



300618
UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA
INCORPORADA A LA U.N.A.M.

17
2g

"APLICACION DE RESINAS POLIAMIDAS NO REACTIVAS
EN TINTAS PARA FLEXOGRAFIA Y ROTOGRAFADO"

TESIS PROFESIONAL
PARA OBTENER EL TITULO DE:
LICENCIADO EN INGENIERIA QUIMICA
P R E S E N T A
ANDRES PAGES LOPEZ

MEXICO, D. F.

1988

FALLA DE CRIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

I N D I C E

PAGINA

OBJETIVO DE LA TESIS

I. INTRODUCCION

- a) Antecedentes sobre Resinas Poliamidas 2

II. DESCRIPCION GENERAL DE LAS RESINAS POLIAMIDAS

- a) Definición 3
b) Estructura Química 3
c) Clasificación y Propiedades 4
 1. Poliamidas Reactivas..... 5
 2. Poliamidas no Reactivas 10

III.- OBTENCION DE RESINAS POLIAMIDAS

- a) Materias primas 13
 1. Acido Dimérico 13
 2. Poliamidas 18
 3. Modificadores..... 20
b) Reacción de obtención..... 22
c) Proceso de Fabricación..... 26

IV. APLICACION DE LAS RESINAS POLIAMIDAS

- a) Generalidades sobre tintas..... 29
 - Historia 29
 - Composición de una tinta 31
b) Clasificación de tintas y métodos de impresión.. 35
 1. Tipografía 36
 2. Litografía 38

3. Serigrafía	40
4. Rotograbado.....	42
5. Ofset Seco.....	44
6. Rotograbado Indirecto.....	45
c) Aplicación de Resinas Poliamidas en tintas.....	47
d) El método de Impresión por flexografía.....	49
Definición.....	49
Principios.....	50
Tipos de prensa.....	52
e) Formulaciones de Tintas.....	52
f) Métodos de Fabricación.....	54
Conclusiones.....	56
R E F E R E N C I A S.....	57
Lecturas Recomendadas.....	59

OBJETIVO DE LA TESIS

Uno de los grandes problemas dentro de la Industria de las Artes gráficas es la falta de información y literatura sobre tintas de Impresión, y en específico de resinas poliamidas para tintas.

La información disponible sobre el tema, solo se encuentra en artículos o revistas especializadas, pero ésta es de un nivel muy elevado para el estudiante o técnico con pocas bases sobre el tema.

Con esta panorámica, surgió la idea de escribir esta Tesis, en la cual se diera una exposición fundamental y ordenada que abarque una visión general del tema, incluyendo antecedentes históricos y fundamentos teóricos así como prácticos del mismo.

Esta Tesis tiene como finalidad el lograr que el consultor tenga las bases para entrar en artículos más profundos, y también entender el porque las poliamidas son utilizadas en esta aplicación. Al terminar el lector podrá hacer sus primeras formulaciones solo necesitando hacer los ajustes para la aplicación específica que lo hayan traído a la lectura.

L. INTRODUCCION

- ANTECEDENTES SOBRE RESINAS POLIAMIDAS.

Los primeros trabajos de investigación para el desarrollo de las poliamidas fueron llevados a cabo por el Dr. W.H. Carothers.

El Dr. Carothers en 1928 (3) inició los estudios de polímeros obtenidos de ácido E-aminocaproico y otros aminoácidos capaces de autocondensarse para formar polímeros lineales, así como la reacción de ácidos dibásicos con diaminas para formar otro tipo de resinas poliamidas.

Los estudios de Carothers demostraron que las resinas poliamidas encontradas, en general, eran sólidos de alto punto de fusión el cual tenía un alto grado de cristalización.

Todos estos trabajos de Carothers, culminaron en el desarrollo comercial de las fibras textiles. La más importante fue el grupo de la familia de Nylon. El Nylon-6,6 fue preparado por primera vez en Febrero de 1935 a partir del ácido adipico y hexametilendiamina.

El nylon apareció en el mercado como filamentos en los cepillos de dientes y en el año de 1939 las medias de Nylon lograron sustituir a las de seda y lana. El Nylon encontró gran utilidad en los paracaídas durante la segunda guerra Mundial.

Siguientes investigaciones han conducido al descubrimiento de una gran variedad de poliamidas, todas estas mediante variaciones en los ácidos polifuncionales y poliaminas. Así hoy en día encontramos polvos moldeados de inyección, películas extrudidas, recubrimientos para superficies, variedades de adhesivos y vehículos para tintas de impresión son algunos de los importantes grupos de poliamidas que ahora se fabrican.

II. DESCRIPCION GENERAL DE LAS RESINAS POLIAMIDAS

a) DEFINICION

Una poliamida grasa es el producto de la reacción de una di ó poliamida con un ácido di o polifuncional obtenido por la polimerización de ácidos vegetales insaturados.

A diferencia de las poliamidas tipo nylon, las cuales son preparadas por compuestos químicos bien definidos, el proceso de obtención de las poliamidas grasas inicia con la prepolimerización de ácidos grasos insaturados para obtener los productos denominados "Acidos Diméricos". Este último tipo de ácido polifuncional corresponde a una mezcla de productos en donde predominan los ácidos difuncionales con cadenas de 16 átomos de carbono y el resto está integrado por ácidos mono y polifuncionales.

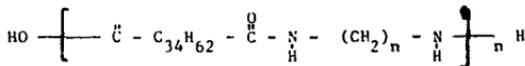
Así los ácidos diméricos se policondensan con poliamidas para formar la poliamida y el agua.

b) ESTRUCTURA QUIMICA.

Debido al gran número de estructuras que pueden presentarse en los ácidos Diméricos y al poderse condensar con diferentes aminas simples o poliaminas sería difícil hablar como ya se dijo de una estructura específica. Además hay que añadir que existe la posibilidad de modificar las poliamidas con otro tipo de productos como ácidos dibásicos o monobásicos, amino-alcoholes, etc. ofreciendo una gran variedad de propiedades y cuya estructura se vuelve compleja (14).

Sin embargo, a manera de ilustración, podemos representar de una forma general a una poliamida con la siguiente estructura química:

ESQUEMA 1



Cabe señalar que en la práctica las poliamidas no representan una estructura definida, sino que corresponden a una mezcla de polímeros constituidos por diferentes isómeros de ácidos diméricos y poliaminas.

c) CLASIFICACION Y PROPIEDADES.

Este tipo de productos se clasifican dentro de dos categorías basadas en los grupos amino libres, sus características se observan en la siguiente tabla:

T A B L A I

PROPIEDADES DE LAS POLIAMIDAS

POLIAMIDAS	REACTIVAS	Aspecto líquido Alto valor Amino Reaccionan con otros grupos funcionales Con otras resinas dan com - puestos Termofijos.
	NO REACTIVAS	Aspecto sólido Bajo Valor Amino No reaccionan Son Termoplásticos

1) POLIAMIDAS REACTIVAS

Este tipo de Poliamida es producida por la reacción del ácido Dimérico con una serie de poliaminas conteniendo tres o más grupos aminos. Así, estas resinas contienen grupos aminos tanto primarios como secundarios en su cadena como en ramificaciones.

Estas resinas presentan la mayoría de las reacciones típicas de los grupos amino (primarios y secundarios). Dado que estos compuestos son poliméricos, las reacciones con otros polímeros polifuncionales dan por resultado productos termofijos de gran utilidad.

En el mercado, se ha observado que estas poliamidas reacciones principal - mente con tres clases de polímeros, y son las siguientes (1):

- 1... Reacción con resinas de fenol-formaldehido
- 2... Reacción con resinas de Poliester Insaturados
- 3... Reacción con resinas epóxicas.

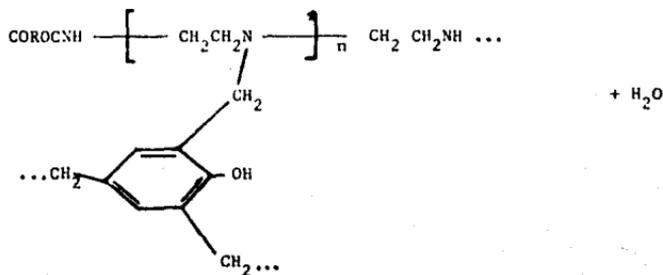
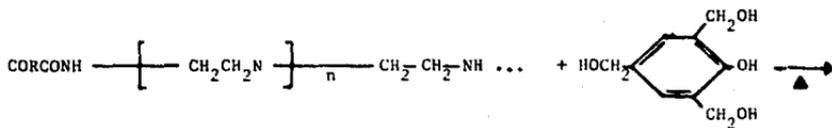
De los tres grupos anteriores, las dos primeras son de menor interés, pero la combinación de las resinas poliamidas con las epóxicas resultan de alta - prioridad, ya que son la base de distintos tipos de recubrimientos industriales de alta resistencia química, dureza y adherencia.

1. REACCION CON RESINAS DE FENOL-FORMALDEHIDO (Esquema 2).

La reacción consiste en la coordinación del grupo metilol de la resina de fenol-formaldehído con el grupo amino de la poliamida con la eliminación de - agua.

E S Q U E M A 2

REACCION CON RESINAS FENOL-FORMALDEHIDO



Como se puede observar, la nueva resina formada tiene un alto entrecruzamiento lo que dará lugar a un compuesto termofijo.

La reacción requiere de un calentamiento externo para lograr el entrecruzamiento, así como para eliminar el agua. Debido a esto la vida en anaquel de este producto es alto. La película formada combina la dureza de la poliamida con la resistencia a los solventes de la resina fenólica, por ello es muy usada para recubrir latas así como en materiales eléctricos.

2) REACCION CON POLIESTERS INSATURADOS

Las poliamidas reactivas se hacen reaccionar con poliesteres insaturados para aumentar la flexibilidad de Poliester, la única inconveniencia es que aumentan el costo del producto.

