 50
2							
3		1 a 10	3,143 a 3,543	40 a 60			
4							
5	16 a 18		3,443 a 3,843	80 a 100			
6							
7							
8							
9	14 a	1 a 8					
10	16						

Fuente: DuPont Performance Coatings de Venezuela, C.A.

Tabla 5: Resultados obtenidos a los parámetros de calidad en los 10 lotes fabricados del producto A.

Lote	Especificación de calidad						
	Visc Copa F4 (s)	Sec tacto (min)	P x G (kg/gal)	Brillo a 60° (UB)	Sec duro (h)	Cubrimiento (mils)	% Sólidos
1	19,37	4,00	---	---	1,00	0,4	30,02
2	20,48	5,00	---	---	2,5	0,4	38,28
3	20,43	10,00	3,543	77	5	0,4	38,3
4	21,1	6,00	3,615	85,1	72	1	39,3
5	17,55	4,00	3,584	91,6	2,5	0,6	34,61
6	16,92	5,00	3,579	92,4	36	0,3	33,73
7	17,88	7,00	3,591	90,3	24	0,5	35,81
8	17,5	6,00	3,598	81,7	72	0,6	34,01
9	15,8	3,00	3,586	89,6	12	0,6	32,66
10	15,03	5,00	3,576	90,1	16	0,5	31,95

Fuente: DuPont Performance Coatings de Venezuela, C.A
UB: unidades de brillo

No es posible concluir acerca de la tendencia que han presentado estos resultados, no obstante se aprecia que los valores permanecen siempre en los rangos establecidos, a excepción del brillo en el lote 3. Es en este lote donde se obtiene un brillo a 60° por encima del rango fijado y un peso por galón que coincide con la especificación superior (ver tabla 5). La mayoría de las modificaciones en los parámetros de calidad son debidas a la adición de solvente a la fórmula del producto, lo que se refleja directamente en la disminución de la viscosidad, en algunos casos solicitada por el cliente y en otros porque el lote viene de producción con una valor de viscosidad menor al establecido y se autoriza un cambio en sus especificaciones para ser aprobado.

Al ir disminuyendo el rango de viscosidad se incrementa la cantidad de solvente presente, al mismo tiempo se ven diluidos los aditivos secantes contenidos en la fórmula por lo que el rango establecido para el parámetro de secado al aire se incrementa (1 a 5 min, 1 a 8 min y de 1 a 10 min).

Las resinas presentes y el pigmento también disminuyen su participación en la fórmula por ello el cubrimiento disminuye (se nota porque incrementa el espesor requerido para cubrir el monitor utilizado) mientras que el porcentaje de sólidos disminuye continuamente.

La fórmula mostrada en la tabla 3 es la utilizada en el lote 4, se escogió esta fórmula pues es donde el tiempo de secado presenta un rango menor y es a partir de este lote donde las tolerancias superior e inferior del peso por galón, brillo a 60°, secado duro, cubrimiento, y porcentaje de sólidos permanecen constantes.

Producto B:

- Lotes producidos hasta la fecha: 51.
- Parámetros de calidad analizados:
 - a. Viscosidad fisher 1.
 - b. Peso por galón.
 - c. Brillo a 60°.
 - d. Secado tacto.

La fórmula detallada del producto B se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6: Formulación actual para el producto B (dirigido a clientes de auto partes metálicas).

Compuesto	% en fórmula
Resina alquídica	44,26
Dispersión acrílica color amarillo	0,42
Aditivo secante A	0,65
Aditivo secante B	0,65
Aditivo secante C	0,65
Agente antisedimentante	2,85
Agente para la apariencia	9,42
Agente anticorrosivo	6,02
Solvente 3	10,47
Solvente 5	10,47
Solvente 6	1,75
Dispersión acrílica color negro	12,37

Fuente: DuPont Performance Coatings de Venezuela, C.A

El producto B tiene más tiempo de formulado, por lo que la cantidad de lotes que se han producido del mismo es superior al producto A. Los parámetros de calidad medidos y sus especificaciones se mantuvieron constantes en los 51 lotes analizados, a continuación se muestra el comportamiento de los resultados en el análisis de cada parámetro de calidad.

Tabla 7: Resultados obtenidos para los parámetros de calidad en los 51 lotes del producto B.

Lote	Parámetros de calidad			
	Brillo (UB)	Peso x Galón (kg/gal)	Viscosidad F1 (s)	Secado al tacto (min)
1	87,3	3,766	20,29	5
2	81,6	3,732	19,81	5
3	76	3,822	20,34	3
4	73,2	3,926	20,96	4
5	75,1	3,757	20,82	3,5
6	75,4	3,806	20,3	3
7	64,2	3,737	19,61	3
8	65,8	3,61	18,6	3
9	52,1	3,78	20,08	3
10	51	3,742	20,5	2
11	53,1	3,709	19,75	2
12	67,4	3,715	21	3
13	71,4	3,485	18,45	3
14	78,2	3,743	20	3
15	76,5	3,78	20,98	2
16	58,9	3,762	18,92	2
17	69,2	3,714	18,32	5
18	71,2	3,728	18,01	2
19	90	3,709	20,43	3
20	79,8	3,724	19,22	3,07
21	54,6	3,717	20,6	2
22	67,8	3,77	20,08	4
23	55,3	3,765	20,8	3
24	60	3,752	20,15	4
25	86,2	3,76	18,22	4
26	78,8	3,788	19,88	2
27	56	3,804	20,88	4
28	58,8	3,798	18,1	4
29	74,5	3,77	20,92	2
30	76,4	3,615	20,86	2,3
31	66,5	3,83	21	2
32	60,8	3,804	20,37	2,3
33	71,6	3,823	19,24	2

Fuente: DuPont Performance Coatings de Venezuela, C.A
UB: unidades de brillo

Tabla 7: Resultados obtenidos para los parámetros de calidad en los 51 lotes del producto B (Continuación).

Lote	Parámetros de calidad			
	Brillo (UB)	Peso x Galón (kg/gal)	Viscosidad F1 (s)	Secado al tacto (min)
34	51,9	3,792	20,18	3
35	69,6	3,726	20,87	2
36	70,5	3,865	18,67	3
37	79,8	3,746	18,52	4
38	74,3	3,702	18,5	4
39	62,9	3,727	20,57	4
40	63,7	3,611	18,11	2,5
41	58,7	3,738	20,45	5
42	74,3	3,747	19,21	2,35
43	51	3,71	20,41	3
44	57,6	3,783	19,39	2,5
45	52,5	3,749	19,95	5
46	62,1	3,752	18,7	5
47	60,9	4,001	20,38	5
48	77,4	3,71	19,2	1,5
49	51,2	3,521	18,65	3
50	56,2	3,763	19,46	3
51	54,2	3,756	18,06	3

Fuente: DuPont Performance Coatings de Venezuela, C.A

UB: unidades de brillo

Al analizar las especificaciones de calidad del producto B se encuentra que en todos los 51 lotes fabricados hasta la fecha existen tres aspectos resaltantes, el primero es que los valores superior e inferior de las mismas, permanecen constantes a lo largo del tiempo, lo segundo se refiere a que todos los datos siempre están dentro de las límites establecidos, no obstante en parámetros como el brillo a 60°, la viscosidad Fisher 1 y secado al tacto, aparecen datos muy cercanos o incluso en los valores de la especificación superior o inferior y finalmente al ver los histogramas realizados se nota que sólo para el peso por galón, la variabilidad es pequeña, para los demás se observan intervalos con frecuencias considerables en todo el rango definido por las tolerancias superior e inferior.

Todos los cálculos y gráficos realizados a los datos del producto B, se hicieron con el software estadístico MINITAB®.

Brillo a 60°

Se tomaron todos los resultados de los 51 lotes producidos hasta la fecha. Las especificaciones superior e inferior para este parámetro son:

- Especificación superior: 100.
- Especificación inferior: 50.

Se realizó un histograma con todos los resultados obteniendo la gráfica que se en la Figura 12. Las especificaciones superior e inferior de este parámetro son bastante amplias (de 50 a 100 unidades) por lo que si un lote presenta brillo medio y otro presenta brillo alto ambos se consideran aprobados. Esto se evidencia en el histograma hecho para los datos de los 51 lotes fabricados. Existen resultados en el intervalo que incluye la especificación inferior y también en el que contiene la especificación superior. La media y su desviación estándar definen un intervalo amplio ($66,93 \pm 10,66$) en el que se encuentran las frecuencias más altas que incluyen 60 y 75 unidades de brillo.

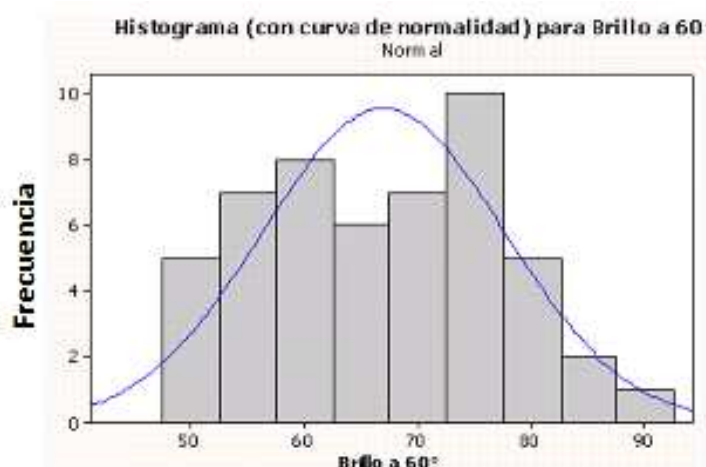


FIGURA 12: Histograma para los valores de brillo a 60° analizados en el producto B

Viscosidad fisher 1:

Se tomaron todos los resultados de los 51 lotes producidos hasta la fecha. Las especificaciones superior e inferior para este parámetro son:

- Especificación superior: 18 segundos.
- Especificación inferior: 22 segundos.

En el histograma (ver Figura 13) para los resultados obtenidos en la medición de este parámetro, se nota mucha variabilidad, existen frecuencias considerables en todo el rango definido. Tres intervalos (incluyen los valores 18,4 s a 19,2 s) tienen igual frecuencia mientras que el máximo contiene el valor 20,8 s. En la especificación superior y en valores cercanos a la misma no se observó ningún dato mientras que hacia la especificación inferior se muestran ciertas frecuencias. Debido a la forma que presentan los datos en el histograma, se tomó la mediana, 20 s, como valor típico de este parámetro de calidad.

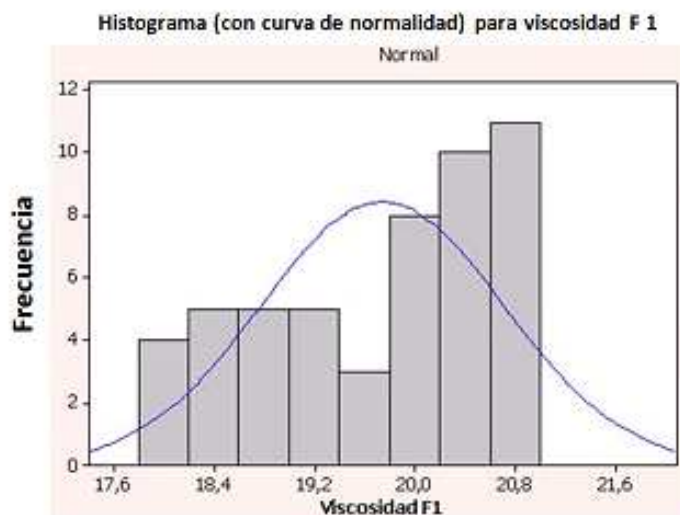


FIGURA 13: Histograma para los valores analizados de la viscosidad Fisher 1 en el producto B.

Peso por galón:

Se tomaron todos los resultados de los 51 lotes producidos hasta la fecha. Las especificaciones superior e inferior para este parámetro son:

- Especificación superior: 3.435 kg/gal.
- Especificación inferior: 4.035 kg/gal.

Este parámetro tiene especificaciones más cercanas (3,435 a 4,035 kg/gal) y en el histograma realizado (ver Figura 14) se nota sólo un máximo de frecuencias hacia el intervalo central (entre los intervalos que incluyen los valores de 3,7 y 3,8) con respecto a la variabilidad que presentaron las mediciones del peso por galón en los 51 lotes analizados, existen tres intervalos a los que no pertenece ninguno de los datos, sin embargo en los que contienen la especificación superior e inferior se observan frecuencias; aunque son bastante pequeñas. De acuerdo a la forma que presenta este histograma se consideró la media como valor representativo, con un valor de 3,748 y una desviación estándar de 0,012.

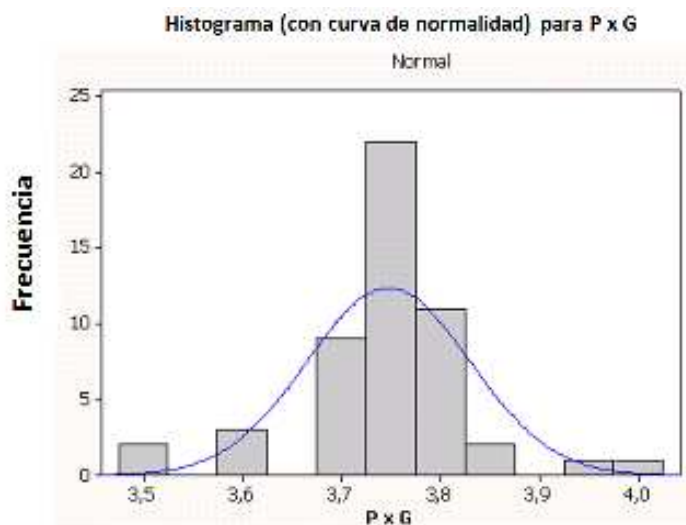


FIGURA 14: Histograma para los valores analizados de peso por galón en el producto B.

