



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

(28)

**Resinas Alcídicas, Fabricación y Aplicación  
en Tintas de Impresión, y Recubri-  
mientos Industriales.**

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
LAUREL FABILA IBARRA

MEXICO, D. F.

1979



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

CLAS TESIS 1979  
ABO M. T. 145 104  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROC \_\_\_\_\_  
S \_\_\_\_\_



Por su apoyo, cariño y comprensión  
A mis padres:

SADOT Y ELISA

A mis hermanos:

SADOT  
ALEJANDRO  
ANTON  
BRISA  
ADRIAN

Con cariño para:

ARIANA Y ELIDE

A todos mis familiares y amigos.

PRESIDENTE: Héctor Sobol Zaslav

VOCAL: Fernando Iturbe Hermann

SECRETARIO: Josefina Gallina Alvarez

1er SUPLENTE : Jorge Haro Castellanos

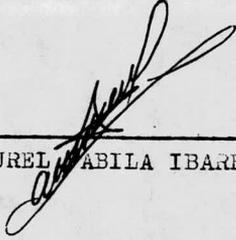
2do SUPLENTE : Carlos Romo Medrano

Jurado asignado originalmente según el tema.

Sitio donde se desarrolló el tema :

FACULTAD DE QUIMICA  
CIUDAD UNIVERSITARIA

Nombre completo y firma del sustentante

  
LAUREL ABILA IBARRA

Nombre completo y firma del asesor del tema

  
JOSEFINA GALLINA ALVAREZ

Con agradecimiento y cariño  
a la Profa JOSEFINA GALLINA  
por su ayuda en la realiza-  
ción de este trabajo.

A los profesores miembros del jurado:

HECTOR SOBOL SASLAV  
FERNANDO ITURBE HERMANN  
JORGE HARO CASTELLANOS  
CARLOS ROMO MEDRANO.

Por su valiosa colaboración

**I.- INTRODUCCION**

**II.- GENERALIDADES**

- a) Historia.
- b) Definición.

\* **III.- MATERIA PRIMA**

- a) Análisis y métodos de control de calidad.

**IV.- FORMULACION**

- a) Cálculo de una resina aléhdica.
- b) Determinación experimental de una resina para tintas de impresión.
- c) Sustitución de materia prima.
- d) Economía en la formulación. (Costos).

**V.- FABRICACION**

- a) Equipo industrial.
- b) Análisis de los diferentes tipos de procesos.
- c) Control de calidad.

\* **VI.- APLICACIONES**

- a) Tintas de impresión.
- b) Pinturas.
- c) Recubrimientos industriales.

**VII.- CONCLUSIONES**

**VIII.- BIBLIOGRAFIA**

I.-INTRODUCCION

## INTRODUCCION

Con el paso de los años se ha incrementado constantemente - la producción de barnices alcidales, teniendo como resultado la forma - ción de nuevas técnicas de producción de éstos, así como su aplica - ción, estableciendo formulaciones a base de nuevas materias primas.

La adquisición de estas materias primas se ve muchas veces - impedida, debido a los problemas de importación, ya que en algunos - casos no es factible de importar éstas y por otro lado si se llevara - a cabo, el precio sería demasiado elevado, dando como resultado pro - ductos incosteables, es por esto que constantemente debe estar buscán - dose nuevas sustituciones.

El presente trabajo tiene como objetivo principal hacer u - na recopilación de todos los nuevos adelantos, tanto en tecnología co - mo en la sustitución de materia a fin de mostrar un panorama general acerca de los barnices alcidales.

Considero que este trabajo es de importancia para aquellas personas que desean saber y empezar a estudiar sobre resinas alcida - les. Con el presente trabajo se pretende dar una introducción a este tipo de resinas, así como proporcionar a las personas una base teóri - ca de la manufactura de éstos.

Se muestran las principales especificaciones de la materia prima, así como los métodos de control de calidad de ésta, a fin de - que puedan, en caso de pretender llevar a cabo una nueva formulación, contar con todos los datos necesarios para su fabricación, con los - métodos de control de calidad se pueden dar una idea de los más im - portantes requerimientos de ésta, a fin de obtener las cualidades de - seadas para la fabricación de las resinas alcidales.

También se da a conocer en algunas partes los resultados ob - tenidos de las variaciones de materia prima, así como las más impor - tantes variaciones obtenidas con la sustitución de la materia prima, - lo cual considero que es importante, ya que nos da una pauta del pun - to por el cual podemos empezar en nuestras formulaciones.

Se muestran también las propiedades proporcionadas al ---

producto terminado, así como los métodos de control de calidad más -  
usados.

Por último se proporciona una serie de aplicaciones indus -  
triales de estas resinas, con el fin de dar una aplicabilidad a los -  
productos descritos, a la vez que mostrar el gran papel que desempeña -  
este tipo de resinas en la industria de tintas, barnices y recubri -  
mientos industriales.

## HISTORIA

La primera mención de este tipo de reacciones llevada a la práctica se atribuye a J. Jacobo Berzelius en 1847 en que obtuvo un compuesto resinoso a base de propanotriol y un ácido dihidroxicarboxílico.

Años más tarde esta experiencia abrió el camino del desarrollo de las resinas alcídicas, al sustituir en 1901 el químico inglés W.S. Smith, el ácido tartárico de Berzelius, por el anhídrido ftálico.

Durante el primer tercio del presente siglo, la General Electric desarrolló las primeras resinas comerciales bajo el nombre de glyptales y en 1927 Kienle dio el paso definitivo al modificar los alcidales puros con aceites secantes.

Finalmente, en 1939 Kenneth Allen Earhart y Benjamín Rabin de los laboratorios Devco & Reynolds Co. Inc. Solicitaron la patente americana para un " Proceso para la formación de esteres " la cual fué concedida en enero de 1943 y que constituye lo que actualmente conocemos como proceso de solventes para la manufactura de resinas alcidales.

A partir de entonces, el crecimiento de la producción mundial de resinas alcidales ha sido tremendo. En México existen varias compañías que se dedican exclusivamente a la manufactura y venta de resinas de varios tipos.

Aunque los alcidales fueron en un principio introducidos comercialmente hace más de treinta y cinco años, actualmente gozan de un anual incremento constante, con una producción mayor de medio millón de libras. Actualmente los alcidales sobrepasan a todos los recubrimientos de resinas sintéticas en importancia, ocupando aproximadamente la mitad de todas las resinas sintéticas usadas en la industria de pinturas.

## II.-GENERALIDADES

( 1,2,3)

## GENERALIDADES

Las llamadas resinas alquídicas, se conocen también con los nombres de resinas alquidálicas, alcídicas, alquidálicas, alquid, etc, siendo todos estos términos derivaciones fonéticas del término ALCID con que Kienle designó este tipo de compuestos. El nombre proviene de las palabras alcohol y acid, de las cuáles Kienle tomó las sílabas AL de alcohol y CID del ácido.

Químicamente estas resinas son el producto de la esterificación de un polialcohol con un poliácido. Son ésteres formados por un polialcohol y ácidos orgánicos. Este tipo de reacción se llama poli - condensación en la química de los polímeros. El alto grado y forma de polimerización depende de los grupos activos de los reaccionantes.

La formación de los alquidales es una de las más versátiles reacciones conocidas en la formulación de las resinas. Ninguna otra resina se presta en sí a grandes variaciones o modificaciones por mezclas físicas o químicas de otros polímeros. Los polímeros comúnmente se pueden definir como una enorme molécula formada por síntesis química de muchas moléculas pequeñas. En el proceso estas moléculas son mantenidas juntas por una reacción química, en la que una estrecha malla de moléculas intercomunicadas es llamada polímero. Un alquidale es considerado como un polímero, y aunque en la reacción de formación de alquidales usualmente sólo se forma una molécula como subproducto (agua) durante el enlace molecular, el proceso es una reacción de condensación. Por esta razón la preparación de un alquidale se considera como una reacción de condensación.

Los polímeros de tipo lineal sin ramificaciones son normalmente termoplásticos, lo cual significa que son fusibles y pueden ser forzados a tomar una nueva forma bajo condiciones adecuadas de presión y calor o sea que son moldeables. Los polímeros de tipo ramificado son normalmente termofijos, lo cual significa que son infusibles y no pueden ser forzados a tomar una nueva forma bajo cualquier condición de presión y calor, no son remoldeables. La rigidez y resistencia a la dis

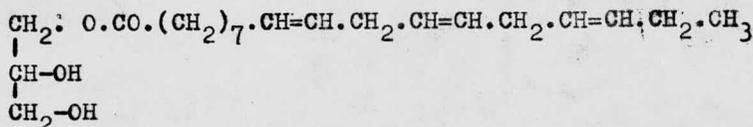
torsión que caracterizan a las estructuras ramificadas puede entenderse visualizándose bajo muchos puntos de vista, el encadenamiento proporciona una estructura rígida, lo cual reduce el movimiento o también, al encontrarse enlazadas las cadenas de moléculas dan al polímero una estructura reforzada. Como sea, la formación de excesivas ramificaciones a expensas de la cadena nos lleva a la formación de un polímero quebradizo.

Las resinas alídicas se obtienen haciendo reaccionar un diácido o su anhídrido respectivo (ftálico, maleíco, fumárico, benzoico, succínico, sebásico, etc.) con un polialcohol (glicerol, pentaeritritol sorbitol, manitol, glicoles: etilénico, propilénico, etc.). Obteniendo de esta forma el ester correspondiente y agua, la cual se elimina por evaporación.

La reacción de polimerización entre un dialcohol y un diácido como glicerol y anhídrido ftálico nos da como resultado un polímero totalmente lineal.

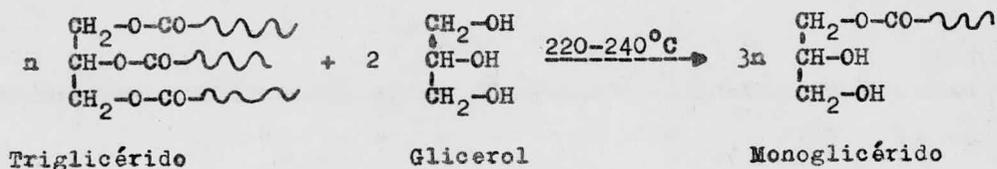
Si el ester obtenido se hace reaccionar con un ácido graso, generalmente vegetal (que puede ser secante o no secante), se imparten al producto determinadas características, de acuerdo con las necesidades de uso del producto (brillantez, resistencia a álcalis, color, flexibilidad, adhesión, etc.), formando también una resina "poliester" debido a que las cadenas del polímero se encuentran unidas por ligaduras ester.

En la práctica, todas las resinas alquidales de interés comercial contienen ácidos grasos y en la fabricación de éstas el primer paso de la reacción (por razones que después se explicarán) es la formación del monoglicérido, con lo cual el alcohol tiene una funcionalidad de dos.



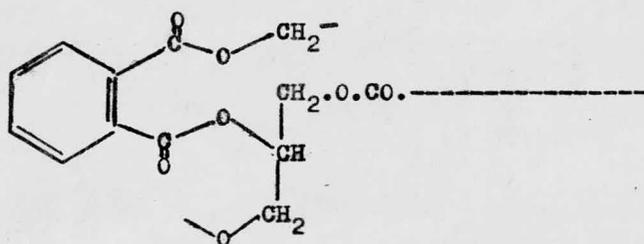
Monoglicérido de aceite de linaza  
(conteniendo ácido linolénico)

En efecto, los alquidales no se hacen normalmente de mono - glicéridos, pero éste se puede formar a partir de los aceites corres - pondientes, por medio de la reacción:



En donde el monoglicérido se forma porque algunas de las ligaduras ester del aceite original, se rompen y las moléculas del ácido graso reaccionan con los grupos hidroxilos del glicerol. Cuando la distribución de los ácidos grasos se ha hecho, no se puede decir que todas las moléculas han formado monoglicéridos, queda también un poco de glicerol y algunos diglicéridos, pero como promedio se puede decir que existe en mayor cantidad el monoglicérido correspondiente, ya que esta reacción se controla en el proceso hasta determinar la cantidad necesaria de monoglicérido formado.

A continuación se procede a la esterificación del monogli - cérido con los respectivos diácidos formando una molécula de la resi - na alquidálica que tiene la siguiente forma:



H.O.CO.-----

Las resinas alquidálicas se pueden clasificar de acuerdo con su longitud (cantidad de aceite) o en función de las modifica - ciones hechas en éstas. Clasificándolas de acuerdo con su longitud -

se encuentran normalmente cuatro grupos, dependiendo de la cantidad de ácido graso modificante.

	% ACEITE	% ANHIDRIDO FTALICO
Larga	70	20
Media	54	30
Corta	42	40
Muy corta	20	50

En tanto que las resinas modificadas se pueden clasificar:

POLIMEROS COMUNMENTE USADOS EN LA MODIFICACION  
DE RESINAS ALQUIDALICAS

PARA MODIFICACIONES FISICAS

Nitrocelulosa  
Urea-Formaldehido  
Melamina-Formaldehido  
Hule clorado  
Parafinas cloradas

PARA MODIFICACIONES QUIMICAS

Estireno  
Fenólicas  
Silicones  
Epóxicas  
Isocianatos  
Formaldehido

Las resinas de tipo largo son de baja viscosidad y acidez, normalmente contienen gran cantidad de sólidos usando disolventes baratos, se utilizan en tintas de imprenta, o en la manufactura de pastas universales para entintar productos semielaborados en las fábricas. Tienen gran compatibilidad con los aceites sopladados (aceite tratado para ser parcialmente oxidado, se prepara haciendo pasar aire u oxígeno a través del aceite, calentando a elevadas temperaturas 80-140°C) y crudos o refinados de baja viscosidad, cuando se mezclan con un tipo más corto ayudan a mejorar su brocheo, sin quitarle su rápido se-

cado. Son poco resistentes a la abrasión, a los ácidos y álcalis, tienen buena resistencia al agua, su secado es lento pero uniforme en toda la película.

Las resinas del tipo medio son las más usadas en acabados finos de secado al aire. Son de regular viscosidad cuando se cortan con disolventes baratos (de bajo poder disolvente tipo nafta) y de muy baja viscosidad cuando se diluyen con aromáticos, su acidez es regular y brochean bastante bien, con una buena formulación. Se usan en acabados domésticos y de tipo industrial de secado al aire, esmaltes para maquinaria y de tipo automotivo para retoque. En esta longitud media ya se pueden hornear acabados a la estufa de regular calidad cuando se les combina con urea-formaldehído (UF) o melamina-formaldehído (MF).

Las resinas de tipo corto son más usadas en acabados de horneado cuando se les combina con urea-formaldehído o melamina-formaldehído, también se usan cuando no son secantes para plastificar las lacas de nitrocelulosa y etil celulosa. En estos acabados de horneado dan muy buena flexibilidad a la urea-formaldehído, conservando ésta sus buenas propiedades en cuanto a resistencia química, resistencia a la abrasión, al agua. En las lacas, aparte de mejorar mucho su flexibilidad, facilitan el pulido, mejoran la resistencia al exterior y aumentan los sólidos del vehículo sin aumentar la viscosidad, cuando estas resinas cortas se usan para secar al aire son muy rápidas en su secado inicial, pero algo lentas para quedar duras en el fondo de la película. Tienen buena retención de color, buen brillo y excelente resistencia en general, cuando se usan en esmaltes deben aplicarse con pistola de aire, pues su secado superficial es tan rápido que su facilidad de brocheo es muy reducida, se disuelven en disolventes aromáticos únicamente.

Los alquidales muy cortos son poco usados, debido a que tienen alta viscosidad y acidez, se emplean casi siempre en acabados de horneado, su secado al aire es muy rápido al tacto, pero lento para endurecer. Debido a su alta acidez aceleran el curado de las resinas de urea-formaldehído y por eso se utilizan para acabados horneados de materiales que no resisten temperaturas altas por largo tiempo (madera, fibracel, etc). estas resinas dan acabados duros, brillantes, pero algo frágiles. Para usarlos hay que disolverlas en disolventes

cíclicos de alto orden

III.- M A T E R I A P R I M A .

## ANALISIS Y METODOS DE CONTROL DE CALIDAD.

Un punto importante en la manufactura de alquidales es la materia prima que se emplea para la fabricación de éstos, ya que como se explicará a continuación, gran parte de las propiedades de las resinas obtenidas dependen de la materia prima usada, así como de la pureza de esta materia prima. Es por eso que se listan a continuación algunas materias primas que se usan en la fabricación de éstos, así como sus principales propiedades, dándose después una explicación de los métodos seguidos para la determinación de sus especificaciones.

Es importante hacer notar que las propiedades que se describen en la siguiente tabla, son especificaciones obtenidas en promedio a través de un diario trabajo de control de calidad de éstas y los datos se reportaban en condiciones de presión correspondientes a la Ciudad de México, D.F.

También es importante enfatizar que este capítulo no pretende abarcar todas las materias primas necesarias para la fabricación de alquidales, sino más bien mostrar un ejemplo representativo de las principales materias primas y los métodos de control de calidad más usados.

TABLA # 1

PESOS EQUIVALENTES Y PROPIEDADES REPRESENTATIVAS DE LA MATERIA PRIMA EMPLEADA EN LA FABRICACION DE AL - QUIDALES.

	E	PM	Líquido(L) Sólido(S)	P. fus.	P. eb.	Color Hazen.
<b>Anhidridos:</b>						
Anhidrido ftálico $C_6H_4(CO)_2O$	74.1	148.11	S	131°C	284°C	30Max.
Anhidrido Maléico $(CHCO)_2O$	49.0	98.6	S	55°C	202°C	20Max
Anhidrido Succínico $(CH_2CO)_2O$	50.0	100.07	S	120°C	261°C	22Max
<b>Acidos:</b>						
Acido Maleico $C_2H_2(COOH)_2$	58.0	116.07	S	130°C	135°C	---
Acido fumárico HOOCCH=CHCOOH	58.0	116.07	S	287°C	290°C	---
Acido Benzoico $C_6H_5COOH$	122.1	122.1	S	122°C	249°C	---
Acido succínico HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	59.0	118.09	S	189°C	235°C	---

	E	PM	Líquido(L) Sólido (S)	p fus.	P.eb	Color Hazen
Acidos :						
Acido Sebácico $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	101.1	202.25	S	133°C	295°C	--
Acido Adípico $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	73.1	146.14	S	152°C	265°C	--
Acido ftálico $\text{HOOC}(\text{C}_6\text{H}_4)_o\text{-COOH}$	83.1	166.13	S	191-210°C	Descompone	--
Acido Isoftálico $\text{HOOC}(\text{C}_6\text{H}_4)_m\text{COOH}$	83.1	166.13	S	347°C	Sublima	--
Acido Tereftálico $\text{HOOC}(\text{C}_6\text{H}_4)_p\text{COOH}$	83.1	166.13	S	Sublima a 300°C		--
Acido Tetrahidroftá- lico $\text{HOOC}(\text{C}_6\text{H}_8)_o\text{-COOH}$	85.0	170.16	S	120°C	--	--

	E	PM	L ó S	Peb In.	Peb fin.	Índice R 25°C
Alcoholes:						
Glicol etilénico $\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	31.0	62.07	L	193°C	205°C	1.430
Glicol Propilénico $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	38.1	76.09	L	185°C	190°C	1.038

	E	PM	L ó S	P eb In.	P eb fin	$n_D$ 25°C
<b>Alcoholes</b>						
Propanotriol(gli- cerina) $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	30.7	92.09	L	190°C	192°C	1.466
Glicol butilénico $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	45.1	90.12	L	179°C	182°C	1.433
Glicol dietilénico $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	53.1	106.12	L	241°C	250°C	1.446

	E	PM	L ó S	P. fusion
<b>Alcoholes:</b>				
pentaeritritol (PE) $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$	34.0	136.50	S	262°C
Sorbitol $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$	30.4	182.17	S	90-100°C
Manitol $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$	"	182.17	S	57°C

	E	PM	LÓs	P fus.
--	---	----	-----	--------

## Alcoholes:

Trimetilol Propano  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$

44.7 134 S 57°C

Dipentaeritritol  
 $((\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CCH}_2)_2\text{O}$

42.4 254 S 210-225°C

	E	INDICE ACIDEZ	INDICE SAPONIF	INDICE IODO	COLOR GADNER	VISC, GADNER	PESO ESP.
ACEITES Y ACIDOS GRASOS:							
Aceite Linaza crudo							
Acido Linolénico	278	4Max	188-195	170-190	12 Max	A	0.926
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$							
Aceite de china	--	8Max	190-194	163	12 Max	H-H <sup>+</sup>	0.935
Aceite de soya (Polimerizado)	--	10Max	190-196	70-95	10 Max	Z <sub>3</sub>	0.948
Aceite de cártamo (Crudo)	--	4Max	185-194	140-150	12 Max	A	0.917
Aceite de ricino (Deshidratado)	--	6Max	185-195	125-140	6 Max	G-J	0.930

	E	INDICE ACIDEZ	INDICE SAPONIF	INDICE IODO	COLOR GADNER	VISC. GADNER	PESO ESP.
Aceites y ácidos grasos:							
Aceite de girasol	--	8Max.	186-94	125	8	G	0.92
Acidos grasos de coco	--	240-258	248-260	139-159	3	A	0.90

	PESO ESPECIFICO	$n_D$ 25°C	PID-PFD	RANGO DEST.	KAURI BUTANOL
Disolventes:					
Gas Nafta	0.765	1.426	138-164°C	142-160°C	38
Toluol	0.864	1.490	99-101°C	99-100°C	110
Alcohol etílico	0.8076	1.364	70-72 °C	70-71 °C	---

	PESO ESPECIFICO	COLOR GADNER	VISCOSIDAD GADNER	% SOLIDOS
<b>Agentes Secantes:</b>				
Naftenato de tierras raras 4%	0.915-0.945	16	Y	50
Naftenato de manganeso 6%	0.950-0.985	18	F	75
Octoato de manganeso 6%	0.895-0.915	17	A-4	50
Octoato de calcio 5%	0.900-0.93	5	B	55

Muchas de estas materias primas poseen propiedades específicas, las cuales son importantes y vale la pena describirlas.

Anhidrido ftálico. Es desde luego el material ácido más usado en las alquidálicas, fácil de adquirir, a costos moderados, proporciona buen brillo y adherencia, el anhidrido maleíco y el ácido fumárico se usan/en algunos casos para aumentar la reactividad o mejorar el secado de algunos tipos especiales de resinas.

Acido benzoico. Baja la reactividad por ser monorreactivo, se usa en algunas resinas cortas para reducir la acidez, - supliendo algo de anhidrido ftálico.

Acido succínico y cítrico. Son muy poco usados por ser - de fácil descomposición térmica.

Acidos adípico y sebáico. Se usan en alquidálicas plásticos combinados con dialcoholes para plastificar lacas, - cloruros de polivinilo, epoxi, etc.

Glicol etilénico. Se usa en aquellas resinas que tengan - reflujo para bajar la reactividad de algunas resinas cortas. Fuera de las resinas que se usan en pinturas, el glicol etilénico se usa mucho para hacer alquidálicas usadas en esmaltes - para alambre de magneto, junto con el ácido terftálico, el cual resiste altas temperaturas. El alambre recubierto con este tipo de resinas soporta temperaturas continuas de 140°C.

Propanotriol. Es el polialcohol más usado en la fabricación de las resinas alquidálicas, es muy popular por su bajo - precio y su reactividad que es muy apropiada para reaccionar - con el anhidrido ftálico. Su uso es muy extendido en resinas - cortas.

Pentaeritritol. Es el polialcohol más usado en barnices - de tipo de cuatro horas, y en alquidálicas largas o medias, de

bido a la estructura de neopentilo de este poliol, con cuatro grupos hidroxilos unidos a átomos de carbono primarios, fuera de ser una característica favorable en la esterificación tiende a formar productos con alta viscosidad, excelente color inicial y retención del color, resistencia a la humedad, al calor y a la luz, ello se logra por medio de una reticulación adecuada.

Al hacer resinas que lleven aceite, conviene hacer el monoglicérido con tres o cuatro adiciones de pentaeritritol, para evitar que se asiente y se descomponga parcialmente por sobrecalentamientos.

La tabla número 2 nos muestra la composición de algunos ácidos grasos y aceites, en donde se especifica el % y grado de saturación e insaturación, la longitud de la cadena, cualidades que son importantes para la formulación de una resina.

La absorción de oxígeno está de acuerdo con la constitución química de los llamados aceites secantes. Así vemos que, un aceite secante o semisecante es una mezcla de triglicéridos de varios ácidos grasos, saturados y no saturados, que presentan además mucílagos, ácidos grasos libres, gomas, etc .

Las propiedades que tienen los aceites secantes de pasar del estado líquido al sólido, se fundan en su acción con el oxígeno del aire. Esta oxidación origina el crecimiento molecular o polimerización que convierte el aceite secante líquido en sólido. Puesto que la reactividad con el oxígeno se debe al doble enlace etilénico, es importante el grado de insaturación (medida del índice de iodo) del aceite secante, así como la cantidad relativa de ácidos con uno, dos, tres y cuatro dobles enlaces en los grupos ácidos del aceite. Si es tan conjugados dos o más dobles enlaces  $-C=C-C=C-$ , el aceite se polimeriza un 50% más rápidamente y por lo general presenta una mayor rapidez de secado, que un aceite que teniendo el mismo grado de insaturación, presenta dobles enlaces no conjugados  $-C=C-C-C-$ .

El mecanismo de polimerización y estructura del polímero son fenómenos complejos, no bien conocidos, sin embargo es evidente que el grado de insaturación, así como la clase de insaturación del aceite son factores principales que determinan la velocidad de polimerización, la estructura y propiedades del aceite polimerizado.

En general, en los aceites, la polimerización es más rápida y mayor de acuerdo con el alto grado de insaturación y la cantidad relativa de insaturación conjugada del aceite, la reducción de la insaturación de los ácidos del triglicérido se nota (bajo el índice de iodo) debido a que se cambian los enlaces dobles a sencillos.

El proceso de un aceite que pasa del estado líquido al sólido es el siguiente:

- a) El aceite está en estado líquido.
- b) Comienza a oxidarse.
- c) Se producen estructuras tridimensionales rígidas.

El fenómeno de endurecimiento produce en el aceite una agregación coloidal como consecuencia de la fuerza de atracción que opera entre los puntos de oxidación de las moléculas, grupos de oxígeno polar y enlaces de hidrógeno.

TABLA NO. 2  
COMPOSICION DE ALGUNOS ACIDO GRASOS Y ACEITES

ACIDO GRASO O ACEITE.	% ACIDOS SATURADOS								% ACIDOS INSATURADOS				
	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	) C <sub>18</sub>	< C <sub>16</sub>	ENOICO		DIENOICO		TRIENOICO
									C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	> C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub>
Aceite de algo dón.				0-3	17-23	1-3				23-44	0-1	34-35	
Aceite de soya				0.3	7-11	2-5	1-3		0-1	22-34		50-60	2-10
Aceite de lina za.				0.2	5-9	4-7	0.5-1			9-29		8-29 <sup>b</sup>	45-67 <sup>b</sup>
Aceite de chi- na.										4-13		8-15	78-82 <sup>b</sup>
Aceite de rici no.						2-5				78		3.5	
Aceite de cár- tamo.						8-6				16.7		71.3	3.4
Aceite de gira sol.				0.1	3.7	2.5				20-25		50-68	0.1
Acidos grasos- de aceite de - coco.	5-9	4-10	44-51	13-18	7-10	1-14				5-8	0-1	1-3	

b. Acido linoleico, cis, cis, 9-12 ácido octadienoico.

c. Acido linolénico, cis, cis, cis. 9,12, 15 ácido octatrienoico.

Por lo que respecta a los aceites secantes es muy importante aclarar que el aceite puede ser aceite crudo o aceite tratado en alguna forma, para fines prácticos se han dado especificaciones de aceites más usados en la industria, sin aclarar de que tipo de tratamiento se ha empleado en éstos. El aceite que se requiera irá en función de las necesidades de alquidial formado, principalmente con el uso a que son destinados.

Como ejemplo de un mismo aceite, pero con diferentes tratamientos podemos citar:

Aceite de linaza crudo. Es un líquido de color amarillo, que presenta reacción ácida debido en gran parte a los ácidos grasos libres que contiene (los cuáles son eliminados en la refinación junto con las gomas, fosfátidos, mucílagos, etc.) y su índice de acidez es de 0.5 a 7.03.

La variación en la acidez se puede deber a diferentes factores, entre los cuales tenemos la edad del aceite, calidad, etc. En general entre mayor acidez presente en su estado natural el aceite es de menor calidad.

Aceite de linaza secante. (Aceite cocido). Es un aceite de linaza crudo, al cual se le han añadido secantes. La mezcla es hecha a una temperatura de 80-90°C y a continuación este aceite es pasado por centrífuga de tal forma que el aceite queda parcialmente oxidado conociéndose tres tipos :

- a) Aceite cocido claro
- b) Aceite cocido
- c) Aceite doble cocido

aceite de linaza refinado. "El aceite de linaza crudo es refinado para quitarle todas aquellas sustancias que inhiben la oxidación del aceite, tales como gomas, ácidos grasos libres, materias colorantes, cera, etc.

