

201, 49

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

JOSE LUIS MARTINEZ MADARIAGA

NUEVAS APLICACIONES Y AVANCES EN
RESINAS ALCIDICAS , "ALQUIDALICAS "



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

<u>CAPITULO</u>		<u>PAGINA</u>
I.	INTRODUCCION	1
II.	CLASIFICACION DE RESINAS ALQUIDALICAS	5
III.	REACCIONES QUIMICAS	9
IV.	MATERIA PRIMA	36
V.	MANUFACTURA	55
VI.	SEGURIDAD Y CONTAMINACION	82
VII.	CONTROL DE CALIDAD Y ESPECIFICACIONES	109
VIII.	USOS	125
IX.	PARTE EXPERIMENTAL	179
X.	CONCLUSIONES	203
XI.	BIBLIOGRAFIA	206
APENDICE	COLOCACION DE TABLAS, FIGURAS Y GRAFICAS.	213

I.- INTRODUCCION.

Las resinas alcídicas fueron definidas como el producto de reacción de un alcohol y un ácido por Kienle (3). Posteriormente se le han atribuido diferentes sinónimos tales como: resinas alquidálicas (alkidálicas), alquidal. Estas resinas son la base de un gran número de recubrimientos como son pinturas y tintas; y recientemente se han encontrado nuevas aplicaciones en la formulación de adhesivos, cerámica, partes electrónicas, etc.

Las propiedades de estas resinas están gobernadas principalmente por su composición, por otra parte, son grandemente afectadas por variaciones en los procesos de síntesis.

Actualmente la definición estricta de un alquidálico es el producto de reacción de un aceite, un poliol y un ácido policarboxílico.

En este trabajo el término "alquidal modificado" va a ser utilizado para describir las modificaciones químicas que son llevadas a cabo durante su preparación, por ejemplo: si el estireno es adicionado durante la preparación la resina será considerada como alquidal estireno. Otro término que se define es la "mezcla alquidálica" como la unión física formada por la "reducción" en frío con otro material el cual puede ser otra resina o material

polimérico, por ejemplo: un alquidial con nitrato de celulosa (ver capítulo materia prima) será considerado como una mezcla alquidial-nitrato de celulosa.

Cabe mencionar que en la literatura, éstos términos son a veces utilizados como sinónimos, lo que acarrea confusiones que deberán ser definidas, obteniendo la composición y la descripción del proceso.

Realmente este tipo de resinas son utilizadas en su mayor parte como soluciones en disolventes (generalmente hidrocarburos), en un rango del 30 al 70% en peso.

El presente trabajo, tiene como objetivo principal presentar los más recientes avances en el campo de las resinas alquidálicas con respecto a su manufactura, análisis y usos, esperando con esto contribuir al conocimiento de todas aquéllas personas que estén interesadas en éste tipo de resinas.

En el capítulo de reacciones químicas, se revisa un modelo de gelación, - además de la adición de anhídrido maléico por Diels-Alder. En el capítulo de Materia prima se ven todos los materiales principales que intervienen en la fabricación de las resinas alquidálicas, así como una lista de modificadores y sus efectos.

Más adelante, en el capítulo de Manufactura, encontraremos los diferentes tipos de procesos, por los cuales se preparan éstas resinas; la aplicación de un sistema de computación para dichos procesos, finalmente se proponen métodos para regenerar o retardar la gelación.

En el capítulo de Seguridad y contaminación, se establece un programa para el manejo adecuado de los disolventes, además se revisan las resinas solubles en agua y las de altos sólidos para eliminar los problemas de contaminación.

En el capítulo de Control de Calidad, se da un enfoque de las nuevas técnicas de análisis propuestas por varios autores, para la caracterización de las resinas alquidálicas. El capítulo de Usos, nos mostrará además de la utilización común de las resinas en recubrimientos, los nuevos campos de aplicación, tales como: adhesivos, partes electrónicas, cerámica y otras más que son ajenos a recubrimientos.

Finalmente, en la parte experimental, se llevaron a cabo dos experimentos: el primero para comparar la preparación de una resina alquidal por dos rutas diferentes y el segundo, para estudiar el efecto de un modificador sobre las propiedades finales de las resinas.

En éste punto, quiero agradecer al Dr. Salmón del Instituto de Química, por la ayuda prestada al proporcionar gran parte de la materia prima para la - realización de la parte experimental.

II.- CLASIFICACION DE RESINAS ALQUIDALICAS

Los alquidállicos son soluciones que están listas para su mezclado en frío con otras resinas o polímeros, para su uso en acabados finales, como: vehículos en los cuales se adicionan al pigmento antes de mezclarlo con otra resina o para unirlo con pigmento para formar pinturas alquidállicas; más del 70% de los alquidállicos producidos, son manejados en uno de los siguientes caminos: para producir algún tipo de pintura, barniz y lacas, para usos industriales o del hogar, cerca de la mitad de los alquidállicos son vendidos por sus productores a otros que son los encargados de llevar a cabo las operaciones finales de manufactura de una pintura o algún otro recubrimiento.

El resto de los alquidállicos son transformados directamente por sus productores, para algún otro uso.

Debido a la amplia variedad de alquidállicos comerciales, éstos han sido clasificados por la industria de los recubrimientos, la clasificación más comunmente usada está relacionada principalmente a la clase de ácido graso empleado.

Secante: El ácido graso tiene una estructura insaturada en cantidades suficientes para producir una película delgada (1-3 mm.), ésta se forma por la polimerización de las partes no saturadas por acción del oxígeno. El proceso -

de polimerización y la estructura del polímero son extremadamente complejos y no se conocen bien.

No secante: la cantidad de estructura insaturadas en el ácido graso es de tal manera, baja que la polimerización no ocurre o es muy pequeña. Los alquidáticos secantes son usados únicamente como vehículos en recubrimiento; los no secantes son mezclados con otros materiales para dar productos terminados.

Obviamente, esta clasificación es algo arbitraria y varios grados de secamiento pueden existir como un material de nomenclatura; los alquidales - que son intermediarios en este principio, son algunas veces considerados - como secantes.

El contenido de ácido graso puede ser adicionado como: Triglicérido, que es el aceite vegetal o animal que (antes de la comercialización de los ácidos grasos eran la única fuente de los mismos), o como ácidos grasos de coco, Aceite de pino, soya y linaza.

Los alquidáticos son clasificados también de acuerdo a la cantidad de aceite y anhídrido presente, las composiciones reconocidas son:

TIPO	ACEITE (%)	ANHÍDRIDO (%)
Corto	35-45	35
Medio	46-55	30-35
Largo	56-70	20-30
Muy largo	arriba de 70	20

El contenido de cualquier ingrediente en una resina alquidálica puede ser definido y determinado por la siguiente expresión:

$$\% \text{ Peso de X} = \frac{\text{Peso de X cargada de alquidal}}{\text{Peso teórico del alquidal terminado}} \times 100$$

Donde X puede ser anhídrido ftálico, aceite, ácido graso, poliol u otro reactivo. El uso de concepto de cantidad de aceites y alquidálicos secantes y no secantes, producirá la siguiente descripción:

Alquidal secante 60% aceite o con menos precisión alquidálica, secante de longitud de aceite larga.

Donde los ácidos grasos son utilizados, en lugar de aceite se requiere otro tipo de nomenclatura por ejemplo: un alquidálico preparado de ácido

isofáltico puede describirse mejor por porcentaje de contenido de ácido grso.

Esta presentación goza de popularidad a raíz del empleo de ácidos grasos de Aceite de pino. Sin embargo, si el alquidáltico contiene 60% de ácido graso y es llamado alquidal de 60% de ácido graso pentaeritritol - isoftalato.

Comparaciones entre el sistema de longitud de aceite y el porcentaje de ácido graso puede realizarse estequiométricamente convirtiéndose el peso de - ácido graso al peso de una cantidad molar equivalente del triglicérido.

III.- REACCIONES QUIMICAS

a).- Concepto de punto de Gel.

El concepto de "gelación" es un punto de vista muy importante para la comprensión, de las características de una resina.

La interrogante planteada será, ¿qué es? el "punto de gel" de una resina.

La siguiente hipótesis planteada por E-G Bogalek (1) nos presenta un concepto completamente adecuado que además concuerda con el concepto de punto de Gel Teórico de Flory (2) quien aplicó los principios estadísticos para explicar dicho punto.

El concepto de gelación propuesto se muestra en la figura 1. Como un incremento en el peso molecular donde una extensión crítica de la reacción es alcanzada y la formación de infinitos tipos de "redes moleculares", llega a ser probable. Este es el "punto de gel" teórico como lo predice la teoría de Flory.

El tamaño exacto de las partículas o agregados moleculares es desconocido por esto las llamaremos microgels.

Estas partículas pueden ser moléculas de gran tamaño o agregados moleculares, que se encuentran dispersas en la zona de peso molecular más-

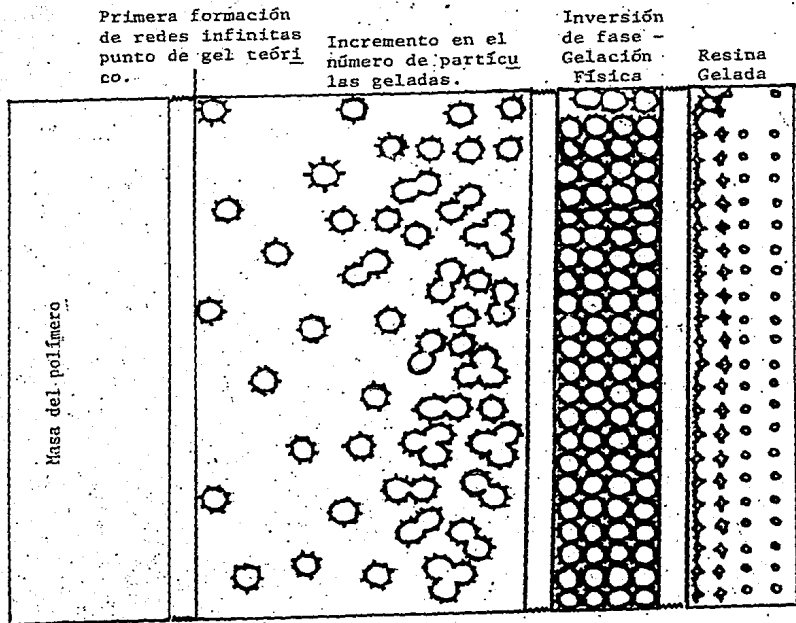


Fig. 1. Modelo propuesta para el proceso de gelación

bajo del polímero donde permanecen rodeados por la fase continua. Estas partículas coloidales microgeles están estabilizadas en suspensión, quizá por un arreglo del tipo micelar de las moléculas más polares o por adsorción de una doble capa.

Como consecuencia de esta estabilización después de la separación de fase, los microgeles tienen baja probabilidad de reaccionar con cada una de las otras, en una relación apreciable y la reacción con moléculas pequeñas de la fase continua se retarda en gran forma debido a esta heterogeneidad de fase.

Como la Esterificación prosigue el número de partículas se incrementa, pero debido a las posibilidades limitadas de crecimiento de partículas, el tamaño de cada una permanece a dimensiones coloidales.

Finalmente se alcanza un punto donde el número de microgeles llega a ser tan grande que ellos no pueden mantenerse separados por la acción repulsiva de la capa estabilizadora en el volumen restringido de la fase continua. En este momento las partículas flocularán y podrán reaccionar con otras de tal manera que estabilizarán, la estructura de -- agregados poco firmes, como sucede por ejemplo en la gelación de dispersiones de latex. Debido a esto una inversión de fase ocurre y los microgeles floculados constituyen ahora la fase continua, la cual incluye los fluidos residuales absorbidos dentro de su estructura inter-

na.

Esta inversión de fase causa una brusca ascensión en la viscosidad y la inmovilización del flujo líquido, que es donde la resina se encuentra en el "punto de gelación".

La gelación es un fenómeno que es indeseable debido a que la resina se convierte en un material con características plásticas que es casi imposible de manejar.

b).- Funcionalidad y Formulación.

Intentos para racionalizar las observaciones del principio de enlaces cruzados en términos del producto de esterificación, estructura alquidial y concepto de grupos funcionales fué iniciado por Kienle (3), Carothers (4) posteriormente derivó una ecuación matemática que trata de pronosticar la extensión de esterificación necesaria para producir gelación en sistemas que contienen ingredientes con más de dos grupos funcionales.

Las ecuaciones están basadas en las leyes de acción de masas y la suposición que los pesos moleculares en el punto de gel son infinitos.

La ecuación de Carothers es la siguiente:

$$P = \frac{2}{f}$$

Donde:

P = la extensión de la reacción.

f = grado promedio de funcionalidad ó el promedio de grupos funcionales por moléculas.

Esta ecuación se basa únicamente en el uso de equivalentes estequiométricos, debido a la consideración que un exceso de grupos funcionales—por ejemplo hidroxílicos no son reactivos verdaderamente porque no hay grupos carboxilos con los cuales reaccionar. En efecto la funcionalidad del poliol se reduce. Los métodos para evitar la gelación son: Limitando la extensión de la reacción y usando proporciones de reactivos que se desvían de las proporciones estequiométricas, por ejemplo en -- sistemas de condensación un reactivo con una funcionalidad de 3 ó más, puede ver reducida su funcionalidad total a través del uso de un reactivo monofuncional.

La ecuación de Carother cuando es aplicada a compuesto di-funcionales— indica que no existe gelación aún cuando una esterificación del 100% — ocurra.

Cuando esta ecuación se usó para calcular el grado de esterificación —

necesaria para causar la gelación de equivalentes estequiométricos de una mezcla de pentaeritritol y ácido adípico el resultado es 75%. Sin embargo, los valores experimentales observados por Flory para el sistema es 60%.

Flory introdujo la aplicación de probabilidad estadística a la predicción de gelación como un refinamiento lógico para explicar las grandes diferencias reportadas en el caso específico la ecuación simplificada fué:

$$P^2 = \frac{1}{f - 1}$$

Donde:

P = la extensión de reacción a gelación.

f = funcionalidad del pentaeritritol.

Flory también reconoció en su aproximación que no todas las moléculas eran de un tamaño infinito (una molécula infinita es aquella donde cualquier incremento en su tamaño no afectará en lo más mínimo sus propiedades).

Algunos autores como Widerhorn (5) y Patton (6) en un libro, han aplicado algunos aspectos de éstos conceptos a la formulación de resinas. Desafortunadamente estos conceptos matemáticos no son lo suficientemente rigurosos

para aplicarlos con exactitud y deberán ser siempre comprobados por métodos experimentales.

Las desviaciones de esta teoría encontradas en la síntesis de alquidálicas y las razones para éstas han recibido la atención de un gran número de investigadores, quienes han propuesto numerosas modificaciones y factores de corrección a la ecuación de Carothers. Aún con estas modificaciones, los puntos teóricos y reales del punto de gel no corresponden.

Las ecuaciones son de un valor limitado en la formulación de resinas alquidálicas.

Las razones posibles para la discrepancia entre los valores teóricos y prácticos del punto de gel son:

- 1.- Reacciones de esterificación intermolecular que resultan en anillos cerrados (7) que son cadenas terminales.
- 2.- Reacciones laterales que pueden incrementar la funcionalidad sin pérdidas de grupos carboxílicos, dos ejemplos muy comunes son la esterificación del poliálcool (8) y la reacción de ácidos dicarboxílicos insaturados como anhídrido maléico con ácidos grasos insaturados.
- 3.- Dimerización térmica de los ácidos grasos poliinsaturados (9).

- 4.- Las ecuaciones propuestas han asumido que todos los grupos reactivos reaccionan de la misma forma y son disponibles Hopwood (10) - ha mostrado que esto es incorrecto.
- 5.- Los puntos de gel calculados corresponden a la formación inicial de uniones cruzadas mientras que los punto de gel reales representan cantidades significativas de polímeros tridimensionales.

Finalmente para la formulación de Resinas alquidálicas los cálculos -- prácticos se realizan con apoyo a la "experiencia" reunida a través de los años, esto lo revisaremos nuevamente en el capítulo de parte experimental.

c).- Reacciones Químicas.

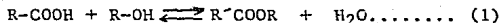
Las reacciones químicas que ocurren durante la preparación de resinas-alquidálicas son las siguientes:

1.- Esterificación.

Es la reacción principal presente en la preparación de resinas alquidálicas, la esterificación es una de las reacciones más familiares en la química orgánica.

Como un sistema de equilibrio la reacción es reversible como se mues--

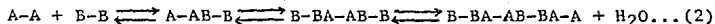
tra en la siguiente ecuación:



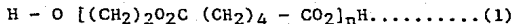
Los principios generales de esterificación y poliesterificación pueden ser aplicados a las resina alquidálicas; Por eliminación de agua el equilibrio se desplaza hacia la derecha y los productos polimerizados resultan a través de un tipo de etapas en procesos de condensación. Mientras que la primera etapa es obviamente una esterificación intermolecular del ácido y alcohol las reacciones subsecuentes pueden además incluir reacciones de este producto no únicamente con los alcoholes b-ácidos originales; si no además con una molécula que ya contenga enlaces éster.

La primera definición de un alquidal como el producto de reacción de polioles y ácidos carboxílicos deberá ser un polímero lineal.

Un ejemplo de poliol como es el etilen glicol que se representará como A-A con un ácido dicarboxílico, como el ácido adípico B-B, reaccionará de la siguiente forma: (donde el éster es A-B)



Una notación convencional de la estructura será:



Donde el número "n" de unidades repetitivas puede representarse por una integral finita, sin embargo este tipo de polímeros ha llegado a ser -- tan importante que es más popularmente conocido como un superpoliesterlineal y no como un alquidálico.

Los polimeros lineales resultan si ambos, el ácido y el alcohol tienen únicamente dos grupos reactivos, sin embargo si introducimos ingredientes con más grupos reactivos, la posibilidad de formar cadenas más --- gruesas y enlaces cruzados entre varias moléculas aumenta. Muchas de las aplicaciones finales de los alquidálicos tienen el requerimiento -- implícito de que esta sea capaz de gelarse, sin embargo esta se desea -- únicamente después que la pintura u otros vehículos de recubrimiento, -- hayan sido aplicados al sustrato, no es deseable antes debido a que -- las Resinas "geladas" son insolubles e infusibles.

Utilizando la definición de alquidálico establecida, un ejemplo simple de un alquidal "libre" de aceite deberá ser el producto de reacción de un poliol como el pentaeritritol y un ácido carboxílico como el ftálico; Utilizando la notación simplificada el pentaeritritol es $B \begin{matrix} B \\ + \\ B \\ B \end{matrix}$ y el ácido Ftálico A-A por el tipo de proceso de condensación; los polímeros de configuraciones no lineales son posibles; estos pueden al final conducir a moléculas de 3 dimensiones que pueden gelar. En este -- punto, la reacción empieza a cambiar de un líquido viscoso a un mate-- rial elástico de viscosidad infinita.

Las resinas producidas durante la preparación de alquidales de ésta forma, se diferencian en grado de polimerización y distribución de peso molecular de -- la mayoría de polímeros formados por procesos de reacción en cadena.

Como se indicó antes las suposiciones en el desarrollo de la teoría decían: - que la reactividad era igual para todos los grupos funcionales similares; y para las reacciones intermoleculares entre los grupos funcionales sobre diferentes moléculas. Estas suposiciones han sido frecuentemente puestas en duda, pero cualquier invalidez, parece influenciar principalmente la concordancia cuantitativa antes que la cualitativa entre la teoría y la práctica.

En general el concepto de que las poliestirificaciones son semejantes a la esterificación de compuestos similares no-funcionales en relación de esterificación, respuesta al catalizador etc., parece más útil.

Sin embargo, en alquidálicos ciertas técnicas utilizadas en esterificación monofuncional, tales como el uso de un exceso molar de un reactivo para ayudar a completar la reacción, debe ser visto en términos de dificultades prácticas de eliminar cualquier ingrediente en exceso, porque éste no llega a ser parte de la estructura del alquidálico o permanecerá como una medida de contaminación que provocará problemas hasta su eliminación.

Debido a las altas temperaturas de reacción, los catalizadores normales utilizadas en la esterificación normal; no pueden utilizarse en las resinas alquidálicas. Catalizadores adecuados se propondrán en el capítulo de Manufac
tura.

2.- Transesterificación.

Transesterificación o intercambio ester se ilustra en la ecuación 3.



Debido a que este tipo de reacciones ocurren entre 2 moléculas de esteres. -
Puede tener importancia en las preparaciones alquidálicas especialmente por
su efecto sobre la distribución de pesos moleculares en el producto final.

La regla de la reacción en preparaciones alquidálicas no es clara, pero ba--
sándonos en la preparación de poliesteres lineales, no podríamos anticipar -
que esta reacción es un factor importante bajo las condiciones usuales de -
preparación de alquidales.

3.- Reacción de Alcohólisis

La alcohólisis o intercambio de grupos alcohólicos está definida por la ecua

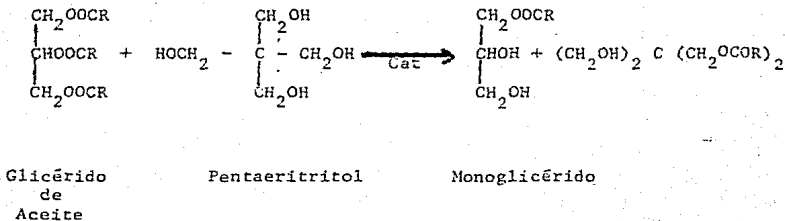
ción 4.

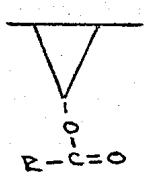


En general, la reacción de alcoholisis se utiliza cuando la resina es en base a un aceite, para obtener un ester parcial adecuado, para producir un polimero lineal en la siguiente etapa que es la polimerización.

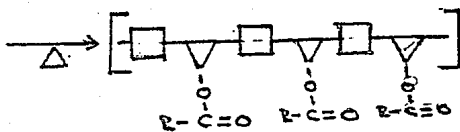
Si el Aceite, Polioliol y Acido fueran agregados juntos, grandes cantidades de polioliol-ftalato se formarían, este producto es altamente insoluble y quedaría como una impureza, provocando problemas hasta su eliminación.

La etapa de reacción es la siguiente:





Acido dicarboxílico



Resina

Donde:



Triol



Acido dicarboxílico

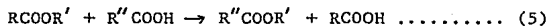
Cuando un ácido dicarboxílico se adiciona al mono glicérido una resina homogénea resulta.

Mucho cuidado deberá tomarse en la conducción de la reacción porque es improbable que cualquier mala distribución de los grupos reactivos que ocurra pueda ser rectificada en la etapa de polimerización.

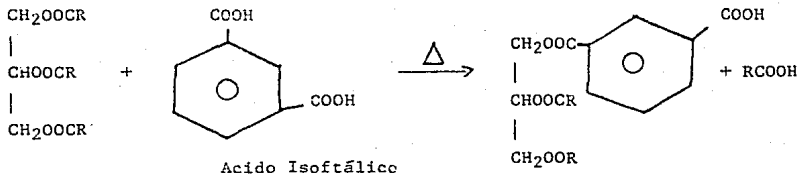
Los catalizadores utilizados en esta reacción son Sosa, Naftenato de Calcio, Compuesto de Plomo; como Litargirio, Naftenato, Compuestos de Litio, como Hidróxido de Litio, Resino-oleato y Carbonato de Sodio. El efecto de los catalizadores y condiciones de proceso serán vistos más ampliamente en el capítulo de Manufactura.

4.- Reacción de Acidólisis.

La reacción de Acidólisis o intercambio de grupos ácidos se representa en la siguiente ecuación.



Esta reacción es la contraparte de la Alcohólisis y también se utiliza cuando la base es un aceite. La reacción en resinas alquidálicas se lleva a cabo únicamente con el ácido isoftálico y tereftálico, a altas temperaturas, sin catalizador el esquema de reacción es el siguiente:

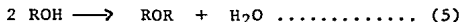


Esta reacción será nuevamente revisada en el capítulo de manufactura.

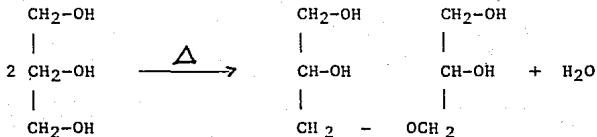
5.- Reacción de Esterificación.

La temperatura de proceso de Resinas Alquidálicas está en un rango de 200-300°C , a la cual otras reacciones, además de esterificación -- ocurre con relativa facilidad.

Una de ellas es la esterificación que representamos con la siguiente ecuación:



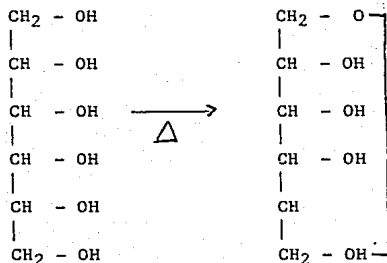
En el caso de la glicerina la reacción es:



Quando se utilizó el proceso de alcoholisis con glicerina en exceso y

un catalizador alcalino la eterificación encontrada a 280°C fué hasta de un 27%. a una temperatura de 240°C, se encontró un 8% de eterificación. Comparándola con el pentaeritritol a la segunda temperatura -- éste no mostró ninguna eterificación.

Otros polioles como el sorbitol son más propensos a la eterificación, debido a que se pueden eterificar internamente.



6.- Reacciones de Acidos Grasos Insaturados.

Las reacciones no carboxílicas de los ácidos grasos que están relacionados con la química de alquidales dependen de la insaturación del -- ácido. Reacciones en las cuales hay un doble enlace o pares conjugados de estos, pueden ocurrir por radicales libres o por Diels-Alder, -- la manera en la cual la reacción procede depende del reactivo, pero -- puede relacionarse al tipo de insaturación en el ácido graso. Reac--

ciones con oxígeno por ejemplo son del tipo de radicales libres; Durante la preparación de alquidálicos la reacción con oxígeno es una reacción lateral indeseable (los alquidálicos en contraste con aceite, nunca son "soplados" con aire), debido al oscurecimiento que provoca en la resina. Modificadores de tipo vinílico (todos aquéllos que son realizados por monómeros del tipo vinol $\text{CH}_2 = \text{CHX}$ donde X puede ser cualquier sustituyente).

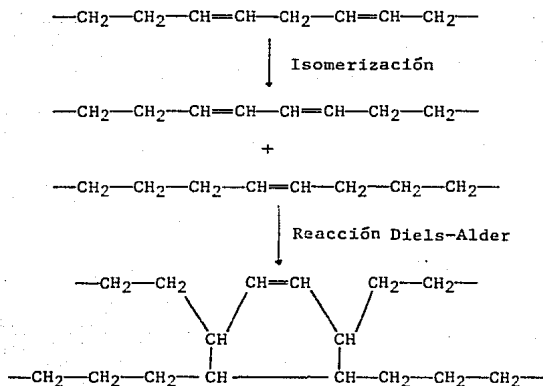
También reaccionan por mecanismo de radicales libres; de este tipo, los más importantes son el acrilonitrilo, isómeros de vinil, tolueno y el estireno (vinil benceno), que reaccionan generalmente con ácidos grasos no conjugados.

A diferencia de los ácidos grasos conjugados que reaccionan con el estireno por Diels-Alder. (Reacción de compuestos carbonílicos α , β no saturados llamados dienófilos con dienos conjugados).

Otras reacciones importantes de Diels-Alder en la preparación de alquidales, incluye la polimerización térmica de ácidos grasos insaturados, la adición de anhídrido maléico y posiblemente la adición de resinas Fenol-Formaldehído.

La polimerización térmica relaciona al menos un ácido graso conjugado, el cual puede formarse por isomerización del doble enlace.

Las ecuaciones siguientes nos mostrarán la reacción:



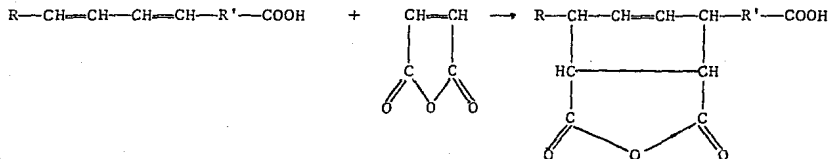
Esta reacción se refiere algunas veces como "cuerpo caliente" porque una alta viscosidad aparece. Los aceites de china (Tung) y oiticica forman "cuerpo caliente" y por lo mismo son poco utilizadas en la manufactura de alquidales. El aceite de Linaza es muy utilizado en la manufactura de Alquidales porque la relación de formación de "cuerpo caliente" a temperaturas moderadas es muy baja, aunque a temperaturas altas se ha encontrado una gran proporción de "cuerpo caliente".

Comparando a 280°C después de 7 horas se encontró una formación de -- "cuerpo caliente" del 70%, contra un 6% a una temperatura de 240°C -- después de 30 horas.

