



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN  
PARA LA SÍNTESIS DEL DIACRILATO DE DIETILENGLICOL,  
MONÓMERO UTILIZADO EN LA FORMULACIÓN DE  
RECUBRIMIENTOS UV**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERA QUÍMICA**

**P R E S E N T A**

**MARTÍNEZ GONZÁLEZ YARET MONTSERRAT**



ASESOR: DR. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ  
ASESOR TÉCNICO: DR. NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO

**MÉXICO, D. F.**

**2015**



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN  
ESCOLAR  
PRESENTE.

Comunico a usted que al alumno(a) Martínez González Yaret Montserrat con número de cuenta 302035896 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 28 del mes de agosto de 2015 a las 17:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	Q.F.I. MARÍA DEL CARMEN NIÑO DE RIVERA OYARZABAL
VOCAL	DR. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ*
SECRETARIO	DR. NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO
SUPLENTE	DR. EDTSON EMILIO HERRERA VALENCIA
SÚPLENTE	I.Q. OLGA BERENICE BENÍTEZ LÓPEZ

*[Firma]*  
*[Firma]*  
*[Firma]*  
*[Firma]*

El título de la tesis que se presenta es: Determinación de las condiciones de reacción para la síntesis del diacrilato de dietilenglicol, monómero utilizado en la formulación de recubrimientos UV.

Opción de Titulación: Tesis profesional

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
México, D. F. a 22 de junio de 2015.

CULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
  
DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NUÑEZ  
DIRECTOR  
DIRECCIÓN

RECIBÍ:  
OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES  
Y DE GRADO

Vo.Bo. *[Firma]*  
I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA  
JEFA DE LA CARRERA DE I.Q.

## **AGRADECIMIENTOS**

*A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, por darme la oportunidad de pertenecer a la máxima casa de estudios y obsequiarme lo más preciado que pude adquirir en sus aulas... conocimiento y principios.*

*Al Dr. M. Javier Cruz Gómez, asesor de esta tesis, por darme la oportunidad de pertenecer a su equipo de trabajo en el laboratorio E-212, lugar donde conocí gente brillante y aprendí mucho.*

*Al Dr. Néstor Noé López Castillo, por todas sus sugerencias para realizar el trabajo y por compartirme su conocimiento durante mi estancia en el laboratorio, pero más aún, durante parte de la carrera.*

*A Grupo Sánchez, especialmente al Ing. Salvador Durán Sánchez, a la Ing. Leticia Mercedes Caal Granados y al Ing. Francisco Javier Aranda Pimentel, por permitirme desarrollar parte de mi trabajo en las instalaciones de la empresa y por brindarme los recursos, su experiencia y sugerencias para mejorar mi trabajo experimental.*

*A Resymat, en especial a la Ing. Leticia y a la Ing. Adriana, por toda la sencillez de su parte para permitirme realizar la caracterización de las muestras que fueron parte de mi trabajo experimental.*

*A mis compañeros del laboratorio E-212 de la Facultad de Química, a la M. en I. Olga Berenice Benítez López por formar parte de mi jurado y por todos sus consejos tanto técnicos como personales; también a mi compañero el Ing. Orlando Flores Fajardo, por asesorarme y hacer la revisión técnica del trabajo. Por último, a todos mis compañeros, por los interminables momentos divertidos, por entenderme y escucharme... gracias chicos.*

*A las personas que conocí durante la carrera en la Facultad y que ahora forman parte de mi vida, a Rodrigo, porque la fortuna te trajo a mí, gracias por exigirme siempre lo mejor de mí y enseñarme el valor del esfuerzo, por ti mis días son aún más brillantes. A mis amigos Martín y Rosa, por todas las aventuras y desventuras vividas, gracias por ser únicos.*

## **DEDICATORIA**

*A la energía que nos supera a todos los seres humanos y nos permite existir en este mundo físico, la cual nos concede obstáculos, retos, alegrías, tristezas e infinidad de experiencias durante nuestra vida y nos permite aprender, superarnos y alcanzar la felicidad, esa energía que nos observa en todo momento... Gracias a Dios.*