Métodos de refinación:

- a) Hidratación o desgomado.
- b) Refinación alcalina.
- c) Refinación ácida.
- d) Otros métodos.

a) **Hidratación o desgomado.** La hidratación consiste en el tratamiento del aceite crudo con el agua sola o como integrante de una solución. Se hace porque se eliminan las gomas y cuerpos emulsionantes, antes de llevar a cabo la neutralización facilitan esta reacción disminuyendo la hidratación.

b) **Refinación alcalina.** Este proceso que sucede al anterior es el más importante, y consta de:

- A) Neutralización
- B) Eliminación de la pasta de jabón
- C) Lavado del aceite
- D) Refrigeración

A) **Neutralización.** Es la parte más importante del proceso, en la cual se deben tomar en cuenta:

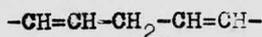
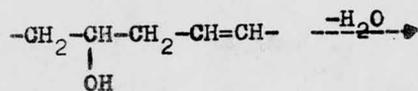
**Selección del reactivo alcalino,** generalmente es una solución de sosa a una concentración de 30°Be.

B) **Agitación y temperatura de neutralización.** Para una correcta formación de la pasta de jabón es usual una temperatura de 60°C y una agitación lenta.

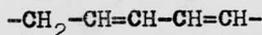
Tanto en las cantidades de sosa como en la agitación y temperatura es necesario obtener experimentalmente las condiciones de reacción. Se usan actualmente centrífugas para eliminar la pasta de jabón.

C) **Lavado del aceite.** Una vez eliminada la pasta de jabón se trata al aceite con agua, con objeto de eliminar los restos de sosa e impurezas.

A continuación el aceite se pasa por una centrífuga para eliminar el agua. El siguiente paso es la decoloración por medio de tierras Fuller y carbón activado a una temperatura de 60-100°C. Este aceite se pasa por un filtro prensa para eliminar la tierra y el carbón, una vez efectuado este paso final, se ha obtenido el



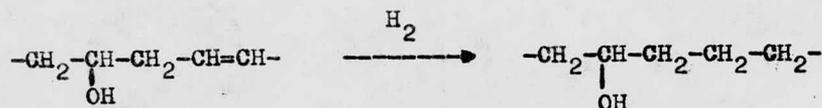
ligaduras no conjugadas (67-75%)

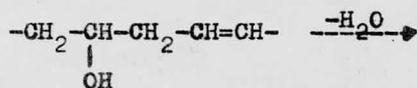


ligaduras conjugadas (25-33%)

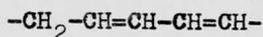
El ácido resultante, aunque no contiene tres dobles ligaduras, tiene una alta proporción de dobles ligaduras no conjugadas, así como algunas insaturaciones conjugadas, lo que pasa a formar un aceite secante.

El aceite de ricino puede ser también modificado por reducción con hidrógeno para producir aceite de ricino hidrogenado.





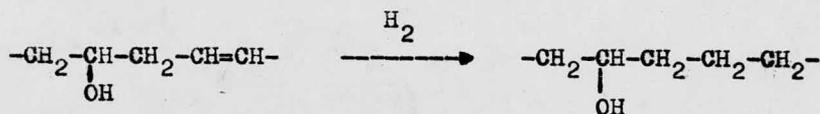
ligaduras no conjugadas (67-75%)



ligaduras conjugadas (25-33%)

El ácido resultante, aunque no contiene tres dobles ligaduras, tiene una alta proporción de dobles ligaduras no conjugadas, así como algunas insaturaciones conjugadas, lo que pasa a formar un aceite secante.

El aceite de ricino puede ser también modificado por reducción con hidrógeno para producir aceite de ricino hidrogenado.



### Disolventes:

Existen en el mercado diferentes tipos de naftas, aromáticas y alifáticas. Se designa con el término nafta a una mezcla de hidrocarburos aromáticos, nafténicos y parafínicos. Las naftas con un valor de Kauri-Butanol (KB) (Ver determinación de Kauri-Butanol) mayor de 55, generalmente se consideran como naftas aromáticas, mientras que aquellas con un valor de KB menor de 55 se consideran como naftas alifáticas o naftas del petróleo.

**Naftas aromáticas.**— Un gran número de naftas aromáticas con valor de <sup>A</sup>B de 60 a 85 son empleadas como diluyentes para lacas. Aunque su intervalo de ebullición sobrepasa algunas veces el límite fijado, el 50% de la destilación se encuentra en el intervalo inferior a 120°C, éstos productos tienen un uso similar al tolueno, es decir diluyentes para lacas de nitrocelulosa y disolventes para resinas alquidáticas y esmaltes. Su precio es más reducido que el del tolueno, pero su poder disolvente es inferior, aunque mayor, desde luego que el de las naftas alifáticas.

**Naftas alifáticas.**— En este tipo de disolventes predomina el contenido parafínico, su costo es inferior al del tolueno y naftas aromáticas, por lo que tienen mucha aceptación en la industria de pinturas.

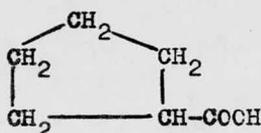
**Toluol.**— Es un líquido incoloro, con olor característico y un poder disolvente ligeramente menor que el del benceno, pero con la ventaja de que su punto de inflamación es más alto y su curva de evaporación más lenta, lo cuál lo hace menos peligroso para su manejo.

Es un excelente disolvente para resinas sintéticas y naturales, por ejemplo, diluye resinas fenólicas, alquidales cortos, málicas, etc. También se usa mucho como diluyente en lacas de nitrocelulosa y vinílicas. El tolueno se usa en general en aquellos casos en que se requiere un material de evaporación rápida y alto poder disolvente.

**Jabones secantes.** Se definen como las sales metálicas de los ácidos correspondientes. En el cual la porción ácida confiere solubilidad en el medio aceitoso.

Comercialmente se distinguen los siguientes jabones secantes: Linoleatos, resinatos, naftenatos, tallatos, octoatos.

Los naftenatos metálicos considerados como secantes son derivados de los ácidos nafténicos, cuyo tipo básico puede considerarse el siguiente:



El anillo ciclopenténico es uno de los más estables, siendo un compuesto saturado, los naftenatos de metales pesados que se obtienen son muy estables y están sujetos a cambios mínimos debido a oxidaciones.

Otra condición muy importante es el tipo de radical orgánico al cual está unido el metal, ya que para que un secante actúe en forma debida debe estar colocado en una posición ventajosa. Un caso muy claro y conocido es el del naftenato de plomo, con un 24% de plomo, y cuya acción secante sobre el aceite de linaza es conocida, comparado con el tetraetilo de plomo, con un contenido de 70% de plomo, que no tiene ningún efecto secante sobre el aceite de linaza. Sin duda los cuatro grupos etilénicos que rodean al plomo le impiden su acción polimerizadora. Con objeto de tener una idea de los comportamientos relativos de los linoleatos, resinatos, naftenatos, a continuación se da una tabla con el tiempo de secado aproximado y porcentaje de metal secante sobre determinado peso de aceite de linaza para los respectivos compuestos de plomo.

TABLA # 3

RELACION PORCENTAJE DE METAL/ TIEMPO DE SECADO APROXIMADO

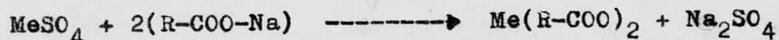
PORCENTAJE	NAFTENATO	RESINATO	LINOLEATO
0.1	22 Hrs	No seca	No seca
0.2	18 Hrs	22 Hrs	No seca
0.3	14 Hrs	18 Hrs	No seca
0.4	12 Hrs	17 Hrs	No seca
0.5	10 Hrs	14 Hrs	22 Hrs
0.6	9 Hrs	13 Hrs	19 Hrs
0.7	9 Hrs	12.4 Hrs	17 Hrs
0.8	9 Hrs	12.4 Hrs	17 Hrs
0.9	9.2 Hrs	12.4 Hrs	16 Hrs
1.0	9.3 Hrs	13.0 Hrs	15 Hrs

De la tabla anterior se pueden deducir varias cosas:

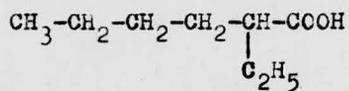
1.- Que los naftenatos tienen mayor poder secante que los resinatos, y éstos a su vez que los linoleatos, en el caso del plomo. (En el caso del manganeso y cobalto se presentan diferentes fenómenos)

2.- Que hay un punto óptimo económico de concentración de metal. Después el secado se retarda y una adición mayor no lo mejora, siendo su uso antieconómico.

Octoatos.- Aún cuando los naftenatos son excelentes secantes adolecen de dos defectos: Contienen pequeñas cantidades de sustancias coloridas y tienen un olor que no es agradable. Ambas desventajas se han vencido con los octoatos metálicos. Estos compuestos se manufacturan a partir del ácido octoico o sea el 2-etil hexoico. La reacción básica es la siguiente:



en la cuál Me será un metal divalente y R el radical Octoico.



Como puede verse el ácido 2-etil hexoico está completamente saturado, y por lo tanto es muy estable. Sin embargo, su precio es un poco más elevado que los naftenatos respectivos.

## DETERMINACIONES Y METODOS DE ANALISIS

DESTILACION DE LIQUIDOS ORGANICOS VOLATILES  
DETERMINACION DEL PUNTO DE FUSION  
DETERMINACION DE LA DENSIDAD DE LIQUIDOS  
DETERMINACION DEL INDICE DE SAPONIFICACION  
DETERMINACION DEL NUMERO ACIDO  
DETERMINACION DEL INDICE DE IODO  
DETERMINACION DEL COLOR GADNER  
DETERMINACION DE VISCOSIDAD METODO GADNER-HOLDT  
DETERMINACION DE VISCOSIDAD METODO FORD  
DETERMINACION DE MATERIALES NO VOLATILES  
DETERMINACION DEL INDICE DE REFRACCION  
DETERMINACION DEL INDICE DE KAURI-BUTANOL  
DETERMINACION DEL COLOR ( APHA)  
DETERMINACION DE CENIZAS  
DETERMINACION DE LA DENSIDAD DE SOLIDOS

Método estándar de prueba para: ( 4 )  
DESTILACION DE LIQUIDOS ORGANICOS VOLATILES

Este método cubre la determinación de una destilación de líquidos que hierven entre 30 y 300°C, los cuáles son químicamente estables durante el proceso de destilación.

El método es aplicable a líquidos orgánicos, tales como hidrocarburos, compuestos hidrogenados, intermediarios y mezclas de ellos.

En este método 100 ml de la muestra son destilados bajo condiciones equivalentes de una simple destilación. La temperatura del mercurio en el termómetro es equilibrada con aquella del reflujo del líquido, de ahí que el destilado se va controlando sobre las temperaturas de ebullición observadas sobre la inmersión parcial del termómetro.

El punto inicial de destilación se define como la temperatura indicada por el termómetro durante la destilación, en el instante que la primera gota del condensado sale de el tubo condensador.

El punto seco se define como la temperatura indicada en el momento que la última gota de el líquido se evapora del matraz, descartando el líquido remanente de los lados del matraz.

Procedimiento.

Usando una pipeta graduada medir  $100 \pm 0.5$  ml de la muestra a una temperatura de 25°C, transferir la muestra directamente al matraz, conectando el matraz al condensador, e insertando el termómetro en la boca del matraz, colocando la probeta sin secar en la parte final del tubo condensador. Si la temperatura del punto inicial de destilación es inferior a 70°C sumergir la probeta en un baño transparente manteniendo la temperatura de la probeta de 10 a 20°C durante el tiempo de destilación.

Ajustar el calentamiento, hasta que la destilación procede a una velocidad de 4 a 5 mililitros por minuto ( aproximadamente ) o sea 2 gotas por segundo, anotando las temperaturas obtenidas después de que la primera gota cae, cada intervalo de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 95 mililitros del destilado. Sin cambiar la fuente de calor, continuar la destilación sobre 95 mililitros, hasta que el punto seco ocurre. Si el punto seco no se obtiene, ( puede ser que descomposición activa ocurra antes de alcanzar el punto seco, evidente por u -

na rápida evolución de vapores densos) se reporta como el punto de máxima temperatura observada durante la destilación, esperando 5 minutos después que el 95% de rendimiento se ha alcanzado, reportándose como punto final después de 5 minutos (en caso que esto ocurra). Notación que indica que el verdadero punto seco de la destilación no se ha alcanzado dentro del límite de tiempo esperado.

Es necesario la aplicación de cierto criterio, para elegir las condiciones favorables para obtener exactitud y reproducibilidad aceptables en los resultados obtenidos, ya que existen materiales con diferentes puntos de ebullición .

## DETERMINACION DEL PUNTO DE FUSION (Método Capilar)

En muchos casos, la determinación de los puntos de fusión se encuentra limitada por varios factores, entre ellos podríamos citar: el intervalo del rango del punto de fusión es demasiado amplio sin poder ser éste totalmente definido, la materia a determinar se descompone antes de que el punto de fusión sea logrado, en otros casos ésta sublima, todos estos factores influyen para obtener variaciones ligeras en los valores reportados por la literatura; otro factor que también influye en esta variación es el método que se use, por lo cual es necesario especificar, a continuación del valor obtenido, el método empleado.

El método más usado para determinar el punto de fusión por su facilidad, rapidez, viabilidad de equipo, es el método de capilar, el cual consiste en pulverizar el material, teniendo cuidado (en caso de ser necesario) de no calentar demasiado el material, si éste tiene que ser molido para obtener el fino polvo. Con el polvo finamente dividido se llena el tubo capilar, el cual se coloca a un lado del termómetro, de tal forma que el nivel del polvo quede justo al mismo nivel del bulbo del termómetro. Este termómetro se sumerge en un baño de aceite o glicerina y se calienta lentamente, obteniéndose así una determinación visual de la temperatura a la que se funde el material empleado.

El baño de aceite debe ser totalmente transparente, y se proporciona por un tubo de Thiell.

Aparatos más refinados para la determinación de puntos de fusión se pueden usar, como son el Fisher Johns, pero tiene limitaciones, ya que el costo de equipo es muy caro, comparado con el método anterior.

## (5) DETERMINACION DE LA DENSIDAD DE LIQUIDOS.

La densidad de líquidos puede ser determinada por medio de picnómetros, el método mas conveniente consiste en encontrar el peso de un líquido ocupado en un volumen determinado. Volúmenes definidos, llamados picnómetros, son comercialmente encontrados en varios tamaños, cada uno posee ciertas características, las cuáles algunas veces son ventajas y algunas veces desventajas, pero en todos los casos los resultados obtenidos por este método son reproducibles.

### Procedimiento:

Pesar el picnómetro, limpio y seco, llenar a su nivel con agua destilada hasta la marca grabada y poner en un baño a  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2$ , después de 5-10 minutos ajustar el nivel del líquido hasta la marca referida por medio de una pipeta capilar. Sacar el picnómetro del baño, secar y pesar. Quitar el agua al picnómetro y llenar el picnómetro con la muestra líquida. Poner a un nivel constante en un baño a temperatura constante, ajustar el líquido a la marca y pesar. El peso se debe hacer hasta la tercera cifra decimal, ya que la pureza de muchas muestras no justifica mayor exactitud.

La densidad  $d_{25}^{25}$  da el peso de muestra líquida, entre el peso del mismo volumen de agua.

Si se desea expresar cómo la densidad, con respecto al agua a  $4^{\circ}\text{C}$  o a cualquier temperatura, se puede calcular por medio de un factor así:

$$d_4^{25} = d_{25}^{25} \times 0.99823$$

### PESO ESPECIFICO.

Para conocer la densidad de una materia prima se puede seguir el método clásico del picnómetro de vidrio, como se dijo con anterioridad, pero éste método aunque es muy exacto, es muy tardado para las determinaciones rápidas de rutina. Pero si se usa un picnómetro metálico (Existen dos tipos: uno fabricado por Du-Pont y el otro por el Institute of Paint & Varnish Research siendo los dos similares pues están basados en el mismo principio) conocido como peso por galón, entonces la determinación puede hacerse en un octavo o un décimo de tiempo empleado con el de vidrio. Con este picnómetro, la densi-

dad de los líquidos puede obtenerse en una sola pesada en la balanza granataria. La densidad se obtiene en libras/galón, pero mediante una simple multiplicación por un factor que se obtiene dividiendo el valor de una libra entre el valor de un galón (igual a 1.198) se obtiene el peso específico en Kg/lt.

La exactitud de este picnómetro es muy grande, pues en las determinaciones donde se usa solamente se encuentra error en la tercera cifra.

## DETERMINACION DEL INDICE DE SAPONIFICACION.

El número de saponificación se define como el número de miligramos de KOH que reacciona con los ácidos libres y esterés de 1 gr de material. El número ácido es el número de miligramos de KOH requeridos para neutralizar un gramo de material. El equivalente de neutralización es el número de gramos de muestra que se combinan con 56.1gr de KOH y de ahí que es igual a una simple fracción del peso molecular del material ácido, dependiendo del número de grupos carboxílicos por mole. El número de ester (Número de saponificación - Número ácido) es - algunas veces usado como medida del contenido de esterés en la muestra.

Indice o número de saponificación.

La velocidad de saponificación depende de la posición de los grupos reactivos en la molécula. Si un grupo carboxilo, tal como un metil acrilato, está unido directamente a un carbón de la cadena de un polímero, este ester es más difícil de saponificar. Esto se debe a impedimentos estéricos en la configuración de las moléculas, ya que una vez formadas este tipo de ligaduras, son muy difíciles de saponificar siendo éstas resistentes a la hidrólisis ácida o básica. Los esterés que contienen grupos hidroxilos unidos directamente a los átomos de carbono en las cadenas laterales, son fáciles de saponificar.

La mayoría de las resinas alquídicas, así como celulosa y vinil esterés tienen relativamente altos valores de saponificación, de ahí que los valores de saponificación son importantes en las determinaciones efectuadas a éstas materias primas.

Debido a que, para diferentes materias primas, se deben emplear condiciones diferentes en la saponificación, (dependiendo éstas de la facilidad de saponificación de cada material) se muestra un procedimiento general para la determinación del índice de saponificación, estando sujetas estas determinaciones a variaciones.

## Procedimiento:

Pesar exactamente de 2 a 3 gramos de muestra dentro de un matraz erlenmeyer de 250 ml. Añadir una mezcla de 25 ml de alcohol y 50 ml de benceno, agitando hasta disolver todo el material si es posible. Añadir exactamente 25 ml de solución alcohólica 2N de KOH. Co -

nectar el matraz a un refrigerante y reflujar por intervalo de una - hora. Enfriar y lavar cuidadosamente el condensador. Titular el exceso de KOH con ácido clorhídrico 1 N usando fenoftaleína como indicador.

CALCULOS:

Número de saponificación = N.S.

$$\text{N.S.} = \frac{56.1 (\text{N KOH} \times \text{ml KOH añadido}) - (\text{N HCl} \times \text{ml HCl añadido})}{\text{g de muestra}}$$

(7)  
DETERMINACION DE NUMERO ACIDO.

Existen muchas sustancias que contienen apreciables cantidades de grupos ácidos neutralizables. Para muchas sustancias, el número ácido es considerablemente bajo comparado con el número de saponificación, debido a que contiene grupos ácidos libres, pero no grupos saponificables.

Diferencias entre estos dos valores pueden ser causadas por la lenta neutralización cuando la muestra es titulada directamente con una solución alcalina a temperatura ambiente. También existe la posibilidad de que pequeñas cantidades de aldehidos presentes en la muestra, reaccionen con los álcalis durante la saponificación.

Procedimiento:

Pesar exactamente cerca de 1 gr de producto seco, en un matraz erlenmeyer de 250 ml, añadiendo 100 ml de dioxano, alcohol u otro solvente adecuado, de acuerdo con las características de solubilidad de la muestra, disolver si es necesario calentando débilmente por espacio de una hora. Titular el ácido libre con solución alcoholica 0.1 N KOH, usando fenoftaleína como indicador.

Número ácido= NA

$$NA = \frac{5.6 \times N \text{ KOH} \times \text{ml KOH usados}}{\text{peso de la muestra en gr}}$$

## INDICE DE IODO

El índice de iodo se define como el número de gramos de iodo absorbidos por 100 gr de la muestra bajo condiciones estandar, esto indica la medición de la insaturación de la muestra; se ha sugerido un gran número de procedimientos para la determinación de los valores de iodo, todos los procedimientos están sujetos a ciertas limitaciones, tales como la absorción reducida de iodo por dobles ligaduras conjugadas y efectos estéricos debido a esteres, carboxilos o grupos electronegativos cerca de la doble ligadura C=C-. La adición a una doble ligadura de un dieno conjugado y dos dobles ligaduras de un trieno conjugado sobreviene más rápidamente, pero la saturación de la doble ligadura que queda es extremadamente lenta, dando como resultado muy bajos valores de iodo. Los bajos valores de iodo pueden ser el resultado de la liberación del halógeno dando un producto de adición con la formación de la doble ligadura original.



La velocidad de esta reacción depende del grupo adyacente a la doble ligadura ( $-\text{COCH}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{COOH}$ )

Los valores de iodo de mezclas complejas pueden depender especialmente de las condiciones de reacción: Tipo de solvente usado, tiempo de reacción, temperaturas e intensidad de la luz. Un disolvente adecuado puede dar una solución altamente estable, cada uno de estos factores puede ejercer diferentes efectos, de acuerdo con el tipo de doble ligadura presente, por lo que es necesario ser rígidos en las condiciones de reacción para obtener resultados reproducibles. Los resultados deben ser interpretados con gran cuidado y generalmente unidos a los resultados obtenidos por otras mediciones.

## Reactivos.

Solución de Wijs.- Disolver 13 gr de iodo resublimado en un litro de ácido acético. Calentar suavemente, si es necesario, para obtener una completa disolución. Enfriar y titular con una solución de tiosulfato. Separar de 50 a 100 ml e introducir gas cloro hasta que un cambio de color característico ocurre y el contenido de halógeno es

el doble (ésto se checa por medio de una titulación). Un pequeño exceso de iodo no daña, pero se debe tener cuidado que no exista exceso de cloro.

**Solución de almidón.**— Agitar de 3 a 5 gr de almidón, o 5 gr de almidón soluble con 100 ml de una solución de ácido salicílico al 1%, añadiendo 300-400 ml de agua hervida y hervir la muestra hasta — que el almidón se ha disuelto. Diluir a un litro.

**Solución de tiosulfato.**— Disolver 24.83 gr de tiosulfato de sodio grado reactivo en agua destilada. Diluir a un litro.

#### Procedimiento.

Disolver la muestra en un disolvente adecuado, tal como cloroformo o paradiclorobenceno en un matraz erlenmeyer de 200 a 300 ml. Transfiera 20 mililitros aproximadamente de una solución 0.2 N de Wijs al matraz por medio de una pipeta. Tapar y mantener el matraz en la obscuridad por un período de 30 min. (Muchas investigaciones sugieren que es conveniente aumentar el tiempo sobre 24 horas, el tiempo de exposición con el reactivo siempre se debe reportar junto con el resultado obtenido). Al final del tiempo se añaden 100 ml de KI al 10% recientemente preparado.

La mezcla se separa en dos capas, una capa acuosa superior — café rojiza y una capa clorofórmica en el fondo. Añadir solución estándar 0.1 N de tiosulfato hasta que la solución acuosa se decolora. Añadir 5 ml de solución de almidón y si la capa acuosa se vuelve oscura se añade tiosulfato, goteando hasta que la capa superior se decolora otra vez. Tapar el frasco y agitar vigorosamente para extraer el iodo remanente de la capa clorofórmica. Añadir tiosulfato hasta que la coloración azul desaparece en ambas capas y el color no retorna por lo menos durante un minuto.

Los mismos pasos se deben seguir para un blanco, contienen — do iguales volúmenes de cloroformo y reactivo de Wijs.

Índice de Iodo =  $\frac{(\text{ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ blanco} - \text{ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ Muestra}) \times 0.1269 \times N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{gr de muestra.}}$

el doble (ésto se checa por medio de una titulación). Un pequeño exceso de iodo no daña, pero se debe tener cuidado que no exista exceso de cloro.

Solución de almidón.- Agitar de 3 a 5 gr de almidón, o 5 gr de almidón soluble con 100 ml de una solución de ácido salicílico al 1%, añadiendo 300-400 ml de agua hervida y hervir la muestra hasta que el almidón se ha disuelto. Diluir a un litro.

Solución de tiosulfato.- Disolver 24.83 gr de tiosulfato de sodio grado reactivo en agua destilada. Diluir a un litro.

#### Procedimiento.

Disolver la muestra en un disolvente adecuado, tal como cloroformo o paradiclorobenceno en un matraz erlenmeyer de 200 a 300 ml. Transfiere 20 mililitros aproximadamente de una solución 0.2 N de Wijs al matraz por medio de una pipeta. Tapar y mantener el matraz en la obscuridad por un período de 30 min. (Muchas investigaciones sugieren que es conveniente aumentar el tiempo sobre 24 horas, el tiempo de exposición con el reactivo siempre se debe reportar junto con el resultado obtenido). Al final del tiempo se añaden 100 ml de KI al 10% recientemente preparado.

La mezcla se separa en dos capas, una capa acuosa superior café rojiza y una capa clorofórmica en el fondo. Añadir solución estándar 0.1 N de tiosulfato hasta que la solución acuosa se decolora. Añadir 5 ml de solución de almidón y si la capa acuosa se vuelve oscura se añade tiosulfato, goteando hasta que la capa superior se decolora otra vez. Tapar el frasco y agitar vigorosamente para extraer el iodo remanente de la capa clorofórmica. Añadir tiosulfato hasta que la coloración azul desaparece en ambas capas y el color no retorna por lo menos durante un minuto.

Los mismos pasos se deben seguir para un blanco, conteniendo iguales volúmenes de cloroformo y reactivo de Wijs.

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{(\text{ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ blanco} - \text{ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ Muestra}) \times 0.1269 \times N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{gr de muestra.}}$$

(9)

## COLOR GADNER

Este método cubre el procedimiento para medir el color de líquidos transparentes, por medio de comparación con estándares arbitrarios de tubos de vidrio numerados.

## Equipo:

18 Tubos estandar numerados separadamente, teniendo una coloración con intensidad en orden progresivo de las tres cuartas partes más oscuras que el siguiente. (Escala 1953 de color gadner)

Tubos de vidrio claro, de 10.65 mm de diámetro interior y de cerca de 114 mm de longitud exterior.

Aparato adecuado para la comparación de la muestra y estandar. El aparato puede ser iluminado para transmitir la luz a través del estandar y la muestra.

## Procedimiento:

Llenar un tubo de muestra con la muestra a medir, si esta es perceptiblemente turbia se deberá filtrar.

Comparar con los tubos estandar, determinando cuál estandar es el más cercano en brillantez y concentración. Pequeñas diferencias deberán ser ignoradas.

## Resultados:

El color se reporta como el número estandar más cercano de la muestra, si el color de la muestra se encuentra entre dos estandar reportar el número de oscuridad estandar, así como el color de la muestra.



## VISCOSIDAD GADNER-GOLDT METODO DE TIEMPO DE BURBUJA

(10)

Este método cubre la determinación de la viscosidad de una muestra por medio de una comparación de tiempos de recorrido de una burbuja. Los segundos de recorrido de una burbuja son aproximadamente igual a los stokes de muchos líquidos.

Este método es aplicable a líquidos transparentes, y libres de partículas cristalinas o geladas.

**Equipo:**

Series de tubos de viscosidad estandar, llenos con líquidos transparentes que tienen determinadas viscosidades y denominados alfabéticamente de A<sub>3</sub> a Z<sub>10</sub>. Los tubos deben ser de 10.65 mm de diámetro interior y 114 mm de longitud exterior.

Baño de temperatura constante.

**Procedimiento:**

Llenar un tubo seco de las mismas dimensiones que el estandar, con la muestra, dejando una burbuja de aire, de aproximadamente el mismo tamaño que la burbuja del estandar.

Colocar el tubo de muestra y una serie de tubos que cubran el intervalo aproximado de la muestra, en un baño a 25°C.

Cuando todos los tubos están a 25°C sacarlos del baño de agua y mantenerlos al mismo nivel, rápidamente invertirlos en posición vertical, comparando las velocidades a las cuales la burbuja alcanza el fin del tubo.

**Resultados:**

Reportar la viscosidad de la muestra como la letra designada por el estandar, a la que se encuentra más cercana. Si hay alguna variación cercana, anotar el resultado obtenido usando un signo (+) el cual indica que es ligeramente lenta, y (-) si es ligeramente más rápida que el estandar.

(11)

## VISDOSIDAD METODO FORD

Este método cubre un procedimiento para determinar la viscosidad de líquidos con un flujo adecuado a la copa, de acuerdo con su viscosidad.

**Equipo:**

Copas de viscosidad Ford No 2,3,4, un soporte, termómetro de 0 a 220°F, Reloj cronómetro.

**Procedimiento:**

La medición de viscosidad debe ser hecha en un lugar que no tenga corrientes de aire, así como rápidos cambios de temperatura.

La copa debe ser colocada en un soporte adecuado, a tal nivel que pueda ser llenada sin problemas en ver el menisco de ésta.

El material a medir debe ser llevado a una temperatura estandar de 25°C y con un dedo cubrir el orificio, el material se introduce a la copa, teniendo cuidado que no queden burbujas de aire, y que el material no exceda del fin de la copa, quitando el exceso de éste con una espátula.

Un reloj cronómetro se conecta en el momento que el dedo se mueve del orificio, y se para el cronómetro, en el momento que se rompe el hilo de líquido del material medido.

Todas las mediciones se deben hacer a la misma temperatura.

La viscosidad se reporta como el tiempo de flujo, con una cercanía de 0.2 segundos.

Así por ejemplo: Viscosidad =23 segundos Con copa Ford No 4 a 77°F

La tabla Número 4 muestra la relación de viscosidades en diferentes copas, así como de viscosidades en segundos de las diferentes copas a centistokes.