Secado al tacto:

Se tomaron todos los resultados de los 51 lotes producidos hasta la fecha. Las especificaciones superior e inferior para este parámetro son:

- Especificación superior: 5 minutos.
- Especificación inferior: 1 minuto.

Este parámetro es vital para el cliente y constituye la característica principal del producto. Así como el brillo y la viscosidad Fisher 1, el secado al tacto es un parámetro que presentó mucha variabilidad lo que se refleja en la Figura 15. El intervalo con la máxima frecuencia es donde se encuentra el valor de 3 minutos y el rango definido por la media y su desviación estándar ($3,157 \pm 1,011$) minutos, contempla dos grupos con frecuencias considerables, alrededor de 2 y de 4 minutos. Ninguno de los datos pertenece al intervalo que incluye la especificación inferior; sin embargo donde se encuentra la especificación superior (5 minutos) existe una frecuencia considerable.

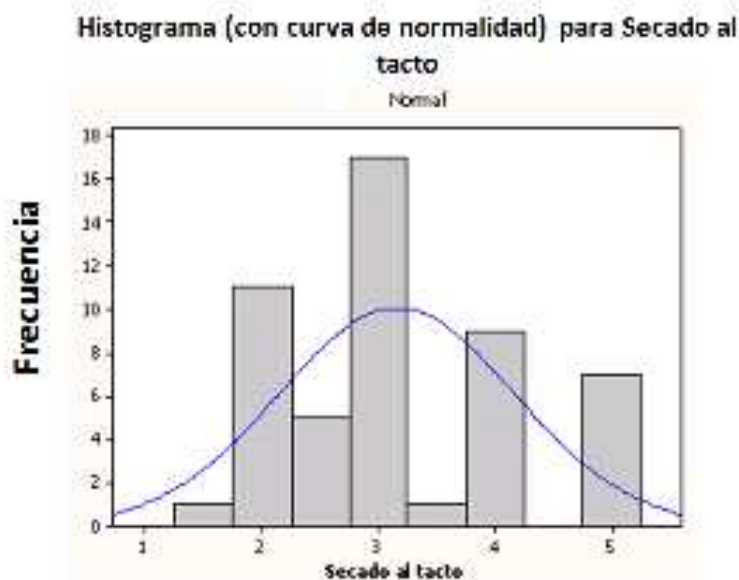


FIGURA 15: Histograma para los valores de secado al tacto analizados en el producto B.

En el producto B al contener resina acrílica tanto en la dispersión que aporta el color principal, como en la dispersión amarilla (usada para matizar), se ve disminuido el efecto del brillo que aporta la resina alquídica, de igual forma el aditivo anticorrosivo presente al 6,02% en su formulación (ver tabla 6) es un compuesto que disminuye el valor de este parámetro. A diferencia, el producto A que sólo contiene un tipo de dispersión acrílica y sin aditivos anticorrosivos presenta especificaciones más estrechas (de 80 a 100 unidades de brillo) y en un nivel superior.

El proceso de producción a nivel industrial esta conformado por varias fases donde se adicionan las materias primas que conforman los productos intermedios y terminados, durante estas fases pueden ocurrir diferencias en las cantidades agregadas, pérdidas de productos por cambios en los equipos utilizados, entre otras, esto ocasiona que en las fases de análisis de calidad, los resultados obtenidos no estén en el rango indicado, haciendo necesario las adiciones de materia prima en algunos casos fuera de fórmula, para ajustar los parámetros de

calidad. Como no siempre ocurren las mismas adiciones entonces los parámetros de calidad no tienden hacia un mismo valor, sino que se dispersan en todo el rango especificado.

Cada materia prima utilizada tiene un peso por galón asociado, característico del material, y el peso por galón de un producto intermedio o terminado es la suma de la contribución del peso por galón de todos los materiales presentes y las adiciones al ser casi siempre en pequeñas proporciones afectan muy poco el valor total del peso por galón, por ello se observa poca variabilidad en este conjunto de datos.

Desde que ocurre la solicitud de desarrollo de un producto por parte del cliente se realiza un estudio de factibilidad en el cual se toman en cuenta muchos factores. A nivel de manufactura se revisa si se tiene un control estadístico de procesos en productos similares, de igual forma a nivel de laboratorio se verifica si los métodos de ensayo y los equipos cumplen con la exactitud requerida para garantizar la calidad de la producción. Se incluye también la metrología, donde entre otros aspectos se registran los estudios de repetitibilidad y reproducibilidad (R & R) con la cual se verifica que las mediciones se realicen con un nivel de confianza de forma correcto.

Con este análisis de los parámetros de calidad se conoció la forma en que varían en productos semejantes al que se formuló, además estos datos constituyen una guía para los parámetros que se analizaron en el nuevo producto, ya que los resultados que se esperaban debían ser iguales o mejores a los obtenidos con el producto B.

IV.2.- Análisis de las propiedades e interacción de las resinas alquídicas con los componentes más usados en productos similares para determinar los grupos sensibles a modificaciones en la formulación química.

Se revisó la disponibilidad de resinas alquídicas y se encontró que actualmente no se producen en la empresa sino que se compran a un proveedor nacional. Se tienen de dos tipos de resinas alquídicas, en una de ellas el proceso de entrecruzamiento con el oxígeno del aire es iniciado con los aditivos secantes que deben estar dentro de la formulación, mientras que el otro tipo de resina alquídica disponible, requiere el suministro de calor para que el endurecimiento de la película sea efectivo, es decir, es una resina alquídica del tipo horneable.

Las resinas alquídicas tienen asociado una longitud de aceite que se expresa como el número de gramos de aceite usado para hacer 100 gramos de resina, por debajo de 45% se considera una resina alquídica corta. La resina alquídica de secado al aire reporta en la hoja técnica proporcionada por el proveedor un 33% de aceite. La misma está disuelta en hidrocarburos aromáticos principalmente en el solvente 1, y el tipo de aceite del cual esta hecha se denomina comercialmente TOFA que es la abreviatura de 5-(Tetradeciloxo)-2-ácido furoico y se muestra en la Figura 16.

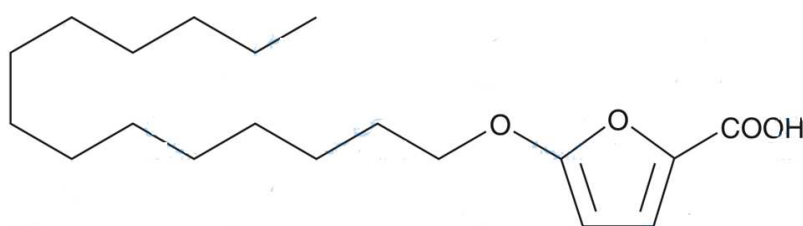


FIGURA 16: 5-(Tetradeciloxo)-2-ácido furoico.

El proveedor recomienda aditivos secantes de naftenatos de plomo, cobalto, zinc, manganeso o calcio, se utilizan estos metales porque generan un acabado final deseado en la película, sin producir alteraciones de color o de las propiedades físicas (dureza, flexibilidad, etc) de la misma.

Las proporciones y metales recomendados (ver apéndice A.2) son semejantes a las utilizadas en la actual formulación de los productos A y B. Los solventes compatibles que de igual forma son sugeridos (ver apéndice A.1) tienen diversas polaridades, y a excepción del solvente 8, todos se encuentran presentes en los productos A y B, es decir que son compatibles también con la resina acrílica presente en la dispersión color negro.

El contenido de material no volátil es menor en la resina alquídica que en la acrílica (ver apéndice A.3) lo que sugiere que debe emplearse una mayor cantidad de resina alquídica para alcanzar un porcentaje de sólidos determinado, pues el aporte de este tipo de resina es menor.

Para analizar las interacciones de las resinas alquídicas con el resto de los componentes se utilizaron algunas herramientas sugeridas por seis sigma. Se realizó una lluvia de ideas para cada efecto (se muestran en las Figuras 17 y 18), con los técnicos de laboratorio de desarrollo y calidad que trabajan con este tipo de productos.

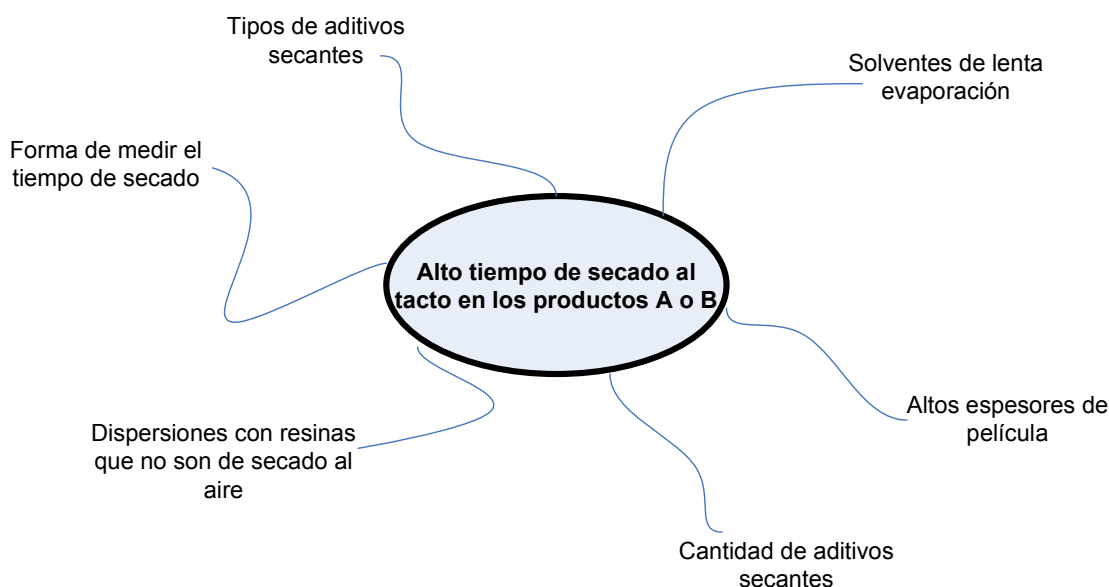


Figura 17: Lluvia de ideas para el alto tiempo de secado en los productos A o B.

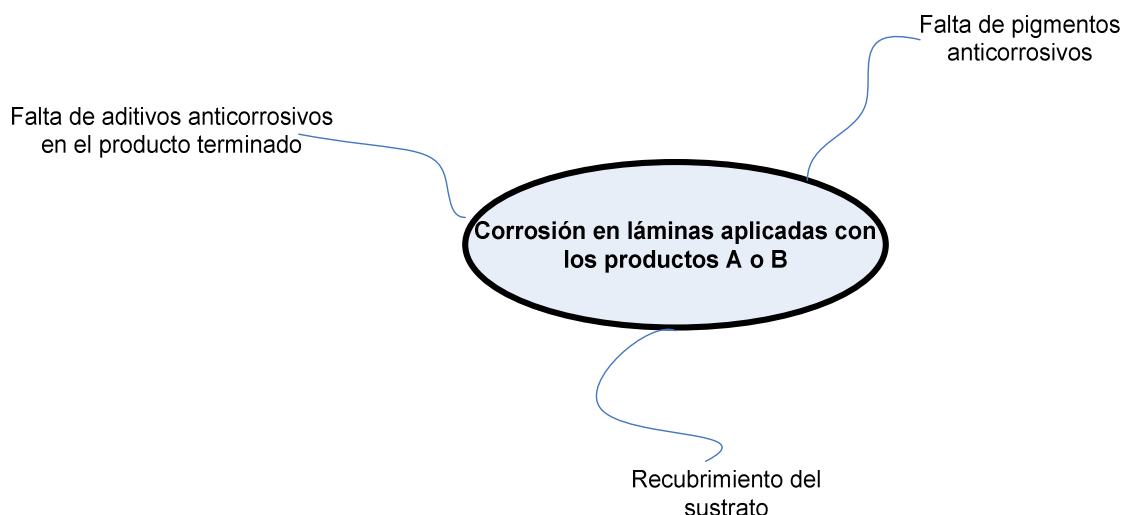


FIGURA 18: Lluvia de ideas para la corrosión en láminas aplicadas con los productos A o B.

Muchas de las ideas encontradas estaban relacionadas entre si, por lo que se procedió a organizarlas en un diagrama de ishikawa del tipo de las 6M's de igual forma se hizo un diagrama para cada efecto.

Al comenzar a indagar en las causas que pueden generar un producto con alto tiempo de secado y poca resistencia a la corrosión, aparecieron varias ideas no solamente relacionadas con la resina alquídica sino con diversos factores tanto del sistema como del entorno. Al separar las ideas de acuerdo al grupo al que pertenecen, surgieron algunas posibles causas que ocasionan estas inconformidades y se muestran en los diagramas de ishikawa de las figuras 19 y 20.

Para un elevado tiempo de secado se tienen 4 ideas relacionadas con los materiales mientras que en método y mano de obra sólo se relaciona una idea. Debido a que no todas se centran en las resinas alquídicas, fue necesario considerar los otros aspectos relacionados como son los aditivos secantes (cantidad y tipo) solventación de la fórmula, forma de medir el tiempo de secado y la manera de aplicar el producto sobre la auto parte metálica. Por otra parte, en la

poca resistencia a la corrosión las ideas relacionadas con materiales aparecen los pigmentos y aditivos anticorrosivos, mientras que en las relacionadas con métodos está el hecho de aplicar el producto sobre un sustrato con recubrimiento anticorrosivo.