*A mis padres Blanca y Lucio, porque me demostraron que para salir adelante no es necesario la abundancia; gracias por su paciencia al observar mis tropiezos durante estos años y por dar todo su ahínco para que yo sea una mejor persona, gracias porque sin su cariño, ayuda y comprensión este trabajo no hubiera sido posible... los amo por igual.*

*A mis hermanos Leslie y Hugo, quienes toleraron mi mal humor cuando estaba estresada y cansada, gracias por todas sus críticas.*

*A mi abuelita Elena, por consentirme tanto cuando era niña; también a mi abuelita Juana, que aunque no la conocí, se por palabras de mi papá que fue una persona muy amorosa.*

## ÍNDICE

	PAG
ÍNDICE DE FIGURAS Y GRÁFICAS	III
ÍNDICE DE TABLAS	V
ABREVIATURAS	VI
<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
<b>1.1 OBJETIVOS</b>	<b>5</b>
1.1.1 OBJETIVO GENERAL	5
1.1.2 OBJETIVOS PARTICULARES	5
<b>1.2. HIPÓTESIS</b>	<b>6</b>
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>7</b>
<b>2.1 INTRODUCCIÓN A LA TECNOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS</b>	<b>8</b>
2.1.1 TIPOS DE RECUBRIMIENTOS	8
2.1.2 MERCADO DE LOS RECUBRIMIENTOS	9
2.1.3 MERCADO DE LOS RECUBRIMIENTOS UV	12
2.1.4 TECNOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS UV	14
2.1.4.1 RADIACIÓN ULTRAVIOLETA	16
2.1.5 APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS UV	16
2.1.6 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS RECUBRIMIENTOS UV	18
2.1.7 SALUD, SEGURIDAD Y MEDIO AMBIENTE	19
<b>2.2 EL PROCESO DE CURADO UV</b>	<b>20</b>
2.2.1 QUÍMICA DEL CURADO FOTOINDUCIDO	20
2.2.2 EQUIPO EMPLEADO PARA EL PROCESO DE CURADO UV	22
<b>2.3 FORMULACIONES DE RECUBRIMIENTOS UV</b>	<b>23</b>
2.3.1 OLIGÓMEROS	24
2.3.2 MONÓMEROS ACRILADOS	26
2.3.3 FOTOINICIADORES	30
2.3.4 ADITIVOS	31
<b>2.4 SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS</b>	<b>31</b>
2.4.1 EL DIETILENGLICOL	32
2.4.2 REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN	33
2.4.2.1 GENERALIDADES	33
2.4.2.2 SÍNTESIS DEL DADEG POR ESTERIFICACIÓN	35

2.4.3 REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN	36
2.4.3.1 GENERALIDADES	36
2.4.3.2 SÍNTESIS DEL DADEG POR TRANSESTERIFICACIÓN	39
2.4.4 CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS	40
2.4.5 INHIBICIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN EN LA SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS	42
<b>CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS</b>	<b>43</b>
<b>3.1 SISTEMA DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DEL DADEG</b>	<b>44</b>
3.1.1 DESCRIPCIÓN DEL ARREGLO DEL SISTEMA DE REACCIÓN	44
3.1.2 PRECAUCIONES AL OPERAR EL SISTEMA DE REACCIÓN	49
<b>3.2 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA SÍNTESIS DEL DADEG</b>	<b>50</b>
<b>3.3 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA FORMULACIÓN DEL RECUBRIMIENTO UV</b>	<b>52</b>
<b>3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>54</b>
3.4.1 IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL DIETILENGLICOL	55
3.4.2 CUANTIFICACIÓN DEL DIETILENGLICOL REACCIONADO	58
3.4.3 IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL DADEG ESTÁNDAR	60
3.4.4 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ADECUADAS DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DEL DADEG	66
3.4.4.1 DETERMINACIÓN DE LA RUTA DE SÍNTESIS DEL DADEG	66
3.4.4.2 RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE INHIBIDOR	77
3.4.4.3 DETERMINACIÓN DEL TIPO DE CATALIZADOR	79
3.4.4.4 RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DEL CATALIZADOR	80
3.4.4.5 RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN	83
3.4.4.6 RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA RELACIÓN MOLAR	86
3.4.4.7 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN	88
3.4.5 ANÁLISIS DE OTRAS VARIABLES EN LA SÍNTESIS DEL DADEG	93
<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES</b>	<b>100</b>
<b>4.1 SUGERENCIAS</b>	<b>102</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>103</b>
<b>ANEXO A. NORMAS CONSULTADAS</b>	<b>A1</b>
<b>ANEXO B. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	<b>B1</b>
<b>ANEXO C. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS</b>	<b>C1</b>
<b>ANEXO D. CROMATOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN</b>	<b>D1</b>