TABLA # 4

CORRELACION DE VISCOSIDADES EN  
DIFERENTES COPAS

Ford #4	Zahn G-1	Zahn G-2	Zahn G-3	Zahn G-4	Zahn G-5	Viscosidad Centistokes.
10						
15	56	18				32
20	78	20				54
25	99	21				76
30	121	30	15			98
35	142	37	16			119
40	163	44	18	14		139
45	184	51	20	15		158
50		57	21	16		177
55		63	23	17		196
60		70	25	18	9	216
65		77	26	20	10	235
70		85	28	21	11	255
75		92	30	22	12	274
80		99	32	23	13	294
85		105	33	25	13	313
90		112	35	26	14	333
95		119	37	27	15	352
100		126	39	28	16	371
105		133	40	30	17	391
110			42	31	18	410
115			44	33	19	429
120			46	34	20	449
125			47	36	20	468
130			49	37	21	487
135			51	38	22	506
140			53	39	23	526
145			54	41	23	545
150			56	42	24	565
155			57	44	25	585
160			59	45	26	604
165			60	47	26	623

Ford #4	Zahn G-1	Zahn G-2	Zahn G-3	Zahn G-4	Zahn G-5	Viscosidad Centistokes.
170			62	48	27	643
175			64	49	28	662
180			66	50	29	681
185			67	52	30	699
190			69	53	31	718
195			71	54	32	738
200			73	55	33	757
205			74	57	33	776
210			76	58	34	795
215			78	60	35	814
220			80	61	36	834
225			81	63	36	853
230			83	64	37	872
235			84	65	38	891
240			86	66	39	910
245			87	68	39	929
250			89	69	40	948
255			91	70	41	967
260			93	71	42	986
265			94	73	42	1006
270			96	74	43	1025
275			98	75	44	1044
280			100	76	45	1063
285			101	78	45	1082

(12)

## DETERMINACION DE MATERIALES NO VOLATILES.

Con este método se determina el porcentaje de materia no volátil en materiales químicos.

## Equipo:

Recipiente para gotear una solución (Con la siguiente descripción: Altura 80 mm, diámetro 32 mm, diámetro de la apertura 12 mm) el recipiente debe ser de vidrio.

Recipientes de aproximadamente 4 cm de diámetro de 0.5 cm de profundidad.

Balanza analítica de 100 gramos de capacidad y sensibilidad de 0.1 mg.

Horno a una temperatura de  $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$

## Procedimiento:

Secar el recipiente a  $220^{\circ}\text{F}$  y dejar que se enfríe antes de usarlo, llenar los recipientes hasta  $1/3$  ó  $1/2$  cerca del tope del gotero con la muestra bien mezclada.

Pesar el frasco goteador con una exactitud de cuatro cifras decimales. Usando el goteador, transferir aproximadamente un gramo del material a los recipientes.

Repesar el recipiente goteador para determinar la cantidad exacta del material transferido.

Esparcir el material en el recipiente y colocar la muestra en el horno por un intervalo de 2 horas a  $105^{\circ}\text{C}$ .

Al final del período, sacar los recipientes del horno y enfriar, colocando éstos en una tabla de acero.

La diferencia entre los pesos obtenidos, en la primera parte, y el peso correspondiente a la segunda parte es el peso exacto del residuo.

Los resultados de la diferencia de pesos se usan para calcular el porcentaje de sólidos no volátiles para la muestra, lo cual se calcula con la fórmula:

$$\% \text{ Material no volátil} = \frac{\text{Peso del residuo} \times 100}{\text{Peso del material usado}}$$

Las pruebas se deben hacer por duplicado, y éstas no deben diferir en un porcentaje mayor de 0.2%, si se obtiene mayor diferencia, la prueba debe ser repetida.

(13)

## DETERMINACION DEL INDICE DE REFRACCION.

El índice de refracción es la relación de la velocidad de la luz cuando pasa del vacío a una sustancia determinada. La velocidad de la luz en el aire es menor que la del vacío, y si se considera la velocidad de la luz en el aire como 1.0 y en el vacío como 1.00029, debido a que la diferencia es muy pequeña, por lo general se supone que la luz pasa del aire a la sustancia a la misma velocidad que pasa del vacío a una sustancia, o sea que se usa el índice de refracción de una sustancia con respecto al aire para estas determinaciones.

Cada sustancia tiene un índice de refracción diferente, por lo que esta determinación en las sustancias es muy importante.

Uno de los refractómetros más usados y aprobados por la ASTM es el de Abbe, su manejo es sencillísimo y su exactitud muy grande, en muchos casos en donde se requiera gran exactitud, la determinación deberá ser hecha con luz de sodio y la temperatura de los prismas ajustada a 25°C.

El método cubre mediciones de índices de refracción con una aproximación de una unidad en la cuarta cifra decimal. El índice de refracción obtenido por este método abarca un rango de 1.30 a 1.71.

## Equipo:

Refractómetro Abbe-31

Termómetro de 0-100°C con divisiones de grado en grado.

Fuente de luz: Lámpara de 5 amp, 6.15 V.

El refractómetro debe ser guardado, escrupulosamente limpio, siempre libre de polvo.

Limpiar cuidadosamente las superficies de los prismas con algodón y un solvente adecuado, tal como tolueno o agua destilada.

## Procedimiento:

Limpiar cuidadosamente las superficies de los prismas, con un aplicador de madera colocar de 2 a 3 gotas, no más, de la muestra, en el prisma inferior y rápidamente cerrar los prismas.

Ajustar el brazo rotatorio hasta iluminar el campo en dos piezas.

Mover la escala compensadora hasta que la línea de la frontera se encuentra definitivamente azul de un lado y rojo del otro.  
Leer en la escala el índice de refracción.

**Resultados:**

Los resultados de las lecturas deben ser expresados con tres cifras decimales.

DETERMINACION DEL INDICE DE KAURI-BUTANOL (14)

El índice de Kauri-Butanol de un disolvente es el volumen en mililitros de ese disolvente a 25°C (Corregidos contra un tipo) necesarios para producir un grado de turbidez definida, cuando se agrega a 20 gramos de una solución tipo de resina Kauri-Butanol.

Preparación de la solución tipo: Dos kilogramos de butanol normal son calentados a reflujo, se agregan 400 gramos de goma Kauri pulverizada con agitación constante, hasta que esté disuelta. Cuando esté fría la solución se mete en una botella color ámbar y se sella, dejándose reposar el tiempo necesario para que el sedimento se asiente. Al final de ese tiempo la solución clara se decanta en una botella limpia y se procede a probarla para ver si se puede usar como tipo. Para índices de Kauri-butanol de 60 o mayores se prueba contra tolueno, que tiene un valor asignado de 105. Para índices de kauri-butanol menores de 60 la prueba se hace con una mezcla de tolueno (25%) y n-heptano (75%) que tiene un valor asignado de 40.

Procedimiento:

- a) En un matraz erlenmeyer de un tamaño apropiado se pesan 20 gramos de la solución de kauri-butanol y se pone en un baño hasta tener una temperatura de 25°C.
- b) Se llena una bureta con el disolvente problema.
- c) Se agrega poco a poco el disolvente a la solución de kauri-butanol, hasta que se produzca una turbidez que impida leer a través de una hoja impresa.

Resultados:

El resultado se expresa como los mililitros de disolvente problema gastado.

## DETERMINACION DEL COLOR (APHA) EN ANHIDRIDO FTALICO.

### Equipo:

Mechero de gas , tubos de ensaye Pyrex No 9800 (16x150)

Pinzas para tubo de ensaye

**Reactivos:** Soluciones estandar de color APHA (cloruro de Platino), con valores de 5, 10, 15, 20, ... 70 unidades de color, contenidas en tubos de ensaye Pyrex No 9800 (16x150) llenas hasta las 4/5 partes de volumen total.

### Procedimiento:

Llenar un tubo de ensaye con Anhídrido Ftálico fundido hasta las 4/5 partes del volumen total.

En caso de contar con anhídrido ftálico en escamas, colocar éstas en el interior del tubo y fundirlas calentando en el mechero, repetir la operación hasta obtener un volumen correspondiente a las 4/5 partes del volumen total del tubo.

Calentar suavemente el contenido del tubo en la flama del mechero, hasta una temperatura inferior a los 200°C y cuidando que la flama no penetre al interior del tubo.

Mientras el material se encuentre fundido, se compara con las soluciones patrón de color, en forma sucesiva y de mayor a menor.

Esta comparación deberá efectuarse observando los tubos en el sentido longitudinal del tubo y contra fondo blanco, hasta que el color de un patrón coincida con el del problema.

### Cálculos:

No se requieren. Se reportará el color del anhídrido ftálico de acuerdo al valor que corresponda al patrón seleccionado.

Si este valor es mayor de 70, se reportará "más de 70", si es menor de 5 "menos de 5".

## DETERMINACION DE CENIZAS.

## Equipo:

Parrilla de calentamiento, mufla, crisol de porcelana de 101/60 mm de diámetro interno.

## Procedimiento:

Poner a peso constante el crisol de porcelana y anotarlo como "P<sub>1</sub>"

Pesar en el crisol 50 gr de anhídrido ftálico, con una aproximación de 0.0001 gr. anotarlo como "P<sub>0</sub>"

Colocar el crisol sobre la parrilla de calentamiento y evaporar todo el material a una temperatura aproximada de 160°C, evitando proyecciones.

Pasar el crisol con el residuo a la mufla y calcinar el residuo durante una hora a una temperatura de 600°C, hasta la eliminación de todo residuo carbonoso.

Poner el crisol nuevamente a peso constante y anotarlo como "P<sub>2</sub>"

## Resultados:

$$\% \text{ en peso de cenizas} = \frac{P_2 - P_1}{P_0} \times 100$$

(15)

## DETERMINACION DE LA DENSIDAD DE SOLIDOS.

Todas las medidas de densidad de sólidos están sujetas a diferentes errores, causados por la presencia de imperfecciones en la superficies de los sólidos a determinar, burbujas de aire, etc, éstas incrementan la flotabilidad y dan densidades aparentes, mucho más bajas que las del material mismo. De tal forma que observaciones de la densidad deben ser interpretadas con información adicional acerca de las características del material.

También se encuentran cambios en la densidad como función de tiempo de inmersión, esto es probablemente causado por la difusión, encontrándose que en el estado inicial, el cambio de la densidad es directamente proporcional al tiempo de inmersión.

De tal forma que las mediciones de rutina tendrán una exactitud de 0.5%. Muchos otros métodos son generalmente tardados para ser prácticos en nuestro propósito.

La densidad puede ser determinada por cualquier método es estándar, teniendo gran cuidado de evitar las burbujas. Cuando se tienen cantidades adecuadas de material, éste puede ser suspendido por medio de un fino alambre y determinar la densidad con una balanza analítica por medio del desplazamiento del volumen de agua o de algún solvente líquido de densidad conocida.

Para polvos o escamas se puede usar un picnómetro con grandes ventajas.

## Método del picnómetro. .

Pesar el picnómetro. Colocar de 0.5 a 5 gr de muestra hasta el nivel del picnómetro, añadiendo agua destilada o kerosina hasta cubrir el espécimen. Colocar el picnómetro, en un desecador de vacío y aplicar vacío hasta remover todo el aire del espécimen. Sacar el picnómetro del desecador, llenar éste con el líquido y colocar en un baño de temperatura constante. Llenar el picnómetro exactamente hasta el tope del brazo lateral, añadiendo o quitando líquido, según sea necesario. Secar el exterior del picnómetro y pesar. Para facilitar la humectación del sólido y estar seguro de que no existen burbujas de aire se puede añadir un agente tensoactivo, tal como el Aerosol OT, en un 0.1 a 0.3%.

Llenar el picnómetro limpio con agua destilada y pesar, ni -

velando antes hasta la marca, como se describió previamente. Si se usó kerosina, el procedimiento es repetido con este líquido.

Calcular la densidad del material como sigue:

$$d_t^t = ad_1 / (b - c + a)$$

Donde  $a$ =peso del espécimen en gramos;  $b$ =peso del picnómetro y líquido desplazante en gramos;  $c$ =peso del picnómetro conteniendo espécimen y líquido desplazante en gramos y  $d_1$ =densidad del líquido desplazante.

#### IV.- FORMULACION

## DETERMINACION EXPERIMENTAL DE UNA RESINA PARA TINTAS DE IMPRESION.

El punto básico para la formulación de los alquidales es el concepto de funcionalidad. La funcionalidad o grado de funcionalidad se define como el número de grupos funcionales o reactivos en una molécula o sistema de moléculas y constituye la clave para la determinación del grado de gelado en el proceso de formación de las resinas alquidálicas.

La funcionalidad efectiva de una materia prima para alquidal puede ser considerada menor que su valor teórico. Por ejemplo, el sorbitol es un hexol con seis grupos hidroxilos teóricamente factibles de esterificación. A la temperatura de alcoholisis y esterificación (240 y 260°C respectivamente) el sorbitol tiende a separarse en agua y los éteres correspondientes. De aquí que el número de grupos hidroxilo factibles de reaccionar son correspondientemente reducidos y la funcionalidad efectiva del sorbitol sobreviene sustancialmente menor que el número teórico de 6.

Diferentes reactividades del mismo grupo químico.

El mismo grupo químico puede tener variada reactividad química dependiendo de su localización en la molécula originaria. Así, un grupo hidroxilo primario es más reactivo que uno secundario. Esto puede o no puede ser útil, dependiendo para qué se quiere.

Por ejemplo, la glicerina, la cual es caracterizada por dos grupos hidroxilos primarios y un grupo hidroxilo secundario. Esto tiende a promover la formación de polímeros lineales durante la primera parte de cualquier esterificación, debido a la relativa inactividad del grupo hidroxilo secundario, esto produce un efecto más o menos difuncional. Como una estructura lineal proporciona buenas propiedades en su comportamiento, el radio de un grupo -OH primario a uno secundario en el glicerol es una ventaja para la mayoría de las resinas alquidales.

Impedimento estérico.

La estructura química de una materia prima para un alquidal puede ser tal que impida más que facilitar la reacción, por ejemplo la formación interna de un éter que ocurre cuando el sorbitol es calen

tado a la temperatura de esterificación, actuando como un bloque estructural para la reacción de los grupos hidroxilos remanentes con grupos ácidos cercanos. Este impedimento estérico hace difícil obtener bajos valores ácidos con sorbitol solo y es por esta razón que se usa principalmente como poliol modificante para obtener especiales propiedades en su comportamiento.

Los únicos grupos funcionales en la química de los alquidales son los grupos hidroxilos y carboxilos, así un alcohol dihidríco como el etilén glicol y un ácido dicarboxílico como el anhídrido ftálico tienen dos grupos funcionales por molécula, o sea que tienen una funcionalidad igual a dos.

Quando se considera un sistema reaccionante de alcohol más ácido, la funcionalidad del mismo estará dada por el número promedio de grupos funcionales por molécula, o sea, la funcionalidad del ácido por el número de moléculas del ácido más la funcionalidad del polialcohol por el número de moléculas del polialcohol, entre el número total de moléculas presentes.

La relación entre el grado de reacción al punto de gelado y la funcionalidad de un sistema es la siguiente:

1.-  $f$  = grado de funcionalidad del sistema.

No = número total de moléculas al iniciarse la reacción,

No( $Z$ ) = número total de grupos funcionales (hidroxilos o carboxilos) al iniciarse la reacción.

N = Número total de moléculas al terminar la reacción.

2.- De lo cual:

No-N = Número total de moléculas desaparecidas (combinadas por reacción química).

Para cada molécula desaparecida por reacción química con el polímero en formación se perderá un grupo funcional de la molécula misma (-OH ó -COOH) y otro grupo funcional (-OH ó -COOH) del polímero. Así para cada molécula separada que desaparece, se eliminan dos grupos funcionales del sistema.

De aquí  $2(\text{No}-\text{N})$  = Número total de grupos funcionales (-OH ó -COOH) desaparecidos por reacción química.

3.- El grado de reacción está dado por:

$$P = \frac{\text{Número total de grupos funcionales eliminados del sistema}}{\text{Número total de grupos funcionales presentes en el sistema al iniciarse la reacción.}}$$

$$P = \frac{2(\text{No} - N)}{\text{No}Z}$$

$$P = \frac{2\text{No}}{\text{No}(Z)} - \frac{2N}{\text{No}(Z)} \quad (\text{I})$$

4.- El grado de polimerización, o más bien dicho de poli - condensación se expresa como:

$$(X) = \frac{\text{No}}{N}$$

Y el grado de funcionalidad se presenta:

$$(f) = \frac{\text{Número total de grupos funcionales al iniciarse la reacción}}{\text{Número total de moléculas al iniciarse la reacción.}}$$

$$(f) = \frac{\text{No}(Z)}{\text{No}} \quad \text{ó} \quad \text{No}(Z) = (f)\text{No}. \quad (\text{II})$$

5.- De las ecuaciones (I) y (II) tenemos:

$$P = \frac{2\text{No}}{(f)\text{No}} - \frac{2N}{\text{No}(Z)} = \frac{2}{(f)} - \frac{2N}{\text{No}(Z)}$$

$$P = \frac{2}{(f)} - \frac{2N}{(f)N} \quad (\text{III})$$

6.- Ahora, el grado de polimerización  $(X) = \frac{\text{No}}{N}$  ó  $\text{No} = (X)N$

Sustituyendo en II

$$P = \frac{2}{(f)} - \frac{2N}{(f)(X)N}$$

$$P = \frac{2}{(F)} - \frac{2}{(F)(X)}$$

$$P = \frac{2}{(F)} \left( 1 - \frac{1}{(X)} \right)$$

En el caso límite del grado de polimerización, (X) será infinito, ya que el número total de moléculas al principio de la reacción (No) se ha convertido en una molécula gigante (N), lo cuál representa el punto de gelado.

Por lo tanto, al punto de gelado:

$$- \frac{1}{X} = \frac{1}{\infty} = 0$$

$$\text{y el grado de reacción } P = \frac{2}{(F)}$$

El significado práctico de esta ecuación puede ser visto al aplicarla a varios de los sistemas conocidos y en uso actualmente para la manufactura de alquidales.

#### CASO I

ácido dibásico/alcohol dihidrico por ejemplo:  
Glicol etilénico/anhidrido ftálico

$$f = \frac{(1 \times 2) + (1 \times 2)}{2} = 2$$

El grado de reacción al punto de gelado

$$P = \frac{2}{f} = \frac{2}{2} = 1.0 \text{ ó } 100\%$$

En otras palabras, es imposible obtener un gel, es decir un compuesto con peso molecular infinito. en este sistema.

#### CASO II

Acido dibásico/alcohol trihidrico por ejemplo:  
Anhidrido ftálico/glicerina.

$$f = \frac{(3 \times 2) + (2 \times 3)}{5} = 2.4$$

El grado de reacción al punto de gelado

$$P = \frac{2}{2.4} = 83\%$$

O sea que tres moléculas de anhídrido ftálico reaccionadas con dos moléculas de glicerina formarán un gel mucho antes que la reacción sea completa.

### CASO III

Acido dibásico/alcohol tetrahídrico por ejemplo:  
Anhídrido ftálico/pentaeritritol

$$f = \frac{(2 \times 2) + (1 \times 4)}{3} = \frac{8}{3} = 2.66$$

el grado de reacción al punto de gelado:

$$P = \frac{2}{2.66} = 75\%$$

Lo cual nos demuestra que la sustitución del glicerol por pentaeritritol da como resultado un gran incremento en la funcionalidad del sistema, lo que se traduce en una reducción del grado de reacción al punto de gelado.

### CASO IV

Acido dibásico/alcohol tritátrico/ácido monobásico p. ej:  
Anhídrido ftálico/glicerina/ácido benzoico.

$$f = \frac{(1 \times 2) + (1 \times 3) + (1 \times 1)}{3} = 2$$

$$P = \frac{2}{2} = 1.0 \text{ ó } 100\%$$

O sea que el grado de reacción al punto de gelado (P) será igual a 100%. Así que, al reemplazar el anhídrido ftálico por una-

mezcla equimolecular de anhídrido ftálico y ácido benzoico en el sistema ftálico/glicerina (con un grado de reacción de 83% al grado de gelado) se obtiene un sistema no gelable y resultados muy similares serán obtenidos al reemplazar glicerina por una mezcla de glicerina/glicol.

## CASO V

Efecto del exceso de uno de los constituyentes:

(I) Acido dibásico/alcohol trihídrico, con un exceso molar de 10% de alcohol trihídrico.

Por ejemplo: Tres moléculas de anhídrido ftálico + 2.2 moléculas de glicerina.

$$\text{Funcionalidad del ácido} = \frac{1 \times 2}{1} = 2$$

$$\text{Funcionalidad del polialcohol} = \frac{1 \times 3}{1 + 0.1} = 2.72$$

Funcionalidad del sistema:

$$P = \frac{(3 \times 2) + (2.2 \times 2.72)}{3 + 2.2} = 2.30$$

O sea que el grado de reacción al punto de gelado:

$$P = \frac{2}{2.30} = 87\%$$

(II) Acido dibásico/alcohol trihídrico, con un exceso molar de 10% de ácido dibásico por ejemplo: Anhídrido ftálico 3.3 moléculas + glicerina 2 moléculas.

$$\text{Funcionalidad del ácido} = \frac{2}{1 + 0.1} = 1.82$$

Funcionalidad del sistema:

$$f = \frac{(3.3 \times 1.82) + (2 \times 3)}{3.3 + 2} = 2.26$$

de aquí que el grado de reacción al punto de gelado:

$$P = \frac{2}{f \cdot 2.26} = 89\%$$

O sea que el uso de un exceso molar de 10% de glicerina o anhídrido ftálico (o su ácido correspondiente) conduce a un incremento del grado de reacción al punto de gelado de 83% en el sistema balanceado a 87% y 89% respectivamente.

En otras palabras, el exceso de ácido o alcohol da como resultado un sistema menos reactivo. Normalmente la mayoría de los alquidales incluyen un ligero exceso del componente polialcohol en su formulación, dependiendo de las propiedades deseadas y características de la materia prima.

De todas estas consideraciones teóricas podemos concluir lo siguiente:

1.- Un sistema alquidálico simple de ácido más alcohol, sin ninguna modificación de aceite secante o no secante y con una funcionalidad de dos será del tipo No gelable.

2.- Si la funcionalidad excede de dos, por ejemplo: el anhídrido ftálico/glicerina ó anhídrido ftálico/pentaeritritol, el sistema se gelará antes de que la reacción sea completa. El sistema visto anteriormente de anhídrido ftálico/glicerina, el cual debe gelar teóricamente al llegar a 83% de reacción, en la práctica solamente alcanza un grado de reacción de 75% al punto de gelado.

3.- Un exceso de cualquiera de los componentes da como resultado una depresión del punto de gelado o sea que es posible llegar a un grado más avanzado de reacción antes de alcanzar dicho punto de gelado.

4.- El uso de pentaeritritol debe ser restringido a resinas largas (alto contenido de aceite) o bien a resinas cortas a base de aceites no secantes, debido a que su alta funcionalidad aumenta la reactividad del sistema.

5.- Algunos ácidos monobásicos tales como el abiético (brea) y benzoico, y alcoholes de baja funcionalidad como el glicol etilénico se usan como agentes modificadores en el proceso de polimerización de alquidales de muy alta funcionalidad, con el fin de evitar el gelado y alcanzar un mayor grado de reacción.

En la práctica todos los alquidales son modificados con a -

ceites ya sea del tipo secante o no secante, lo cual viene a introducir un nuevo factor en la formulación.

Los principios teóricos enunciados anteriormente, son desde luego aplicables a la práctica, pero hay que tomar en cuenta una serie de desviaciones debidas a las siguientes reacciones secundarias:

a) La reactividad de los grupos hidroxilos primarios y secundarios de la glicerina no es necesariamente la misma.

b) Se pueden obtener ligaduras etéricas como resultado de la reacción entre dos grupos hidroxilos, en lugar de las ligaduras estéricas normales.

c) Las reacciones de esterificación pueden efectuarse entre grupos hidroxilos y carboxilos en la misma molécula, con formación de estructuras cíclicas, en lugar de lineales.

d) Con la introducción de los aceites secantes en la molécula de alquidal, se pueden obtener ligaduras de tipo vinílico y por lo tanto es posible que los ácidos grasos monobásicos polimericen para formar moléculas di y tribásicas.

A partir de la ecuación  $2/f=P$  es posible desarrollar en la práctica cualquier resina que llene las especificaciones deseadas. Pudiéndonos presentar cuatro casos, de tal forma que:

1) Cuando los grupos reactivos son monofuncionales, se obtiene un éster monomolecular, cuyo rendimiento es calculable por la ley de acción de masas:

$$K = \frac{(A)(B)}{(H_2O)(C)}$$

En este caso especial, lo ideal es eliminar el agua, y de este modo el equilibrio se desplaza del modo más favorable al rendimiento del éster, como ejemplo se puede mencionar el acetato de metilo que es un compuesto químico definido, de bajo peso molecular y líquido a la temperatura ambiente, y no aumenta ni su peso molecular, ni su viscosidad aunque el calentamiento prosiga por mucho tiempo. Al eliminar completamente el agua se obtiene una esterificación total.

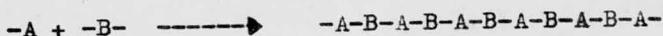
2) Cuando se reacciona un grupo monovalente con otro divalente se obtiene una molécula mayor, con ambos extremos de la divalente

te copada por los grupos monorreactivos de la siguiente manera:



En la molécula final no hay reactividades libres, y por lo tanto, el compuesto es similar al obtenido anteriormente, pero con una complejidad molecular un poco mayor, como ejemplo podemos citar el ftalato de dibutilo, muy usado como plastificante en lacas automotrices.

3) En caso de reaccionar dos moléculas birreactivas, se llegan a obtener compuestos de gran peso molecular, pero en forma de cadena debido a la configuración de las sustancias reaccionantes:



A éstas moléculas ya se les llama polímeros, tienen un alto peso molecular, son semisólidos, su punto de fusión no es definido y son de naturaleza termoplástica, es decir, se deforman con el calor. Estas reacciones prácticamente llegan a tener una esterificación casi total, como ejemplo de moléculas de este tipo de gran peso molecular se pueden citar el tereftalato de dietilenglicol, que en forma de fibras textiles se conoce con el nombre de Terylene o Dacrón.

4) Por último, haciendo reaccionar un polialcohol con un poliácido con una reactividad mínima de 2:3 se obtienen polímeros de alto peso molecular, que al seguir creciendo por medio de calor se forman moléculas tridimensionales, que al fin llegan a ser termofijas, es decir, que por su configuración y por la trabazón de sus mallas moleculares llegan a tener una movilidad nula, es este punto el que se conoce como punto de gelación. Como ejemplo práctico de éste tipo de reacción se puede proponer el anhídrido ftálico con la glicerina.

Desde luego, ninguno de los grupos anteriores se presta para ser usado como vehículos formadores de películas en la industria de pinturas, en el primero y segundo casos, su molécula es demasiado pequeña para formar una película resistente, en el tercer caso, su configuración lo hace muy poco soluble en disolventes baratos y además es poco apropiado por su falta de humectación a los pigmentos, tiene poca adhesión a diversas superficies y su consistencia haría di-

fácil la fluidez de la pintura.

En el cuarto caso también se requieren disolventes muy especiales, las resinas obtenidas son de poca flexibilidad, y gran polaridad, lo que hace que sean poco resistentes a la humedad, dando películas que se destruirían rápidamente.

Para obtener un resultado adecuado, es necesario combinar los grupos tercero y cuarto, es decir, dejar un producto con una reactividad intermedia, del que se obtenga buena flexibilidad, buena formación de película y poca polaridad. En la práctica se ha demostrado que la mejor y más barata reacción se logra esterificando glicerina y pentaeritritol con anhídrido ftálico y reduciendo su reactividad con un ácido graso (que es monoreactivo). Este compuesto es lo que se llama resina alquidial modificada.

Como ejemplo podemos citar:

Anhídrido ftálico	1 mol x 2 reactividades =	2.00
Glicerina	1 mol x 3 reactividades =	3.00
Acido graso	1 mol x 1 reactividad =	1.00
	-----	-----
	3 moles	6.00 reactividades

reactividad promedio =  $6/3 = 2$

el grado de reacción al punto de gelado:

$P = 2/2 = 1$

O sea que la reacción antes de gelarse es 100.00% completa.

### CALCULO PRACTICO DE UNA RESINA.

Para hacer este cálculo es necesario saber, sobre todo el uso a que se destina esta resina. A partir de este dato básico se fija el % de anhídrido ftálico y el ácido graso modificante. La fijación de estos dos datos solo se puede hacer mediante la experiencia obtenida en la práctica.

Por ejemplo, como caso práctico podemos tener una resina para obtener un esmalte casero de color y con un secado de cuatro horas

Experimentalmente, para este tipo de resina se ha encontrado conveniente usar un 25% de anhídrido ftálico y 10% de brea, esterificados con pentaeritritol y ácido graso de linaza.