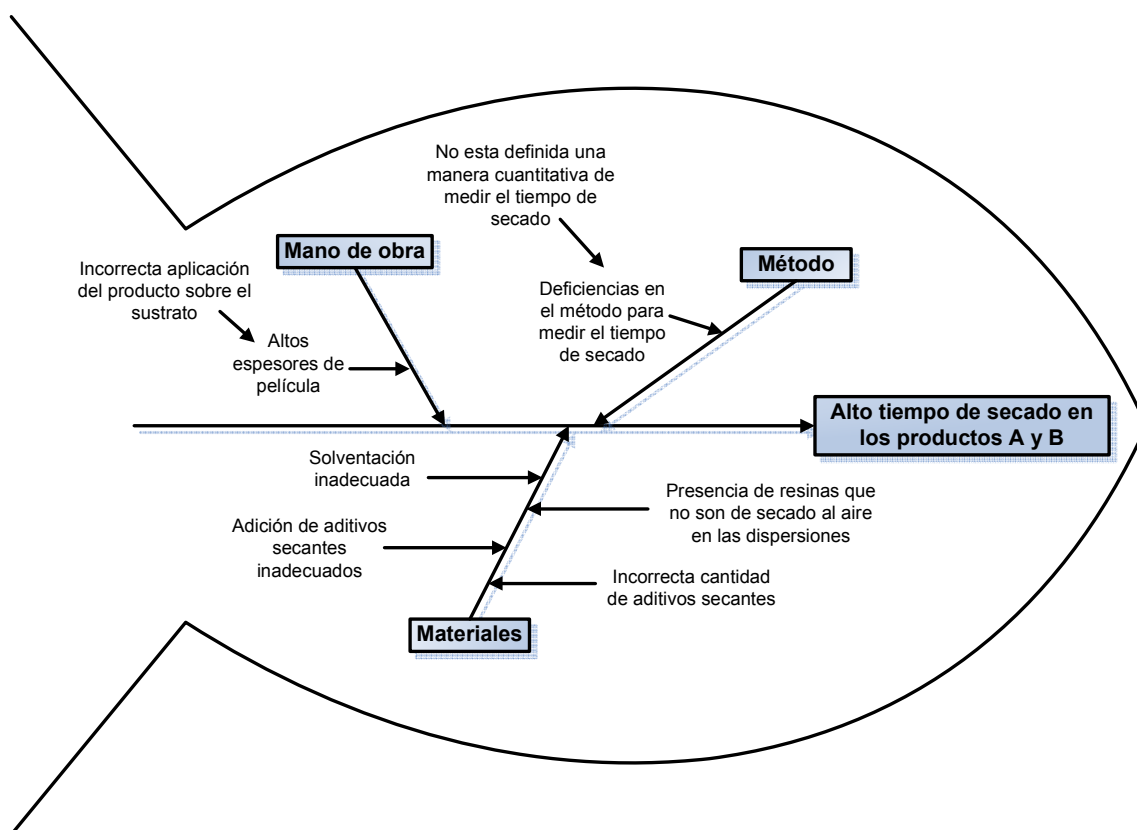


FIGURA 19: Diagrama de Ishikawa de las 6M's para el efecto alto tiempo de secado en los productos A o B.

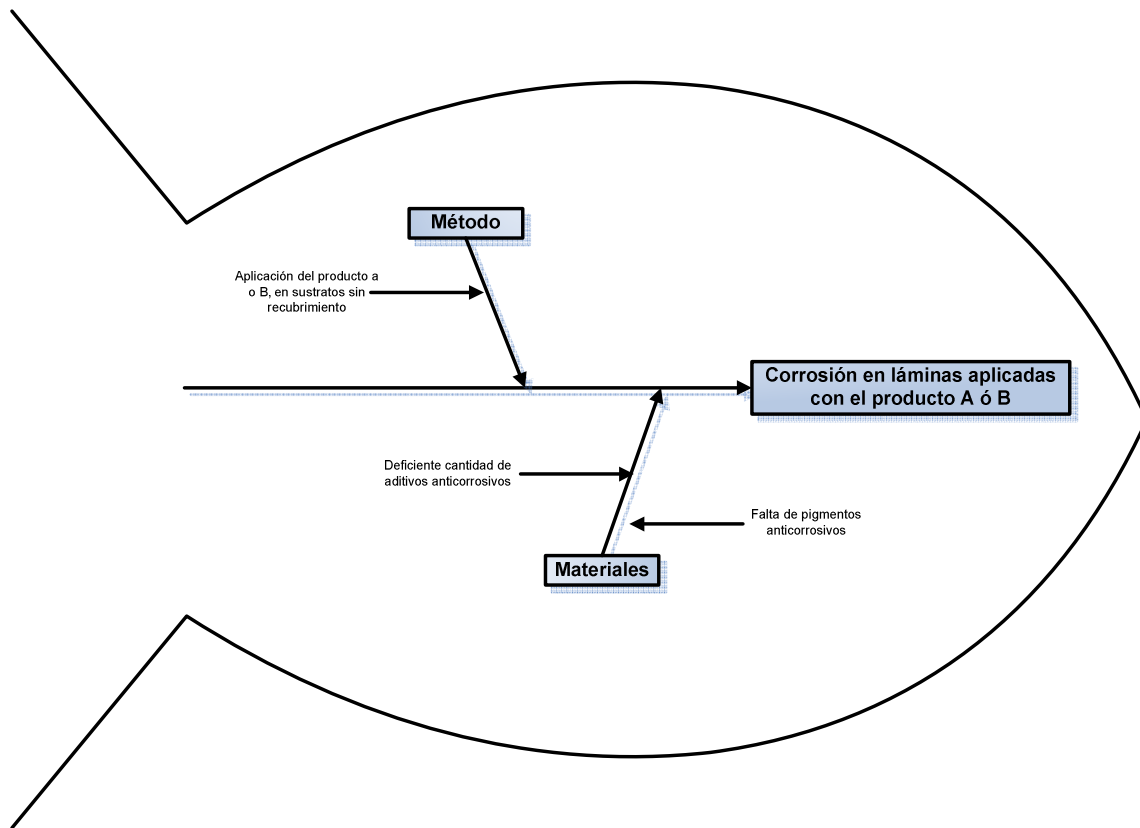


FIGURA 20: Diagrama de Ishikawa de las 6M's para el efecto de corrosión en láminas aplicadas con el producto A o B.

Para buscar la causa raíz se utilizó la herramienta de los 5 por que's encontrando con esta técnica la verdadera causa de cada idea inicial, como se nota en las Figuras 21 y 22 las ideas pueden tener en algunos casos menos de 5 por que's, ésta fue utilizada posteriormente en la matriz causas efecto.

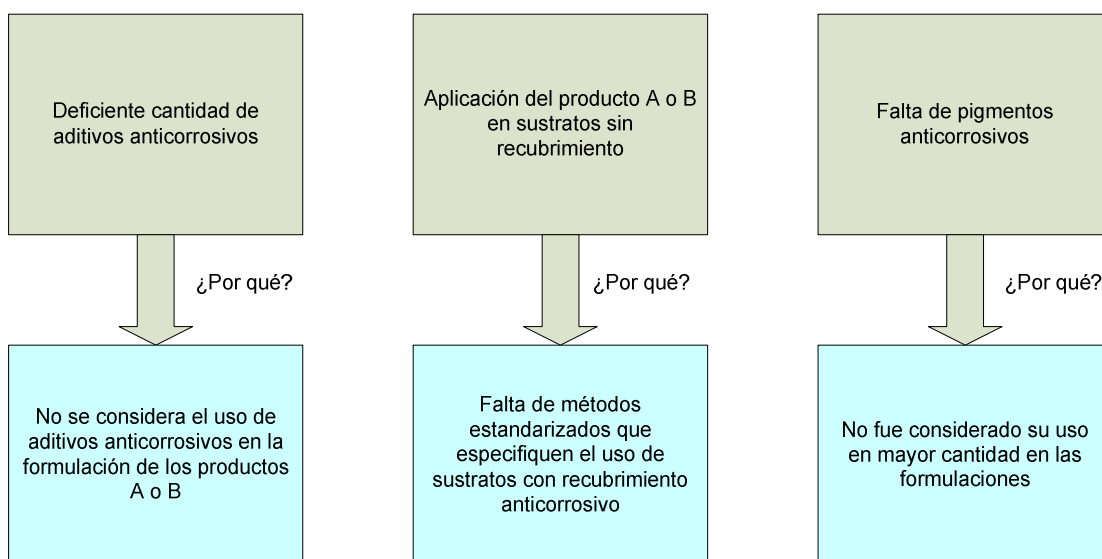


FIGURA 21: Técnica de los "cinco Por qué" aplicada al efecto de corrosión en láminas aplicadas con el producto A o B.

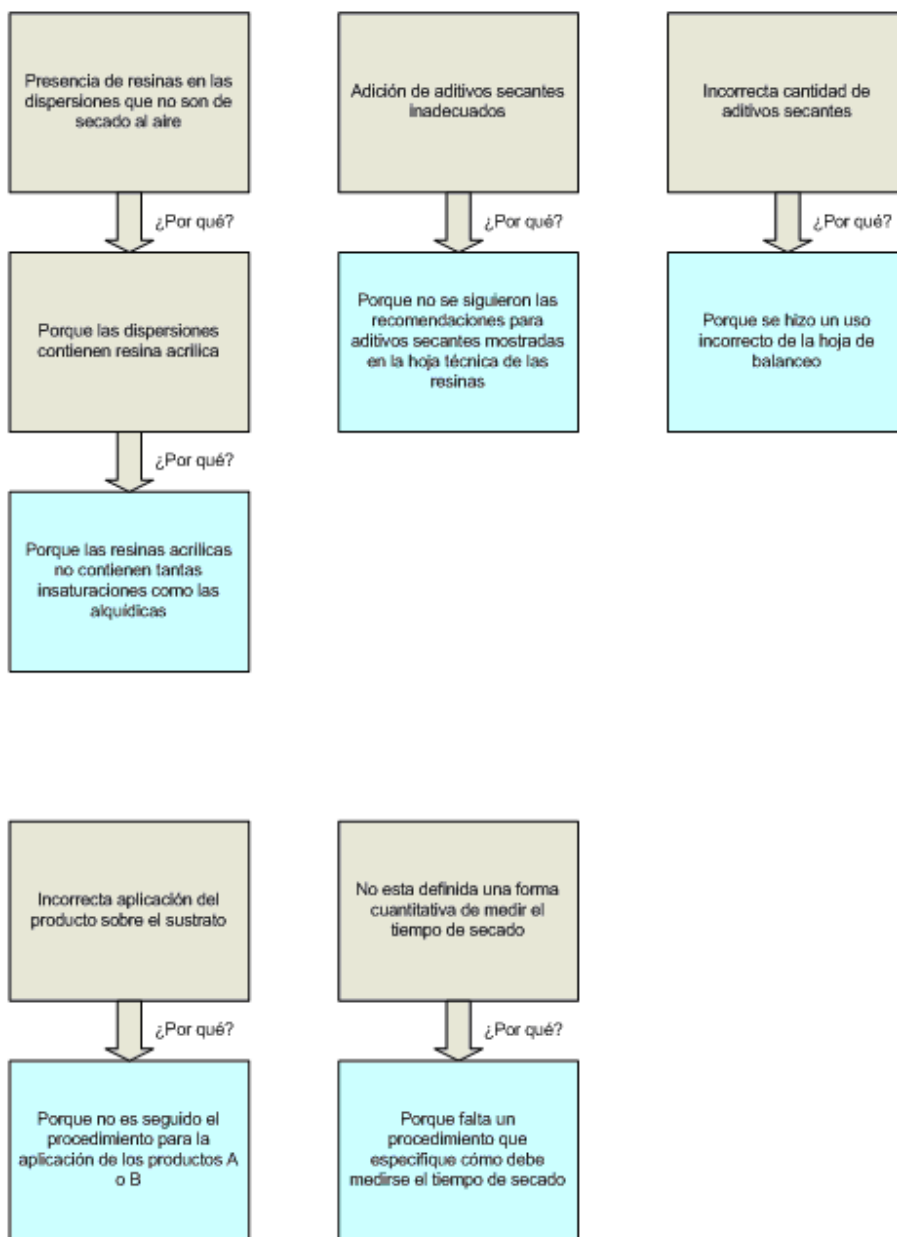


FIGURA 22: Técnica de los “cinco Por qué” aplicada al efecto alto tiempo de secado en los productos A o B.

Posteriormente se realizó una matriz de causa efecto con cada causa raíz encontrada, (ver apéndice A.4). La misma fue completada por los técnicos de laboratorio de desarrollo y calidad que trabajan con este tipo de productos y con

esta data recolectada se construyó un diagrama de Pareto de segundo nivel. Se buscó la identificación de la causa que generaba más impacto sobre estos efectos encontrando como se muestra a continuación, que el tipo de resina presente en las dispersiones es una de las causas de mayor relevancia para ambos efectos medidos.

Para obtener las mejoras deseadas, se siguieron los resultados obtenidos en el diagrama de Pareto, al observar la figura 23, según los principios de Pareto las causas de mayor prioridad que deben ser atendidas son: aplicación incorrecta, pocas instauraciones en las resinas, indicaciones de la hoja técnica y pigmentos sin anticorrosivos.