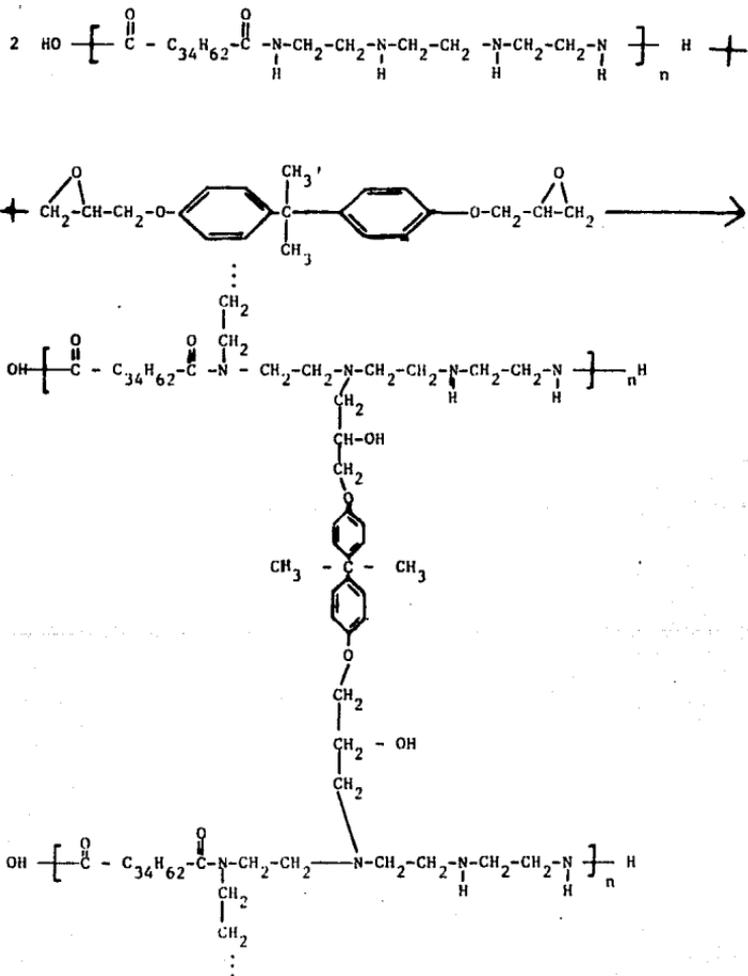
3) REACCION CON RESINAS EPOXICAS

Las poliamidas reactivas se hacen reaccionar con la resina epóxica abriendo el anillo oxirano de ésta. Debido al alto peso molecular de la poliamida la reacción se lleva lentamente a temperatura ambiente.

La reacción que se efectúa entre las poliamidas reactivas y las resinas epóxicas se muestra en el Esquema 3. Esta reacción es considerada como la más importante de las poliamidas reactivas (15).

ESQUEMA 3

REACCION ENTRE UNA POLIAMIDA Y UNA RESINA EPOXICA



Así las dos resinas modifican las propiedades de la otra para dar un nuevo producto de características muy especiales.

La resina epóxica conferirá al nuevo polímero su excelente fuerza, humedad, bajo grado de encojimiento y su habilidad a curar relativamente a bajas temperaturas, mientras la poliamida dará dureza, adhesión, resistencia y resistencia a la humedad. Además de lo anterior, se adquiere una nueva propiedad muy importante que es la Termoeestabilidad (2).

Haciendo diferentes combinaciones entre resina polimida-resina epóxica se logra una serie de productos de diferentes propiedades físicas según su aplicación final.

Una de las principales aplicaciones de estas resinas es como un recubrimiento, el cual puede ser aplicado con métodos convencionales en mezclas de solventes como son con brocha, espray (spray), o por inmersión. Este tipo de recubrimiento tiene una alta resistencia a los agentes químicos, solventes, calor y agua (12).

Debido a la propiedad que tiene la poliamida a resistir la corrosión por sí sola, estos recubrimientos también ofrecen excelente protección contra la corrosión para materiales como el acero y el hierro.

Una característica importante de estos recubrimientos es su gran grosor pero contrariamente tienen alta dureza al mismo tiempo que buena flexibilidad y resistencia al impacto, por lo que tienen poca tendencia a la ruptura o desquebrajo. Además tienen una muy buena retención de color. Otra propiedad es su excelente resistencia a la penetración del vapor hasta la capa metálica. (11) (13).

Por todo lo anterior este tipo de recubrimientos se recomienda para recubrir una infinidad de equipos como sería equipo industrial, equipo de laboratorio químico, tuberías, aparejos que contengan aceite, etc. y por su buena adherencia se pueden aplicar sobre metal, madera, plástico en su mayoría y hule.

2) POLIAMIDAS NO REACTIVAS.

Este tipo de poliamida es producida por la reacción del Acido Dimérico con una serie de poliaminas conteniendo normalmente dos grupos aminos únicamente.

Estas resinas se caracterizan por ser sólidas, termoplásticas y con un reducido rango de punto de ablandamiento (punto de fusión Anillo y Bola), lo que permite su rápida transformación al estado líquido en cuanto se calienta arriba de su punto de fusión.

La resistencia al clima por estas poliamidas es de interés especial, por ello se hacen mejoras en las materias primas para mejorarlo, así se hidrogena o destila el Acido dimérico, también se trata de mejorar el proceso de fabricación para buscar esta resistencia. Además se agregan estabilizantes contra la luz y la degradación debido a oxidación, estos productos no tienen ningún problema pues son muy compatibles con estas resinas. La resistencia a absorber agua es muy bajo, se dice que es del Orden abajo del 1% en 24 hr. de inmersión.

Dependiendo del tipo de modificación efectuada durante la fabricación de la resina, podemos obtener una gran variedad de resinas duras con distintas propiedades en cuanto viscosidad, tendencia al gel, solubilidad, punto de ablandamiento, etc. Los modificadores más comunes son compuestos monofuncionales de tipo alcohol, amina o ácido.

Dentro de este tipo de resinas poliamidas sólidas, existen dos grupos principales caracterizados por su solubilidad con los solventes:

A) Un grupo de resinas que son parcialmente solubles en alcoholes, y para lograr la completa solubilidad de estas resinas es necesario incorporar solventes aromáticos. Estas resinas tienen una serie de aplicaciones que más adelante mencionaremos.

B) Un segundo grupo de poliamidas sólidas las cuales tienen una completa solubilidad en alcoholes.

Como se mencionó anteriormente, la solubilidad en los alcoholes es de gran importancia para este tipo de productos debido a que con este solvente se logra la mayor aplicación del producto.

Existen dos aplicaciones principales de estos productos.

1. COMO ADHESIVOS TERMOFUSIBLES (HCT-MELT)
2. EN TINTAS PARA LAS ARTES GRAFINAS

1.- Los Adhesivos Termofusible (Hot-Melt), son resinas termoplásticas, las cuales tienen un punto de fusión reducido. Por ello es que son muy usadas en operaciones de ensamblaje de alta velocidad; tales como emboisado, ensamblaje de latas, encuadernación de libros y revistas y ensamblaje de zapatos (3). Estos usos se deben a la característica de que la resina es aplicada en su forma líquida sin necesidad de agregar solventes. La adhesión ocurre casi inmediatamente a la aplicación de la resina, y no es sino hasta cerca o abajo del punto de solidificación de ésta, que se logra la completa adhesión.

Existen una gran variedad de Adhesivos Termofusibles (Hot-Melt), pero las poliamidas tipo sólido tienen una gran aplicación en estos adhesivos debido a su alto grado de adhesión que logran en estos sistemas, además de una buena flexibilidad a baja temperatura. Además de la resina el adhesivo termofusible (Hot-Melt) es modificado principalmente por un plastificante que ayudará a la flexibilidad y por una cera la cual ayudará a eliminar el bologeo, así como para que no sellar a bajas temperaturas o eliminar la tendencia tackificante de la resina a temperatura ambiente.

Una característica importante de las resinas poliamidas además de las ya mencionadas es su buena resistencia a vapor de agua, así como a una adherencia muy fuerte a materiales en los cuales otras resinas fallan.

2.- Fabricación de Tintas para las Artes Gráficas.

Las Resinas Poliamidas no Reactivas, encuentran su más grande aplicación y uso dentro de este campo. Es por este motivo que se deja el capítulo IV para detallar todos los usos y tipos de resinas así como su fabricación.

III. OBTENCION DE RESINAS POLIAMIDAS

A) MATERIAS PRIMAS

Para la fabricación de las Resinas Poliamidas Grasas, se necesitan esencialmente los siguientes productos:

1. Acido Dimérico
2. Poliaminas
3. Modificadores

I. ACIDO DIMERICO

El ácido dimérico graso, que es una de las principales materias primas para la fabricación de Poliamidas, proviene como ya se mencionó anteriormente de la dimerización de ácidos grasos insaturados vegetales, como por ejemplo los mostrados en la tabla 2.

T A B L A 2

ACIDOS GRASOS INSATURADOS

Acido Oleico $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$

Acido Linoleico $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}- (\text{CH}_2)_8 - \text{COOH}$

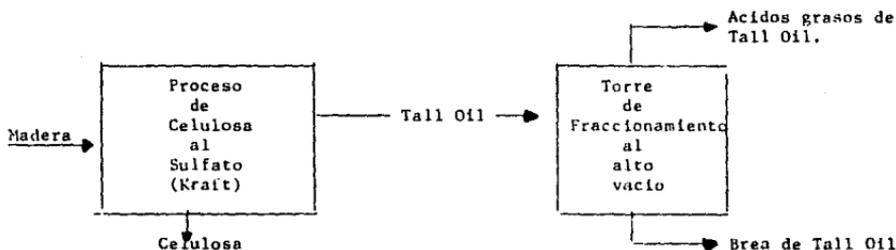
Acido Linolenico $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}- (\text{CH}_2)_6 - \text{COOH}$

Estos ácidos grasos del tipo C_{18} , pueden provenir de diferentes orígenes como semillas vegetales, cebos o aceites marinos, sin embargo, a nivel industrial la principal fuente de obtención es el Tall Oil (1).

Este último material corresponde a un subproducto del proceso Kraft para obtención del papel. El Tall Oil se somete a un proceso de fraccionación con alto vacío obteniéndose los ácidos grasos del Tall Oil y brea de Tall Oil.

ESQUEMA 4

OBTENCION DE ACIDOS GRASOS DEL TALL OIL



Los ácidos grasos de Tall Oil están constituidos por una mezcla de ácido - Oléico y ácido Linoléico que resultan ser una de las más económicas fuentes - de materias comercialmente disponibles de ácidos grasos insaturados para la - fabricación de ácidos diméricos. Sin embargo, se deben cumplir ciertas espe- cificaciones para obtener al final una buena calidad de poliamidas.

Un análisis típico del ácido graso de Tall Oil comercial lo vemos en la ta- bla 3.

T A B L A 3

ANÁLISIS TÍPICO DEL ACIDO GRASO DEL TALL OIL.

Color gardner	3 máx.
Índice de acidéz	196
Índice de Isaponificables	198

Indice de Iodo	-	128
% Insaponificables		1
% Cenizas		0.0003
% Total de Acidos		
Grasos		
Palmitico		0.5
Estearico		2.0
Oléico		51.0
Linoléico		37.0
C ₁₈ :12 CIS-TRANS		3.0
C ₁₈ :12 CIS-TRANS		3.0
Desconocido		1.5

La obtención del ácido dimérico se hace, por medio de una polimerización térmica, por ejemplo del ácido Linoléico. Aunque el curso de la polimerización todavía no se ha probado definitivamente, ciertos estudios recientes sugieren el siguiente mecanismo:

Parte del Acido 9-12 Linoléico natural se convierte en conjugado por la influencia de calor y se transforma en 9-11 y 10-12 Acido Linoléico.