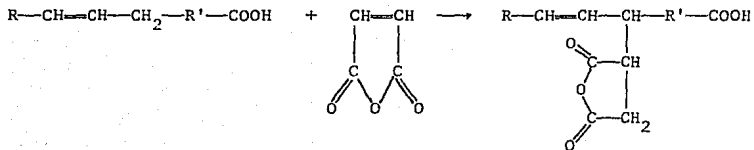
El aceite de soya y los ácidos grasos de aceites altos muestran poca-

polimerización térmica a 240°C.

Los ácidos grasos insaturados que tienen un doble enlace conjugado -- reaccionan con anhídrido maleico por reacción Diels-Alder como se -- muestra en la siguiente ecuación:



Con ácidos grasos que cuentan con únicamente un doble enlace una reacción de otro tipo Diels-Alder ocurre

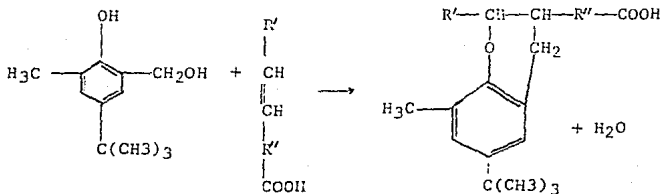


Estas reacciones con anhídrido maleico son empleadas por los químicos para incrementar la viscosidad de alquidámicos, mejorar la calidad y dureza de la película (ver parte experimental).

Otros ejemplo importante de las reacciones de los ácidos grasos insaturados son aquellos, con los condensados fenol-formaldehído, donde

han sido reportadas estructuras Croman.

La siguiente ecuación nos ilustra este tipo de estructura:



Algunos autores (11) consideran que los productos croman se producen a través de una reacción Diels-Alder, sin embargo la química de las reacciones fenol-formaldehído, son extremadamente complejas y otras reacciones que incluyen la condensación iónica pueden ocurrir también.

7.- Reacciones durante la formación del recubrimiento con Alquidálícos secantes.

La polimerización de alquidálícos secantes se inicia por auto-oxidación, estas reacciones han sido ampliamente investigadas con aceites-secantes, en resinas de longitud media y larga; porque su estructura molecular proporciona más sitios de reacción que un aceite no-secante contando la misma composición de ácidos grasos.

El concepto de funcionalidad es una herramienta usual que provee los-

principios cualitativos que gobiernan las polimerizaciones iniciadas por aire como son aquellas de: alquidáticos de secado al aire, barnices y aceites secantes. Para esta discusión es innecesario establecer el tipo exacto de insaturación necesitada para las polimerizaciones de este tipo o también el tipo de enlace químico que resulta.

Si una mol de un triol (G) es esterificada con tres moles de una mezcla equimolar de un ácido graso insaturado (R') con una funcionalidad de "a" y un ácido graso saturado (R) con una funcionalidad de uno, una mezcla al azar de esteres en una relación molar de:

$G(R')_3: 3G(R')_2R: 3G(R')R_2: GR_3$, es obtenida la mezcla, tendrá una funcionalidad promedio de 1.5 a; mientras que cualquier unidad funcional deberá tener una funcionalidad de 2 para producir polímeros lineales, el ácido insaturado utilizado debe tener una funcionalidad de $a \approx 4/3$ para dar un ester que tenga, sobre el promedio reactividad suficiente para polimerizar.

Realmente, debido a la distribución de ácidos sobre el ester, los esteres $G(R')_3$ y $G(R')_2R$ pueden polimerizar aún si "a" es tan baja como uno, porque su funcionalidad sería 3 y 2 respectivamente. Sin embargo, tres métodos para mejorar las propiedades secantes de un aceite son aparentes.

1.- Usando la misma composición del ácido y seleccionando un ácido-

insaturado con una funcionalidad más grande que a.

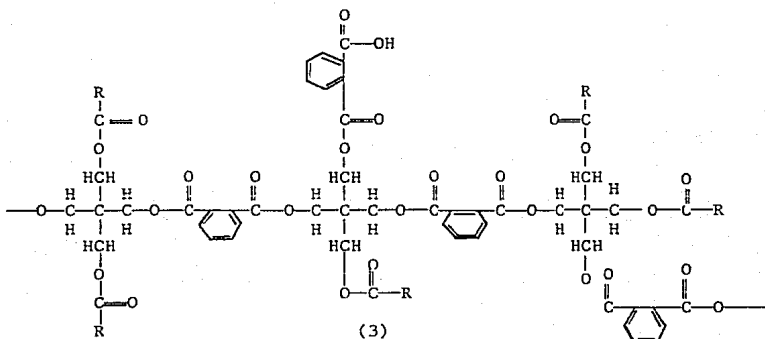
- 2.- Reteniendo el ácido R'', pero incrementando la relación molar de R' : R.
- 3.- Usando un poliol con una funcionalidad hidrofílica más alta.

Asegurando que la mayoría de las moléculas participan en la polimerización, los últimos 2 métodos son preferibles al método 1, el cual -- por virtud de la distribución al azar de ácidos grasos indicados --- arriba, tendrá el número más grande de moléculas con grupos no funcionales.

Por ejemplo para obtener un aceite con una funcionalidad de 2.67 el método 1 requiere el uso de un ácido R' con $a = 1.78$, el método 2 requiere el uso de una mezcla de 2 moles de R' ($a = 4/3$) y 1 mol de R y el método 3 requiere, la esterificación de un poliol con 4 grupos hidrofílicos con 4 moles más que 3, de la mezcla del ácido equimolar -- R' ($a = 4/3$) y R.

En el mismo sentido la preparación de un alquidal es similar al método 3. La porción de poliol-ftalato provee un poliol nuevo de funcionalidad más alta que el poliol utilizado para realizar la resina -- alquidálica. Una distribución al azar de los ácidos grasos podría --

esperarse de estas moléculas poliol-ftalato. Estructuras complejas, algunas de las cuales son similares a la figura siguiente, que ilustra las posibilidades para la incorporación de ácidos grasos (R).



Tomando en cuenta esta situación las propiedades secantes del alquid dependerán de: la funcionalidad del poliol-ftalato, la cual determinarí­a el número de ácidos grasos que pueden reaccionar con el y la funcionalidad del ácido graso "a" la cual influye su capacidad a polimerizar en la presencia de aire. Porque del número más grande de residuos de ácidos grasos en la molécula, los alquidálicos pueden ser hechos, sin pérdidas de las propiedades secantes; de ácidos cuya funcionalidad "a" es también menor para dar buenas propiedades secan

tes en aceites o barnices.

Los comentarios anteriores indican el efecto sobre las relaciones de secado de aceites, barnices y resinas alquidálicas que resultaron del concepto de funcionalidad.

Pero otros factores igualmente importantes están relacionados para la distinción entre estas 3 clases de vehículos de recubrimiento.

El secado es definido como la dureza del vehículo y consecuentemente incluye el efecto de endurecimiento que es proporcionado por la evaporación del disolvente. Un aceite secante es un líquido bajo de viscosidad y muestra cambios pequeños cuando el disolvente se evapora, una resina alquidálica o un barniz que dependen del contenido de aceite, pueden ser un flujo más viscoso y de esta forma proporcionarán mayor dureza cuando el disolvente es evaporado.

Otra distinción entre un barniz y una resina alquidial ilustra otro factor importante en relación de secado; es el peso molecular o distribución de peso molecular presente en el vehículo de recubrimiento.

Si un barniz simple se clasifica como una dispersión de resina en un aceite secante, donde el recubrimiento esencialmente consiste únicamente de moléculas de bajo peso molecular que son capaces de experi--

mentar polimerización. En contraste el alquidal consiste de algunas especies de muy alto peso (comparativamente) molecular.

Cuando la polimerización comienza en el sistema, abarca únicamente moléculas de bajo peso molecular, y algún tiempo transcurre antes de -- que cualquiera de estas moléculas alcance un tamaño que en combinación forme altos pesos moleculares, enlaces cruzados y productos insolubles.

Comparando un alquidal secante este ya contiene moléculas de alto peso molecular, cualquier combinación de estos y aún monómeros de bajo peso molecular, crean moléculas largas y aceleran los enlaces cruzados, Berryman (12) también ha mostrado que la reacción alquidal deberá aproximarse al punto de "gel" para obtener óptimos resultados.

IV.- MATERIA PRIMA

Los reactivos para la fabricación de resinas alquidálicas son los siguientes:

- a).- Aceites y ácidos grasos
- b).- Ácidos carboxílicos
- c).- Polioles
- d).- Modificadores
- e).- Agentes de mezclado

a).- Aceites y ácidos grasos

La composición típica y las propiedades físicas de los aceites y ácidos grasos más usados en la manufactura de resinas alquidálicas se muestran en la tabla # 1.

La extensión y la relación de insaturación en los ácidos grasos secantes tiene una estrecha relación sobre las resinas terminadas.

En general los trienos insaturados contribuyen más a la relación de secado, propiedades de color y dureza de la película que los dienos insaturados.

Los sistemas conjugados son un poco mejor que los no conjugados en el desarrollo de un brillo inicial. Los monoinsaturados y porciones saturadas tienen poca tendencia de secado, los ácidos saturados parecen inhibir la relación de secado, el efecto del tipo de aceite

T A B L A # 1

PROPIEDADES DE LA MATERIA EMPLEADA EN LA
FABRICACION DE RESINAS ALQUIDALICAS

ANHIDRIDOS	E	PM	T (°C) Fus.	T(°C) Eb.	
Ftálico	74.1	148.11	131	295	
Maléico	49.0	98.06	52.8	202	
Succínico	50.0	100.07	120	261	
Trimelítico	96.06	192.12	162	240	
ACIDOS:					
Fumárico	58.8	116.07	287	249	
Benzoico	122.1	122.1	122	249	
Isoftálico	83.1	166.13	347	Sublima	
Tereftálico	83.1	166.13	Sublima a - 402		
POLIOLES:					
	E	PM	T(°C) Dest.	Indice Ref. 25° C	T(°C) Fusión
Etilen Glicol	31	62.07	115	1.430	-
Glicerina	30.7	92.04	290	1.468	-
Penta eritritol	34.0	136.50	-	-	260
Sorbitol	30.4	182.17	-	-	90-100
Trimetilol-Propano	44.7	134.0	-	-	57

Continuación de la Tabla # 1

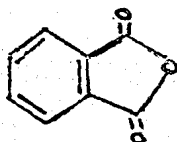
ACEITES Y ACIDOS GRASOS	E	INDICE ACIDEZ	INDICE SAPONIF	INDICE IODO	COLOR GARDNER	VISC. GARDNER	PESO ESP.
Aceite linaza crudo	278	4 Max.	188-195	170-190	12 Max.	A	0.926
Aceite de china	-	8 Max.	190-194	163	12 Max.	H-H*	0.935
Aceite de soya (Polimerizado)	-	10Max.	190-196	70-95	10 Max.	Z ₃	0.948
Aceite de cártamo (crudo)	-	4 Max.	185-194	140-150	12 Max.	A	0.917
Aceite de ricino (Deshidratado)	-	6 Max.	185-195	125-149	6 Max.	G-J	0.930
Aceite de girasol	-	8 Max.	186-94	125	8	G	0.923
Acidos grasos de coco.	-	240- 248	248-258	139-159	3	A	0.900

EXPLICACION DE TABLA # 1

E = Equivalente
 PM = Peso Molecular
 T Fus = Temperatura de Fusión
 T Eb = Temperatura de Ebullición
 T Dest = Temperatura de Destilación
 Indice Ref = Indice de Refracción

FORMULAS ANHIDRIDOS

A. Ftálico



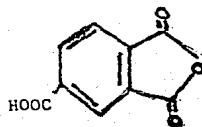
A. Maleico



A. Succínico

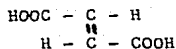


A. Trimelítico

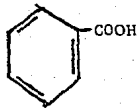


FORMULAS ACIDOS

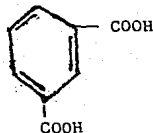
A. Fumárico



A. Benzoico



A. Isoftálico

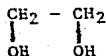


A. Tereftálico

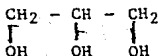


FORMULAS POLIOLES

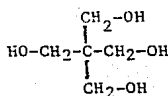
Etilen Glicol



Glicerina



Pentaeritritol

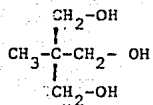


Sorbitol



Trimetilol

Etano



Trimetilol

Propano

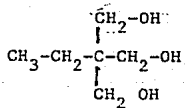


FIG. 1 .- EFECTO DEL TIPO ACEITE SOBRE LAS
PROPIEDADES ALQUIDALICAS

FUENTE DE TRIGLICERIDO ACIDO GRASO .	VALOR DE IODO ^a	PROPIEDAD DEL RECUBRIMIENTO ^b		
		VELOCIDAD DE SECADO	RETENCION DE COLOR	RETENCION ^c DE BRILLO
tung	170	↑	↓	↑
linaza	180			
ricino desh.	155			
girasol	140			
semilla de algodón segre gado.	130-140			
ácidos grasos de aceite de pino.	125			
soya	135			
semilla de algodón	110			
cacahuate ^d	108			
ricino ^d	85			
olivo ^d	85			
coco ^d	9			

^a Gramos de iodo utilizados / 100 gramos de aceite o ácido.

^b Las propiedades se incrementan o mejoran en dirección de la flecha.

^c La flecha de retención de brillo es inversa cuando el alquidal se mezcla con resinas de melámina.

^d Mezclado de los alquidales se requieren para obtener recubrimientos adecuados.

sé muestra en la Figura # 1.

Cuando un ácido graso o un aceite tienen un valor de Iodo de 125- a 135 o más, esto nos indica un valor aproximado de 1.5 dobles enlaces por ácidos, graso, esto conferirá propiedades de secado satisfactorios en la resina terminada. Abajo de estos valores de índice de Iodo los aceites no secan o tienen un tiempo extremadamente largo para formar la película.

Los aceites de linaza y de tung nos dan las mejores velocidades de secado debido a que en estos aceites grupos de ácidos grasos de -- insaturación múltiple predominan sobre los otros.

Los ácidos grasos y aceites con alto valor de índice de Iodo muestran además gran dureza y gran brillo.

Sin embargo los valores de índice de Iodo de ácidos grasos de aceite de pino requieren de una interpretación especial.

Porque este ácido cuenta con resinas ácidas que también absorven-- Iodo y no entran dentro de las reacciones ordinarias de formación de películas.

Para productos de moderada relación de secado y buena retención de color. Los alquidálicos promedio se basan en el aceite de soya de

bido principalmente a su bajo costo y facilidad de obtención comercial. En las últimas fechas la facilidad de obtención de ácidos grasos de aceite de pino le ha dado un ímpetu grande a la fabricación de resinas alquidálicas a base de estos.

Los ácidos grasos modifican las propiedades de las resinas en dos caminos: por su capacidad de controlar la funcionalidad, así de esta manera el crecimiento del polímero y por la naturaleza de sus propiedades físicas y químicas.

Muchos de los ácidos grasos utilizados en las resinas alquidálicas son derivados de los aceites naturales. La naturaleza nos ha proporcionado una gran variedad de glicéridos y ácidos grasos de diferente insaturación y diferente longitud de cadena.

Los ácidos grasos más comunes son los siguientes:

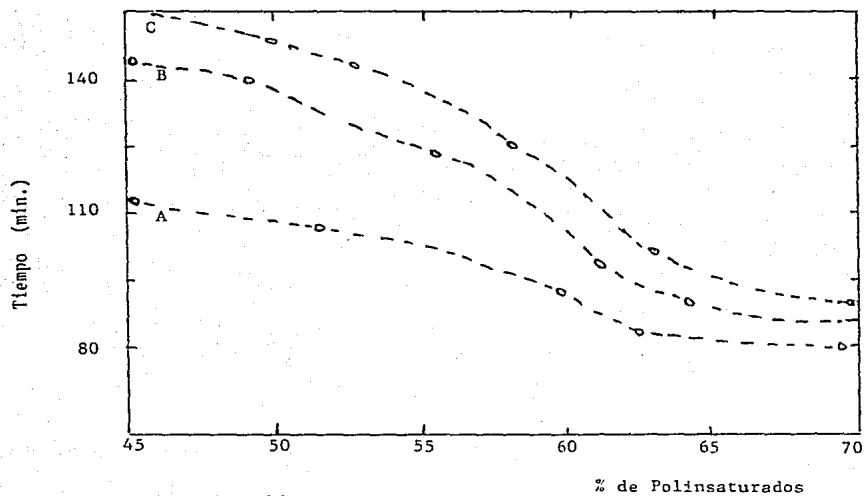
<u>Nombre sistemático</u>	<u>Nombre común</u>	<u>No. átomos C</u>
Dodecanoico	Laurico	12
Hexadecanoico	Palmítico	16
Octadecanoico	Estearico	18
9-Octadecanoico	Oléico	18
9,12-Octadecanodienoico	Linoléico	18
9,12,15-Octadecatrienoico	Eleosteárico	18
12 Hidroxi-9-Octadecanoico	Ricinoleico	18

El grado y la naturaleza de la insaturación en los grupos de los ácidos grasos dictan la susceptibilidad de los aceites de absorber oxígeno para la formación de enlaces cruzados para la formación de la película. Cuando los ácidos grasos presentes en los alquidálicos son derivados de aceites secantes, pueden ocasionar autooxidación a temperatura ambiente, el oxígeno ataca el área insaturada de la molécula de ácido graso.

El mecanismo general de formación de películas es similar a aquel de aceites secantes, sin embargo el peso molecular de un alquidálico es mucho más alto que el de un aceite de glicéridos por esto el número de oxidación necesario para la formación de enlaces cruzados para dar una película es considerablemente menor. Al usar mezclas conocidas de varios ácidos grasos presentes en aceites secantes y semisecantes se ha encontrado un gran número de relaciones cuantitativas entre las propiedades de formación de películas y composición de ácidos grasos. En un alquidálico contando con un 47% de ácidos grasos se ha confirmado que la relación de secado es una función del contenido de poli-insaturación (Fig. 2) esta relación se incrementa rápidamente arriba de un contenido del 50% de ácidos poliénoicos.

Es importante indicar que si el ácido linoléico fuera comercialmen

FIG.2 TIEMPO DE SECADO DE ALQUIDALICOS SIN PIGMENTO



A.- Linaza

B.- Soya

C.- Semilla de algodón

te obtenible ofrecería una ventaja sobre el 65-70% del material comercial, se ha encontrado que la dureza de una película es proporcional al contenido de este ácido poli-insaturado. El desarrollo de color o "amarillamiento" de los esmaltes blancos es proporcional al contenido de ácidos poli-insaturados también. El ácido linoléico es mucho más potente que el ácido linolénico en la producción del desarrollo de color, la siguiente fórmula nos da una idea del "amarillamiento".

$$Y = A(L_1 + 5L_2) + B$$

Donde: Y = grado de amarillamiento

L_1 = ácido linoleico (%)

L_2 = ácido linolénico (%)

A y B = constantes

La ecuación nos muestra que el ácido linolénico es 5 veces más potente que el ácido linoleico en causar amarillamiento.

b).- Acidos carboxílicos

En la Tabla # 1 se muestran las propiedades de los ácidos carboxílicos más utilizados en la manufactura de resinas alquídicas. El ácido más importante es el ftálico el cual se produce y se utiliza en su forma de anhídrido; esto es debido a su bajo costo y a las excelentes propiedades que imparte a los polímeros.

En los últimos años el ácido isoftálico (isomero meta del ácido ftálico) ha llegado a ser muy utilizado como un suplemento y en algunos casos a sustituir totalmente al anhídrido ftálico.

Este material a diferencia del anhídrido ftálico no puede formar estructuras cíclicas intramoleculares lo cual nos proporciona resinas de alto peso molecular y alta viscosidad.

El anhídrido ftálico forma inter-esteres cíclicos, la formación de estos significa que el anhídrido sufre una reducción considerable en su funcionalidad y como resultado un alquidálico de longitud larga basado en este anhídrido con glicerina y con 57% de ácidos grasos tiene las mismas propiedades que un alquidálico basado en el ácido isoftálico, glicerina y con 64% de ácidos grasos. Resinas de longitud media y corta basados en el ácido isoftálico pueden prepararse usando únicamente poliol en exceso o por modificación de la resina con materiales de baja funcionalidad como etilenglicol o ácido benzoico.

En general los alquidálicos adecuadamente formulados basados en el ácido isoftálico, tienen mejor secado y películas más flexibles que sus análogos como anhídrido ftálico. Además una superior estabilidad térmica es característica de estas resinas en todos los grados

de contenido de ácidos grasos.

El ácido maléico o más comunmente el anhídrido y el ácido fumarico poseen el requerimiento básico (difuncionalidad) para la formación de poliesteres. Ellos poseen también una funcionalidad adicional - de su doble enlace lo cual permite las reacciones del tipo Diels---Alder (ver reacciones químicas)

La funcionalidad total de la resina se incrementa por la reacción - de estos ácidos con la insaturación de los ácidos grasos así el - - reemplazo de anhídrido ftálico por maleico produce una estructura molecular compleja con alta viscosidad y la gelación puede ocurrir, en la producción normal de alquidálica el anhídrido maleico se res--tringe de 1 al 10% del contenido de anhídrido ftálico, esto será ---suficiente para contribuir en mejoramiento del color, tiempos de pro-ceso y resistencia al agua.

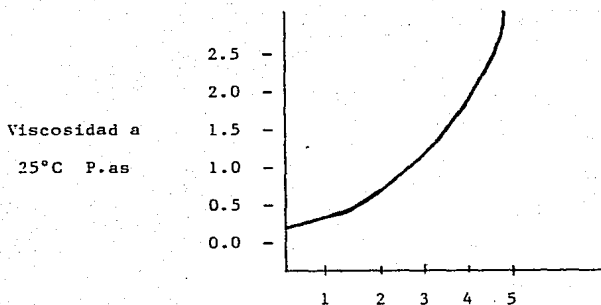
El efecto de anhídrido maléico sobre la viscosidad de una resina alquidálica de longitud larga de aceite de soya contando 60% de ácidos grasos se muestra en la Figura # 3.

Otros ácidos carboxílicos usados para proporcionar propiedades específicas son: ácidos adipico, azelaico, sebácico, anhídrido tetraclo-roftálico, anhídrido cloro-endico y anhídrido trimelítico.

Los ácidos adípico azelaico y sebácico imparten flexibilidad en la alquidálica y son usados principalmente en alquidálicos diseñados para plastificantes.

Los anhídridos tetracloroftálico y cloroendico se utilizan para impartir propiedades retardantes al fuego a las resinas.

Finalmente el anhídrido trimelítico se utiliza para producir resinas solubles al agua.



1 Partes anhídrido maléico en 100
Partes de ácido graso

Fig. # 3 Efecto de anhídrido maléico sobre una resina

c).- Poliol

Las características de los poliols utilizados en resinas alquidálicas se muestran en la Tabla # 1.

Los dos poliols más importantes en la manufacturera de alquidales son el pentaeritritol y la glicerina.

La alta funcionalidad del pentaeritritol es de un amplio interés para la formulación de resinas alquidálicas comparado con la glicerina las ventajas que se obtienen son: alta viscosidad, alto peso molecular, se cado más rápido, mejor brillo y gran retención de este, recubrimientos de gran dureza con gran flexibilidad, buena resistencia al calor y al amarillamiento, excelente resistencia a los químicos y agua, finalmente mejor resistencia a la interperie. En pinturas las resinas basadas en el pentaeritritol se usan especialmente con ácidos grasos de secado lento como los de aceites altos y con aceite de coco porque de esta ma nera los alquidálicos obtenidos proporcionan buenas características de secado. La alta funcionalidad del pentaeritritol (4 grupos hidróxilos) sobre la glicerina (3 grupos hidróxilos) es la principal razón de la mayoría de estas ventajas, mezclas de pentaeritritol y etilen glicol son usadas ampliamente en la preparación de alquidálicos de longitud corta, estas resinas exhiben mejores propiedades comparativas con aquellas preparadas con glicerina como único polioli. Muchos otros poliols se

recomiendan para uso en alquidálicos pero las cantidades comerciales son muy pequeñas con relación a la glicerina y el pentaeritritol.

El sorbitol un alcohol que tiene 6 grupos hidróxilos sufre una eterificación intramolecular por eso se usa muy raramente en pequeñas cantidades con pentaeritritol. Otro poliol utilizado para la preparación de resinas que serán base para esmaltes acrílicos es el trimetilol-etano mezclado con etilen glicol.

d).- Modificadores

Los modificadores son definidos como material que se introduce a la reacción química y que no caen dentro de la clasificación de ingrediente alquidal llamados poliol, ácido carboxílico y aceite, aunque algunos modificadores actualmente pueden considerarse como ingredientes.

La Tabla # 2 nos muestra los modificadores más reconocidos y su función. La razón principal para el uso de modificadores es, o la economía; o para conferir propiedades especiales.

La cantidad de modificador puede ser tan alta como el 40% del alquidal total pero 10-25% es más común.

T A B L A # 2

EFECTO DE LOS MODIFICADORES

MODIFICADOR	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Ester rosina	Secado rápido facilidad brocheo Mayor dureza Mejor resistencia marina Mejor adhesión.	Provoca amarillamiento disminuye la durabilidad - exterior si se usa en exce- so.
Fenólico	Mayor dureza Resistencia al agua a - los alcalies y los disol- ventes.	Provoca amarillamiento, po- bre estabilidad, problemas de secado.
Estireno, vinil- tolueno acriloni- trilo.	Secado rápido, mejor bri- llo y color; retención - de ambos mejora la resis- tencia a los químicos.	Pobre resistencia a los di- solventes.
Silicones	Mejora la resistencia al calor, mayor dureza re-- sistencia a los shock - térmicos.	Alto costo y temperaturas de cura alta.
Acido benzoico	Reduce la funcionalidad, actua como un inhibidor de la gelación. Mayor - dureza. Alta viscosidad Secado rápido, mejora co- lor y brillo.	Pobre solubilidad, pobre - estabilidad.
Epóxicos	Mejora la adhesión buena resistencia a los alcali- es y los disolventes.	Pobre retención de color.
Isocianatos	Mejora la resistencia al agua, secado rápido, re- sistencia a la adhesión.	Crean amarillamiento pro-- blemas de toxicidad en la manufactura.

e).- Agentes de Mezclado

Los componentes de cualquier resina alquidial y la proporción de estos, son adaptados al posible uso del alquidial. Una de las propiedades más importantes de las resinas alquidálicas es su facilidad para combinarse con un gran número de otros materiales poliméricos para producir mejores productos. Este hecho ha extendido ampliamente el uso de estas resinas. Las resinas alquidálicas contribuyen a la flexibilidad de los recubrimientos adhesión, durabilidad y brillo, mientras que la adición de materiales como polímeros pueden proporcionar; mejor dureza, secado más rápido resistencia a la corrosión y acción química; resistencia al calor y un mejoramiento de la retención de color.

Un rango amplio de características pueden ser llevados a cabo por mezclado frecuentemente el alquidial constituye la mayor parte de la mezcla final aunque los alquidálicos también pueden adicionarse en cantidades pequeñas, cuando las propiedades del material desean ser, enfatizadas, un buen ejemplo de esto es la adición de alquidales para la producción de adhesivos y equipo para electrónica.

El material de mezclado se usa cuando este material no se opone a la preparación de alquidálicos, puede adicionarse a 200° C aunque muchos productores de recubrimiento prefieren realizar la mezcla en frío para proporcionar las características finales deseadas a su producto.

La influencia individual sobre las propiedades de los recubrimientos alquidales de acuerdo a los posibles agentes de mezclado se indica a continuación

Para incrementar velocidad de secado: adicionar nitrato de celulosa, polimeros vinílicos, resinas fenol-formaldehído, gomas cloradas y fenólicos modificados.

Para incrementar dureza y resistencia marina: adicionar fenólicos resinas - amino, esterres rosina, gomas cloradas, epóxicos y poli-isocianatos.

Para mejorar brillo y retención de este: adicionar acrílicos y resinas amino especialmente melaminas.

Para mejorar durabilidad adicionar acrílicos.

Para mejorar resistencia al calor adicionar silicones.

V.- MANUFACTURA.

La preparación de resinas alquidálicas es como hemos visto un procesos de esterificación el cual es llevado a cabo en reactores donde los ácidos poli carboxílicos y polioles reaccionan con aceites o ácidos grasos, además con posibles modificadores.

Cuando se utiliza un ácido graso el proceso implica una esterificación directa, a diferencia cuando un aceite es la fuente de ácidos grasos una reacción de alcoholisis entre el aceite y el poliol es llevada a cabo antes de la etapa de esterificación.

MÉTODOS DE MANUFACTURA.

5 Métodos básicos para la manufactura de la mayoría de resinas alquidálicas son reconocidos:

1.- Método de ácidos grasos

Es la esterificación directa de todos los ingredientes simultáneamente, proporciona una gran libertad de formulación debido a que puede utilizarse diversos polioles e inclusive una mezcla de estos. Además podemos utilizar ácidos grasos no obtenidos como glicéridos, como son: ácidos grasos de aceite de pino (tall-oil), ácido pelargónico, ácido 2 etil hexárico, etc.

