

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

**B A R N I C E S   P A R A   L A T A S**

236

**ESTUDIO MONOGRAFICO  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A**

**MANUEL HOLGUIN AGUILAR**



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.

Tesis  
1976  
H

237



QUIMICA

A MIS PADRES  
con infinito cariño y gratitud

A MIS TIOS, primos y sobrinos  
con agradecimiento

A MIS HERMANOS  
fraternalmente

A MIS AMIGOS

por su colaboración y amistad:

Larry

Ramón

Enrique

Carlos

A MI FAMILIA adoptiva  
afectuosamente

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

BARNICES PARA LATAS

MANUEL HOLGUIN AGUILAR

INGENIERIA QUIMICA

1976

PRESIDENTE PROF. ENRIQUE GARCIA GALEANO

VOCAL PROF. JULIO TERAN ZAVALA

SECRETARIO PROF. HECTOR SOBOL ZASLAV

1er SUPLENTE PROF. FERNANDO ITURBE HERMANN

2º SUPLENTE PROF. RAFAEL MORENO GONZALEZ

Sitio donde se desarrolló el tema: México, D.F.

ASESOR

---

Enrique García Galeano

SUSTENTANTE

---

Manuel Holguín Aguilar



## I N T R O D U C C I O N

Las latas para alimentos han surgido de la necesidad de proteger y preservar los nutrientes. Los barnices han aflorado del hecho imprescindible de proteger las latas y los alimentos de una manera más eficaz.

Tal ha sido el desarrollo de esta industria alimenticia, que en la actualidad, de las seis mil toneladas diarias de basura, 150 toneladas son de latas, únicamente en la Ciudad de México.

Para llegar a ésto, fue necesario trabajar arduamente, durante más de un siglo, en estudios y pruebas.

El tema es muy interesante en la actualidad en México, pero la importancia mayor se deriva de la necesidad de continuar los estudios para resolver los problemas derivados de este consumo extraordinario. Uno de los cuales sería desarrollar barnices, lacas o esmaltes, que sean degradables, adecuados para estar en contacto con alimentos. Este es uno de los problemas más urgentes de la humanidad, por ue a este ritmo de crecimiento, se llegaría a la contaminación y envenenamiento del planeta.

Otro problema derivado, es buscar las posibilidades de fabricar estos barnices con materia primas nacionales. La mayoría de éstas son importadas, solamente de aceite de tung, se importaron 558 mil kilos en 1974, con un costo de tres millones de pesos. Este aceite secante es uno de los cinco principales compo

nentes de los barnices.

Tenemos la obligación en conciencia, de proteger los alimentos, que en esta época son más valiosos, debido al aumento de población.

El tema de barnices, tiene matices muy relacionados e importantes con la físicoquímica, microbiología e ingeniería, etc, - en proyectos para encontrar nuevos agentes surfactantes, nuevos métodos de horneado y secado para recubrimientos; y otros sistemas baratos de protección de alimentos.

Espero que este trabajo sea útil e interesante para que el lector, con básicos conocimientos de polímeros y tecnología de alimentos, pueda encontrar información y continuar con otros estudios específicos.

Para ésto es menester echar mano de la experiencia acumulada, de manera que el primer capítulo es la historia de los barnices para latas de alimentos, en donde se encuentran mencionados los primeros estudios y los más relevantes investigadores.

A continuación, en la segunda parte, vemos los principales constituyentes de los barnices, sus usos especiales para determinados alimentos.

Hay muchos puntos que no han sido investigados suficientemente y en este trabajo se hacen notar, de manera que se abre un panorama para estudios posteriores.

*Conclusiones*

## GENERALIDADES

El descubrimiento de las latas se debió a Nicolás Appert, en 1810 y a este hecho se debe la aparición de los barnices. Las latas, debido a su bajo costo reemplazaron, en ciertos menesteres, a los envases de vidrio.

A pesar de que el vidrio es impermeable, no poroso, inodoro, transparente, es el segundo material en orden de importancia, usado en la industria alimenticia. Las latas no son frágiles, - permiten mejores condiciones de almacenamiento y manejo, son más baratas y más versátiles. Tienen el primer lugar en uso en la - industria. Son tan adecuables, que se están empezando a emplear en latas aerosoles para mayonesa, salsas, mieles, etc.

Los barnices son elementos fundamentales para la protección de las latas y los alimentos. Están hechos principalmente de resinas, materiales que pueden polimerizar. Son naturales o sintéticas. Las éleoresinas son las naturales más empleadas. Entre las sintéticas se encuentran las termoplásticas y las termofijas. Para los barnices que nos ocupan, se usan los polímeros termofijos, que permiten soportar los procesos de enlatado, como son calor y presión. Hay resinas termoplásticas, que combinadas adecuadamente con aceites, producen polímeros termofijos.

Hay muchas clases de resinas sintéticas, como se verá en el desarrollo del tema.

A través de los años, se han establecido cinco principales - constituyentes de los barnices: resinas, secantes, aceites secantes, solventes y aditivos; cada uno con una función específica.

No se ha desarrollado un barniz que reúna los requerimientos

necesarios para todos los alimentos.

Hay varios métodos para la aplicación de barnices. Generalmente se hace por medio de rodillos, através de los cuales pasa la lámina, antes de formar la lata. Luego es menester secarlas a una temperatura inferior a la de fusión del estaño.

Por emplearse, los barnices, en contacto con alimentos, se someten a infinidad de pruebas, durante el proceso de barnizado; en la lámina ya barnizada y en el envase ya formado. Algunas de ellas son la prueba del oxígeno, de sabor, de resistencia química, espesor de película fresca, peso de película seca, etc.

Hay trabajos afines a estos temas, hechos en esta Universidad, que incluyen pruebas para barnices, control de calidad y comparaciones entre ellos, de manera que no es tema de este trabajo.

C A P I T U L O I

HISTORIA DE LOS BARNICES USADOS EN LATAS PARA  
ALIMENTOS.

## C A P I T U L O I

### HISTORIA DE LOS BARNICES USADOS EN LATAS PARA ALIMENTOS

#### LOS PRIMEROS DESCUBRIMIENTOS

Nicolás Appert (1750 - 1841) es considerado el padre del enlatado. Fue el primero que pensó e ideó el método para conservar los alimentos en recipientes sellados y cerrados herméticamente.

A partir de 1795 y durante catorce años hizo sus experimentos. Usó recipientes de vidrio con corcho; los reforzó con alambre y ceras. Los mantenía en agua hirviendo por diferentes tiempos. Logró conservar sopas, frutas, vegetales, jugos, mermeladas y mieles.

En 1810 ganó un premio por sus trabajos, que publicó al año siguiente. En 1812 abrió una enlatadora comercial.

Paralelamente a los trabajos de Appert, el 1810, Peter Durand inventó la lata recubierta de estaño. Este invento abrió las puertas para una nueva industria manufacturera y dio ímpetus para el crecimiento comercial del enlatado.

En el año de 1820, se empezaron a producir las latas en los Estados Unidos. En este tiempo la producción era un proceso lento; un experto podía hacer cinco o seis latas por hora. Estas latas se hacían durante el invierno para ser usadas en la época de la cosecha.

El desarrollo de la industria manufacturera de las latas em-

pezó en 1900, con su mecanización. La producción, por ésto, se incrementó rápidamente.

#### LOS PRIMEROS BARNICES.

El uso cada vez más frecuente de las latas, fue haciendo a un lado los primeros envases de vidrio, pués las latas eran (y son) más fáciles de almacenar y vender.

Los primeros barnices empezaron a usarse en el año de 1894 - para evitar las interacciones entre el metal y el producto; para evitar la consecuente corrosión del envase; para proteger el producto evitando la decoloración y la formación de compuestos de azufre.

Los primeros recubrimientos para latas fueron, al parecer, - óleorresinas, además de los aceites secantes importados de Alemania. Pero no hay información recopilada acerca de la primera composición satisfactoria de los primeros barnices usados en el interior de las latas.

#### TRABAJOS DE LOS DOCTORES L. H. BAEKELAND Y H. A. BAKER.

Después del descubrimiento de la bakelita y de los adelantos en el proceso fotográfico, hechos por Baekeland, él fue invitado por el Dr. Baker, para preparar lacas que pudieran ser usadas - como recubrimientos para latas. Un gran número de ellas fueron producidas, probadas y rechazadas por el sabor que impartían a los alimentos. Sin embargo, algunas de estas resinas tenían muy buenas propiedades y con el tiempo llegaron a perfeccionarse.