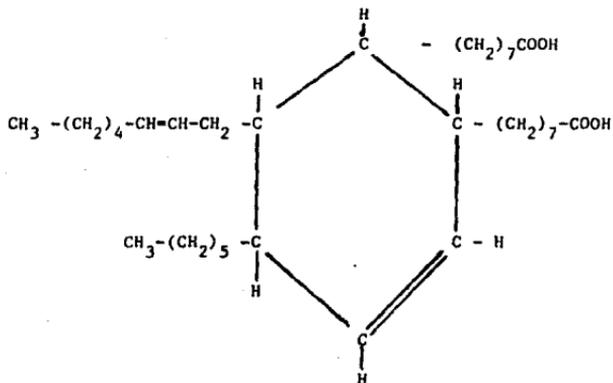
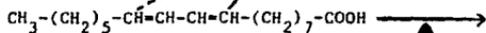
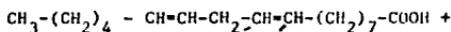
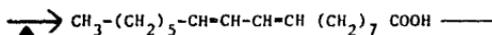
Estas estructuras reaccionan con el Acido 9-12 Linoléico sin conjugarse por un mecanismo de Diels-Alder para dar una mezcla de Dímeros (3).

E S Q U E M A 5

OBTENCION DEL ACIDO DIMERICO



9,12 Acido Linoleico



La estructura antes mostrada representa uno de los múltiples isómeros presentes en el producto final debido a que la reacción no se lleva a cabo al 100% por lo que encontramos monómero sin reaccionar, así como la formación de posibles biciclos, y necesariamente trimeros. (16).

En la Industria, para obtener una mayor concentración de ácido dimérico, es necesario hacer una destilación del producto obtenido. Así la composición final del producto que comercialmente se usa para la fabricación de las poliamidas se encuentra en la tabla 4 (17).

T A B L A 4

COMPOSICION DEL ACIDO DIMERICO

Indice de Acidéz	188-192
Viscosidad Gardner a 25°C	Z ₄₊₄ - Z ₅₋₃
Color Gardner	8 Máx.
Indice de Yodo	88-98
Indice de Saponificación	190-200
% Insaponificables	1 máx.
Densidad a 25° C/25°C	0.948 - 0.955
Viscosidad Brookfield a 25°C	75-85 Países
Contenido de Monomero	2% Máximo

2. POLIAMINAS.

El otro componente de gran importancia para la fabricación de las polímidas son las "Poliaminas", las cuales ordinariamente son de origen petroquímico.

Los 2 tipos de poliaminas que se usan para la fabricación de poliamidas son las siguientes:

- LAS BIFUNCIONALES O DIAMINAS
- LAS POLIFUNCIONALES

El primer tipo de poliaminas se emplean en la fabricación de poliamidas sólidas. Las más comunmente usadas para este tipo de poliamidas se muestran en la tabla 5.

T A B L A 5

PRINCIPALES DIAMINAS

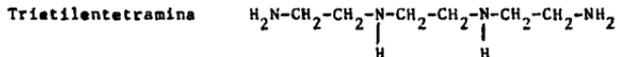
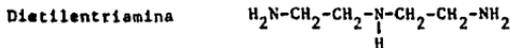
Etilendiamina $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$

Hexametildiamina $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$

El segundo tipo de poliamidas se emplea en la fabricación de poliaminas líquidas o reactivas, esto es principalmente debido a los grupos amino que permanecerán libres para poder reaccionar, como se mencionó anteriormente. Las más comunmente usadas se muestran en la tabla 6.

T A B L A 6

PRINCIPALES POLIAMINAS



Como se mencionó anteriormente, las poliaminas son de origen petroquímico, pero se pueden fabricar comercialmente por ejemplo la etilendiamina de la reacción del cloruro de etileno con amoníaco. Ver tabla 7 (3).

T A B L A 7

FABRICACION DE ETILENDIAMINA



3. MODIFICADORES

Aunque ya hablamos de las dos principales materias primas para fabricar poliamidas, existe una serie de productos que se utilizan para cambiar diferentes propiedades en la poliamida final. Estos productos son principalmente dos:

* ACIDOS MONOFUNCIONALES

* ACIDOS BIOFUNCIONALES

*ACIDOS MONOFUNCIONALES.

Normalmente estos ácidos monofuncionales se emplean para controlar el peso molecular y solubilidad de las poliamidas, esto se puede entender debido a que al ser productos con solo un grupo ácido se usan como terminadores de cadena afectando directamente al tamaño del polímero. Dentro de los principales ácidos que utilizamos para este fin los podemos ver en la tabla 8.

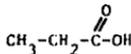
T A B L A 8

ACIDOS MONOFUNCIONALES

Acido acetico



Acido Propionico



Acido Isobutirico



Acidos monoméricos

(mezcla de ácidos)

Acidos grasos de Tall Oil

(mezcla de ácidos insaturados.)

* ACIDOS BIFUNCIONALES

El incremento en el punto de fusión es atribuido al incremento en atracciones intermoleculares entre moléculas de polímeros individuales, debido a uniones de hidrógeno y a fuerzas de Van der Waals.

En la tabla 9 podemos observar claramente que la temperatura a la cual la poliamida empieza a fundir aumenta conforme se aumenta la fracción de Acido Sebásico.

T A B L A 9

Efecto de Acidos Dibásicos de Cadena Corta al punto de fusión de la Poliamida.

Dimero/Trimero (a) (% Total de Acido)	Acido Selásico (% Total de acido)	Diamina (b)	Punto de Fusión de poliamida
100	0	Etilendiamina	108-112°C
87.5	12.5	Etilendiamina	122-129°C
75	25	Etilendiamina	146-155°C
50	50	Etilendiamina	188-196°C

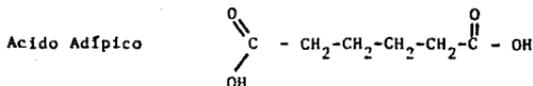
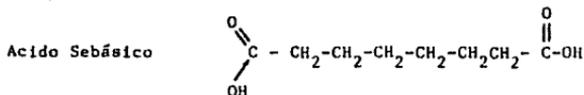
(a) Relación Dimero/Trimero en 1.8:1

(b) La diamina se usa en cantidades equivalentes al ácido total usado.

En la tabla 10 encontramos los principales ácidos bifuncionales que se utilizan en la Industria.

T A B L A 10

ACIDOS BIFUNCIONALES



Existen algunas materias primas complementarias a las antes expuestas. Tenemos entre ellas los catalizadores y algunos aditivos de tipo antioxidante.

B. REACCION DE OBTENCION

Como se comentó en la Inducción Carothers inició los trabajos de investigación acerca de la Reacción y ácidos básicos con diaminas alifáticas con glicoles. Este brillante trabajo dio a el desarrollo de Poliamidas y fibras Poliester. Además de determinar que la condensación de polímeros se debía al crecimiento regular de unidades repetidas.

Carothers fué capaz de demostrar que las propiedades del polímero formado dependían de factores tales como la pureza funcional de los reactivos usados, de su estructura química y de la estequiometría de la reacción.

Para entender la reacción de polimerización sería útil revisar las principales contribuciones científicas de Carothers y sus colaboradores (1):

- (1) La reacción de un monómero conteniendo dos grupos funcionales con otro monómero conteniendo dos grupos funcionales origina la formación de un polímero lineal.

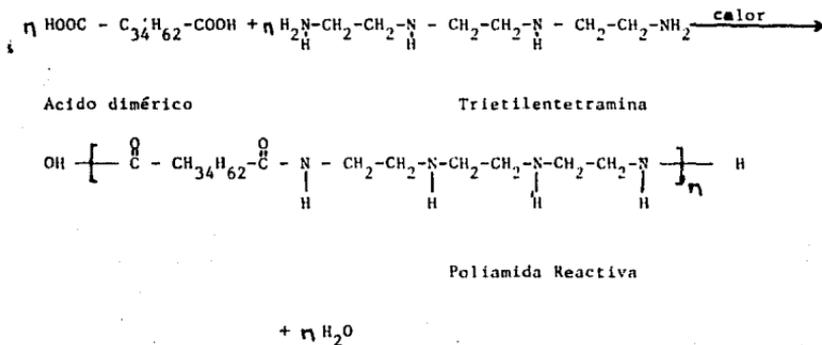
- (2). La reacción de un monómero con dos grupos funcionales con otro monómero con más de dos grupos funcionales, origina un polímero de cadena tridimensional. La reacción normalmente llega a la formación de un gel debido a un alto entrecruzamiento en la red molecular.
- (3). Moléculas monofuncionales actúan como inhibidores de polimerización (chain stoppers), limitando el crecimiento del peso molecular en polímeros lineales y disminuyendo el entrecruzamiento de polímeros tridimensionales. El uso de moléculas monofuncionales permite el control del tipo de polímero formado.
- (4) La estequiometría de la reacción es de vital importancia. Normalmente cantidades equivalentes de cada reactivo son usadas para producir un polímero neutro con el más alto peso molecular posible. Un exceso de alguno de los reactivos causa un efecto similar al ejercido por una molécula monofuncional, esencialmente inhibiendo la reacción y con ello produciendo un polímero de bajo peso molecular comparado al posible alcanzado si se pusiera el equivalente exacto.
- (5) El peso molecular y la estructura química de los reactivos usados tienen un efecto pronunciado en las propiedades del polímero. De manera tal que, conforme aumenta el peso molecular de los reactivos, la cantidad relativa del peso molecular contribuida por los grupos funcionales disminuye, y en el polímero se refleja más de las porciones del grupo funcional del reactivo. Un efecto de este tipo se ve cuando una poliamida hecha por ácido metil adípico y hexametildiamina funde a 166°C , en comparación con los $70-80^{\circ}\text{C}$ a los que funde una formada con ácidos diméricos y hexametildiamina.

La reacción de los ácidos diméricos con las poliaminas es una policondensación en la cual se unen los grupos carboxilo con los grupos amino, deteniéndose poliamidas y agua.

En las figuras 7 y 8 se ilustran los dos tipos de reacción posibles entre los ácidos diméricos y las poliamidas.

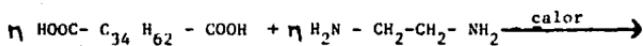
FIGURA 7

REACCION DE OBTENCION DE UNA POLIAMIDA REACTIVA



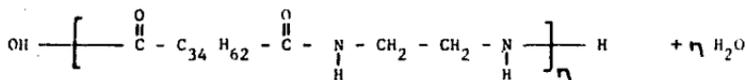
F I G U R A 8

REACCION DE OBTENCION DE UNA POLIAMIDA NO REACTIVA



Acido Dimérico

Etilendiamina



POLIAMIDA NO REACTIVA

C) PROCESO DE FABRICACION.