También puede utilizarse grasos especiales que han sido segregados y refinados para un diseño específico.

Los ácidos grasos derivados de aceites de glicéridos son más caros que los aceites y necesitan un poliol adicional.

El uso de ácidos grasos requieren: almacenaje con resistencia a la corrosión equipo de manejo, así como facilidades de calentamiento para mantenerlos en su forma líquida:

PROCEDIMIENTO

La carga de ácidos grasos polioles y ácidos carboxílicos; así como posibles modificadores; son llevados hasta una temperatura de 220 - 260° C (aunque puede llegar hasta 280° C) hasta que las especificaciones requeridas sean las adecuadas.

Una modificación del método de ácidos grasos han sido propuesto por Kraft (13) que dejó una porción de ácidos grasos retenida durante la reacción inicial hasta un número de acidez bajo; en este momento el ácido graso es adicionado. El producto obtenido demostró secado más rápido, buenas propiedades de resistencia a los químicos y la viscosidad de las soluciones de resina son más altas que las preparadas en forma convencional. Una parte de disolvente destilado mostró grandes proporciones de componentes de alto peso molecular.

2.- Método ácido graso - aceite

En este método una carga de ácidos grasos, aceite, poliol y ácido dicarboxílicos son procesados a una temperatura normal de reacción usualmen--

te de 210° C - 280° C.

Si el ácido graso representa un 60 - 65% de la mezcla; la viscosidad -- obtenida es alta, cuando el aceite es polimerizado; viscosidades más -- altas pueden ser obtenidas.

Indudablemente la esterificación ocurre a temperaturas elevadas los alquidálicos hechos por este procedimiento dan un rápido secado al tacto. Es -- importante vigilar la correcta relación de ácidos grasos, aceite porque de otra manera, una gelación parcial (granulado) puede ocurrir.

3.- Método de dilución de aceite

La base alquidálica es preparada por el método de ácidos grasos o por el método de alcoholisis, este alquidal se diluye con aceite a temperaturas elevadas hasta la concentración de aceite deseada, los alquidálicos preparados por este método exhiben usualmente mejores características de brocheo pero son de reblandecimiento rápido y pobre retención -- de color.

4.- Método de alcoholisis

Una gran porción de alquidálicos son realizadas por este procedimiento. Aceites como son: soya, linaza, pescado, ricino etc.

Reaccionan con polioles como glicerina y pentaeritritol. Después de la redistribución de los grupos ácidos grasos, los esterres parciales -- los cuales ahora tienen grupos hidróxilos libres son esterificados con

ácidos dicarboxílicos (generalmente en su forma de anhídrido).

El grado de alcoholísis es un punto importante en las propiedades de la resina resultante. Debido a que durante la reacción final con el ácido dicarboxílico, la esterificación de los grupos hidróxilos libres del monoglicérido puede competir con cualquier exceso de poliol sin reaccionar, a menos de que el grupo prioritario sea el monoglicérido; la formación de ftalatos del poliol aparecerán. Este producto de reacción es indeseable debido a que es un gel insoluble que se encontrará suspendido en la resina.

PROCEDIMIENTO.

El aceite es cargado al reactor y llevada a una temperatura de 200°C, en ese momento el poliol es adicionado junto con un catalizador, la mezcla es llevada hasta una temperatura de 260°C.

Cuando el poliol es la Glicerina se puede agregar los 3 reactivos al principio y llevarlos directamente a la temperatura de 260°C.

La reacción de alcoholísis debe ser checada para verificar si todo el poliol reaccionó con el aceite.

Los caminos más prácticos son:

- a).- Tomar una muestra representativa de la muestra, colocarla en una-

parrilla que tenga una temperatura mínima de 200° C.

Entonces agregar de 8 a 10 gramos de anhídrido ftálico; agitar - si la mezcla presenta transparencia, la reacción de alcoholísis - esta correcta. El vaso de precipitado usado al lavarse no debiera dejar residuos si la "claridad" fue correcta.

- b).- Los triglicéridos del aceite son insolubles en metanol, mientras - que los monoesteres son solubles, al menos en 2:1 volúmenes de - alcohol y mezcla.

Después de verificar si la claridad fué correcta el ácido dicarboxílico es - adicionado y se sube a la temperatura hasta 260° C en donde se mantiene has - ta las características especificadas.

5.- Proceso de Acidólisis

Este proceso es la contraparte de la alcoholísis la reacción es:



Esta reacción se lleva a cabo a altas temperaturas sin catalizador y su - uso se limita a ácidos policarboxílicos como: Acido isoftálico y tereftáli - co los cuales a diferencia del anhídrido ftálico no subliman y son insolu - bles en el monoglicérido hasta que una esterificación considerable ocurre.

PROCEDIMIENTO

El aceite reacciona con pentaeritritol para dar una reacción de alcoholisis se recomienda además usar etilen-glicol como modificador, un condensador - debe ser usado para evitar perdidas por volatilización, después de completar la alcoholisis la mezcla se enfria hasta 200° C y el ácido isoftálico - es adicionado; la temperatura es llevada hasta 235 - 245° C, y se mantiene hasta alcanzar el punto final deseado.

TIPOS DE PROCESOS

Dos métodos básicos para la producción son usados, la esterificación de alquidálicos puede ser llevada a cabo por el proceso de fusión (ausencia de disolvente) o en la presencia de disolvente (proceso a disolventes o azeotrópico).

En el proceso de fusión los reactivos son calentados a la temperatura de reacción usualmente 225 -260° C en una corriente de gas inerte, esto causa algunas pérdida de polioles, volátiles y anhídrido ftálico que se forma por desesterificación a temperaturas elevadas, el anhídrido ftálico sublimado, agua de esterificación y pequeñas cantidades de productos de descomposición los cuales son recolectados en un depurador de aire.

En el proceso de disolvente o proceso azeotrópico la esterificación es lle-

vada acabo en la presencia de pequeñas cantidades de disolvente inmiscible en agua como xilol o nafta las cantidades es normalmente 2 al 6%, este es - ajustado de tal manera que el reflujo ocurra a la temperatura deseado de este rificaci3n.

Los vapores son condensados y recolectados en un decantador autom3tico que remueve el agua y regresa el disolvente al reactor.

Las ventajas del proceso a disolventes son facilidad del control de la temperatura de reacci3n y transferencia de calor, reducci3n de viscosidad de - la mezcla de reacci3n, exclusi3n del aire y considerable ahorro en la canti - dad de gas inerte y reducci3n de p3rdidas de anh3drido ft3lico.

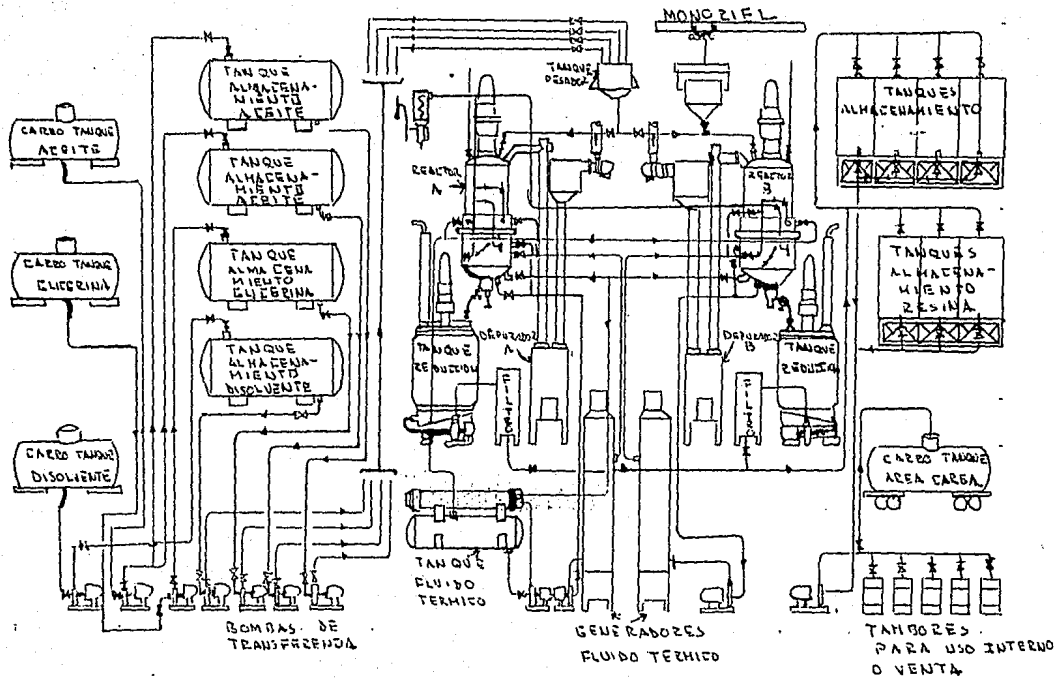
Esto resulta en mejor color, mayor producci3n gran uniformidad del pol3mero, facilidad de limpieza y facilidad de alcohol3sis de lotes subsecuentes - - actualmente la mayor3a de las plantas que producen resinas alquid3licas - - usan el proceso de disolventes aunque todav3a algunas resinas como las que se derivan del 3cido isoft3lico son hechas a proceso de fusi3n pero los di - solventes pueden ser adicionados cuando la claridad es obtenida en el proce - so de fusi3n y la esterificaci3n pueda ser continuada azeotr3picamente.

EQUIPOS PARA RESINAS ALQUIDALICAS

Las plantas modernas para la manufactura de resinas alquidálicas deben tener los siguientes equipos básicos y facilidades de servicios auxiliares. (Fig. 1)

- 1.- Tanques para el almacenaje de líquido como son aceites, ácidos grasos, glicerina y disolventes.
- 2.- Facilidad de almacenaje y equipo para el manejo de materiales sólidos como son pentaeritritol, anhídrido ftálico, ácido benzoico y modificadores como son epóxicos, acrílicos fenólicos etc.
- 3.- Básculas y servicios de medición para la adición de sólidos y líquidos a los reactores.
- 4.- Reactores equipados con agitación, gas inerte sistema de condensadores parciales y total, decantador de disolvente, grabadores de temperatura, depurador de gas, rompe espuma, baffles, hoyo de hombre, tubería para adiciones líquidas, sistemas de muestreo y de vacío para ambas reacciones de alcoholisis y de esterificación.
- 5.- Controles de temperatura para calentamiento directo usando gas, aceite, combustible, electricidad o por sistemas de calentamiento indirecto usando terminol o Dowtherm.
- 6.- Servicios de control automático para la temperatura de reacción y presión, relación de gas inerte, relación de solvente de retorno, para

FIG. 1 PLANTA DE RESINAS ALQUIDALICAS



ayudar a asegurar la uniformidad necesaria de las condiciones de proceso.

- 7.- Tanques de reducción; enchaquetados, equipados con condensador de reflujo, serpentín de enfriamiento, agitador y servicio de gas inerte.
- 8.- Equipo de filtración.
- 9.- Facilidades de carga para tambor, pipa y carro tanque.
- 10.- Almacén de producto terminado.
- 11.- Laboratorio de control de calidad

La mayoría del equipo estandar para procesar resinas alquidálicas especialmente los reactores estan construídos de aleaciones de acero tipos 304, 316 y 347 son los más comunes.

Debido a la amplia variedad de ingredientes usados en la manufactura de resinas alquidálicas la resistencia a la corrosión química del acero se distingue como una ventaja sobre la mayoría de los otros metales, el uso de acero es además dictado por los servicios requeridos, como son vida del equipo y la necesidad de obtener colores claros en los productos terminados.

CONSIDERACIONES SOBRE EL PROCESO Y EQUIPO

Naturalmente, el diseño y operación del equipo están estrechamente interconectados en sus efectos con el proceso de resinas alquidálicas. Algunas veces el equipo impone límites únicamente sobre la variedad de alquidálicos que puedan ser procesados debido a las restricciones sobre las especies de los ingredientes que puedan ser manejados, otras veces, impone límites sobre el tipo de procesos de alquidálicas por ejemplo la estructura del condensador puede ser inadecuada para permitir el tipo de proceso a disolventes. Sin embargo algunas condiciones de proceso deberán ser observadas a pesar de la composición del alquidálico o método por el cual este es preparado.

AGITACION

Una agitación adecuada se requiere: para provocar un contacto íntimo de materiales inmiscibles como son el poliol y el aceite, durante la fase inicial de la reacción, y para producir una mezcla homogénea durante las etapas finales.

La agitación mecánica es suministrada por un sistema motriz (motor, agitador de paleta), turbinas las cuales crean un mezclado completo a través de un alto grado de turbulencia.

La agitación deberá ser lo más cercano posible al raspado de las paredes, para que un posible sobrecalentamiento no ocasione una elevación del color. - El reactor debe estar equipado con deflectores que causen flujo turbulento - que provocará mejor mezclado, rápida esterificación y un mejor color; comparado contra un reactor de paredes lisas.

En general, el material deberá girar alrededor del reactor entre 30 y 60 veces por minuto.

Como una ayuda a la agitación mecánica un mezclado adicional se lleva a cabo por medio de spargers de gas inerte; bióxido de carbono y nitrógeno son los preferidos, dichos gases se introducen al reactor como una corriente --- de finas burbujas através de un tubular perforado cerca del fondo del reactor aunque la razón principal para introducir gas inerte es: La prevención (polimerización de ácidos grasos y formación de color) y también como una - ayuda efectiva para la eliminación de productos de reacción principalmente agua.

La relación de gas inerte comunmente utilizada varía de 0.4 a .30 m³/min/lt de carga, relaciones más altas son usadas en las etapas finales de la reacción para asegurar una óptima eliminación de agua.

La acción conjunta de la agitación mecánica y la corriente de gas inerte, -

son una reacción más rápida, una distribución más uniforme del peso molecular, reducción de reacciones laterales y un mejoramiento del color.

PERDIDAS

Además de la esperada pérdida de agua durante la reacción de esterificación un número de otras pérdidas se encuentran durante la preparación de alquidálicos, naturalmente la cantidad de estas depende del equipo, preparación procedimiento e ingredientes; polioles de bajo punto de ebullición, sublimación de anhídrido ftálico, partículas de otros ingredientes debido, a un sobrecalentamiento y geles pequeños que son consecuencia de un mezclado inadecuado o una formulación impropia.

Las pérdidas totales son de un 3 - 10% de la carga total durante el proceso de alquidálicos una cantidad más elevada nos obligara a una revisión del equipo y del proceso empleado.

TIPOS DE CALENTAMIENTO

Los problemas de calentamiento en la preparación de alquidálicos son diferentes de aquellos usados en la mayoría de las otras polimerizaciones. La reacción principal en alquidálicos tiene un rango de temperatura de 210 - 280° C, el reactor debe ser provisto de una gran relación de calor entrante, para realizar la resina en un tiempo comercialmente aceptable. Para alquidálicos que muestran un rápido incremento en la viscosidad con -

el tiempo.

El reactor deberá estar equipado con un sistema adecuado de enfriamiento. un adecuado diseño del reactor debera contar con un sistema de calentamiento.

Por medio de enchaquetado dividido en 2 ó 3 secciones independientes, sistemas directos de calentamientos usando aceite gas o electricidad y sistemas indirectos como son: por medio de terminol Dowtherm y silicones son - - aceptables, los últimos (indirectos), tienen un costo de construcción más - alto, pero tienen la ventaja de un fácil control automático de temperatura, flexibilidad, facilidad de enfriamiento y un alto grado de seguridad; los sistemas directos son baratos desde el punto de vista de construcción sin embargo tienen la desventaja de: problemas de color debido a sobre-calentamiento local, pobre control de temperatura, no tienen la facilidad de un - rápido enfriamiento, y una seguridad inadecuada aunque el calentamiento - eléctrico es generalmente el más caro para operar tiene una alta eficiencia térmica; comparando con otros tipos

Método de Calentamiento	Eficiencia Térmica %
Indirecto (terminol)	55 - 65
Electricidad	75 - 90
Gas	35 - 50
Aceite	35 - 50

CONDENSADOR PARCIAL

La columna de fraccionamiento ha suministrado a la manufactura de resinas alquidálicas una gran ayuda, ha permitido la preparación de una amplia variedad de composiciones contando mezclas como pentaritrítol-glicol o ácidos de bajo punto de ebullición además de otros tipos de resinas basadas en glicoles y esteres plastificantes pueden ser manufacturados con este equipo (Fig. 2) una columna de fraccionamiento para un reactor de 4000 litros deberá ser aproximadamente de .31 m. de diámetro y 2.1 m. de altura preferiblemente con un sistema de enfriamiento calentamiento en la sección del fondo para crear más reflujo si es necesario o para prevenir una excesiva condensación de agua cerca del final del ciclo de esterificación. Un control de temperatura para suministrar vapor o agua automáticamente es aconsejable; un estudio de una variedad de material de empaque para columnas de fraccionamiento ha mostrado que los anillos raschig son satisfactorios y económicos, la altura de la sección empacada en cualquier columna depende sobre el tipo de material usado, con los anillos raschig de .019 metro, una altura de .9-1.2 m. han encontrado un servicio satisfactorio para la columna de fraccionamiento discutida. Los anillos serán distribuidos de un modo uniforme si los adicionamos cuando la columna es llenada con agua.

En proceso de disolventes el uso de una columna de fraccionamiento tiene otra ventaja importante sobre el equipo que requiere el retorno directo de disolvente del condensador total en este último una turbulencia alta y

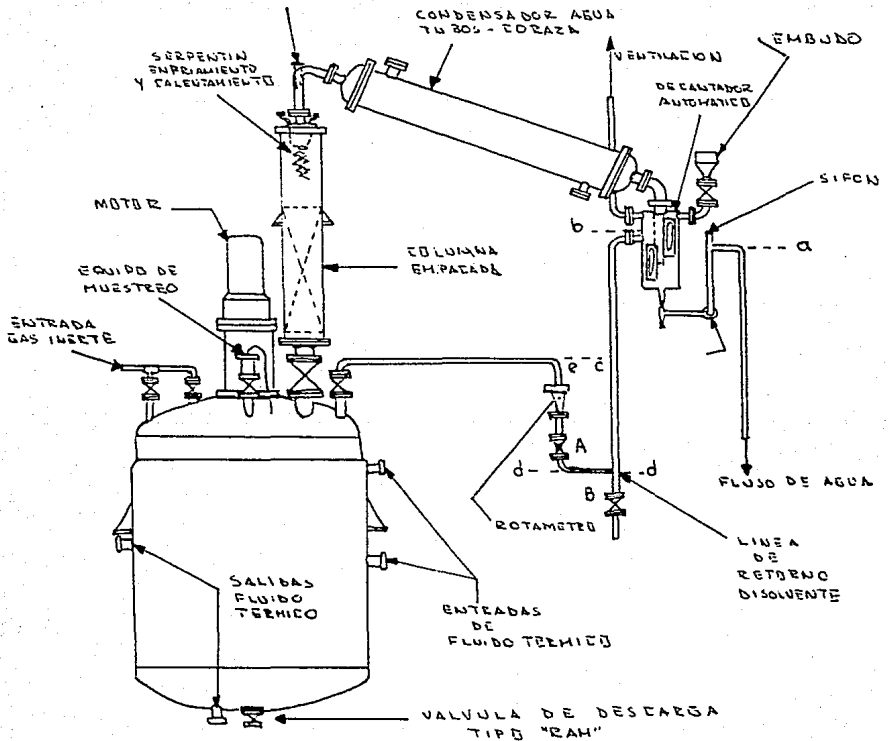


Fig. 2 EQUIPO PARA PROCESO A DISOLVENTES

transferencia de calor entre los vapores y condensados pueden resultar en entrada de agua y altas temperaturas en el retorno de disolvente.

Estas temperaturas (50-70° C) también propician un apreciable retorno de agua hacia el alquidílico como ilustramos por los siguientes datos de solubilidad para xileno y agua.

Temp. °C	g Agua / 100 ml. xileno
25	0.018
40	0.060
55	0.090
70	0.118

Un alto contenido de agua en el disolvente de retorno es una seria desventaja, especialmente cerca del final de la esterilización, debido a que el proceso se alarga excesivamente.

El condensador total utilizado para el proceso a disolventes, es de 1 x 1 pasos; donde los vapores van por tubos y el agua fría por la coraza.

Es recomendable utilizar una área de condensado de cuando menos 19 m², para un reactor de 4000 litros.

La obstrucción del condensador total con anhídrido ftálico es posible, esta tendencia se acentúa en el invierno; si el agua del condensador está a baja temperatura, la siguiente tabla nos muestra la solubilidad del anhídrido en xilol.

Temp. °C	Solubilidad de g Anhídrido ftálico / 100 ml. xilol
10	0.88
25	1.50
40	2.60
55	4.25
70	5.85

Una correcta temperatura para el retorno de xilol al reactor es 25-40° C para mantener el anhídrido ftálico en solución y el contenido de agua permanezca bajo. Un decantador automático también es necesario para separar la mezcla de agua y disolvente, el disolvente (capa superior) se regresa al reactor, mientras que el agua (capa inferior) es drenada y colocada en un tanque receptor.

SERVICIO DE MUESTREO

Para un adecuado control del proceso es necesario que el muestreo del reactor sea fácil y rápido, en los primeros días de la fabricación de resinas alquidálicas los reactores eran abiertos y el muestreo se realizaba de una manera muy simple.

Con el advenimiento de los reactores cerrados, las muestras fueron tomadas abriendo el reactor, pero provocaba oscurecimiento por la acción del oxígeno.

Un mecanismo de muestreo por medio de gas inerte es lo más efectivo para un rápido de muestreo (Fig.2)

El sistema está conectado al reactor y succiona por medio de vacío, un tubo está conectado al fondo del reactor y la muestra sale bajo una atmósfera inerte; de tal manera no sufre oscurecimiento o incremento de viscosidad.

MIRILLAS DE VIDRIO

Las mirillas son de gran valor, como una ayuda en el proceso de resinas; al menos dos deberán estar colocadas en la parte superior del reactor y una en la parte media. Las mirillas nos ayudarán a checar la viscosidad, claridad, homogeneidad y tendencia a formar espuma; la presencia de dos fases también puede ser fácilmente determinada parando el agitador.

TANQUES DE REDUCCION

Cuando la resina ha sido procesada hasta las especificaciones requeridas, debe ser transferida para su ajuste a los sólidos requeridos de lo contrario un exceso de calentamiento puede producir; oscurecimiento, un exceso de viscosidad o aun la gelación.

Algunas resinas "duras" usualmente no son reducidas, estas generalmente se descargan en charolas, en donde son cortadas y envasadas cuando enfrían.

Por lo contrario las resinas alquidálicas que requiere reducción son transferidas a tanques especiales llamados de "reducción".

Estos tanques deben ser: pesadores, estar separados de los reactores por paredes contra fuego, estar conectados a la tierra, el material del tanque de acero; la resina a alta temperatura entrara en contacto con el disolvente que se encuentra en el tanque de reducción ya pesado, debido a esto el tanque deberá contar con:

- a).- Rompeflama
- b).- Equipo de condensación y reflujo
- c).- Adecuada agitación
- d).- Corriente de gas inerte para prevenir atmósfera explosiva.

FILTRACION

Después de la reducción de la resina a las especificaciones requeridas y cuando la evaporación no sea un factor importante, la resina es pasada a filtración, originalmente fueron usadas centrífugas para este servicio, pero fueron encontradas, lentas caras e insuficientes comparadas con los filtros prensas.

Estos son usados porque pueden manejar grandes volúmenes de resina en un tiempo relativamente corto y eliminar eficientemente pequeñas partículas suspendidas en la solución. Presiones arriba de 14 kg/cm^2 pueden forzar el paso aun de resinas muy viscosas a través del filtro, además ocupan poco espacio y son fáciles de limpiar.

Tan pronto como son filtradas las resinas son envasadas en tambor o tanques especiales para su almacenamiento o venta posterior.

GAS INERTE

El gas inerte es una importante ayuda en el proceso de resinas alquidálicas y se utiliza en los siguientes pasos:

- a).- Prevención de atmósfera peligrosa
- b).- Ayuda a la agitación mecánica
- c).- Eliminación de contaminación por oxígeno
- d).- Muestreo en los reactores
- e).- Limpieza de filtros

El gas inerte es el dióxido de carbono, ya que puede conseguirse en cilindros comerciales, inclusive hay máquinas que producen dióxido de carbono lo cual nos dá una gran economía.

CONTROL DEL COLOR.

El color de las resinas alquidálicas es una de las propiedades más importantes desde el punto de vista de valores competitivos de venta.

El color es frecuentemente comparado con otras propiedades como son: velocidad de secado, dureza, durabilidad; un color elevado es un punto contra el cual no hay ningún argumento, debido a esto siempre se buscan nuevos métodos para mejorar el color; desde el punto de vista para mejorar o prevenir el oscurecimiento se deben seguir los siguientes puntos:

- 1.- Evitar un calentamiento local por medio de un calentamiento indirecto y buena agitación.
- 2.- Materia prima, pura, libre de cualquier contaminación.
- 3.- Atmósfera de gas inerte a través de todo el proceso, inclusive en el paso de la resina a reducción.
- 4.- Apropiado equipo de reflujo.
- 5.- Evitar por completo la contaminación por sales metálicas durante el proceso.
- 6.- Uso de metal adecuado para la construcción del reactor.

DESCRIPCION DEL PROCESO

a).- Disolventes, métodos de alcoholisis

- 1.- En reactor limpio cargar aceite con capa de gas inerte.
- 2.- Calentar a 250° C
- 3.- Añadir el poliol con el catalizador
- 4.- Calentar a 250° C
- 5.- Tomar claridad
- 6.- Claridad correcta enfriar a 200° C
- 7.- Añadir anhídridos
- 8.- Cortar capa de gas inerte, conectar el condensador, y columna -
rectificadora añadir disolvente de reflujo
- 9.- Calentar a 260° C
- 10.- Vigilar la espuma
- 11.- Tomar características cada 30 minutos mínimo
- 12.- Mantener hasta especificaciones requeridas
- 13.- Enfriar a 200° C
- 14.- Pasar a tanque de reducción condisolvente pesado
- 15.- Reducir a especificaciones requeridas
- 16.- Filtrar y envasar

b).- Proceso de fusión método ácidos grasos

- 1.- En reactor limpio cargar ácido graso, poliol y anhídrido
- 2.- Calentar a 260° C con capa de gas inerte

- 3.- Vigilar la espuma
- 4.- Verificar características cada 1/2 hora
- 5.- Mantener hasta características adecuadas
- 6.- Enfriar hasta 200°C
- 7.- Pasar a tanque de reducción con disolvente pesado
- 8.- Reducir a especificaciones requeridas
- 9.- Filtrar y envasar

CONTROL DE PROCESO

El avance de la reacción durante el proceso de resinas alquidálicas es -- seguido por la determinación periódica de muestras para viscosidad. No -- de acidez y "cura" estas características serán ampliadas en el capítulo -- de control de calidad y especificaciones.

Gracias a los nuevos avances de computación se han propuesto nuevos métodos para control del proceso de resinas alquidálicas. Armstrong y Coe (14) recomiendan un método de control que puede llevar a cabo una rigurosa uniformidad entre los diferentes lotes.

Las ventajas de este métodos son:

- a).- Examina los parámetros críticos una vez por segundo.
- b).- Detecta por medio de alarmas, si alguna medida crítica se sale de -- los límites.

- c).- Toma acciones de emergencia apropiadas, donde esto puede ser predefinido, por ejemplo, corta el avance de temperatura y proporciona rápido enfriamiento.
- d).- Proporciona enlaces para prevenir operaciones simultáneamente peligrosas.

Avances en nuevos catalizadores

En el proceso de alcoholísis se utilizan nuevos catalizadores, como son:

- 1).- Resinooleato de litio
- 2).- Carbonato de sodio

Los cuales proporcionan un mejor color y una facilidad de alcoholísis de los lotes eliminando el oscurecimiento producido, por la sosa y la formación de "Nubes" en los catalizadores de plomo, como son el Naftenato de plomo y litargirio. En éste mismo método Erciyes (15) propone la utilización de piridina como codisolvente para la obtención de claridad a proceso de disolventes obteniéndose la alcoholísis en 15 minutos, subiendo la temperatura a 90° C a diferencia del proceso a fusión, donde se requiere llegar a una temperatura de 218 - 232° C.

Con respecto a la polimerización, la aceleración catalítica de la policondensación de una resina con ácidos grasos o aceite, es llevada a cabo por adición de acetato de zinc o benzoato de zinc, solos o combinación con antroquinona, de esta forma el tiempo de preparación de un alquidílico de

aceite de soya (59% ácidos grasos) a 250° C, en presencia de acetato de zinc fue de 140 min. comparada a 255 min. sin el catalizador que fue propuesto por Scheffler (16).

Avances del proceso

Un proceso para retardar o regresar el punto del gel de una resina fue propuesto por Callahan (17) una resina gelada fue tratada con vapor para regresar la gelación y formar una resina alquidálica libre de geles.