**ÍNDICE DE FIGURAS Y GRÁFICAS**

Figura 2.1. Perspectivas de Mercado de los recubrimientos industriales en cada tipo de tecnología.	9
Figura 2.2. Perspectivas de mercado de los recubrimientos industriales para cada región mundial.	10
Figura 2.3. Proceso de polimerización inducida por UV.	15
Figura 2.4. Espectro electromagnético.	15
Figura 2.5. Etapas del proceso de polimerización por radicales libres.	21
Figura 2.6. Equipo empleado en el proceso de curado.	23
Figura 2.7. Estructuras típicas de los oligómeros acrilados.	25
Figura 2.8. Estructura general de un monómero acrilado.	26
Figura 2.9. Estructura de monómeros monofuncionales y bifuncionales empleados en recubrimientos UV.	28
Figura 2.10. Estructura de monómeros multifuncionales empleados en recubrimientos UV.	29
Figura 2.11. Estructuras típicas de algunos fotoiniciadores.	30
Figura 2.12. Estructura del dietilenglicol.	32
Figura 2.13. Reacción general de esterificación.	33
Figura 2.14. Mecanismo de reacción para la esterificación en medio ácido.	34
Figura 2.15. Reacción general del DEG con ácido acrílico para producir DADEG y agua.	35
Figura 2.16. Etapas de la reacción de esterificación del DEG con ácido acrílico.	35
Figura 2.17. Reacción general de transesterificación.	36
Figura 2.18. Mecanismo de reacción para la transesterificación en medio ácido.	37
Figura 2.19. Mecanismo de reacción para la transesterificación en medio básico.	38
Figura 2.20. Reacción general del DEG con acrilato de metilo para producir DADEG y metanol.	39
Figura 2.21. Etapas de la reacción de transesterificación del DEG con acrilato de metilo.	40
Figura 3.1. Sistema de reacción A para la síntesis del DADEG.	45
Figura 3.2. Sistema de reacción B para la síntesis del DADEG.	47
Figura 3.3. Cromatograma del dietilenglicol puro.	56
Figura 3.4. Espectro de masas del dietilenglicol puro.	56
Figura 3.5. Espectro Infrarrojo del dietilenglicol puro.	57
Figura 3.6. Cromatograma del diacrilato de dietilenglicol estándar.	60
Figura 3.7. Espectro de masas del diacrilato de dietilenglicol estándar a los 5.370 min.	62
Figura 3.8. Espectro de masas del diacrilato de dietilenglicol estándar a los 6.591 min.	62
Figura 3.9. Espectro de masas del diacrilato de dietilenglicol estándar a los 7.792 min	63
Figura 3.10. Espectro Infrarrojo del diacrilato de dietilenglicol estándar.	64
Figura 3.11. Cromatograma del producto de la reacción de esterificación 2.	71
Figura 3.12. Espectro infrarrojo del producto de la reacción de esterificación 2.	72
Figura 3.13. Cromatograma del producto de la reacción de transesterificación 5.	75
Figura 3.14. Espectro infrarrojo del producto de la reacción 5.	76
Figura 3.15. Producto obtenido en la reacción 5 y 6 respectivamente.	78

---

Figura 3.16. Producto obtenido en la reacción 14 y 15 respectivamente.	88
Figura 3.17. Monómero obtenido, recubrimiento UV y prueba de luz negra de la reacción final.	91
Figura 3.18. Cromatograma del producto de la reacción 17.	91
Figura 3.19. Espectro infrarrojo del producto de la reacción 17 y el DADEG estándar.	92
Gráfica 3.1. Curva de calibración para el dietilenglicol.	59
Gráfica 3.2. Variación de la conversión con respecto a la cantidad del catalizador.	82
Gráfica 3.3. Variación de la conversión con respecto a la temperatura de reacción.	85
Gráfica 3.4. Variación de la conversión con respecto a la relación molar de DEG/AM.	87
Gráfica 3.5. Variación de la conversión con respecto al tiempo de reacción.	90