Empezó la Primera Guerra Mundial. Los científicos se vieron apresurados en la preparación de resinas sintéticas. La importación de resinas fue suspendida.

Aunque la nitrocelulosa y el alcohol butílico proporcionaron muy buenos aceites secantes, éstos no pudieron ser usados inmediatamente en las latas.

#### DESARROLLO DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Hasta 1915 quedó claramente establecido que ninguna de las variaciones controlables en la manufactura de las latas era la causante del color negro maíz, que aparecía en algunos productos enlatados. Este color negro maíz apareció primeramente en las latas que contenían maíz, debido a la reacción de los compuestos de azufre con el acero o fierro de la lata. Este fenómeno no se presentaba a pesar de que todas las latas estaban estañadas.

Fue el Dr. G. S. Bohart, que basado en las observaciones del Dr. Baker, fue quién, con cloruro de zinc, eliminó este problema. En 1922 el Dr. Bohart concibió la idea de un recubrimiento que debería contener resinas y ceras en la que fuera añadido óxido de cinc. De esta manera quedó establecido el principio fundamental para el desarrollo de los Barnices Tipo C. (Se dice de tipo C, porque el problema del maíz (corn), quedó así, finiquitado).

Para los barnices no se usó el óxido de cinc, pues reaccionaba con las resinas en uso. Se emplearon métodos diferentes para evitar esta reacción. Posteriormente se prefirió el empleo de la resina obtenida del árbol tung, importada de China o del Congo.

El perfeccionamiento del barniz C, fue uno de los primeros y más grandes pasos en el crecimiento de las aplicaciones de los recubrimientos. A pesar de todo, el barniz C, no reunía, ni reúne los requerimientos de resistencia para ser usado en todos -



los productos.

#### BARNICES PARA PROPOSITOS ESPECIALES.

Antes de la Segunda Guerra Mundial, hubieron de reconsiderar se los adelantos hasta entonces obtenidos, como la producción - de nitrocelulosa de secado rápido; las nuevas posibilidades de las resinas usadas anteriormente. Esto ayudó al entendimiento - de los principios de polimerización y condensación. Lo cual permitió añadir una multitud de nuevas resinas sintéticas a la producción de barnices. Este adelanto incluyó, no solamente, los derivados del alquitrán de hulla, - que había sido aislado por los alemanes - sino también numerosos compuestos derivados del petróleo.

La combinación de estos conocimientos se manifestó en muy - corto tiempo en la aparición de nuevas resinas sintéticas y hasta en aceites secantes sintéticos.

El nuevo trabajo consistía en buscar la forma de aplicar las nuevas resinas para la fabricación de barnices para latas.

Los barnices obtenidos con las nuevas resinas, deberían llenar una serie de requerimientos:

- adaptarse a la rápida velocidad de producción.
- deberían ser duros y suficientemente elásticos, simultáneamente, después de salir del horno.
- ser insaboros, inodoros e inertes a la acción de los alimentos
- inalterables a pesar de las altas temperaturas requeridas en el proceso de enlatado
- ser baratos.

Si el barniz se reblandecía, era rechazado, porque esto cau-

sa la adherencia del producto y la consecuente mala presentación.

De esta manera, no todos los barnices llenaban estos requerimientos. Algunos tenían una o varias propiedades, por lo que se optó por barnices para funciones especiales.

Así nacieron los barnices para cítricos, algunas variedades de carne, sardinas, chile. Esto aumentó el volumen de los negocios.

Otro de los más grandes logros de esta época fue empezar a perfeccionar los barnices para latas de cervezas. Fue un problema, debido a que la cerveza atrapa muy fácilmente los metales, de manera que había que crear un sistema de resinas que no permitieran el paso de fierro y estaño a la solución. Se sabía que dos décimas partes de estaño en un millón de partes de cerveza, podía causar una ligera nube; y el fierro en relativas altas concentraciones podía producir olores indeseables y oscurecimiento de la espuma. Se desarrollaron barnices del tipo vinílico no del todo satisfactorios.

A pesar del cúmulo de conocimientos archivados, sobre este tema, el más grande desarrollo de los barnices fue durante y después de la Segunda Guerra Mundial. Modificándose los requerimientos para las latas; el tipo de soldadura y los hornos de secado. En el año de 1933 la casa fundada por Appert cerraba sus puertas.

Resumiendo: los barnices antes de la II Guerra, estaban hechos principalente de aceites naturales y muy pocos de las nuevas resinas sintéticas. Ya se habían descubierto la nitrocelulosa (el celuloide de J. W. Hyatt), las resinas de Backeland, las resinas alquídicas (en 1926 por C. Ellis) y en 1937 el cloruro

de polivinilo, entre otras.

#### AVANCES DURANTE Y DESPUES DE LA II GUERRA.

Los conocimientos que hasta 1938 fueron acumulados acerca - del desarrollo de los barnices, fueron muy utilizados cuando la guerra estalló en el Pacífico. Los Estados Unidos vieron cortadas sus líneas marítimas. El estaño no podía llegar a los puertos norteamericanos. Se abrió el programa de conservación del - estaño. Quedó limitado su empleo a propósitos militares. Las latas hechas en este tiempo iban al frente de batalla.

Mientras tanto, a finales de la década de los treinta, el Ja pón presionaba sobre China, de manera que el aceite y las maderas del tung no llegaban a su destino.

Probablemente sin estas carencias, no se hubiera llegado a - un desarrollo rápido de los barnices y en general de las latas.

En el mismo año de 1938, aparecían las resinas de acetato- - butirato de celulosa y las resinas de melamina-formaldehído.

Empezaron las investigaciones para reemplazar los aceites im portados, - que por mucho tiempo fueron los usados en los barni ces para latas-, por aceites secantes que pudieran ser fabricados por resinas naturales de los Estados Unidos o del Continente Americano, o bien a partir de materias primas locales.

Muchas resinas y los más prometedores aceites secantes fueron incluidos en las formulaciones de los barnices. Muchos de ellos fueron eliminados después de las primeras pruebas.

Debido a las muchas y complejas reacciones que ocurren duran te el secado (generalmente en horno) y en el proceso de enlatado con los barnices, no fue posible desarrollar pruebas físicas que probaran que uno de ellos pudiese estar en contacto con los -

alimentos enlatados.

Miles de latas fueron almacenadas a temperaturas de veinte y treinta y cinco grados centígrados, para probar la calidad del recubrimiento interior y la condición del alimento. Estas temperaturas permiten acortar el tiempo de pruebas.

Basados en la información acumulada sobre el comportamiento de los barnices, los científicos pudieron sacar conclusiones sobre éstos en un tiempo más corto.

Las pruebas de laboratorio y almacenado hechas, indicaron que los nuevos barnices tienen la misma o mejor resistencia química y características físicas en cuanto al sabor, que aquellos usados en la preguerra. De manera que fueron puestos en el comercio.

Otro problema que fue resuelto en los tiempos de la guerra consistió en la formulación de barnices para los lados exteriores de las latas, ya que prevenían la corrosión durante el almacenaje y cuando eran exportadas. Recubrimientos hechos también de resinas domésticas.

Así aparecieron las resinas fenólicas y todas sus modificaciones; las alquidálicas; maleicas; vínilicas; urea formaldehído; poliuretanos y epoxídicas.

#### OTROS ADELANTOS COADYUVANTES.

Después de las formulaciones y los estudios hechos para el mejoramiento de los recubrimientos interiores para latas, el paso a seguir era el mejor aprovechamiento de los mismos.

Para el óptimo uso de los barnices, se indicó que era necesario un buen secado en horno, además de reunir todos los requere-

rimientos necesarios. El proceso de secado se sometió a una profunda investigación.

Los primeros hornos para secado fueron una especie de caja - calentada por medio de gas; pero no permitían los nuevos métodos de producción en serie. Fueron sustituidos por hornos en forma de tunel por el que pasaba una cadena transportadora que por medio de sostenes acarrea las láminas de hojalata.

Pero aunque fueron superiores a los hornos de caja, fue notorio que existía un gradiente de temperatura en ellos. Este fenómeno se obvió cuando fueron instalados cinco termopares en cada lámina que cruzaba el horno. Había diferencia que alcanzaba los 65° C. Tras una cantidad considerable de pruebas se llegó al diseño de los hornos de circulación forzada.

El aire circulando en el horno permitió una mejor distribución del calor en él. Las diferencias de temperaturas bajaron a una fracción de la cantidad mencionada.