Una resina fue preparada a partir de una mezcla de aceite de linaza 567.6 partes aceite de tung 243.1 partes, glicerina 174.7 partes, y una solución deshidratante 1.2 partes fue calentada a 232° C por 15 minutos después se le adicionaron 598.2 partes de anhídrido ftálico y 111.5 partes de glicerina la solución fue mezclada con 138.9 partes de disolvente la solución fue reflujo durante 3.5 horas para formar una resina con un No de acidez de 15.2 y una viscosidad Gardner Holt 27-28 (50% sólidos la cual gela en corto tiempo).

La resina fue tratada entonces con vapor a baja presión a 100° C durante 44 minutos para producir una resina con No acidez de 15.8 y una viscosidad Gardner de 21-23 La cual tiene el mismo tiempo de secado como una resina preparada por el método convencional.

Otro método propuesto para eliminar el problema de gelación, fué propuesto por He-Suming (18), el cual mediante la adición de ácido nafténico, ciclohexanona y xileno a una resina gelada de aceite de tung-pentaeritritol, la rehabilitó para ser utilizada como vehículo, para un barniz aislante.

VI.- SEGURIDAD Y CONTAMINACION.

La manufactura de resinas alquidálicas requiere de una amplia variedad de materia prima, aunque la mayoría de esta exhibe poca toxicidad (una excepción son los disolventes), precauciones razonables deberán ser tomadas, - para evitar daños físicos. Los puntos más importantes son: Uso de equipo protector, limpiezas, un manejo adecuado de los materiales, y un perfecto conocimiento del material en cuanto a sus características. La información requerida para el manejo seguro de la materia prima debe obtenerse de los proveedores.

Seguridad en el uso de los disolventes

Como es bien sabido los disolventes orgánicos son los más comunmente usados en la industria química, toneladas de una gran variedad de disolventes como son: alcoholes, éteres, acetonas, derivados del petróleo y de la destilación de alquitrán de hulla, etc., se emplean cada año en todas las industrias.

Todos estos disolventes son de un gran valor para la industria moderna, - aunque se reconoce que los disolventes en general son potencialmente peligrosos, comparando con otras situaciones; una operación que es segura aparentemente, la cual no es considerada químicamente peligrosa puede provocar accidentes o aún la muerte; en cambio una operación que es muy peligrosa o muy tóxica puede ser empleada con seguridad si las consideraciones adecuadas son tomadas.

Así los disolventes aún los más tóxicos pueden ser manejados con seguridad.

La búsqueda de un disolvente "ideal" para la industria el cual no sea infla~~m~~able, no tenga propiedades explosivas, no cause daño físico al hombre y ~~d~~isuelva el más grande número de substancias orgánicas e inorgánicas es todavía una ilusión. Por lo tanto hasta que éste haya sido descubierto y sea comercialmente obtenible, nosotros deberemos tomar precauciones adecuadas para el manejo de disolventes disponibles en este momento.

Un programa de seguridad (19) para el uso de disolventes consiste de:

- 1.- Identificación de operaciones peligrosas
- 2.- Análisis del peligro
- 3.- Ingeniería de control
- 4.- Protección personal de los empleados
- 5.- Protección médica
- 6.- Supervisión
- 7.- Educación de los empleados.

1.- Identificación de operaciones peligrosas.

Frecuentemente un peligro se descubre únicamente después de haber causado un accidente más o menos serio. Las fuentes para poder obtener información acerca de la peligrosidad del manejo y el uso de disolventes puede ser fácilmente obtenida de: la literatura, los proveedores del disolvente, asociaciones de seguridad industrial, etc. Debido a esto podemos tomar consideraciones adecuadas para el correcto uso de los disolventes.

Sin embargo se deberá tomar en cuenta, que muchos proveedores frecuentemente ofrecen muestras de nuevos productos para propósitos experimentales antes de realizar todos los estudios acerca del nuevo material. En dichos casos debiera ser costumbre colocar un claro aviso cuyo contenido contendrá lo siguiente:

"Las propiedades químicas, físicas y toxicológicas de este producto no están aun completamente estudiadas al manejo y al uso de -- este producto, deberá realizarse bajo las máximas condiciones de seguridad posible."

El reconocimiento de las propiedades de los disolventes permite su clasificación de acuerdo a su grado de toxicidad.

En la etapa inicial deberá realizarse un cuidadoso estudio de la planta para determinar; cómo, dónde y con qué frecuencia son utilizados los disolventes. Dicho estudio debiera incluir todas las operaciones regulares, revisión y - limpieza de equipo, la disposición de disolventes recuperados y finalmente el almacenaje, distribución y transferencia de disolventes a otros envases para un posible uso dentro de los diferentes departamentos de la planta como una posible guía. La siguiente lista clasifica a los diferentes disolvente de - - acuerdo a su potencial peligro para la salud.

a).- Disolventes que pueden ser considerados relativamente sin peligro para

la salud o que pueden ocasionar daños a la salud solo después de una larga exposición con ellos en los trabajos de rutina dentro de la planta y son:

Pentanos	Espíritus minerales
Eter de petróleo	Alcohol etílico
Hexanos	Cloruro de etilo
Heptanos	Eter etílico

b).- Disolventes que pueden considerarse medianamente peligrosos y pueden ser soportados por los trabajadores por un corto tiempo hasta las concentraciones máximas permitidas (Tabla 1), sin consecuencias demasiado peligrosas.

Tolueno	Tri cloro-etileno
Xileno	Percloro - etileno
Ciclohexano	Oxido de etileno
Alcohol butílico	Naftas cíclicas

c).- Disolventes que pueden considerarse como peligrosos para la salud, los cuales no pueden ser soportados por los trabajadores aun por pequeños espacios de tiempo y aun a bajas concentraciones de los mismos sin evitar la posibilidad de afectar peligrosamente la vida de los trabajadores.

Benceno	Formol
Fenol	Tetra-cloruro de carbono
Alcohol metílico	Nitro-benceno

2.- Análisis del peligro.

En operaciones industriales ordinarias en las cuales el manejo de disol

Tabla 1

LIMITE DE CONCENTRACION A LA EXPOSICION DE
VAPORES DE DISOLVENTES

Disolvente	ppm	mg/l
Acetaldehido	200	0.360
Acetona	500	1.186
Benceno	35	0.111
Butanol	100	0.152
Tetracloruro de carbono	50	0.315
Ciclohexano	400	1.376
Alcohol etilico	1000	1.881
Butil celosolve	200	0.999
Eter etilico	400	1.212
Mek (metil etil-cetona)	250	0.735
Gasolina	500	2.0
Hexano	500	1.760
Gas-nafta	500	0.019
Fenol	5	0.019
Toluol	200	0.752
Xilol	200	0.868

ventes es común. Los riesgos inherentes se pueden presentar por dos vías que son:

- a).- Inhalación directa
- b).- Contacto corporal-directo

a).- Inhalación directa: De acuerdo a la característica física de - - volatilidad los disolventes se pueden dividir en:
 No volátiles que son los que a temperatura ambiente no tienen - - una gran producción de vapor un ejemplo es la glicerina.
 Volátiles que son los que a temperatura ambiente se caracterizan - por una gran producción de vapor y son fácilmente reconocibles - - por su olor un ejemplo es la acetona.

Dependiendo de la naturaleza del disolvente así como del elemento humano ambos tipos de disolventes pueden causar diferentes grados de enfermedad.

Reacciones Fisiológicas.

Cuando los vapores de disolventes son inhalados, estos pasan a la corriente sanguínea y de esta forma pasan hacia el corazón y el sistema nervioso central con una rapidez que solo puede ser comparable con una inyección en las venas, esto produce una acción tóxica general y la exposición a altas concentraciones causa primero malestares como: dolor de cabeza, fatiga, náuseas, problemas de visión y de coordinación mental, para producir finalmente daños al hígado, riñón y otros órganos.

Puede suceder ocasionalmente que en la planta haya derrames de disolvente ya sea por descuido, accidente, falta de conocimientos o en forma intencional, de tal forma que la cantidad de vapores en la atmósfera es extremadamente alta y rebase los límites de seguridad permitida. Esto traera como consecuencia una exposición aguda que puede causar inconciencia o aun la muerte de los trabajadores si no son rapidamente retirados de la zona contaminada.

b).- Contacto corporal directo.

Mientras que la inhalación de vapores es el peligro mayor en el manejo de los disolventes, no debemos perder de vista el peligro del contacto del disolvente con la piel lo cual puede producir dermatitis; el disolvente actúa en la siguiente forma:

Primero. Disuelve la grasa de la piel lo cual produce fisuras que propician infecciones bacteriales.

Segundo. Afecta los tejidos superiores y produce vesiculaciones - también puede producir alergia en contacto hasta con pequeñas cantidades de disolvente y puede producir dermatitis generalizada.

La dermatitis es relativamente común en la industria de pinturas.

Inflamabilidad

Relaciones y Control

Además de los peligros para la salud que representan el manejo de disol

ventes, existe además el riesgo de trabajar con los disolventes llama - dos inflamables que podrían causar fuego o explosiones.

La siguiente tabla nos da una idea de la relación de inflamabilidad de varios disolventes. Los valores de 100 y 0 fueron asignados al más -- inflamable y menos inflamable respectivamente.

Eter etílico	100
Benceno	95 - 100
Gasolina	95 - 100
Acetona	90
Tolueno	75 - 80
Xileno	70
Keroseno	40
Tetracloruro de carbono	0

Para el control de los disolventes inflamables es posible algunas veces adicionar un disolvente no inflamable para reducir el peligro de fuego y explosiones, aunque estos riesgos no son enteramente eliminados, por esto deberán ser tomadas las siguientes medidas:

- 1.- Deberá prohibirse fumar, encender fósforos y todos los casos similares.
- 2.- Eliminación de todas las causas posibles de chispas para electricidad estática.
- 3.- Todos los contactos y alambrados eléctricos deberán estar adecuadamente protegidos.

- 4.- Los motores eléctricos deberán ser a prueba de explosiones.
- 5.- Los tanques de reducción deberán estar equipados con rompeflama.
- 6.- Las paredes deberán ser lisas para facilitar las rutinas de limpiezas.

3.- Ingeniería de Control.

Enfermedades debidas a la exposición de disolventes, pueden ser evitadas por un diseño adecuado del equipo, de tal manera que los trabajadores no esten sujetos a concentraciones de vapor arriba de las concentraciones permitidas y que la piel no entre en contacto con el disolvente líquido.

Estas medidas de seguridad son llevadas a cabo cuando el equipo de manejo del disolvente es completamente cerrado. Si esto no puede ser llevado a cabo, deberá ser empleado equipo parcialmente cerrado, de tal manera que los vapores de disolvente son condensados y la atmósfera del cuarto de trabajo sea controlada.

Otras medidas de seguridad pueden ser tomadas:

- a).- Substitución de materiales tóxicos por otros menos tóxicos o de nula toxicidad hasta donde sea posible.
- b).- Aislamiento de la zona de trabajo ya sea en espacio o tiempo.
- c).- Cambio del tipo de proceso o operación.

d).- Control desde el punto de origen de contaminación por el uso de una ventilación adecuado

e).- Mantenimiento adecuado del equipo.

4.- Protección personal de los empleados.

Se puede dividir en dos partes que son:

I.-) Protección contra inhalación.

II.-) Protección contra contacto corporal directo.

I.- No importa cual eficiente sea un control diseñado por ingeniería - para los procesos donde se manejan disolvente. Siempre será recomendable proporcionar a ciertos trabajadores, equipos adicionales de seguridad como una medida especial, tales dispositivos personales de protección nunca deberan tomar el lugar de una adecuada ingeniería de control y solo serán considerados como un equipo de emergencia "suplementario".

Estos dispositivos son las "mascarillas".

El uso de estas, es aconsejable donde la ventilación mecánica no es suficiente o en operaciones donde el disolvente sea usado en pequeñas cantidades y no haya una adecuada ventilación.

El uso de las mascarillas es de suma importancia en casos tales: como limpieza de tanques, emanaciones de hoyo de hombre etc. en las cuales los trabajadores pueden ser expuestos a altas concentraciones tóxicas por cortos períodos.

Las mascarillas se dividen en:

a.- Mascarillas de purificación de aire: Las cuales purifican el aire por eliminación de los contaminantes y pueden ser de tres tipos que son:

- 1.- Mascarillas de gas (tipo canister)
- 2.- Mascarillas de cartucho químico
- 3.- Mascarillas de filtro mecánico

b.- Mascarillas que suministran su propia atmósfera y son:

- 1.- Mascarillas que suministran aire
- 2.- Mascarillas que suministran aire o oxígeno

Antes de usar cualquier tipo de mascarilla deberán verificarse, -
- precauciones adecuadas para asegurar que el tipo de mascarilla es adecuado para el propósito específico

Las siguientes interrogantes deberán ser planteadas y checadas antes del --
uso de cualquier mascarilla.

- 1.- ¿Puede ser empleado otro método de control el cual prodría hacer innecesario el uso de la mascarilla?
- 2.- ¿Cuáles son las ventajas, limitaciones y desventajas de la mascarilla en particular, sugerida para la aplicación específica?
- 3.- ¿La mascarilla es de naturaleza tal que pueda proteger adecuadamente -
contra todos los peligros potenciales contra la salud de los materiales

contaminantes, así como de otros químicos que pueden estar presentes o puedan producirse durante la exposición?

- 4.- ¿El tipo de mascarilla ha sido aprobado por organismo de control para su uso específico?
- 5.- ¿Cuál es la concentración aproximada de los vapores tóxicos en la atmósfera contaminada?
- 6.- ¿Cuánto tiempo durará la mascarilla trabajando correctamente expuesta a la atmósfera contaminada?
- 7.- ¿Qué tipo de trabajo y cuanto necesita hacerse en la atmósfera contaminada?
- 8.- ¿La exposición a la atmósfera contaminada representa un peligro inmediato para la salud o será de efectos posteriores?
- 9.- ¿La mascarilla ha sido limpiada y esterilizada correctamente?
- 10.- ¿Todas las partes de la mascarilla fueron chequeadas cuidadosamente por una inspección rigurosa y encontradas en perfecto estado?
- 11.- ¿El usuario potencial de este dispositivo ha sido entrenado y tiene la suficiente experiencia con el uso de tal manera que conozca cuando debe ser usado en el caso de una situación de emergencia?

II.- Cuando el uso de disolventes volátiles se limita a equipos completamente cerrados la posibilidad de enfermedades de la piel es realmente pequeña. Por el contrario en operaciones abiertas el contacto con la piel es frecuente y la dermatitis es un peligro latente,

pueden existir causas que pueden predisponer a los individuos a este padecimiento y son: edad, sexo, raza, hábitos personales, tendencias alérgicas, transpiración, así como condiciones atmosféricas. La dermatitis puede ser evitada de la siguiente forma:

- 1.- Evitar hasta donde sea posible el contacto con las manos, el uso de brochas y escobillones es recomendable cuando grasas, aceites y residuos deben ser removidos.
- 2.- El uso de equipo adecuado como guantes y mandiles, los cuales deberán estar hechos de materiales que puedan resistir la acción del disolvente.
- 3.- El uso de cremas: resistentes al disolvente y lubricantes para prevenir la resequedad de la piel.

5.- Protección Médica.

El programa completo de salud de las plantas industriales que manejan disolventes orgánicos debiera incluir:

- a).- Exámenes médicos antes de la admisión.
- b).- Exámenes médicos a intervalos regulares.
- c).- Consultorio de primeros auxilios supervisado por personal capacitado.

Alcohólicos o gente que padece anemia y enfermedades del riñón o el hígado son especialmente susceptibles a los efectos perjudiciales del disolvente, - su asignación a áreas donde el manejo de este sea común puede poner en peli

gro su vida. Esto puede ser fácilmente evitado por la realización de exámenes médicos antes de su admisión. De igual manera gente alérgica o susceptible no podrá ser admitida para este trabajo.

Uno de los medios de prevenir accidentes industriales es seleccionar trabajadores cuanto menos con la capacidad física mínima para el trabajo, esto significa que ellos deberán ser examinados para ver si son capaces o no de cumplir este requisito. Los exámenes médicos deberán ser tomados a todos los empleados y no únicamente para aquellos que parezcan tener alguna enfermedad.

Un gran número de condiciones anormales no pueden ser detectadas a simple vista y aun pueden ser desconocidas para la persona misma. El objeto de la selección será finalmente encontrar a una persona que pueda desarrollar el trabajo requerido sin peligro para sus compañeros y para el mismo.

El programa médico debiera ser únicamente una de las partes de un amplio programa de seguridad que debiera estar conectado con otras actividades de seguridad, este programa médico debiera contemplar lo siguiente: Aconsejar al personal sobre los posibles daños que puede ocasionar el disolvente, informar sobre los cambios de operación, cambios de disolventes, introducción de nuevos químicos, así como la detección de enfermedades debidas al disolvente en sitios determinados lo que ayudaría para encontrar defectos en el - -

equipo de ventilación o la necesidad de un rediseño en las operaciones con disolventes.

Los trabajadores que en el transcurso de su trabajo regular puedan estar en contacto con el disolvente ya sea en su forma líquida o vapor deberán ser -
revisados regularmente, esto ayudará: A detectar síntomas de enfermedades o dermatitis debido a la exposición de disolventes, a prevenir los casos crónicos y a prevenir las infecciones secundarias. El departamento de primeros auxilios deberá ser capaz de proporcionar tratamientos de emergencia en casos de envenenamiento agudo por la acción de disolventes, de igual forma este departamento deberá llevar una estadística de los efectos fisiológicos del disolvente como irritaciones de la piel, dolor de cabeza, vértigos, - - transtorno estomacales etc.

6.- Supervisión.

La organización de los planes para la supervisión general y desarrollo de los programas de seguridad, parte generalmente de la Dirección Gral. de aquí pasa a la Gerencia de Seguridad donde se maneja prácticamente.

Se deben de tener otros responsables para la supervisión inmediata en los departamentos individuales donde los trabajadores esten expuestos a peligros potenciales. Generalmente el supervisor de cada departamento se encargara de realizar la inspección, almacenaje y distribución -

del equipo de seguridad además del correcto manejo y uso de los disolventes.

También en cada departamento un trabajador será responsable por turno para la revisión del equipo de ventilación, checar posibles fugas y roturas en el sistema etc. Finalmente el operador el cual maneja directamente el disolvente deberá observar al personal a su cargo y detectará cualquier síntoma o enfermedad atribuible al disolvente, esto es -- importante particularmente cuando lo empleados son inexpertos o nuevos.

Cuidado especial se deberá tener para prevenir accidentes debido al -- uso de disolventes sin autorización, ya que un trabajador puede decir usar disolvente para limpiar su ropa, lavar un determinado equipo o su sitio de trabajo sin ponerse a considerar los peligros que esto -- supone, estas situaciones deberán ser localizadas y evitadas a tiempo aunque esto sucede aun en las plantas bien supervisadas. También deberá quedar establecido que el uso de los disolventes será únicamente para un propósito definido y no deberá ser usados para otro fin diferente.

Otro punto de supervisión importante es vigilar el adecuado almacenamiento de los disolventes así como la correcta nomenclatura en todos -- los depósitos de disolventes esto ha demostrado ser una gran ayuda para un adecuado manejo del disolvente, dos carteles típicos son los siguientes:

ACETONA

PELIGRO EXTREMADAMENTE INFLAMABLE

Mantengase lejos del calor o fuego directo.

Usela con ventilación adecuada.

Evite la inhalación continua del vapor.

Evitese el contacto con la piel.

TOLUENO

PRECAUCION DISOLVENTE VOLATIL

Uselo con ventilación adecuada.

La inhalación de vapores es perjudicial para la salud.

Evitese el contacto con la piel.

Usese solo con autorización.

7.- Educación de los empleados.

Los esfuerzos de la gerencia de una industria que se refieren a instalar y mantener un programa efectivo de seguridad para el manejo de disolvente orgánicos solo se podrá llevar a cabo efectivamente con la cooperación activa de los trabajadores.

Esta deberá ser animada y estimulada por los siguientes caminos:

- 1.- Informar a los trabajadores de los peligros que un incorrecto manejo provocaría.
- 2.- Obligarles a participar en forma activa en los programas de seguridad, prácticas de emergencia, trabajos de rescate, brigadas de fuegos, comites de seguridad y vigilancia individualizada acerca de los posibles peligros.
- 3.- Proporcionar una adecuada atención a sus reportes acerca de posibles situaciones peligrosas, fallas de equipo y síntomas de enfermedad ocasionadas por la exposición al disolvente.
- 4.- Realizar una campaña de seguridad basándose ya sea por medio de un mural o por informaciones publicadas que sean fácilmente entendibles y de ser posible ilustradas.

Otro camino que será siempre conveniente recordar, es de que una instrucción real no es únicamente serie de reglas que deben ser conocidas. El supervisor deberá realizar frecuentes exámenes para ver si las instrucciones han sido cuidadosamente asimiladas.

El peligro de explosión (o de toxicidad) debe ser debidamente enfatizado - pero nunca deberá ser motivo de miedo exagerado, que de una impresión de - impotencia humana.

El sentimiento psicológico de los trabajadores deberá ser de tal manera que los trabajadores comprendan que ellos se encuentran trabajando en la planta teniendo todos los factores de seguridad que la ciencia es capaz de producir y que en caso de descuido ellos serán la parte más peligrosa de la planta.

Los trabajadores que participan en las operaciones con disolventes deberán ser aconsejados acerca de que su salud puede ser mantenida bien poniéndouna adecuada atención sobre los siguientes puntos: Observar una adecuada limpieza personal, llevar una dieta bien balanceada y abstenerse de ingerir bebidas alcohólicas antes del manejo de los disolventes.

Finalmente antes de usar un nuevo disolvente, u otro ya conocido en una nueva operación se sugiere estudiar la siguiente lista para llevar a cabo la - operación planeada de un modo seguro.

- 1.- ¿La distribución del disolvente ha sido adecuadamente supervisada?
- 2.- ¿Las operaciones con el disolvente han sido adecuadamente diseñadas?
- 3.- ¿La operación con el disolvente tiene una buena supervisión?

- 4.- ¿Hay protección contra los posibles vapores?
- 5.- ¿Hay protección contra los riesgos de dermatitis?
- 6.- ¿Hay protección contra los riesgos de incendio?
- 7.- ¿Los tanques de disolventes son los adecuados?
- 8.- ¿Los trabajadores fueron adecuadamente informados acerca de los posibles riesgos y fueron tomadas las precauciones que el caso requiera?
- 9.- ¿Se cuenta con una adecuada protección médica?

SEGURIDAD EN EL PROCESO DE RESINAS ALQUIDALICAS

Los procesos de resinas alquidálicas requieren también de rigurosas medidas de seguridad debido principalmente a las altas temperaturas que alcanzan - dichos procesos, las precauciones que se requieren son las siguientes:

- 1.- El equipo de resinas alquidálicas deberá estar separado de las áreas de - almacenaje por paredes y puertas automáticas contra fuego.
- 2.- El gas inerte que se usa en las líneas de blanqueo y burbujeo durante el proceso de la resina es una efectiva ayuda de seguridad, el uso de este gas para purgar tanques de almacenaje y tuberías usadas para líquidos o gases inflamables deberá ser una medida de seguridad rutinaria.
- 3.- El manejo del equipo de resinas y principalmente los reactores deberá - realizarse por personal autorizado.
- 4.- Los reactores deberán estar protegidos con discos de ruptura para relevar excesos de presión, el tubo de descarga tendrá que colocarse en una

zona de seguridad de tal manera que en caso de un posible derrame no haya peligro de ignición.

- 5.- Cuando el proceso en el reactor se haya completado y la carga es transferida a los tanques de reducción, gas inerte deberá utilizarse para prevenir la entrada de aire a través de la ventilación y sobre el sistema de condensación lo que ocasionaría una atmósfera potencialmente explosiva.
- 6.- Las operaciones de limpieza y mantenimiento deberán realizarse con la autorización del responsable del departamento y con las precauciones adecuadas inherentes al caso.

Contaminación

En los últimos años los graves problemas de contaminación han obligado a las autoridades a la creación de rigurosas medidas de seguridad sobre la disposición de desechos sólidos, líquidos y la contaminación del aire, esto ha puesto en serios problemas a la industria en especial a la química.

La contaminación del agua por los disolventes orgánicos es un problema clave para las plantas purificadoras que tienen que estar alertas para detectar cualquier traza que pueda contener esta.

Para corregir este problema se recomienda que todos los disolventes que no se usan en operaciones primarias, como son: Lavado de equipo, disolvente de reflujo etc. debe ser recuperado y vuelto a usarse. Cuando la cantidad

de sólidos llegue a ser alta, esta deberá ser separada por destilación, - los lodos resultantes pueden ser ocupados para llenar espacios autoriza - dos.

Otro agente que debe ser controlado es la limpieza de equipo, por medio - de agentes caústicos ya que un alto pH del agua no esta permitido por los reglamentos; en consecuencia el agua resultante debe ser neutralizada par cial o totalmente.

Con respecto a la contminación del aire hay que recordar que durante el - proceso de resinas alquidálicas hay emisiones de vapores nocivos que efi - ciente scubber (depurador) se deberá encargar de eliminar.

La contaminación del aire por la resina y los disolventes ha dado lugar a nuevos reglamentos, lo cuales limitan el porcentaje de disolventes en la atmósfera: la siguiente tabla nos muestra las limitaciones de dichas con - centraciones.

Concentraciones máximas de disolvente permitidas

5%	8%	20%
Isoforona	Xileno	Mek (Metil-etil Cetona)
Oxido de mesitileno	Naftas aromáti cas.	Mik (Metil Isopropil Cetona) Tolueno Etil-Benceno

Los químicos especialistas en resinas, deberán enfrentar ahora el reto de ser capaces de reformular las soluciones de éstas con aquellos disolventes que sean aceptables bajo cualquier serie de condiciones. Aunque la selección de las mejores combinaciones de disolventes tiene grandes problemas.

El concepto del "parámetro de solubilidad" puede ser una herramienta de gran valor para predecir cual disolvente o mezcla de éstos disolverá una resina. Sin embargo el efecto del disolvente o de la mezcla sobre la viscosidad de la resina es aún desconocida.

Fink y Weigel (20) han investigado varias mezclas de disolventes que contienen naftas alifáticas y derivados de disolvente oxigenados, cada sistema contó con el 20% de toluol permitido por la reglamentación; el alquidílico usado fué un derivado de aceite de soya de longitud corta con un contenido mínimo de anhídrido ftálico de 40%. La reducción de las curvas de viscosidad fueron obtenidas de varias combinaciones de disolventes.

Las conclusiones de estos trabajos fué, que los mejores disolventes son los que tienen grupos hidróxilos (alcoholes o éteres glicolicos) ya que mostraron ser mejores que los acetatos (esteres) para reducir la viscosidad del alquidílico.

Como hemos visto la legislación anticontaminación, requirió a las industrias recubrimientos; la reformulación de los sistemas de disolventes para limitar las emisiones atmosféricas o eliminación de disolventes fotoquímicamente reactivos.

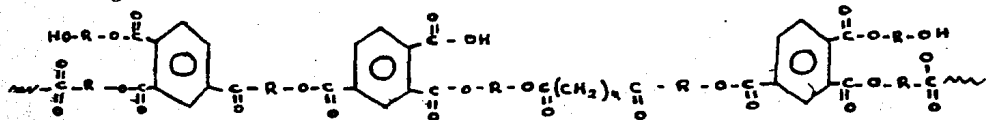
Recientemente también la crisis energética debido a la escasez de petróleo (muchos disolventes que son utilizados, son derivados del petróleo -- una excepción es el alcohol etílico que puede obtenerse por fermentación) obligó a buscar nuevos caminos para la producción de alquidálicos. Uno de los más importantes es: los recubrimientos base acuosa, los cuales hicieron de mínima importancia la escasez de disolventes y redujeron la contaminación.

La solubilidad en resinas alquidálicas, es llevada a cabo generalmente -- por la incorporación de grupos carboxílos localizados a lo largo de la -- parte principal y en la parte final de la cadena del polímero. En recientes investigaciones de alquidálicos solubles en: agua, el poliol, ácido -- graso y ácido dicarboxílico fueron combinados con un número de acidez de 10 para formar un prepolímero rico en grupos hidróxilos, entonces un ácido aromático trifuncional tal como el anhídrido trimelítico (ATM) es adicionado al prepolímero, con esto dos de los tres posibles grupos carboxílos del ATM reaccionan con los grupos hidróxilos para incrementar el peso molecular. La solubilidad del agua fué llevada a cabo por la neutralización del tercer grupo carboxílico del ATM con hidróxido de amonio, una amina o la combinación de ambos.