1) POLIAMIDA REACTIVA

El proceso de fabricación de las poliamidas reactivas a partir del ácido graso de Tall Oil y poliaminas lo podemos separar en los siguientes pasos:

- Reacción del ácido graso de Tall Oil para formar el ácido dimérico.
- Filtración del Acido Dimérico.
- Separación de Acido Dimérico del Monomero sin reaccionar.
- Reacción entre el Acido Dimérico y las Poliaminas.
- Envasado en tambores.

La reacción del Acido graso de Tall Oil para formar el Dimérico se lleva a cabo a presión y altas temperaturas (250-300°C) y en presencia de un catalizador maléico.

Una vez obtenido el Dímero se hace una filtración para eliminar el catalizador y se somete mas tarde a un evaporador de película donde separamos por una parte el Dímero y algo de Trímero y Monómero y por el otro lado se obtiene el Monómero sin reaccionar junto con algo de Dímero.

Obteniéndose la mayor cantidad de dimérico, se hace reaccionar en altas temperaturas (180-220°C) con las Poliaminas, para formar las Poliamidas, de aquí se vacía directamente a tambores donde se almacenan para su venta.

2) POLIAMIDAS NO REACTIVAS

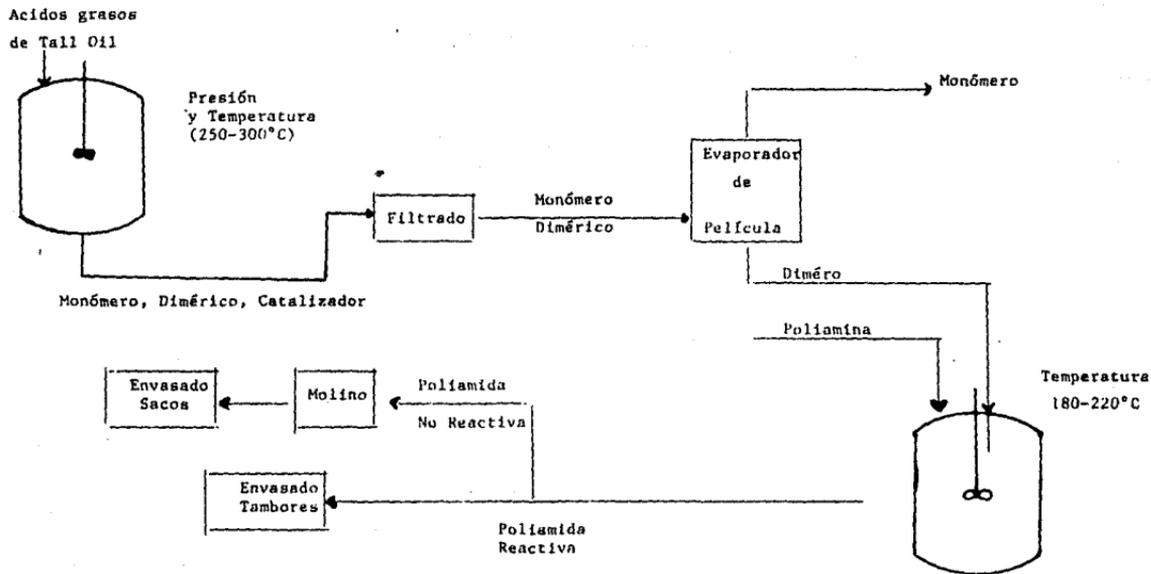
En este caso la fabricación presenta una ligera modificación al final del proceso pues al ser estos productos sólidos es necesario molerlos, así el cambio es:

- Reacción entre el Acido Dimérico y las Diaminas
- Molienda
- Envasado en Sacos

En la figura 9 presentamos un diagrama del proceso de fabricación de las poliamidas.

F I G U R A 9

PROCESO DE FABRICACION DE POLIAMIDAS



IV APLICACION DE LAS RESINAS POLIAMIDAS EN TINTAS

a) GENERALIDADES SOBRE TINTAS

- HISTORIA

Aunque los antecedentes de las tintas de impresión se puede remontar al período prehistórico, donde las pinturas tuvieron únicamente fines artísticos o decorativos más que protectores, encontramos en las paredes de las cuevas representaciones pictóricas de animales y hechos importantes para los hombres de aquellas épocas. No es sino hasta el año 1200 A.C. en el Reinado de Wu Wang en China que encontramos un método de impresión por bloques de madera con el propósito de decorar telas. El estampado por bloque se hacía sobre seda y otros materiales con un fluido de impresión gomoso soluble en agua. Esta vieja técnica sin duda se practicó muchos siglos antes de nuestra era Cristiana (6).

La impresión, como un método de reproducción, se puede conectar únicamente con el papel. Este material fue hecho por primera vez en los antiguos Anales Chinos recientemente descubiertos (8). Antes de utilizarse primordialmente como un material de impresión, el papel se usaba para reproducir diseños y caracteres realizados de un trozo de madera. De este modo "la impresión de bloques" de dibujos y textos comenzó.

Todas las referencias a la impresión Oriental, deben ser entendidas por estampado de bloques, la tinta por costumbre era el negro de China o el color Sepia, este fluido de impresión se aplicaba con una almohadilla o cepillo a la superficie del bloque de madera. Para la impresión del papel se cubría sobre el bloque de madera ya entintado y se frotaba ya en la parte superior, no era necesaria la presión. Este "método de impresión" aún se practica en la actualidad. La manufactura del papel y el método fue traído a Europa por el comercio con la gente Islámica.

Los Moros instalaron la primera fábrica de papel en Xativa España en 1150 (9); En Italia la primera fue fabricada en Montefano, Umbria en 1276. De

ahí la fabricación se extendió a Francia (Herault, 1189), Alemania (Nuremberg, 1391), a los países bajos y finalmente a Inglaterra (Hertfor, 1494).

La primera fábrica de papel instalada en las colonias Americanas fue en Rittenhouse, Filadelfia en 1690.

Las piezas existentes de impresión más antiguas son, las oraciones budistas durante el reinado de la emperatriz Shotokú en 770 D.C.

El libro más antiguo escrito por el sistema de bloques es el "Diamond Sutra" de 868 encontrado por Sir Aurel Stein. Se sabe que existieron otros libros antes pero no se recuperaron.

Una gran cantidad de libros fueron impresos por la técnica de bloques de madera por más de dos siglos todo esto mientras el Imperio Chino florecía algunas de las ediciones oficiales de los clásicos, Leyes y textos enciclopédicos se imprimían en volúmenes de 200 a 300 copias.

En Europa la Impresión con tipos móviles se le acredita a Gutenberg, quien instaló su prensa en Mainz 1445. Estos tipos metálicos no se podían imprimir con una tinta gomosa soluble en agua, como la usada en la impresión por bloques de madera. Gutenberg fué el primero en usar barnices de Aceite de Linaza con negro de lámpara como pigmento (la tinta de imprimir ideal hasta nuestros días).

La tinta hecha por impresores Alemanes fue excelente por su alto contenido de negro. Para fabricar el barniz se hacía hervir el aceite de Linaza en una olla de hierro hasta llegar al cuerpo de tack deseado. Esto era mezclado y moliendo con un pigmento negro obtenido del calentamiento de los aceites. El hollín de estos aceites era depositado en una superficie de metal fría, de la cual era molido y colectado como pigmento negro. Este método era el usado por los antiguos pintores de retratos los cuales hacían sus propias pinturas.

El Venitian Canne Parisus en De Atrametis (8) fué escrito con una tinta que consistía en una onza de barniz de Aceite de linaza y goma de Juniper perfectamente incorporado con una onza de negro humo, y después calentado en fuego lento hasta lograr la consistencia deseada.

Después de esto se hicieron modificaciones con otros aceites como sería de pescado, de Nuez, así como el uso de resina de brea.

Al aparecer los colores de alquitrán de hulla a finales del siglo XIX se logró una revolución de color. Gradualmente el Aceite de linaza fue sustituido por aceites sintéticos con mejor secado y nuevas resinas hechas por el hombre en las que se mejoraba versatilidad y durabilidad de la tinta.

Así, lejos del concepto de que una tinta de imprimir era un fluido negro usado principalmente para lograr el último libro de misterio o el periódico matutino las tintas de hoy son un arcoíris de formulaciones formadas por complejos químicos para recubrir superficies como plásticos, películas, vidrio, textiles, metales y por supuesto papeles de diferentes tipos.

También los métodos de transferir la tinta a los diferentes sustratos se han multiplicado del original método usado por Gutemberg hasta incluir el offset litográfico rotogravado, flexografía y electrostático y xerográfico por impresión tridimensional.

- COMPOSICION DE UNA TINTA

Los tres componentes básicos de una tinta de impresión son: (10).

- Pigmento ó colorante
- Vehículo
- Solvente

Además de estos 3 componentes, se encuentran los aditivos, que como su nombre lo dice, mejoran ciertas propiedades importantes para lograr el uso final de la tinta.

Obviamente, el colorante o Pigmento es la porción visible de cualquier tinta. Ellos están asociados a sentimientos y recuerdos. Verde es el follaje tranquilizante del bosque o la señal de tránsito para proseguir. Azul es el color de un cielo de verano y rojo y anaranjado llaman la atención. Así, al usar ciertos colores los diseñadores de publicidad tratan de enfatizar características deseables al consumidor.

El diseño y el color son de gran importancia en la venta de un producto empaçado, pero no solamente se debe seleccionar el color, sino que hay que saber las condiciones a las cuales va a ser expuesto para que este no altere con el tiempo su color, transparencia, brillo, etc. Así, la resistencia a los ácidos orgánicos sería importante para la etiqueta de un frasco de vinagre. Una mala resistencia a la sosa Cáustica, indicaría un problema en un empaque diseñado para un jabón. Así al elegir el pigmento o colorante hay que observar propiedades tales como las que tenemos en la tabla 11. (7).

T A B L A I I

PROPIEDADES DE PIGMENTOS Y COLORANTES

<u>PROPIEDAD</u>	<u>COLORANTES</u>	<u>PIGMENTOS</u>
Color	Fuerte-Brillante	Débil a Fuerte Pobre a Excelente
Resistencia a la Luz	Pobre	Mediano a Excelente
Resistencia Química	Pobre	Mediano a Excelente
Resistencia al Calor	Pobre a Mediana	Mediana a Excelente
Opacidad o Transparencia	Transparente	Transparente a Opaco
Toxicidad	Pobre	Pobre a Buena

Los colorantes son solubles en el vehículo de la tinta de impresión. Los pigmentos son partículas coloreadas que pueden ser químicamente orgánicas o inorgánicas, las cuales son insolubles en el vehículo y esencialmente no son afectados ni física ni químicamente por él.