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Comparación de las ventajas y desventajas de los distintos tipos de recubrimientos.	11
Tabla 2.2. División regional del consumo mundial de recubrimientos UV.	12
Tabla 2.3. División por sectores del consumo mundial de recubrimientos UV.	12
Tabla 2.4. Importaciones en México de tintas y recubrimientos a base de polímeros acrílicos o vinílicos.	13
Tabla 2.5. Aplicación de los recubrimientos UV.	17
Tabla 2.6. Composición general de los barnices de sobreimpresión y función de los componentes.	24
Tabla 2.7. Propiedades generales de recubrimientos formulados con diferentes clases de oligómeros.	25
Tabla 2.8. Tipos de monómeros acrilados y sus efectos en la formulación UV.	27
Tabla 3.1. Material y equipo empleado para la síntesis del DADEG.	48
Tabla 3.2. Formulación para preparar el recubrimiento UV.	53
Tabla 3.3. Reporte de áreas del diacrilato de dietilenglicol estándar.	61
Tabla 3.4. Características del monómero y del recubrimiento UV estándar y de referencia.	65
Tabla 3.5. Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción de esterificación 1.	67
Tabla 3.6. Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción de esterificación 2.	68
Tabla 3.7. Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción de esterificación 3.	69
Tabla 3.8. Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción de esterificación 4.	70
Tabla 3.9. Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción de transesterificación 5.	74
Tabla 3.10. Comparación de las conversiones obtenidas en las reacciones 1, 2, 3, 4 y 5.	76
Tabla 3.11. Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción 6 variando la cantidad de inhibidor.	77
Tabla 3.12. Comparación de las conversiones obtenidas en las reacciones de transesterificación 5 y 6.	78
Tabla 3.13. Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción 7 variando el tipo de catalizador.	79
Tabla 3.14. Comparación de las conversiones obtenidas en las reacciones 6 y 7.	79
Tabla 3.15. Condiciones bajo las cuales se realizaron las reacciones 8, 9 y 10 variando la cantidad de catalizador.	81
Tabla 3.16. Comparación de las conversiones obtenidas en las reacciones 6, 8, 9 y 10.	81
Tabla 3.17. Porcentaje de área del MADEG y del DADEG en las reacciones variando la cantidad de catalizador.	83
Tabla 3.18. Condiciones bajo las cuales se realizaron las reacciones 11, 12 y 13 variando la temperatura de reacción.	84
Tabla 3.19. Comparación de las conversiones obtenidas en las reacciones 6, 11, 12 y 13.	84
Tabla 3.20. Condiciones bajo las cuales se realizaron las reacciones 14 y 15 variando la relación molar.	86
Tabla 3.21. Comparación de las conversiones obtenidas en las reacciones 6, 14 y 15.	87
Tabla 3.22. Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción 16 para determinar el tiempo de reacción.	89
Tabla 3.23. Variación de la conversión respecto al tiempo de reacción.	89
Tabla 3.24. Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción 17 para ratificar datos de conversión.	90
Tabla 3.25. Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción 18 empleando un agente de arrastre.	94

**ABREVIATURAS**

µm	Micrómetros
AA	Ácido acrílico
AM	Acrilato de metilo
bar	bar, unidad de presión
BSI	Barnices de sobreimpresión
cmHg	Centímetros de mercurio, unidad de presión
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
cP	Centipoise, unidad de viscosidad
DAHD	Diacrilato de hexanodiol
DATEG	Diacrilato de tetraetilenglicol
DATPG	Diacrilato de tripropilenglicol
DEG	Dietilenglicol
FT-IR	"Infrared spectroscopy". Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
FTZ	Fenotiazina
GC-MS	"Gas chromatography–mass spectrometry". Cromatografía de gases masas
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Ácido fosfotúngstico
HQ	Hidroquinona
MADEG	Monoacrilato de dietilenglicol
MEHQ	Monometil éter de hidroquinona
mJ/cm <sup>2</sup>	Milijoule por centímetro cuadrado, unidad de densidad de energía radiante
MVCAE	Metil vinil cetona acetal de etileno
nm	nanómetros, unidad de longitud de onda
SIAMI	Sistema de Información Arancelaria Vía Internet
TATMP	Triacrilato de trimetilolpropano
UV	Ultravioleta
UV/EB	"Ultraviolet/Electron Beam". Energía ultravioleta y energía por haz de electrones