El polímero anionico que resulta es completamente o parcialmente soluble en agua, esto depende del número de acidez y del diseño del polímero. - Con el fin de llevar a cabo la solubilidad del polímero en agua sin el uso excesivo de codisolvente (generalmente un derivado oxigenado). Las resinas son generalmente procesadas a un número de acidez de 50-60; los disolventes oxigenados se usan para impartir estabilidad, proporcionar fluidez y brillo inicial del recubrimiento pigmentado. Lerman (21) estudió diversos polioles, ácidos dicarboxílicos, ácidos grasos con la adición de varios solubilizadores codisolventes para una resina de secado al aire, las conclusiones a las que llegó fueron las siguientes:

- 1.- Los polioles trimetilol-etano y trimetilol propano, pueden usarse indistintamente y además la glicerina produce resinas con poca estabilidad hidrolítica.
- 2.- El ácido isoftálico produce resinas con más alto peso molecular -- que el anhídrido ftálico, lo cual proporciona un secado rápido y -- una gran dureza en sus películas.
- 3.- Los ácidos grasos con alto contenido de ácido linoleico o linolénico son necesarios para un secado más rápido.
- 4.- La velocidad de secado es un función directa de la volatilidad del solubilizador y del codisolvente.

La facilidad de obtención de una amplia variedad de glicoles y polioles, ácidos grasos y ácidos policarboxílicos que se usan con el ATM proporciona - el químico especialista en resinas en resinas alquídálicas, la oportunidad de desarrollar alquídálicas base-acuosa con diferentes propiedades; del tipo de secado al aire y de horneado con varios grados de modificación de ácidos grasos que son preparados fácilmente. La estructura de una resina soluble en agua de horneado basada en el ATM es:



Donde R es el radical glicol y la línea quebrada es la cadena de ácido graso insaturada. La formulación de esta resina es:

- 3 Moles de ATM
- 7 Moles de neopentil glicol
- 1 Mol de ácido adípico
- 2 Moles de ácido graso de aceite alto

Esta mezcla se procesa a una temperatura de 180-195°C hasta una viscosidad gardner de P-Q y un número de acidez de 50-55; para reducir la resina esta se adiciona lentamente a un tanque que contenga una mezcla 85-15 de agua - alcohol terbutílico y un 8% de dimetil etanolámina. El uso de esta resina como un vehículo para primarios industriales demostró un excelente funcionamiento. Resinas de composición similar se usan en electrorecubrimientos. En este método a partir de una pintura reducida con agua un; recubrimiento orgánico se deposita sobre un sustrato de metal por medio de - - atracción eléctrica este método de recubrimiento es de un valor especial -

para primarios y esmaltes para partes metálicas de geometría compleja, usadas en la industria automovilística y para usos marinos.

Alquidálicos solubles en agua libres de aceite, pueden usarse para formular esmaltes de gran brillo con excelentes características de funcionamiento, buena aplicación con equipo convencional como rodillos y aerosoles. Aunque estos esmaltes son generalmente más caros que los convencionales basados en los disolventes orgánicos. Su uso se ha incrementado debido al ahorro de disolvente que representan y a sus características anti-contaminantes.

Los recubrimientos de altos sólidos, ofrecen una solución alternativa a las restricciones sobre el uso de disolventes orgánicos y el vertiginoso costo de la energía; comparando una esmalte convencional con un 30% de sólidos con el otro al 80% de sólidos, este último nos dará una reducción del 89% del disolvente, similarmente un sistema al 70% de sólidos mostrará una reducción del 81%. Estas consideraciones han dado pauta al desarrollo de alquidálicos de altos sólidos, las consideraciones que deben ser tomadas: buen control de la reactividad, baja viscosidad y finalmente una baja volatilidad del disolvente utilizado.

VII.- CONTROL DE CALIDAD

En la mayoría de las plantas donde se fabrican resinas alquidálicas el control de calidad comienza con la llegada de la materia prima a la planta, las cuales se adquieren de acuerdo a especificaciones definidas; estas medidas ayudan a definir la composición general de la materia prima para detectar impurezas.

No hay un código uniforme establecido en la industria, sin embargo, muchas especificaciones pertinentes han sido previstas por la American Society for Testing and Materials.

Los proveedores de materia prima han reconocido la necesidad de uniformar y proveer los productos conforme a especificaciones estrechamente controlados. La siguiente tabla nos muestra las especificaciones mínimas de la materia prima para ser utilizados. Estas especificaciones están basadas en la experiencia en la fabricación de resinas alquidálicas. Tabla 1

Los métodos para la realización de estas pruebas están ampliamente explicados en el trabajo F. Ibarra (22).

La calidad de la resina es controlada durante la manufactura por pruebas en muestras del proceso para determinar el progreso de la reacción. Estas - -

muestras deberán ser representativas de la reacción al tiempo de ser tomadas. Un rápido enfriamiento de la muestra se requiere para evitar la continuidad de la reacción mientras que el propósito básico del control del proceso es garantizar la calidad del producto, dicho control se usa también -- para determinar el avance de la reacción. Un indicador ordinario se deriva de los lotes anteriores de los alquidálicos similares. El avance de la -- reacción durante la manufactura de alquidálicos es seguido por la determinación periódica de viscosidad, acidez, cura y color, la mayoría de resinas -- alquidálicas son soluciones en disolventes de hidrocarburos por esto las -- resinas son divididas a las concentraciones adecuadas, después las determinaciones son hechas.

ACIDEZ

La acidez; la cual se define como el número de miligramos de sosa (O.IN) -- requeridos para neutralizar 1 gramo del material sólido, es una medida del grado de esterificación, como mencionamos antes, los formuladores de alquidales generalmente intentan obtener un alquidal con el número de acidez tan bajo como sea posible del punto de gelación, un límite objetivo será de 2- a 5 unidades de acidez arriba del número de gelación esto dará generalmente buenas condiciones tanto como en el almacenaje (no continuación de la reacción para formar partículas geladas), en el recubrimiento y además el alquidálico podrá procesarse en el reactor sin riesgo de gelación. Normalmente el número de acidez final será menor de 15.

T A B L A 1

PRUEBAS DE CONTROL DE CALIDAD MINIMAS REQUERIDAS PARA
ACEPTACION DE MATERIA PRIMA.

COMPONENTES	COLOR	I.R.	I.A.	P esp	I Yodo
ACEITES					
Aceite de soya	4 Max	1.472-1.473	0.5 Max	0.918-0.924	126
Aceite de Linaza	6 Max	1.477-1.48	0.6 Max	0.932-0.936	186-195
Aceite de ricino	3 Max	1.435-1.456	0.5 Max	0.924-0.927	16.26
Aceite de pescado	12-14	1.48-1.49	0.6-0.7	0.925-0.945	80-90
POLIOLES					
	Hum	% OH	P.F.	% Ins	Color I.R.
Pentaeritritol	0.5	49 min	250°C	0.2	6
Glicerina					2 1.472-1.473
Trimetilol-Etano	.05 Max	375 min	185		
Trimetilol-Propano	0.05 Maz	40 min	57-59		
Anhidridos					
	I.A.	P.F.			
Ftálico	758 min	131°C	Claridad total al fundir		
Maléico	1.1-1.2	52-59 (capilar)			
Disolventes					
		P esp,		I.A.	
Xilol		0.86-0.87		0.005	
Gas-Nafta		1.0		0.77	
Toluol		0.864-0.872		0	

EXPLICACION TABLA # 1

I.R. = Indice de refracción

I.A. = Indice de Acidez

P esp = Peso específico

I yodo = Indice de Yodo

Hum = Humedad

% OH = Por ciento de grupos hidroxilo

P.F. = Punto de Fusión

% Ins = Por ciento de insaturación

VISCOSIDAD

Las medidas de viscosidad en cualquier alquidámico representan la cantidad de polimerización y el incremento en el peso molecular.

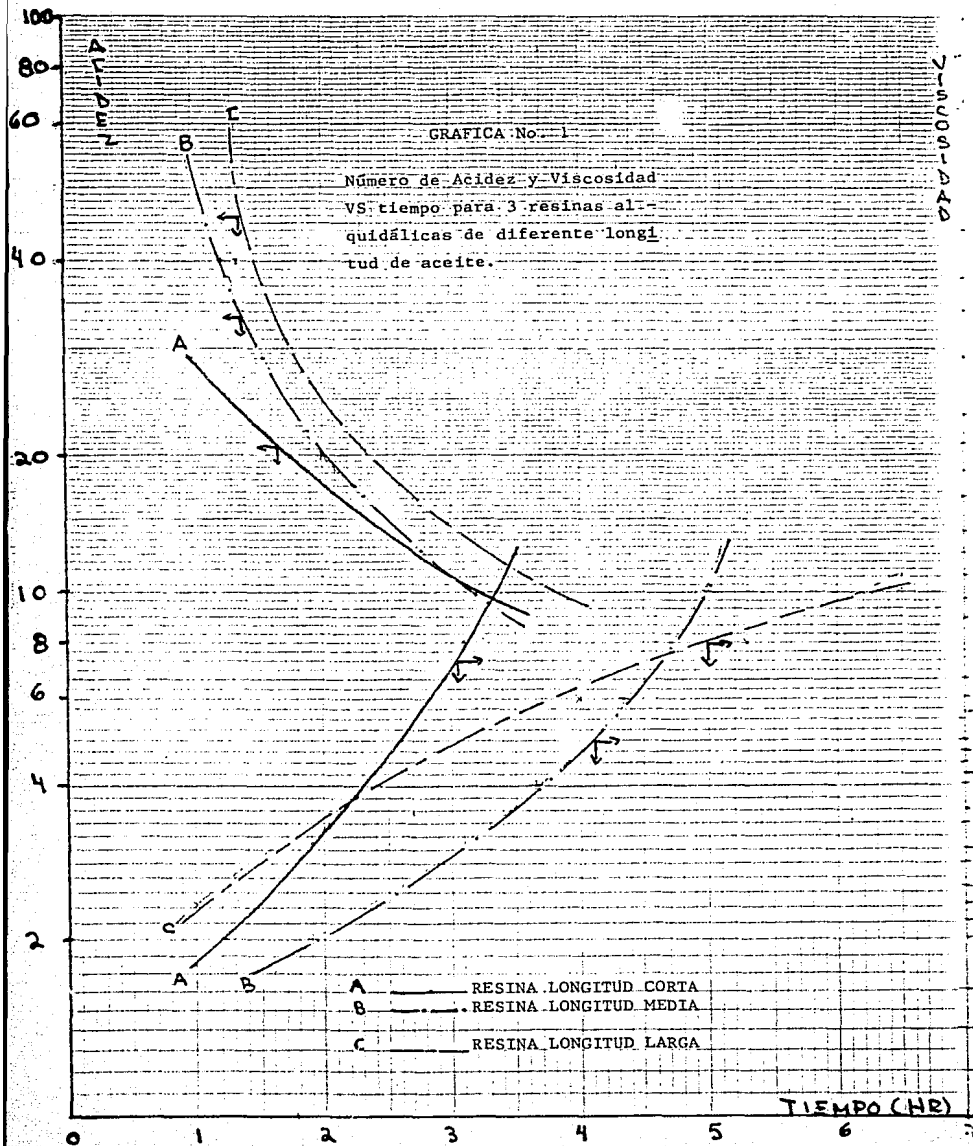
Una brusca elevación en la viscosidad indica que la reacción está fuera de nuestro control y la gelación puede ocurrir.

El fracaso en desarrollar un incremento consistente en la viscosidad indica que la estructura del polímero no está siendo correctamente desarrollada. - Estas viscosidades se miden generalmente por dilución de resina con cantidad de conocidas de disolvente y comparación con tubos standards de viscosidad Gardner - Holt, esta comparación requiere que las burbujas de aire, del tubo de muestra y de tubo control alcancen la misma velocidad cuando estos -- son invertidos.

Los tubos Gardner - Holt, están graduados en incrementos irregulares de viscosidad y están designados por letras desde A-5 a Z-10, las viscosidades -- correspondientes en poise son de 0.00505 a A-5 a 1066 a Z-10. Los números de acidez y viscosidad son graficados contra el tiempo de reacción en papel gráfico semilogarítmico, estas curvas pueden ser extrapoladas para determinar el punto final apropiado previo a la terminación real; la diferencia entre un alquidámico de longitud corta y una masa gelada puede ser el -

GRAFICA No. 1

Número de Acidez y Viscosidad
VS: tiempo para 3 resinas al-
quidáticas de diferente longi-
tud de aceite.



tiempo requerido para determinar la acidez y viscosidad, el muestreo y los procedimientos de prueba deberán ser por ésto rápidos y precisos. Una brusca elevación de viscosidad nos indicará que el proceso esta fuera de control. La gráfica (1) muestra viscosidad típica y número de acidez contra el tiempo para 3 alquidálicos de diferente longitud de aceite.

CURA

El tiempo de cura es también una medida del grado de polimerización, la prueba es llevada a cabo por medio de la colocación de una "gota" de alquidal en una placa a 200° C se extiende con la punta de un clavo y es tallada hasta que el clavo no corra libremente, el tiempo de cura será el requerido para que la resina de solidificación (gelación). El tiempo de cura es una función del grado de contenido de ácido graso, típico de aceite o ácido graso, extensión y temperatura de reacción. Aunque la prueba es ampliamente subjetiva un operador experimentado puede obtener buenos duplicados (variación de 1 - 2 seg.)

Un tiempo de cura abajo de 10 segundos mostrará que la resina es inestable.

COLOR

La medida del color son hechas generalmente por comparación de la misma muestra usada para la viscosidad con estandares de color gardner los cuales están, colocadas en un rango de 1 al 18 el tono de color va subiendo del no. más ba--

jo hacia el número más grande.

El principal valor en detectar el color del alquidálico en el proceso es - detectar impurezas, condiciones defectuosas del proceso como posibles suciedades en el reactor o inadecuada oclusión del oxígeno, el color del alquidálico es altamente importante porque puede haber interferencias posibles con el color de la pintura o cualquier otro uso que se vaya a ser destinado el alquidal.

NUEVAS FORMULACIONES

Cuando el alquidálico a realizar sea una nueva formulación, es conveniente primero hacer este a nivel laboratorio con lotes de materia prima antes de efectuarlo a gran escala.

El equipo de laboratorio para estudiar los procesos alquidálicos en investigación de nuevas composiciones usando el proceso de disolventes se muestra en la figura 1 y 2, el aparato en la figura 1 se usa cuando se utilizan unicamente ingredientes de alto punto de ebullición (entre 200 a 300° C), el - aparato de la figura ^{X₁} 2 se usa cuando ingredientes de punto de ebullición - bajo (100 a 200° C) como etilen-glicol son procesados.

Cuando el proceso de fusión se emplea el condensador y la trampa de separación que se muestran en la figura 2 son retirados y los gases son ventila--

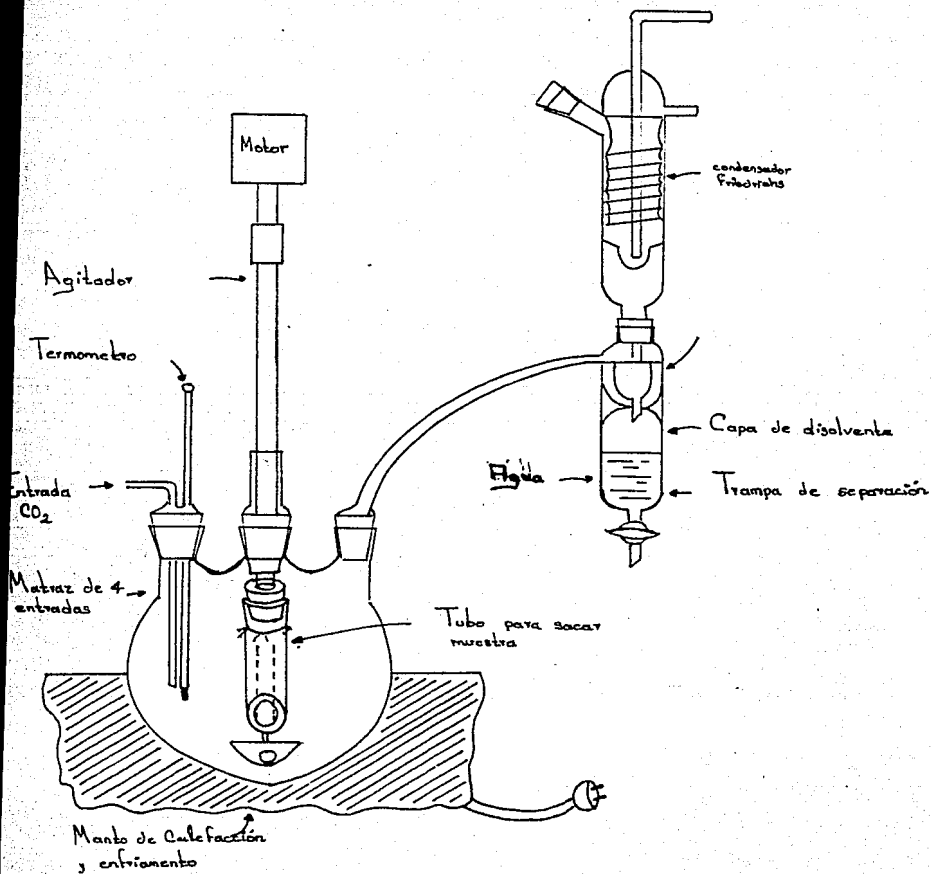
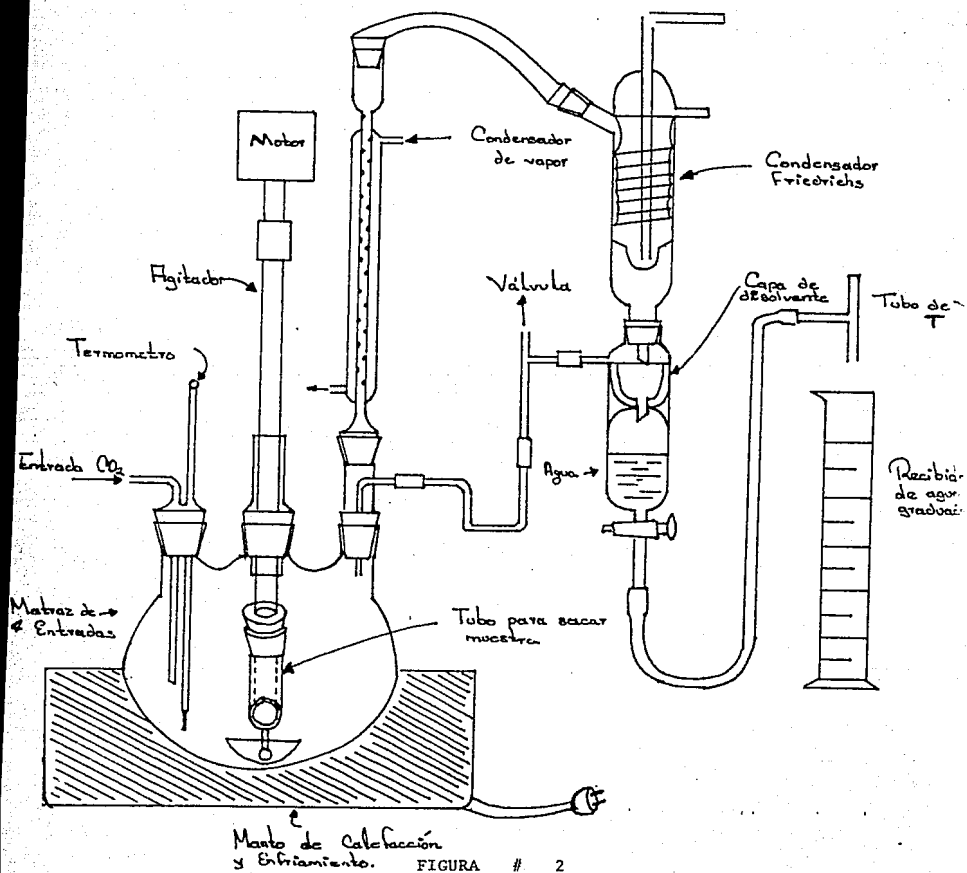


FIGURA # 1

EQUIPO PARA FABRICACION DE RESINAS ALQUIDALICAS PARA PRODUCTOS DE ALTO PUNTO DE EBULLICION



EQUIPO PARA FABRICACION DE RESINAS ALQUIDALICAS PARA PRODUCTOS DE BAJO PUNTO DE EBULLICION

dos directamente en una campana los materiales que subliman como el anhídrido ftálico que condensa en el cuello de las paredes de los matraces son manualmente regresados.

ANALISIS

La etapa final en el control de calidad es un análisis de las resinas terminadas para productos de calidad.

Esta etapa final puede incluir especificaciones tales como No de acidez, - viscosidad de las soluciones punto de reblandecimiento (prueba ball and ring) características de dilución y porcentaje de sólidos.

Estas constantes físicas no son una medida de las características de operación de las resinas, pero son de valor en el control de calidad de lotes sucesivos de la misma resina. Si dos resinas hechas de la misma materia prima, bajo las mismas condiciones de proceso tienen las mismas constantes físicas.

Estas resinas generalmente darán las mismas características de operación en cualquier aplicación de la resina.

Porque el comprador de una resina alquidálica no esta enterado de sus ingredientes; sus especificaciones frecuentemente incluyen además de las pruebas

de control de calidad un número significativo de requerimientos y prueba de los ingredientes usados, esto ayudará a acortar el tiempo requerido para certificar la calidad de cada lote. Debido a que una amplia variedad de ingredientes puede combinarse para dar los mismos valores para especificaciones de control de calidad, como viscosidad, no acidez, tiempo de cura y contenido de sólidos; el comprador no podrá estar seguro de las características de funcionamiento, en el fin deseado, a menos que el conozca la canti-dad exacta y especie del ingrediente usado.

El objetivo de estas especificaciones es la definición de características de operación del alquidal en una manera práctica y económica.

Para identificar un alquidálico o fondo, se requiere un análisis extensivo que solamente los grandes compradores pueden proporcionar.

Consecuentemente los compradores de pequeñas cantidades de alquidal dependerán de la competencia y formalidad de sus proveedores, aunque no existe un código de especificaciones uniforme.

La American Society For Testing and Materials ha publicado una serie de métodos y procedimiento para la determinación de ingredientes alquidálicos y operación de estos en varios usos.

El análisis de resinas alquidálicas ha sido un estado continuo de desarrollo por muchos años y ha estado envuelta la aplicación de una amplia variedad de técnicas y métodos analíticos. Por mucho tiempo las características analíticas de una resina fue una labor relativamente simple debido a la pequeña variedad de materia prima. Ahora sin embargo, el análisis debe considerar la presencia posible de una gran cantidad de constituyentes, y es necesario dar con gran detalle las caracterizaciones analíticas.

Afortunadamente el desarrollo de nuevas técnicas más poderosas de separación y análisis ha permitido al formulado de resinas continuar con su fructífera labor. La caracterización de una resina alquidálica comprende los siguientes tipos de análisis, determinación de acidez, contenido de hidróxidos y materia insaponificables; separación y análisis de fracciones de ácidos dicarboxílicos; separación y análisis de fracciones de poliol; y detección y determinación de diferentes agentes modificantes por ejemplo: estireno, fenólicos, amino resinas, etc..

La determinación de acidez de contenido de hidróxido y materia insaponificable son consumadas por la aplicación de procedimiento estándar y no presenta ningún problema en particular. Los siguientes análisis pueden efectuarse por una diferente gama de técnicas.

A continuación mencionamos 3 técnicas para la solución de diferentes problemas analíticos.

a).- Resina intercambiadora de iones.

Una resina intercambiadora de cationes que fué preparada por sulfonación de líquido de nuez de anacardo para la determinación de anhídrido ftálico en una resina alquidálica con un rango de exactitud de \pm 0.6% (23).

b).- Espectrometría infraroja.

La espectrometría infraroja es aplicada para la determinación de contenido de aceite en una resina alquidálica este método fué propuesto por James A. Vance y otros autores (24).

Otro método de aplicación es discutido por Baroni D. (25) para determinar la estructura y composición de las resinas alquidálicas.

c).- Cromatografía.

i) Cromatografía de permeación en Gel (CPG)

La CPG es un método de fraccionamiento en el cual mezclas moleculares en solución son separados en medios porosos la mayoría de estos medios son geles, de aquí el nombre para este método aunque pueden aplicarse otros medios como son vidrios porosos.

Esta técnica es aplicada para la determinación de pesos moleculares de

una resina, esta técnica fue propuesta por J. Palacios (26).

La CPG también fue propuesta por R. A. Ellis (27) para calcular las posibles mezclas de una resina alquidámica, este método es adecuado particularmente para calcular la composición de mezclas que tienen pequeñas diferencias, químicas entre los componentes pero grandes diferencias en sus distribuciones de peso molecular

ii) Cromatografía de gases.

Esta técnica fue aplicada por L. Bernad (28) para la determinación simultánea de ácido y anhídrido ftálico y polioles en resinas alquidámicas.

La columna es de cromaton N (tamaño poro 0.4 - 0.5 mm.) recubierta con 5% con aceite de nitrosilicon y 2% H_3PO_4 (85%) después de hidrólisis y acetilación; la desviación std para los componentes individuales es 25-45%.

iii) Cromatografía líquida.

La aplicación de esta técnica fue propuesta por K. W. Jerry (29) para la determinación de ácidos grasos libres en una resina alquidámica.

Mezclas de ácidos grasos en aceites naturales y resinas alquidálicas fueron separadas en una columna libre de ácido grasos, *M*-Bondapak - en unión con una fase ternaria móvil de THF-MeCN-H₂O.

VIII.- USOS

Los usos de las resinas alquidálicas los podemos dividir en 2 partes:

I.- Recubrimientos

I.I.- Usos varios.

I.- Recubrimientos

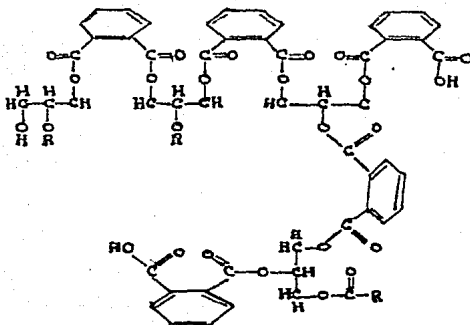
Como grupo los alquidálicos se caracterizan por su rápido secado y buena adhesión, flexibilidad resistencia marina y durabilidad, su principal desventaja es la facilidad con la cual los grupos esterés (los cuales forman gran parte de la molécula) son hidrolizados bajo condiciones alcalinas. Es posible producir alquidálicos con buena resistencia a las condiciones alcalinas por medio de polioles especiales o por el uso de ácidos contando grupos estéricamente especiales .

La gran variedad de propiedades de resinas alquidálicas aumenta con otros polímeros.

Las estructuras teóricas de una resina de longitud larga y otra de longitud corta se muestran en la Fig. 1.

En la resina de longitud larga, el gran número de cadenas de los ácidos grasos imparte carácter no-polar a la molécula, en general la compatibilidad de las resinas alquidálicas depende de la polaridad y es inversamente proporcional al grado de polimerización.

A)



B)



Fig. No. 1 ESTRUCTURAS TEORICAS, A) RESINA ALQUIDALICA LONGITUD CORTA
B) RESINA ALQUIDALICA LONGITUD LARGA.

En un alquidálico de longitud corta la alta proporción de grupos hidróxilos, imparten además de polaridad, centros de reactividad protencial - con una serie de materiales que reaccionan con estos grupos. Indudablemente el anillo aromático en el anhídrido ftálico y los enlaces éster -- contribuyen a la polaridad. Además la insaturación en las cadenas de -- los ácidos grasos permite la interpolimerización con muchos monómeros - de vinil, epóxicos y materiales que reaccionan con los dobles enlaces.

Hay muchos polímeros funcionales especiales (por ejemplo nitrocelulo -- sas, resinas: urea - formaldehído, melámina formaldehído, fenólicas, - epóxicas además poli-isocianatos, silicones, gomas cloradas, monómeros, reactivos y ácidos carboxílicos aromáticos). Con una adecuada formulación, los alquidálicos son modificados y utilizados para impartir propiedades especiales y para mejorar la característica de la película. Esta gran versatilidad, nos demuestra porque las resinas alquidálicas se han utilizado en recubrimientos protectores por más de 50 años y aun -- en la actualidad estas resinas constituyen aproximadamente el 50% - de todas las resinas utilizadas en recubrimientos protectores. La alta compatibilidad de los alquidálicos con nitrocelulosas ha incrementado en forma notable la producción de lacas de nitrocelulosas modificados con alquidálicos para terminados, la mejor compatibilidad se

muestra con alquidálicos de longitud corta; los mejores alquidálicos -- para lacas son utilizados y están basados en el aceite de coco y de ri cino, el alquidálico mejor el brillo, adhesión y durabilidad, la formu lación de lacas modificadas con alquidálicos es bien conocida en el --- campo de rebrimientos orgánicos. Esta valiosa combinación continuará - hasta que las lacas basadas en la nitrocelulosa sean usadas.

Las resinas de longitud corta que contiene de 38 - 45% de anhídrido -- ftálico reaccionan con resina urea-formaldehído.