La porción oculta de la tinta es el vehículo. Los vehículos de las tintas - llevan el color desde la fuente, hasta el material. Además, los vehículos de las tintas contribuyen en muchas de las propiedades funcionales del producto final.

El elemento primario en el vehículo, es la Resina, todos los otros materiales (aditivos y solventes), complementan a la resina de una manera u otra.

Al escoger un vehículo apropiado, las siguientes propiedades son importantes:

- . Solubilidad en los solventes apropiados
- . Adhesión al material deseado

- . Buena transferencia
- . Buena Dispersión
- . Baja viscosidad y altos sólidos
- . Características Limpias de impresión
- . Color ligero
- . Flexibilidad
- . Buena compatibilidad con otras resinas
- . Buena liberación de solvente y características de secado apropiadas
- . Resistencia al bloqueo
- . Olor Débil
- . Propiedades específicas de resistencia (calor, aceites, etc.)
- . Alto brillo
- . Fuerza cohesiva
- . Resistencia al frote.

Todas estas propiedades no se encuentran en una sola resina. La resina ideal no existe, por esta razón, la mayoría de las tintas contienen una combinación de dos o más resinas.

Las tintas líquidas a base de solventes están compuestas de colorantes disueltos o pigmentos dispersos en una solución de resinas sólidas, disueltas en solventes volátiles. Sin embargo el solvente es un gasto necesario, porque se usa para que dé fluidéz al color sólido y a los componentes del vehículo, es un gasto porque desaparece cuando la tinta seca. NO es parte del producto final. Es por tanto necesario escoger un solvente de tal manera que dé un buen desempeño y economía.

Algunas de las propiedades generales que se deben considerar son:

- . Solvencia
- . Velocidad de secado
- . Olor
- . Seguridad
- . Toxicidad

Todas estas propiedades deben ser tomadas en cuenta para la selección del solvente cuando se fabrica la tinta.

Hay que tomar en cuenta que al estar en la impresión habrá que añadir parte de este para controlar la velocidad de secado, el color, la viscosidad y - la impresión.

No hay una sola velocidad de secado o viscosidad propia. Estas propiedades deben variar de acuerdo a la velocidad de la máquina, el equipo de secado, la película, la secuencia de colores y otras variables que no pueden ser anticipadas.

Finalmente nos encontramos con los aditivos, que modifican propiedades importantes en la tinta para que esta funcione de manera adecuada. Dentro de los más importantes aditivos encontramos los siguientes:

Plastificantes
Lubricantes
Antiespumantes
Agentes antibloqueo
Secantes
Antioxidantes
Humectantes
Dispersantes
Antifloculantes
etc.

b) CLASIFICACION DE TINTAS Y METODOS DE IMPRESION.

La expansión en las aplicaciones de las Artes Gráficas requiere diferentes tipos de tintas de impresión, así como diferentes métodos y usos finales. La demanda del color en conjunción con la alta velocidad de reproducción ha promovido la aplicación de múltiples procesos de impresión del color.

Entre las principales tintas de impresión encontramos:

- . Tintas Heat-Set
- . Tintas Moisture-Set
- . Tintas Quick-setting
- . Tintas High-gloss
- . Tintas de Periodicos
- . Tintas Metálicas
- . Tintas Magneticas
- . Tintas Wax-set
- . Tintas Cold-set

Esta clasificación de tintas esta en función de la forma de secado y adherencia al sustrato, así como de la aplicación final de la impresión.

Cuando nos queremos referir a los métodos de impresión, podemos encontrar - una gran variedad de ellos, pero todos se pueden simplificar en las siguientes. (7).

- . Tipografía
- . Litografía
- . Rotograbado
- . Serigrafía
- . Flexografía
- . Offset Seco (Letterset)
- . Rotograbado Indirecto

1) TIPOGRAFIA:

La tipografía es el más antiguo de los sistemas de impresión. Su nombre es indicativo del método empleado. Una superficie en alto relieve es entintada y luego presionada contra la superficie del material que se va a imprimir.

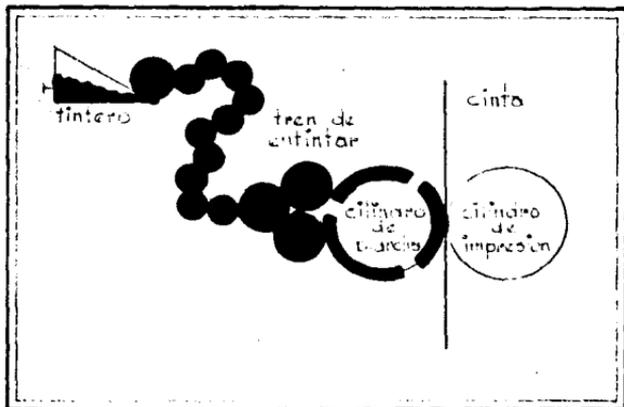
Fue por tipografía como Gutenberg imprimió la Biblia Mazarín, durante el Siglo XV. Los primeros colonizadores americanos, tales como Zenger y Franklin emplearon el sistema tipográfico para ayudar en la obtención de la Independencia Americana.

Las planchas de impresión que llevan la imagen realizada son fabricadas de aleaciones metálicas, caucho sintético o fotopolímeros. Las tintas son generalmente pesadas, de alta viscosidad y consistencia pastosa, formuladas para reducción o adelgazamiento con aceites, glicoles o agua.

Los diseños de las prensas tipográficas incluyen la de platina, plano-cilíndrica y rotativas. Una estación típica de impresión consiste de un tintero y un cilindro de acero que gira en contacto permanente con una pasta de tinta y la entrega a una serie de rodillos de menor diámetro, los cuales a través de movimientos de giro y oscilación suavizan la tinta y aplican cantidades dosificadas a las planchas de impresión, y a un sustrato soportado por el cilindro de impresión como se ve en el esquema 10.

ESQUEMA 10

UNIDAD DE IMPRESION TIPOGRAFICA



Es característico del sistema Tipográfico la nitidez y la fuerza de los colores que se obtiene. Entre sus aplicaciones figuran la impresión de periódicos, revistas, calendarios, tarjetas de navidad, impresiones de comerciales, cajas - plegadizas y otros productos. Hoy en día otros métodos de impresión han incurrido en los campos que originalmente fueron exclusivos de la tipografía.

2) LITOGRAFIA.

Desarrollada por Alois Senefelder en el siglo XVIII, la litografía comprende la impresión a partir de una superficie plana, el área de mérgen no está ni realizada como en la tipografía ó flexigrafía ni por debajo como en el rotograbado.

A través de varias generaciones, se empleó una piedra porosa especial como - sistema portador de la imágen, a lo cual se debe el nombre tomado de la palabra griega "Lithos" que quiere decir piedra y "Graphein" escribir.

Basado sobre el principio de que el agua y el aceite se repelen mutuamente , se emplearon lápices de grasa o crayones para dibujar en forma invertida un diseño o letra directamente sobre la superficie de la piedra.

Agua y aceite eran aplicados alternativamente sobre la superficie plana. El agua era rápidamente absorbida por aquellas áreas de la piedra que no habían sido pintadas, mientras aquellas porciones portadoras de la imágen cubiertas con - crayones grasos recibían la tinta y repelían el agua. Por consiguiente cuando el papel que iba a ser impreso se ponía en contacto con la plancha de piedra únicamente el diseño era transferido.

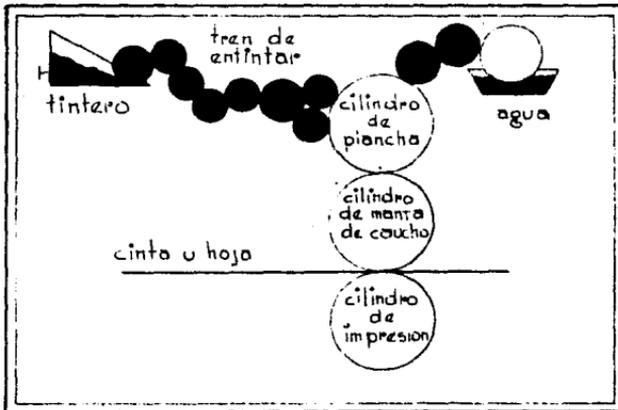
Hoy en día el uso de la piedra litográfica es muy raro, siendo empleada únicamente por algunos pintores profesionales en la fabricación de diseños exclusivos y de limitada producción. La moderna litografía emplea una delgada plancha - metálica especialmente tratada para recibir la tinta y repeler el agua, producida a través de proceso fotomecánicos de exposición a la luz y lavado.

La imagen portadora de tinta y las areas de no impresión dentro de la plancha están sobre el mismo plano a lo cual deben el nombre de "Planografía - cas" con que se conocen en algunos medios. Las planchas son fijadas al cilindro de impresión mediante agarraderas que la cojen por los bordes y que están ubicadas en ranuras construídas sobre el cilindro portaplanchas.

La tinta tiene generalmente una consistencia de pasta viscosa comparable a la consistencia de la tinta tipográfica. Debido a la delicada naturaleza de las planchas, la impresión no se hace directamente sobre el sustrato, sino que se transfiere de la plancha a una manta de caucho compresible, y de esa manta se transfiere al sustrato, a lo cual debe el nombre de "Litografía indirecta u Offset". Ver Esquema 11.

ESQUEMA 11

UNIDAD DE IMPRESION OFFSET



La plancha recibe la tinta a través de los rodillos entintadores, en forma similar a como ocurre en la tipografía. También recibe agua a través del rodillo humectador. Históricamente las prensas litográficas han sido construídas para impresión en hojas y no es posible en ellos la impresión de imágenes continuas sobre rollos. Sin embargo, tiene grandes ventajas en la impresión de tonos suaves en una gran variedad de superficies, a altas velocidades. Dentro de sus muchas aplicaciones se cuentan diversidad de trabajos comerciales, revistas, papeles para empaque cortados en hojas, cartones, metales y con los últimos desarrollos sobre impresión en rollos, periódicos.