Muy importantes fueron las conclusiones obtenidas después de los experimentos: los barnices adquirieron propiedades superiores; por primera vez las láminas tenían un secado uniforme. Este nuevo diseño desechó a los antiguos hornos.

Recubrimientos de Estaño.- Particularmente significativo ha sido el progreso obtenido al reducir la cantidad de estaño requerida para latas de alimentos.

El consumo de estaño ha sido disminuído desde un promedio de 0.59 Kg por caja base, en 1935, a 0,236 Kg de estaño por caja base en 1959 y finalmente a 0. 1135 Kg en 1968. Teniendo en cuenta que una caja base representa un área de 20.20 metros cuadrados.

Antiguamente el estañado se hacía por inmersión de la lámina

de acero en este metal hirviendo. Pero los incentivos para la conservación del metal, se tradujeron en reducir la cantidad de éste empleada para las latas, además de bajar los costos. Posteriormente los avances tecnológicos permitieron usar el estañado electrolítico. En 1951, la mitad de las láminas de hojalata ya estaban hechas por medio electrolítico. La calidad de la hojalata así obtenida tenía mejores propiedades con respecto a la resistencia a la corrosión.

Otro progreso singular fue el recubrimiento diferencial, con la técnica ya existente del proceso electrolítico, mediante el cual, las láminas de hojalata se hacían con dos pesos diferentes de estaño de cada lado. El lado interior debería tener suficiente estaño para proteger el contenido de la lata; el lado exterior una capa más delgada que permitiera prevenir el daño durante el proceso. De manera que para la manufactura de las latas se necesita una persona con experiencia para diferenciar ambos lados.

\* El sentido actual de la hojalata es una lámina de acero con recubrimiento de estaño de 0.4 a 2.5 micras de espesor, dependiendo de la calidad.

Latas de Aluminio.- Estas latas aparecieron debido a las ventajas de este metal, como son: su peso ligero, su resistencia a la corrosión atmosférica, no es atacado por los productos de azufre. Pero las desventajas son también grandes: no se puede cerrar por medio de soldadura, hay dificultades para abrir las latas, blanquea severamente algunos productos, su vida de servicio es menor que la obtenida en la hojalata.

Debido a esta aparición del aluminio, se introdujo en el co-

mercio la lata hecha sin estaño, en 1966. Su uso se ha ido incremendando debido a que es veinte por ciento más barata.

Estas latas tienen, generalmente, una ligera capa de cromo y su óxido para facilitar el barnizado.

En general, y para todas las hojalatas, en los últimos pasos de su procesamiento, es necesario preparar la superficie para la adhesión del recubrimiento final. Entonces se aplica una ligera cantidad de la sal dioctílica del ácido sebácico (ácido dicarboxílico cristalino  $C_{10} H_{18} O_4$ ) en una capa de 0.10 a 0.30 gramos por caja base.

Históricamente, la costura lateral de las latas, ha sido una de las partes más vulnerables de ellas. Debido a que para su fabricación el metal se dobla en sentidos contrarios, se engancha y se aplasta a presión, para ser soldado al final por la parte exterior.

Este trabajo hecho sobre el metal puede ocasionar pérdidas - del estaño y propicia, además, el decremento de la resistencia a la corrosión. Los estudios para evitar estos inconvenientes - se han llevado a cabo desde la Primera Guerra; en este tiempo era necesario barnizar por segunda vez y volver a hornear. Los - estudios fueron interrumpidos al estallar la II Guerra. Finalmente se ha descubierto lacas que se aplican en la franja dañada, - en la parte interior de la lata.

Estas lacas están constituidas por materiales de baja viscosidas y disueltas en un solvente de bajo punto de ebullición, para facilitar la aplicación y el secado. La laca se coloca en la lata inmediatamente después del proceso de soldadura, para que

el calor residual evapore el solvente. Así se evitan los gastos de hornos complementarios.

Ultimamente se ha tratado de usar un cemento duro y resistente en lugar de la soldadura en la costura lateral. Además el uso de tapaderas abre-fácil, hechas con parte de hojalata y parte de aluminio (la parte que se tira), necesitan un material que la una. Estos cementos se siguen estudiando en éstas y otras aplicaciones.

Los Barnices Actuales.- Se les llama así, a los recubrimientos orgánicos aplicados a las latas para preservar, mantener atractivo el alimento, mejorar las apariencias interior y exterior del recipiente y/o incrementar la vida de la lata.

Los requisitos actuales para los recubrimientos orgánicos son:

- \* - Ser atóxicos y libres de todo sabor y olor, que afectaría de un modo especialmente perjudicial a la calidad de los productos envasados.
- No deben ser afectados por los productos envasados y deben impedir las reacciones entre el contenido y el metal del envase.
- Tener buena adherencia y suficiente flexibilidad y tenacidad para mantener las películas protectoras continuas durante la operación de la elaboración de latas y su uso posterior.
- Ser económicos.
- Han de conservarse los requerimientos antedichos.

Las chapas de metal para botes vienen de las acerías en grandes rollos. Se les da un tratamiento químico para mejorar la adherencia de los recubrimientos orgánicos. El material para transportadores de rodillos para recibir el barnizado y posteriormente es conducido a los hornos para el secado. Al final se fa



brican los botes.

Algunos recubrimientos se aplican por pulverización en el interior de los botes y algunas veces se aplican barnices suplementarios. Las películas secas del recubrimiento son del orden de 2.5 a 12.5 micras.

El Futuro de los Recubrimientos.- El problema principal en nuestros días es evitar la contaminación del ambiente. De manera que los futuros barnices tendrán que ser procesados donde los solventes no se tieren a la atmósfera. Podemos pensar que serán secados por bombardeo electrónico, sin necesidad de solventes, o bien crear otro tipo de barniz que pueda ser aplicado o disuelto en agua.

Sin embaró, hay pocos estudios relativos a evitar la contaminación producida por los recubrimientos en la tierra; ya que muchas de las resinas usadas en su preparación no son bio, mecánico o fotodegradables. Lo cual permite otra rama de estudios especializados.

C A P I T U L O   I I

TIPOS DE BARNICES USADOS PARA DIFERENTES ALIMENTOS

## TIPOS DE BARNICES USADOS PARA DIFERENTES ALIMENTOS.

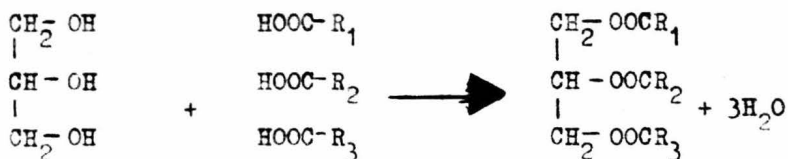
### CONSTITUYENTES PRINCIPALES DE LOS BARNICES.

Se consideran los siguientes: 1) Aceites secantes; 2) Secantes; 3) Solventes; 4) Aditivos y 5) Resinas.

Entre ellos el más importante es la resina, es la que proporciona el nombre al barniz; contribuye al endurecimiento y al brillo de la película.

#### 1) ACEITES SECANTES.

Desde el punto de vista químico los aceites secantes son triglicéridos de los ácidos grasos. Se pueden considerar como el resultado de la reacción de una molécula de glicerina y tres moléculas de ácidos grasos para producir una molécula del triglicérido y tres de agua, aunque sus reacciones no sean tan sencillas:



El triglicérido se conoce como triglicérido simple si los tres ácidos grasos son idénticos y como triglicérido compuesto si son diferentes. Casi todos los triglicéridos naturales son compuestos. La naturaleza de los ácidos grasos que se encuentran en un aceite es el factor principal que determina sus características, puesto que la cantidad de glicerilo es la misma en todas las grasas y aceites y constituye una proporción del total en peso relativamente pequeña (4 - 6%). Las propiedades químicas

cas del ácido son las que determinan la reactividad del triglicérido. Los ácidos grasos generalmente constan de un grupo carboxilo unido al extremo de una cadena lineal de hidrocarburos.

Puesto que los enlaces dobles son los centros reactivos alrededor de los cuales tiene lugar el secado y la polimerización, en general, ocurre que cuanto mayor es el número de dobles enlaces en un aceite, más secante es. Sin embargo, además del número, la posición de tales enlaces es de gran importancia. Los aceites que contienen grandes proporciones de ácidos conjugados, secan y polimerizan mucho más rápidamente que los que contienen ácidos no conjugados.