## RESUMEN

El presente trabajo recopila las actividades realizadas en la investigación básica para llevar a cabo el estudio de las reacciones de esterificación y transesterificación del dietilenglicol (DEG) con compuestos acrilados tales como el ácido acrílico y acrilato de metilo respectivamente para la producción del diacrilato de dietilenglicol (DADEG) a nivel laboratorio, el cual es un monómero empleado en la industria de los recubrimientos ultravioleta (UV).

Actualmente, existen múltiples aplicaciones para los monómeros acrilados, su uso en sistemas de curado UV dominan el mercado y son típicamente usados en aplicaciones tales como barnices para papel, tarjetas de sobreimpresión, revestimientos de madera y pantallas, tintas litográficas, adhesivos laminados, revestimientos desprendibles, recubrimientos para discos compactos, recubrimientos de sobreimpresión en empaques, libros, revistas, publicidad, etc.; de los cuales este trabajo está enfocado principalmente a los recubrimientos de sobreimpresión.

Debido a la alta importación de las materias primas, su alto costo y escasez de productores mexicanos, la investigación se centró en determinar las condiciones de reacción para el desarrollo de un proceso de producción a nivel laboratorio de DADEG a partir de la reacción entre el DEG y el ácido acrílico (AA) o el acrilato de metilo (AM).

Los resultados de la investigación realizada muestran que el control de las variables de reacción como son la temperatura, flujo de aire, agitación, relación molar, cantidad de inhibidor y la selección adecuada del catalizador son imprescindibles para la síntesis de monómeros acrilados.

Al término del proyecto se logró la producción a nivel laboratorio del diacrilato de dietilenglicol (DADEG) mediante una reacción de transesterificación y se obtuvo un producto con las características adecuadas para la formulación de un recubrimiento UV. Se encontraron como condiciones de reacción, una temperatura de 75 °C, empleando como sistema catalítico una mezcla de cloruro de litio con óxido de calcio en una proporción del 0.40/2.19% p/p respecto al total de la mezcla de reacción respectivamente, también se encontraron como condiciones de reacción una relación molar DEG/AM de 1/4 y un tiempo de reacción de 5.5 h; se alcanzó una conversión del 99.25% con tendencia al monómero bifuncional.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

El interés científico por desarrollar sistemas curados con UV comenzó en la década de 1940, pero su aplicación comercial exitosa no evolucionó sino hasta principios de los años 70. Las fuerzas impulsoras, que dieron publicidad al desarrollo de sistemas comercialmente viables, fueron la crisis energética de 1974 y las preocupaciones ambientales crecientes con respecto a las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV's) que surgían de los sistemas convencionales de curado térmico. No obstante, las principales motivaciones para el uso de sistemas curables con UV fueron, y siguen siendo, un mejor rendimiento del producto y una mayor productividad <sup>[1]</sup>.

Los barnices que curan por los métodos convencionales contienen COV, principales contaminantes del aire. Por lo tanto, se han desarrollado nuevas formulaciones en las cuales se excluye el uso de disolventes orgánicos y se han sustituido por nuevos compuestos que curan con radiación ultravioleta; en esta tecnología, los monómeros acrilados han sido extensamente utilizados en la fabricación de recubrimientos UV.

Los materiales que curan (polimerizan) cuando se exponen a la radiación UV contienen monómeros y oligómeros acrilados. Los monómeros son el segundo componente principal en un recubrimiento UV ya que actúan como solventes reactivos que disminuyen la viscosidad de la formulación. Además de trabajar como diluyente, los monómeros acrilados realizan la importante función de ajustar la rapidez de curado, adhesión, flexibilidad, estabilidad de color, etc.

La síntesis de monómeros acrilados mono y multifuncionales para curado UV implica la reacción de esterificación o transesterificación, homogénea o heterogéneamente catalizada, entre un alcohol y un compuesto acrilado, llevado a cabo, generalmente, en presencia de un disolvente y combinaciones adecuadas de inhibidores de la polimerización.