3) SERIGRAFIA

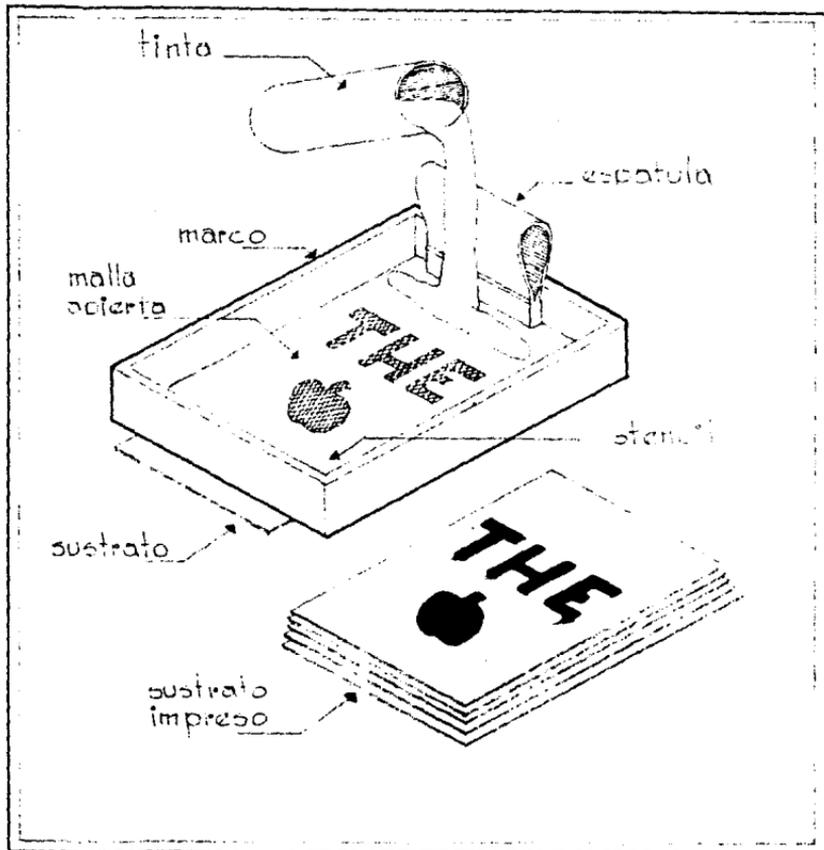
Impresión por serigrafía (SCREEN) fue originalmente conocida como "SIL - KCREEN". Su historia se remota a las antiguas dinastías Chinas. El proceso consiste en hacer pasar tinta a través de una malla soportada hasta el sustrato. Los elementos básicos del equipo incluyen una mesa, un marco rígido, una malla muy fina, una espátula semirígida, stencil para serigrafía, tinta de alta viscosidad y un sustrato sobre el cual imprimir.

La malla o screen es generalmente estirada firmemente sobre el marco. El marco es colocado sobre una mesa (con la malla hacia abajo y embisagrado sobre uno de los lados para permitir levantar y bajar el marco). La malla se convierte en el portador de la imagen.

Las aventuras a través de la malla permiten el paso de la tinta en el área de imagen mientras que en las áreas de no imagen la malla permanece cerrada o cubierta. Ver. esquema 12.

ESQUEMA 12

PROCESO SCREEN TIPICO



El sustrato es colocado debajo de la malla y del marco. Se colocan marcas de registro sobre la mesa para permitir el retiro de hojas y colocación de las siguientes con los colores en posición. Con la malla hacia abajo y en contacto con el sustrato, se vierte la tinta por la parte de encima y con una espátula se corre de un lado a otro de la malla, obligando a la tinta a pasar a través de los orificios abiertos.

La capa de tinta depositada sobre el sustrato tiene el mismo espesor que los hilos de la malla. Múltiples colores pueden ser impresos cambiando el sténencil o empleando varios marcos con diferentes sténencils. No obstante que los sténencils pueden ser cortados manualmente a partir de la película o pintados directamente sobre la malla. Los impresores comerciales de hoy en día utilizan la fotomecánica con mallas de acero finísimas, sobre las cuales son capaces de reproducir tipos legibles de seis puntos e intrincados diseños.

Las prensas para impresión por serigrafía van desde el simple marco, con espátula operada manualmente, y con alimentación de las hojas individualmente, hasta las prensas completamente automáticas que posicionan el sustrato, accionan la espátula, secan y retiran el trabajo terminado.

Por medio del uso de guías y marcos especialmente contruidos, el proceso de serigrafía es ampliamente usado para la impresión de superficies redondas e irregulares como botellas, tubos y cualquier objeto plástico o metálico. La mayor ventaja del proceso serigráfico reside en la versatilidad para la impresión de formas irregulares, con un acabado terso con una gruesa capa de tinta, tales como las empleadas en las vallas publicitarias y en los trabajos de calidad, de corto tiraje y costos relativamente bajos.

4) ROTOGABADO

El rotograbado o intaglio es el único sistema de impresión que no tiene una plancha sobre un cilindro de impresión. En lugar de ello, el cilindro mismo es maquinado y recubierto para recibir la imagen de impresión a través de un proceso fotográfico.

La parte de la superficie del cilindro que hará la impresión son grabados,

que al microscopio parecen celdas similares a pequeñas copitas, mientras que las áreas de no impresión permanecen inalteradas. Ordinariamente el original de línea, tales como para textos y colores sólidos, son celdas grabadas más grandes y profundas, mientras que los medios tonos son celdas grabadas de diferentes tamaños y profundidades. Las tintas son muy delegadas y fluidas y son formuladas de resinas reducibles con solvente o agua.

A medida que el cilindro grabado portador de la imagen es entintado, bien sea por un rodillo dosificador o porque el rodillo gire dentro del tintero, las celdas se llenan de tinta. Toda la tinta adherida a la superficie del cilindro es retirada por una cuchilla (doctor blade), dejando únicamente tinta en el interior de las celdas. Cuando el cilindro de impresión entra en contacto con la cinta que va a ser impresa, soportada sobre un cilindro de caucho, la tinta de las celdas es transferida a la cinta por capilaridad.

Las prensas generalmente tienen diseño en línea formado por unidades en la parte superior, todo sobre una hilera. Los rollos de material que se va a imprimir, se alimentan a la primera unidad y reciben sucesivamente imágenes de cada una de las unidades, pueden ser ocho o más unidades y termina en una unidad de rebobinado.

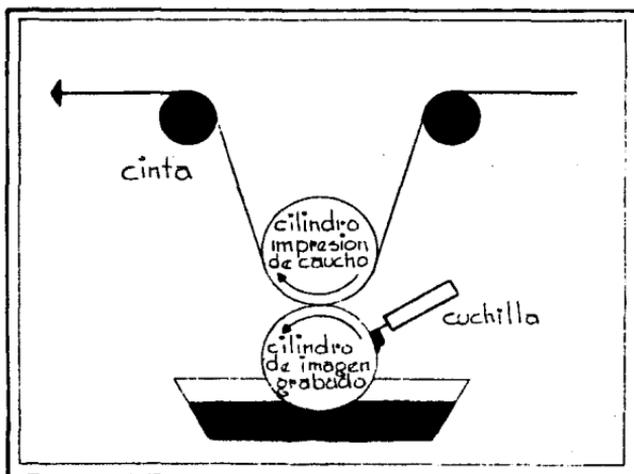
El rotograbado, es empleado en la impresión de líneas y medios tonos a altas velocidades y en tirajes de millones de copias. Generalmente se emplea en materiales de empaque, publicaciones, revistas y periódicos.

Los sustratos ideales tienen acabado liso (por ejemplo: materiales esmaltados, superficies calendrados, películas plásticas y de aluminio) puesto que la mejor transferencia de tinta se logra cuando hay un buen contacto con el sustrato. Superficies irregulares no deben ser impresas por este proceso, sin embargo mediante una ayuda electrostática se ha logrado transferir la tinta de las celdas, al sustrato con excelentes resultados en papeles de moderada rugosidad.

La impresión por rotograbado puede distinguirse por los bordes en forma de "serrucho" que aparece en los textos y sólidos cuando se observa la impresión con una lente de aumento. Ver esquema 3.

ESQUEMA 13

UNIDAD DE IMPRESION DE ROTOGABADO



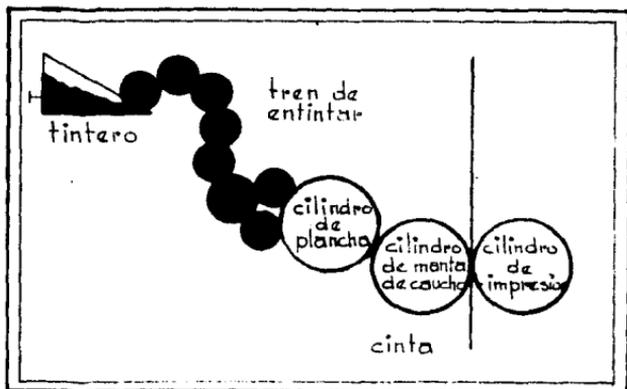
5) OFFSET SECO (LETTERSET)

Naturalmente cada sistema de impresión tiene sus ventajas y desventajas. En un esfuerzo para buscar nuevos desarrollos se han hecho combinaciones de los sistemas de impresión tradicionales. El offset seco o letter set es uno de ellos.

Como su nombre lo indica, es una combinación de la tipografía y la litografía. Tiene como ventajas, la alta duración de la imagen en alto relieve de la plancha, eliminación del agua y por consiguiente el problema crucial del balance agua-tinta del sistema litográfico, reteniendo la manta de caucho y el sistema completo de entintaje. Ver el esquema 14.

ESQUEMA 14

UNIDAD DE IMPRESION DE OFFSET SECO



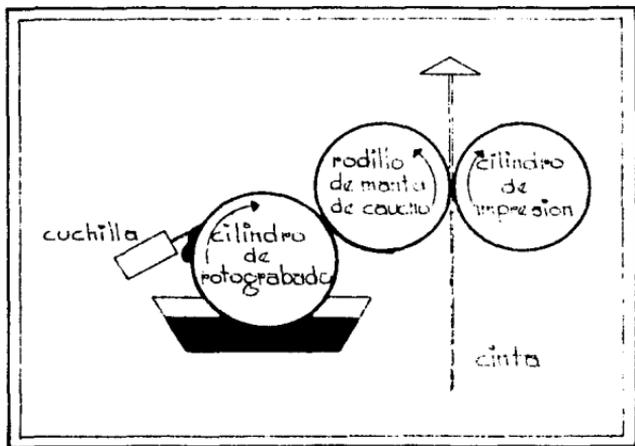
6) ROTOGABADO INDIRECTO

El rotograbado indirecto u offset es una combinación del offset litográfico y el rotograbado. Nuevamente la corta vida útil de una plancha litográfica, y el balance de agua-tinta es cambiado por los cilindros grabados de alta duración.

Las desventajas del sistema rotograbado al requerir papeles calandreados o esmaltados con o sin ayuda electrostática es eliminado, haciendo que la tinta sea transferida fácilmente de la celda a una manta de caucho la cual a su vez transfiere con altísima fidelidad los puntos finos de tinta a cualquier superficie imprimible. La rugosidad de los papeles y aún las telas tejidas reciben la tinta con sorprendente fidelidad. Ver esquema 15.