	%	PM	Moles		Reactividad efectiva
Anhídrido ftálico	25	148	0.169	+2	0.338
Brea	10	302	0.033	+1	0.033
Acide Graso	AG	285	AG/285	+1	AG/285
Pentaeritritol	[100-(AG+35)]	136	$\frac{100-(AG+35)}{136}$	+4	$4 \left[ \frac{100-(AG+35)}{136} \right]$

Como las reactividades negativas deben ser iguales a las reactividades positivas:

$$0.338 + 0.033 + (AG/285) = 4 \left[ \frac{100 - (AG + 35)}{136} \right]$$

$$0.371 + AG/285 = 400 - 4 [(AG + 35)] / 136$$

$$105.735 + AG = 2.0455 (400 - 4)(AG + 35)$$

$$105.735 + AG = 8.382 - 8.382(AG) - 293.37$$

$$8.382AG + AG = 439.2$$

$$AG = 46.8 \approx 47\%$$

$$\text{Pentaeritritol} = 100 - (47 + 35) = 18$$

La fórmula quedaría así:

	%	PM	MOLES	REACTIVIDAD
Anhidrido ftálico	25	148	0.169	0.338
Brea	10	302	0.033	0.033
Ac graso linaza	47	285	0.165	0.165
Pentaeritritol	18	136	0.133	* 0.532

Generalmente se debe poner un exceso de polialcohol, este exceso es proporcional al anhidrido ftálico que contiene la resina, de tal forma que la fórmula quedaría:

	<u>1</u>	<u>2</u>
Anhidrido ftálico	25	24.5
Brea	10	9.8
Acido graso de linaza	47	46.7
Pentaeritritol	18 + 1.8	19.5
	<u>101.8</u>	<u>100.0</u>

El primer porcentaje es el de la carga real del reactor, en el segundo porcentaje se puede decir que es el correspondiente a la resina sólida debido a el agua perdida en la esterificación.

## SUSTITUCION DE MATERIA PRIMA

Es posible hacer gran cantidad de variaciones en la materia prima usada para hacer alquidales, estas sustituciones son necesarias en muchos casos debido a la falta de materia prima, en muchos otros - deseando propiedades específicas, en función del uso del producto terminado.

El cálculo para la determinación de una resina alquidálica - se puede tomar como ejemplo para hacer cualquier tipo de resina ; y a su vez, se puede tomar como modelo para hacer dos resinas similares con materias primas diferentes, como ejemplo podemos suponer que se usa una resina alquidálica de 42% de aceite de soya y 18% de glicerina, 40% de anhídrido ftálico. En un momento dado si se acaba la glicerina y es - necesario suplirla por pentaeritritol, pero como éste es más reactivo, es necesario reducir la reactividad usando algo de ácido benzoico en - lugar de anhídrido ftálico.

En cualquier caso, siempre es necesario, si se hace alguna - sustitución, hacer el cálculo correspondiente, a fin de obtener las - cantidades necesarias para la buena obtención del producto deseado.

## Cálculo de una resina basada en glicerina:

	%	PM	MOLES	REACTIVIDAD
Aceite de soya	42	945	0.0445	-----
Glicerina	18	92	0.1950 x 3	0.5850
Anhídrido ftálico	40	148	0.2700 x 2	0.5400
	100	--	0.5095	1.1150

Reactividad promedio  $1.1250/0.5095 = 2.2$

La misma reacción con pentaeritritol quedaría así:

	%	PM	MOLES	REACTIVIDAD
Aceite de soya	42	945	0.0445	-----
Pentaeritritol	18	136	0.1320 x 4	0.5280
Anhídrido ftálico	P	148	P/148 x 2	P/74
Ac. benzoico	40-P	122	40-P/122 x 1	40-P/122

Como  $0.5280 = P/74 + (40 - P/122)$   $P = 37$

Acido benzoico =  $40 - 37 = 3$

	%	PM	MOLES	REACTIVIDAD
Aceite de soya	42	945	0.0445	-----
Pentaeritritol	18	136	0.1320x4	0.5280
Anhidrido ftálico	37	148	0.3500x2	0.7000
Acido benzoico	3	122	0.0245x1	0.0245
	-----	-----	-----	-----
	100	---	0.5510	1.2525

Reactividad promedio =  $1.2525/0.5510 = 2.2$

Con esta proporción de ácidos, prácticamente ambas resinas - quedarían con iguales características.

Las variaciones aplicables a una resina pueden ser básicamente en los componentes que lo forman, así polialcoholes, poliácidos, aceites, ya sean secantes o no secantes, jabones secantes, etc.

Por ejemplo podemos pensar en el pentaeritritol.

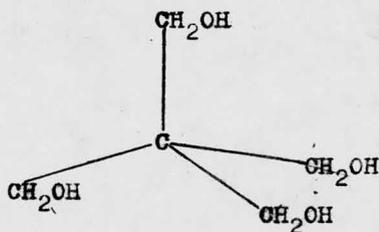
Las mejores ventajas derivadas del uso del pentaeritritol, el cual muestra propiedades superiores en el producto final son:

Aumento en la resistencia al calor, luz y humedad. Esto es cierto, cualquiera que sea el producto bajo consideración, ya sea un barniz de horneado, un aditivo sensible a la presión, un plastificante, una tinta de imprenta. Típicamente, el uso de pentaeritritol en resinas alquidálicas da mejor brocheabilidad, excelente color, estabilidad en exposición a la luz o calor, proporcionándole mejores propiedades de secado, retención de brillo, resistencia a la humedad y resistencia al medio ambiente.

Estas importantes ventajas inherentes en el uso del pentaeritritol pueden ser atribuidas grandemente a su estructura molecular y su funcionalidad, la última incluyendo el número y el tipo de reactividad química de los grupos. Y la parte más importante es que estas mismas ventajas no pueden ser realizadas con otros polioles, ya sea que se use solo o en combinaciones.

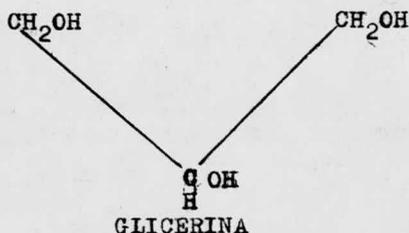
La estructura sobresaliente del pentaeritritol es única y ningún otro alcohol polihídrico tiene tantas ventajas en su construc -

ción. Los cuatro grupos metilos ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) del pentaeritritol están distribuidos simétricamente cerca del átomo de carbón central y son equivalentes y equidistantes de cada uno de los otros en el espacio tridimensional. Estos grupos ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), puede considerarse que ocupan las esquinas de un tetrahedro con un átomo de carbono central. Lo cual nos lleva a pensar en la simple y rápida reacción durante la esterificación, no importa cuán largos sean los grupos reaccionantes con los grupos hidroxilo de la molécula del pentaeritritol, ya que estos grupos se encuentran suficientemente lejos y separados para que sean siempre esterificables.



#### PENTAERITRITOL

No sucede lo mismo con la glicerina, la que no puede considerarse más que como una amplia V o una campana, la cual se encuentra unida por la mitad por medio de un átomo de carbono, en torno de él se encuentran girando los otros grupos.



Sin considerar la naturaleza química de los tres grupos hidroxilo en la molécula de glicerina, su proximidad causa reacciones de lenta esterificación. Por ejemplo, cuando la esterificación se realiza con brea, el impedimento estérico es mayor cuando se usa glicerina que cuando se usa pentaeritritol. La velocidad de reacción es relativamente lenta.

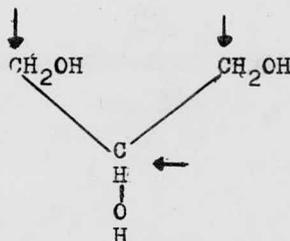
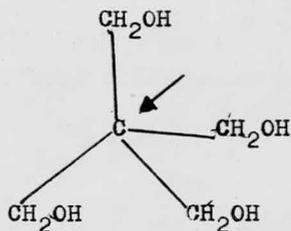
Esta es sólo una parte, ya que el tipo de grupo hidroxilo mismo tiene mucho que ver con la velocidad de esterificación, por ejemplo el pentaeritritol contiene sólo alcoholes primarios, en tanto que la glicerina contiene un grupo alcohol secundario en adición con dos grupos hidroxilos primarios. Es bien sabido que un hidroxilo primario se esterifica de dos a tres veces más rápido que un hidroxilo secundario. Por definición, un grupo hidroxilo secundario se encuentra sobre un átomo de carbono que contiene sólo un átomo de hidrógeno y este átomo de carbono es también adyacente a otros dos átomos de carbono. Un grupo hidroxilo primario por otra parte es aquél que se encuentra unido a un átomo de carbono que contiene dos átomos de hidrógeno y se encuentra unido solamente por un átomo de carbono adyacente.

Una consideración más en la configuración estructural del pentaeritritol nos puede mostrar que debido a la igual distribución de los grupos hidroxilo en el espacio, si grupos grandes como moléculas de ácidos grasos reaccionan con pentaeritritol, éste tiende a proteger el corazón de la unión éster protegiendo así a la molécula del ataque proveniente de agentes externos. La molécula de glicerina, como sea, es más lineal en forma y consecuentemente los grupos grandes, tales como moléculas de ácidos grasos no rodean el corazón del éster, para ofrecer el mismo grado de protección.

De ahí que el éster del pentaeritritol es más resistente a la hidrólisis o al ataque del agua que los ésteres de la glicerina. Esta es una de las razones por la que se cree que los alquidales de pentaeritritol son superiores en durabilidad al exterior sobre los alquidales de glicerina.

Otro punto de diferencia, parte del hecho de que la glicerina posee un átomo de hidrógeno unido a átomos de carbono adyacentes a aquéllos, teniendo grupos hidroxilos, en tanto que el penta-

eritritol no los tiene.



PE. El carbón adyacente al carbón conteniendo grupos hidroxilo no tiene átomos de hidrógeno

GLICERINA. El carbón adyacente al carbón conteniendo los grupos hidroxilo contiene átomos de hidrógeno.

Esta diferencia cuenta para la gran estabilidad térmica de la molécula de pentaeritritol y explica porque la glicerina y sus esteres se encuentran propensos a la descomposición térmica. Cuando la glicerina es calentada sus grupos hidroxilos pueden combinarse con un hidrógeno de los átomos de carbono adyacentes y separarse formando dos productos agua (deshidratación) y acroleína. Los esteres de la glicerina pueden comportarse similarmente produciendo acroleína y una esterificación ácida (deacilación).

En el pentaeritritol no puede sobrevenir similar descomposición. De ahí que cuando se expone a elevadas temperaturas, los esteres de la glicerina son menos estables que los esteres de pentaeritritol, ésto se puede mostrar fácilmente comparando el comportamiento correspondiente de los alquidales.

De cualquier descomposición por calor de los esteres de glicerina se producen cuerpos de color, por lo que se pueden hacer mejores acabados de horneo con alquidales de pentaeritritol que muestran mejor estabilidad en color que aquellos hechos con alquidales de glicerina cuando son sujetos a altas temperaturas de horneo.

El mecanismo que produce estabilidad a la luz es ligeramente parecido a aquel que produce estabilidad al calor, en general, alquidales de pentaeritritol, pentaeritritol-glicol muestran mejor es---

tabilidad a la exposición a la luz del sol, así como a la luz ultra - violeta.

Alquidales pentaeritritol-amina para terminados de aparatos eléctricos.

Las máquinas de lavar, secadoras, estufas, refrigeradores y una amplia variedad de aparatos similares poseen algo de problemas no usuales en el terminado. Para ser exitosamente demandados, los terminados deben tener dos requerimientos divergentes, deben ser mecánicamente adecuados, bajo todos los requerimientos de servicio, y deben ser estéticamente placenteros.

De ahí que los terminados usados en estos aparatos, deben ser resistentes, durables, adherirse fuertemente al primer recubrimiento tal que no se separen cuando la hoja de metal es accidentalmente doblada. Al mismo tiempo no debe introducir ningún otro color que aquél deseado, deben ser resistentes al tiempo (envejecimiento), temperatura, exposición a la luz solar y a la acción del agua o agentes químicos, tal que el amarillamiento o la degradación del recubrimiento no ocurra.

Esto tiene problemas de mayor magnitud, los cuales a la industria le ha costado trabajo estandarizar mediante la combinación de alquidales y aminorresinas reactivas al calor. Con tales vehículos se ha encontrado solución a los problemas de dureza y durabilidad a través de los ciclos normales de alto cocinado.

La glicerina ha sido el poliol preferido en estos terminados de alquidial amina, debido a su baja funcionalidad que permite la preparación de alquidales cortos con la dureza adecuada. La extrafuncionalidad del PE (pentaeritritol) ha limitado el uso de este poliol a alquidales de tipo medio y corto. Como sea, el pentaeritritol, con su estructura de neopentilo y su gran funcionalidad, contribuye a las ventajas técnicas de los alquidales, los cuales pueden ser útiles en terminados de aparatos eléctricos.

Entre estas ventajas tenemos:

**Mejor retención del brillo**

Mejora la resistencia a la luz del sol, humedad, agua y a agentes químicos.

Retención del color inicial del barniz, alquidial-amina, particularmente en la exposición a elevadas temperaturas de horneado.

Así adecuados alquidales de pentaeritritol pueden ser formulados para su uso satisfactorio con aminoresinas, pudiendo ser posible producir mejores terminados alquidal-amina para usos industriales, que aquellos que se venden comercialmente.

Alquidales no secantes conteniendo pentaeritritol como el único poliol.

El alquidal corto de pentaeritritol-anhidrido ftálico, modificado con ácidos grasos de coco con un número ácido máximo de 10, que se ha fabricado en gran escala satisfactoriamente, contiene no menos de un 50% de ácidos grasos de coco. La reducción del contenido de ácidos grasos de coco, abajo de un 50%, causa que la relación ocurra a números ácidos de aproximadamente 15-20 debido a la alta funcionalidad del pentaeritritol. El uso de pentaeritritol en alquidales con números ácidos mayores de 15-20, en sistemas terminados alquidal-amina, no proporciona barnices con un satisfactorio comportamiento con respecto a la resistencia al agua y al jabón, retención del brillo y estabilidad del barniz.

El alquidal de pentaeritritol que se ha encontrado óptimo, conteniendo pentaeritritol como el único poliol para usarse con aminoresinas como vehículos para éste tipo de terminados, para ser aplicados sobre recubrimientos primarios de resinas epóxicas, utiliza ácido pelargónico (ácido nonanoico, nonílico,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ .) y combinaciones de ácido benzoico y pelargónico como modificadores básicos.

La tabla # 5 resume la composición y evaluación de estos alquidales no secantes conteniendo pentaeritritol como único poliol.

- 1.- Alquidal A.- Contiene 50% de ácidos grasos de coco como modificador monobásico.
- 2.- Alquidal B.- Contiene aproximadamente un 44% de ácido pelargónico como modificador monobásico.
- 3.- Alquidal C.- Contiene aproximadamente 42% de una combinación de ácido benzoico y pelargónico como modificadores monobásicos.

#### Formulación:

La formulación de todos los alquidales está basada en aproximadamente 1.25 equivalentes de ácido monobásico, 4.1 equivalentes de pentaeritritol y 2.0 equivalentes de ácidos dibásicos.

### Discusión:

El alquidial A tiene la desventaja de su baja dureza al rayado, así como su pobre adhesión, particularmente sobre recubrimientos de resinas epóxicas. El uso de ácidos con mayor insaturación, tales como ácidos grasos de algodón como un reemplazo parcial de ácidos de coco en éste tipo de alquidales, no proporciona un incremento en la adhesión sobre el recubrimiento epóxico, aunque la dureza se ve incrementada. Para su aplicación sobre superficies recubiertas con alquidales, los alquidales de pentaeritritol, conteniendo ácidos grasos de algodón y de coco, proporcionan barnices alquidial-amino, que tienen excelente adhesión.

Cuando el ácido pelargónico se sustituye en un alquidial conteniendo largas cadenas de ácidos grasos de coco (alquidial B), el barniz resultante se caracteriza por su dureza y excelente adhesión. El brillo inicial y final, resistencia a los álcalis y detergentes, son excelentes e indican que éste alquidial debe ser examinado en su formulación para obtener un adecuado terminado en aparatos eléctricos.

Para obtener un mejor brillo y proporcionar resistencia a álcalis, una parte del ácido pelargónico en el alquidial B se ha reemplazado con ácido benzoico, proporcionando así un alquidial conteniendo 75 partes de ácido pelargónico/25 partes de ácido benzoico sobre una base de carboxilos equivalentes (alquidial C).

La evaluación de los barnices terminados, conteniendo este tipo de alquidales, muestran gran incremento en la dureza, un poco más de brillo inicial y propiedades equivalentes de color inicial y final al rozar, proporcionan mejor adhesión comparada con el barniz basado en el alquidial A.

El barniz alquidial-amino, basado en el alquidial C, tiene una marcada reducción de la elongación comparada con aquél basado en el alquidial B. Este es un efecto típico del uso del ácido benzoico. Esta característica de elongación debe ser proporcionada en un grado satisfactorio por:

Reducción del contenido de amina en el barniz.

Reducción de la cantidad de ácido benzoico usado en el al -

alquidal C, con un consecuente incremento en el contenido de ácido pelar-  
tónico.

reemplazamiento de una parte de ácido benzoico en el alqui-  
dal C por ácido adípico.

Alquidales no secantes usando mezclas de pentaeritritol-glicol.

Hay una segunda ruta que nos puede llevar a la preparación de alquidales cortos, teniendo las ventajas inherentes de la estructura molecular del pentaeritritol, esto es usar una mezcla de pentaeritritol y etilen glicol (u otros glicoles). Con este nuevo concepto los alquidales pueden ser formulados en la misma forma con aceites de corta longitud que con un 100% de pentaeritritol y ácidos grasos de cadena corta. Y estos alquidales aún retienen superiores propiedades sobre aquellos que contienen glicerina porque no se introducen alcoholes secundarios en el polímero terminado.

Como un hecho se puede mostrar que un significativo porcentaje de alquidales de pentaeritritol, usado en la industria y terminados, tales como lacas metálicas, lacas de madera, terminados de norneo y barnices amino-modificados para uso en alquidales primarios, se están haciendo recientemente como mezclas de pentaeritritol-glicol. El uso de estas mezclas produce alquidales cortos, con pentaeritritol como el principal poliol, el cual contribuye en su superioridad técnica; se ha encontrado un método económico para obtener los requerimientos deseados.

La tabla # 6 reúne los datos de los alquidales estudiados a base de mezclas de polioles.

Las formulaciones son cercanamente paralelas a aquellas dadas en la tabla # 5 para alquidales con 100% de pentaeritritol y se hacen comparaciones de los puntos en los cuales los alquidales a base de mezclas de polioles pueden ser útiles.

El alquidial A' es un alquidial a base de pentaeritritol-glicol y ácido láurico que tiene excelente estabilidad en el color, retención del brillo y durabilidad al exterior, cuando se emplean en lacas o barnices amino-alquidial. Sobre resinas epóxicas este alquidial no tiene propiedades satisfactorias de adhesión. Sin embargo, la adhesión en barnices amino-alquidales como superficies primarias es totalmente satisfactoria.

El reemplazamiento de ácido láurico en el alquidial A' con un

radio 75/25 de ácido pelargónico/ácido benzoico, da como resultado el alquidial B'. El barniz amino, hecho con este alquidial da un terminado que tiene excelentes propiedades de color, ya sea inicial o final al horneado, dureza, brillo satisfactorio, así como adhesión satisfactoria a resinas epóxicas, con buena resistencia a detergentes. Las propiedades indeseables son ligera elongación inferior y resistencia que a aquellas comparadas con el barniz alquidial A'.

En el alquidial C' se ha cambiado el radio de etilen glicol/pentaeritritol eliminando el ácido benzoico y usando ácido pelargónico como único modificante monobásico. El barniz amino-alquidial resultante es el alquidial C', que tiene propiedades satisfactorias en todo aspecto, excepto que el barniz se ve afectado ligeramente por una prueba de exposición al álcali al 5% por un período de 48 horas.

Como el dietilen glicol tiene relativamente alto punto de ebullición (245-250°C), se ha observado que su uso proporciona una disminución en la pérdida de glicol durante la formación del alquidial. Es por esto que en la formulación del alquidial D', se ha reemplazado al dietilen glicol por el etilen glicol, mostrando una definitiva mejora en su resistencia a los álcalis, equivalente dureza al rayado, elongación, adhesión, retención del color inicial y final al hornear. Por otra parte, las propiedades de brillo muestran un ligero descenso.

Para fabricantes que deseen el uso del pentaeritritol y etilen glicol como mezcla de polioles, se sugiere considerar los alquidales B' y C' como puntos iniciales en las formulaciones de estos alquidales.

El alquidial D' muestra que el dietilen glicol puede ser usado con pentaeritritol para producir buenos acabados.

Las variaciones efectuadas en estos alquidales muestran las diferentes modificaciones en la formulación de éstos, demostrando que los alquidales de pentaeritritol proporcionan barnices para formulaciones alquidial-amino para su uso adecuado sobre resinas epóxicas en superficies metálicas.

El tipo de alquidales formulados sugieren nuevos métodos para designar nuevos tipos de alquidales.

TABLA NO. 5

BARNICES ALQUIDAL-AMINO PARA TERMINADOS DE APARATOS ELECTRICOS USANDO ALQUIDALES  
NO SECANTES CONTENIENDO PE COMO UNICO POLIOL.

COMPOSICION DEL ALQUIDAL	ALQUIDAL <u>A</u>	ALQUIDAL <u>B</u>	ALQUIDAL <u>C</u>
Acidos grasos coco doble destilados.	257 partes	-----	-----
Acido pelargónico	-----	200	150
Acido benzoico (técnico)	-----	-----	38.1
Anhidrido ftálico	145	146	146
Acido fumárico	2.84	2	2
Penta eritritol	148	148	148
<u>PROPIEDADES</u>			
Número ácido sólidos finales	5.3	6.5	4.9
Solución: sólidos % en xilol	60	60	50
Viscosidad (Gadner-Holdt)	T	V-W	U
Color (Gadner 1933)	1-2	1-2	1-2
En alquidal final: % ácidos grasos.	50.1	43.8	33.8
do benzoico. % áci-	-----	-----	8.57



COMPOSICION DEL ALQUIDAL	ALQUIDAL A	ALQUIDAL B	ALQUIDAL C
EVALUACION DEL BARNIZ TERMINADO.			
Dureza al rayado	HB	H	H
Elongación	30	25	3
Adhesión	pobre	pobre	muy pobre
Flexibilidad al impacto	40	40	20
Brillo al 60%	97	96	98
*Color inicial	0	0	0
Color después horneado (24 hr.; 400°F)	3	2	1

\* Intervalo de escala color      0-10 = mejor - más pobre

0 = sin hornear  
10 = alquidal de glicerina  
después de horneado.

TABLA NO. 6

BARNIZ ALQUIDAL-AMINA PARA TERMINADOS DE APARATOS ELECTRICOS USANDO ALQUIDALES NO SECANTES  
CON PE-GLICOL COMO MEZCLAS DE POLIOLES.

COMPOSICION DEL ALQUIDAL	ALQUIDAL A'	ALQUIDAL B'	ALQUIDAL C'	ALQUIDAL D'
Acido láurico (90-95%)	125	----	-----	-----
Acido pelargónico	---	75.0	80.0	80.0
Acido benzoico	---	19.1	-----	-----
Penta eritritol	77.7	77.7	71.9	71.9
Etilen glicol	37	37	40.2	-----
Dietilen glicol	---	----	-----	68.7
Anhidrido ftálico	145	150	150.3	150.3
Acido fumárico	4	----	-----	-----
Radio equivalente pe-glicol.	65/35	65/35	60/40	60/40
<u>Propiedades</u>				
Número ácido en - sólidos finales.	2.6	5.5	4.6	6.5
Solución: % sólidos en xilol	60	60	50	50
Viscosidad (gadner- Holdt)	X-Y	Z <sub>1</sub>	U	Q-R
Color Gadner (1933)	1	1-2	1	4-5
Evaluación de bar- niz terminado.				

COMPOSICION DEL ALQUIDAL	ALQUIDAL A'	ALQUIDAL B'	ALQUIDAL C'	ALQUIDAL D'
Dureza al rayado	32	52	46	32
Elongación	30	3	30	30
Adhesión	pobre	muy pobre	muy pobre	muy pobre
Flexibilidad impacto	40	20	20	20
Brillo al 60%	96	98	94	95
Color inicial	0	0	0	0
Color después horneado* ( 24hr.; 400° F)	4	2	1	5

\* Intervalo de escala color 0-10 = mejor - más pobre

0 = sin hornear

10 = alquidal de glicerina después de horneado.

Terminados automotivos de alquidales amino-pentaeritritol.

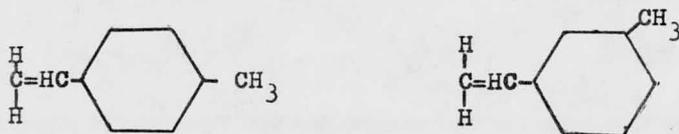
La formulación de estos alquidales aprovecha la misma tecnología que aquella usada para terminados en aparatos eléctricos. Teniendo en cuenta tan sólo que los campos de aplicación son diferentes.

Los terminados automotivos basados en alquidales no secantes de pentaeritritol y resinas amino, se ha encontrado que tienen gran aplicación industrial.

La durabilidad al exterior, brillo, retención del brillo, el mínimo levantamiento de color, así como la retención del color, combinados con los requisitos de dureza al hornearse, y endurecimiento finales son los mayores requerimientos para terminados automotivos. Para obtener estas especificaciones muchos barnices automotivos son comúnmente hechos con barnices alquidales-amino, teniendo relativamente alto contenido de vehículos a base de amino-resinas (25-35%). Pero el último cambio de estas propiedades es en general más directamente determinado por la influencia de la resina alquidales usada.

Y es bien sabido que los alquidales no secantes de pentaeritritol pueden contribuir materialmente en estas características deseadas, probando que pueden ser suficientemente cortas en la longitud del aceite para hornearse suficientemente rápido, pueden ser económicamente atractivas, suficientemente duras, y pueden proporcionar buena adhesión a las superficies metálicas recubiertas.

## Resinas alquidálicas modificadas con vinil-tolueno. (16)



Isómeros del vinil-tolueno .

El monómero de vinil tolueno se usa como tal por los fabricantes de recubrimientos de superficies para fabricar copolímeros con alquidales modificados con aceite. Para este fin, aquél es bastante superior al estireno, ya que polimeriza más fácilmente con un margen más amplio en los aceites usados para dar productos con un secado más rápido, dureza, brillo y duración de formadores de películas similares a los del estireno, pero con excelente solubilidad en disolventes de nafta de petróleo con poco poder de disolución y una gran compatibilidad con otros recubrimientos de superficies. Los copolímeros de vinil-tolueno contienen casi todos los aceites espesados y no espesados, incluyendo el aceite de tall, pueden fabricarse transparentes y sin enturbiamiento, lo cual es una indicación de una buena compatibilidad, pero usando los catalizadores adecuados de peróxidos orgánicos y procedimientos propios de cocción. El intervalo de composición normal es de 50-60% de vinil-tolueno. Cuanto más alto es el porcentaje en tolueno, más rápido es el secado, mayor la dureza de las películas secas, pero menor la flexibilidad. Pero por supuesto, la naturaleza de tal constituyente de aceite en resina influye también sobre estas propiedades en las resinas alquidálicas fabricadas de ellas. La reacción con vinil-tolueno es realizada generalmente después de que la reacción de esterificación de las resinas alquidálicas ha terminado aunque se puede llevar a cabo con el aceite, ácidos grasos o monoglicéridos.

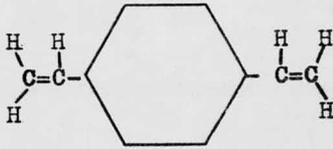
Las características sobresalientes de las resinas alquidálicas modificadas con vinil tolueno son de secado rápido, buena dureza, películas tenaces, alto brillo y buena conservación del brillo, excelente coloración y conservación del color, resistencia al agua, y a los agentes químicos, con una duración al exterior aceptable. Ofre

cen un medio de mejorar los aceites blancos y semisecantes a un bajo costo. Se pueden diluir con disolventes de petróleo de bajo costo y son compatibles con muchos materiales filmógenos. Un inconveniente es la poca resistencia a los disolventes de las películas secas en algunos casos.

Las resinas alquidálicas modificadas con vinil-tolueno son similares en características a las alquidálicas modificadas con estireno, excepto que son solubles en hidrocarburos ordinarios, tales como nafta, o los alcoholes minerales y que no se requieren disolventes aromáticos.

Se pueden usar otros monómeros vinílicos para modificar las resinas alquidálicas. Se combinan químicamente con las resinas alquidálicas con estas por reacción con sus dobles enlaces de los ácidos grasos de las resinas alquidálicas.

Resinas alquídicas modificadas con divinil-benceno.



Divinil-benceno.

El divinil-benceno comercial contiene generalmente tan sólo el 20-25% del producto natural que existe como una mezcla de los tres isómeros posibles. El resto 75-80% es una mezcla de etil-vinil-benceno y dietil-benceno.

Cuando un 10 a 33% de tal divinil-benceno comercial reemplaza al vinil-tolueno en resinas alquídicas modificadas, aumenta la viscosidad, resistencia química y tenacidad de la película. Los dos grupos vinílicos reactivos de la molécula tienden a producir enlaces cruzados entre las cadenas de polímeros, lo cual explica el mejoramiento de las propiedades indicadas.

Las películas son mucho mejores en resistencia a los disolventes que las de las resinas de estireno y las resinas alquídicas modificadas con vinil-tolueno. Debido a la estructura tridimensional de los enlaces de estos productos, es fácil preparar geles controlables y estables que son solubles en naftas de petróleo de bajo poder disolvente, pero que no tienen penetración sobre las superficies porosas. Estos vehículos tienen todas las demás propiedades que las resinas alquídicas modificadas con estireno y vinil-tolueno, tal como el secado rápido, buena adherencia, dureza, resistencia al agua, buena coloración, buena duración y son útiles en acabados de la construcción, así como en recubrimientos industriales de bajo costo.

Resinas alquidálicas de ftalato de sorbitol.