En el siguiente cuadro podremos ver la composición de los aceites secantes más usados, como son el de ricino, de soja, linaza, tung, ya que las propiedades de éstos dependen de los ácidos grasos que los componen.

| ACEITE | CLASE       | ACIDOS GRASOS % |                 |               |                |                  |
|--------|-------------|-----------------|-----------------|---------------|----------------|------------------|
|        |             | OLEICO          | RICINO<br>LEICO | LINO<br>LEICO | LINOLE<br>NICO | ELFOSTEA<br>RICO |
| RICINO | NO SECANTE  | -               | 83              | 5             | -              | -                |
| SOJA   | SEMISECANTE | 27              | -               | 54            | 6              | -                |
| LINAZA | SECANTE     | 19              | -               | 25            | 47             | -                |
| TUNG   | SECANTE     | 6               | -               | 2             | -              | 88               |

En el siguiente cuadro veremos la estructura de los ácidos grasos más importantes y la naturaleza del triglicérido que contiene cantidades predominantes de tal ácido.

| ACIDO        | FORMULA   | NATURALEZA DEL TRIGLICERIDO |
|--------------|---|-----------------------------|
| OLEICO       | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$  | NO SECANTE                  |
| LINOLEICO    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$                                      | SEMISECANTE                 |
| LINOLENICO   | $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$ | SECANTE                     |
| ELEOSTEARICO | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$                            | SECADO RAPIDO               |
| RICINOLEICO  | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$                              | NO SECANTE                  |
| LICANICO     | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_4 \text{CO}(\text{CH}_2)_2 \text{COOH}$   | SECADO RAPIDO               |
| ISAMICO      | $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_4 \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$                              | SECANTE                     |

**Aceite de Ricino.**- Es uno de los pocos aceites con características próximas a un compuesto puro. Pero éste no se usa tal como viene de la naturaleza. Se emplea el aceite deshidratado. La deshidratación del aceite de ricino se realiza generalmente en presencia de un catalizador como el sulfito sódico, el ácido sul

fúrico o un sulfato de alquilo y a temperaturas de 300°C o mayores. Este proceso consiste en la separación de un OH y de un H contiguos precedentes de una parte del ácido ricinoleico y del triglicérido. Se pueden formar dobles enlaces conjugados y no conjugados dependiendo del curso de la reacción.

El aceite de ricino se obtiene a partir de las semillas del *Ricinus Communis*. Brasil e India son las regiones de mayor producción.

**Aceite de Soja.**- Proviene de la semilla de la planta *Linum Usitatissimum*. Se conoce desde los antiguos egipcios. Se cultiva actualmente en Estados Unidos, Canadá, Rusia. Las semillas contienen alrededor del 35% de aceite. Aunque históricamente ha sido el aceite secante más importante, no se usa para el interior de los envases de alimentos porque imparte sabor y olor al producto. El principal ácido graso que lo constituye es el linolénico.

**Aceite de Tung.**- También aceite de madera de China. Se prensa a partir de las maderas de los árboles *Aleurites Fordii* y *Aleurites Montana*, cultivados casi exclusivamente en China. En 1920, se introdujeron a los Estados Unidos, y ahora cuentan con doce millones de árboles.

Las semillas maduras contienen alrededor de 50% de aceite, considerado como excepcional, por su secado rápido, buena resistencia al agua, a los álcalis y a algunos agentes químicos. El aceite natural produce películas mates al secarse, característica de los aceites muy conjugados; con calentamiento a temperaturas no mayores de 280°C produce películas no mates.

**Aceite de Oiticica.**- Se obtiene de la semilla del árbol *Lica*

nia Rígida, natural del Brasil, pero se encuentra en diversas formas en el Continente, como el cacahuancha o la oiticica mejicana.

Su principal constituyente es el ácido licánico que está en proporción del 78%. Las propiedades de este aceite son muy semejantes a las del tung, pero no tan buenas. En consecuencia el aceite de oiticica se puede intercambiar por el aceite del tung utilizándose de la misma manera.

La resina líquida tallol o tall, que se puede usar como secante, no es un triglicérido. Esta formada por un 45 a 50% de ácidos grasos, de 42 a 48% de ácidos resínicos y de 6 a 9% de esteroides y de alcoholes superiores. Es importante debido a su bajo costo. Se obtiene como subproducto de las fábricas de papel al sulfito.

El ácido isámico, de estructura especial, porque contiene triples enlaces conjugados, sorprendentemente no es un buen secante, pero polimeriza tan rápidamente que realmente explota si se calienta a altas temperaturas.

2) SECANTES.- Son sales metálicas de ciertos ácidos orgánicos o cualquier compuesto usado con el fin de mantener las velocidades de secado o curado dentro de límites prácticos. Los metales son elementos secantes activos, mientras que los ácidos orgánicos los hacen solubles en los recubrimientos orgánicos.

Los tres metales secantes más importantes son el cobalto, el manganeso y el plomo. Este último no se puede usar en los barnices para latas debido a su toxicidad. Pero son los más usados, generalmente. Otros metales secantes son el calcio, cinc, hierro vanadio, cerio, circonio. Se usan en un volumen relativamente pequeño, principalmente como auxiliares para ciertos fines especí

ficos.

El cobalto es el secante más poderoso y probablemente el más utilizado en diferentes fórmulas. Su empleo requiere sólo pequeños porcentajes, las cantidades excesivas pueden causar perjuicio. El manganeso le sigue en importancia, pero su función es como catalizador de la oxidación. El plomo sigue en importancia pero no es materia de los barnices para latas de alimentos.

El hierro se distingue, porque es activo en las condiciones de secado al horno, mostrando un fuerte efecto sobre la polimerización. De manera que es uno de los más usados en latas.

Los secantes aceleran la polimerización oxidativa producida por el oxígeno del aire. Podemos ver ahora, que con los aceites secantes y con los secantes, existen dos clases de polimerizaciones: la oxidativa y la polimerización producida por el calor.

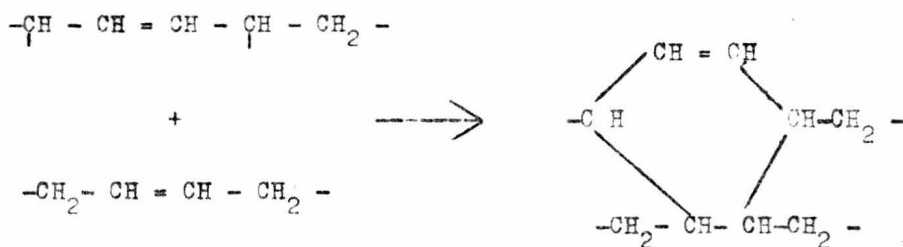
En esta última clase de polimerización, es de hacer notar la debida a la adición, donde un doble enlace reacciona directamente con uno o más de los otros dobles enlaces. Se puede considerar que tiene lugar en dos fases definidas: a) Activación y reagrupamiento y b) formación de estructuras cíclicas.

A)Reagrupamiento y activación:



B) Formación de estructuras cíclicas:





En general se piensa que la primera etapa de la polimerización de los aceites que contienen dobles enlaces no conjugados es un reagrupamiento para obtener una estructura conjugada, ya que solamente a partir de ahí se pueden formar polímeros encontrados en los aceites espesados. La misma activación se puede considerar como de apertura de los dobles enlaces. Las estructuras cíclicas se forman entre las cadenas de los ácidos grasos de la misma molécula o de diferentes.

Como la polimerización por calor de los aceites secantes se lleva a cabo a temperaturas elevadas, se forman inevitablemente algunos productos de descomposición. Se pueden separar a medida que se forman, realizando el proceso en alto vacío, de esta manera se pueden obtener aceites casi neutros.

La velocidad de polimerización depende del aceite que se considere y de las variaciones de temperatura.

Respecto a la polimerización oxidativa, no hay ninguna explicación sencilla del mecanismo real de la acción secante. Parece que varía con el tipo de secante y existen muchas pruebas que indican que un secante puede funcionar de varias maneras diferentes. Se sabe que los metales secantes juegan una parte activa en cada una de las etapas reconocibles del secado oxidativo.

Puesto que la polimerización y el secado de la película están relacionados con el contenido de oxígeno, el endurecimiento de la película comienza en la superficie y progresa hacia el interior a medida que el oxígeno penetra. El gradiente del contenido de oxígeno y la dureza de la película va disminuyendo a medida que el tiempo transcurre, hasta que finalmente aquéllos son casi uniformes.

3) SOLVENTES.- Hay diferentes clases de solventes para los barnices de latas, los más usados son los derivados del petróleo. Se pueden diferenciar como los derivados del petróleo, -gasolvente, nafta, kerosena, gasolina blanca, etc;- derivados de la hulla, -benceno, tolueno, xileno;- disolventes terpénicos como el aguarrás y otros como cetonas, alcoholes, ácidos, etc.