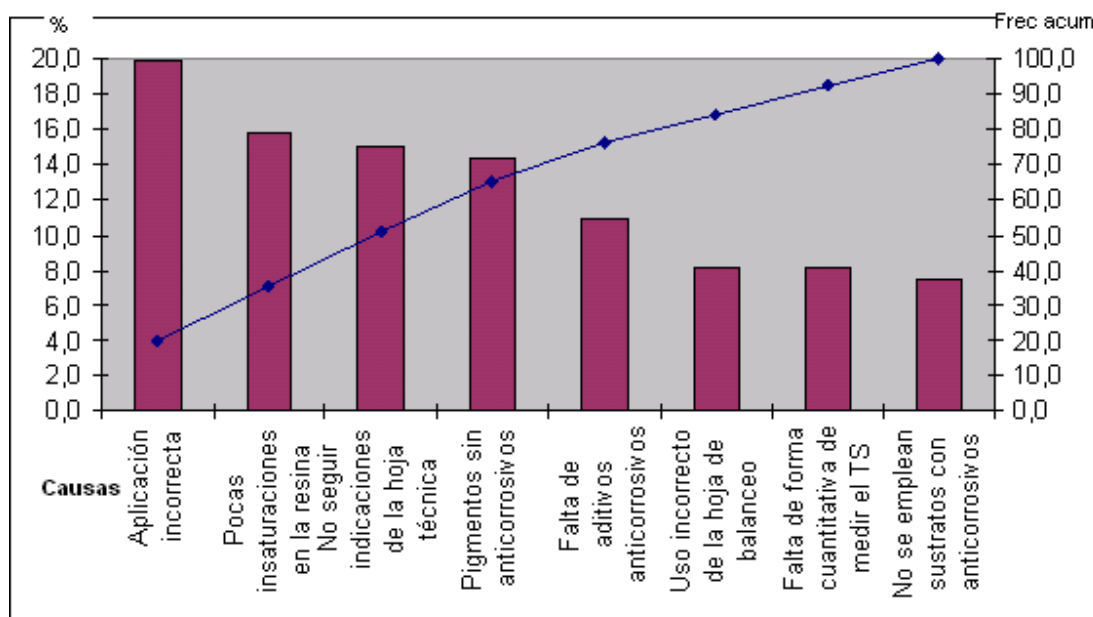


FIGURA 23: Diagrama de Pareto

La forma de aplicar el producto sobre las auto partes metálicas varía entre los clientes ya que fabrican diversos tipos de piezas que requieren diferentes maneras de aplicar. Una vez que el producto es entregado al cliente, no es posible controlar los cambios que haga en las maneras de aplicar el producto, sin embargo se investigó acerca de la aplicación dentro de la empresa, encontrando

procedimientos que definen muy bien las condiciones y el equipo adecuado para realizarlo, de igual forma todos los técnicos de laboratorio están entrenados para aplicar estos productos y se cuenta con todos los equipos requeridos.

La siguiente causa se refiere al incumplimiento de las especificaciones de la hoja técnica de la resina alquídica. Cuando se revisan las formulaciones de los productos A y B se puede ver que ambos contienen solventes que son sugeridos por el proveedor de la resina tanto en el producto como en las dispersiones, de igual forma el tipo y cantidad de aditivos secantes están según lo recomendado.

La próxima causa se refiere a los tipos de pigmentos que son utilizados; los productos A y B tienen en común el pigmento N2 que aporta el color principal, pero el producto B además contiene un pigmento A1 que es utilizado para matizar el tono y el mismo está hecho con compuestos de cromo lo que aporta una propiedad anticorrosiva, a diferencia del pigmento N2 que está hecho a base de carbón. El producto B también contiene un aditivo anticorrosivo, un sólido que no aporta color pero tiene propiedades anticorrosivas.

Al revisar las formulaciones de los productos A y B se observa la presencia de la resina alquídica de secado al aire como resina principal de los productos y como se ve en las tablas 3 y 6, todas las dispersiones que contienen son acrílicas, lo que hace que el sistema en ambos productos no sea netamente alquídico. Al tener ambos tipos de resinas pueden presentarse ciertas incompatibilidades. Para que el sistema sea alquídico, es necesario que todas las dispersiones presentes en los sistemas sean alquídicas.

La dispersión acrílica color negro está presente en el producto A en 25,94% y en el producto B en 12,37% mientras que la dispersión acrílica color amarillo está presente en muy poca proporción (0,42%) y únicamente en el producto B. Sólo se consideró el cambio de la resina acrílica contenida en la dispersión color negro por la resina alquídica de secado al aire, la misma que contienen como resina principal.

FASE: ANALIZAR

IV.3.- Establecimiento de una formulación química que mejore las variables críticas de la calidad.

En función a lo estratificado en el diagrama de Pareto, se procedió a analizar con detalle los productos A y B los cuales contienen las siguientes dispersiones:

Producto A:

- Dispersión acrílica color negro.

Producto B:

- Dispersión acrílica color negro.
- Dispersión acrílica color amarillo.

La dispersión común en ambas es la que confiere el color principal al producto, (negro) y esta hecha con resina de tipo acrílica. Se planteó la sustitución de esta última, por una resina alquídica, la misma que contienen ambos productos en la formulación actual que se muestra en la Tabla 8, destacando que las cantidades totales de resina y pigmento aportan un 44.41% de sólidos.

Tabla 8: Formulación actual de la dispersión acrílica color negro.

Compuesto	% en fórmula
Resina acrílica	60,51
Pigmento N2	8,11
Solvente 1	22,3
Solvente 5	7,5
Solvente 7	1,6

Fuente: DuPont Performance Coatings de Venezuela, C.A

Al realizar el cambio en el tipo de resina, el resto de los componentes también se modificaron ya que la fórmula es como tal un conjunto donde todos los compuestos deben ser compatibles entre si.

Factores que deben tomarse en cuenta debido al cambio de resina:

- Solventes:

Siguiendo las recomendaciones del proveedor se escogen los solventes 1 y 5 siendo este último un compuesto orgánico con mayor grado de polaridad.

- Pigmentos:

En la empresa se cuenta con diversos tipos de pigmentos color negro, se investigó acerca del proveedor, tamaño de partícula y costo por kilogramo, estas características aparecen en la Tabla 9. Son estas razones las importantes para decidir qué tipo de pigmento se utilizará en la dispersión.

Tabla 9: Características de los pigmentos tipo negro, que actualmente están en existencia como materia prima en la empresa.

Pigmento	Proveedor	Costo (A unidades)
Negro 1 (N1)	Nacional	A
Negro 2 (N2)	Nacional	1,02 x A
Negro 3 (N3)	Nacional	3,54 x A
Negro 4 (N4)	Extranjero	9,29 x A
Negro 5 (N5)	Extranjero	12,80 x A

El pigmento seleccionado fue el negro 2 (N2) el mismo que contiene la actual dispersión acrílica color negro.

Se calculó la cantidad de resina alquídica necesaria para que, sin modificar la cantidad de pigmento negro 2 (N2), el porcentaje total de sólidos fuera igualmente 44,41%. Se obtuvo la formulación que se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10: Formulación inicial propuesta para la dispersión alquídica color negro.

Compuesto	% en fórmula
Resina alquídica	72,61
Pigmento negro 2 (N2)	8,11
Solventación *	19,3

*Los solventes 1 y 5 ambos deben sumar el 19,3%
Fuente: Proveedor de DuPont Performance Coatings de Venezuela, C.A

La dispersión color negro presente en los productos A y B no sólo aporta la coloración sino también contribuye con una parte importante de los sólidos totales de la película aplicada, por ello la nueva formulación de dispersión alquídica está basada en el mismo porcentaje de sólidos de la actual dispersión acrílica. Para mantener este valor de sólidos constante la cantidad de resina alquídica y de pigmento negro N2 permanecieron fijas; a diferencia de la solventación, que fue lo modificado. Se hizo un estudio a través de un diseño de experimento tipo mezcla simplex-reticular $[q,m]$ con 2 componentes ($q=2$) y con un valor de m (nivel de la retícula) tal que permitiera modificar las cantidades de solventes en un amplio rango, ($m=10$), generando $m+1$ combinaciones posibles como se muestra en la tabla 11. Los solventes escogidos de acuerdo al apéndice A.1 son el 1 y el 5 pues ambos tienen puntos de ebullición elevados lo que asegura pocas pérdidas del mismo por evaporación debido al incremento de la temperatura durante la molienda.

Con este diseño se buscó la mejor combinación de solventes 1 y 5 para generar la pre mezcla con las características de viscosidad stormer e intensidad de color deseadas.

Las variables de respuesta que se midieron a cada pre mezcla fueron viscosidad stormer e intensidad de color. Se desea disminuir ambos valores. Un valor pequeño de L representa un color cercano al negro, adicionalmente se requiere una viscosidad de pre mezcla pequeña ya que al pasar por el proceso de molienda este parámetro siempre aumenta debido a la humectación del pigmento con los solventes y a su dispersión en la resina.

Con una viscosidad baja se evitan problemas posteriores a nivel de producción; a diferencia de una molienda muy viscosa que puede generar ciertos inconvenientes como presión elevada dentro de los equipos, dificultades al descargar la dispersión en los envases, etc.

Tabla 11: Combinaciones aleatorias de las proporciones de los solventes 1 y 5 establecidas en el diseño de experimentos tipo simplex – reticular.

Solvente 1 (%)	Solvente 5 (%)
30	70
70	30
90	10
0	100
10	90
60	40
40	60
30	70
60	40
10	90
50	50
0	100
100	0
40	60
50	50
70	30
100	0
90	10
80	20
20	80
20	80
80	20

Al tratarse de un diseño de mezcla con dos componentes, la región experimental es un segmento de línea recta y esta región es la misma que la región de operabilidad ya que cualquier mezcla posible es un punto del simplex, sin embargo las mezclas probadas se restringieron a lo establecido por el valor asignado a m.

Para estudiar la humectación del pigmento con el diseño de experimentos realizado, sólo se llevaron a cabo las fases I y II del proceso de producción de una dispersión, y las condiciones fijas que se establecieron son:

- Carga: 500 g + 300 mL de zirconia.

- Agitación: 10 minutos en agitador neumático.
- Filtrado: Manga para filtrar de 400 micrones.

I.- Fraccionamiento de los materiales:

A cada experimento realizado le fue fraccionado una cantidad fija de resina alquídica y de pigmento negro 2 (N2), según los porcentajes indicados en la Tabla 12, en total la cantidad fraccionada en todos los experimentos fueron 500 g.

Tabla 12: Cantidades de materias primas fijas fraccionadas en los experimentos realizados en el estudio de humectación.

Compuesto	% en fórmula	Cantidad agregada para 500 g ($\pm 0,1$)g
Resina alquídica	72,61	363,05
Pigmento negro 2 (N2)	8,11	40,55
Solventes 1 y 5	19,3	96,50
TOTAL	100	500

Los 96,50 g correspondientes a la solventación, se distribuyen de acuerdo a las cantidades indicadas en la Tabla 13.

Tabla 13: Cantidades fraccionadas en cada experimento para los solventes 1 y 5.

Piloto experimental	Solvente 1 ($\pm 0,1$) g	Solvente 5 ($\pm 0,1$) g
1	96,50	0,00
2	86,85	9,65
3	77,20	19,30
4	67,50	28,95
5	57,90	38,60
6	48,25	48,25
7	38,60	57,90
8	28,95	67,50
9	19,30	77,20
10	9,65	86,85
11	0,00	96,50

Además de los 500 g de materiales, se agregó en cada experimento realizado 300 (± 1)mL de zirconia, para facilitar el proceso de humectación del pigmento ya que produce un mayor roce entre todos los componentes que se

encuentran en la pre mezcla. A escala industrial la zirconia es agregada únicamente en la fase III, el proceso de molienda, sin embargo como se quería humectar el pigmento lo mejor posible, sin tener que moler la pre mezcla, se agrega la zirconia en esta fase.

II.- Pre mezcla de los materiales:

En el laboratorio luego de fraccionados todos los materiales, la pre mezcla fue sometida por diez (10) minutos a constante agitación empleando un agitador neumático.

Luego que se han mezclado, cada piloto experimental se filtró utilizando una manga de 400 micrones con el fin de retirar toda la zirconia adicionada y hacer los análisis requeridos a la pre mezcla para dar valor a las variables de respuesta.

Inicialmente el aspecto de todas las pre mezclas fue homogéneo y de un fuerte color negro. En la zirconia filtrada se observaron algunas partículas de pigmento, lo que puede resultar normal ya que la pre mezcla no fue molida.

II a.- Medición de variables de respuesta:

Luego del filtrado, a cada pre mezcla obtenida se le determinó el valor de viscosidad stormer a 25 °C. Los resultados obtenidos se muestran a en la tabla 14.

Tabla 14: Viscosidad stormer a 25 °C obtenida para cada piloto experimental realizado.

Piloto experimental	Solvente 1 (%)	Solvente 5 (%)	Visc stormer a 25 °C
1	30	70	2,26
2	70	30	2,6
3	90	10	4,5
4	0	100	2,1
5	10	90	2,1
6	60	40	2,531
7	40	60	2,26
8	30	70	2,26
9	60	40	2,531
10	10	90	2,1
11	50	50	2,4
12	0	100	2,1
13	100	0	4,6
14	40	60	2,26
15	50	50	2,4
16	70	30	2,531
17	100	0	4,6
18	90	10	4,6
19	80	20	2,8
20	20	80	2,1
21	20	80	2,1
22	80	20	2,8

Posteriormente con cada pre mezcla se le agregó un patrón de contraste color blanco, en las proporciones que se muestran en la Tabla 15, para de esta forma medir la intensidad de color desarrollada por el pigmento.