Entre los monómeros más utilizados en formulaciones UV se encuentra el diacrilato de hexanodiol (DAHD), el diacrilato de tripropilenglicol (DATPG) y el triacrilato de trimetilolpropano (TATMP).

En México los recubrimientos UV son utilizados principalmente por el sector maderero y de artes gráficas. Por otro lado, la mayoría de estos monómeros son importados a México de países como Estados Unidos o China y su costo de adquisición es muy elevado.

La visualización de este proyecto surge debido al aumento de la importación y en los costos de las materias primas que se usan para elaborar los barnices UV, lo que limita la competitividad de empresas mexicanas en este rubro y las hace dependientes de los pocos proveedores de estos materiales. Por otra parte, debido al crecimiento de la demanda de los recubrimientos UV y a que el curado por radiación ultravioleta presenta ventajas ambientales respecto al secado por métodos convencionales, la producción de monómeros multifuncionales encontraría un amplio mercado en el país.

Grupo Sánchez S. A. de C. V. empresa dedicada a la fabricación de recubrimientos UV y en donde se desarrolló parte del proyecto, emplea el diacrilato de tripropilenglicol (DATPG) como diluyente reactivo en la elaboración de sus formulaciones UV; sin embargo, el interés de producir sus propias materias primas con un costo de producción más bajo, dio pie a este trabajo de investigación, en donde el principal reto es sintetizar un monómero acrilado que asemeje o supere las propiedades físicas de dicho monómero acrilado y que al emplearlo en la formulación de un recubrimiento UV se obtengan buenas propiedades físicas y de curado.

El DATPG empleado por Grupo Sánchez es un monómero acrilado bifuncional que se obtiene del tripropilenglicol (TPG), un alcohol con un precio en el mercado de 45.5 pesos/kg (precio reportado por esta empresa en 2014), por lo tanto, para obtener un monómero que asemeje las propiedades del DATPG se debe tomar en cuenta el costo del alcohol utilizado para la producción del monómero acrilado propuesto.

Es por ello que, en el presente trabajo de investigación se propone el uso del dietilenglicol para la producción del diacrilato de dietilenglicol, un monómero acrilado bifuncional al igual que el DATPG, con características físicas similares y que de igual manera se emplea en la formulación de recubrimientos UV, pero su uso no es tan conocido en la industria de los recubrimientos UV en comparación con el DATPG.

Actualmente, existen múltiples aplicaciones para el dietilenglicol debido a sus propiedades físicas y químicas. En condiciones normales, es un compuesto muy estable y compatible con otras sustancias químicas; aparte de estas características posee la ventaja de ser un alcohol más

económico en comparación con el tripropilenglicol, siendo su precio de 23 pesos/kg (precio reportado por Grupo Sánchez en el año 2014).

El presente trabajo es una propuesta en la cual se plantea determinar las condiciones de reacción para la síntesis de un monómero acrilado bifuncional (diacrilato de dietilenglicol), y que evaluando su rendimiento en la formulación de un recubrimiento UV se obtengan características similares o superiores a las de un recubrimiento UV comercial.

En la primera parte de este trabajo correspondiente al capítulo dos, se describe y explica la información técnica necesaria para comprender e interpretar los fenómenos acontecidos dentro de la investigación. En el capítulo tres, se presenta la metodología empleada para realizar los ensayos y lograr los objetivos planteados, también se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental, así como el análisis de estos. En el capítulo cuatro, se presentan las conclusiones a las cuales se llegó en este trabajo, así como algunas sugerencias para posteriores investigaciones.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 OBJETIVO GENERAL

- Determinar las condiciones de reacción para la obtención del diacrilato de dietilenglicol (DADEG) a nivel laboratorio, con las características adecuadas para ser utilizado como materia prima en la formulación de recubrimientos por curado con luz ultravioleta.