Deben reunir los siguientes requisitos: no reaccionar químicamente con el barniz; se deben evaporar lo suficientemente rápido para dejar una película, pero no volatilizarse antes de formarla.

Los solventes derivados del petróleo, se encuentran en más o menos proporción en los crudos, o se forman durante el proceso de refinado. Entre éstos podemos distinguir tres secciones: a)- Hidrocarburos cíclicos no saturados, como benceno, tolueno, xileno y otros derivados. b) Hidrocarburos cíclicos saturados, por ejemplo ciclopentano, ciclohexano y otros. c) Hidrocarburos saturados de cadena abierta que van del hexano al dodecano y todos sus isómeros.

Por lo general, los aromáticos tienen mayor capacidad disolvente, siguiéndoles los naftalenos (b) y al final las parafinas.

Disolventes de bajo punto de ebullición (60 a 82°C). Entre

ellos está el benceno, que se obtiene puro en este intervalo de ebullición, aunque tiene mucha demanda, no se usa en barnices para latas debido a sus propiedades narcóticas y tóxicas.

En este intervalo están las naftas alifáticas, fracción conocida como hexano diluido, que consiste principalmente en parafinas y naftenos ( $C_6$ ). Se prefiere este producto en aplicaciones en las que no es necesario gran poder de disolución. Tienen evaporación rápida y baja toxicidad.

Diluyentes de lacas. Punto de ebullición de 93 a 121° C. El único aromático presente es el tolueno ( $C_7$ ), que es un solvente excelente para muchas resinas sintéticas y naturales, entre ellas las fenólicas, alquidálicas y maleicas. En este rango se encuentran también naftas aromáticas, que tienen esencialmente la misma aplicación que el tolueno. También hay naftas alifáticas, que son más baratas que el tolueno o las aromáticas y son útiles cuando se puede aceptar un poder de disolución menor.

Disolventes de nafta VMP. Intervalo de 116 a 149° C. (Son naftas para fábricas de barnices y pinturas). El xileno es el miembro del grupo VMP y se vende en mezclas de tres isómeros; encuentra aplicación en productos como resinas alquidálicas, óleoresinas, en los que necesitan un buen poder de disolución y una velocidad de evaporación rápida media, para rebajar la viscosidad de las soluciones e incrementar la fluidez.

Del resultado del cracking del petróleo se obtienen todavía más disolventes de puntos de ebullición más elevados. Pero en general se utilizan más los del intervalo que va de arriba de 100 hasta 200° C. Es común que se utilicen mezclas de solventes.

4) ADITIVOS.- Son materiales diversos utilizados en pequeños porcentajes para desempeñar ciertas funciones específicas no cumplidas por los ingredientes principales. Mencionaremos aquí algunos de éstos y sus funciones principales.

Un aditivo específico tiene diferentes grados de efectividad dependiendo de la fórmula a que pertenece. Puede no ser útil en otras fórmulas, o tener efecto opuesto.

g  
Agentes Dispersantes. También llamados agentes humectantes, o surfactantes, facilitan la penetración en los aglomerados de partículas del vehículo, pigmento o solvente; desalojan el aire de los interiores y separan las partículas. Hay muchas clases, como jabones metálicos, compuestos sulfonados, ácidos grasos, etc. Cuando se empleen deben realizarse pruebas para determinar si produce efectos no deseables. Algunos agentes humectantes específicos son naftenato de cinc, resinato de cinc, lecitina de soja, etc.

Se pueden agregar también agentes que eviten la estratificación y la flotación, que actúan de muy diversas maneras para evitar estos fenómenos. Entre los más comúnmente usados están la silicona, la lecitina de soja.

Otros aditivos convenientes para la suspensión de pigmentos son los carbonatos de calcio coloidales, arcillas de bentonita, etc.

Muy importantes son los materiales que, usados junto con los formadores de película dura, proporcionan flexibilidad, tenacidad, adherencia y otras propiedades, estos aditivos son los plastificantes. Deben ser compatibles y estables con la resina principal.

Antes de emplear un plastificante en barnices para latas de alimentos, es necesario cerciorarse de que no son tóxicos. Hay muchas clases de plastificantes que resaltan en una o varias - cualidades. Se pueden considerar plastificantes los aceites y - los derivados de ácidos grasos, soya, ricino, linaza, etc. Los hay de aceites no secantes como algodón, coco; pueden ser oleatos, estearatos, etc.

Hay plastificantes llamados primarios, que en la mayoría de los recubrimientos tienen una acción disolvente definida sobre las resinas. Funcionan como disolventes no volátiles. Ayudan a mantener el equilibrio del disolvente y aumentan la resistencia al velado; incrementan la velocidad de secado.

Algunos de éstos ayudan a la elaboración de los compuestos - plásticos, disminuyendo la temperatura de fusión y dándoles mayor fluidez. Entre ellos están el ftalato de di - (2 etilhexilo) que se llama DOP, por provenir del ftalato dioctílico; el ftalato diisooctílico, ftalato dibutílico, ftalato de dinonilo (DNP) y muchos otros.

Estos son los aditivos más importantes, sin embargo, hay muchos otros usados para fines específicos como para suspender los pigmentos; para aumentar la viscosidad; para el incremento o el decremento de la fluidez; aumento o disminución del brillo, etc.

5) RESINAS.- Son compuestos orgánicos, sólidos o semisólidos, naturales o sintéticos, solubles en algunos solventes orgánicos, pero no en agua, que pueden polimerizar.

Antes de la llegada de las resinas sintéticas, las naturales como colofonia, goma laca, resinas east india, congo, alquitra-

nes, asfaltos, fueron casi las únicas disponibles para los fabricantes de recubrimientos de superficies.

En el momento actual, con tantos sintéticos disponibles, la importancia relativa de las resinas naturales ha declinado considerablemente, aunque aún hoy día se consume gran cantidad de acabados especiales en los que intervienen combinaciones de resinas, naturales y sintéticas. Ninguna tecnología de recubrimientos modernos se puede considerar completa si no se mencionan los tipos más importantes de resinas naturales y sus usos.

Las resinas naturales son exudaciones de árboles de muchas especies diferentes. Las resinas recogidas de los árboles vivos o de origen reciente son generalmente blandas. Las de los árboles muertos se llaman semifósiles o fósiles, dependiendo de la cantidad de tiempo que hace se produjeron.

Se conoce poco de la química de las resinas naturales y no se ha intentado estudiar su estructura química.

En la elaboración de los recubrimientos para latas, las resinas más predominantes han sido las del east india y la del Congo. East india es de la clase de resinas semifósiles, semiduras y varían mucho en color, pero raramente son fundidas, ya que el fundirlas no mejora su solubilidad. Batu, east india negra y pálida son las designaciones comerciales de las diversas calidades. Es soluble en hidrocarburos de arilo y alifáticos hidroge-nados, en aceites. Disuelta actúa como endurecedor.

La resina congo es del tipo fósil, dura, que se produce en el Congo. Antes de su fundido es insoluble en casi todos los disolventes orgánicos, aunque después de fundida es soluble en una amplia gama de ellos, en aceites y otras resinas. Proporciona a

los barnices una excelente adherencia a las superficies metálicas.

Estas resinas, junto con un aceite secante, generalmente el de tung, son la base fundamental del barniz oleoresinoso. El tipo C, contiene como aditivo cinc; del cuál se conocen los subgrupos de barniz pigmentado y claro. Muchos barnices blancos y recubrimientos exteriores tienen la base de oleoresina y de un aceite secante.

El barniz pigmentado se usa generalmente en latas que contienen maíz. El claro en las que contienen carne con diferentes tipos de salsas.

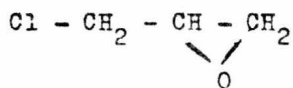
El barniz conocido como sanitario tiene una composición similar al tipo C, excepto que no contiene cinc. Se formuló una clase especial para dar más resistencia al calor. Estos barnices sanitarios se usan en recipientes que llevan cerezas; el especial se usa para cítricos; éste y una segunda capa de vinílico, se emplea para vegetales y jugos de tomate. Usado en la parte de afuera y de coloración dorada es empleado para latas de cerveza.

**B) RESINAS EPOXIDICAS.** - Se produjeron comercialmente por primera vez en 1947. Su aceptación por la industria de los recubrimientos de superficies fue prácticamente inmediata, debido a que es posible componer con ellas barnices, que, cuando se aplican y curan adecuadamente, tienen excepcional adherencia, flexibilidad y tenacidad, además de dureza, brillo y resistencia a la abrasión y a la mayoría de los disolventes.