Tabla 15: Proporciones de patrón blanco adicionado para evaluar la pre mezcla

Compuesto	Proporción
Pre mezcla	8%
Patrón de contraste color blanco	92%

Las mezclas obtenidas se aplicaron sobre láminas especiales siguiendo la técnica de drawdown, se dejaron secar al aire libre y luego se midió la intensidad de matiz utilizando el equipo Chromavision® de 2º con ángulo de 45º. Los resultados obtenidos para cada patrón se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16: Resultados de medición de la intensidad de color para cada piloto experimental

Piloto experimental	Solvente 1 (%)	Solvente 5 (%)	L abs	a	b
1	30	70	85,39	-0,56	+3,17
2	70	30	77,89	-0,35	-0,55
3	90	10	76,04	-0,36	-0,87
4	0	100	77,33	-0,16	+1,37
5	10	90	76,76	-0,42	-0,89
6	60	40	89,93	-0,50	+2,55
7	40	60	67,66	-0,54	-1,40
8	30	70	84,42	-0,02	+0,76
9	60	40	88,85	-0,34	+0,66
10	10	90	77	-0,09	+1,16
11	50	50	69,69	-0,46	-1,12
12	0	100	77,47	-0,30	-0,55
13	100	0	83,92	-0,09	+1,69
14	40	60	67,36	-0,54	-1,34
15	50	50	69,57	-0,08	+0,50
16	70	30	77,66	-0,46	-1,01
17	100	0	81,25	-0,29	-0,32
18	90	10	76,37	-0,15	+0,19
19	80	20	74,69	-0,38	-0,80
20	20	80	78,36	-0,10	+0,75
21	20	80	77,63	-0,14	+0,96
22	80	20	75,4	-0,47	-1,18

Los valores de “a” y “b” representan las tonalidades o matices que pueda presentar el color; un valor positivo de “a” indica que el color se acerca al rojo mientras que un valor negativo indica que el color se acerca al verde. Con “b”, un valor positivo refleja color amarillo y un valor negativo refleja color azul. Es el valor

de “L” lo que permite ver qué tanto se acerca al color negro, a medida que el valor disminuye el tono se acerca al negro mientras que al incrementarse, el color tiende al blanco.

II b.- Selección del mejor piloto:

El software estadístico MINITAB® analizó los valores de las variables de respuesta y proporcionó un modelo matemático que explica cómo se comporta el valor de viscosidad stormer frente a los cambios en las cantidades de solvente 1 y solvente 5. Este modelo incluye únicamente términos lineales, y se muestran en el apéndice A.5 los valores para los coeficientes de solvente 1, solvente 5 y de la interacción entre ellos. Los términos cuadráticos tienen un valor tan pequeño que el software no los refleja, no obstante la regresión con valores más altos para suma de cuadrados y cuadrados medios, es aquella donde aparecen términos lineales y cuadráticos.

De la magnitud de los coeficientes lineales estimados se concluye que el solvente 1 es el que más contribuye para elevar el valor de viscosidad stormer, dicho coeficiente es 4,544 casi el doble del coeficiente para el solvente 5 (2,310). En cuanto a los efectos combinados se aprecia que solvente 1 y 5 tienen un efecto antagónico sobre la viscosidad stormer pues el signo del coeficiente es negativo (-4,710). De esta manera, para disminuir el valor de viscosidad stormer de la pre mezcla, deben emplearse cantidades pequeñas del solvente 1, lo cual está de acuerdo con las propiedades de dichos solventes ya que al ser el solvente 5 más polar que el solvente 1, se espera que contribuya en mayor proporción a la disminución de la viscosidad de la pre mezcla.

El coeficiente R^2 ajustado, tiene un valor alto lo que permite afirmar que el modelo descrito predice el 82,25% de las variaciones de la viscosidad stormer en función de las proporciones que sean agregadas de solvente 1 y solvente 5. Es importante destacar que se verificaron los supuestos de ANOVA para la viscosidad stormer y se muestran las gráficas obtenidas en la Figura 24, se

observa la distribución normal de los residuos, la independencia de las mediciones y la varianza constante.

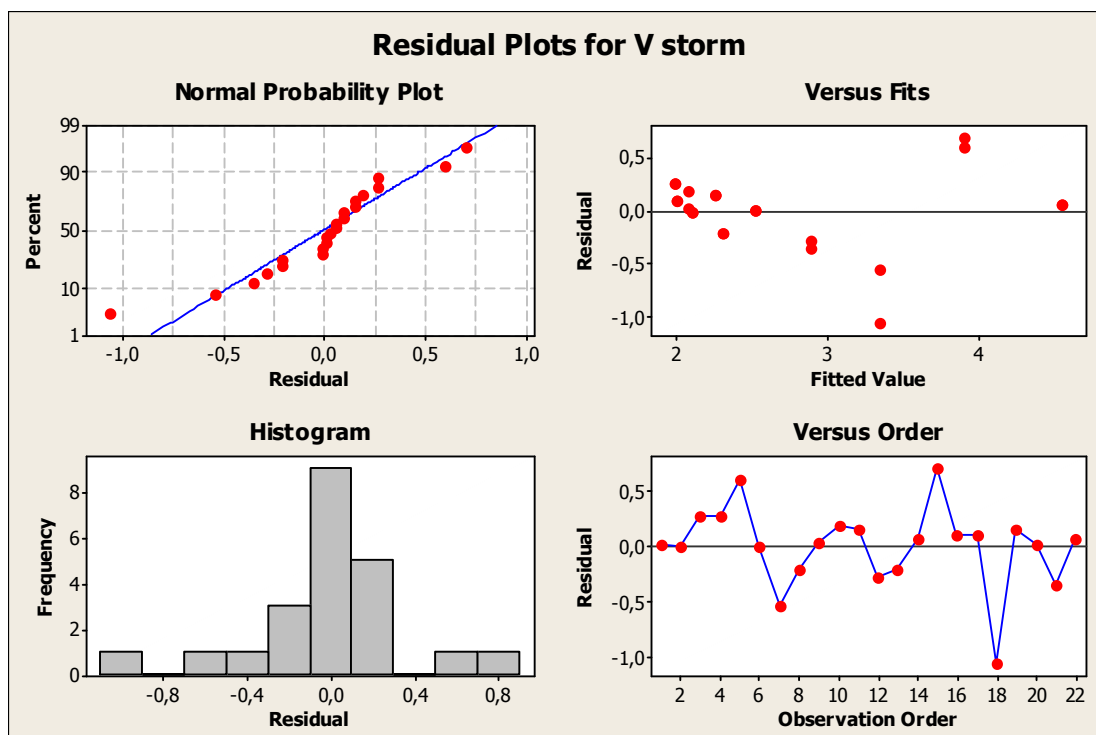


FIGURA 24: Gráfica de verificación de supuestos para el modelo que explica el comportamiento de la viscosidad stormer frente a los solventes 1 y 5.

FUENTE: MINITAB®

Para la variable de respuesta L_{abs} (intensidad de color) no existe un modelo matemático que pueda explicar su comportamiento frente a los solventes. Al observar el análisis de varianza (ver apéndice A.6), se puede notar inicialmente que el valor- p es superior a 0,05 para todos los factores, con lo que de acuerdo a la hipótesis planteada por el software, el modelo no es significativo y no aporta elementos en la explicación de la variación de la intensidad de color desarrollada por el pigmento. También el valor del coeficiente de determinación R^2 que se obtiene es 0,00 tanto el predicho como el ajustado, confirmando lo dicho anteriormente. Bajo las condiciones en que se realizó el diseño de experimento y

con los factores establecidos, los solventes 1 y 5 no tienen relación alguna con el desarrollo de color del pigmento.

Tomando en cuenta únicamente la viscosidad stormer para decidir el mejor piloto se utilizó la opción de optimización del software, seleccionando la minimización de la variable de respuesta mencionada, y se obtiene la Tabla 17. En esta optimización se muestran los pilotos (marcados con 1 en la última columna de la tabla) con las proporciones sugeridas para obtener una pre mezcla con una reducida viscosidad. Según esto las posibles proporciones de solventes indican al solvente 5 en mayor cantidad, el mismo tiene un costo elevado respecto al solvente 1, por ello el piloto seleccionado fue aquel donde la proporción de los solventes 1 y 5 era 40% y 60% respectivamente, permaneciendo como es recomendado el solvente 5 en mayor proporción.

III.- Proceso de molienda.

Se fraccionaron 2000 g de pre mezcla según las proporciones indicadas en la Tabla 10 y la relación de solventes fue 40% solvente 1 y 60% solvente 5, se agitó por 1 hora el día anterior y por 1 hora adicional el mismo día de la molienda. Se realizaron dos (2) réplicas de la pre mezcla ambas se llevaron al molino donde se dispersó todo el pigmento obteniendo una mezcla homogénea y muy viscosa.

Tabla 17: Datos proporcionados por el software estadístico MINITAB® para la minimización de las variables de respuesta.

Piloto experimental	Solvente 1 (%)	Solvente 5 (%)	Desir 1
1	30	70	1
2	70	30	0
3	90	10	0
4	0	100	0
5	10	90	0,907266
6	60	40	0
7	40	60	1
8	30	70	1
9	60	40	0
10	10	90	0,907266
11	50	50	0
12	0	100	0
13	100	0	0
14	40	60	1
15	50	50	0
16	70	30	0
17	100	0	0
18	90	10	0
19	80	20	0
20	20	80	1
21	20	80	1
22	80	20	0

FUENTE: MINITAB®.

IV.- Análisis de los parámetros de calidad de la dispersión.

Actualmente se miden los siguientes parámetros de calidad a la dispersión acrílica:

- Finura: 0 a 0,25 mils.
- Viscosidad stormer: 4 a 8 poises.
- Intensidad de color ΔL : -5 a 0.
- Peso por galón: 3,67 a 3,87 kg/gal.
- Porcentaje de sólidos: 43,39 a 45,39.

Los mismos parámetros de calidad, se midieron a dos réplicas de la nueva dispersión alquídica para comprobar que presentara las mismas propiedades y que no se generaran alteraciones al ser adicionada con el resto de los componentes indicados en las Tablas 3 y 6.

Al medir los parámetros de calidad de las dispersiones basadas en el piloto seleccionado (ver Tabla 18) los resultados están dentro de los parámetros establecidos para la actual dispersión acrílica color negro destacando el valor de intensidad de color -8,23 y -8,40 que indica que la mezcla hecha con la dispersión alquídica tiene un color más oscuro que el estándar lo que se traduce en un mayor desarrollo de color del pigmento, los sólidos que tienen son superiores al 44.4% con el que se planteó la formulación, generalmente ocurren algunas variaciones en este parámetro, que pueden atribuirse a pérdidas de materiales durante el proceso de molienda.

Tabla 18: Resultados obtenidos para los parámetros de calidad analizados en la dispersión alquídica.

Réplica	Finura (mils)	Visc Stormer (poise)	Temp de molienda (± 0.1) °C	ΔL	Peso x Galón	% sólidos
1	0,25	2,531	46	-8,40	3,95	53,40
2	0,25	2,531	48	-8,23	3,98	53,63

V.- Descarga y llenado de la dispersión:

Luego de verificar los parámetros de calidad de la dispersión alquídica, se llenaron y almacenaron los envases, hasta su uso posterior.

Cuando disminuyó la temperatura de la dispersión a 25 °C se midió nuevamente la viscosidad stormer notando un incremento de la viscosidad hasta 29 poise, (Ver Tabla 19) muy superior al valor que tiene la dispersión acrílica a la misma temperatura por lo que se agregó un 15% de solvente adicional, distribuido en 60% solvente 5 y 40% solvente 1, la misma proporción del piloto seleccionado con el diseño de experimento.

Tabla 19: Viscosidad stormer a 25 °C para las dispersiones alquídica y acrílica color negro.

Dispersión	Viscosidad stormer a 25 °C (poise)
Acrílica color negro	5
Alquídica (1)	29
Alquídica (2)	

La nueva fórmula obtenida para la dispersión alquídica color negro, que incluye la posterior adición de solventes se muestra en la Tabla 20:

Tabla 20: Formulación propuesta para la dispersión alquídica.

Compuesto	%
Resina alquídica	63,12
Solvente 5	17,89
Solvente 1	11,93
Pigmento negro N2	7,05

Con la viscosidad ajustada se midieron nuevamente los parámetros de calidad, encontrando una disminución en los valores, pero aún están dentro de las especificaciones, (ver tabla 21)

Tabla 21: Resultados obtenidos en los parámetros de calidad analizados en las dispersiones alquílicas luego de la adición de solventes.

Réplica	Finura (mils)	Visc Stormer a 25 °C	ΔL	Peso x Galón	% sólidos
1	0,25	3,00	-6,30	3,80	42,78
2	0,25	3,00	-6,96	3,82	44,61

Luego de la adición de los solventes se realizó la prueba de estabilidad a las dispersiones alquílicas, se dejaron muestras de ambas dispersiones en el horno de 60 °C durante 15 días, se midió la finura y la viscosidad stormer a 25 °C obteniendo los siguientes resultados que se ven en la Tabla 22:

Tabla 22: Valores de viscosidad stormer y finura luego de la prueba de estabilidad.

Réplica	Viscosidad Stormer a 25 °C (poise)		Finura (mils)	
	10 días	15 días	10 días	15 días
1	5,00	5,75	0,25	0,25
2	5,00	5,50		

No se observó reaglomeración del pigmento, la finura se mantuvo en el mismo valor de 0,25 mils que se tenía al finalizar la molienda, tampoco se vieron cambios en el aspecto físico de la dispersión, con lo que se asegura la vida útil de la misma por lo menos 1 año.