Esta combinación se emplea para producir esmaltes de horneado para gabi- nes de metal, instrumentos, persianas, juguetes, etc. Estos alquidáli - cos se basan en ácidos grasos de aceite de pino y aceite de soya. Las - resinas de longitud corta, también se combinan con resinas de urea para producir acabados para madera con excelentes propiedades de resistencia.

Las gomas cloradas (como neopreno), son compatibles con alquidálicos de linealidad similar y baja polaridad, en general alquidálicos con una con centración aproximada del 54% de ácidos grasos; ésta combinación pro porciona dureza, adhesión y resistencia a los disolventes y agua, además son de secado rápido, se emplean en pinturas para concreto y

albercas, comunmente muchas líneas de autopistas se basan en esta combinación.

Las resinas fenólicas y alquidálicas de aceites secantes se combinan para formar estructuras del tipo croman en las cuales la excelente retención de brillo y durabilidad de los alquidálicos se combina con la resistencia a los alcalís y al agua de los fenólicos.

Los alquidálicos pueden diseñarse para lograr compatibilidad con resinas de copolímeros de vinil hidroxil modificados - acetatos de cloro - vinil. Esta combinación se utiliza en un gran número de recubrimientos para usos militares y marinos.

Los grupos libres hidróxilos reaccionan con poli-isocianatos, los productos de esta unión tiene un rápido secado y una gran resistencia a los químicos y a la abrasión.

Los alquidálicos con menos de 45% de ácidos grasos pueden ser diseñados para que sean compatibles con resinas epóxicas de bajo peso molecular y con algunas resinas de meláminas - formaldehído. Sistemas pigmentados basados en esta combinación tienen excelente adhesión a los metales proporcionan brillo y alta retención del color; además de una

gran resistencia a los químicos y al agua, por una técnica de desfuncionalización una resina epóxica que contiene funcionalidad reactiva hidroxil de 6 puede ser incorporado con un poliol de baja funcionalidad dentro de un alquidál de anhídrido ftálico.

Estos alquidállicos epóxicos poseen las propiedades deseables de ambas resinas.

La sustitución del 20-30% de latex sólido con un alquidállico de longitud larga ha superado el fracaso de las pinturas exteriores de latex para superficies rugosas.

Intermediarios de silicones reactivos reaccionan con los grupos hidroxilos de alquidállicos de longitud larga de secado al aire, para dar copolímeros con grandes propiedades de durabilidad y retención de brillo y resistencia al calor. El uso de estos productos se esta incrementando en la producción de pinturas marinas y mantenimiento. La excelente durabilidad de estos recubrimientos es comparada con otros en la figura 2.

La insaturación de los grupos ácidos grasos de alquidállicos permite la interpolimerización con una variedad de monómeros reactivos de vinil

como son estireno, vinil, tolueno, metil-metacrilato, butil-metacrilato, etil-acrilato, acrilonitrilo. Estos productos han encontrado usos extensivos en recubrimientos donde la velocidad de secado, debe ser muy rápida, alquidálicos vinil o acrílico modificados; pueden ser preparadas por el mezclado de la entidades poliméricas, la copolimerización envuelve la insaturación de los ácidos grasos o la combinación de los polímeros vía otros grupos funcionales, usualmente con un enlace éster entre los componentes de los polímeros.

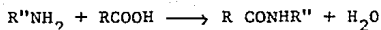
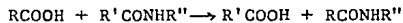
El método más comunmente utilizado, es la reacción en solución del monómero de vinil con un alquidálico preparado, contando centros de insaturación generalmente un catalizador peróxido, se escoge en concordancia al tiempo de vida media a la temperatura de reacción.

Estos materiales no son copolímeros verdaderos, y la homogenización no es un signo de ésta. Los ésteres de ácidos grasos poli-insaturados no conjugados se comportan principalmente como modificadores de cadena y reducen el peso molecular de los polímeros vinílicos y acrílicos; con ésteres de ácidos grasos conjugados, una pequeña proporción copolimeriza con el monómero pero en general puede suponerse que los alquidálicos-vinil - acrílicos son mezclas.

Los alquidálicos estirenados, requieren de disolventes aromáticos de

los cuales el xileno es el más frecuentemente usado, cuando el vinil - tolueno se usa en lugar del estireno, los alquidálicos (VT alquidal) son solubles en solventes alifáticos, las propiedades de los alquidáli estirenados y VT alquidales dependen de la cantidad (20-60%) del monómero que es usado en la preparación, incrementado la proporción del monómero nos resulta: secado rápido, gran dureza, mejor color, resistencia a los alcalis y al agua pero decrece la resistencia a los hidrocarburos y la retención de color.

La reacción de alquidales con metil - metacrilato produce resinas que en adición a su secado rápido son particularmente aprovechados en decoración de metales proporcionan rápida velocidad de cura, buen flujo, brillo y durabilidad. Ciertas resinas alquidálicas pueden combinarse con resinas de poliamidas modificadas para producir materiales que exhiben un grado marcado de tixotropía, cuando se disuelven en disolventes adecuados, estas propiedades valiosas se mantienen cuando dichos productos se usan en la manufactura de pinturas; cuando los alquidálicos y poliamidas son calentados a temperaturas elevadas reacciona en intercambio éster, que ocurren cuando la división de la cadena de la poliamida y los fragmentos se añadan a la molécula alquidálica las reacciones probablemente sucedan en el siguiente camino.



R, Ry R" son alquidálicos o residuos de moléculas de poliamida, el principio tixotrópico de estas resinas han sido atribuidas al enlace hidrógeno de los grupos carbonil y amida, en todo el complejo alquidal poliamida, estos compuestos son particularmente valiosos en pinturas de arquitectura y mantenimiento, ya que imparte propiedades de eliminación de goleo, libertad de sedimentación de pigmentos, facilidad de brocheo, además permite la aplicación de recubrimientos espesos sin peligro de aglutinamiento.

ALQUIDALICOS DE LONGITUD CORTA

Los alquidálicos de longitud corta con 30-45% de contenido de aceite, -- pueden dividirse en: no secantes y secantes, tienen alta viscosidad, requieren de disolventes fuertes como xileno, thinner, etc.; recubrimientos hechos de estas resinas son aplicadas generalmente por aerosol o -- compresoras.

Los no secantes que contienen aceite de coco, coco hidrogenado, ricino, ácido pelargónico o ácidos grasos similares, son utilizados como plastificantes en lacas de nitro-celulosa y en esmaltes de horneado combinados con amino resinas.

Como plastificantes, para nitrato de celulosa, las resinas de este tipo contribuyen a las propiedades necesarias de adhesión, flexibilidad, durabilidad y retención de color en acabados para muebles, los alquidálicos-

modificados con amino resinas producen esmaltes de horneado, también acabados para automóviles, refrigeradores, lavadoras y otros usos para terminados metálicos. Dichos esmaltes son excepcionales para la retención de brillo y color; además son relativamente impermeables a comidas, manchas, jabones, agua y soluciones alcalinas y ácidos medios.

Los alquidálicos de longitud corta secantes que contienen ácidos grasos de aceite de pino, aceite de soya, aceite de semilla de algodón, aceite de ricino deshidratado y aceite de linaza, tienen regular secado al aire, buena flexibilidad, buena adhesión, durabilidad, brillo y rápidos ciclos de horneado. Estos alquidálicos tienen una amplia base de utilidad en terminados industriales de horneado de todo tipo, son utilizados en piezas de metal, persianas, acabados automotivos y también como primarios metálicos. Ejemplo: de este tipo de resinas son dadas en la Tabla 1, los procedimientos para preparar las resinas son los siguientes:

- 1.- Proceso de disolvente.- Cargar el aceite y el deshidratante, calentar hasta viscosidad H, adicionar el poliol, obtener claridad, enfriar a 200°C, adicionar anhídrido, mantener en 250°C hasta obtener especificaciones.
- 2.- Proceso a disolventes, por alcoholólisis, mantener a 225°C para la polimerización.
- 3.- Proceso a disolventes, calentar el ácido graso, glicol y anhídrido ftálico y maleico con agitación, y soplado de CO₂ calentar a 180°C,

durante 30 minutos, adicionar el pentaeritritol, calentar a 200°C, - mantener hasta especificaciones.

4.- Proceso de fusión: Método alcoholisis claridad a 250°C, mantener para polimerización a 260°C.

ALQUIDALICOS DE LONGITUD MEDIA

Los alquidálicos de longitud media con 46-55% de contenido de aceite, -- son las resinas más versátiles de la familia alquidal; pueden aplicarse por brocheo, aerosol o rodillo, algunas de estas resinas pueden aplicarse en acabados de horneado con amino resinas. La lista de materiales de horneado es grande pero su color y retención de éste, son inferiores a los semejantes de resinas de longitud corta con el mismo aceite.

Estas resinas se encuentran uso, en acabados de secados al aire o esmaltes de horneado, pinturas de mantenimiento, recubrimientos decorativos para metal, recubrimientos para acabados automotivos, esmaltes de arquitecturas, pinturas para tractores y esmaltes para juguetes, ejemplo: de estas resinas se dan en la Tabla 2. Los procedimientos de fabricación son los siguientes:

1.- Proceso a disolventes por alcoholisis.

Cargar el aceite, calentar, agregar poliol y catalizador, calentar a 260°C, mantener hasta especificaciones.

T A B L A 1

ALQUIDALICOS DE LONGITUD CORTA

	ALQUIDALICO A	ALQUIDALICO B	ALQUIDALICO C	ALQUIDALICO D
Proceso de - preparación.	1	2	3	4
% Sólidos	50 (tiner)	50 (Xileno)	50 (Xileno)	45 (gas nafta)
Viscosidad (Gardner)	U-V	X-Y	X-Y	R-u
Color (Gar- ner)	6-7	10-11	3-4	13-15
No. acidez	17-20	10-11	1-2	15-18
Cura (seg.)	14-18	15-20	30-40	10-45
Componentes %				
Aceite de ri- cino.	34%			
Aceite de li- naza.		38%		
Acidos grasos			33.14	
Aceite de pino				
Aceite de pes- cado.				42
Sulfato de eti- lo.	.18			
Trimetilo-Etano	21			
Glicerina		22.4		
Pentaeritritrol			19.12	13.6
Etilen-glicol	56		9.1	
Resina fenólica				23.81
Sosa	.05	.03		.04
Anhídrico ftálico	39.17	39.57	37.86	20.2
Anhídrido maleico			178	.35
T O T A L	100	100	100	100

T A B L A 2

ALQUIDALICOS DE LONGITUD MEDIA

	ALQUIDAL F	ALQUIDAL F	ALQUIDAL G	ALQUIDAL H
Proceso prepara--- ción.	1	2	1	3
Características				
% Sólidos	38 (nafta)	50 (nafta)	70 (Tolueno)	50 (gas nafta)
Viscosidad	S-T	U-V	U-W	T-W
Color	11	4-5	4-5	5
No. acidez	8	10	5-7	5
Cura (seg.)	10-20	15-25	Alta	10-20
Componentes (%)				
Aceite de soya	50			38.37
Acido graso Aceite de Pino.		49		
Aceite de coco			51	
Aceite ricino des- hidratado.				11.0
Sosa	.04			.01%
Neftenato de plomo		.14		
Pentaeritritol		20.76		18.17
Glicerina	17		17.68	
Etilen glicol		2.35		
Anhídrido ftálico	32.84	27.89	31	31.8
Anhídrido maleico	.12%		.18	.65
T O T A L	100	100	100	100
Pérdidas teóricas	6	6-5	.3	4
Producción teórica	94	93.5	97	96

2.- Proceso a disolventes

Calentar el ácido, glicol y anhídridos a 180°C por 30 minutos adicionar - el pentaeritritol y calentar a 220°C mantener hasta características - - -

3.- Procesos disolventes

Calentar el aceite a 240°C adicionar sosa y 60% glicerina checar claridad, adicionar el resto de glicerina y anhídridos elevar a 225°C y mantener - hasta características.

ALQUIDALICOS LONGITUD LARGA

La tercera categoría de alquidálico tiene de 56-70% de contenido de aceite, estos alquidálicos son solubles generalmente en gas-nafta y son compatibles con otros aceites y vehículos oleoresinosos estos alquidálicos tienen buenas propiedades de brocheo y encuentran una amplia aplicación en - acabados estructurales de acero, pinturas marinas, acabados con gomas - cloradas, esmaltes para acabados, arquitectónicos como vehículos para pinturas de aluminio y pinturas para enrejados.

Estos alquidálicos se usan para fortalecer vehículos de aceite de linaza que se usan en pinturas caseras y sistemas de pinturas de latex.

Estas pinturas tienen un buen secado y proporcionan películas flexibles -

T A B L A 3

ALQUIDALICOS DE LONGITUD LARGA

	ALQUIDAL I	ALQUIDAL J	ALQUIDAL K	ALQUIDAL L
Proceso de Preparación	1	2	2	3
Características				
% Sólido	50	60	60	50
Viscosidad	T-U	U	T-U	U-V
Color	4	5	5	12
No. de acidez	10	8	10	12
Cura (seg.)		10-15	20-25	15-20
Componentes (%)				
Acidos grasos, aceite pino.	58	35.6		
Aceite de soya			62	
Aceite de ricino				60.2
Aceite de girasol	24.34			
Sosa		.06	.03	.01
Pentaeritritol	19.5	17	13.11	11.29
Glicerina				3.5
Anhídrido ftálico	22.5	23	24.36	
Acido isoftálico				25
Anhídrido maleico			.5	
T O T A L	100	100	100	100
Pérdidas	94	95	97	95
Producción teórica	94	95	97	95

de buen brillo y retención de este, además de una excelente durabilidad.

Ejemplos de alquidálicos longitud larga se muestran en la Tabla 3 . Los procedimientos son los siguientes.

- 1.- Procesos de disolventes.- Calentar todos los ingredientes a 250°C hasta especificaciones..
- 2.- Procesos de disolventes por alcoholisis calentar el aceite a 240°C adicionar el poliol, catalizador y elevar la temperatura a 260°C checar claridad; enfriar a 200°C adicionar los anhídridos y calentar a 260°C hasta especificaciones.
- 3.- Proceso de fusión.- Calentar el aceite a 240°C adicionar el poliol; catalizador recalentar a 240°C y mantener 45 minutos adicionar el ácido isoftálico y calentar a 270°C mantener hasta especificaciones.

ALQUIDALICOS DE LONGITUD MUY LARGA

La cuarta categoría de alquidálicos tienen un contenido más alto del 70% de aceite, estos son solubles en disolventes fuertes y al igual que los alquidálicos de longitud larga son compatibles, con muchos aceites, vehículos oleo resinosos. Estos alquidálicos de longitud larga secan lentamente pero tienen buenas propiedades de brocheo, y gran durabilidad; se utilizan en tintas de impresión, pinturas de uso exterior, pinturas marinas, vehículos, tintadores y para modificar se utiliza latex. Ejemplos de resinas de longitud larga se muestran en la Tabla 4.

T A B L A 4

ALQUIDALICOS DE LONGITUD MUY LARGA

	ALQUIDAL M	ALQUIDAL N	ALQUIDAL O	ALQUIDAL
Proceso preparación.	1	2	3	4
Características				
% Sólidos	60	100	100	100
Viscosidad	H	V-X	X	Y-Z ¹⁰
No. de acidez	10	12	10	8
Componentes (%)				
Acidos grasos, aceite pino 70%		79.5		
Aceite linaza			76.1	
Aceite girasol				82.7
Sosa			.01	.01
Pentaeritritol	15.9	13	7.79	5.65
Anhídrido ftálico	14.1%	7.5	16.1	
Acido isoftálico				11.64
T O T A L	100	100	100	100
Pérdidas teóricas	5	4	8	3
Producción teórica	95%	96%	94	97

Las resinas son preparadas por los siguientes métodos:

- 1.- Calentar el 40% de ácidos grasos calentar a 180°C adicionar el 90% del poliol y el ácido isoftálico calentar a 250°C; adicionar todos los demás ingredientes utilizar el proceso de fusión. Mantener a 250°C hasta especificaciones.
- 2.- Calentar el 20% de ácidos graso el 50% del poliol y el ácido isoftálico a 230°C mantener por 30 minutos, entonces adicionar los demás ingredientes recalentar a 250°C y mantener hasta especificaciones.
- 3.- Proceso de fusión.- Calentar el aceite a 240°C adicionar el poliol y el catalizador, recalentar a 240°C, mantener 1 hora y adicionar el anhídrido y calentar a 240°C hasta especificaciones.
- 4.- Proceso de fusión es calentar el aceite a 240°C, adicionar el poliol y el catalizador recalentar a 240°C y mantener 45 minutos adicionar el ácido isoftálico y calentar a 270°C .

Uso de alquidálicos en acabados industriales

Los acabados industriales pueden clasificarse por sus usos como recubrimientos finales y como bases para otro tipo de recubrimientos, estos incluyen: primarios, primarios de superficie y selladores.

Los recubrimientos exteriores son claros o pigmentados; como esmaltes, mate semibrillante y brillantes; susbtratos que son recubiertos con estos

acabados incluyen metal, madera, plásticos, textiles, papel, gamuza y gomas etc.

Los diversos usos finales para acabados de productos abarca; instrumentos, automóviles, muebles, equipo eléctrico y cables; empaques y componentes de construcción para edificios.

Obviamente la alta diversidad de los acabados hace necesario conocer exactamente los requerimientos de preparación para estos usos finales selección - de acabado a usar dependera sobre:

- 1.- Operación durante la aplicación por los diferentes métodos como brocheo por aerosol, etc.
- 2.- Operación del recubrimiento en servicio; en términos de flexibilidad, - abrasión, resistencia al desgaste, estabilidad a la exposición interior y exterior, resistencia a la corrosión ácida, alcalís, grasa y gasolina.
- 3.- Nivel de costo de operación.

Las resinas alquidálicas pueden ser variadas ampliamente en su composición y en su costo; así como durante su operación, aplicación y servicio; sin embargo las propiedades como son dureza del recubrimiento, brillo y retención de este: velocidad de cura y compatibilidad con la formación de película deberán siempre ser las mejores posibles; cualquier discrepancia de las propiedades óptimas esperadas debera ser siempre cuidadosamente estudiadas por el formulador de alquidales hasta descubrir la razón. Por ejemplo la

pérdida de brillo o pobre retención de este, con el recubrimiento puede - deberse a una alcoholólisis imperfecta o a un exceso de catalizador especialmente de calcio; concentraciones excesivas de ácidos saturados en el aceite o del poliol en el alquidál pueden ser también factores. Otros problemas - comunes que hacen que los alquidálícos se desvien de las propiedades ópti-- mas esperadas incluyen:

- 1.- Alta acidez en el alquidál debido al anhídrido ftálico sin reaccionar; bajo brillo en acabados de horneo por interacciones indeseables con los pigmentos; inestabilidad de viscosidad que produce efectos adversos en la facilidad de molienda de pigmento.
- 2.- Bajo contenido y exceso de poliol; ocasionan incompatibilidad con la for mulación de película.
- 3.- Alta viscosidad debido a la formación de "cuerpo" por el aceite lo que provoca inestabilidad en la viscosidad y problemas de "arrugas" en la - pintura.

Frecuentemente la modificación de un alquidálíco para aumentar las propieda des especiales requeridas resulta un compromiso; así de este modo otras pro piedades pueden ser sacrificadas, los alquidálícos pueden algunas veces mez clarse para satisfacer las demandas específicas del cliente industrial.

Las resinas alquidálícas para primarios industriales se muestran en la Ta-- bla 5 estos alquidálícos para primarios deben tener buena adhesión, flexibi

lidad excelente y un buen balance de otras propiedades incluyendo resistencia al impacto y al agua; el contenido de aceite usualmente varía de 35 a 60% aunque frecuentemente cantidades pequeñas de amino resinas se adicionan para incrementar velocidad de secado para obtener mejor dureza y mejorar la resistencia química.

Sin embargo si la resina llega a endurecerse después del horneado el recubrimiento final padecerá problemas de adición.

Para eliminar estos problemas, pequeñas cantidades de aceite de tung se adicionan al primario, estos aditivos también imparten resistencia y dureza.

El uso típico de resinas de longitud corta de aceite semisecantes en lacas inhibidoras de oxidación tipo primario para automóviles y aplicaciones metálicas se dan en la Tabla 6.

Resinas alquidálicas se utilizan para muchos tipos de acabados industriales los cuales se muestran en la Tabla 7.

Esmaltes industriales de secado al aire para acabados automotivos, maquinaria y bombas se basan en alquidálicos de longitud media.

Frecuentemente contienen pentaeritritol como parte del contenido de poliols para proporcionar un vehículo de secado rápido que de un material de recu-

brimiento con buena adhesión, durabilidad; la formulación en la Tabla 8 - ilustra un esmalte de secado al aire de color.

Las composiciones de alquidales usadas en otros acabados industriales se - muestran en la Tabla 9.

Los acabados indicados basados en alquidálicos que contienen aceite de - - de tung requiere que la producción sea altamente uniforme para obtener el - mismo efecto con cada lote de resina alquidálica.

Un alquidálico mezclado con goma clorada, para producir un esmalte de pro- pósitos generales que de un recubrimiento que tenga buena durabilidad exte- rior y suficiente resistencia química al medio ambiente, mediante corrosi- vo, normalmente encontrada en recubrimientos de máquinas, se da en la Tabla 10, esta formulación fue diseñada para aplicaciones con compresora, madera, metal son los substratos más importantes en acabados industriales.

La mayor parte del volumen de alquidálicos en aplicaciones industriales se usa solo o mezclada con nitrato de celulosa, urea o con resinas de melámi- na formaldehído.

T A B L A 5

ALQUIDALICOS PARA PRIMARIOS INDUSTRIALES

C O M P O S I C I O N A L Q U I D A L I C A				
	% Anhídrido ftálico	% Aceite	Tipo de aceite	Disolvente
Aluminio	25	60	linaza	gas nafta
Automotivos	18	50	linaza o - tung (a)	gas nafta
Secados al aire	35	50	linaza o soya	gas nafta
Automotivos	43	34	linaza o soya	xileno
Secados de hor- neo.	35	50	linaza o soya ^b	gas nafta
Estructuras ace ro.	43	34	linaza, soya y ácido.	xileno
	35	50	linaza o soya	xileno
Maquinaria	35	50	linaza o soya	gas nafta
Lacas nitro ce- lulosa.	40	40	coco	tolueno
Metálicos	35	35	linaza	xileno
Usos generales	35	50	linaza	xileno
(a) Modificada con brea				
(b) Usada sola o con 10-15% amino-resina				

T A B L A 6

LACA PRIMARIA PARA ACERO

COMPONENTES	% PESO
Oxido rojo acero	14.8
Cromato de zinc	2.9
Silicato de magnesio	3.5
Caolín	7.8
Estearato de aluminio	0.1
Alquidal C	11.3
Disolvente (MEK)	14.0
Moler 24 hr. en molino de bolas, - estabilizar y adicionar.	
Alquidal C	16.0
Fosfato de tricresil	2.3
Nitrocelulosa	27.3
T O T A L	100.0
% Sólidos totales	52
Relación, pigmento, vehículos sólidos	100:79
Relación, nitrato de celulosa, alquidal y plastificantes	100:200:300

T A B L A 7

ALQUIDALICOS USADOS EN ACABADOS INDUSTRIALES

APLICACION	COMPOSICION		ALQUIDAL
	% Anhídrido ftálico	% Aceite	Disolvente
Acabados Finales			
Pinturas de aluminio	27-34	60-51	gas nafta
Automotivos	32	51	gas nafta
a) Secado al aire	35	50	gas nafta
Secado horneo	43	35	(a) Mek
Instrumentos metálicos	43	35	(a) xileno
Estructura acero	25	60	gas nafta
Maquinaria	35	50	gas nafta
Laca nitrocelulosa	43	35	xileno
Metales	35	50	(b) gas nafta
	43	35	(a) xileno
Bombas gasolina	17	44	xileno
	35	50	gas nafta
Lavadoras	41	36	xileno
Tambores metal	27	30	(c) gas nafta
Marinos	25	60	gas nafta
(a) : Con 20-30% resina de melámina			
(b) : Se usa solo o con 10-15% de amino resina			
(c) : Modificada con brea			

T A B L A 8

ESMALTE INDUSTRIAL SECADO AL AIRE

COMPONENTES	KILOS
Pigmento rojo toluidina	100.0
Pasta	4.5
Alquidánico longitud media "F"	800.0
Gas nafta	73.6
Naftenato de cobalto (6% metal)	5.3
Naftenato de plomo (24% metal)	16.6
T O T A L	1000.0
% Sólidos totales	50.0
Relación sólidos pigmento: vehículo	25:100

T A B L A 9

ALQUIDALICOS PARA ACABADOS INDUSTRIALES

COMPOSICION ALQUIDALICA				
APLICACION	% Anhídrido ftálico	Aceite	Tipo de aceite	Disolvente
Equipo para trenes	20-35	70-50	linaza, soya - pescado.	gas nafta
Recubrimientos	33	50	soya y ricino	gas nafta
Acabados amartillados	17	44	linaza y tung - (b)	tolueno
Acabados metálicos	15	32	linaza o soya	xileno
Mezclas con gomas - cloradas.	25-32	65-55	soya o linaza - (c)	xileno
Lacas para cable	10	62	coco	xileno
	34	40	coco	xileno
Tintas para impresión	33	50	soya y ricino	gas nafta
	20	75	linaza y soya	gas nafta

(a) Se usa sola o con 10-15% resinas amina

(b) Modificada con brea

(c) Modificada con estireno

T A B L A 10

ESMALTE ALQUIDAL GOMA CLORADA PROPOSITOS GENERALES

COMPONENTES	KILOS
Dióxido de titanio (rutilo)	215.0
Oxido de zinc	24.0
Negro de Humo	4.0
Parlon S - 10 (a)	89.0
Alquidálico longitud larga K	255.0
Gas nafta	327.3
Turpentina	83.0
Naftenato de plomo	1.7
Epiclorhidrina	0.5
Antifloculante	0.5
TOTAL	1000.0
% Sólidos totales	55
Concentración pigmento volumen vehículo	18
Relación sólidos pigmento	80:100
Relación alquidálico-parlon (% en peso)	71:29
Viscosidad (cops ford # 4) seg.	65
Tiempo de secado al tacto (hr.)	1

T A B L A 11

FORMULADOR DE SELLADOR PARA MADERA: ALQUIDAL NITROCELULOSA

COMPONENTE	% PESO
Nitrocelulosa (70% sol)	11.4
Alquidal longitud media "G"	15.0
Diocetil ftalato	2.0
Estearato de zinc	1.0
Tolueno	34.0
Etanol	1.6
Butanol	5.0
Butil Acetato	30.0
T O T A L	100.0

T A B L A 12

FORMULACION PARA ACABADOS DE MUEBLES USANDO

UNA MEZCLA ALQUIDAL NITROCELULOSA

COMPONENTE	% PESO
Nitrocelulosa (70% o sol)	11.4
Alquidial longitud media "G"	17.0
Diocetil ftalato	2.0
Tolueno	33.0
Etanol	1.6
Butanol	5.0
Butil acetato	30.0
T O T A L	100.0

Alquidálico - Nitrato celulosa para lacas

Los principales derivados, de la celulosa que se utilizan en recubrimientos industriales como formadores de película son; el nitrato, el acetato butirato y el éter etílico; debido a su economía, amplia compatibilidad con resina; plastificantes, disolventes y versátiles propiedades de película, el nitrato es por mucho el derivado más importante, los otros se utilizan en recubrimientos especiales; el gran volumen de lacas en nitrato celulosa se usan en acabados de muebles, pero también se emplea en hojas de metal, papel y acabados especiales.

La velocidad de secado sin horneado es quizá la razón más importante para el amplio uso de lacas especialmente en el comercio de acabados para muebles, donde los ciclos de horneado requeridos para una conversión rápida de oxidación o polimerización para el recubrimiento resultarían muy largos desde el punto de vista comercial. Un plastificante como dibutilftálato o dioctil ftálato se incorpora al nitrato de celulosa para producir una película más flexible.

Las lacas usadas para acabados de muebles de madera se clasifican en selladores y recubrimientos finales; los selladores se utilizan con el objeto de superar las irregularidades de la porosidad; para dejarla completamente lisa, en la cual se aplicara el recubrimiento de la laca.

La composición típica de un alquidálico mezclado con nitrocelulosa para una laca de sellado se muestra en la Tabla 11.

Un alquidálico-nitrato de celulosa para lacas en acabados finales para muebles de madera se da en la Tabla 12.

Frecuentemente una mezcla de alquidálicos no-secantes y secantes son usadas en lacas de nitrato de celulosa para obtener mejor adhesión y resistencia; la cantidad de un alquidálico de longitud corta debiera ser cuidadosamente controlada para obtener una satisfactora retención de color y evitar problemas de solvatación en la aplicación de las subsecuentes capas.