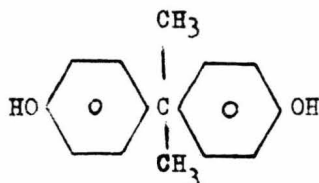
La mayoría de las resinas epoxídicas usadas en los recubrimientos de superficies se fabrican a partir del bisfenol y de la epiclorhidrina, en proporciones que varían, dependiendo de las

propiedades deseadas en el producto acabado.

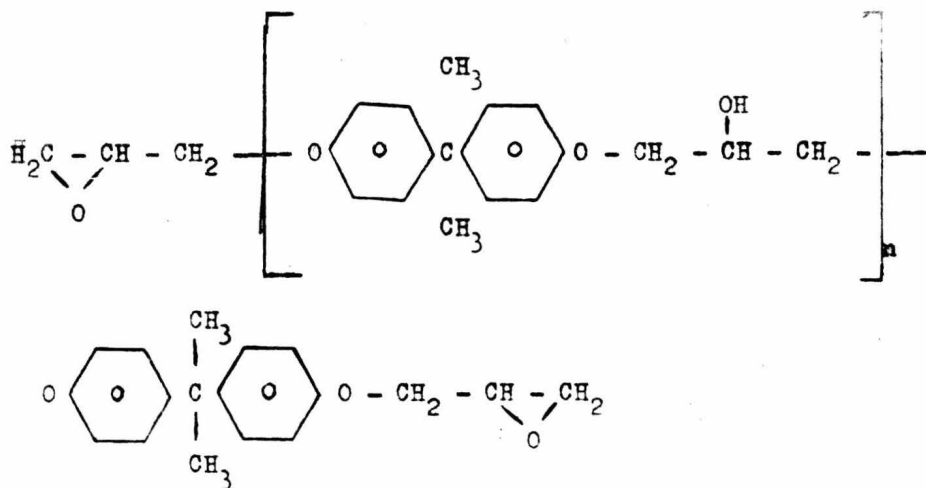
La epiclorhidrina:



El bisfenol



La resina epoxídica:



Los grupos epoxídicos, en cada extremo son sumamente reactivos con átomos de hidrógeno tales como los de las amidas, aminas ácidos y alcoholes.



Las resinas epoxídicas tienen poca utilidad práctica en recubrimientos de superficies cuando se emplean solas, puesto que no polimerizan por sí mismas. Se necesita de catalizadores de formación reticulantes, tales como aminas, en pequeños porcentajes o se pueden usar proporciones mayores de otros materiales reactivos. Estos reactivos que pueden ser aminas, ácidos grasos dan un carácter termofijo a la resina.

Los fabricantes de resinas suministran información técnica sobre sus productos para el empleo de formuladores en el cálculo de la proporción de catalizadores de curado o correactantes necesarios para componer satisfactoriamente los barnices.

Muchas de las resinas epoxi sólidas de peso molecular entre alto y medio, usadas en recubrimientos existen en forma de soluciones dispuestas para su uso por los fabricantes de pinturas.

Estas resinas epoxídicas puras tienen índices de acidez bajos y no reaccionan con los pigmentos usados normalmente, incluyendo el óxido de cinc y otros pigmentos básicos.

La dispersión de los pigmentos en las resinas epoxi a veces presenta problemas, ya que por regla general no lo mojan bien.

Las aplicaciones más comunes de estas resinas son en latas que tienen contacto con procesos a presión; como recubrimientos base para bebidas carbonatadas; en recubrimientos incoloros en ciertos tipos de leche; como barniz exterior de algunas latas.

Las resinas epoxídicas son ampliamente usadas en los recipientes estañados, generalmente cuando están combinadas con otras u otras resinas ya que ambas reaccionan durante el secado. Las modificaciones que se usan con con urea, melamina-formaldehído, poliamidas, acrílicas, ésteres epoxídicos y la más importante, con resinas fenólicas.

C) RESINAS EPOXI FENOLICAS.- Las resinas fenólicas termoestables solubles en alcohol, se mezclan con resinas epóxicas puras para componer los barnices, que combinan la dureza y la resistencia a los solventes y agentes químicos de los fenólicos, con la tenacidad, adherencia y resistencia a los álcalis, al impacto y corrosión de las epóxicas. (La estructura química de las fenólicas se verá posteriormente).

Los hidroxilos de las fenólicas reaccionan también con los grupos epóxicos cuando se secan al horno para producir una polimerización de enlaces cruzados:



Los grupos metilol en resinas fenólicas pueden también reaccionar con los hidroxilos de las epóxicas:



Las formulaciones epoxi-fenólicas requieren generalmente la adición de pequeñas cantidades de urea formaldehído, polivinilformal, o algunos otros agentes igualadores para ayudar a eliminar el arrugamiento y los cráteres en las películas.

Estas resinas abarcan casi completamente todas las características deseables para los barnices de latas. Tienen excelente resistencia química, flexibilidad, dureza, adherencia, resisten

cia a la abrasión, a los detergentes. Buena adherencia en superficies como hojalata, aluminio y hasta aleaciones de plomo.

Se pueden emplear en latas que contienen infinidad de productos, pero su uso principal es para carnes de todas variedades y para algunos tipos de vegetales.

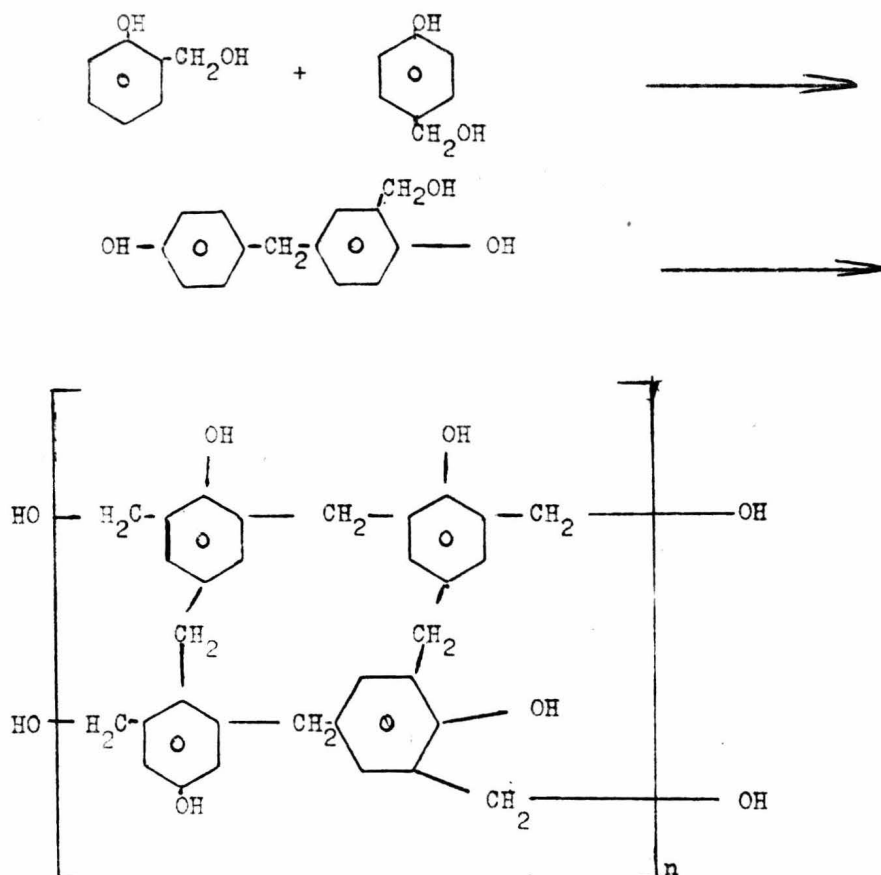
Usada esta resina junto con la vinílica como segunda capa, se usan en latas de cerveza.

D) RESINAS FENOLICAS.- Se fabrican principalmente a partir del fenol o fenoles para sustituidos, que reaccionan con el formaldehído para formar grupos metilol en los anillos del fenol. Se producen entonces polímeros por reacción de estos grupos metilol para formar puentes de metileno que unen las moléculas de fenol con desprendimiento de agua.

Hay dos clases de resinas fenólicas, las termoplásticas y las termofijas. Las primeras se obtienen por reacción de fenoles sustituidos con formaldehído, usando un pequeño exeso molar de fenol. Se necesitan catalizadores ácidos para aumentar la velocidad de reacción. Son solubles en aceites, por lo que se usan fenoles sustituidos que proporcionan mejor solubilidad.