Posteriormente se agregaron el resto de los componentes necesarios para completar los productos A y B, manteniendo las mismas proporciones de la formulación actual (ver Tabla 3 y 6). Se realizaron los análisis de los parámetros de calidad exigidos para cada uno de ellos, y se comparó los resultados obtenidos con los productos A y B actuales. Estas comparaciones aparecen en las Tablas 23 y 24.

Se obtienen productos homogéneos, lo que indica la compatibilidad de la nueva dispersión. Se realizaron las pruebas a los parámetros de calidad, en el

producto A, mejora el cubrimiento ya que disminuye el espesor de película requerido para cubrir el monitor utilizado, esto es un reflejo del mejor desarrollo del color en el pigmento, la viscosidad disminuye pues la dispersión alquídica contiene mayor cantidad del solvente 5 que tiene una polaridad notable y los sólidos totales disminuyen pero aún se mantienen en los rangos mostrados en la tabla 4 para el lote 4 y el tiempo de secado es menor que los observados en los 10 lotes fabricados.

Tabla 23: Resultados obtenidos en los parámetros de calidad analizados en el producto A con la dispersión acrílica actual y la dispersión alquídica.

Tipo de dispersión del producto A	Viscosidad CF4 (± 0.01) s	% sólidos	Peso x Galón	Brillo a 60 °	Cubrimiento (± 0.1) mils	Espesor (± 0.1) mils	Secado tacto (± 0.01) s	Secado duro (h)
Dispersión acrílica	21	40,11	3,61	86,4	0,7	0,91	270	24
Dispersión alquídica	19	34,72	3,60	92,2	0,5	0,87	150	24

En el producto B, se nota un incremento en la viscosidad del producto que puede deberse a que en esta formulación la cantidad de dispersión alquídica es la mitad de lo que se utiliza en el producto A, además lleva más cantidad de aditivos y otros tipos de solventes con diferentes polaridades, lo que contribuye a que el efecto del solvente 5 presente en la dispersión alquídica no se observe como lo hace en el producto A. El peso por galón se mantiene casi sin variación y el tiempo de secado continua siendo menor a 5 minutos.

Tabla 24: Resultados obtenidos en los parámetros de calidad analizados en el producto B con la dispersión acrílica actual y la dispersión alquídica.

Tipo de dispersión del producto B	Viscosidad Fisher 1	Peso x Galón	Brillo a 60°	Secado tacto (± 0.01) s
Dispersión acrílica	18,25	3,705	69,0	300
Dispersión alquídica	20,98	3,742	80,2	270

FUENTE: Propia.

Como ambos sistemas son ahora alquídicos (el producto B sólo contiene 0,42% de dispersión acrílica) el proceso de entrecruzamiento de la resina para formar la película ocurre más fácilmente ya que se tiene el mismo tipo de resina en todo el sistema y la formación de enlaces carbono-oxígeno-carbono entre las cadenas de ácidos grasos insaturados de la resina alquídica es más fácil. De igual forma, al tener un solo tipo de resina en el sistema, la retención de brillo es superior por eso aún en el producto B que tiene diferentes tipos de aditivos, el brillo se ve incrementado al usar la dispersión alquídica.

La prueba de resistencia a la corrosión no se ha realizado a ninguno de los dos productos, por lo que se decidió hacerla para los productos A y B tanto con la dispersión acrílica como con la alquídica. Se estableció un tiempo total de 300 horas bajo las condiciones ya definidas y cada 100 horas se retiraba y evaluaba un grupo de láminas para determinar hasta qué punto son resistentes los productos. Se probó con láminas con recubrimiento anticorrosivo y sin ningún tipo de recubrimiento y se consideró aprobadas aquellas láminas que presentaron hasta 30% de desprendimiento de la película de pintura y se evaluaron según lo descrito en el método.

Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes Tablas y en los apéndices B.4, B.5 y B.6 se puede observar el aspecto final de las láminas:

Tabla 25: Resultados obtenidos en las láminas sometidas a la prueba de salt spray por 100 horas.

Producto	Tipo de lámina	
	Fosfatizada	Sin fosfatizar
A c/ disp alquídica	10% pintura removida	30% pintura removida
A c/ disp acrílica	15% pintura removida	30% pintura removida
B c/ disp alquídica	5% pintura removida	10% pintura removida
B c/ disp acrílica	10% pintura removida	10% pintura removida

Tabla 26: Resultados obtenidos en las láminas sometidas a la prueba de salt spray por 200 horas.

Producto	Tipo de lámina	
	Fosfatizada	Sin fosfatizar
A c/ disp alquídica	15% pintura removida	45% pintura removida
A c/ disp acrílica	30% pintura removida	45% pintura removida
B c/ disp alquídica	10% pintura removida	30% pintura removida
B c/ disp acrílica	10% pintura removida	10% pintura removida

Tabla 27: Resultados obtenidos en las láminas sometidas a la prueba de salt spray por 300 horas.

Producto	Tipo de lámina	
	Fosfatizada	Sin fosfatizar
A c/ disp alquídica	45% pintura removida	60% pintura removida
A c/ disp acrílica	60% pintura removida	60% pintura removida
B c/ disp alquídica	30% pintura removida	45% pintura removida
B c/ disp acrílica	45% pintura removida	45% pintura removida

En general existió mayor resistencia cuando los sustratos tienen recubrimiento anticorrosivo, para el producto A que no presenta ningún tipo de aditivo anticorrosivo la resistencia sobre un sustrato sin recubrimiento es hasta 100 horas tanto si lleva la dispersión alquídica o acrílica, mientras que si el recubrimiento está fosfatizado la resistencia se incrementa hasta 200 horas resaltando que si el producto lleva dispersión alquídica sólo se remueve un 15% de pintura transcurrido este tiempo.

Para el producto B con dispersión acrílica al aplicarlo sobre sustratos con y sin recubrimiento anticorrosivo la resistencia de la corrosión fue hasta 200 horas. Cuando contiene la dispersión alquídica y el sustrato no esta recubierto, la resistencia sólo es hasta 200 horas, pero si se aplica sobre un sustrato con recubrimiento anticorrosivo la resistencia a la corrosión se eleva hasta 300 horas. El ciclo al que fueron sometidas las láminas, simula condiciones de envejecimiento acelerado por lo que se requieren de aditivos anticorrosivos y de sustratos con recubrimientos para lograr que el producto resista estas condiciones ya que aún en el sistema alquídico donde el proceso de entrecruzamiento es más fácil, el agua y las sales que están disueltas pueden reaccionar con algunh grupo funcional de la resina.

FASE: MEJORAR

IV.4.- Proposición de un simulador de balanceo que ayude a predecir propiedades físicas de sistemas alquídicos.

Se desglosaron todas las materias primas y productos intermedios mostrados en las formulaciones de los productos A y B para conocer el contenido real de los mismos, En el apéndice A.7 se muestra el desglose de cada uno de los componentes.

Posteriormente, en una hoja de cálculo del programa Microsoft EXCEL[®] se introducen dichas composiciones, y se colocan también las propiedades características de estas sustancias, como lo son el peso por galón y el contenido

de sólidos por volumen; a esta hoja de cálculo se le denomina matriz (ver apéndice A.8) Toda esta información acerca de las propiedades y contenido exacto de cada compuesto es proporcionado por los proveedores de materia prima de la empresa. Además en esta matriz, aparece la cantidad de sólidos que pueden aportar cada compuesto.

Al conocer la cantidad de sólidos que pueden aportar, y todos los solventes presentes en cada compuesto que conforma los productos A y B se facilita la comprensión de los cambios físicos que puedan observarse en las propiedades del producto, las cuales se reflejan el acabado final de la película. Si se requiere hacer alguna modificación en la formulación del producto para aumentar o disminuir el contenido de sólidos o variar el peso por galón con la matriz de los compuestos desglosados es más fácil determinar cuáles son aquellas materias primas y/o productos intermedios que incrementan o disminuyen en mayor proporción estos valores.

Al terminar de completar la matriz con todos los datos de los compuestos, se le asocia otra hoja de cálculo llamada balanceo (ver apéndice A.9), en esta se listan todos los compuestos presentes en las formulaciones de los productos A y B. Se agregan cuatro columnas, la primera donde se coloca la cantidad inicial de cada materia prima, presente en el tanque ya cargado en producción o en el piloto que se realice en el laboratorio. En la segunda columna se colocan las cantidades de materia prima que se desea adicionar, y en la tercera columna aparece la sumatoria total de materia prima adicionada. La cuarta columna contiene la información acerca de cuánta muestra debe tomarse del tanque (en caso de que haya sido cargado previamente en producción) y cuánto debe agregarse de cada compuesto para completar un piloto de laboratorio, hecho a una escala menor establecida. La fórmula utilizada que permite calcular cuánta muestra debe tomarse del tanque, previamente cargado en producción:

$$\text{Muestra a tomar del Tq} = \frac{\text{Cantidad inicial en el Tq}}{\text{Cantidad inicial} + \text{adiciones en el Tq}} \times \text{Cantidad que se desee cargar} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Para conocer cuánta cantidad de cada componente debe ser agregada para completar un piloto que previamente tiene una muestra de un tanque o bien que se este cargando desde el inicio en el laboratorio, la fórmula utilizada es la siguiente:

$$\text{Cantidad que debe ser agregada} = \frac{\text{Cantidad inicial } 6\% \text{ del compuesto}}{\text{Cantidad total de ingredientes}} \times 100 \times \text{Cantidad que se desee cargar} \quad (\text{Eq. 4})$$

Las formulas correspondientes que permiten obtener el peso por galón según las cantidades colocadas en la hoja de balanceo:

$$P \times G = \frac{("PxG \text{ a}" \times \text{cantidad a})}{(\text{cantidad a} + \text{cantidad b} + \dots)} + \frac{("PxG \text{ b}" \times \text{cantidad b})}{(\text{cantidad a} + \text{cantidad b} + \dots)} + \dots \quad (\text{Eq. 5})$$

Y para el contenido de sólidos por peso totales, el proceso es similar ya que el contenido total de sólidos es la contribución de los sólidos de cada uno de los compuestos presentes.

En la hoja de balanceo se colocan celdas asociadas a la matriz, que permiten conocer el porcentaje de cada tipo de solvente y la relación existente entre ellos (ver apéndice A.10), de acuerdo a las cantidades agregadas en el tanque o en el piloto que se realice.

En la misma hoja, se encuentran celdas donde aparecen de igual forma los porcentajes de resinas, y de aditivos que se hayan adicionado y además unas celdas que indican el estatus del binder (ver apéndice A.11). El binder es un término que se utiliza para hacer referencia a una parte del sistema que no contiene pigmentos.

Conocer el estatus del binder es de mucha utilidad mientras se esta modificando una formulación o realizando una nueva ya que permite ver si las cantidades de ciertos componentes son las correctas de acuerdo a lo sugerido por los químicos expertos en este tipo de sistemas, y en caso de ver una no conformidad en la cantidad presente de algún componente, enseguida se pueden hacer las modificaciones necesarias sin perder material o trabajo en el laboratorio.

La hoja de balanceo constituye una herramienta importante al momento de formular un producto o modificar una formulación ya existente, ya que es posible predecir los valores de ciertas propiedades del producto antes de obtenerlo en el laboratorio. Es importante destacar que no siempre se obtiene experimentalmente el valor exacto predicho en la hoja de balanceo para el contenido de sólidos, es aceptable que ocurran variaciones en ± 2 unidades del valor estimado por la hoja de balanceo, lo que es esperado debido a ciertos errores que existen en el laboratorio; que pueden ocurrir mientras se adicionan las materias primas, o durante la ejecución del método de determinación del contenido de sólidos. A niveles de producción industrial también pueden existir diferencias en el momento de adicionar en los tanques las materias primas y/o productos intermedios, lo que justifica las variaciones que puedan notarse respecto al valor predicho en la hoja de balanceo.