El sorbitol ( $\text{CH}-\text{CH}_2-[\text{CH}-\text{OH}]_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ ) contiene seis grupos hidroxilo y se puede usar para reemplazar el pentaeritritol y la glicerina, ya sea total o parcialmente, si las condiciones de disponibilidad en el mercado le favorecen.

El sorbitol da películas más duras y de secado más rápido que la glicerina, y se puede usar en resinas alquidálicas pobres en aceite, las otras propiedades de las resinas de sorbitol son casi las mismas que las de los alquidales de glicerina.

Las resinas alquidálicas puras de aceite oxidante, con porcentajes de aceite del 30-40% se usan sólo en acabados de secado al hornear que requieren cocciones cortas a altas temperaturas y como endurecedores de mezclas con resinas alquidálicas más ricas en aceites. Son bastante efectivas en esta función, sin disminuir la adherencia y flexibilidad, tanto como las aminoresinas. Como ya se indicó, son excelentes en color, así como en la retención del mismo y casi tan buenas en duración como las resinas de gran contenido de aceite.

Las resinas alquidálicas con un contenido de aceite medio del 40 al 50% se han aplicado en los mejores acabados industriales en los que se necesitan características de comportamiento muy notables en todos los aspectos. Cuando se curan por cocción dan la mejor combinación de propiedades de toda la gama de contenido de aceites.

Las resinas alquidálicas ricas en aceite, con más de un 50% de éste, se emplean ampliamente en acabados de mantenimiento y estructurales, secados al aire para toda clase de superficies. Son las más versátiles en métodos de aplicación, ya que se pueden aplicar a brocha, rodillo, así como con pistola. Su excelente duración y flexibilidad las hacen particularmente aceptables para usarlas en acabados de madera, pero también se pueden mezclar con aceites secantes como vehículos para pinturas, a fin de disminuir el tiempo de secado, mejorar el brillo, la conservación de éste, del color, así como la resistencia al polvo y al moho.

### Resinas alquidáticas no ftálicas.

Son esencialmente resinas alquidáticas no oxidantes en las que el anhídrido ftálico ha sido reemplazado por anhídrido maléico, unido a la colofonia mediante una síntesis Diels-Alder, el aducto resina anhídrido maléico, como el anhídrido ftálico, forma parte del polímero por interesterificación, excepto que tiene otro carboxilo, el de la colofonia, para reaccionar con moléculas diferentes de glicerina y producir una polimerización en tres dimensiones. Como la reacción y los enlaces de polimerización son definitivamente del tipo alquidático, las características de comportamiento de los alquidales no ftálicos son completamente diferentes de las de las características de los alquidales modificados con resinas duras.

Los alquidales no ftálicos se fabrican con un contenido de aceite oxidante comprendido entre 45-65%. Las soluciones contienen un 50% de sólidos para la serie pobre en aceite y hasta el 75% para los tipos ricos en aceite. Los disolventes son alcoholes minerales o del tipo nafta. Sus índices de acidez y reactividad son bastante altos, especialmente para los intervalos más pobres en aceite.

Comparadas con los alquidales puros de tipo ftálico con la misma proporción de aceite, inicialmente secan más despacio, pero se vuelven más duras en el transcurso del secado. Tienen peor color inicial, inalterabilidad del color y flexibilidad. El brillo inicial se puede decir que inicialmente es casi el mismo, pero su conservación, expuesto a la intemperie, es inferior. La duración al exterior es menor, ocupando una posición intermedia entre la de los barnices de composición similar y los alquidales puros.

Las resinas alquidáticas no ftálicas son en general, resinas económicas, de propiedades bastante versátiles. Son útiles en muchos tipos de acabados arquitecturales e industriales en los cuáles su secado al aire o propiedades de cocción, flexibilidad, tenacidad, adherencia, dureza y duración al exterior son aceptables.

### Resinas alquidálicas modificadas con colofonia.

Estas son esencialmente resinas alquidálicas oxidantes de ftalato de glicerilo con algunos hidroxilos de la glicerina esterificada con colofonia en lugar de hacerlo con ácidos grasos. Las resinas pueden contener hasta un 30% de colofonia y se fabrican normalmente en los intervalos más bajos del contenido de aceite de 30-40% de aceite.

La mayoría de las soluciones contienen un 50% de sólidos disueltos en alcoholes minerales, nafta, tolueno o xilol, para utilizarlos en diversos acabados de secado rápido.

La colofonia aumenta mucho la solubilidad alifática de las resinas y la compatibilidad de muchos otros formadores de película. — El brillo inicial, la velocidad de secado o cocción y la dureza son excelentes. La flexibilidad, conservación del brillo, la resistencia al agua, a la gasolina y a los agentes químicos, así como su duración al exterior, disminuyen, aunque pequeñas cantidades de colofonia, del orden de 5% mejora mucho la solubilidad con poco efecto sobre las otras propiedades. Las resinas que contienen un 30% de colofonia tienen, por otro lado, una integridad de película bastante pobre y son convenientes sólo para acabados de bajo costo.

### Resinas alquidálicas modificadas con ácido benzoico.

Los ácidos aromáticos que contienen un grupo carboxílico, tales como el benzoico, butilbenzoico, se pueden usar en resinas alquidálicas para reemplazar parte del contenido de los ácidos grasos. Tales resinas alquidálicas tienen ciertas ventajas, como serían rápido secado al aire, gran brillo, dureza, resistencia química, conservación del brillo y compatibilidad con otras resinas. Tienen un índice de acidez bajo, y un mínimo exceso de alcohol mejora la resistencia al agua.

Se pueden adquirir resinas alquidálicas pobres en aceite y modificadas con ácido benzoico, conteniendo sólo el 30% de ácidos grasos de soya. Están diluidas con hidrocarburos aromáticos como el xilol. Son útiles como vehículos para esmaltes de secado rápido aplicados a camiones, remolques, tractores, herramientas agrícolas y otros equipos, tales como rascadoras, excavadoras, quitanieves y grúas.

Terminados automotivos en lacas de nitrocelulosa contienen -  
do almidales no secantes a base de pentaeritritol.

Las tendencias modernas en terminados automotivos requieren -  
una laca que tenga el último grado en propiedades de retención del -  
brillo. Las propiedades de retención del brillo de lacas automotivas -  
de nitrocelulosa es uno de los factores más importantes que contribu -  
yen a su demanda en el mercado y esta propiedad es controlada en últi -  
mo grado por el tipo de alquidial usado en la formulación de estas la -  
cas.

Las lacas conteniendo alquidales a base de glicerina son ge -  
neralmente pobres en retención del brillo, en tanto que aquellas ba -  
sadas en pentaeritritol o pentaeritritol-glicol, tienen mejor reten -  
ción del brillo, mayor suavidad, resistencia al embecimiento, así -  
como mejor apariencia en general.

Las lacas conteniendo alquidales con ácidos grasos de cadenas -  
cortas dan lacas con mejor retención del brillo, así como resistencia -  
al embecimiento.

Los alquidales modificados a base de ácido bencico incre -  
mentan la resistencia al reblandecimiento y ensuciamiento, pero las -  
tendencias de estas lacas al giseo (Defecto presentado en una impresión  
que se debe a la falta de incorporación del pigmento al vehículo y se -  
muestra por una marcada separación del pigmento en forma de fino polvo)  
es grande.

El efecto del ácido fumárico en la durabilidad, en ciertas -  
cantidades no fué significativo, sin embargo se sabe que el ácido fu -  
márico en ciertas formulaciones de alquidales produce levantamiento en  
la película, consecuentemente debe ser cuidadosamente controlado su -  
uso.

Las lacas que contienen alquidales a base de aceites de cade -  
na larga, tienen al ensuciamiento, durante los primeros meses de expo -  
sición, después de un año son equivalentes. Los alquidales cortos y -  
aquellos de aceites de cadenas cortas (menos de  $C_7$ ) dan lacas que tie -  
nen mayor tendencia al giseo.

El ácido pelargónico ( $C_9$ ) y ácidos con  $C_8-C_{10}$  son intercam -  
biables en alquidales preparados, y estos alquidales no muestran dife -

rencias significantes en el comportamiento de las lacas. El reemplazamiento de estos ácidos por ácido cáprico (C<sub>8</sub>) muestra una ligera mejora en la retención del brillo

### Compuestos alquidálicos de ftalato de glicerilo.

Normalmente se usa un exceso de glicerina para reducir el tiempo de cocinado, pero un exceso de grupos hidroxilo libres reduce la resistencia al agua y las características generales de duración de las resinas, disminuyendo también la velocidad de secado y endurecimiento de las películas.

Las resinas alquidálicas se cocinan generalmente con índices de acidez de 10, estando la mayoría entre intervalos de 4-8, las diferencias en magnitud de éstos números son indicación de una esterificación casi completa que es conveniente para una reactividad mínima con los pigmentos, un brillo óptimo, buena duración al exterior y otras características de su comportamiento. Para fines especiales, tales como acabados con arrugas, se fabrican algunas resinas con índices de acidez que llegan hasta 60.

#### Efecto del contenido de aceite.

El intervalo de la proporción de ácidos para las resinas de ftalato de glicerilo modificados con aceites secantes, varía desde un 30-70%. Con menos del 30% de aceite, aquellas tienden a ser quebradizas y carecen de adherencia, tenacidad y solubilidad. No tiene objeto cocinar resinas con más del 70% de aceite, porque sus características pueden normalmente obtenerse con mezclas de resinas alquidálicas que contienen alrededor del 60% de los ácidos grasos con aceites es pesados en caldera. En las resinas alquidálicas que contienen más del 60% de ácidos grasos el exceso es en cualquier caso aceites de regular grado de densidad. Realmente el 60% es todo el aceite que se puede hacer reaccionar químicamente con el ftalato de glicerilo y es el punto en el cual las resinas alquidálicas contienen mezclas equimoleculares de glicerina, anhídrido ftálico y ácido graso.

Hay ciertas tendencias en las propiedades de las resinas alquidálicas que proceden de las variaciones en el contenido de aceite. Las resinas pobres en aceites sin volátiles son duras, sólidas, tenaces, con escasa fluidez a temperaturas ordinarias. Cuanto mayor es el contenido de aceite más blanda es la resina y mayor es la fluidez hasta que con el 70% de ácidos grasos, aquéllas son líquidas que fluyen —

bastante libres, con valores de viscosidad de casi 2 y que no requieren ningún disolvente a la viscosidad de envasado.

Una vez alcanzada la viscosidad de aplicación para procedimientos de cocción aproximadamente similares, cuanto mayor es el contenido de aceite, mayor es su contenido de sólidos. Por ejemplo una solución alquidálica pobre en aceite, con el 30% de sólidos, puede tener la misma viscosidad que una resina alquidálica rica en aceite con 70% de sólidos, la cual debe producir películas secas más gruesas.

Las resinas pobres en aceite necesitan un disolvente aromático, tal como el xilol. Para proporciones del 40-50% de ácidos grasos, se usan generalmente mezclas de disolventes aromáticos y alifáticos, mientras que para contenidos más ricos en aceites es suficiente un disolvente alifático. Sin embargo, se emplean porcentajes moderados de disolventes aromáticos con frecuencia en resinas ricas en aceites para mejorar el brillo, así como la estabilidad.

Las resinas alquidálicas modificadas con menos del 50% de aceite secan al aire rápidamente. Cuanto menor es el contenido de aceite más rápida es la velocidad de secado hasta el punto de "libre pegajosidad". Realmente, las resinas muy pobres en aceite permanecen blandas en el interior y no endurecen tan rápidamente como los tipos del 50% en aceite, ya que a medida que el contenido de aceite decrece, las moléculas de ácidos grasos se hacen menores en número y están espacialmente separadas. Esto significa que sus posibilidades de polimerización por oxidación se reducen. Cuando se cocinan, y luego se hornean la velocidad de endurecimiento total está más en línea con lo que se espera del contenido de aceite. Algunos de los tipos de poco aceite secan en pocos minutos a la temperatura de cocción ordinaria de 120 -- 150°C.

Las resinas modificadas con más del 50% de aceite también secan al aire rápidamente con tiempos moderadamente más largos hasta el grado de "libre pegajosidad" y en películas más blandas a medida que el contenido de aceite aumenta hasta el 60%. Con contenidos por encima del 60% la velocidad del secado y dureza de la película tienden a disminuir más rápidamente debido a la presencia de aceite libre, y las películas con frecuencia presentan una pegajosidad persistente similar a la de los aceites espesados.

La dureza de las resinas alquidálicas adecuadamente curadas-

se puede considerar de buena a excelente, con tendencia a disminuir con contenidos de aceite más elevados.

Cuanto mayor es el contenido de aceite ofrecen mejor resistencia bajo la brocha, cuando las resinas se aplican de ésta manera. Por esta razón, las resinas cortas y medias en aceite se usan pocas veces en los acabados a brocha siendo las más utilizadas para este fin las resinas largas en aceite. La brochabilidad se puede mejorar mucho usando disolventes de lenta evaporación en estos acabados.

Las resinas alquidálicas son excepcionales en el brillo inicial que producen en los recubrimientos de superficie cuando se fabrican y aplican adecuadamente. El efecto del contenido de aceite en el brillo inicial, con o sin pigmento, es difícil de determinar exactamente debido a la dificultad para controlar todos los otros factores que afectan esta propiedad, pero en general el brillo tiende a caer un poco al aumentar el contenido de aceite hasta que alcanza un 60%, más allá del cual se hace mayor la tendencia de los aceites ordinarios espesados a brillos muy pequeños.

Las resinas alquidálicas son buenas, pero no excelentes en resistencia a los ácidos, álcalis y otros agentes químicos. Generalmente cuanto menor es el contenido de aceite, mejores son estas propiedades. Sin embargo, raramente se usan recubrimientos que requieren una resistencia excepcional al ataque químico, ya que hay otros formadores de película que son mucho mejores en estas propiedades.

La impermeabilidad a la humedad se puede también considerar buena, pero no excepcional en un amplio intervalo, estando el óptimo alrededor del nivel del 50% de aceite.

Con cualquier tipo usado de aceite, la decoloración causada por el calor, la luz, la obscuridad o los agentes atmosféricos, es mayor cuanto mayor es el contenido de aceite ya que el ftalato de glicerilo es más resistente a estas influencias que el aceite, independientemente del tipo de que se trate. Las resinas alquidálicas están entre los mejores formadores de películas en resistencia a la decoloración, con o sin pigmento, si se hacen con aceites como el de soya que es excepcional en esta propiedad.

La gran inalterabilidad del brillo, tanto en acabados interiores como exteriores, es otra propiedad que ayudó a las resinas al-

alquidálicas en la posición que disfrutaban y es una de las razones principales de su extenso uso en los acabados modernos, la conservación del brillo, con o sin pigmento, es el resultado de la resistencia de las películas a la erosión por el uso y los agentes atmosféricos, lo cual tiende a separar las partículas finas y deja ásperas las superficies. A veces la aspereza se puede ver sólo al microscopio. La conservación del brillo es mejor en las resinas alquidálicas pobres en aceites y va disminuyendo lentamente a medida que el contenido de aceite aumenta hasta alcanzar el 60%, disminuyendo en mayor proporción a medida que se incrementa el porcentaje de aceite. Su comportamiento con respecto a la resistencia a la abrasión para una erosión posterior prosigue un camino similar.

Las películas de resinas alquidálicas no pigmentadas tienen excelente resistencia al agrietamiento en la exposición al exterior, pero fallan finalmente por rotura o formación de grietas. El contenido de aceite para una duración máxima está entre el 50 a 60% para resinas aplicadas sobre metal, y a veces más alto para superficies blandas, tales como madera, ya que la cifra real depende mucho del sustrato utilizado.

La duración exterior de resinas alquidálicas pigmentadas está influenciada por la pigmentación, la relación pigmento-aglomerante y otros factores. La clase de fallo es generalmente casi como la de las pigmentaciones similares en barnices corrientes, pero la velocidad es mucho más lenta, excepto en pigmentaciones que tienden a oscurecer a la intemperie. Estas con frecuencia, muestran un cambio de color mayor en las resinas alquidálicas que en otros tipos de formadores de películas.

Quando se pigmentan con pigmentos que se agrietan, tales como los litoles, los esmaltes alquidálicos fallan finalmente por agrietamiento con el punto de duración óptima en el intervalo de 50 a 60% de aceite. La conservación del brillo de tales esmaltes es buena y el aspecto general mucho mejor que con pigmentos similares de los barnices corrientes, excepto para el oscurecimiento antes mencionado, que puede ser bastante perjudicial con algunas pigmentaciones.

Quando se pigmentan con bióxidos de titanio rútilicos resistentes al hielo, las resinas alquidálicas son normalmente superiores

res a los barnices corrientes en retención al brillo, así como del color. La pérdida gradual de color por giseo se desarrolla finalmente en los esmaltes alquidálicos, pero puede ser tan grave en un año de exposición al exterior, como lo sería en los esmaltes corrientes de igual pigmentación en un par de meses. La decoloración gradual de las películas pulidas de los esmaltes coloreados de tipo alquidálico puede ser mayor en algunos casos, porque hay menos greda para proteger los pigmentos de teñido. Las resinas alquidálicas pobres en aceite son las mejores en cuanto a resistencia al giseo con un ligero descenso a medida que el contenido de aceite aumenta hasta el 60%

Resinas alquidálicas puras de aceites no oxidantes.

Las resinas de esta categoría deben considerarse realmente como plastificantes y se usan siempre en combinaciones con otros tipos de formadores de película. En porcentajes iguales no proporcionan la flexibilidad o la acción plastificante de los agentes químicos, tales como el ftalato de dibutilo y el fosfato de tricresilo, pero tienen algunas propiedades filmógenas mezcladas con otras resinas, debido a su alta estructura polímera y, por tanto, endurecen en las películas. A este respecto, son marcadamente diferentes que los plastificantes químicos en los que éstos tienden a debilitar las películas separando las moléculas de los verdaderos formadores de película. Además de la flexibilidad, las resinas alquidálicas no oxidantes proporcionan brillo, adherencia, color, estabilidad y gran contenido de sólidos.

El aceite más usado en estas resinas es el de coco, también se emplean mucho los aceites de semilla de algodón y de ricino. En la tabla # 7 se muestran y comparan las propiedades de éstos aceites.

Todos los ácidos utilizados tienen dos grupos carboxílicos. El anhídrido ftálico es el más importante. También se emplea algo el succínico ( $\text{HOOC}-(\text{CO}_2)_2-\text{COOH}$ ), el adípico ( $\text{HOOC}-[\text{CH}_2]_4-\text{COOH}$ ) y sebá — sico ( $\text{HOOC}-[\text{CH}_2]_8-\text{COOH}$ )

TABLA # 7

CARACTERISTICAS RELATIVAS DE COMPORTAMIENTO DE RESINAS  
ALQUIDALICAS MODIFICADAS CON ACEITES NO OXIDANTES PU -  
ROS FABRICADAS CON DIVERSOS ACEITES.

ACEITE	COLOR INICIAL	RETENCION DEL COLOR	VELOCIDAD DE CURADO	FLEXIBILIDAD	BRILLO
Coco .....	1	1	2	2	1
Ricino .....	2	2	3	1	2
Semilla de algodón..	3	3	1	3	3

### Resinas alquidálicas diversas.

Las resinas alquidálicas no oxidantes de ácido sebásico, adípico y succínico tienden a dar una plastificación mayor para películas más blandas que las resinas alquidálicas de ftalato de contenidos similares de aceite, pero se fabrican en contenidos de la misma longitud.

Se añaden a las lacas que necesitan una gran flexibilidad, tales como las lacas de cauchos, a las que también proporcionan adherencia y resistencia a los aceleradores normalmente empleados en el caucho. Tales lacas requieren una gran proporción de resina con relación a la nitrocelulosa.

(17)

Resinas alquidálicas modificadas con resinas fenólicas.

Las resinas fenólicas se usan para modificar las resinas alquidálicas normalmente en proporciones del 6% menos del contenido en sólidos. Se emplean los fenoles de orto y ter-butilo, de ter-amilo y para fenilo. La modificación del fenol produce mayor dureza cuando se seca al aire y horneadas, mejor brillo inicial, superior resistencia al agua, a la gasolina y a los agentes químicos. Sus desventajas son que produce una resistencia menor al giseo, pérdida del brillo y cambio de color cuando se expone al exterior.

También se fabrican resinas alquidálicas que se han modificado con una combinación de colofonia y resina fenólica.

Es posible llevar esta modificación colofonia-fenol hasta un 40% del total de sólidos mientras tengan bastante duración al exterior

### Resinas alquidálicas estirenadas.

Las resinas alquidálicas modificadas con aceite y estireno - se emplean ampliamente en los recubrimientos de superficies. Secan rá - pidamente formando películas duras y tenaces. La elección de aceites y catalizadores y las reacciones son casi las mismas. La estirenación - se puede hacer en cualquier momento de la fabricación, pero se hace - generalmente en la última etapa. El estireno mezclado con alfa-metil - estireno se emplea para impedir la gelatinización. Las resinas contie - nen hasta un 35% de estirenos mezclados con un contenido de aceite que oscila entre el 40 y 50% del total de sólidos. El contenido de sólidos de las soluciones de resinas es normalmente del 50% y el disolvente - general es xilol. Las resinas alquidálicas estirenadas secan casi con la velocidad de las lacas, secan al aire, en unos minutos y en poco - más de una hora ya se pueden manejar, se necesitan tiempos de secado - muy cortos en horno y temperaturas moderadas. Se usan en acabados mar - tillados\* de una sola mano y en otras aplicaciones industriales. Una - dificultad es que son compatibles con muy pocos formadores de películas y, por tanto, no se pueden usar en mezclas.

\* (Aquellos terminados en la que la superficie contiene relieves a dife - rentes niveles)

### Resinas alquidálicas modificadas con silicones.

Los copolímeros de silicones y las alquidálicas se venden en forma de solución con un contenido de sólidos del 50-60% y viscosidades de W a Z en los disolventes ordinarios tales como el xilol y los alcoholes minerales.

Los tipos de cocción para calentadores, cocinas y otros artículos que se deben someter al calor al usarlos se pueden cocer en la fábrica a temperaturas hasta de 230°C manteniendo su brillo, color y su integridad indefinida. A estas temperaturas, tienen excelente adherencia para el acero bien preparado, dureza, flexibilidad, tenacidad y resistencia a la abrasión en la misma magnitud que los mejores tipos de acabados de cocción de alquidál-melamina, mejor durabilidad al exterior y resistencia a los disolventes, ácidos y álcalis.

Los tipos que secan al aire combinan la gran duración al exterior de los silicones con la adherencia y flexibilidad de las resinas alquidálicas.

Los compuestos intermedios de silicones que contienen grupos metoxilos o hidroxilos se usan para fabricar estas resinas. Se combinan químicamente con las resinas alquidálicas reaccionando con los grupos hidroxilos libres y desprendiendo agua.

### Resinas alquidálicas modificadas con aceite de Tall.

Tiene como principal uso la fabricación de resinas alquidálicas baratas.

Puesto que es un subproducto del licor residual del proceso del papel al bisulfito, se dispone en gran cantidad y es relativamente barato en forma de "crudo" aunque el refinado para decolorarlo aumenta el precio. Puesto que es una mezcla de ácidos grasos y ácidos de la colofonia se puede usar en resinas alquidálicas para sustituir total o parcialmente los ácidos grasos regulares derivados de los aceites.

Las resinas alquidálicas de aceite de tall producen bromados de película de bajo costo bastante satisfactorios para muchos tipos de recubrimientos de superficies, bien solos o mezclados con otros vehículos. Tienen ciertas desventajas que se deben conocer al realizar la formulación. El contenido de ácido graso está constituido en gran parte por ácido oléico que es un ácido saturado y, por tanto, no secante. A pesar del alto contenido de colofonia las resinas alquidálicas de aceite de tall tienden a secar lentamente con dureza y brillo algo inferiores. La mojabilidad del pigmento es con frecuencia pobre, lo que puede explicar el brillo inicial inferior, y su olor durante el secado es algo desagradable. Tienden a ser reactivas con algunos pigmentos debido a su alto porcentaje de colofonia; la estabilidad de envasado y el secado, después de un período de almacenaje, deberán ser cuidadosamente comprobados.

Los ácidos grasos del aceite de tall que se han separado de los ácidos grasos de la colofonia por destilación fraccionada se pueden adquirir ahora a costo moderado. Pueden reemplazar todo o parte del aceite de linaza, soya y otros ácidos grasos derivados de los aceites.

Las resinas alquidálicas que contienen hasta el 50% de los ácidos grasos corrientes, reemplazados por ácidos del aceite de tall, muestran velocidades de secado y otras características similares a las de los aceites del 100% de vehículos de ácidos grasos de aceite.

(18)

## Resinas alquidálicas solubles en agua.

Vale la pena tomar en cuenta el agua como una de las materias primas, así como uno de los sustitutos de materia prima en la fabricación de alquidales, ya que aunque su uso no está aún totalmente generalizado, en estudios, así como en aplicación, si es de vital importancia, debido a diferentes factores que en seguida citaremos.

El uso de solventes orgánicos, para obtener soluciones de resinas alquidales, se ha puesto seriamente en duda como la mejor manera de lograr las propiedades de aplicación de los esmaltes alquidales fabricados a base de ellas, ya que acarrea un sinúmero de problemas, entre las cuáles, los más sobresalientes son:

- a) Contaminación atmosférica
- b) Pérdida de un material que tiene un costo dado
- c) Toxicidad del solvente
- d) Necesidad del solvente para limpiar los utensilios o equipo de fabricación de la pintura y que también se desperdicia.
- e) Inflamabilidad
- f) Desarrollo de nuevos métodos, técnicas y equipo de aplicación que hacen necesarias ciertas propiedades, en las que los solventes orgánicos no sobresalen, por ejemplo un alto momento dipolar para la aplicación electrostática o por electrodeposición.

Ya que el solvente más barato y en mayor abundancia es el agua, se ha trabajado desde hace mucho tiempo en lograr resinas alquidales solubles en agua. El agua, además, reúne a lo antes mencionado, un alto momento dipolo y un abastecimiento universal, que la pone al alcance inmediato del usuario del recubrimiento orgánico alquidal.

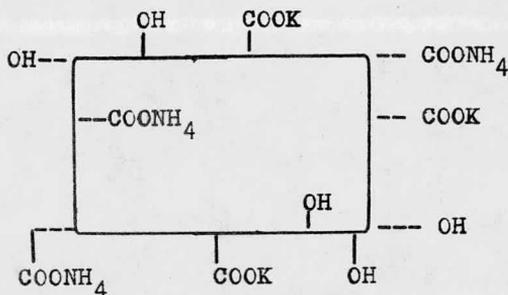
El uso de resinas alquidales solubles en agua no es el único modo de eliminar el solvente orgánico. También es factible usar dispersiones de resinas alquidales en agua, es decir emulsiones, sin

embargo el acabado final, presenta problemas de lavabilidad por la reemulsificación parcial (así sea mínima), que pueda sufrir el recubrimiento en caso de volverse a someter a la acción del agua.

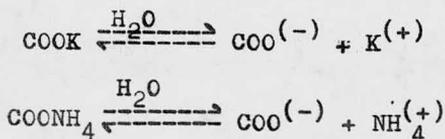
Se seleccionó el proceso para fabricar resinas alquidales que se denomina "por ácidos grasos" dada la facilidad de llevarlo a cabo.

Para obtener resinas alquidales solubles en agua, es necesario que su estructura polimérica se encuentre formada por grupos fuertemente polares o ionizables, por ejemplo: a) grupos carboxílicos ionizables, b) grupos carboxílicos, c) grupos hidroxílicos, d) grupos amínicos. En éste caso se optó por tener en la molécula de la resina alquidal, una mezcla de todos estos grupos.

El haber seleccionado la solubilización a través de grupos carboxílicos ionizables, conduce a tener una resina alquidal de un alto número de acidez, que se neutralizará con KOH y  $\text{NH}_4\text{OH}$ , produciéndose una estructura ideal, según:

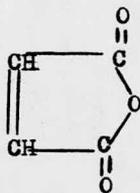


En la figura también aparecen grupos OH sin esterificar. La presencia de éstos grupos hidroxílicos también contribuye a la solubilidad en agua de la resina. El otro factor solubilizante en agua, proviene de la reacción:

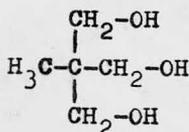


Estos grupos carboxílicos ionizados son fuertemente polares y fundamentalmente son los responsables de la solubilidad del polímero alquidal en agua.