Las resinas fenólicas termofijas, son en el aspecto físico similares a las termoplásticas, siendo terrones duros, transparentes amarillentos; con puntos de fusión que oscilan entre los 88 y 107°C. Se fabrican a partir de los fenoles sustituidos reaccionados con exeso de formaldehído empleando catalizadores alcalinos. Las proporciones moleculares de formaldehído fenol son generalmente de 2 a 1. Los grupos metilol se forman sobre las moléculas de fenol, como en las reacciones catalizadas por ácidos, pero existen en mayor número debido al exeso de formaldehi

do, lo que hace posible la polimerización tridimensional. El -  
 esquema general de la reacción: A partir de fenol, trioxano en  
 cristales, a temperatura mínima de 60°C, en presencia de vapor  
 de agua, se forman la saligenina y la isosaligenina que dan:



Las resinas obtenidas con fenoles sustituidos son termoestables, solubles en aceite. Se pueden usar como recubrimientos de hojalata. Estos barnices se fabrican con contenidos de aceite - de tung o de oiticica, dependiendo de las cualidades deseadas.

Las resinas fenólicas termofijas insolubles en aceite, son fa

bricadas con fenol no sustituido y exceso de formaldehido. Si la reacción se detiene en un punto seleccionado, la resina es soluble en alcohol (con ésteres y cetonas). Ver la reacción tipo. Estas películas obtenidas tienen muchas propiedades importantes: no se alteran aunque se expongan mucho tiempo a los disolventes, como alcoholes, cetonas e hidrocarburos; tienen resistencia excelente al calor, al agua y a los agentes atmosféricos.

Es interesante observar que con un refinado cuidadoso de los materiales usados en ésta, se pueden obtener calidades libres de sabor y olor, de tal manera que pueden ser usadas en los interiores de tanques de almacenamiento de vino, cerveza, leche, queso y otros alimentos, que quedan perfectamente protegidos. Su uso, no obstante, es típico de las latas que contienen pescado.

En general, estas resinas tienen resistencia química excelente, pero tienen relativamente poca flexibilidad. Por esto se usan en películas delgadas, lo que ayuda a disminuir su costo, - pués son caras.

E) RESINAS VINILICAS. Hay en el mercado diferentes tipos de estas resinas, con propiedades muy diferentes. Están clasificadas como materiales termoplásticos. Se ablandan con el calor y tienen muy poca adhesión a la hojalata. No pueden ser usadas en las latas cuyos productos requieren procesos al vapor. Se descomponen a las temperaturas requeridas para soldar.

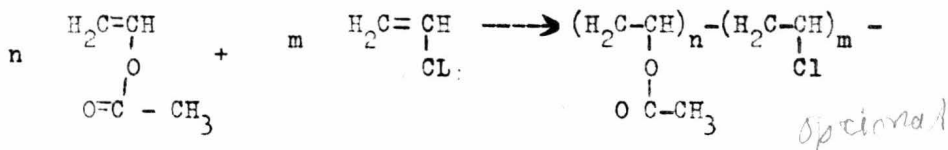
Sin embargo, las resinas vinílicas termofijas pueden usarse. Estas se logran combinando la resina vinílica pura, con resinas epoxídicas o fenólicas, obteniéndose resinas de buena adhesión y flexibilidad.

Debido a que las vinílicas solas absorven la humedad y no se adhieren, se ha creado una resina especial vinílica, en forma de órganosoles.

Los órganosoles son un tipo especial de barniz, en los cuales la resina está dispersa en plastificantes, con un pequeño contenido de diluyentes volátiles, para ajustar la viscosidad. Producen películas duras y flexibles. Pueden ser aplicados de manera que den películas gruesas y pesadas. Sin embargo, requieren de un primer recubrimiento para usarse en latas, no así las resinas vinílicas modificadas con epoxi o fenólicas.

En la fabricación de los organosoles se usan copolímeros de cloruro y acetato de vinilo. Contienen pequeñas cantidades de acetato de polivinilo, aunque no la suficiente para afectar a la resistencia al agua. Retienen la mayor parte de la resistencia a la abrasión y a los agentes atmosféricos del cloruro de polivinilo.

Según sea el número de moles que intervienen de uno y otro monómero, resultan diferentes variedades del copolímero;



Las resinas vinílicas modificadas con fenólicas se usan en latas que contienen carne de puerco, frijoles, etc. Mientras que los organosoles se usan como segunda capa en latas que llevan cerveza o bebidas carbonatadas.

F) RESINAS DE POLIBUTADIENO.- Este tipo de resinas tiene poco tiempo, relativamente, de estar en el mercado. Ha tenido gran aceptación. Preparadas por la polimerización del butadieno, con catálisis especial (al parecer con un peróxido).



Es de suponer que también se use el copolímero de estireno-butadieno, aunque no se mencione en la literatura.

Sus propiedades de resistencia y bajo costo lo hacen comparable con las óleorresinas, aunque no son tan flexibles.

Se usa como primer recubrimiento en algunas latas de cerveza y de otras bebidas. Se puede usar como capa única, como barniz sanitario (con compuestos de cinc) en latas de frutas y vegetales. Se están efectuando trabajos para mejorar este barniz.

RESINAS PARA EL USO EXTERIOR DE LAS LATAS.- Los barnices para el exterior, en general, deben llenar los siguientes requisitos: tener buena retención de los colores; buena resistencia al desgarre en las operaciones del mercado; aguantar procesos a 118°C hasta por casi tres horas (en latas de carne) o de 71°C, por más tiempo.

Hay tres resinas que son las más usadas, las acrílicas, alquídicas y las poliestirénicas.

1) ACRÍLICAS.- Son realmente copolímeros de bajo peso molecular fabricados con dos y hasta tres monómeros. Uno de los monómeros es un compuesto acrílico que contenga grupos reactivos, como carboxilo, hidroxilo, un éster acrílico; el tercero es normalmente un monómero de tipo estireno, o el estireno mismo, metil

o etil estireno. Las proporciones de los tres componentes y el procedimiento de polimerización son variables.

2) ALQUIDALICAS.- Son esencialmente poliésteres de alcoholes - polihidroxílicos y ácidos policarboxílicos, combinados químicamente con los ácidos de los diversos aceites secantes. Los ácidos del aceite se unen en las moléculas de resina por esterificación. Estas resinas pueden modificarse con múltiples polímeros, -como fenoles, estirenos, siliconas, ftálicas, colofonia-, dependiendo del formulante.

La glicerina es el polialcohol que más se utiliza, el anhídrido ftálico es el principal carboxílico; los aceites de linaza, tung, oiticica, se utilizan más frecuentemente.

3) POLIESTERES. Estos barnices, obtenidos de las resinas fabricadas a partir de oxiácidos o glicoles con diácidos orgánicos, son los poliésteres originales. Estas resinas junto con los aceites secantes producen resinas termofijas. Su empleo es relativamente reciente.



EJEMPLOS DE FORMULACIONES.

Algunas de estas formulaciones contienen resinas fenólicas - modificadas y aceite de tung en cantidades que varían de 20 a - 30 galones. Las siguientes formulaciones pueden aplicarse a la tas que contienen alimentos, omitiendo el plomo como agente secante y usando el manganeso en pequeñas cantidades:

Fórmula I Barniz fenólico no reactivo

|                     |          |
|---------------------|----------|
| Bakelita BR 9432    | 100 lb   |
| Aceite Tung         | 25 gal   |
| Espíritus Minerales | 30.5 gal |

Procedimiento: Caliente la resina con la mitad del aceite de - tung hasta 560°F. Mantenga por 15 minutos. Añadir el aceite res tante. Calentar nuevamente hasta 450°F alrededor de una hora. - Agregar los secadores para que den 0.4% de plomo; 0.05% de cobalto; 0.02% de manganeso, de metal a aceite. Este barniz no reaccion a con óxido de cinc y no muestra fallas después de su inmersion en sosa al 5% durante 24 horas. La bakelita con el nombre citado es marca patente de la Bakelite Co., Div. Union Carbide and Carbon Corp.

Fórmula II Barniz Fenólico

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| Bakelita BR 14634   | 100 lb    |
| Aceite de tung      | 25 gal    |
| Espíritus minerales | 52.5 gal. |

Procedimiento: Calentar el aceite a 450°F en 20 minutos, quitar del fuego y permitir que la temperatura baje a 445°F. Añadir la resina y mezclar continuamente hasta que funda, que toma alrede

dor de 15 minutos. Calentar hasta 425°F en 20 minutos y mantener cinco minutos. Añadir los secantes para que den 0.3% en plomo; 0.03% en cobalto; 0.015% en manganeso, como metal a aceite.