CONCLUSIONES

- La solventación de la fórmula del producto A, ha presentado incrementos constantes, lo que trae como consecuencia que la especificación superior e inferior de los parámetros de calidad no permanezcan igual en los 10 lotes producidos hasta la fecha.
- El brillo que se observa en el producto A, es siempre superior al observado en el producto B, debido a que este último contiene aditivos y agentes anticorrosivos que disminuyen esta propiedad.
- Los resultados de los parámetros de calidad de los 51 lotes del producto B, están todos dentro de especificaciones sin embargo sólo el peso por galón presentó poca variabilidad en cuanto a los valores que se obtienen para cada lote.
- Los solventes 1 y 5 no tienen influencia significativa sobre el desarrollo del color del pigmento, pero si la tienen sobre la viscosidad stormer de la pre mezcla.
- Para el producto A, con la dispersión alquídica formulada, el brillo se incrementa, el cubrimiento mejora y el tiempo de secado disminuye. El resto de los parámetros se mantienen dentro de especificaciones.
- Al utilizar la resina alquídica en la dispersión formulada disminuyen los costos, lo que trae un beneficio económico para la empresa.
- La resistencia a la corrosión se incrementa cuando se utilizan sustratos con recubrimiento anticorrosivo, y la combinación de un sistema alquídico con aditivos anticorrosivos también eleva esta resistencia.
- Con la hoja de balanceo realizada se puede conocer el aporte en sólidos y a la solventación que hace cada componente de acuerdo a la cantidad en que es agregado.
- Cuando se realizan formulaciones o cambios en una fórmula ya existente, se puede verificar el status del binder con la hoja de balanceo.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Billmeyer F, (1971) Textbook of polymer science. 3ª edición. Editorial Reverté. Barcelona, España.
- 2.- Cano L, Pérez Y, Espinel J. (2002) Producción de resinas alquídicas a partir de los desechos del proceso del poliéster. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Ingeniería Química. Medellin, Colombia.
- 3.- De la Vara R, Gutierrez H (2005) Control estadístico de calidad y seis sigma. 1ª edición. Editorial Mc Graw Hill Interamericana. México DF, México.
- 4.- Del Amo B, Blustein G, Deyá M, Romagnoli R. (2001) Protección del acero con pinturas anticorrosivas formuladas a base de fosfato de zinc y aluminio. Jornadas SAM CONAMET. Centro de investigación y Desarrollo en Tecnologías de Pinturas. La Plata, Argentina.
- 5.- Díaz A, Villegas K, Tejada D, Gil J, Pérez J, González D (2009) Influencia del tipo y concentración de materia prima en el tiempo de reacción y propiedades finales de resinas alquídicas medias. Suplemento de la revista latinoamericana de metalurgia y materiales. Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMN/home.html
- 6.- Fazenda, J (2005) Tintas y Vernizes. Ciência e Tecnologia. Associação Brasileira dos fabricantes de tintas. 3ª edición revisada y ampliada. Editorial: Edgard Blucher. Sao Paulo, Brasil.
- 7.- Montgomery D (2005) Diseño y análisis de experimentos. 2ª edición. Editorial Limusa Wiley. México DF, México.
- 8.- Morrison R, Boyd (1987) Química orgánica. 5ª edición. Editorial PEARSON Addison Wesley. México DF, México.
- 9.- Odian G (1981) Principles of polimerization. 2ª edición. Editorial Wiley-Interscience Publication John Wilwy & Sons. EE UU
- 10.- Wade L Jr. (2006) Química Orgánica. 5ª edición. Editorial PEARSON Prentice Hall, Madrid España.

APENDICE A

A.1: Características de los solventes compatibles con la resina alquídica (según hoja técnica proporcionada por el proveedor).

Solvente	Polaridad	Punto de ebullición
Solvente 1	2,5	126,5 °C
Solvente 4	Apolar	oscila entre 138 °C y 178 °C
Solvente 5	3,9	oscila entre 137 °C y 144 °C
Solvente 8	4,7	80 °C

La polaridad del agua se toma como referencia con valor de 9,00

Fuente: Proveedor de DuPont Performance Coatings de Venezuela, C.A

A.2: Dosificaciones de aditivos secantes tipo naftenatos metálicos recomendados para la resina alquídica (según hoja técnica proporcionada por el proveedor).

Metal	Proporción en la fórmula (%)
Cobalto	0,4 a 0,7
Calcio	0,1 a 0,24
Plomo	Hasta 1
Manganeso	0,3 a 1

Fuente: Proveedor de DuPont Performance Coatings de Venezuela, C.A

A.3: Contenido de material no volátil en las resinas alquídica y acrílica.

Tipo de resina	% de sólidos
Alquídica	de 49 a 51 %
Acrílica	De 59 a 61 %

Fuente: Proveedor de DuPont Performance Coatings de Venezuela, C.A

A.4: Modelo de la matriz causa-efecto aplicada a los técnicos de laboratorio de desarrollo y calidad expertos en este tipo de productos.

Causa	Efecto		TOTAL
	Tiempo de secado alto	Poca resistencia a la corrosión	
	10	10	
Sustratos sin recubrimiento anticorrosivo			
Pocas insaturaciones en la resina			
Falta de aditivos anticorrosivos			
Incorrecta aplicación del producto			
No seguir recomendaciones de la hoja técnica			
Pigmentos sin aditivos anticorrosivos			
Uso incorrecto de la hoja de balanceo			
Falta de forma cuantitativa de medir el TS			

A.5: Análisis de varianza realizado por el software estadístico MINITAB para la variable de respuesta viscosidad stormer.

Regression for Mixtures: V storm versus S-5, S-1

Coefficientes de regression V storm (component proportions)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
S-5	2,310	0,2079	*	*	2,235
S-1	4,544	0,2079	*	*	2,235
S-5*S-1	-4,710	0,9318	-5,05	0,000	3,885

S = 0,385982 PRESS = 3,59885
R-Sq = 83,94% R-Sq(pred) = 79,58% R-Sq(adj) = 82,25%

Analysis of Variance for V storm (component proportions)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	2	14,7929	14,7929	7,3964	49,65	0,000
Linear	1	10,9868	10,9868	10,9868	73,75	0,000
Quadratic	1	3,8061	3,8061	3,8061	25,55	0,000
Residual Error	19	2,8307	2,8307	0,1490		
Lack-of-Fit	8	2,6753	2,6753	0,3344	23,67	0,000
Pure Error	11	0,1554	0,1554	0,0141		
Total	21	17,6236				

Unusual Observations for V storm

Obs	StdOrder	V storm	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
18	20	2,280	3,344	0,114	-1,064	-2,88R

R denotes an observation with a large standardized residual.

A.6: Análisis de varianza realizado por el software estadístico MINITAB para la variable de respuesta L abs (intensidad de color).

Regression for Mixtures: L abs versus S-5, S-1

Estimated Regression Coefficients for L abs (component proportions)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
S-5	78,064	3,208	*	*	2,235
S-1	79,609	3,208	*	*	2,235
S-5*S-1	-4,168	14,374	-0,29	0,775	3,885

S = 5,95419 PRESS = 843,629

R-Sq = 1,21% R-Sq(pred) = 0,00% R-Sq(adj) = 0,00%

Analysis of Variance for L abs (component proportions)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	2	8,233	8,233	4,117	0,12	0,891
Linear	1	5,251	5,251	5,251	0,15	0,705
Quadratic	1	2,982	2,982	2,982	0,08	0,775
Residual Error	19	673,595	673,595	35,452		
Lack-of-Fit	8	615,287	615,287	76,911	14,51	0,000
Pure Error	11	58,308	58,308	5,301		
Total	21	681,829				

Unusual Observations for L abs

Obs	StdOrder	L abs	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
1	18	89,930	77,990	1,856	11,940	2,11R

R denotes an observation with a large standardized residual.

A.7: Composición de cada tipo de sustancia presente en las formulaciones de los productos A y B.

Agente anticorrosivo:

99% ag anticorrosivo

1% ag anticorrosivo B.

Aditivo antipiel:

1,3% S-9.

5% S-1.

3% aditivo antipiel.

91% Otros solventes.

Resina acrílica:

22%. S-1
5,4%. S-9
10%. S-5
60% Resina acrílica.
3% Otros components.
Solvente. S-7
99,51%. S-7

Solvente S-1.

20% S-9
79.49% S-1

Solvente S-5:

99,87% S-5

Solvente S-2:

99,8% S-2

Solvente S-3:

100% S-3

Aditivo secante A:

61% Aditivo secante A
39% S-4

Aditivo secante B:

54% Aditivo secante B
46% S-4

Aditivo secante C:

45% Aditivo secante C
55% Otros solventes

Aditivo antisedimentante:

86,26% S-1
7,7% Pigmento A
3,5% S-10
2,4% S-11
0,14% S-12

Aditivo para la apariencia:

40% S-1
6% aditivo G-1

53% S-5

1% S-2

Dispersión acrílica amarilla:

31,5% resina acrílica

4,2% S-5

12,5% S-1

A.8: Aspecto parcial de la matriz en la hoja de balanceo realizada para los productos A y B.

INGREDIENTE	Cantidad	PIGMENTO	BINDER	SÓLIDOS	A antc	P B	P N2	P A	P Am	Res alquidica	Res acrílica	S-5	S-2	S-19
A antc	6,02	6,02		6,02	5,9598	0,0602								
P A	0	0		0				0						
P N2	0	0		0			0							
A G 3	0		0	0										
A G 2	0		0	0										0
Res alquidica	44,26		22,13	22,13						22,13				
Res acrílica	0		0	0							0	0		
Disp A acrílica	0,42	0,20232576	0,080829	0,28315476				0,007258	0,2016		0,07938	0,03087		
Disp acrílica	12,37	1,003207	4,4910522	5,4942592			1,003207				4,4910522	1,676259		
Disp alquidica	0	0	0	0			0			0		0		
S-5	10,47			0								10,45639		
S-2	0			0									0	
S-3	10,47			0										
S-4	0			0										
S-6	1,75			0										
S-12	0			0										
S-13	0			0										
S-7	0			0										
S-1	0			0										
A sec A	0,65		0,3965	0,3965										
A sec B	0,65		0,351	0,351										
A apar 2	0	0	0	0				0						
A sec C	0,65		0,2925	0,2925										
A ants	2,85	0,21945		0,21945				0,21945						
A antp	9,42			0								0	0	
A apar	0		0	0										
TOTAL	99,98	7,44498276	27,7418812	35,18686396	5,9598	0,0602	1,003207	0,226708	0,2016	22,13	4,5704322	12,16352	0	0

Datos de entrada	
PESO POR GALÓN	% SÓLIDOS POR VOLUMEN
11,94	100
6,44	100
15	100
3,5	100
3,55	47,02
3,77	42,02
3,81	55,24
5,955	40,66
3,715	37
3,81	#DIV/0!
3,34	0,00
3,07	0,00
3,26	0,00
2,81	0,00
3,41	0,00
3,78	0,00
4,23	0,00
3,64	0,00
3,28	0,00
4,16	44,74
3,54	44,47
3,39	7,85
3,67	50,06
3,395	5,57
3,03	0,00
3,308	5,67

A.9: Listado de materias primas presentes en los productos A y B, con las cantidades especificadas según la fase en que se encuentre el producto.

MATERIA PRIMA	CARGA INICIAL EN EL TANQUE	ADICIÓN NECESARIA PARA EL TANQUE	TOTAL DE INGREDIENTES EN EL TANQUE	PILOTO A CARGAR SEGÚN CANTIDAD 10000	PILOTO INICIAL
			TANQUE =>		
A ante	6,02		6,02	0	602,1204241
P A			0	0	0
P N2			0	0	0
A G 3			0	0	0
A G 2			0	0	0
Res alquídica	44,26		44,26	0	4426,885377
Res acrílica			0	0	0
Disp A acrílica	0,42		0,42	0	42,00840168
Disp acrílica	12,37		12,37	0	1237,247449
Disp alquidica			0	0	0
S-5	10,47		10,47	0	1047,209442
S-2			0	0	0
S-14			0	0	0
S-3	10,47		10,47	0	1047,209442
S-4			0	0	0
S-6	1,75		1,75	0	175,035007
S-7			0	0	0
S-12			0	0	0
S-13			0	0	0
S-18			0	0	0
S-1			0	0	0
A sec A	0,65		0,65	0	65,0130026
A sec B	0,65		0,65	0	65,0130026
A sec C	0,65		0,65	0	65,0130026
A ants	2,85		2,85	0	285,0570114
A antp	9,42		9,42	0	942,1884377
A apar			0	0	0
A apar 2			0	0	0
TOTAL	99,98	0	99,98 ✓	10000	10000

A.10: Aspecto de las celdas de la hoja de balanceo donde se observan los porcentajes de solventes y su relación entre ellos.

Solventación		
Código	Cantidad	%
S-5	12,1635	22,0404
S-2	0	0
S-14	0	0
S-3	10,4728	18,9768
S-6	1,73513	3,14406
S-4	0,5525	1,00113
S-7	0,2017	0,36548
S-20	0	0
S-18	0,50392	0,91311
S-1	29,5536	53,5514
S-12	0,00399	0,00723
S-13	0,00022	0,00039
Otros S	0	0
TOTAL	55,1874	100

A.11: Aspecto de las celdas de la hoja de balanceo que indican los porcentajes de los ingredientes del binder y su estatus.

Composición de binder			Status del Binder	VALORES TEÓRICOS RECOMENDADOS		
Código	cantidad	%			MÍNIMO	MÁXIMO
Res alquídica	22,13	28,4715	NO OK	Res alquídica	35	60
Res acrílica	4,57043	5,88012	NO OK	Res acrílica	35	60
A G 2	0,00145	0,00186	OK	A G 2	0	0,5
A G 3	49,985	64,3085	NO OK	A G 3	0	0,5
A sec B	0,351	0,45158	OK	A sec B	0,4	0,8
A sec C	0,2925	0,37632	NO OK	A sec C	0,4	0,8
A sec A	0,3965	0,51012	OK	A sec A	0,4	0,8
Otros	0	0		Otros		
TOTAL	77,7269	100				

A.12: Encabezado de la hoja de balanceo realizada.

06/05/2011	PROGRAMA PARA DESGLOSAR FÓRMULA DE PRODUCTOS	
	ALQUÍDICOS	
CLIENTE:	Sólidos por peso: 25,8186047 %	
CÓDIGO:		
DESCRIPCIÓN:		
DATOS/LOTE:	Peso/Galón:	4,31552326
CANTIDAD A CARGAR	100 kilos	

A.13: Principios y procedimientos de las pruebas de evaluación en la dispersión.