Ahora bien, en la resina alquidal existen grupos carboxílicos libres para ser neutralizados con KOH ó NH<sub>4</sub>OH, pero son insuficientes (acidez residual de la resina) para producir la solubilidad en agua, por lo que es necesario introducir más grupos carboxílicos neutralizables. Esto se logra mediante la adición de un diácido a las dobles ligaduras de los ácidos grasos que ya forman parte de la resina. En este trabajo se utilizó el anhídrido maléico como diácido



Seleccionando como polialcohol el trimetilol etano



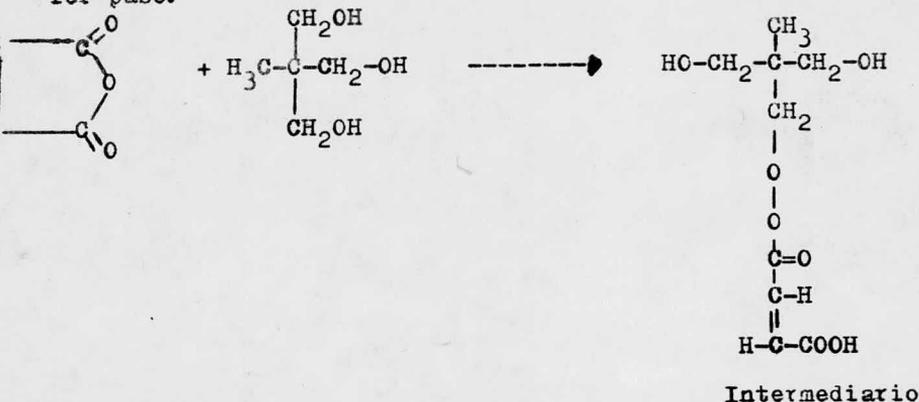
Como se explica uno fácilmente, los grupos hidroxílicos son primarios, por lo que es más reactivo que la glicerina que posee un grupo hidroxílico secundario. Esta mayor velocidad de reacción es útil ya que el proceso de poliesterificación durante la formación del polímero alquidal es más rápida, produciéndose un menor consumo de la insaturación de los ácidos grasos por poliadición térmica de las dobles ligaduras, mismas que son indispensables para fijar el anhídrido maléico a la molécula del polímero alquidal.

Como ácidos grasos se seleccionaron los de aceite de rici —

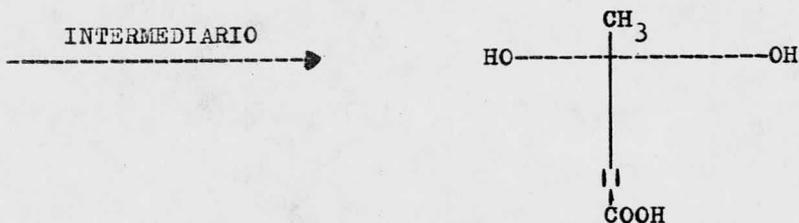
no deshidroxilado, que poseen cierto grado de insaturación conjugada, facilitano así, la fijación del anhídrido maléico a su cadena.

Habiendo seleccionado los componentes de la resina alquídica se procede a ilustrar las posibles reacciones que se llevan a cabo:

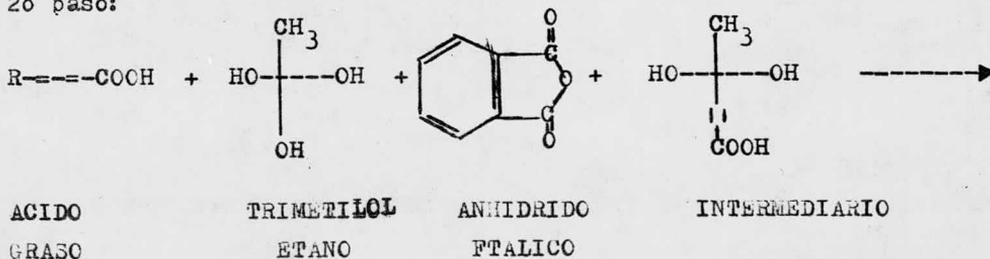
1er paso:

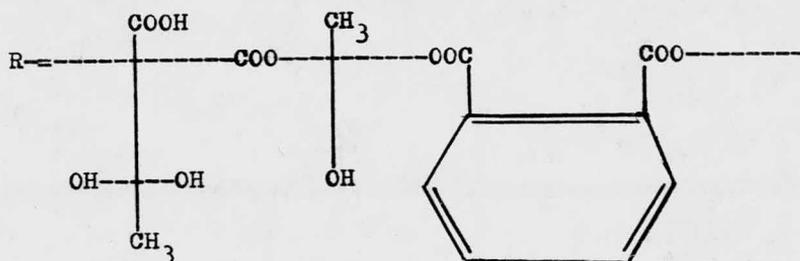


En el cual el intermediario se representa por:



2o paso:





### POLIMERC ALQUIDAL

Como se puede apreciar en una sección de la cadena del polímero alquidal, ésta ya representa en su estructura todos los elementos polares solubilizadores en agua, es decir grupos hidroxílicos y grupos carboxílicos que posteriormente se neutralizarán con KOH y  $\text{NH}_4\text{OH}$  para producir los grupos carboxílicos ionizados, al entrar en contacto la resina alquidal con el agua.

#### CÁLCULOS:

Después de varias pruebas se seleccionó la siguiente fórmula:

Trimetilol etano	133.5g	para producir el intermedio.
Anhidrido maléico	108.3g	
Anhidrido ftálico	331.5g	
Trimetilol etano	213.0g	
Acidos grasos de aceite de ricino deshidratado	416.4g	

Cálculo del punto de gelación:

## Cálculo del punto de gelación:

Reactivo:	Número de moles	Funcionalidad del reactivo	Funcionalidades totales
Intermediario	1	3	3
Anhidrido ftálico	2	2	4
Trimetilol etano	2	3	6
Acidos grasos	<u>3</u>	1	<u>3</u>
	8		16

Funcionalidad promedio =  $(16/8)=2 =fm$

Punto de gelación:  $(2/fm) \times 100 = (2/2) \times 100 = 100\%$

Los cálculos indican que la gelación ocurrirá cuando el 100% de los grupos reaccionantes (-COOH, -OH) hayan reaccionado, por lo cual se trabaja del lado de la seguridad en la reacción.

Para las necesidades de solubilización interesa llegar únicamente hasta 80% de la reacción, pues es necesario dejar grupos carboxílicos libres para formar las sales de K y  $NH_4$ .

Cálculo del índice de acidez al que se llevará a la resina alquidal.

Valor ácido inicial (base 100 g de resina muestra):

Peso equivalente del intermediario	218g/equivalente
Peso equivalente del anhidrido ftálico	74g/equivalente
Peso equivalente ácidos grasos	280g/equivalente
Peso equivalente KOH	56g/equivalente

Acidez inicial proveniente del intermediario 512 g KOH

Acidez inicial proveniente anhidrido ftálico 20.80 g KOH

Acidez inicial proveniente ácidos grasos 6.90 g KOH

por 100 g de muestra.

Expresado como índice de acidez: 328.2 mg de KOH/g de resina.

Si se quiere llevar la reacción a un 80% de conversión, el índice de acidez final correspondería a 65.7 mg de KOH/g de resina, - punto en donde se suspende la reacción.

Una vez terminada la resina se adelgazó con una mezcla de la siguiente composición:

Agua	1626.0 g
n-propanol	346.5 g
KOH	42.6 g
NH <sub>4</sub> OH (al 30%)	46.5 g
Butoxietanol	115.5 g

Obteniéndose las siguientes especificaciones:

% de sólidos (1 Hr a 125°C)	34.4%
Viscosidad gadner	T
pH	7.30
Color gadner	1
Peso específico	1.04

Con la solución de la resina ya adelgazada se preparó un esmalte, al cual se le verificaron diferentes propiedades.

Como conclusiones de este trabajo, los autores presentan las siguientes:

Como se aprecia en este trabajo, los esmaltes de secado al aire fabricados a base de resinas alquidales solubles en agua, presentan características similares a los que utilizan solventes orgánicos como disolventes. En este trabajo se utilizaron ácidos grasos de aceite de ricino deshidratado, sin embargo, es posible utilizar otros ácidos grasos (soya, linaza, cártamo, etc) modificando las condiciones de reacción y adición del intermediario a la insaturación del ácido graso y que en cierta forma resulta ser en realidad una esterificación del ácido graso

## ECONOMIA EN LA FORMULACION (COSTOS)

La economía en la formulación es un factor muy importante, - ya que muchas veces, además se buscan determinadas características en el producto terminado (como serían color, tiempo de secado, resistencia a ácidos, álcalis, resistencia al medio ambiente, elasticidad, - etc) propiedades que son muy importantes para el consumidor, existe otro factor que es muy importante, este factor es el precio, para lo - cual al formular un producto es necesario saber el costo de su fabricación para tener una idea del precio con el que se va a presentar --- en el mercado, en muchas ocasiones son muy importantes ciertas pro--- piedades, pero si la variación de una de estas propiedades, sin afectar considerablemente al producto terminado, nos permite abatir costos, es cuestión de suma importancia el tener en cuenta estas consi--- deraciones a fin de obtener el producto adecuado a un precio considerable que permita la entrada del producto al mercado en general.

Es por esto que presentamos una ligera explicación de los - puntos necesarios a tener en cuenta al aplicar la contabilidad de costos, junto con estos puntos se presenta un caso práctico que se ha tratado con anterioridad, en el cual se hace un cálculo del costo del --- producto terminado.

Si pretendemos entrar en materia de contabilidad de costos se puede describir desde un plano general como el conjunto de pasivos, --- obligaciones contraídas, consumos, depreciaciones, amortizaciones y - aplicaciones atribuibles a un período determinado relacionados con --- las funciones de producción, distribución, administración y financiamiento.

Los costos de producción están formados básicamente por --- tres elementos fundamentales: 1) Materia prima empleada en la pro--- ducción; 2) Mano de obra o trabajo humano utilizado en la transformación de aquélla; 3) Un conjunto de erogaciones, consumos, depreciaciones, amortizaciones y aplicaciones de activos fijos, cargos diferidos y gastos pagados por adelantado, de carácter fabril necesarios para --- dicha transformación.

En la economía de la formulación de resinas a tratar, se puede presentar el siguiente esquema, en el cual se puede resumir una explicación precedente del costo a tratar:

COSTOS DE PRODUCCION	}	Materia prima	COSTO PRIMO
		Mano de obra	
		Cargos indirectos	

Para fines prácticos consideraremos como cargos indirectos - aquellos costos de: envase ( tambores, cubetas, etc), costos de procesos (Reactor+ Mezcla), así como todos los referentes al tercer inciso entre los cuáles se pueden citar la renta del local, si éste no es propio, gastos de electricidad, teléfono, telégrafo, mantenimiento, - etc.

Para referirnos al costo teórico de una resina alquídica lo aplicaremos a un ejemplo práctico citado en el capítulo correspondiente a Fabricación (Descripción general del proceso) teniendo los siguientes datos. \*

TABLA # 8 COSTOS DE FABRICACION

% PESO	COSTO UNITARIO \$	COSTO FABRICACION \$	
31.5	14.75	4.65	Aceite de linaza
7.5	25.15	1.88	Pentaeritritol
0.03	34.55	0.01	Litargiro
5.97	8.55	0.51	Brea
14.00	13.30	1.86	Anhidrido ftálico
41.00	3.15	1.29	Gas nafta
-----		-----	
100.00		\$ 10.20	COSTO MATERIA PRIMA
	Costo materia prima	\$ 10.20	
	Mano de obra	\$ 5.82	}
	Cargos indirectos		
		\$ 16.02	COSTO ESTANDAR

El costo estandar de fabricación es de \$ 16.02, tomando en cuenta lo que normalmente se conoce como UTILIDAD BRUTA "Gross Profit" y que generalmente es de un 25-35% sobre el costo estandar, el costo de venta sería aproximadamente de :

\$ 20.83 COSTO DE VENTA.

\* ENERO DE 1979.

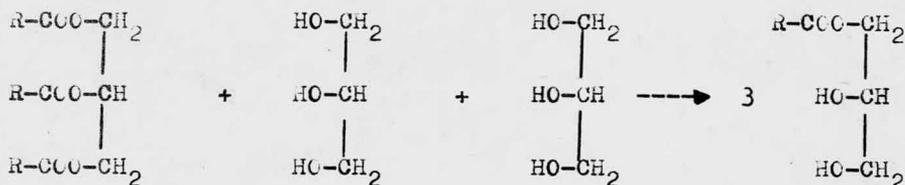
## Equipo industrial:

Las esterificaciones y polimerizaciones mencionadas con anterioridad se pueden llevar a cabo en equipos muy poco especializados, en realidad cualquier reactor con agitación y alguna fuente térmica es suficiente para fabricar una resina alquídica, ahora bien, la polimerización depende mucho de la agitación, de la homogeneidad y del modo de calentar, por lo que i teóricamente son muy sencillas de manufacturar, en la práctica y para obtener productos de buena calidad es necesario contar con un equipo que reúna un mínimo de características.

## Descripción general del proceso:

En la práctica se usa siempre un aceite, en lugar de un ácido graso, debido a que es más económico el proceso, por eso normalmente siempre es necesario formar primero el monoglicérido, antes de iniciar la esterificación. Esta formación del monoglicérido se lleva a cabo por medio de calor y con agitación del aceite y del polialcohol; éste último tiene que estar en exceso, además para acelerar el proceso se usa siempre catalizador (Sales orgánicas de metales al 0.1% como metal). La formación del monoglicérido es necesaria, porque el anhídrido ftálico es insoluble en la mayoría de los aceites, y si se empieza la reacción con todos los materiales juntos, reaccionarían únicamente el polialcohol con el anhídrido, dejando el aceite libre, y al final quedarían dos fases incompatibles.

La formación del monoglicérido se puede representar así:



Como se ve, la reacción es sólo un intercambio de ácidos grasos, cuyo estado final de equilibrio es el monoglicérido. Generalmente se pone un exceso de polialcohol para acelerar la reacción (no

malmente un 25%).

Cuando se ha formado suficiente monoglicérido, se cargan en el reactor los materiales que se van a usar.

En un caso práctico se cargaría el reactor con aceite de linaza y pentaeritritol, se calienta a  $240^{\circ}\text{C}$  con agitación, al llegar a esta temperatura (La cual varía dependiendo de los materiales usados y sus propiedades específicas) se agregan 0.500 Kgs de litargirio, que es el catalizador en este caso. A los 15-20 minutos se puede empezar a muestrear para comprobar la formación del mon glicérido. Cuando una parte de la muestra del reactor sea soluble en dos partes de alcohol etílico al 80% se agrega la brea y el anhídrido ftálico, estas adiciones hay que hacerlas lentamente para facilitar su incorporación, se pone a burbujear gas inerte a través de la resina y se sube la temperatura a  $260^{\circ}\text{C}$  manteniéndola hasta completar la reacción. El mejor método de controlar la reacción es valorando la esterificación que se efectúa, la que es más o menos directamente proporcional al ácido que aún está libre, valor que está indicado por la acidez de la resina, en tanto que la polimerización se mide por la viscosidad del producto cuando se ha disuelto en un disolvente adecuado.

Cuando esta resina se le agregan 0.06% de cobalto y 0.06% de plomo como metal, tiene un secado al tacto de 25-35 minutos y duro en 4-5 horas, cuando se usa en capas gruesas se recomienda agregar 0.05% de manganeso, esto no se recomienda desde luego para materiales claros o blancos.

El burbujear gas durante la manufactura de este tipo de resinas es importante por dos razones. Para impedir que se oscurezcan, especialmente a temperaturas mayores de  $200^{\circ}\text{C}$  y agitaciones mayores de 64 metros periféricos por minuto. La segunda razón por la que el gas es indispensable, es su gran ayuda al eliminar el agua de la reacción, con lo que es completa la esterificación, mejorando el secado, la resistencia al agua y a los agentes químicos y atmosféricos, y mejorando su compatibilidad con otras resinas, especialmente urea formaldehído y melamina formaldehído.

El equipo para la manufactura de los alquidales varía de acuerdo con el sistema de fabricación deseado, pues actualmente hay dos procesos a seguir: El método de fusión y el de disolventes también llamado método azeotrópico.

Cuando se usa el método de fusión el equipo es muy simple, consta de un reactor cilíndrico que puede ser fijo o portátil, con una tapa en la que lleva una flecha para agitar que debe ser de velocidad variable, un condensador y el sistema de inyección de gas inerte, sistema que debe ser apropiado para inyectar el gas al fondo del reactor o en la superficie de la resina, según convenga durante el proceso, este equipo se puede hacer de diversos materiales, en un último análisis, el más económico es el de acero inoxidable.

El método azeotrópico se patentó en Estados Unidos bajo el número 2,308,498 en 1943 por KA Earhart y B Rabin a nombre de Devoe & Reynolds, este método se basa en el cambio del punto de ebullición de un disolvente al agregar un soluto y la mezcla azeotrópica de líquidos inmiscibles, mezcla en donde se cambian completamente los puntos de ebullición.

La siguiente figura muestra cada una de las partes del equipo usado para la fabricación de alquidales por medio del método azeotrópico.

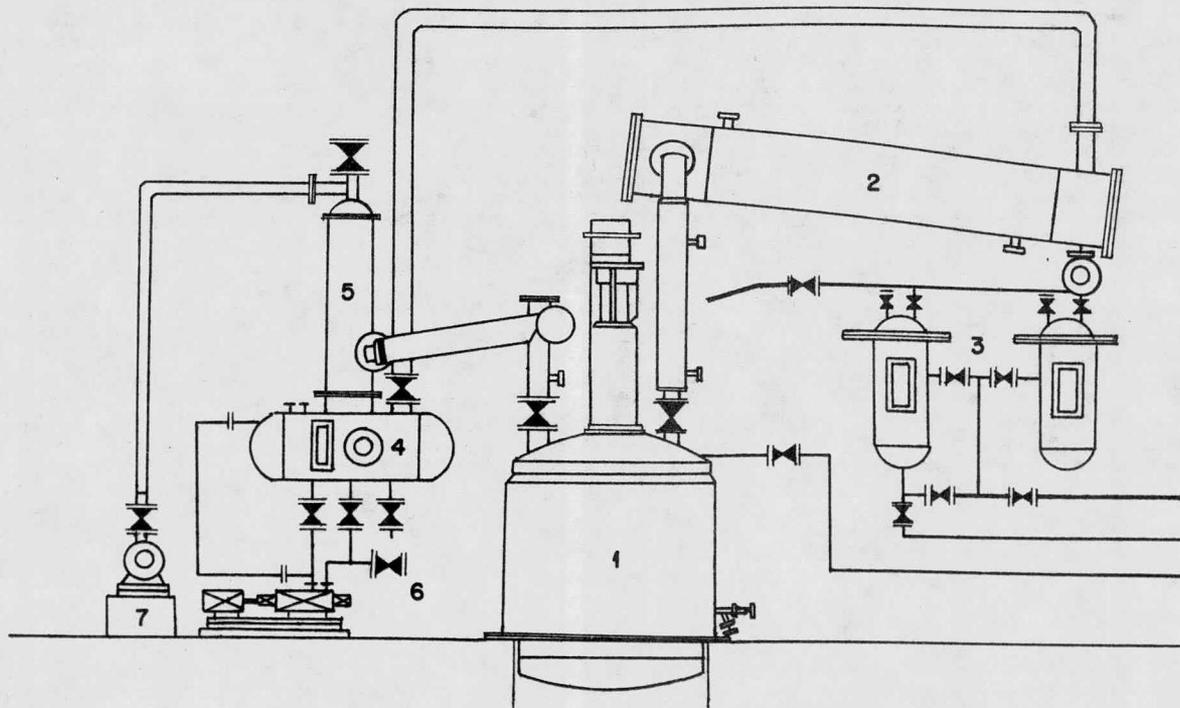


Diagrama de una planta según el método azeotrópico

- 1.-Reactor con chaqueta de enfriamiento y agitador 2.-Condensador con ventana de observación 3.- Separadores 4.-Tanque receptor 5.-Condensador vertical.  
6.-Bomba de condensados 7.-Bomba de vacío .

### Análisis de los diferentes tipos de procesos.

Como ya dijimos con anterioridad, las propiedades de una resina alquidal están en función del material que se usa en su composición. Estas también dependen en gran parte de las técnicas usadas para reunir todos los materiales.

El vehículo en el cual se va a usar la resina también se ve afectado por la materia prima usada. Por esta razón son necesarios métodos estándar para su preparación que den resultados reproducibles con el mismo grado de exactitud.

De los dos métodos diferentes de fabricación, ya sea por alcoholisis de aceites ó ácidos grasos, durante los pasados años ha habido una marcada tendencia hacia la instalación de equipo para la preparación de alquidales por el método de solventes o azeotrópico. Este método tiene ciertas ventajas sobre el proceso de fusión, así:

- 1.- Los rendimientos de la resina son más altos debido a la baja pérdida de anhídrido ftálico.
- 2.- Usualmente se obtienen mejores resultados en el color bajo cualquier condición.
- 3.- Las temperaturas de esterificación son inferiores, el control de la temperatura es mejor y se puede mantener controlada la producción en cualquier tipo de alquidales.
- 4.- El tiempo de esterificación es reducido debido a un aumento en la eficiencia en la separación del agua.
- 5.- La distribución molecular tiende a ser mayor en uniformidad.
- 6.- Costos de mantenimiento son menores, debido a la facilidad en la limpieza del equipo.

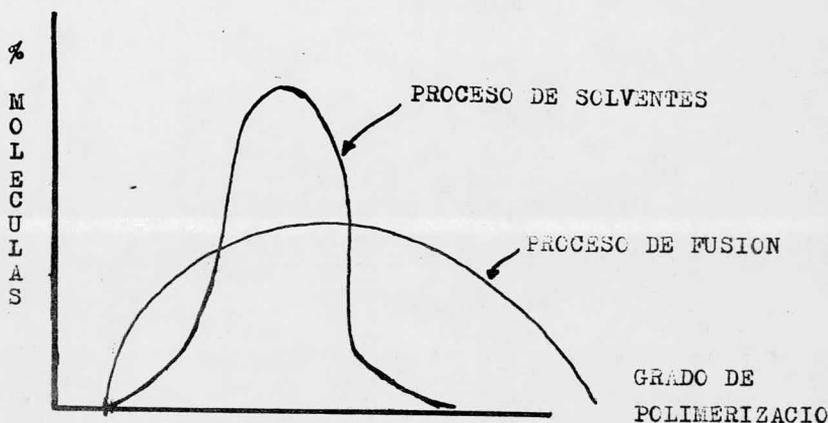
Aunque la tendencia entre estos métodos se inclina en la dirección de la técnica de solventes, hay aún alquidales hechos por el proceso de fusión debido a:

- 1.- Hay una gran inversión presente en muchas instalaciones de las plantas.
- 2.- Los requerimientos de seguridad son menores que con el

Método de solventes.

3.- Ciertos alquidales, tales como los de tipo isoftálico — son más fácilmente hechos por el proceso de fusión.

En el método de fusión, al aumentar la polimerización la movilidad se reduce, y en las partes más cercanas al metal del reactor, se han obtenido por medio de termopares temperaturas de  $732^{\circ}$ , temperaturas que no resiste ninguna clase de materia orgánica, obteniéndose — descomposiciones y degradaciones. Además se han notado esterificaciones incompletas con muchos grupos hidrofílicos libres, lo que hace que se obtengan productos de calidad inferior sobre todo en su resistencia a los agentes atmosféricos en la pintura ya aplicada, la uniformidad molecular es un factor importante y sin embargo muy poco apreciado, medidas hechas con una balanza de tensión superficial y graficadas, dan curvas similares a la siguiente:



Como conclusión se puede notar que si la esterificación es — completa hay ausencia de partículas degradadas, dando pequeño porcentaje de moléculas de diferentes tamaños.

El resultado es la obtención de acabados con muchas ventajas entre ellas: mejor retención del color, mejor resistencia a varios — agentes, aumento de la vida útil del producto, menores dificultades en el almacenamiento

## Condiciones y control de la reacción.

### Materia prima.

**Pureza.**- Una materia prima para la producción de un alquid - dal puede ser proporcionada por los proveedores en una o varias con - centraciones, dependiendo ésto en parte al grado de pureza, así por - ejemplo la glicerina puede encontrarse en diferentes concentraciones - dependiendo de la pureza y por consiguiente del contenido de agua.

**Contaminantes.**- "Trazas de materiales extraños pueden afec - tar a la reacción del alquidal, por ejemplo, el glicerol sintético - bajo ciertas condiciones puede afectar de diferente forma que el gli - cerol obtenido de fuentes naturales.

### Prerreacción.

La materia prima para un alquidal puede ser introducida co - mo tal, o combinada con otro material, así los ácidos grasos pueden - ser añadidos directamente al reactor, o pueden ser formados por la - union del glicerol con el aceite correspondiente.

Las ventajas y desventajas en el uso de ácidos grasos y el - glicérido correspondiente se muestran en la tabla # 9. Una revisión - de ésta tabla sugiere que cuando el precio tiene importancia sobre el comportamiento, el aceite completo se prefiere como materia prima pa - ra el alquidal, especialmente para alquidales con aceites de cadena - larga. Cuando el comportamiento es más impqtante, los ácidos grasos - son preferidos porque ellos proporcionan a la química del alquidal mu - cha más libertad en la determinación de un alquidal con una alta pro - babilidad de encontrar los requerimientos de una especificación desea - da. Los ácidos grasos son frecuentemente más usados si la manufactura de un alquidal de longitud corta o media son deseados para aplicacio - nes industriales.

## TABLA # 9

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS ACIDOS GRASOS EN RESINAS ALQUIDALES

## VENTAJAS

## 1.- Gran libertad en la formulación.

a.- Cualquier poliol o mezcla de polioles pueden ser usados. La restricción que ciertas cantidades de glicerol pueden ser aceptadas como una mayor proporción en la composición del alquidal (como glicérido del aceite) es desechada.

b.- Cualquier ácido graso, o mezcla de ácido graso puede ser usado, siempre que satisfaga una demanda económica o encuentre un comportamiento deseado para su esterificación. La restricción de que un ácido graso debe ser aceptado tal como se encuentra en el glicérido natural no es suficiente. Para empezar, con los ácidos grasos individuales, el formulador tiene a su disposición los ácidos grasos de los aceites naturales que han sido seleccionados por comportamientos específicos en alquidales. El puede recurrir a las fuentes de su componente monoácido. (Aceite de tall, ácidos grasos, ácido benzóico, brea, ácido pelargónico). Como sea, seleccionando su materia prima de las fuentes de ácidos grasos, la química de los alquidales puede eliminar rápidamente tales inconvenientes en los ácidos no deseados como el ácido linolénico (que amarillea), así como ácido palmítico y esteárico (que producen sedimentación).

## 2.- Proporciona propiedades especiales en su comportamiento.

El orden de adición de los ingredientes (los ácidos grasos son inicialmente no combinados) puede ser controlado precisamente permitiendo la construcción predeterminada del polímero al nivel para dar una resina más dura con un alto grado en su comportamiento (rápido secado, alto brillo, considerable durabilidad).

## DESVENTAJAS

### 1.- Económica

Los ácidos grasos son invariablemente más caros que el aceite.

### 2.- Problemas de manejo.

a.- La naturaleza corrosiva de los ácidos grasos requiere el equipo necesario para la resistencia a la corrosión del equipo.

b.- Alto punto de congelamiento de ciertos ácidos grasos, o casualmente introduce la necesidad de calentar para el más fácil manejo de éstos como un líquido, sobre todo en épocas de clima frío.

c.- Son más susceptibles a decoloración durante el almacenamiento.

### Selección del solvente para la reducción de alquidales.

Solventes alifáticos del tipo de alcoholes no pueden ser usados, porque tienen poco o no tienen poder para disolver el anhídrido ftálico y no lavarían éste, sublimado en los tubos condensadores. Se requiere un valor mínimo de tauri-butanol al rededor de 70 para el solvente usado.

Por ejemplo, las siguientes concentraciones de solvente en la carga del alquidal darán las temperaturas de reflujo mostradas a continuación.

SOLVENTE	PORCIENTO	PUNTO DE EBULLICION °C
XILOL	3	251-260
XILOL	4	246-251
XILOL	7	204-210
GAS NAFTA	10	204-210

Alquidales largos son generalmente reducidos para su almacenaje o consistencia en su aplicación con solventes alifáticos, los alquidales cortos requieren solventes aromáticos con o sin mezclas de alcoholes u otros solventes polares como adelgazadores.

## Selección del catalizador.

El catalizador preferido para la alconólisis cuando se usa -  
 -nentaeritritol y aceite de soya es el litario, ya que éste da me -  
 -jores velocidades de esterificación, color equivalente y altas visce -  
 -sidades, que otros catalizadores, tales como sales de litio y calcio.

Es importante hacer notar que la selección del catalizador -  
 depende del sistema químico de que se trate.

La conversión del glicérido y poliol a un monoglicérido (di -  
 -gamos aceite de soya y glicerol para formar el monoglicérido de soya) -  
 -puede ser satisfactoriamente llevado a cabo sin catalizador, alcan -  
 -zando temperaturas suficientemente altas (550°F). De cualquier forma -  
 -es más fácil llevar a cabo la reacción a bajas temperaturas (450-480°F)  
 impulsando la reacción, usando el catalizador adecuado, acelerando la  
 reacción de conversión (10 a 20 veces) y disminuye marcadamente la -  
 -pérdida de volátiles. Se debe usar la menor cantidad posible de ca -  
 -talizador ya que éste promueve el desarrollo de color e influye en la  
 resistencia al agua y álcalis del producto.

TABLA # 10

## CATALIZADORES ADECUADOS EN LA ALCOHOLISIS

	bario	calcio	plomo	litio	sodio	zinc
OXIDO	X	X	X			X
HIDROXIDO	X	X		X	X	
NAFENATO	X	X	X	X		
TRICLOROATO				X		

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{PbO}$  son los catalizadores más comunes en la alcoholí -  
lisis, los cuáles son totalmente efectivos en niveles de 0.05 a 0.1%  
basados en el peso del aceite. Los catalizadores de bario se han en -  
contrado ser más efectivos que los de sodio, que aunque efectivos im -  
parten propiedades indeseables a la composición del alquidal, tales co -  
mo considerable desarrollo de color y lento secado. El ricinoleato de  
litio, recientemente introducido se ha encontrado poseer una activi -  
dad catalítica excelente, así como claridad en el producto formado, -  
en tanto que el calcio y el litargirio causan precipitación como f -  
talatos metálicos.