Lacas para uso exterior se emplean en un gran volumen en acabados metálicos, para finales automotivos, la durabilidad y retención de brillo de estas lacas son los factores más importantes que contribuyen a su gran comercialización una composición de una laca verde clara para acabados metálicos se muestra en la Tabla 13.

Alquidálicos combinados con amino resinas para acabados industriales metálicos.

Un gran volumen de alquidálicos se utiliza en esmaltes primarios y acabados finales; esmaltes que requieren secamiento por calor (horneo) son preferidos, mezclas alquidales amino resinas se utilizan principalmente para acaba-

dos de calidad requeridos en aparatos y muebles de metal. Por ejemplo acabados de aparatos eléctricos, lavadoras, secadoras, estufas, refrigeradores, y aplicaciones similares, donde estas aplicaciones deben tener acabados que no sean solo mecánicamente adecuadas bajo todas las condiciones de servicio, sino también agradables estéticamente.

De esta forma estos acabados deben tener características como dureza, - resistencia marina; que no sufra separación si la lámina metálica es accidentalmente doblada; al mismo tiempo excelente color inicial; brillo, resistencia, al envejecimiento, a temperaturas extremas, humedad, exposición a la luz del sol, ácidos de las frutas, grasas y jabones; y finalmente será necesario que no sufra amarillamiento.

Para mejores resultados un primario de horneado es aplicado antes del - recubrimiento final para obtener los mejores resultados de resistencia, adhesión, resistencia al agua y químicos a composición del primario se muestra en la Tabla 14.

Un nivel de secante de 0.02% sobre sólidos de alquidílico se adiciona, el primario se diluye con aceite a una viscosidad de 25 seg. (copa ford # 4) aplicado al metal, después de un período de 20 minutos a temperatura, ambiente para permitir la evaporación de disolventes el primario

se hornea por 15-30 minutos a temperatura de 150-300°C.

Un esmalte blanco de alta calidad de alquidial amino resina para aplicaciones, finales de aparatos se muestra en la Tabla 15, este esmalte se diluye con xileno a viscosidad de 22-24 seg. (copa ford # 4) y horneado 30 min. a 150°C este esmalte también se utiliza en reflectores de luz equipo de hospital, cocinas y otros metales o cualquiera que requiere alta calidad en acabados de horneado.

Mezclas alquidial-acríficos para acabados automotivos

Durabilidad exterior, brillo, retención de brillo, secado rápido, buena retención de color combinada con dureza y resistencia son los requerimientos mínimos para acabados automotivos estas especificaciones son satisfechas ampliamente con las mezclas de alquidial-resina acrílica.

Las resinas de longitud corta de alquidílicos no secantes son los preferidos para estos recubrimientos.

Una formulación para azul ftalocianina para acabados automotivos con excelente durabilidad y retención de brillo se da en la Tabla 16. Este esmalte se reduce con una mezcla de MEK tolueno y aromina a una viscosidad de 60-70 seg. (copa ford # 4) y es aplicable por medio de aerosol o compresora.

T A B L A 13

LACA PARA ACABADOS METALICOS

COMPOSICION TOTAL	NOVOLATILES		SOLIDOS EN DESPERDICIO	
	Kg.	Kg.	Pigmento	Nitrocelulosa
Dispersión dióxido de titanio	16.2	11.0	10.2	1.0
Dispersión verde cromo	1.1	0.4	0.3	0.1
Nitrocelulosa	16.6	11.6		
Resina alquidálica	21.7	13.0		
Diocetil ftálato	4.0	4.0		
Tolueno	20.4			
Butil acetato	8.0			
Etanol	4.0			
Butanol	4.0			
TOTAL	100.0	40.0	10.3	1.1.
Vehículo				
% Sólidos alquidálicos	43.8			
% Nitrocelulosa	42.8			
Plastificante	13.4			
Pigmento 25.8% sobre sólidos totales.				
Dióxido de titanio	97.0			
Verde cromo	3.0			

T A B L A 14

PRIMARIO BLANCO DE HORNEO

COMPONENTES	KILOS
Dióxido de titanio	200
Oxido de zinc	200
Alquidal longitud media H	500
Xileno	100
	TOTAL 1000
Pigmento	50
% Peso dióxido de titanio	50
% Peso Oxido de zinc	150
% Alquidal	100
Relación solido; pigmento	160:100
% Sólidos totales	65

T A B L A 15

ESMALTE DE HORNEO BLANCO

COMPONENTES	KILOS
Dióxido de titanio	337
Alquidial longitud corta A	236
Moler y adicionar	
Alquidial longitud corta A	157
Resina melámina formaldehído	202
Xileno	140
TOTAL	1072
Kg/lt.	1.28
% Sólidos totales	63.5
% Peso pigmento	50.5
% Vehículo	50.0
% Sólidos alquidálicos	70.0
% Sólidos resina amino	30.0

T A B L A 16

ESMALTE AUTOMOTIVO AZUL FTALOCIANINA

COMPONENTE	% PESO
Pigmento azul ftalocianina	2.4
Paraloid B-99 (resina acrílica)	26.0
Secante de zirconio	.39
Metil etil cetona (MEK)	6.31
Alquidial longitud corta A	55.0
Tolueno	5.4
Aromina	4.5
TOTAL	100.0

I.I.- Usos Varios.

Los usos más importantes de las resinas alquidálicas en campos ajenos a los recubrimientos son:

Adhesivos.

- 1.- Adhesivos para espumas de poliestireno la composición de un poliuretano se muestra en la Tabla 17, este tipo de adhesivos tiene características aislantes y es ampliamente resistente al agua.

T A B L A 17

COMPONENTE	% EN PESO
Acetil Celulosa	6.6
Poliivinil - Acetato	14.0
Mezcla Metanol - Isobutanol (1:1)	31.0
Resina Alquidálica longitud media	44.0
Desperdicio de Resina de la producción de dimetil-tereftalato	4.4
TOTAL	100.0

2.- Adhesivo Hot-melt.

Un adhesivo en polvo para laminados de aluminio se prepara siguiendo la siguiente composición (Tabla 18).

T A B L A 18

COMPONENTE	% EN PESO
Copolímero de Etilen-Vinil Acetato	83.2
Resina Alquidálica logitud media	7.6
Peróxido Orgánico	.9
Acetato de Metil	8.3
TOTAL	100.0

3.- Adhesivos de Neopreno - Latex.

Un adhesivo con una buena estabilidad a temperatura de -5 a 50°C y con una resistencia adhesiva de 5.7 kg/25mm fué formulada a partir de una resina alquidálica emulsionada con Hitanol trieta nol-amina y agua; la composición se muestra en la Tabla 19.

T A B L A 19

COMPONENTE	% EN PESO
Resina alquidálica	20.5
Neopreno Latex	65.5
Oxido de Zinc	1.0
Sal de Caseína-Amonio	13.0
TOTAL	100.0

Preservativos para Madera.

- 1.- Preservativos con una adecuada estabilidad (no oscurece) hasta una temperatura de -20°C se preparó mezclando una Resina alquidálica y una fungicida con nafta la composición se muestra en la Tabla 20.

T A B L A 20

COMPONENTE	% EN PESO
Fungicida	1.5
Nafta	88.5
Resina alquidálica de longitud modificada con ácido cloroendico	10.0
TOTAL	100.0

2.- La adición de un alquidal, a base de aceite de girasol y linaza a un abietato alcanol-amino dió un preservativo para madera con excelentes propiedades físicas la composición exacta se muestra en la Tabla 21.

T A B L A 21

COMPONENTE	% EN PESO
Alquidálico de longitud larga	32
Resina Fenólica	4
8 hidroxiquinolina de cobre	0.1
Aceite de tung	2.5
Trietanol-amina abitol	1.2
Versatol de Co-Pb	4.0
Alcohol Butílico	51.0
TOTAL	100.0

Tintas.

- 1.- Tintas sensitivas a la presión. Este tipo de tintas se fabricó por medio de la composición mostrada en la Tabla 22.

T A B L A 22

COMPONENTE	% EN PESO
Alquidial modificado con rosín	21.2
Eter 1,6 hexanodiol diglidilico	18.1
Oxido de Titanio (rutilo)	14.2
Aceite mineral	56.2
TOTAL	100.0

2.- Tintas para plumas de punto balón fueron preparadas con resinas - alquidálicas la composición se muestra en la Tabla 23.

T A B L A 23

COMPONENTE	% EN PESO
Resina alquidálica	40
Tolueno	35
Oleina	15
Base victoria azul	5
Rodamina B	5
TOTAL	100

3.- Tintas de base acuosa para impresión.

Este tipo de tintas eliminan los peligros latentes de fuego y toxicidad su composición se muestra en la Tabla 24.

T A B L A 24

COMPONENTE	% EN PESO
Dispersión de plastisol 60% acuoso	36
Alquidálico mezclado con poliuretano (4:1)	17.7
Alcohol isopropílico con azul ftalocianina (3:1)	12.3
Agua	34.0
TOTAL	100.0

Vidrio.

1.- Recubrimiento para prevención de corrosión.

Un recubrimiento resistente a la corrosión para metales se obtiene por la aplicación de vidrio fundido, que contiene una mezcla de óxido de zinc, pentóxido de fósforo y alumina modificado con una mezcla de resinas alquidales-epóxicas la composición se muestra en la Tabla 25.

T A B L A 25

COMPONENTE	% EN PESO
Oxido de zinc (ZnO)	57.0
Pentóxido de fósforo (P ₂ O ₅)	31.5
Alumina (Al ₂ O ₃)	1.7
Resinas Alquidial-Epóxica (1:1)	9.8
TOTAL	100.0

2.- Materiales de Fibra de vidrio.

Cables de fibra de vidrio fueron preparados para que no sufran desprendimiento de "pelusa", por aplicación de una mezcla que consiste de soluciones de éter fenil-glicol, con resina alquidálica de longitud larga pulverizada; calentada 3 minutos a 200°C.

El material es enrollado y la aplicación por aerosol es altamente uniforme.

Cerámica.

1.- Fabricación de ladrillos.

La resistencia de ladrillos de óxido de magnesio cocidos y sin cocer, fué incrementada por la adición de una resina alquidálica en lugar -- del lignosulfato que se adicionaba en forma usual. Para incrementar aún más ésta resistencia también se adicionó 0.1-1.5% de un ácido orgánico por ejemplo; ácido tricloroacético.

El material fué preparado en la siguiente forma; El óxido de magnesio fué molido con un 7% de resina alquidálica larga (Glicerina, Acido ftálico y Aceite de soya) en 30% de gas nafta. Formado en ladrillos a 1050 Bars secado a 110°C y cocido a 1677°C y 1719°C. El módulo de ruptura (a 1482°C) fué de 233 y 271 Bars para aquellos cocidos a 1677 y 1719 respectivamente contra 123 y 163 Bars para los ladrillos preparados en la forma usual.

2.- Moldes de arena para fundición.

Estos moldes fueron preparados por preparación de una mezcla previa -- en base a una resina alquidálica y posteriormente fué unida a Oxido -- de silicio (SiO_2).

La mezcla fué preparada en la forma siguiente 511 g de resina alquidálica de longitud larga modificada con 64 gramos de resina rosín-fenol

formaldehído, 327 gramos de aceite de tung, 46 gramos de Naftenato de - cobalto y 36 gramos de una solución de xileno al 50% con 7% aluminio y- 2 gramos de furfural.

15 gramos de esta mezcla fué mezclada con 1 kg. de óxido de silicio^{X,} lo cual dió moldes de arena con excelente presición dimensional y fácil de sintegración después de su uso la resistencia a la compresión fué de 20 kg/cm² después de 1 hora.

Eléctrico - Electrónica.

1.- Material Electrofotográfico.

Dispersiones de óxido de zinc y colorantes enlazados han visto incramen tados sus propiedades electromecánicas, flexibilidad y resistencia al - envejecimiento con una nueva combinación de polímeros acrílicos y resinas alquidálicas.

La composición del material se muestra en la Tabla 26.

T A B L A 26

Oxido de zinc	52.0
Copolímero acrílico	12.3
Resina alquidial modificada con 10% estireno	1.3
Tolueno	

2.- Líquido Electrofotográfico.

Mezcla de resina alquidálica - oleico produjeron un líquido revelador - con una gran eficiencia en el control de coagulación la composición del líquido se muestra en la Tabla 27.

T A B L A 27

COMPONENTE	% EN PESO
Fracción de aceite de parafina	76
Acido oléico	12.
Resina alquidálica longitud media	5.7
Negro brillante	1.0
Carbón	4.8
Azul heliogeno	.5
TOTAL	100.0

3.- Materiales Aislantes.

Una mezcla alquidálica - melámina puede utilizarse para impregnar tela de vidrio antes de su laminación con papel mica y también para recubrir el posterior laminado, la mezcla es la siguiente:

Resina alquidálica - melámina 60 gramos, 10 gramos de Alcohol butílico y 8 gramos de Dibutil - ftalato.

La mezcla fué diluída con tolueno.

Para el impregnante = 12-16 cps.

Para el recubrimiento = 4-6 cps.

El material aislante fué realizado pasando la tela de vidrio a través de la solución impregnante; laminando con papel mica y aplicando el recubrimiento con la solución diluída.

Detergentes Dispersantes.

1.- Detergentes dispersantes para aceites lubricantes.

Fueron preparados; Mezclando resinas alquidálicas con alquenil-succinamidas en una relación de: 100 gramos de alquidal, 100 gramos de alquenil-succinamidas y 300 gramos de esta mezcla fueron adicionadas al motor de un carro; durante un período de 10,000 km. no se necesitó cambio de aceite.

Tratamiento de polvo de cobre.

1.- El polvo de cobre se trata para prevenir la oxidación y mejorar la uniformidad en la distribución del tamaño de partícula; por medio de mezclado con una resina alquidálica de longitud media, en una proporción

de 5 partes de polvo de cobre y parte de resina alquidálica.

El producto tiene una distribución normal de tamaño de partícula con una cresta de 1.5μ y no se oxida en el aire durante un tiempo de --- 1000 horas comparada con una distribución de frecuencia con una cresta de 4μ para polvo de cobre sólo, que además se oxida fácilmente en los procesos de manufactura.

Lacas para Uñas.

1.- Lacas para uñas con gran estabilidad y rápido tiempo de secado fueron formuladas disolviendo órgano-acetatos y poliácrlato en una base de Alquidal-Nitrocelulosa, la composición se muestra en la Tabla-28.

T A B L A 28

COMPONENTE	% EN PESO
Resina alquidial-nitrocelulosa	29
Acetil-butiril citrato	3.5
Dibutil-ftalato	2.5
Alcohol etílico	5.0
Acetato de etilo	10.0
Acetato de butilo	32.0
Tolúeno	15.0
Alcanfor	1.0
Pigmento	2.0
TOTAL	100.0

Finalmente otros usos de resinas alquidálicas consisten de uso como: --
muestreadores en explosivos, materiales de impresión, como componentes-
de lubricantes sólidos, desgraciadamente la mayoría de la información -
todavía se maneja en forma experimental y está protegida por patentes.

IX.- PARTE EXPERIMENTAL

Cálculos

a).- Formulación de resinas.- Como se ha visto en el capítulo de reacciones químicas; la teoría de gelación se aplicó a la formulación de resinas alquidálicas. las desviaciones de esta teoría han sido ampliamente revisadas y ocupan mucho de la literatura de alquidálicos, sin embargo - aunque muchos autores en forma práctica han propuesto varias "correcciones y factores de seguridad basadas en sus experimentos", desafortunadamente esto solo se ha podido aplicar en forma particular debido a que se han encontrado diferencias en otras aplicaciones.

En preparaciones de alquidálicos, los químicos generalmente buscan preparar los productos con el más alto peso molecular posible y con el número de acidez más baja sin encontrar gelación. Esto es más estrechamente llevado a cabo en formulaciones, que en terminología de Caroters tienen una funcionalidad de dos o ligeramente menor.

En otras palabras la relación de equivalentes molares; hidroxílicos a grupos carboxílicos deberá aproximarse a la unidad:

$$\frac{\text{Equivalentes de grupos hidroxílicos}}{\text{Equivalentes de ácidos}} = 1$$

Sin embargo la "experiencia" en la preparación de alquidálicos ha mostrado que para evitar la gelación y cumplir los otros requerimientos,

una relación mayor de 1 es necesaria; la Tabla 1 indica las cantidades aproximadas de exceso de equivalentes hidroxílicos que se necesitan para evitar la gelación a números bajos de acidez en alquidálicos, de varios contenidos de aceites secantes.

Estos valores empíricos han sido recolectados de la experiencia en la preparación de alquidálicos que cuentan con anhídrido y una variedad de diferentes aceites secantes.

Cuando utilizamos en preparaciones alquidálicas aceites secantes los valores en la tercera columna producirán alquidálicos terminados contando el rango total de equivalente hidroxílico, indicando el contenido en la última columna; consultando la Tabla 1 la ecuación que define y determina el contenido la cantidad de cualquier ingrediente en una composición alquidálica y sus diferentes relaciones estequiométricas, se reviso en el capítulo de clasificación de resinas alquidálicas, en base a esta un método para calcular las composiciones alquidálicas que podría aproximar formulaciones prácticas ha sido desarrollado.

El personal químico que formula alquidálicos generalmente se basa en el contenido de aceite; porque la mayoría de la literatura define pro-

propiedades alquidíficas en términos de contenido de aceite, el método realiza todos los cálculos en base a éste, mediante la siguiente ecuación general:

Ecuación (1)

grs. aceite requerido =

$$\frac{\% \text{ aceite deseado en alquidial terminado}}{100 - (\% \text{ aceite deseado en alquidial terminado})} \text{ (gr. poliol)}$$

necesario para esterificar ácido dicarboxílico + gramos exceso de poli-
liol + gramos de ácido dicarboxílico - gramos de agua que proviene de
ácido dicarboxílico,]

Un punto de partida para esclarecer algunas de las incógnitas es basar el alquidial sobre dos equivalentes de ácido dicarboxílico (una mol) y los dos equivalentes de poli-ol requeridos para esterificar ésta cantidad.

Cálculo

El anhídrido ftálico (AF) y el pentarritrol van a ser usados, los pesos equivalentes son 74 y 35.4, respectivamente y una mol de agua se verá envuelta, el % de contenido hidroxílico como se define en la Tabla 5 es:

$$\% \text{ exceso contenido hidroxílico} = \left[100 \frac{\text{equiv. hidro-} \quad \text{equiv. -}}{\text{fílico total.} \quad \text{total (AF)}} \right] \text{ } \left[\frac{\text{equiv. hidro-}}{\text{total AF}} \right]$$

T A B L A 1

Tabla 1 Equivalentes hidroxílicos en exceso a diferentes concentraciones de aceite .

% De concentración de ácidos grasos del alquidal.	Correspondiente de aceite.	% Equivalentes hidroxílicos en exceso del poliol que se necesitan para esterificar el A.F. utilizado.	% Equivalente hidroxílicos en el alquidal terminado.
62	65	0	0
59-62	62-65	5	0-5
57-59	60-62	10	5-10
52 5-57	55-60	18	10-15
48-52 5	50-55	25	15-20
38-48	40-50	30	20-25
29-38	30-40	32	25-30

Por sustitución en la ecuación 1 :

$$\begin{aligned} \text{grs. aceite} &= \frac{\% \text{ aceite secante deseado}}{100 - (\% \text{ de aceite secante desecado})} \times [\quad] \\ [\quad] &= [(2 \times 74) + (2 \times 35.4) + \frac{(2 \times 35.4 \times \% \text{ exceso equivalente} -)}{\text{hidroxílico}} - 18] \\ &= \frac{\% \text{ aceite secante deseado}}{100 - (\% \text{ aceite secante deseado})} [200.8 + (0.708 \times \% \text{ exceso equiva-} \\ &\text{lente hidroxílico) }] \end{aligned}$$

Si el alquidálico debe contener 62.5% de aceite de soya el químico debe-
ra adicionar un 5% de exceso del equivalente del pentaeritritol técnico en
concordancia con la Tabla 1 . Entonces la ecuación resultara:

$$\text{grs. aceite} = \frac{62.5}{100-62.5} [200.8 + (0.708 + 5)] = \frac{62.5}{37.5} \times 204.3 = 340.5$$

La formulación base en gramos será de este modo 340.5 grs. aceite de -
soya, 148 grs. anhídrido ftálico (2 equivalentes) y 74.3 (70.8 + 3.5) de
pentaeritritol.

Para cambiar esta formulación a una base de equivalentes

$$\text{no equiv. de aceite} = \frac{\text{grs. aceite soya}}{\text{peso equivalente aceite}} = \frac{340.5}{293} = 1.162$$

Obviamente, el aceite de soya producirá un igual número de equivalentes
de ácidos graso e hidroxílicos de tal manera: no equiv. ácidos grasos =

1.162 y no equivalente hidroxílicos = 1.162 en una manera similar n° -
equivalentes de pentaeritritol - $74.3/35.4 = 2.099$ y n° equivalente de
AF = $148/74 = 2.000$

La formulación completa para el alquidálico con contenido de aceite del
62.5% se da en la Tabla 2 .

Para calcular el agua de esterificación, unicamente se tomo en cuenta -
el equivalente de ácido que contribuye a la formación de agua.

Tabla 2

Formulación de una resina alquidálica con un contenido de
62.5% aceite

Composición	Equiv. ácido	Equiv. OH	Gramos	% en alquidal final
Aceite soya	1.162	1.162	340.5	62.5
Pentaeritritol		2.099	74.3	13.6
Anhídrido ftálico	2.000		148.0	27.2
T o t a l	3.162	3.261	562.8	103.3
Pérdidas teóricas agua			18.0	3.3
			544.8	100

$$\% \text{ Exceso hidroxílico } = \frac{3.261 - 3.162}{3.162} \times 100 = 3.1$$

b).- Operaciones para la reducción de un alquidal.

La reducción de los alquidálicos es una operación muy importante porque de esta manera alcanzamos la concentración requerida; el contenido de sólidos es un factor muy importante desde el punto económico ya que un exceso de sólidos ocasionaría pérdidas al fabricante, porque - obtendría menos producto.

El contenido de sólidos es fácilmente checado; por el siguiente método .- Introducir una muestra de un gramo de resina a una estufa a una temperatura constante de 200°C durante 1/2 hora, después de ese lapso volver a pesar obtener la diferencia para el porcentaje de sólidos - (la prueba es mejor hacerla por triplicado para obtener un promedio) mediante la siguiente relación:

$$\frac{\text{Peso final}}{\text{Peso inicial}} \times 100 = \text{N}^{\circ} \text{ de sólidos}$$

Para la reducción del barniz se utiliza la siguiente relación:

$$P_2 = \frac{P_1}{C_1}$$

Donde:

C_1 = Concentración requerida

P_1 = Peso inicial

P_2 = Peso final

Un ejemplo es el siguiente; se obtuvieron 5 kg. de resina y se desea reducir al 30% de sólidos aplicando la relación

$$P_2 = \frac{P_1}{C_1} = \frac{5 \text{ kg.}}{.30} = 16.6 \text{ kg.}$$

Se debera agregar disolvente hasta obtener un peso de 16.6 kg. de -
cantidad de disolvente agregado será $16.6 - 5 = 11.6 \text{ kg.}$

Experimento # 1

Comparación de la alternativa de fabricación de resinas alquidálicas con ácidos grasos y con aceite.

Objetivo :

Comparación de propiedades de las resinas fabricadas con ácidos grasos y aceites en cuanto a proceso y características finales.

Base :

Facilidad de preparación de resinas alquidálicas con ambos productos.

Tipo de proceso:

El alquidálico de soya se preparó, con método de alcoholísis. Proceso a - disolventes.- el alquidálico a base de ácidos grasos se preparó a proceso de disolventes.

Material :

Reactor de acero de 8 lt. de capacidad

Agitador mecánico de 0 a 600 rpm

Palita de acero para sacar muestras.

Tanque de CO₂

Manómetro para regular el CO₂

Resistencias para calentamiento con indicador de temperatura

Termómetro

Refrigerante

Matraz erlenmeyer de 200 ml

Balanza analítica

Balanza granatoria

Gautes de asbesto

Campana de extracción de vapores

Conitos para muestras

Estufa de temperatura constante

Reactivos:

Aceite de soya

Acidos grasos de aceite de soya

Anhídrido maleico

Pentaeritritol

Glicerina

Sosa

NOTA.- El material y los reactivos se utilizaron para los 2 experimentos.

Formulación

a).- Para una resina alquidálica con un contenido del 45% aceite de soya

Composición	Equivalente ácido	Equivalente OH	Gramos %	Alquidal final
Aceite de soya	0.619	0.619	181.6	45
Pentaeritritol		2.590	92.0	22.8
Anhídrido ftálico	2.0		148.0	36.6
T O T A L	2.619	3.209	421.6	101.4
Pérdidas teóricas de agua			18.0	1.4
Producción teórica			403.6	100.0

$$\% \text{ Exceso de OH } = \frac{3.209 - 2.619}{2.619} = 22.5 \%$$

b).- Para una resina alquidálica con un contenido del 45% de ácidos grasos de aceite de soya

Composición	Equivalente ácido	Equivalente OH	Gramos %	Alquidal final
Acidos grasos ácido de soya	1.522		433.83	45
Anhídrido ftálico	3.70		273.98	29
Pentaeritritol		6.65	236.42	26
Glicerina		0.621	17.36	1.8
T O T A L	5.222	7.271	961.59	101.8

Pérdidas teóricas agua	18.0	1.8
Producción teórica	94	100.0

$$\% \text{ Exceso de OH } = \frac{7.271 - 5.222}{5.222} = 39\%$$

Para una carga de 5 kg.

a).- Composición (Kg.)

Aceite de soya	2.25
Pentaeritritol	1.14
A. ftálico	1.83
Sosa	.030
Xileno	[.150]
	5.25 Kg.

b).- Composición (Kg.)

Acidos grasos a. soya	2.25
A. ftálico	1.45
Pentaeritritol	1.30
Glicerina	.090
Xileno	[.150]
	5.09

Especificaciones requeridas

	a	b
Color (Gardner)	16	13
Viscosidad (Gardner)	R-T	T-V
No. acidez	15-20	20-20
Cura (seg)	10-20	20-30
% Sólidos	45	50

Descripción del proceso

a).- Aceite de soya

- 1.- En el reactor limpio y con capa de CO_2 calentar el aceite a 200°C .
- 2.- Agregar el pentaeritritol, calentar a 240°C y mantener para claridad.
- 3.- Claridad correcta, enfriar a 200°C .
- 4.- Añadir A. ftálico y agregar xileno como disolvente de reflujo, colocar agua al condensador.
- 5.- Calentar a 260°C y mantener hasta viscosidad Q-R y cura 20" .
- 6.- Enfriar a 200°C y reducir con gas nafta .

b).- Acidos grasos de A. de soya

- 1.- En el reactor limpio y con capa de CO_2 cargar los ácidos grasos, A. ftálico, glicerina y calentar a 200°C .
- 2.- Agregar el pentaeritritol y calentar a 230°C hasta una viscosidad de T-U y cura de 25" seg.
- 3.- Enfriar a 200°C y reducir con xileno.

Datos experimentales

a).- Aceite de soya

El tiempo se da después de adición de anhídridos y $T = 260^{\circ}\text{C}$

Tiempo (hr)	No. acidez	Viscosidad (gardner)	Cura (seg.)
1.-	45	A-B	85"
2.-	39	E-F	60"
2.30'	34	I-J	40"
3.0	20.6	N-O	27"
3.15'	18.0	P-Q	17"

El tiempo para la obtención de claridad fue de 2 horas.

El tiempo total de reacción fue 5 hr. 15' min.

b).- Acidos grasos aceite de soya.

Se empezó a tomar tiempo a partir de la adición del pentaeritritol.

Tiempo (hr)	No. acidez	Viscosidad (gardner)	Cura (seg.)
1	65	B-C	85
2	50.4	E-F	65
3	48.3	L-M	56"
3.15"	45.0	O-P	50"
3.30"	43.0	R-S	47"
3.45"	41.0	T-U	44"

Enfriar a 200°C y reducir con xileno a 50% sólidos.

Tabla 3 Características Finales

Proceso aceite soya		Proceso ácidos grasos
Color	15-16	12-13
Viscosidad	R-S	U-V
No. acidez	18.4	39.0
Cura	15"	40"
% Sólidos	46	50

Tabla 4 Comparación de Alquidíficos Fabricados con Ácidos Grasos y Aceite

Características	Acido graso	Aceite de Soya
A.- Película		
Brillo	10	8
Tiempo de secado	10	8
Dureza	10	9
Resistencia al agua	10	8
Estabilidad	8	10
B.- Proceso		
Equipo	8	10
Costo	8	10
Características de Proceso	8	10
Temperatura	10	8
Tiempo	10	8

Las calificaciones fueron otorgadas de la siguiente manera:

10-9 Cuando la diferencia no sea muy significativa

10-8 Cuando la diferencia es muy significativa

Con respecto a la película, el brillo, tiempo de secado y la dureza, así como la resistencia al agua son mejores en los alquidales fabricados con ácidos grasos, no así la estabilidad y a que las películas amarillean con el paso del tiempo.