ESQUEM 15

UNIDAD DE IMPRESION POR RÓTOGRABADO INDIRECTO



c) APLICACION DE RESINAS POLIAMIDAS EN TINTAS.

Conforme el tiempo transcurre, la impresión en diferentes sustratos se acrecenta. Así, en nuestros días aparece con una gran fuerza la impresión sobre películas flexibles, principalmente el polietileno. Esto gracias a su bajo costo y gran número de aplicación como material de empaque.

Para el fabricante de tintas, la impresión en polietileno y polipropileno trae principalmente un problema, la adhesión de la tinta no es muy buena. Así se tuvo que buscar una resina de mejor adherencia a este sustrato.

Antes de hablar sobre las poliamidas, comencemos a explicar a que se debe que una tinta se adhiera a una película:

La absorción o la teoría de interacción molecular, afirman que la adhesión depende de fuerzas activas en una interfase o dentro de un sólido. Las fuerzas activas son las que unen a los átomos (uniones químicas) ó las que unen a las moléculas (uniones físicas) (4).

Por lo general, con unas pocas excepciones, las uniones químicas no son responsables de la adhesión. Las uniones físicas son por tanto las responsables de la mayoría de la adhesión de las tintas. Las uniones físicas son obtenidas por medio de débiles fuerzas de atracción llamadas fuerzas de Van der Waals.

De las fuerzas de Van der Waals, solamente las fuerzas London y Keeson parecen afectar la adhesión y la cohesión en cierto grado. Las fuerzas de Keeson son formadas por la interacción de dipolos permanentes. Las moléculas que tienen dipolos permanentes tienen atracción mutua. Al aumentar la densidad polar de cualquier material, resultan por lo general fuertes fuerzas adhesivas.

Los grupos polares más importantes son los carboxilo, carbonilo, nitro, Nitrito y otros. La unión carbono hidrógeno, tiene un pequeño momento dipolar, por lo que no está unido muy polarmente. Las fuerzas de London cuentan con el 75 al 100% de la fuerza cohesiva.

Las fuerzas de London son creadas por movimiento (oscilación) de la nube electrónica formada por la distribución de electrones cuando se forma una - unión covalente.

Las fuerzas de London ocurre específicamente debido a interacciones que - inducen un efecto de atracción. La energía asociada a estas fuerzas se incrementa al aumentar el tamaño molecular. A mayor peso molecular, son mayores las fuerzas de London y mejor es la fuerza cohesiva de un material.

Una extensión lógica de estas fuerzas (London) indicaría que si incrementa el peso molecular resultaría una mayor fuerza de cohesión y de esto resultaría una mejor tinta o adhesivo. Pero no necesariamente; primero debe haber sitios polares, segundo el peso molecular no debe ser tan alto para que no deje sitios para aplicar el polímero al sustrato.

Estas dos fuerzas nos explican el motivo por el cual las resinas Poliamidas son las mejores para tintas sobre polietileno y otras películas.

Al ser un polímero tiene un alto peso molecular, además de tener grupos - carboxilos y nitro para dar un buen momento dipolo.

Por otro lado, también se explica que en el polietileno prácticamente es imposible obtener adhesión sin tratarlo, pues si analizamos químicamente, el polietileno es una cadena larga de resina de hidrocarburo saturada, y como se mencionó este tipo de enlaces casi no forma momento dipolo.

La resina de polietileno extruido como película no se puede imprimir hasta que no haya sido tratada para que la tinta adhiera. La película de polietileno es tratada por dos sistemas, el tratamiento por llama, que hoy en día es obsoleto, en el cual aplicaban una llama de gas muy controlada a la superficie de la película cuando ésta pasaba alrededor de un rodillo enfriado que evitaba el ablandamiento de la película. La temperatura y la velocidad son críticos y esta operación es muy difícil de controlar. El segundo método es conocido como - la descarga tipo corona, en el cual se crea una descarga eléctrica de alto - voltaje directamente, o indirectamente a través del ozono generado en la superficie de la película. Este último tratamiento es más fácil de controlar, más económico y da mejores resultados al final.

d) EL METODO DE IMPRESION POR FLEXOGRAFIA.

- DEFINICION

En los años 1920 es introducido a los Estados Unidos el proceso de impresión conocido como "anilina". El proceso fue denominado impresión anilina debido a que en ese tiempo colorantes con base en alquitrán (de la misma familia de los aceites de anilina), eran empleados como ingredientes colorantes en las tintas.

Con el crecimiento de la industria de empaques flexibles, en los años de 1940 muchos convertidores estaban produciendo una variedad de materiales de empaques impresos mediante este método. Pero debido a que el término "Anilina" - deriva del Alquitrán, el Departamento Administrativo de Drogas y Alimentos clasificaba a estos colorantes como inadecuados para uso en productos alimenticios. Así el nombre del sistema de impresión impedía la penetración al mercado, aunque realmente no se estaban usando este tipo de colorantes sino la utilización de los mismos pigmentos como en los otros procesos de impresión.

Así buscando entre una gran lista de nombres en un concurso efectuado para este fin, el 22 de octubre de 1952, se anunció que el nombre de Flexografía había sido escogido.

la definición oficial del término, adoptado por el recién formado Flexographic Printing Committee del Packaging Institute, fue:

"Un método de impresión tipográfico rotatorio que emplea planchas de caucho y tintas fluidas de rápido secado" (7).

Con los grandes avances que se tuvieron en los años siguientes y las inversiones tecnológicas aplicadas al sistema, en los años 1980 la definición se modifica como sigue:

"La flexografía es un método de impresión rotativa directa usando placas elásticas para la impresión en relieve, adheridas a un tambor cilíndrico con repetición a determinada longitud, entintado por un rodillo y eliminando el exceso de tinta por una cuchilla, utilizando tintas fluidas o en pasta y posteriormente transportadas a algún sustrato". (10)

- PRINCIPIOS

La Flexografía está relacionada con la Tipografía por cuanto ésta imprime también por medio de una imagen en alto relieve.

La plancha de impresión flexográfica, es una plancha de relieve flexible, (de ahí el nombre). Generalmente fabricada de cauchos moldeados naturales o sintéticos o de resinas fotopolímeras. Las imágenes en alto relieve han sido formadas por exposición a la luz, polimerización de las resinas y remoción de las áreas no polimerizadas. La plancha son generalmente fijadas al cilindro de plancha con una cinta de doble faz.

En su forma más simple y común, la flexografía consiste de cuatro partes básicas (ver figura 16):

- . Rodillo de Tinta o de la fuente
- . Rodillo dosificador de Tinta (Anilox)
- . Cilindro de plancha
- . Cilindro de impresión

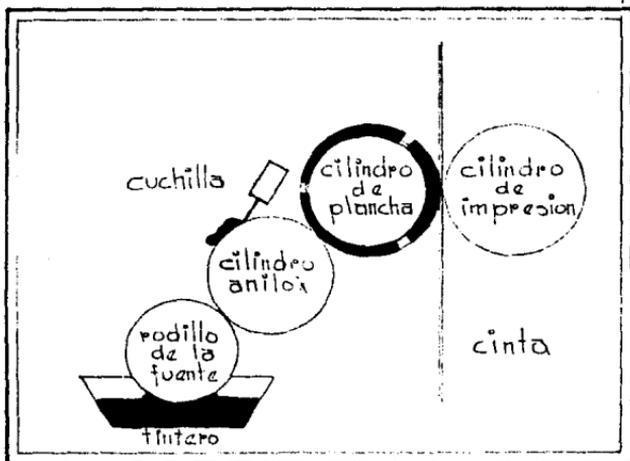
- El rodillo de tinta es generalmente un rodillo metálico cubierto con un tipo especial de caucho natural o sintético. Está diseñado para rotar en el interior de un recipiente que contiene una tinta delgada. Cumple la finalidad de transportar cantidades relativamente grandes de tinta, desde el tintero hasta el rodillo dosificador. Usualmente el rodillo de tinta gira a menor velocidad que el rodillo dosificador, para facilitar la limpieza de éste con el mismo rodillo dosificador.

- El Rodillo Dosificador, generalmente conocido como rodillo Anilox, es usualmente un rodillo metálico o recubierto con cerámica, la superficie del cual está completamente grabada con finísimas celdas. El propósito del rodillo dosificador es el de suministrar una película fina controlada y medida de tinta a la plancha que se encuentra sobre el cilindro de la plancha.
- El Cilindro de Impresión es un cilindro metálico pulido el cual sirve como soporte al sustrato cuando este se pone en contacto con la plancha.

Adicionalmente al efecto dosificador de la tinta entre el rodillo de tinta y el rodillo anilox, es posible adicionar una "cuchilla doctor" o "raclea", para eliminar el exceso de tinta sobre la superficie del anilox.

FIGURA 16

UNIDAD DE IMPRESION FLEXOGRAFICA



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- TIPOS DE PRENSAS

Hay tres tipos básicos de prensas de impresión flexográfica:

- . Convencionales o de Torre
 - . De Cilindro de Impresión Central
 - . Prensas en Línea
-
- . En la prensa convencional las estaciones de color individual están agrupadas o apiladas una encima de otra a uno o ambos lados de la estructura principal de la prensa.
 - . La prensa de cilindro de impresión central, algunas veces llamada de impresión de tambor o común, o prensa IC, soporta todas las estaciones de color alrededor de un sólo cilindro de impresión de acero, montado en la estructura principal de la prensa.
 - . En la prensa en Línea, las estaciones de color son unidades completas, - separadas, dispuestas horizontalmente e impulsadas por un eje de transmisión común.

e) FORMULACIONES DE TINTAS.

La formulación de una tinta de impresión en base a resinas poliamidas u otra resina estará en función de la aplicación final de esta y en cada prensa impresora será necesario hacer ajustes para que la tinta desarrolle en forma apropiada. Todo esto debido a que las condiciones de temperaturas, velocidad de impresión, distancias entre colores, etc. varían de máquina a máquina. Además, los factores climatológicos como por ejemplo la humedad y temperatura afectarán propiedades como el secado, liberación de solvente, viscosidad, etc.

Un balance general de los componentes de una tinta puede ser el siguiente:

- Pigmento	35%
- Resina	30%
- Solvente	30%
- Aditivos	5%

Una vez que se tiene esta base, se puede agregar solvente hasta llegar a la viscosidad de aplicación.

Algunas formulaciones base para impresión son las siguientes:

+) TINTA BLANCA FLEXOGRAFICA:

Bióxido de Titanio	40
Barniz de Nitrocelulosa	5
Plastificante	1
Resina Poliamida	20
Cera Polietilénica	3
Alcohol Isopropílico	21
Esters	5
Hidrocarburo Aromático	5
	<hr/>
	100

Diluir al 50% con una solución de alcohol Isopropílico/Ester en una proporción 90:10.