#### Esterificación.

Los catalizadores no son generalmente usados en la esterifi -  
cación, posiblemente debido al efecto catalítico de la catálisis en -  
la alcoholí lisis en donde se lleva a cabo un estado de esterificación.

## Condiciones de reacción:

## Orden de adición.

Se puede argumentar teóricamente que cualquier composición dada de un alquidial puede eventualmente alcanzar el mismo equilibrio en la estructura final, sin la menor consideración del orden en el que se cargan los reactivos. Pero el orden de adición es vitalmente importante en los sistemas de formulación a ser discutidas las óptimas composiciones del alquidial formado. La cuestión de cómo los polímeros alquidales son mejor unidos químicamente a esta óptima composición es una materia de la técnica de preparación. Los químicos versados en tecnología de alquidales, reconocen ampliamente la importancia de la secuencia de adición de los ingredientes de los alquidales usados.

Por ejemplo, en la preparación de alquidales a partir del glicérido, el primer estado de reacción siempre consiste en la formación del monoglicérido por medio de la adición del poliol al glicérido. Este es necesariamente el primer paso (alcoholólisis) porque: a).- la alcoholólisis convierte el poliol y el glicérido, ambos insolubles, en una fase homogénea de monoglicérido y b).- El monoglicérido formado proporciona una fase soluble para la adición del anhidrido ftálico.

En la preparación de alquidales a partir de ácidos grasos, el orden de adición vuelve a ser una vez más importante. Por ejemplo es generalmente concedido que las mejores propiedades físicas son obtenidas cuando la estructura molecular del polímero es predominantemente lineal y de alto peso molecular. Para llevar a cabo esto, un método propuesto estipula paso a paso la esterificación del ácido graso, en este procedimiento el alquidial es cocinado con sólo una porción del total de los ácidos grasos presentes (de 40 a 90 por ciento) para mantener una parte de esta cadena con una estructura lineal. Después el ácido graso sobrante se añade para completar la preparación.

Los alquidales cocinados por este método llamado técnica de alta polimerización, se dice, que son más viscosos y más brillantes que

aquellos cocinados por el método convencional que consiste en la adición total del ácido graso desde el principio de la reacción. Lo que es más, las películas de alquidales fabricados por el método de alta-polimerización se dice que tienen mayor velocidad de secado, proporcionando mayor flexibilidad, mejor adhesión, mejor resistencia a detergentes y soluciones alcalinas. Esta teoría solo ha sido confirmada parcialmente.

Ciertas diferencias significantes se han observado también para alquidales que son idénticos en composición química pero difieren en propiedades y comportamiento, dependiendo bajo cuál de los dos métodos son hechos, ya sea alcoholisis o procedimiento de ácidos grasos.

Una posible explicación de ésta diferencia es proporcionada por consideración de las diferentes velocidades de reacción entre los grupos  $-OH$  y  $-COOH$ , dependiendo de su localización específica en la molécula. La tabla # 11 muestra las relativas velocidades de reactividad de varios pares de grupos  $-OH/-COOH$  mostrados por orden descendente de reactividad.

TABLA # 11

DIFERENTES VELOCIDADES DE REACCION DE PARES DE GRUPOS  $-OH/-COOH$ 

Velocidad de reacción	Fuente de grupo $-COOH$ ANHIDRIDO FTALICO		Fuente de grupo $-OH$ GLICEROL	
	Primero (medio éster)	Segundo Acido Graso	Primario (alfa)	Secundario (beta)
Extremadamente rápido	X-----			X-----
Rápido	X-----			X-----
Rel. Rápido		X-----		X-----
Moderado			X-----	X-----
Lento			X-----	X-----
Muy Lento		X-----		X-----

Por el método de preparación de los ácidos grasos donde es -  
 tá libre de toda competencia entre los grupos  $\text{-COOH}$  (todos se añaden -  
 desde el principio) el grupo  $\text{-COOH}$  se retrasa después de unirse a un -  
 grupo  $\text{-OH}$  primario, de ahí que puede fijarse por conexiones con gru -  
 pos  $\text{-OH}$  secundarios. En el método del monoglicérido donde la competen -  
 cia se encuentra igualada, los grupos  $\text{-COOH}$  del ácido graso son delibe -  
 radamente reaccionados con los grupos  $\text{-OH}$  del glicerol después de que -  
 se ha añadido el anhidrido ftálico, y el grupo  $\text{-COOH}$  del diácido se -  
 pone en desventaja competitiva y se fija por una reacción con los gru -  
 pos  $\text{-OH}$  libres. Razonablemente las estructuras químicas de estas compo -  
 siciones de alquidales formados por los dos métodos se muestran en la -  
 figura de la siguiente página.

Una revisión de las dos velocidades de reacción muestra que  
 la reducción de número ácido, puede proporcionar mayor rapidez al final  
 de la reacción por el procedimiento de los ácidos grasos. A continua -  
 ción se presentan otras diferencias que han sido observadas para los -  
 dos procedimientos.

Para el procedimiento del monoglicérido (alcoholisis)

- a.- La velocidad de reacción baja a mayores números ácidos.
- b.- El proceso de gelación ocurre relativamente a altos valo -  
 res de números ácidos.
- c.- El alquidal tiende a ser marginalmente suave y mas mor -  
 dente
- d.- El alquidal tolera mayor cantidad de hidrocarburos alifá -  
 ticos.

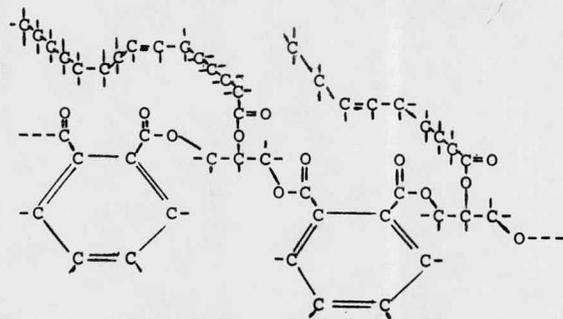
Para el procedimiento de ácidos grasos.

- a.- Los bajos valores de número ácido se obtienen mas rapida -  
 mente.
- b.- Se obtiene mayor cuerpo y gelación en los alquidales.
- c.- Los alquidales tienden a ser más duros y menos mordentes
- d.- Los alquidales toleran menos hidrocarburos alifáticos.

ALQUIDAL DE LONGITUD

LARGA.

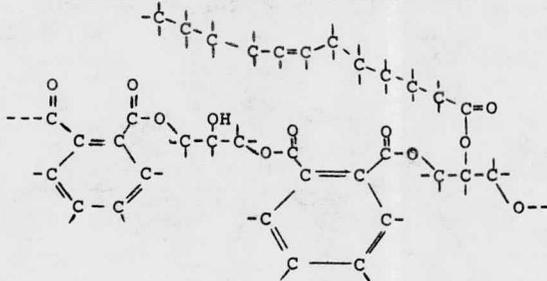
2 moles de ácido graso.  
2 moles de anhídrido ftal.  
2 moles de glicerol.



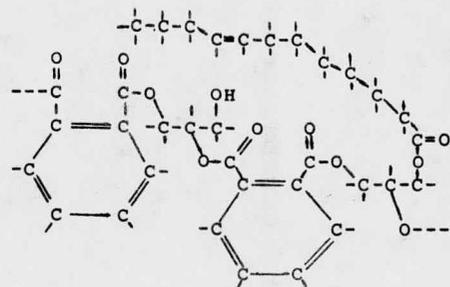
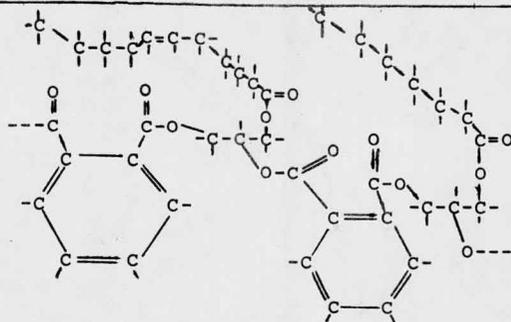
ALQUIDAL DE LONGITUD

CORTA.

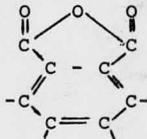
1 mol de ácido graso.  
2 moles de anhídrido ftal.  
2 moles de glicerol.



PROCEDIMIENTO POR ALCOHOLISIS



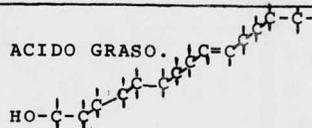
ANHIDRIDO FTALICO.



GLICEROL.



ACIDO GRASO.



Una marca en un átomo de carbono representa un átomo de hidrógeno.

### Velocidad de agitación.

La agitación es completamente necesaria para a) proporcionar un mezclado total entre todos los ingredientes inmiscibles (digamos aceite de soya y glicerol durante la alcoholísis) y b) para acelerar la alcoholísis, polimerización y reacciones paralelas. La velocidad de la reacción es promovida por la agitación de las moléculas reaccionantes, si falla la agitación se producen largos períodos de cocinado, e inferiores resinas alquidales.

La agitación es proporcionada por: elementos mecánicos (propelas, paletas y turbinas) y por burbujeadores (burbujeando un gas inerte a través de la mezcla de reacción). Los burbujeadores son también altamente efectivos para remover los productos de reacción liberados, tales como agua (removiendo el agua se permite que la reacción de condensación proceda) y contaminantes, tales como aire (el oxígeno origina que se desarrolle color en los productos debido a la oxidación)

#### Agitación mecánica.

El diámetro del agitador mecánico es generalmente del tamaño de una tercera parte del reactor y debe estar colocado en la parte inferior del mismo. Las revoluciones por minuto del elemento rodante son generalmente ajustadas a una velocidad de 30.5 cm/seg.

#### Velocidad de burbujeo.

Esto se puede hacer ya sea con nitrógeno o dióxido de carbono (los cuales dan sustancialmente resultados equivalentes), la efectividad del burbujeo depende de la velocidad del flujo y de la finura con la que el gas es dispersado a través del curso de la reacción.

Para la alcoholísis es satisfactoria una velocidad entre 0.1 y 0.2 cm<sup>3</sup>/min.

Para la esterificación una velocidad de 0.1 a 0.4 cm<sup>3</sup>/min es satisfactoria con la mayor cantidad de flujo aplicada al principio y la más lenta al final de la reacción.

La dispersión del gas va convenientemente acompañada por la -  
introducción del gas dentro de la mezcla de reacción a través de peque-  
ños hoyos finos barrenados dentro de un anillo tubular perforado y es -  
parcido sobre el fondo del reactor.

### Temperatura de reacción.

Es difícil el escoger una temperatura de reacción, una temperatura que es altamente elevada para permitir que se lleve a cabo la esterificación dentro de un período de tiempo razonable, pero a la vez tiene que ser adecuada, de tal forma que no cause descomposición, decoloración y/o una excesiva pérdida de material volátil a través de la chimenea.

Por ejemplo, una temperatura razonable de esterificación para preparar un alquidal de soya, glicerol y anhídrido ftálico es de  $450^{\circ}\text{F}$  ( $232^{\circ}\text{C}$ ). Si incrementamos la temperatura de  $450^{\circ}\text{F}$  a  $490^{\circ}\text{F}$  disminuye en una mitad el tiempo de proceso, pero sobreviene en exceso pérdida del material volátil. Bajando la temperatura de esterificación de  $450^{\circ}\text{F}$  a  $410^{\circ}\text{F}$  se dobla el tiempo de proceso, no haciendo económico éste desde todos los puntos de vista.

La temperatura de reacción en diferentes estados también — puede ser influenciada por otros posibles factores como son el punto de fusión de las diferentes materias primas usadas.

## Pérdida de material.

La pérdida de material puede ser física (derramamientos, volatilización, sublimación, sedimentación, residuos de filtración, adherencias en el recipiente) ó química (evolución de gases, subproductos durante la reacción química).

Pérdidas físicas durante los procesos convencionales generalmente caen dentro de los valores enlistados a continuación:

-----	
-----	
PERDIDA EN PESO	
-----	
Barnices oleoresinosos	2-8%
Resinas alquidálicas	1-5%
Solventes adelgazadores	1-3%
Filtración	1-2%
-----	
-----	

Esta pérdida de material debe tenerse en cuenta cuando se llevan a cabo formulaciones prácticas de alquidales. Por ejemplo, pérdidas en la chimenea de los productos que tienden a emigrar hacia la parte superior durante el proceso de fusión.

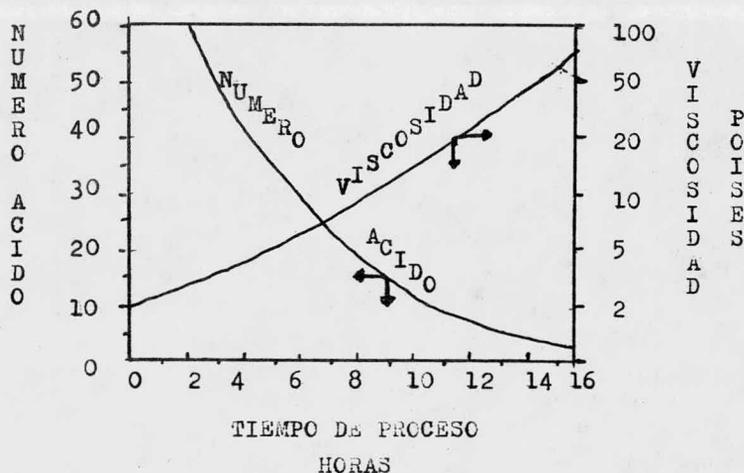
Durante el proceso de solvente, estas pérdidas tienden a ser menores. De aquí que cuando se formulen alquidales por el método de fusión éstas deben ser ligeramente incrementadas en el contenido de anhídrido ftálico en el cocinado de éste ó en el contenido de glicerol en el cocinado de ácido isoftálico para compensar la pérdida física que normalmente ocurre.

### Control de la reacción.

El proceso del cocinado de una resina alquidal es generalmente seguido y controlado por periódicas verificaciones de los valores de número ácido y viscosidad del alquidal.

El número ácido es un índice de la proporción de la reacción completada y la viscosidad indica un índice del tamaño y complejidad del polímero alquidal formado.

Como se enfatizó anteriormente, la composición ideal del alquidal debe ser procesado a la más alta viscosidad posible. Para controlar la reacción se puede hacer una práctica común, graficando: a) el logaritmo de los valores de viscosidad contra el tiempo de reacción y b) el valor ácido de la composición del alquidal contra el tiempo de reacción. Con tales curvas graficadas, como se muestra a continuación en la figura, el curso de la formación del alquidal puede ser rápidamente visualizado y periódicamente estimar el tiempo de reacción y su procedencia correcta



GRAFICA CONVENCIONAL DEL NUMERO ACIDO Y VISCOSIDAD CONTRA EL TIEMPO DE REACCION.

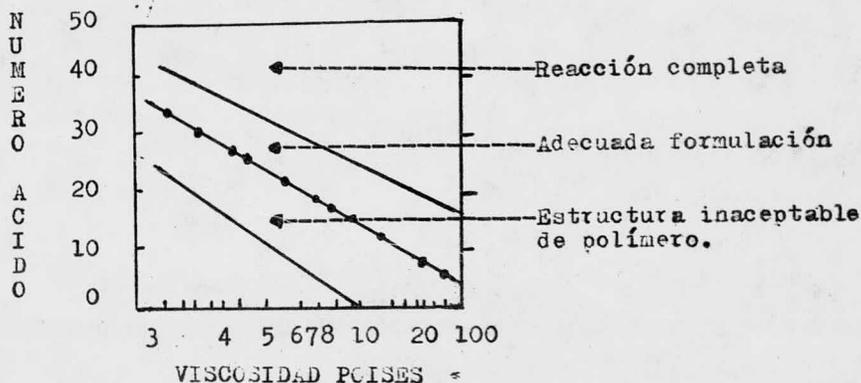
Un excesivo aumento en la viscosidad indica que el proceso se encuentra fuera de control. Alternativamente una falla en el incremento de la viscosidad indica que una estructura propia del polímero no se ha formado.

Tal gráfica de valores de número ácido y viscosidad contra el tiempo es indispensable para saber que está sucediendo en el reactor.

También existe un segundo método que es menos bien conocido y consiste en graficar los mismos datos, y debe recibir mayor atención que la que ha recibido en el pasado ya que proporciona información — suplementaria estimando el número ácido de un alquidal a su punto de gelación, éste predice por medio de los valores de número ácido y viscosidad obtenidos durante el tiempo de cocinado en el principio de la reacción.

Este método consiste en graficar el número ácido contra su respectiva viscosidad recíproca. La gráfica muestra una línea recta — que se debe intersectar a la escala de número ácido y se obtiene el valor correspondiente de número ácido al punto de gelado.

Como una experiencia es bien sabido que hay una relación razonable entre el comportamiento del alquidal formado y el control de la viscosidad ya sea durante su formación o almacenaje, éste es obtenido cuando el alquidal es cocinado dentro de cinco unidades de número ácido cercanas a su punto de gelación. De ahí que, el proceso de un alquidal, es bien establecido para terminar el proceso por una simple adición de 5 unidades de número ácido al valor estimado como punto de gelación.



## Control de calidad.

En el capítulo correspondiente a análisis de los diferentes tipos de procesos se cita un caso práctico, en donde se esterifica pentaeritritol con brea y anhídrido ftálico, usando como aceite el de linaza. Para este caso práctico los datos obtenidos en laboratorio son:

HORA	TEMPERATURA	DATOS
9.00	Temperatura ambiente.	Cargar aceite y pentaeritritol.
9.15	240°C	agregado de litargirio
9.45	240°C	monoglicérido soluble
10.00	170°C	todo cargado
10.30	260°C	
11.30	260°C	viscosidad <u>Al</u> a 45% sólidos 23 acidez
12.30	260°C	A+ 19.3 "
13.30	260°C	B-C 16.3 "
14.30	260°C	D 13.9 "
15.30	260°C	E-F 12.5 "
16.30	260°C	cortada.

Cuando el número ácido y la viscosidad son correctos se enfría la resina a 210°C y se corta (se disuelve) con la cantidad adecuada de gas nafta.

Las constantes obtenidas de éste producto son:

Peso específico	= 0.935
% Sólidos	= 59%
Acidez	= 13
Color G.	= 8
Viscosidad a 60%	= Z <sub>1</sub> -Z <sub>3</sub>
Viscosidad a 45%	= H-I

El primer punto en el que se debe empezar el control en la fabricación de la resina es en la formación del monoglicérido y se

comprueba por medio de la alcoholólisis, en donde se prueba si se ha formado el suficiente monoglicérido para que el anhídrido sea soluble en la mezcla, el método más rápido y exacto es efectuando la disolución de una parte del monoglicérido en dos o tres partes de metanol o etanol al 80%, si la solución resultante es transparente es indicación que hay bastante monoglicérido para hacer homogénea la reacción.

El mejor método para controlar la reacción es valorando la esterificación y polimerización que se efectúa. La esterificación se valora midiendo el número ácido, valor que es proporcional al ácido que aún está libre, en tanto que la polimerización se mide por la viscosidad del producto, la que se mide al final disolviendo la resina en el disolvente adecuado.

#### Propiedades y métodos de prueba.

Algunas de las propiedades que se determinan a los barnices o resinas líquidas son llamadas constantes y fueron mostradas anteriormente con sus valores obtenidos.

Porcentaje de sólidos

Viscosidad

Color

Número ácido

Peso específico

Existen también las propiedades de los barnices y los métodos de prueba que se usan para medirlos son:

Estabilidad en el envase

Propiedades de aplicación

Secado

Formación de arrugas

Brillo

Dureza

Flexibilidad

Resistencia a la abrasión

Resistencia al agua

Resistencia al álcali.

Color de la película y posterior amarillamiento.

Resistencia a la intemperie.

Pruebas especiales para usos especiales.

No todas estas pruebas se requieren para un barniz simple, - sin embargo, muchas de ellas se aplican a gran cantidad de barnices.

Por lo que respecta a las propiedades llamadas constantes, - los métodos de prueba fueron especificados en el capítulo correspondiente a control de calidad de materia prima y son aplicables en la -- misma forma a materia prima que a producto terminado.

Verificación de las propiedades.

En este punto analizaremos la verificación de cada una de las "Propiedades" ya mencionadas.

I) Las formas más comunes de inestabilidad en el envase son - el espesamiento, sedimentación y formación de natas, factores que dan - a la película final aspecto turbio y moteado. Si se desea acelerar los resultados manteniendo la temperatura alta o baja, sólo se obtendrá un resultado no preciso pero para obtener uno definitivo se requiere un - almacenamiento a temperaturas normales de 6 a 12 meses.

II) Las propiedades de aplicación incluyen: fluidez, nivelación y colgado, aunque hay instrumentos para medir la fluidez de barnices claros no presentan este problema y no hay necesidad de hacerles esta prueba.

La fluidez, nivelación y colgado de un recubrimiento, es una medida de la capacidad que posee el mismo para fluir y borrar cualquier irregularidad en la superficie, tal como marcas de brocha o huecos y - cráteres producidos por el proceso mecánico de aplicación del recu - brimiento.

El método para medir las propiedades mencionadas es el si - guiente: el recubrimiento de prueba se aplica sobre una superficie lisa, por medio de una hoja metálica diseñada especialmente en pares de franjas paralelas unas a otras y de espesor de película variable. La apli - cación se deja secar y se cuenta por un lado, el número de franjas - - que han fluído completamente juntas y por otro lado las que han fluí-

do parcialmente juntas.

Al final los resultados se reportan en una escala de Q a 10 basada en el número de pares de franjas paralelas que han fluído juntas.

III) Las etapas de secado que frecuentemente se especifican son: secado al tacto, secado libre de polvo, secado libre de bordos y película dura. La etapa más importante es la última, ya que queda lista para aplicar una segunda capa.

Los estudios sobre el secado de las pinturas deben hacerse en condiciones lo más semejante posible, a las que encontrará el acabado durante el servicio. Esto es indispensable, puesto que los cambios químicos en la película, que son afectados por los secantes, influyen grandemente en el comportamiento del acabado.

Los factores inter-relacionados con el proceso de secado son:

- a) La elección del sustrato
- b) El método de preparación del sustrato
- c) El método de aplicación
- d) El espesor de la película.

Todos estos factores deben controlarse para que se ajusten lo más que sea posible, a las condiciones reales del servicio, sin ninguna alteración. Siendo necesario a veces alterar nuestras condiciones de prueba, tratándose de anticiparse a problemas que puedan surgir, olvidándose del propósito inicial y efectuando posiblemente pruebas que no miden correctamente las propiedades que se trataban de evaluar.

Es axiomático que el tipo de sustrato usado es importante, puesto que está relacionado con la penetrabilidad de la pintura, por ejemplo, la pintura de un panel de vidrio no puede compararse realmente con la de un panel de madera, debido a la porosidad de ésta. Debe usarse el mismo sustrato, para poder establecer la apropiada correlación entre pinturas, y debe indicarse el sustrato usado.

Es importante preparar el sustrato de la misma manera que el sustrato real en servicio, si se requiere un primario, debe ser el mismo que utilizará en el servicio. Además, cualquier método de limpieza del sustrato debe ser igual al usado en el servicio.

La aplicación de la película debe ser en la misma forma que

se utilizará en el servicio o similar. Debe aplicarse y medirse determinado espesor de película, fijado de antemano, tanto en la película seca como húmeda, puesto que los métodos ordinarios de aplicación dan un espesor de película medible con exactitud y que puede predecirse — por anticipado.

Las pinturas y barnices difieren grandemente en su comportamiento a diferentes espesores de película. Deberán efectuarse pruebas en películas de espesor controlado, a fin de establecer una buena correlación. Insistimos en que el espesor de la película corresponda al que tendrá la pintura en el servicio real.

El espesor de la película depende de:

1.- La viscosidad del material aplicado.

2.- La temperatura de los materiales aplicados, así como la del sustrato y del aplicador.

3.- El método de usar el aplicador.

Las cuatro principales variables que afectan el secado de la película son la humedad, la temperatura, la luz y la circulación del aire.

La humedad tiene definida influencia sobre ciertas pinturas. El efecto puede observarse fácilmente en la opalescencia de las lacas y otras pinturas. Asimismo, las pinturas adelgazables con agua resultan influenciadas por la humedad del medio ambiente, puesto que la rapidez de la evaporación del agua de la película de pintura está relacionada con la temperatura ambiente.

La temperatura es un factor muy importante en el secado de las películas. Por ésta razón debe mantenerse constante la temperatura durante las pruebas, a menos que se especifique lo contrario en el procedimiento de la prueba.

La luz y la circulación del aire son importantes, pero se dificulta su medición y control. Se han efectuado algunos trabajos acerca de la influencia de la luz y la circulación del aire sobre el secado de las películas, pero los resultados no son tan importantes como los realizados en relación con la humedad y la temperatura.

Las únicas etapas que tienen importancia para barnices comerciales son el secado libre de polvo y la película dura. La necesidad de realizar la prueba de formación de arrugas en la película final se-

reducen a fórmulas nuevas que contienen aceite de china, aceite de oiticica y aceite de ricino deshidratado, puesto que son los materiales que más problemas presentan.

V) Brillo.— El brillo de los barnices puede medirse adecuadamente, inspeccionando la aplicación en la que se realizó la prueba de secado, sin embargo en los barnices que son mate, se requiere una prueba especial para medir el grado de mate como medio de controlar el brillo.

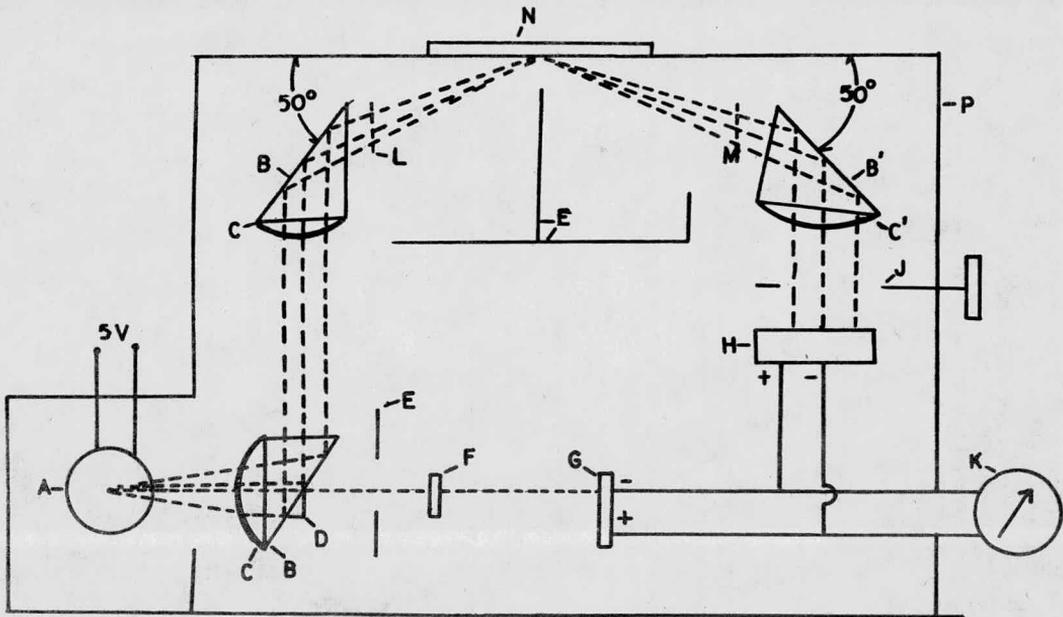
La medida del brillo se puede hacer con un brillómetro u otros instrumentos equivalentes. Existe una gran cantidad de métodos para medir el brillo, así como sus respectivos instrumentos, tan sólo citaremos algunos de ellos, ya que sería imposible abarcar todos.

El brillo de una superficie se define como el radio de luz reflectada de la superficie de luz incidente sobre la superficie, cuando los ángulos de incidencia y reflectancia son iguales numéricamente pero de signo opuesto. Los ángulos son medidos en un plano vertical a la superficie de prueba. En otras palabras, el brillo es una medida de lo bien que una superficie funciona como un espejo. En la realidad el espejo perfecto no existe. (20)

#### Brillómetro Williams

Este es un brillómetro fotoeléctrico, es un diestro arreglo de prismas para obtener altos ángulos de incidencia y reflexión, tal como  $75^\circ$ ,  $80^\circ$  y  $85^\circ$ . Fue designado por el departamento de investigación de C.K. Williams & Co. A es una lámpara de 6 volts, que se aplica sobre la muestra N por medio de lentes C y prismas B, éste es reflectado sobre la fotocelda H por medio de los prismas B' y los lentes C'. Las partes L y M contienen 3 aberturas cada una. Cuando las aberturas superiores se abren, los ángulos de incidencia y reflexión son de  $85^\circ$ . Las aberturas medias y bajas dan ángulos de  $80^\circ$  y  $75^\circ$  respectivamente por medio de los pequeños prismas D cementados sobre los prismas bajos, un pequeño rayo cae sobre la fotocelda G. E es un escudo que previene que éste se desvíe y caiga sobre las fotoceldas. Para hacer lecturas el aparato es estandarizado colocando una superficie de vidrio como referencia sobre la apertura N. La escala F es colocada a 100 y la luz apagada. El diafragma J es ahora ajustado en forma que la corriente pase a través de las fotoceldas G y H hasta ser iguales indicando una lectura de cero en la escala del galvanómetro K. El estándar

en N es ahora reemplazado por la muestra y se lleva la lectura del galvanómetro a cero, ajustando la apertura F. La lectura se hace directamente en la escala de F.