Con respecto al proceso, los ácidos grasos tienen el inconveniente de requerir equipo especial para su manejo, el costo de adquisición es más elevado y las características de proceso nos limitan el número de acidez y la cura que nos dan valores altos que no son muy recomendables desde el punto de vista de calidad.

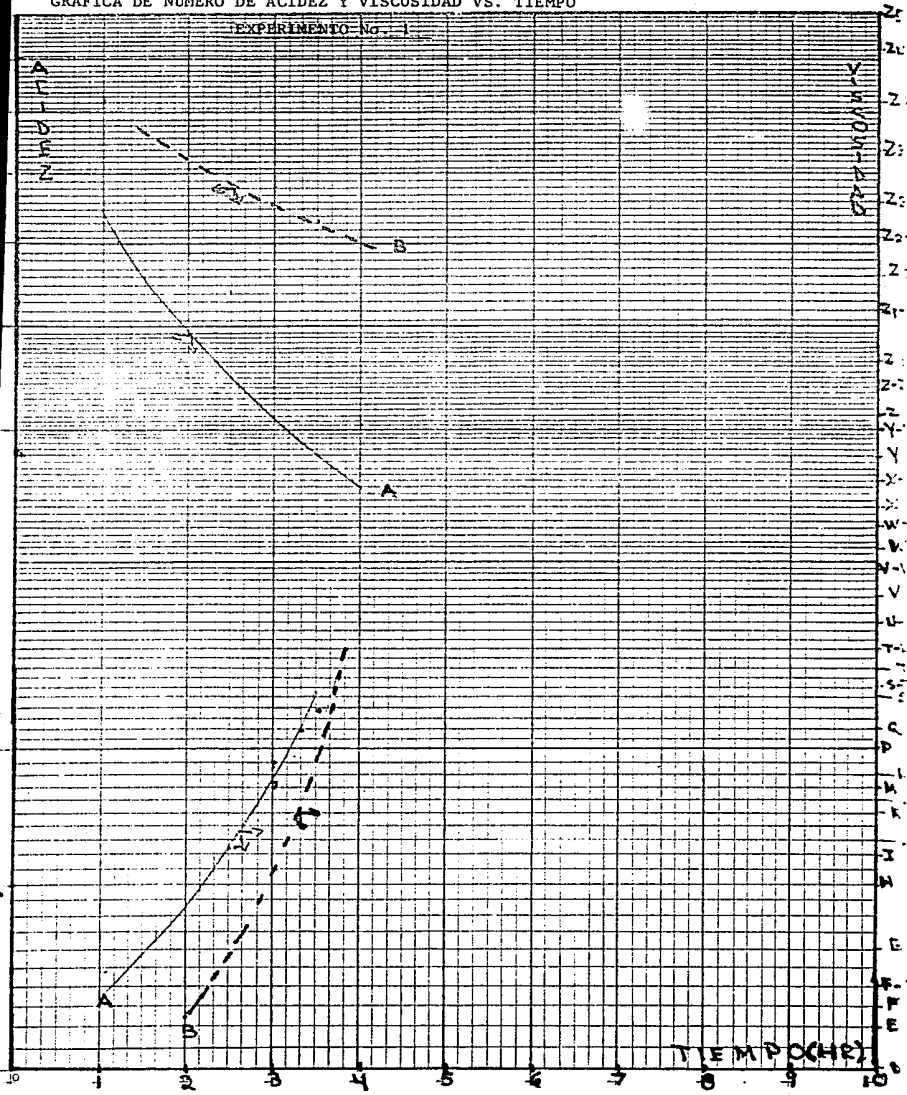
Los ácidos grasos en cambio tienen una libertad de formulación mayor, manejan temperatura más bajas y el tiempo de proceso es más corto.

Para las evaluaciones realizadas en las pruebas comparativas, se tomaron como patrones los siguientes métodos:

Brillo	- ASTM D523-53T
Dureza	- ASTM D2134-66
Flexibilidad	- ASTM-D522-60
Color	- ASTM-D1544-68
Secamiento	- ASTM-D1640-69
Viscosidad	- ASTM-D1545-63
Acidez	- ASTM-D1639-70

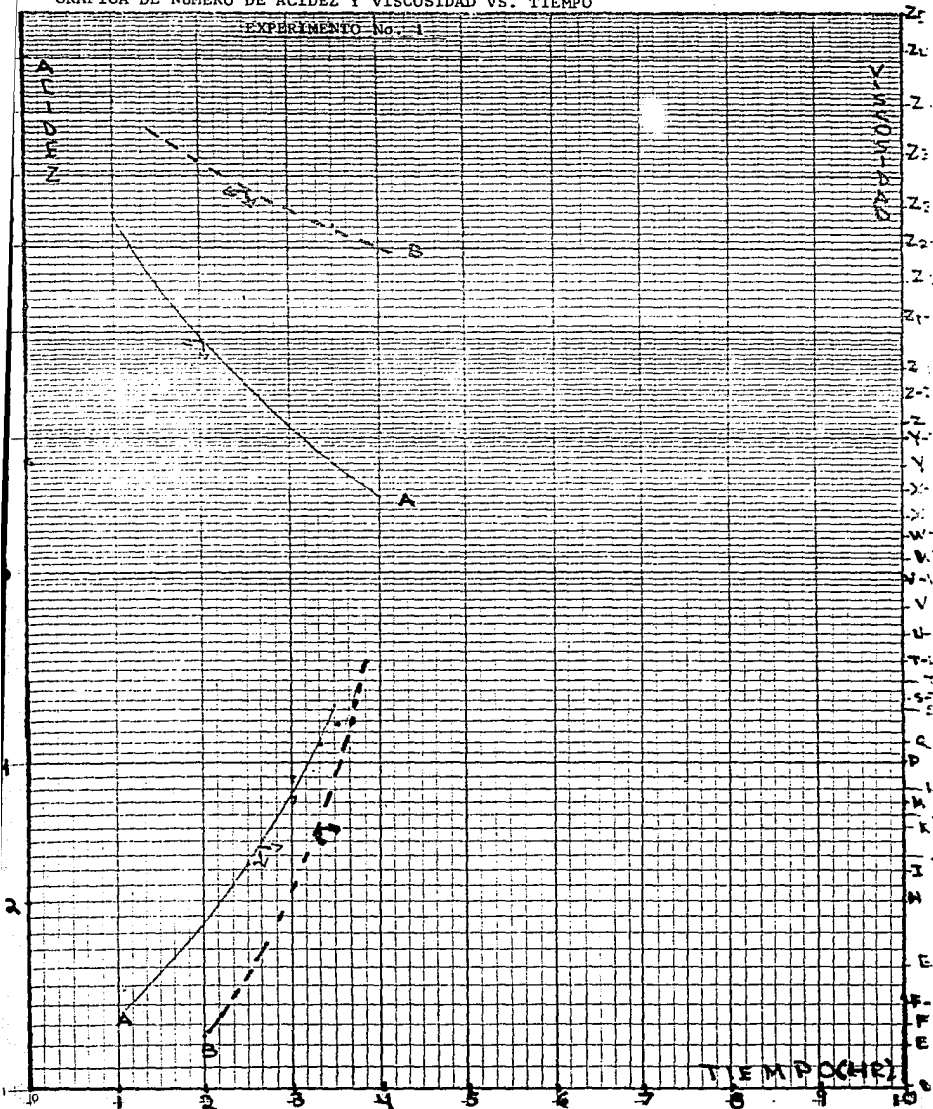
GRAFICA DE NUMERO DE ACIDEZ Y VISCOSIDAD VS. TIEMPO

EXPERIMENTO No. 1



GRAFICA DE NUMERO DE ACIDEZ Y VISCOSIDAD VS. TIEMPO

EXPERIMENTO No. 1



EXPERIMENTO # 2

Modificación de una resina alquidámica de longitud media con anhídrido maleico.

Objetivo :

Verificar el efecto del anhídrido maleico sobre las características de procesos de una resina de longitud media, como son: viscosidad, no. de acidez - "Cura" y tiempo de Secado.

Base.

Las características del anhídrido maleico fueron revisadas en el capítulo de materia prima y reacciones químicas; las propiedades del anhídrido maleico ocasionan un fuerte impacto en el proceso de una resina alquidámica.

Tipo de Proceso

El proceso se llevará a cabo por medio de alcoholólisis y disolventes.

Cálculos

Formulación de una resina al 55% de contenido de aceite

COMPOSICION	EQUIVALENTE ACIDO	EQUIVALENTE OH	GRAMOS	% EN ALQUIDAL FINAL
Aceite de soya	0.887	0.887	260	55
Penta-eritritol	2.358		83.5	17.6
Anhídrido ftálico		2.0	148.0	31.2
TOTAL	3.245	2.887	491.5	103.9
Pérdidas teórico de agua			18.0	3.9
Producción teórica			473.5	100.0
% De exceso de OH	$\frac{3.245-2.887}{2.887} = 12.4\%$			

Para una carga de 5 Kg.

Componentes	Composición (Kg.)
Aceite soya	2.75
Pentaeritritol	.88
A. ftálico	1.56
Sosa	.035
Xileno	[.150]
	5.225

Especificaciones requeridas

Color	9-10
Viscosidad	X-Z
No. acidez	15-20
Cura (seg.)	15-20
% Sólidos	50

Descripción del proceso

- 1.- En el reactor limpio y con capa de CO_2 , cargar aceite de soya calentar a 200°C .
- 2.- Calentar a 220°C mantener 30 minutos.
- 3.- Agregar pentaeritritol y sosa y calentar a 240°C y mantener para su claridad.
- 4.- Claridad correcta enfriar a 200°C .
- 5.- Añadir anhídrido ftálico y agregar xileno como disolvente de reflujo, colocar agua al condensador.
- 6.- Calentar a 200°C mantener 30 minutos.

7.- Calentar a 230°C y mantener hasta tener características requeridas.

8.- Reducir con gas nafta a 200°C

Tipo de Experimento

- A).- Resina sin anhídrido maleico
- B).- Resina con 15% de anhídrido maleico*
- C).- Resina con 10% de anhídrido maleico*
- D).- Resina con 5% anhídrido maleico*

* Sobre el contenido de anhídrido ftálico

Datos Experimentales

Proceso A (todos los datos empiezan a dar después de la adición de anhídridos a T:230°C

TIEMPO (Hr)	No. de acidez	Viscosidad (Gardner)	CURA (SEG.)
1	55.0	A ₃ - A ₂	Muy alta
2	48.0	A - B	180"
3	40.5	B - C	130"
4	27.9	D - E	105"
5	25.0	I - J	85"
6	22.0	N - O	70"
7	20.0	T - U	53"
8	19.5	U - V	40"
9	19.0	W - V	34"
10	18.6	Y - Z	24"

Poner el reactor a enfriar a 200°C y reducir al 50% de sólidos

Proceso B

TIEMPO (Hr)	NO. DE ACIDEZ	VISCOSIDAD (Gardner.)	CURA (Seg.)
1	36	B - C	85"
2	25	J - K	65"
2.15'	18.7	T - U	30"
2.25'	15	Y - Z	19"

Enfriar rápido a 200°C

2.35'	14.0	Z ₅ - Z ₆	10"
-------	------	---------------------------------	-----

Resina gelada, viscosidad muy alta características plásticas

Proceso C

TIEMPO (Hr)	NO. DE ACIDEZ	VISCOSIDAD (Gardner.)	CURA (Seg.)
1	45°	A - B	100"
2	38.3	C - D	72"
3	24.0	L - M	50"
3.15	20.0	R - S	25"
3.50'	16.5	W - X	22"

Enfriar a 200°C

4.15'	15.6	Z ₁ - Z ₂	16"
-------	------	---------------------------------	-----

Proceso D

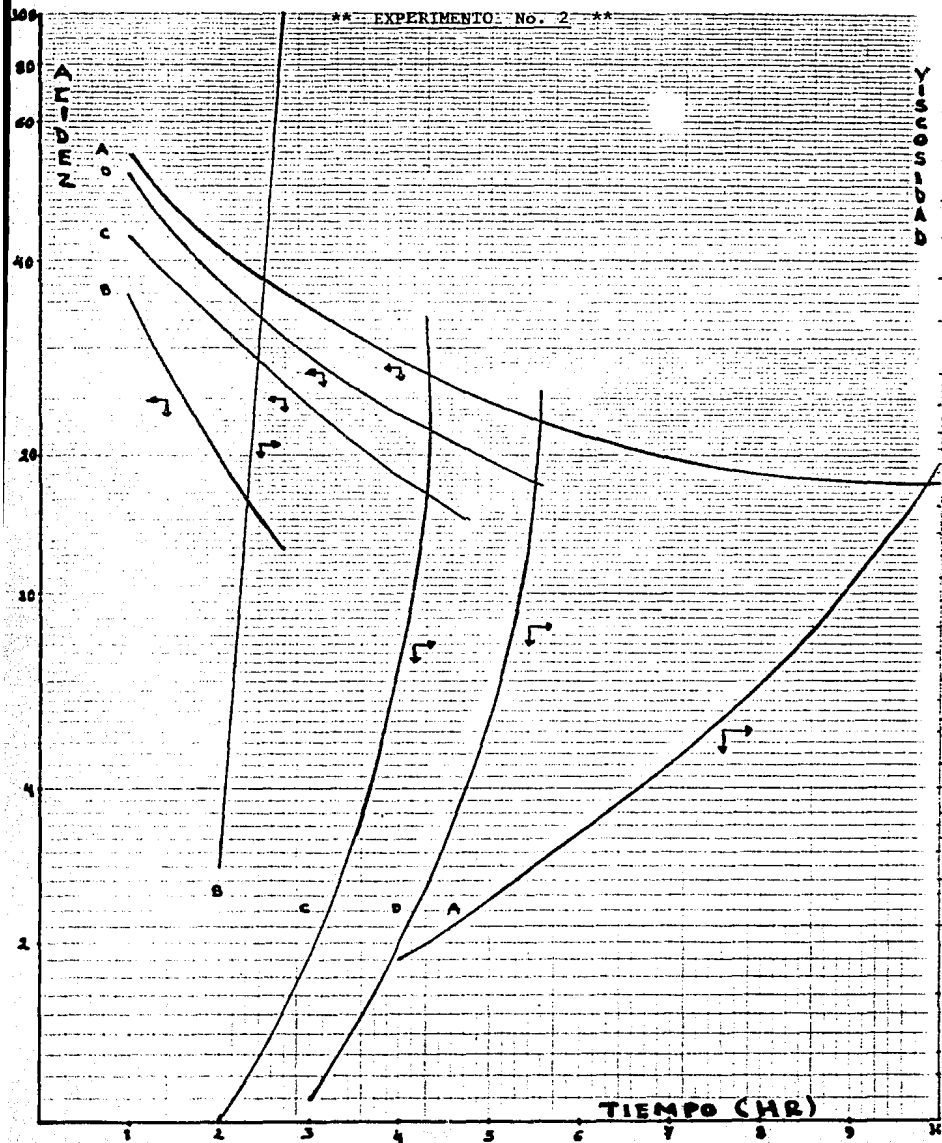
TIEMPO (Hr.)	No. DE ACIDEZ	VISCOSIDAD (Gadner)	CURA (seg.)
1	53.5	A ₂ - A ₁	Muy alta
2	50.2	A - B	125"
3	42.0	D - E	100"
4	30.0	L - M	55"
4.15'	26.0	P - Q	40"
4.30'	22.3	R - S	30"
4.45'	20.0	U - V	24"
5.0	19.0	W - X	20"
5.15	16.5	Y - Z	18"
Enfriar a 200° C			
5.30'	18.0	Z - Z ₁	16"

TABLA 5 CARACTERISTICAS FINALES

EXPERIMENTO	A	B	C	D
Color	10-11	7-8	7-8	7-8
Viscosidad	Y-Z	Z ₅ -Z ₆	Z ₁ -Z ₂	Z-Z ₁
No. de acidez	18.6	13.0	15.0	16.5
Cura	24	10"	16	18"
% Sólidos	50	-	50	50

GRAFICA DE NUMERO DE ACIDEZ Y VISCOSIDAD VS. TIEMPO

** EXPERIMENTO No. 2 **



X.- CONCLUSIONES

Las conclusiones con respecto a los Experimentos, son las siguientes:

- La introducción del uso de Acidos grasos a la manufactura de Resinas Alquídicas, vino a ofrecer una nueva alternativa que mejoró el tiempo de preparación y algunas características de proceso, desafortunadamente el costo de dichos ácidos grasos, aún es más elevado que la producción de aceites. Esperamos que un tiempo no muy lejano, tal ventaja se borre comparando dicho gasto, contra la reducción de gastos directos, como son: - combustible y tiempos de operación, factores que debido a la espiral inflacionaria que padece el país, llegan a ser muy significativos en el costo del producto.
- Con respecto a la introducción de anhídrido maléico a la formulación de resinas, se observa que el efecto es determinante en el tiempo de proceso, ya que desde el punto de vista práctico lo acortan en buena proporción, - además mejoran la calidad de la resina en la formulación de película, proporcionándole a ésta mayor dureza y mejor resistencia.

El contenido ideal de anhídrido maléico basado en el experimento, es del 10-15%, sobre el contenido de anhídrido ftálico, en este punto el proceso

es fácil de controlar y las características finales son las adecuadas.

Las conclusiones generales son:

- El principal mercado de los alquidales es y seguirá siendo el de los recubrimientos, debido a su economía y gran versatilidad, ya que como observamos, se pueden utilizar para la fabricación de un gran número de productos sencillos como esmaltes para el hogar, hasta productos para protección de ambiente, muy rigurosos como son: pinturas para barcos, pinturas para puentes y pinturas para plantas químicas que manejan productos corrosivos.
- La formulación de resinas alquidálicas solubles en agua ha significado un avance muy significativo, para evitar problemas de contaminación y escasez de disolventes. Seguramente en un futuro no muy lejano los recubrimientos para partes metálicas serán en su mayoría realizados en base de estas resinas.
- La aplicación de los sistemas de computación a la manufactura de resinas alquidálicas, evita problemas inherentes al proceso; tal como: una brusca elevación de presión, temperatura, diferencia entre lotes o aún, la gelación.

- Los usos de las resinas alquidálicas en campos diferentes a los recubrimientos, extendió aún más el radio de acción de éstas resinas; actualmente los alquidales generalmente se utilizan como aditivos para mejorar las propiedades de un gran número de productos.

XI BIBLIOGRAFIA

- 1.- E.G. BOBALEK ET AL
J. APPL. POLIM SCI.
8, (1964). 625-627

- 2.- P.J. FLORY
CHEM REV
39, (1946). 184-189

- 3.- R.H. KIENLE ET AL
J. AM. CHEM SOC.
51,509 (1929): 52,3636 (1930)

- 4.- W.H. CAROTHERS
J. AM. CHEM SOC.
51, (1929). 2548

- 5.- N.A. WIDEHORN
AM. PAINT J.
40 (1956) 106-124

- 6.- T.C. PATTON
ALKYD RESIN TECHNOLOGY
JOHN WILEY AND SONS. INC.
N.Y. (1962)

- 7.- R.H. KIENLE (ET AL)
J. AM, CHEM. SOC.
61, (1939) 2258-2260

- 8.- L.C CASE
J. POLYM, SCI.
33 (1957). 26-28

- 9.- R.A. BRETT
J. OIL COLOUR CHEM. ASSOC.
41, (1958). 41-45

- 10.- J. J. HOPWOOD
J. APPL. POLYM. SCI.
10 (1966). 981-985

- 11.- H. F. PAYNE
ORGANIC COATING TECHNOLOGY VOL. I
JOHN WILEY AND SONS. INC.
N.Y. (1954)

- 12.- D.W. BERRYMAN
J. OIL COLOUR CHEMISTS' ASOC
42 (1959) 393-407

- 13.- W.M. KRAFT
AMERICAN PAINT JOURNAL
41, MARZO 25 1976. 96-98

- 14.- W.S. ARMSTRONG ET AL
CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS
ENERO 1983. 56-60

- 15.- ERCIYES, A.T. ET AL
BOLETIN TECNICO U. DE ESTAMBUL
7, 36 (4) 1983

- 16.- LEONORE SCHEFILAR ET AL
INSTITUTO DE INVESTIGACION ALEMAN (ESTE)
22 ABRIL 1981.

- 17.- CALLAHAN WILLIAM B AND COE B FRANK
(DU PONT DE NEMOURS EI AND CO.)
WATER OR STEAM TO REVERSE OR RETARD
GELATION, U.S. 4045, 392 30 Ag. 1977
557407, II MAR 1975

- 18.- HE - SUMING
QUIMICA INDUSTRIAL
81 (CH) 1984. 15 - 18
- 19.- LEOPOLD SCHEFLAN - MORRIS B. JACOBS
HANDBOOK OF SOLVENTS
ROBERT E KRIEGER PUBLISHING CIA.
N. Y. (1978)
- 20.- FINK AND WEIGEL
PAINT VARN PROD
45 MARZO 1968. 30-32
- 21.- M.A. LERMAN
J. COATINGS TECH.
48 37 (1976). 18-21
- 22.- L. FABILA IBARRA TESIS LICENCIATURA
RESINAS ALCIDICAS FABRICACION Y APLICACION
EN TINTAS DE IMPRESION, PINTURAS Y RECUBRI
MIENTOS INDUSTRIALES
U.N.A.M., MEXICO, D.F. 1978
- 23.- PRAKASH RAVI
PAINT INDIA
33(5) 1983, 8-10

- 24.- JAMES A. VANCE ET AL
ANALITICAL CHEMISTRY
V. 51 No. 4 ABRIL 1979 499-501
- 25.- FEDELY E. ET AL
RIV, ITAL SOSTANZE GRASSE
1981, 58 (2) 74-83
- 26.- JOAQUIN PALACIOS A.
REVISTA PINTURRERIAS
VOL. XXIX No. 332 JUNIO 1979 4-12
- 27.- ELLIS R.A.
PIGM. RESN. TECHNOL.
1980, 9 (8) 11-15
- 28.- LAURINAT BERND Y OTROS AUTORES
PLASTE KAUSTSCH
1982, 29 (12), 710-711
- 29.- KING JERRY Y OTROS AUTORES
LIQUID CHROMATOGRAPHY
1982 5 (2) 275-304

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTARIA

- 30.- MATTEL KF ET AL
BAYLEY'S INDUSTRIAL OIL AND FAT PRODUCTS
3TH. EDITION
D. SWEM EDIT.
N.Y. (1964)
- 31.- DIVERSOS AUTORES
ENCICLOPEDIA QUIMICA INDUSTRIAL
TOMO VII
EDIT. URMO
BILBAO (1970)
- 32.- KIRK R.E. AND OTHMER
ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY
VOL. 6TH.
EDIT. JOHN WILEY AND SONS, INC.
N. Y. (1976)
- 33.- BLANCO MATAS A. ET AL
TECNOLOGIA DE PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS ORGANICOS
VOL. I
EDIT. QUIMICA, S.A.
MEXICO, D.F. (1974)

34.- MARTINEZ DE LAS MARIAS P.

QUIMICA Y FISICA DE LOS ALTOS POLIMEROS

EDIT. ALHAMBRA

MADRID (1972)

35.- ALKYD REPORTS

Nos. 1-1 a 1-6, 2-1 y 3-4

HERCULES CIA.

A P E N D I C E
TABLAS, FIGURAS Y GRAFICAS

<u>CAPITULO</u>		<u>PAGINA</u>
I	NO CONTIENE	
II	NO CONTIENE	
III	FIG. #1, MODELO PROPUESTO PARA EL PROCESO DE GELACION	10
IV	TABLA #1, PROPIEDADES DE LA MATERIA EMPLEADA EN LA FABRICACION DE RESINAS ALQUIDALICAS.	37
	TABLA #2, EFECTO DE LOS MODIFICADORES EN RESINAS ALQUIDALICAS	52
	FIG. #1, EFECTO DEL TIPO DE ACEITE SOBRE LAS PROPIEDADES ALQUIDALICAS.	41
	FIG. #2, TIEMPO DE SECADO DE ALQUIDALICOS SIN PIGMENTO.	45
	FIG. #3, EFECTO DE ANHIDRIDO MALEICO SOBRE UNA RESINA.	49
V	FIG. #1, PLANTA DE RESINAS ALQUIDALICAS	63
	FIG. #2, EQUIPO PARA PROCESO A DISOLVENTES	70

CAPITULOPAGINA

VI	TABLA #1, LIMITE DE CONCENTRACION A LA EXPOSICION DE VAPORES DE DISOLVENTES.	86
VII	TABLA #1, PRUEBAS DE CONTROL DE CALIDAD MINIMAS - REQUERIDAS PARA ACEPTACION DE MATERIA - PRIMA.	111
	GRAFICA #1, GRAFICA DE NUMERO DE ACIDEZ Y VISCOSIDAD VS. TIEMPO, PARA 3 RESINAS ALQUIDALICAS DE DIFERENTE LOGITUD DE ACEITE.	114
	FIGURA #1, EQUIPO PARA FABRICACION DE RESINAS - ALQUIDALICAS, PARA PRODUCTOS DE ALTO - PUNTO DE EBULLICION.	117
	FIGURA #2, EQUIPO PARA FABRICACION DE RESINAS ALQUIDALICAS, PARA PRODUCTOS DE BAJO PUNTO DE EBULLICION.	118
VIII	TABLA #1, ALQUIDALICOS DE LONGITUD CORTA.	136
	TABLA #2, ALQUIDALICOS DE LONGITUD MEDIA	137
	TABLA #3, ALQUIDALICOS DE LONGITUD LARGA	139
	TABLA #4, ALQUIDALICOS DE LONGITUD MUY LARGA	141
	TABLA #5, ALQUIDALICOS PARA PRIMARIOS INDUSTRIALES	147
	TABLA #6, LACA PRIMARIA PARA ACERO	148
	TABLA #7, ALQUIDALICOS USADOS EN ACABADOS INDUSTRIALES.	149

CAPITULOPAGINA

TABLA # 8,	ESMALTE INDUSTRIAL SECADO AL AIRE	150
TABLA # 9,	ALQUIDALICOS PARA ACABADOS INDUSTRIA LES	151
TABLA #10,	ESMALTE ALQUIDAL GOMA CLORADA, PROPO SITOS GENERALES	152
TABLA #11,	SELLADOR PARA MADERA ALQUIDAL NITROCE LULOSA	153
TABLA #12,	FORMULACION PARA ACABADOS DE MUEBLES, USANDO UNA MEZCLA ALQUIDAL-NITROCELU- LOSA.	154
TABLA #13,	LACA PARA ACABADOS METALICOS	159
TABLA #14,	PRIMARIO BLANCO DE HORNEO	160
TABLA #15,	ESMALTE DE HORNEO BLANCO	161
TABLA #16,	ESMALTE AUTOMOTIVO AZUL FTALOCIANINA	162
TABLA #17,	ADHESIVO PARA ESPUMAS DE POLIESTIRENO	163
TABLA #18,	ADHESIVO HOT-MELT	164
TABLA #19,	ADHESIVO NEOPRENO-LATEX	165
TABLA #20,	PRESERVATIVO PARA MADERA A	166
TABLA #21,	PRESERVATIVO PARA MADERA B	167
TABLA #22,	TINTA SENSITIVA A LA PRESION	168

CAPITULOPAGINA

	TABLA #23, TINTA PARA PLUMAS.	169
	TABLA #24, TINTA DE BASE ACUOSA PARA IMPRESION	170
	TABLA #25, RECUBRIMIENTO PARA LA PREVENCIÓN DE LA CORROSION.	171
	TABLA #26, MATERIAL ELECTROFOTOGRAFICO.	174
	TABLA #27, REVELADOR ELECTROFOTOGRAFICO.	175
	TABLA #28, LACA PARA UÑAS	178
	FIG. # 1, ESTRUCTURAS TEORICAS A) RESINA ALQUIDA LICA, LONGITUD CORTA B) RESINA ALQUIDA LICA, LONGITUD CORTA	126
IX	TABLA # 1, EQUIVALENTES HIDROXILICOS EN EXCESO A - DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ACEITE.	182
	TABLA # 2, FORMULACION DE UNA RESINA CON UN CONTE- NIDO DE 62.5% ACEITE.	184
	TABLA # 3, CARACTERISTICAS FINALES EXPERIMENTO #1.	193
	TABLA # 4, COMPARACION DE ALQUIDALICOS, FABRICADOS CON ACIDOS GRASOS Y ACEITE.	194
	TABLA # 5, CARACTERISTICAS FINALES, EXPERIMENTO #2	201
	GRAFICA # 1, NUMERO DE ACIDEZ Y VISCOSIDAD VS. TIEM PO, EXPERIMENTO # 1.	196

CAPITULO

PAGINA

GRAFICA # 2, NUMERO DE ACIDEZ Y VISCOSIDAD VS.
TIEMPO, EXPERIMENTO # 2.

202

X

NO CONTIENE

XI

NO CONTIENE