PRUEBA	PRINCIPIO	RECURSOS	PROCEDIMIENTO
FINURA (ASTM T1210)	Se basa en determinar en forma visual el punto donde el producto pigmentado pierde su textura y comienzan a verse gránulos, cuando se vierte sobre una barra de acero.	- Barra de acero con escala 0 a 1,5 mils o escala de 0 a 4 mils. - Hoja de acero	Se deposita una cantidad suficiente de dispersión en la parte superior de la barra. Se coloca la hoja de acero sobre la muestra con una inclinación de 45° aprox y se corre a lo largo de la barra a una velocidad uniforme y moderada. La forma que toma que toma la muestra luego de realizar el deslizamiento debe ser una línea recta. No se debe esperar más de 10 s antes de realizar la lectura ya que el solvente se evapora y la lectura sería errónea. Se examina la barra a 20-30° sobre la horizontal y se toma el valor donde la apariencia del producto sea predominantemente granulosa.
INTENSIDAD DE MATIZ (ASTM D2805)	Se basa en la reducción del tono puro del pigmento mediante la adición de dispersión blanca y permite determinar el poder de tinte de un pigmento respecto al de una muestra estándar. La intensidad de matiz esta representada por la coordenada L, la cual mide el grado de claridad u oscuridad que presenta la dispersión.	- Láminas de aluminio - MAC - Colorímetro - Pistola de succión - Horno - Cronómetro	Se mezcla la dispersión a evaluar con una dispersión blanca, solventes y otros componentes que conforman el vehículo madre y se agita para obtener una mezcla homogénea. Se aplica sobre una lámina de aluminio usando una pistola de succión y se hornea a T= 60 °C durante 20 minutos, con previo oreo de 15 minutos. Luego, se deja enfriar la lámina y con el uso del MAC se realiza la lectura de las coordenadas (L, a, b). Paralelamente se realiza el mismo procedimiento usando el estándar de la base a evaluar, para luego realizar una comparación entre ambas medidas. Cabe destacar que para todas las dispersiones a excepción del blanco, a menor valor de la coordenada L, mayor poder de tinte de la dispersión.
VISCOSIDAD STORMER (ASTM: D562)	Se basa en que la viscosidad de un material puede ser medida como la carga en gramos requerida para producir un coeficiente específico de esfuerzo cortante.	- Viscosímetro Stormer - Termómetro - Cronómetro - Recipiente de 1/8 de galón	Se coloca la muestra en un de 1/8 de galón. Se agita y se ajusta la temperatura a un valor de 25 (± 1)°C. Se coloca sobre la plataforma móvil del viscosímetro y se eleva hasta que la superficie de la muestra coincida con la línea de graduación del rotor. Se colocan pesas sobre un platillo, las cuales hacen girar el rotor. La lectura se realiza tomando el tiempo que tarda la aguja del controlador de revoluciones en dar una vuelta completa. Con el tiempo y el peso utilizado se emplea una tabla para hallar el valor de viscosidad en Krebs o en Poise.

A.13: Principios y procedimientos de las pruebas de evaluación en la dispersión (continuación).

PRUEBA	PRINCIPIO	RECURSOS	PROCEDIMIENTO
ESTABILIDAD (ASTM: D1849)	Se fundamenta en la observación de los cambios que puedan ocurrir a la dispersión al dejar la muestra una cierta cantidad de horas en un horno a 60 °C.	• Espátula	Se llena completamente un recipiente de 1/8 de galón, se tapa bien y se introduce en el horno de 60 °C por el tiempo fijado. Transcurrido el tiempo, se saca del horno, se deja enfriar y se miden propiedades como finura, viscosidad stormer, etc. De igual forma se observa el aspecto general para ver si existe precipitados, separación de fases, cambios de color, etc.
VISCOSIDAD COPA FORD (ASTM: D1200)	Este método se basa en la velocidad de flujo de la muestra a evaluar a través de un orificio de diámetro conocido.	• Copa FORD • Soporte para copa FORD • Cronómetro	Se coloca la copa FORD en el soporte, se llena completamente con el producto al que se le quiere determinar la viscosidad, cuidando que no se escape por el orificio inferior de la copa. Una vez llena, se permite la salida del producto por el orificio inferior e inmediatamente se acciona el cronómetro. Cuando se deje de observar un flujo constante del producto, se detiene el cronómetro y se toma nota del tiempo transcurrido.
BRILLO (ASTM: D523)	Se fundamenta en la medición del porcentaje de luz reflejada por la película de pintura una vez que ha secado completamente.	• Lámina con la película de pintura ya aplicada y completamente seca • Brillómetro	En el brillómetro se debe seleccionar el ángulo de inclinación con el que se quiere medir el % de luz reflejado por la película de pintura aplicada sobre la lámina; puede ser 20°, 60°, 85° o combinaciones de ellos. Se introduce la lámina en el sitio destinado para ello, y se acciona el equipo, el cual emite un rayo de luz y posteriormente proporciona el resultado.
ESPESOR (Norma ISO 2360)	Es una prueba no destructiva que hace uso de la inducción magnética para determinar el espesor de película sobre sustrato magnético y de corrientes de Eddy para determinar el espesor sobre metal no magnético.	• Lámina con la película de pintura ya aplicada y completamente seca • Medidor de espesor	En el equipo se debe seleccionar el modo de trabajo de acuerdo al material que este hecho la lámina sobre la cual se aplicó el producto. En la lámina se coloca el sensor de equipo y se obtiene de inmediato el resultado del espesor de la película. Esto se hace en varias partes de la lámina, y el equipo muestra un promedio de todas las mediciones realizadas.

A.13: Principios y procedimientos de las pruebas de evaluación en la dispersión (continuación).

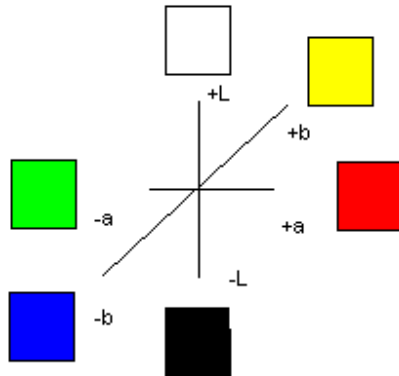
PRUEBA	PRINCIPIO	RECURSOS	PROCEDIMIENTO
TIEMPO DE SECADO (ASTM: D1640)	Se fundamenta en que el tiempo para alcanzar las etapas definidas de secado se determina tocando la película con los dedos en una manera especificada para cada tipo de secado que se desee medir.	• Cronómetro	Sec. Al tacto: Una vez que se ha finalizado la aplicación del producto sobre la lámina, se acciona el cronómetro y se comienza a toca con la yema de los dedos la película aplicada, hasta que no quede marca sobre la película ni mancha sobre el dedo. Sec duro: El punto en el secado cuando el dedo pulgar puede ser presionado firmemente sobre la película y doblado a un ángulo de 45 °C sin dejar una marca permanente ; en otras palabras, una marca que no puede ser quitada con una ligera pulitura de la película con los dedos.
VISCOSIDAD COPA FISHER (ASTM: D3794)	Este método consiste en la determinación del tiempo requerido para que cierta cantidad de pintura, a una temperatura específica, fluya a través del orificio de una copa de acero con dimensiones y diámetro de orificio conocidos.	• Termómetro • Copa Fisher. • Cronómetro. • Aproximadamente 1/4 galón de muestra a evaluar. • Cilindro graduado de 50 mL	Se llena la copa con el producto a evaluar, cuidando que no se escape el producto por el orificio, una vez lleno, se coloca la copa sobre el cilindro de 50 mL y se permite la salida de la muestra, inmediatamente se acciona el cronómetro y cuando se ha llenado completamente el mismo, se detiene el cronometro y se toma nota del tiempo transcurrido.

A.13: Principios y procedimientos de las pruebas de evaluación en la dispersión (continuación).

PRUEBA	PRINCIPIO	RECURSOS	PROCEDIMIENTO
CONTENIDO DE SÓLIDOS (ASTM:	El método consiste en determinar porcentualmente, la pérdida de material volátil de una cantidad de muestra, cuando ésta es sometida a condiciones definidas de tiempo y temperatura y en algunos casos en presencia de solventes que permitan expandir el material para facilitar la prueba	• Balanza analítica • Tinas de aluminio • Horno de (105 ± 5) °C • Desecador	1. Pese el platillo de aluminio con una precisión 0,1 mg. Registre el peso como “P1”. 2. Transfiera al platillo la cantidad de muestra para el producto a ensayar (Ver Tabla I). Registre el peso como “P2”. 3. Introduzca el platillo con la muestra en el horno por el tiempo descrito en la Tabla I. 4 .Al finalizar el tiempo establecido para el ensayo, retire el platillo del horno e introdúzcalo en el desecador por un tiempo prudencial. 5. Pese el platillo con la muestra seca. Registre el peso como “P3”. 6. Realice el ensayo por duplicado. 7. Calcule el % de sólidos de cada determinación con la siguiente fórmula y promedie los resultados: % Sólidos = (P3 - P1) / (P2 - P1) * 100
CUBRIMIENTO SECO DE PINTURAS (ASTM: D6762)	Tratar que una pintura aplicada manualmente por spray, cubra completamente un monitor standard determinado por el cliente, según las características del producto.	Láminas de acero 4"x12"x32", lijadas y sin fosfato. - Medidor de espesor de película seca. - Lámpara Macbeth con luz de día o su equivalente. - Tirro de 1 pulgada de ancho. - Monitores de cubrimiento, según lo especificado por el cliente para la línea del producto.	1. Colocar el monitor autoadhesivo en el lado derecho de la lámina. 2. Colocar el tirro de forma de cubra tanto el monitor como la lámina, dejando la parte superior de la misma descubierta. 3. Aplicar un pase de pintura (con aplicación por succión) 4. Despegar el próximo tirro y aplicar otro pase de pintura. Repetir este paso hasta terminar de pintar toda la lámina. 5. Cuando este seca la lámina, medir el espesor en la parte de la lámina donde ya no observe el monitor.

APENDICE B

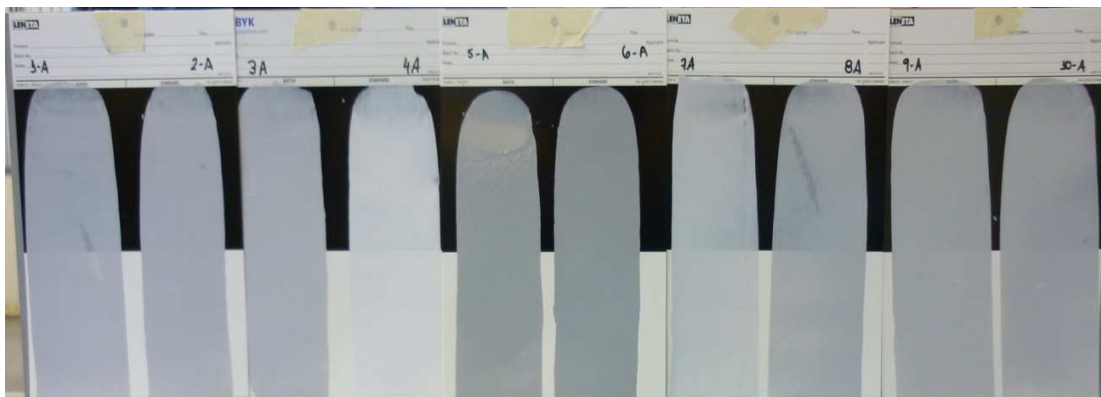
B.1: Coordenadas del color (medidas como intensidad del color)



B.2: Algunas de las pre mezclas realizadas en el diseño de experimento.



B.3: Algunas de las intensidades de matiz observadas en las pre mezclas del diseño de experimento.

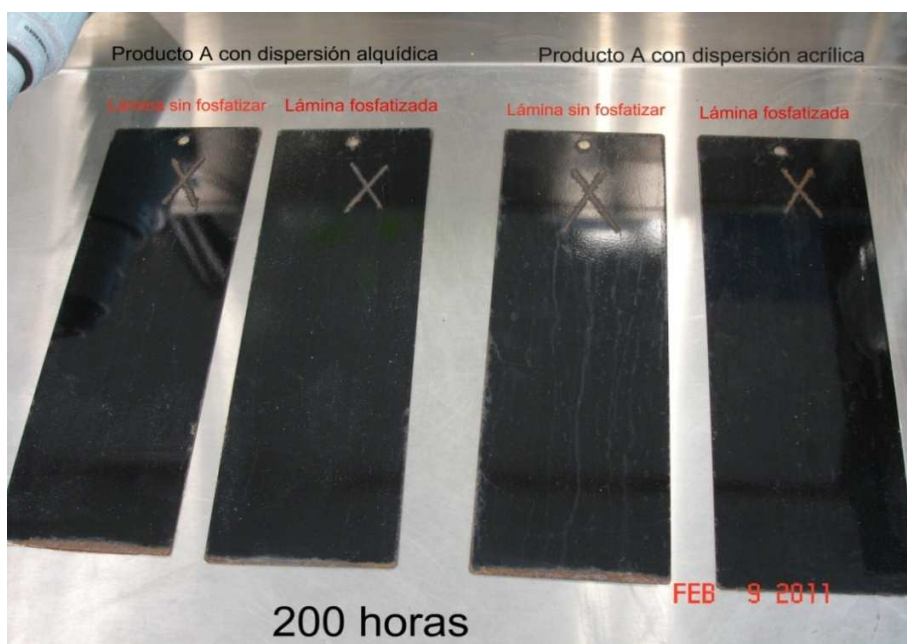


B.4: Aspecto de las láminas aplicadas con el producto A tras 100 horas sometidas a la prueba de resistencia a la corrosión.





B.5: Aspecto de las láminas aplicadas con el producto A tras 200 horas sometidas a la prueba de resistencia a la corrosión.





B.6: Aspecto de las láminas aplicadas con el producto A tras 300 horas sometidas a la prueba de resistencia a la corrosión.