+) TINTA BLANCA PARA ROTOGABADO

Resina Poliamida	26
Bióxido de Titanio	30
Dispersante	1
Nitrocelulosa SS 1/2 seg.	5
Acetato de Etilo	8
Toluol	15
Isopropanol	15

Diluir con una solución 50:50 de Toluol e Isopropanol hasta una viscosidad de 19 seg. en Copa Zahn #2 a 25°C.

+) TINTA AZUL FLEXOGRAFICA PARA POLIETILENO

. Hacer un Barniz con:

Resina Poliamida	40 partes
Alcohol Isopropílico	60 partes

. Moler en 3 rodillos

Azul Talocianina	30 partes
Barniz	15 partes
Dispersante	1 parte

. Dispersar lo anterior con:

Resina Poliamida	10 partes
Cera Polietilénica	1 partes
Nitrocelulosa SS 1/4 seg.	4 partes
Acetato Etilo	10 partes
Alcohol Isopropílico	29 partes

. Diluir esta tinta con Alcohol isopropílico hasta viscosidad de aplicación (19 - 21 seg. Copa Zahn 2 a 25°C).

f) METODOS DE FABRICACION

Semejante a los esmaltes y en general a la Industria de los recubrimientos, las tintas de impresión se hacen en procesos batch. Todos estos consisten en dispersar los pigmentos y demás ingredientes en el vehículo o Resina.

La maquinaria usada en la fabricación de tintas consiste esencialmente en mezcladoras y molinos. El clásico molino de tres rodillos es más usado por los tinteros en la actualidad. Este molino consiste en tres rodillos de acero que están rotando uno contra otro. El material para moler se carga sobre el prime-

ro y el segundo, entre dos placas laterales que evitan que la tinta se derrame por los lados y la obliga pasar entre los citados rodillos que giran en direcciones opuestas. Debido a que la velocidad del primer rodillo es menor que la del segundo, que, a su vez, gira más lento que el tercero, la tinta es -- arrastrada por este último, del que la quita la cuchilla de la tolva de descarga. En virtud de la diferente velocidad de los rodillos, la molienda se efectúa por atrición y por cizalleo. Normalmente la tinta se hace pasar 3 o 4 veces por los rodillos para lograr la total dispersión. Debido al considerable calor generado, circulación de agua fría dentro de los rodillos es necesario.

Como la operación de molienda es crucial en la producción de tintas de impresión, la tecnología sobre molienda ha avanzado furiosamente en los últimos años. Además del molino de tres rodillos, actualmente existen en las modernas plantas de tintas (5).

- . Molinos de bolas
- . Molinos de Arena
- . Impulsora de alta velocidad
- . Mezcladora de Turbinas
- . Molinos coloidales

El molino de bolas es un tambor horizontal dentro del cual todos los ingredientes de la tinta se introducen, una carga de bolas de acero o porcelana se hacen girar moliendo la mezcla de tinta contra la superficie. Mientras más tiempo está girando el molino, más fina la tinta quedará.

Los demás molinos utilizan movimientos de alta velocidad para lograr su finalidad. En el molino coloidal un rotor de alta velocidad y mezcladoras de turbinas se usa, la energía cinética generadas por partículas de tinta suspendida cuando se aceleran a alta velocidad. En ambos, discos rotacionales de alta velocidad son utilizados.

CONCLUSIONES

En los últimos años, la tecnología de los polímeros ha alcanzado un nivel de especialización que permite que las películas plásticas sean utilizadas para una gran variedad de aplicaciones.

Basado en lo anterior, las Artes Gráficas ha utilizado este nuevo sustrato para imprimir y substituir los convencionales empaques. Así, vemos que día a día en la Industria Alimentaria los empaques de polietileno polipropileno y otros son usados en formas más frecuente.

Con estos cambios en la impresión, la tecnología de las tintas se vio forzada a buscar nuevas resinas que logran el anclaje en estos sustratos.

Así se desarrollaron las resinas poliamidas que resolvieron el problema. Pero para el impresor y técnico Mexicano no existe literatura que le explique que son estas resinas y como se aplican. En este trabajo se presentaron los principios básicos de las resinas polímidas con los que el técnico podrá introducirse a la lectura altamente especializada comprendiendo más ampliamente su contenido. Además, se presentaron formulaciones que han sido de utilidad para las primeras pruebas en máquina con la idea de que el lector pueda reproducirlas.

No debemos olvidarnos que la Flexografía es el método de Impresión por excelencia para estas películas, y conforme las Impresoras Flexográficas se perfeccionen, las velocidades de impresión aumentarán dando como resultado que el fabricante de las tintas de impresión tenga que modificar sus formulaciones para lograr el buen funcionamiento de estas.

Finalmente no hay que olvidarnos, que una tinta de impresión no lleva necesariamente una resina, sino que en ocasiones hay que hacer combinaciones de 3 o 4 tipos para lograr las propiedades requeridas.

R E F E R E N C I A S

1. Leonard, Edward C. The Dimer Acid. Humko Sheffield Chemical, Connecticut. (April 1975).
2. Peerman, D.E. Enciclopedia of Polymer Science and Technology, Volumen 10 (1969).
3. Floyd, Don E. Poliamide Resins, Reinhold Publishing Corporation, New York 1966.
4. Houwink R. y Salomon G. Enciclopedia de la Química Industrial Adherencia y Adhesivos. Tomo 3 y 4.
5. Printing Ink Handbook. Secon Edition, National Association of Printing Ink Manufacturers. New York 1967.
6. Matiello, Joseph J. Protective and Decorative Coating, Volumen III. FOurth Printing, Jhon Wiley & Sons, Inc. New York, 1950.
7. Flexograffa Principios y Prácticas. Flexographic Technical Asegociation, Inc. third Edition, 1986.
8. Carter, Thons F. The Invention of Printing in China a its spread Westward, Colombia University Press, New York, 1931 (revised).
9. Davis, Thaddeus & Col. The History of Ink, New York, 1860.
10. Balladares, José. Tintas de Flexograffa, Pinturerrias, Sept-Oct y Nov-Dic 1983.
11. Renfrew, M.M., Wittcoff, H., Floyd, D.E., Glaser, D.W., Ind. Eng Chem., 46, 2226 (1954).

12. General Mills Technical Bulletins, 11-D-3 and 3 A.
13. Pittsburgh Society for Paint Technology, offic Dig., 32,430 (1960).
14. R. Paschke, L. Peterson, and D. Wheeler. J. Am. Oil Chem. Soc. 41, (1964).
15. M. Renfrew and H. Wittocoff (To General Mills), U.S. Pat. - 2,705,223 (1955).
16. H. Waterman and C. Van Vlodrop, J. Soc. Chem. Ind. 55 32 OT - (1936).
17. Catálogo Resinas Sintéticas S.A. de CV. (1987).

LECTURAS RECOMENDADAS

- Boughton, Frank E., Flexographic Printing, Chicago III, The Author, 1958.
- Long, R.P., "Package Printing", Garden City, N.Y., Graphic Magazines, Inc., 1964.
- Carvalho, David N., Forty Centuries of Ink or a Chronological Narrative Concerning Ink and Its backgrounds, The Banks Law Publishing Co., New York, 1904.
- Henley, N.W., Henley's Twentieth Century Book of Recipes, Formulas and Processes (10,000 household and lookshop formulas) edited by Gardner D. Hisox, N.W. Henley Publishing Co., New York 1914, 1921.
- Lehner, Sigmund, Ink Manufacture, Scott, Greenwood & Son, London , 1910.
- U.S. Standards Bureau of Composition Properties and Testing of Printing Inks, Circ. 53,95, Supt of Documents, Gov. Printing office, Washington, D.C.
- Stott, L.L. Mater. & Methods, 41(6), 93 (1955); Org Finishing (June, 1956).
- Ely, E. James, Normas para Tintas. Flexo Español, Sept 1986.
- Mendoza, García Felipe. La excelencia mediante la Tinta, Memorias Seminaria Internacional F.T.A., Méxic D.F. 1986.
- Nayman M. Drew, Nuevos avances en el montaje y registro Flexográficos, Memorias, Seminario Internacional F.T.A., México D.F. 1986.

Caspescha Lorenz, Impresoras Flexograficas Modernas, Memorias Seminarios Internacional F.T.A., México, D.F. 1986.

L. Falkenbur, H. Teeter, P. Skell, and J. Cowan, Oil and Soap 22,143 (1945).

J. Cowan and L. Falkenburg, Ind. Eng. Chem. 16,90 (1944)

T. Bradley (to American Cyanamid Co.), U.S. Pat. 2,379,413 (1940).

J. Cowan, L. Falkenburg, and A. Lewis (to U.S. Department of Agriculture), U.S. Pat. 2,630,397.

J. C Cowan, A.J. Lewis, and L.B. Falkenburg, Oil and Soap 21,101 - (1944).

J.C. Cowan, L.B. Falkenburg, H.M. Teeter, and P.S. Skell (to U.S. Department of Agriculture), U.S. Pat. 2,450,940 (1948).

R. Anderson and D.H. Wheeler, J. Am. Chem. Soc. 70,760 (1948).

D. Floyd, R. J. Ess, and L. Vertink (to General Mills), Belg. Pat. - 659,059 (1965).

L. Vertinik (to General Mills), Belg. Pat 671,086 (1966).

E.R. Rogier (to General Mills), Brit Pat. 1,024,535 (1966).

E.R. Rogier (to General Mills), Belg. Pat. 681,635 (1966).

E.R. Rogier (to General Mills), Can. Pat. 752,931 (1967).

Mitchel, C. Ainsworth and Hepworth, T.C., Inks-Their Composition and Manufacture, Charles Griffin & Co., Ltd., London 1924.

Seymour , Alfred, Modern Printing Ink, Scott, Green Wood & Son, London,
1910.

D. Peerman, R. Ling, and W.S. Mitchell, Tappi 39, ISSA (1956).

H. Wittcoff, Tappi 35 (1), 21 (1952).

A. Tremain, Adhesives and Resins 3 (4), 91 (1956).

A.R. Morrison (to Owens Fiberglas Corp), U.S. Pat. 2,723,208 (1955).

D. Peerman (to General Mills), U.S. Pat. 2,994,456 (1961).

J.H. Groves and G.G. Wilson (to General Mills), U.S. Pat. 2,839,219 (1958)

H.H. Groves (to American Can Co.), U.S. Pat. 2,840, 264 (1958)

G.G. Wilson (to General Mills), U.S. Pat. 2,839,549 (1958)

D.Peerman and H. Wittcoff (to General Mills), U.S. Pat. 2,886,543 (1959).