Este barniz reacciona ligeramente con óxido de cinc. No muestra fallas después de la inmersión de sosa al 5% por 48 horas. La resina es patente de la Bakelite Co.

Fórmula III

|                     |        |
|---------------------|--------|
| Bakelita BR 14634   | 25 lb  |
| Resina WW           | 10 lb  |
| Ester gum           | 65 lb  |
| Aceite tung         | 20 gal |
| Aceite linaza       | 5 gal  |
| Espíritus minerales | 44 gal |

Procedimiento: Calentar la resina WW, la goma ester (óleorresina modificada) y el aceite de tung a 400°F. Quitar del fuego, añadir la BR 14634 y mezclar continuamente hasta que se forme una dispersión. Calentar hasta 560°F en 20 minutos; añadir el aceite de linaza. Enfriar a 450°F en 35 minutos. Añadir los secantes para obtener 0.5% de plomo; 0.05% de cobalto y 0.02% de manganeso, como metal a aceite. Este barniz es moderadamente reactivo con el óxido de cinc. Después de cuatro horas de inmersión en sosa presenta fallas. Es de hacer notar la baja a la resistencia alcalina debida a la modificación de la resina.

Estas formulaciones precedentes necesitan de agentes antinatas en diferentes proporciones. La fórmula III requiere de 0.2% de agente antinata por volumen de barniz; pertenece también a la Bakelite Co.

Fórmula IV

|                     |          |
|---------------------|----------|
| Bakelita Br 254     | 50 lb    |
| Bakelita BR 4036    | 50 lb    |
| Aceite Tung         | 50 gal   |
| Espíritus minerales | 54.5 gal |

Procedimiento: Calentar el aceite y las resinas a 450°F en 45 minutos y mantener la temperatura por 25 min., reducir y añadir los secantes para dar 0.1% en plomo; 0.01% en cobalto; 0.007% en manganeso, como metal a aceite. Este barniz no reacciona con el óxido de cinc; resiste a la solución al 5% de sosa por diez horas; no forma natas en dos semanas. También es de la Bakelite Co.

Fórmula V

|                     |        |
|---------------------|--------|
| Amberol 226         | 100 lb |
| Aceite tung         | 44 gal |
| Espíritus minerales | 64 gal |

Procedimiento: Calentar la resina y el aceite a 500°F y sostener por 40 ó 50 minutos, enfriar a 450°F y reducir. Este barniz tiene muy buena resistencia al agua. El amberol que los constituye es una resina fenólica modificada de la Rohm and Hass Co.

Fórmula VI

|                                |                 |
|--------------------------------|-----------------|
| Copolímero (56.4% novolátiles) | 356 partes/peso |
| Polímero metilsiloxano         | 4               |
| Tetraoctiltitaniato            | 40              |
| Octoato de Hierro              | 40              |
| Espíritus minerales            | 70              |

Procedimiento: Se mezclan todos los componentes hasta que la composición sea uniforme. El contenido de no volátiles es de 40%.

El copolímero usado es butadieno-1, 3 y alfa metil estireno, - que se obtiene con butadieno, metil estireno, éster dietílico, - trifluoruro de boro, hidrato de calcio, espíritus minerales.

Estos barnices son unos de los más usados en las latas de alimentos.

## RECOMENDACIONES

- Probar agotadoramente, cada nuevo barniz, antes de su empleo en envases de alimentos, porque las alteraciones que puede sufrir son difíciles de preveer.
- Tratar de reemplazar los aceites secantes importados, por los naturales mejicanos, como el aceite de la oiticica mejicana; mejorando sus cualidades.
- El barniz fenólico modificado, conteniendo óleoresinas y compuestos de cinc, se puede emplear para toda clase de alimentos, menos los de gran contenido de azufre proteínico.
- Para evitar rayaduras o cráteres en los alimentos que requieran congelación es necesario buscar una formulación que proporcione flexibilidad.
- El criterio para seleccionar los recubrimientos, puede ser simplemente: especificar el barniz que proporcione mejor uso al menor costo.
- Examinar las latas almacenadas periodicamente. Examinar más cuidadosamente las nuevas formulaciones, almacenando las latas con los alimentos a 100°F por lo menos durante un año.

- Cuando es necesario aplicar una segunda capa de barniz protector, por ejemplo en las latas de cerveza, es conveniente hacerlo, después de que la lata ha pasado por el proceso y antes de su almacenamiento, para obtener un recubrimiento uniforme.

- Para los alimentos ácidos es necesario que la película sea flexible y continua. Para los neutros es necesario que sea impermeable u resistente a las temperaturas. Respecto a los alimentos alcalinos no hay recomendaciones pues casi la mayoría de los alimentos no rebasan el P.H. 7.

- Tener un plan, en las industrias, con tres años de adelanto en la manera que funciona el negocio y las ventas. Los barnices están avanzando rápidamente y se convierten en obsoletos en muy poco tiempo.

B I B L I O G R A F I A

The Technology of Food Preservation. Desrosier Norman.  
AVI Publishing Co. 1959.

Food Processing Operations. Joslyn Maynard Alexander.  
Westport AVI. 1963

Food Science. Potter Norman  
México Edutex. 1963.

Commercial Fruit and Vegetable Products. Cruess William  
New York. Mac Graw Hill. 1948.

Los Barnices y sus Constituyentes. C. Notfield.  
Ed. Reverté, Barcelona. 1949.

Encyclopedia of Science and Technology.  
Mac Graw Hill. 1960.

Tecnología de los Recubrimientos de Superficie. Parker Dean  
Ediciones Urmo. 1970.

Can Coatings now Tailor-Made for top Product Protection.  
H. P. Stevens and R. F. Ellis.  
Canadian Packing. August, 1960.

Estudio Comparativo de Algunos Barnices Tipo para Emplearse en  
la Industria de Alimentos Enlatados. Tesis. UNAM.  
Ma. de Lourdes Espinosa Altamirano. 1964.

Organic Coating Technology. Henry Fleming Payne.  
John Wiley & Sons, Inc. 1967.

- Modern Can Enamels. Research Bull. 7, (25 - 28)  
American Can Co. New York. American Can Co. 1946.
- The Story of Can Enamels. Stevens H. P. and Brighton, K. W.  
Canadian Chemical Processing, Octubre 1954.
- The Inside Side Seam Stripe. Research Bull. 21.  
American Can Co. Maywood, Ill., 1952.
- Use of Differential Coatings on Electrolytic Tin Plate.  
Research Bull. 24, (93 - 96)  
American Can Co. New York. 1953.
- Can Production and Canning: A Record of Progress.  
Pilcher R. W. and Pearce W. E.  
Southern Food Processor. 1960.
- New Materials & Manufacturing Techniques for Metal Can.  
Research Bull 40.  
American Can Co. Maywood, 1961.
- Apuntes obtenidos del I Seminario de la Industria Alimentaria.  
Envases, Embalaje y Normalización. Octubre 1975.
- Coatings for Cans: Selection and Performance. R. D. McKirahan  
American Can Co. Barrington, Ill.
- Containers Present and Future. A. A. Kopetz and C. J. Poole.  
National Canners Association. Enero 1966.



## I N D I C E

| CONTENIDO                           | PAGINA |
|-------------------------------------|--------|
| Introducción                        | 3      |
| Generalidades                       | 5      |
| CAPITULO I                          |        |
| Primeros Descubrimientos            | 7      |
| Baekeland y Baker                   | 8      |
| Desarrollos de Recubrimientos       | 9      |
| Barnices para Propósitos Especiales | 10     |
| Avances en la II Guerra             | 12     |
| Otros Adelantos                     | 13     |
| CAPITULO II                         |        |
| Constituyentes de los Barnices      | 19     |
| Aceites                             | 21     |
| Secantes                            | 23     |
| Solventes                           | 26     |
| Aditivos                            | 28     |
| Resinas                             | 29     |
| Resinas Epóxicas                    | 31     |
| Resinas Epoxi-Fenólicas             | 34     |
| Resinas Fenólicas                   | 35     |
| Resinas Vinílicas                   | 37     |
| Resinas de Polibutadieno            | 39     |
| Resinas Uso Exterior de Latas       | 39     |
| Ejemplos de Formulaciones           | 41     |
| Recomendaciones                     | 45     |
| Bibliografía                        | 47     |