Brillómetro Williams.- El uso de prismas crea un aparato compacto para la medición del brillo a grandes ángulos, necesarios para diferenciar superficies de bajo brillo.

### Comparador de brillo Hunter.

Este aparato es similar a el comparador Sward-Levy. En éste se compara la diferencia en dos ranuras iluminando a diferentes materiales, las ranuras son circulares, y se pueden colocar sobre los paneles sin importar su orientación. Se usan dos ranuras, llamadas tarjetas, que se usan una para la superficie en prueba y otra para la superficie de comparación. Este nos da una aproximación numérica del valor del brillo.

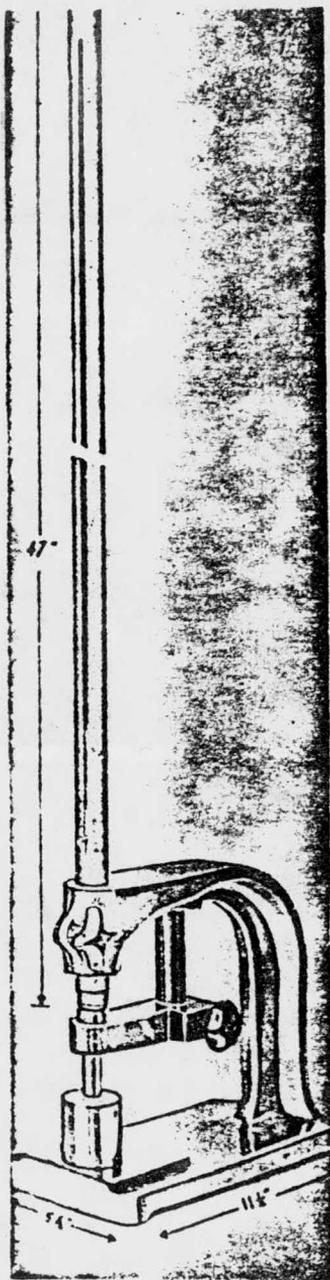
VI) La medición de la dureza por medio del método de raspar con la uña la aplicación, es la prueba rutinaria a barnices arquitectónicos. La prueba puede hacerse usando la aplicación en la que se hizo la prueba de secado. El instrumento usado normalmente es el péndulo de dureza Sward. Consiste en dos hojas cortantes planas de 4 pulgadas y cromadas, con anillos de bronce espaciados una pulgada aparte. Las amplitudes de las oscilaciones son marcadas por dos tubos a un nivel. El nivel de la izquierda marca el inicio de la prueba, en tanto que el de la derecha marca el fin de la prueba. Para hacer la prueba se coloca el péndulo sobre el panel a probar y éste se mueve hasta que alcanza el nivel de la derecha, el número de oscilaciones del péndulo multiplicado por dos es el valor obtenido, se puede usar para mayor exactitud el valor obtenido en dos mediciones. Este péndulo puede ser usado para medir el tiempo de secado.

#### Método de dureza por medio de un lápiz.

Este método está sujeto a gran cantidad de errores, ya que intervienen varios factores no controlables, se ha encontrado que la mejor posición del lápiz con respecto al panel es formando un ángulo de  $45^{\circ}$ . Este método consiste en rayar la superficie recubierta con lápices de diferentes durezas, observando si existe alguna ruptura en el recubrimiento. Los resultados se reportan como el número de dureza de lápiz anterior a aquel en donde se observó alguna ruptura en el recubrimiento.

Existe otra prueba que puede ser considerada como de dureza, es la prueba de impacto Gardner, se hace por medio de un aparato como el que se muestra en la siguiente figura y consiste en un rodillo de acero vertical que se encuentra fijado a una base por medio de una

guía, una escala a lo largo del tubo nos da valores de pies por libra de impacto de 0 a 32 en intervalos de dos en dos. Se acomoda el recubrimiento en la base del aparato y se deja caer el tubo a diferentes valores de impacto, observándose las variaciones en el recubrimiento - prueba



APARATO UTILIZADO PARA MEDIR LA PRUEBA DE IMPACTO GADNER.

VII) La buena flexibilidad se supone algunas veces que es una cualidad para todos los recubrimientos, sin embargo es obvio que mucha flexibilidad no es ventajosa en barnices para algunos usos, tales como pisos y adornos interiores. Por otro lado si se le da mucha importancia a la flexibilidad se pueden perjudicar muchas otras propiedades, especialmente la dureza. La flexibilidad se determina principalmente en películas aplicadas sobre vidrio o en películas estañadas y completamente secas. Las pruebas cualitativas se hacen raspando las películas con la uña o con una navaja. Las pruebas cuantitativas se hacen adicionando al barniz determinadas cantidades de una resina frágil, la cual se aplica sobre una lámina estañada, se seca y se dobla la lámina con el lado recubierto hacia afuera.

VIII) La resistencia a la abrasión se compone de propiedades más específicas, incluyendo dureza, flexibilidad y resistencia de la película.

Existe también gran variedad de métodos para medir la abrasión, un aparato usado para esta medición es la máquina para medir abrasión de Parlin. Este consiste esencialmente en un instrumento abrasivo que se mueve a través de una línea hacia atrás y adelante sobre el recubrimiento por medio de un motor. Se lleva un conteo del número de golpes para determinar las condiciones de la medición. La presión puede ser variada añadiendo peso al instrumento.

IX) Existe la creencia de que un barniz debe poseer un alto grado de resistencia al agua para que sea un producto de primera calidad. Esta suposición ignora las condiciones de servicio y la experiencia práctica. Los barnices para muchos casos no reciben exposición prolongada al agua. Cualquier barniz típico posee resistencia al agua, lo que llena los requerimientos normales de servicio.

X) La resistencia a álcalis se prueba por medio de una exposición controlada en tiempo y concentración, dependiendo de las condiciones de prueba y dependiendo esto, a su vez, del uso que van a tener estos recubrimientos.

XI) El color de la película se determina rápidamente sobre

películas de espesor controlado de vidrio blanco. El cambio de color se puede medir por la exposición de las láminas aplicadas a un aparato que da luz de ocaso y luz de día. Cuando predomina el efecto del aceite, el amarillamiento es mayor en la luz del ocaso.

Cuando el efecto de la resina es mayor, el cambio de color usualmente es mayor en la luz de día. El amarillamiento es más crítico para barnices que se usan como vehículos de esmaltes claros, blancos o ligeramente coloreados.

XII) La resistencia a la intemperie es la propiedad más difícil de evaluar. Cuando se usan láminas de madera como prueba, el barniz puede no tener mayor influencia sobre los resultados de otros factores: La clase de madera, la muestra particular y los métodos de acabado de las láminas de madera.

Se considera que estas pruebas son costosas, y el resultado obtenido no se puede considerar como definitivo debido a que existen muchas variables difíciles de controlar, pero son importantes porque nos dan una idea de cómo los cambios afectan en la composición de la pintura, ya sean éstos, cambios de temperatura o cambios locales.

VI.- APLICACION

Aplicaciones prácticas de las resinas alquidales en el campo de tintas, pinturas y recubrimientos industriales.

1.- Características principales y definiciones de:

- a) Tintas de impresión
- b) Pinturas
- c) Recubrimientos industriales

2.- Diferencia entre pintura y tinta

- a) Tamaño de partícula del pigmento (relaciones con el vehículo)
- b) Diferencias en la aplicación
- c) Características que las diferencian

3.- Sistemas de aplicación (curado)

Tintas ( offset, imprenta, rotograbado, flexografía, screen - process)

Barnices (barnizado con rodillo, esreado, etc).

Pinturas (brocheado, esreado, aplicación con rodillo).

4.- Formulación, papel del barniz alquidal.

Tintas.- Offset, imprenta (ejemplo de alquidales de secado al aire).

Pinturas.- Brocheado (ejemplo de alquidales de secado al aire).

Recubrimientos industriales (aplicación sobre metal) (ejemplos de alquidales para horneado)

La reacción química fundamental que interviene en la producción de una resina alquidial o sea la esterificación de un poliácido con un polialcohol, era conocida y estudiada aproximadamente a mediados del siglo pasado. Sin embargo no se explotó comercialmente hasta que el anhídrido ftálico se produjo a bajo costo, después de la primera guerra mundial.

Los alquidales puros formados por la reacción anteriormente descrita tienen una aplicación muy limitada, sin embargo si se modifican, particularmente con ácidos grasos o aceites, estos alquidales puros se transforman en productos útiles en la industria de tintas, pinturas y recubrimientos.

Existen varias clasificaciones de los vehículos alquidálicos, una de ellas, se basa en el secado o curado de éstos.

#### Alquidales

- 1.- Secado al aire
- 2.- Convertibles por medio de calor

1.- Alquidales de secado al aire.- Se utiliza como modificantes, aceite de soya, linaza, ricino deshidratado, así como sus respectivos ácidos grasos. Donde se requiere un secado muy rápido se utiliza aceite de linaza o ricino deshidratado, éste último dará mejor color y buena retención del mismo.

Sin embargo, donde se requiera un precio bajo y el color así como el secado excepcionalmente bajo no sean muy importantes, se preferirá la soya como modificante.

Alquidales convertibles con calor.- Se conocen como alquidales plastificantes y se usan en conjunto con resinas que también se endurecen con el calor; en éste caso se modificarán con ácidos grasos o aceites no secantes, tales como coco, algodón, y ocasionalmente ricino. El curado y la dureza se obtienen con la conversión por medio del calor de resinas, tales como la melamina y urea formaldehído, la resina alquidial actúa principalmente como plastificante para estas resinas que son generalmente muy quebradizas.

Resinas alquidales en tintas de impresión.

a) Definiciones generales

b) Aplicación de las alquidales en cada uno de los procesos.

**Tinta de impresión.**— Es una mezcla de material colorante, un vehículo formado por aceites o resinas y solventes, así como frecuentemente ceras o materiales grasos.

Como todas las definiciones generales, ésta requiere una ampliación considerable para tener un valor práctico.

La tinta debe poseer características físicas apropiadas tales como: viscosidad, longitud, flujo y mordencia para adaptarla al tipo particular de proceso de impresión, así como al material que se va a imprimir. Cada tipo de prensa y cada variedad o grado de material que se va a imprimir, requiere una tinta de características físicas diferentes para asegurar que ella se distribuirá propiamente y se transferirá correctamente desde el tipo o placa al papel u otro material por imprimir. La tinta debe secar suficientemente rápido para permitir que las hojas de papel se puedan manejar en un tiempo razonable sin repintarse o borrarse. Además de estas propiedades generales, es muy importante que la tinta imprima un número suficiente de impresiones por kilogramo, o sea que tenga un rendimiento apropiado y conveniente. Muchas otras propiedades, tales como la resistencia a los ácidos, álcalis, parafina, luz solar, solventes, pueden ser requeridos y se obtienen por medio de formulaciones adecuadas y la relación de materias primas convenientes.

Las tintas de impresión se dividen en cuatro grandes grupos, de acuerdo con el tipo que se trate: 1.— de imprenta; 2.— litográficas; 3.— para rotograbado ;4.— flexográficas, correspondiendo éstos a los procesos más importantes de impresión.

Los vehículos alquidales se utilizan para formulaciones en tintas litográficas y de imprenta, por tanto se explicarán solo éstos procesos:

En imprenta se utilizan superficies de relieve o tipos; esta clase de impresión pone en contacto la tinta esparcida en el tipo con el papel directamente. Las tintas para imprenta consisten en pigmentos suaves molidos en vehículos de aceite de linaza, espesados con calor o resinas alquidales a base de aceites secantes. Ya que el papel u otras superficies en las cuales se imprime, son generalmente semi-absorbentes, las tintas deben secar principalmente por oxidación del vehículo. Estas tintas deben ser largas en naturaleza y poseer considerablemente alta mordencia o pegajosidad, de tal forma que se transfieran propiamente

del tipo al papel o superficie a imprimir. En términos reológicos, estas tintas poseen viscosidades semi-plásticas.

Papel de las resinas alquidales en tintas para litografía.

El proceso litográfico es en nuestros días, tal vez el más importante si nos referimos al volumen de trabajo y calidad obtenidos por este tipo de impresión. Solamente en E.U. es una industria que genera 5 billones de dólares anualmente.

El proceso litográfico incluye todas aquellas formas de impresión a partir de superficies planas o ligeramente grabadas, tales como la litografía offset, offset seco, offset sobre lámina, etc.

El principio en el que se basa (con excepción del offset-seco) es que la grasa y el agua, son mutuamente repelentes, o sea que el proceso depende de tener un área receptiva a la tinta y un área repelente a ella (receptiva al agua) en la placa de impresión.

El principio de la litografía fue descubierto por el Bávoro - Senefelder en 1706.

Este proceso actualmente se caracteriza por la habilidad de reproducir impresiones finas y bien recortadas, y se prefiere cuando se van a imprimir posters, calcomanías, formas para negocios, certificados de acciones, diplomas, etiquetas, ilustraciones para libros finos, decoración de lámina para botes, latas, etc. Así como en la industria de publicaciones y periódicos.

Ejemplo de una formulación de tinta litográfica que se usará para reproducir fotografías de un libro fino hecho con papel couché.

En este caso se usará una tinta de las llamadas "Quick-setting" o de rápido secado, cuya aplicación principal es en la impresión de papeles absorbentes y recubrientes. Estas tintas se basan en vehículos compuestos de soluciones coloidales de hule ciclizado o hule natural y resina sintéticas en solventes derivados del petróleo, de alto punto de ebullición. Se incluye generalmente entre 15-25% en peso de una resina alquidial de bajo número ácido y lax a un contenido de aceite.

Entre mayor es el cociente resina sintética + resina alquidial/hule ciclizado, es más lento el secado de la tinta, pero se mejora la humectación, el flujo y la distribución de ésta. Los principios fisicoquímicos en los que se basa el éxito de esta resina se refieren al hecho de que tan pronto se imprimen las tintas en papel absor-

bente, una porción del solvente se absorbe a través de las fibras del papel, forzando a que se gele la porción de tinta que queda en la superficie, o sea que se seque. Para lograr una película de tinta dura, se agrega un poco de secante oxidante a la formulación para que actúe sobre el vehículo alquidial. Los secantes generalmente usados son jabones metálicos.

## TINTA

## % PESO

56.00	Barniz (fenólico-hule ciclizado)
15.00	Alquidial
20.00	Pigmento
3.00	Secante (6% calcio)
1.00	Antioxidante
5.00	Solvente hidrocarburo

-----  
100.00

El pigmento se muele con el vehículo en un molino de 3 rodillos y se ajusta su viscosidad en una mezcladora.

La resina alquidial debe tener:

- 1.- Un nivel aceptablemente bajo de sensibilidad al agua
- 2.- Un número ácido entre 10-15
- 3.- Una viscosidad alta ( $Z_2$ )

La formulación alquidial propuesta sería:

Aceite de linaza	62.95
Trietilo <sup>1</sup> propano	12.00
Acido isoftálico	25.00
Catalizador	00.05

-----  
100.00

## Discusión:

La resina propuesta es una resina alquidial que secará por el mecanismo de oxidación, ya que se partirá de un aceite secante, además se ha comprobado prácticamente que los alquidales formulados con ácido isoftálico humectan mejor los pigmentos, dando como resultado tintas y pinturas de mejor fluidez y mejor brillo.

Los alquidales de isoftálico-aceite de linaza tienen mejor capacidad de carga de pigmento sin perder sus propiedades reológicas.

Ejemplo de una tinta para imprimir sobre lámina.

La impresión sobre lámina es una parte del proceso de la fabricación de productos tales como latas de cerveza, botes para alimentos, tapas para frascos de café, conservas, etc.

Ya que estamos tratando de productos que contendrán alimentos, la formulación y los ingredientes que intervendrán en estos productos tienen que ser cuidadosamente seleccionados.

Las bebidas y alimentos en general, en el procedimiento de enlatado son sometidas a pasteurización o proceso a alta presión, esto es con el fin de evitar descomposición a causa de bacterias. La pasteurización consiste en sumergir la muestra en agua (y vapores) sometiéndolo a ebullición por un intervalo de 1/2- 1 hora.

El proceso a alta presión o alto proceso consiste en someter las latas con alimentos bajo una presión de 15 lb/in<sup>2</sup> por un período de 90 minutos, alcanzando temperaturas del orden de 100°C.

Como es de suponerse los barnices interiores, exteriores, tintas y recubrimientos no deben cambiar bajo estas condiciones de trabajo.

Ejemplo de una tinta de impresión sobre lámina:

- 40.00 Alquidial
- 50.00 Pigmento blanco
- 1.5 Secante
- 2.0 Entonador azul
- 6.5 Solvente

El alquidial propuesto se formulará de la siguiente manera:

65.07	aceite de cártamo
00.03	trifenil fosfito
12.00	pentaeritritol
22.90	anidrido ftálico
-----	
100.00	

Este barniz dará la mordencia necesaria para transferir la tinta de la fuente a la lámina a través de la batería de rodillos de la máquina offset. Se escogió el aceite de cártamo como modificante, ya que es el mejor para evitar el amarillamiento (notar que la tinta es blanca) y además el vehículo soporta la prueba de pasteurización necesaria para una impresión en botes de cerveza.

Este vehículo y tinta secarán por los mecanismos de oxidación - polimerización.

La polimerización se cataliza con la temperatura ya que la lámina después de ser impresa es sometida a un ciclo de horneado (usualmente 140°C por tiempo de 10 minutos)

Para catalizar la oxidación, se agrega a la tinta entre 1.5 y 3.0 % en peso de secante, usualmente una sal de manganeso, ya que este secante es del tipo "capa intermedia" muy útil para este tipo de formulación (si pusieramos una sal de cobalto, se oxidaría solamente la superficie de la película de tinta).

### Aplicaciones en pinturas.

Aun cuando los ingredientes o materias primas usadas en tintas y pinturas son casi los mismos, la diferencia entre unas y otras depende de los métodos de aplicación y el uso final. Así, en pinturas se pueden usar pigmentos cuyo tamaño de partícula es muy grande en comparación con aquellos usados en tintas, la razón es evidente si tomamos en cuenta que una aplicación con brocha dejará una capa de película 10 veces más gruesa que la dejada por una impresión offset.

Por esta razón las tintas para offset requerirán muy altas cargas o concentraciones de pigmentos, mientras que las pinturas necesitarán mucho menos concentraciones para dar la misma impresión visual de tono y color, (en las tintas se utiliza por tanto mayor cantidad de pigmento, usándose en las pinturas mayor cantidad de ampliadores o "extenders", lo que las hace más baratas.

En cuanto a los vehículos, los alquidales juegan un papel importante en la actualidad, principalmente en pinturas de secado al aire para exteriores, tanto en el campo industrial como en el doméstico.

Hemos insistido que una resina se formula teniendo en cuenta el uso final del producto, el precio de su fabricación y la disponibilidad de materias primas.

Para ejemplificar esta sección, presentaremos las formulaciones de un acabado blanco para metal de secado al aire y un esmalte para metal horneado.

#### Acabado blanco de secado al aire.

%	
56.00	Resina alquidial
20.00	Dióxido de titanio rutilico
9.00	Carbonato de calcio
2.00	Octoato de calcio (4%)
0.40	Naftenato de cobalto (6%)
0.60	Naftenato de plomo (24%)
12.00	Gas nafta

---

100.00

Este acabado se aplicará por aspersión, de tal manera que se ajusta la viscosidad con gas nafta.

Este es un acabado de relativamente bajo costo y buen poder cubriente.

La resina alquidal propuesta para este tipo de acabado es:

%	
45.00	aceite de soya
15.00	glicerol
35.00	anhidrido ftálico
00.03	naftenato de calcio
4.97	gas nafta

viscosidad 150 p.

número ácido menor de 10

color gadner (50% toluol) 6 máximo

peso específica = 1.08

Esmalte de horneó

%	
40.50	resina alquidal
30.00	Dióxido de titanio
3.00	xilol
2.00	glicol butílico
22.00	resina de melamina-formaldehido
2.50	golvesso 100

Ciclo de horneó = 30 min a 120°C

Aplicación: Esmalte de horneó para metal de alto brillo, muy buena resistencia y flexibilidad dada por la resina alquidal. (Entre más melamina se incluya más dureza se obtiene en el esmalte pero menos flexibilidad)

El alquidal propuesto es el siguiente:

%	
38.00	aceite rico en ácido linoleico
14.57	glicerol
0.03	naftenato de calcio
42.00	anhidrido ftálico
5.40	xilol
<hr/>	
100.00	

Viscosidad = 20-30 p  
viscosidad gadner = Y-Z  
número ácido menor de 10  
color gadner = 5 máximo  
pese específica = 1.0

El empleo de los alquidales en recubrimientos de superficies surgió al necesitarse modificadores de naturaleza resinosa en acabados para automóviles, fabricados a base de nitrocelulosa. El excelente resultado que dieron, condujo al uso de productos oxidantes para reemplazar algunos barnices oleorresinosos de secado al aire y acabados para horneado. A medida que se obtuvo más conocimiento en este campo se fue mejorando la técnica de producción, y ampliando las investigaciones, de suerte que se puede disponer de una amplia variedad de alquidálicas de muy buena calidad.

En el campo de pinturas y recubrimientos industriales se han encontrado grandes ventajas al experimentar modificaciones de resinas alquidálicas, algunos ejemplos se muestran en seguida.

Modificaciones con monómeros acrílicos para producir por ejemplo los alquidales metacrilados, algunos de ellos suelen ofrecer las ventajas de secado excesivamente rápido, del orden de 30 minutos a una hora, estos acabados también poseen excelente adherencia (especialmente al aluminio y al cobre) y excelente durabilidad. A causa de la modificación con acrílico, la retención del color es mucho mejor, así como la resistencia química si lo comparamos con el alquidal puro. La combinación con resinas de melamina-formaldehído produce esmaltes de horneado de adherencia magnífica y buena retención de color, logrando también ciclos de horneado más cortos.

La tabla número 12 muestra el efecto de unos cuantos de los modificantes que más se usan, como las resinas de pino, las fenólicas, las epóxicas, ciertos monómeros reactivos, poliamidas y silicones. Cada uno de ellos imparte propiedades específicas que pueden utilizarse con provecho para usos concretos de los recubrimientos.

La tabla número trece indica el uso de las resinas alquidálicas según la composición que tengan, permitiendo a los formuladores seleccionar un tipo general, apropiado para su problema de acabado.

TABLA # 12

## EFECTO DE MODIFICANTES EN RESINAS ALCOIDALICAS

MODIFICANTES	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Resinas de pino	Secado rápido Película dura	Amarillea Mala retención en exteriores Pronto se resquebraja - la película
Fenólicas	Buena dureza Resiste a los disolventes Resiste a los álcalis	Amarillea Mala estabilidad Se calea en exteriores
Epóxicas	Buena dureza Resiste a los disolventes Resistencia química	Amarillea Se calea en exteriores Costo elevado
Estireno	Secado rápido Colores claros Retiene bien el color	Mala resistencia a los - disolventes Estabilidad regular Dura poco en exteriores
Acrílicos	Secado rápido Buena adhesión Excelente retención de color	Costo elevado Mala compatibilidad
Poliamidas	Viscosidad tixotrópica Excelente nivelamiento No se asienta	Amarillean Costo algo elevado
Silicones	Retención del color a altas temperaturas Resistencia a oxidaciones Resistencia a luz ultravioleta Resiste a los álcalis.	Costo algo elevado Película blanca



VII.- CONCLUSIONES

## TABLA # 13

## COMPOSICION Y USOS DE RESINAS ALQUIDALICAS

TIPO	LARGO DE ACEITE	METODO DE CURADO	TIPO DE ACEITE	USOS
OXIDANTE	Extr. largo	Al aire	soya, de pesca - do, linaza, cártamo	Pinturas case - ras Pinturas de a - dornos exte - riores Modificadores - para vehículos de emulsiones
	Largo	Al aire	Cártamo	Esmaltes bri - llantes, esmal - tes para piso, pinturas para - vestíbulos y - pasillos.
	Medio	Al aire	Cártamo	Acabados para mantenimiento industrial
	Corto	Al aire u horneadas	Todos los men - cionados y a - ceites de ri - cino deshidra - tado, de algo - dón, de tung, - de oiticica, -	Acabados in - dustriales - horneados con o sin resinas amínicas.
NO OXIDANTE	Medio	Al aire para lacas, en horno para esmaltes in - dustriales	De coco, de - ricino, ácido - láurico	En distintos - tipos de lacas industriales o con resinas a - mínicas en es - maltes indus - triales hornea - dos.
	Corto	Al aire para lacas en - horno para esmaltes in - dustriales	De coco, de eas - tor, ácido láu - rico, pelargó - nico.	En distintos - tipos de lacas industriales - resinas amí - cas.

En la actualidad, el caucho tiene una gran variedad de resinas con que trabajar, sin embargo los alquidales sobrepasan a los demás tipos en lo que se refiere a su versatilidad, combinando un amplio rango de características que lo hacen un producto deseable para muchas aplicaciones.

Aún cuando resinas de reciente desarrollo ofrecen ventajas específicas para ciertos usos, los alquidales retienen su posición como los más usados e indispensables en los campos de tintas, pinturas y recubrimientos industriales.

A lo largo de este trabajo se han mencionado diversos factores que han sido estudiados individualmente tratando de mostrar diferentes ángulos en la fabricación de las resinas alquidales, explicando las variadas etapas que intervienen en el proceso que se inicia al recibir la materia prima y que termina al tener la aplicación de un producto basado en una resina alquidal.

En este proceso he incluido el análisis de materia prima, formulación, sustituciones posibles en las formulaciones, fabricación y equipo usado en ella, control de calidad de la misma, así como del producto terminado y ejemplos de aplicaciones en el terreno que nos ocupa ya que las resinas alquidales tienen aún otras aplicaciones.

Existe una parte que considero muy importante y corresponde a las variaciones efectuadas en la materia prima ya que nos corrobora la gran versatilidad de éstas, dando resultados muy diferentes y a la vez muy prácticos en el fin deseado, por otra parte creo que nos muestra un panorama general de variados tipos de resinas, ya sean sintéticas o naturales, sus usos específicos, aplicaciones industriales y compatibilidad con los alquidales.

Con el presente trabajo espero haber logrado recopilar los factores más importantes correspondientes al tema a tratar, esperando sea de utilidad a las personas relacionadas con el mismo.

Otros usos y mejoramiento de los ya conocidos se buscan en los laboratorios de desarrollo e investigación de diferentes compañías en el mundo, siendo ésta prueba de su importancia y utilidad.

VIII.- BIBLIOGRAFIA

- 1) Blanco Matas Alberto e Yves Villegas Luis.  
TECNOLOGIA DE RECUBRIMIENTOS ORGANICOS  
Ed Química S.A.  
México, D.F.
- 2) Patton Temple C.  
ALKID RESIN TECHNOLOGY, FORMULATION TECHNIQUES,  
AND ALLIED CALCULATIONS.  
New York Interscience.  
Pub. 1962.
- 3) G.P.A. Turner  
INTRODUCTION TO PAINT CHEMISTRY SCIENCE PAPERBACKS.
- 4) ASTM 1958 Parte 8  
D-850-56 Pg. 1348.
- 5) ASTM 1958 Parte 8  
D-891-51 Pg 1364.
- 6) ASTM 1958 Parte 8  
D-464-51 Pg 923.
- 7) ASTM 1958 Parte 8  
D-465-51 Pg 909.
- 8) ASTM 1958 Parte 8  
D-1467-57 T Pg 278.
- 9) ASTM 1958 Parte 8  
D-1544-58 T Pg 361.
- 10) ASTM 1958 Parte 8  
D-1545-58 T Pg 622.
- 11) ASTM 1958 Parte 8  
D-1200-56 Pg 828.
- 12) ASTM 1958 Parte 8  
D-1259-58 Pg 590.
- 13) ASTM 1958 Parte 8  
D-1218-61 Pg 500.
- 14) ASTM 1958 Parte 8  
D-1133-545 Pg 402.
- 15) ASTM 1958 Parte 8  
D-153-54 Pg 209.
- 16) Dean H. Parker  
TECNOLOGIA DE RECUBRIMIENTOS DE SUPERFICIE  
Enciclopedia de Química Industrial  
Tomo 7 Ediciones URMO.

- 17) Diaz Paz Manuel.  
ESTUDIO COMPARATIVO EN LA FABRICACION DE BARNI -  
CES OLEORRESINOSOS, EMPLEANDO DIFERENTES ACEITES  
SECANTES Y UNA RESINA FENOLICA MODIFICADA CON -  
BREA.  
1977.  
UNAM. México, D.F.
- 18) Sobol Zaslav Hector-Chio Magaña Jorge  
DISEÑO DE UNA RESINA ALQUIDAL SOLUBLE EN AGUA.  
Revista Pinturerías  
Vol XXV, No 290 Mayo 1975.
- 19) Ortega Pérez de Leon A.  
CONTABILIDAD DE COSTOS  
3a. Ed.  
Union Tipográfica Hispano-Americana
- 20) Henry A. Gardner and George G Seard.  
PHYSICAL & CHEMICAL EXAMINATION  
PAINT, VARNISHES, LACQUERS & COLORS  
PAINT TESTING MANUAL.  
Twelfth Edition 1972.  
ASTM Special Technical Publications.  
American Society for testing materials.
- 21) Coutigno Poisot, Laura E.  
ESTUDIO DE LA FABRICACION Y USOS DE LOS SECANTES  
METALICOS EN BARNICES, PINTURAS Y ESMALTES DE -  
SECADO AL AIRE.  
México, D.F. 1957  
UNAM.
- 22) Fieser Louis & Fieser Mary.  
QUIMICA ORGANICA.  
Editorial Atlante, S.A.  
México-1948.