### 1.1.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Establecer el sistema de reacción a nivel laboratorio y desarrollar una metodología de operación de dicho sistema que permita llevar a cabo la síntesis del diacrilato de dietilenglicol.
- Realizar la síntesis de diacrilato de dietilenglicol (DADEG) a nivel laboratorio mediante una reacción de esterificación a partir de dietilenglicol y ácido acrílico y/o mediante una reacción de transesterificación a partir de dietilenglicol y acrilato de metilo.
- Determinar las condiciones más adecuadas de reacción (tipo y cantidad de catalizador, tipo y cantidad inhibidor, relación molar de reactivos, temperatura y tiempo de reacción) que permitan una conversión adecuada.
- De ser necesario, establecer una metodología para la purificación del producto obtenido, con el fin de darle las características adecuadas para ser utilizado como materia prima en formulaciones de recubrimientos UV.
- Determinar las propiedades físicas del monómero acrilado obtenido en cada reacción (densidad y viscosidad) y compararlo con el diacrilato de dietilenglicol estándar.
- Caracterizar los productos obtenidos de cada reacción mediante cromatografía de gases (GC-MS) y espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) observando la conversión lograda en cada caso.

- Evaluar el desempeño de los monómeros sintetizados en la formulación de un recubrimiento UV; determinar sus propiedades físicas (densidad, viscosidad, curado, prueba de brillo y prueba de luz negra) y compararlas con las propiedades de un recubrimiento UV comercial de referencia formulado con diacrilato de tripropilenglicol (DATPG).

## 1.2 HIPÓTESIS

Si se determinan las condiciones de reacción (catalizador, cantidad de catalizador, inhibidor, cantidad de inhibidor, relación molar de los reactivos, temperatura de reacción y tiempo de reacción) para la síntesis del diacrilato de dietilenglicol mediante la esterificación y/o transesterificación del dietilenglicol, alcanzando una alta conversión y propiedades físicas adecuadas, se obtendrá un producto que podrá ser empleado en la formulación de recubrimientos UV.

## CAPÍTULO 2

### MARCO TEÓRICO

*En este capítulo se muestra la información conceptual necesaria para delimitar el problema, describir, explicar y fundamentar los fenómenos físicos y químicos ocurridos dentro de este trabajo, de tal manera, que se logren adquirir los conocimientos para encontrar resultados satisfactorios y con una amplia aplicación.*

*En la primera parte se presenta la información básica sobre la industria de los recubrimientos, profundizando en los recubrimientos ultravioleta (UV); incluidos sus usos y aplicaciones, así como sus ventajas frente a los recubrimientos convencionales. Posteriormente, se explica el proceso de curado fotoinducido, se habla de las formulaciones y materias primas de los recubrimientos UV. Al final de este capítulo se discutirán las rutas de síntesis para la producción a nivel laboratorio de monómeros acrilados, los cuales son uno de los componentes principales en las formulaciones UV; especialmente se hará énfasis en la síntesis del DADEG, ya sea por esterificación de ácidos carboxílicos o transesterificación de ésteres acrílicos.*

## 2.1 INTRODUCCIÓN A LA TECNOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos o revestimientos son materiales que al momento de ser aplicados sobre la superficie de un objeto, denominado sustrato; protegen, decoran o impiden que elementos extraños entren en contacto con la misma. Las principales funciones de un recubrimientos son, por una parte, garantizar la apariencia deseada (color, brillo) y por otro lado la protección necesaria contra la corrosión, golpes, arañazos, abrasión o ataque químico en muebles, pisos, paredes, equipos electrónicos, automóviles, empaques, revistas, libros, etc.<sup>[2]</sup>.

### 2.1.1 TIPOS DE RECUBRIMIENTOS

En la industria se reconocen tres grandes tipos de recubrimientos, los cuales son lacas, pinturas y barnices. Otra manera de clasificarlos de acuerdo a sus propiedades es de la siguiente manera:

*Recubrimientos base solvente:* Este tipo de recubrimientos usan disolventes formados principalmente de compuestos orgánicos, esto hace que sean muy inflamables, tóxicos, además de contaminantes, sin embargo, tienen gran capacidad de disolver sustancias y su producción es relativamente económica ya que en su mayoría son obtenidos a partir de destilados de petróleo.

*Recubrimientos base agua:* Este tipo de recubrimientos no contienen solventes orgánicos, estos se aplican sobre la impresión para aumentar el índice de brillo (gloss) o para proteger el material impreso de la abrasión y los daños por el frotamiento con otra superficie.

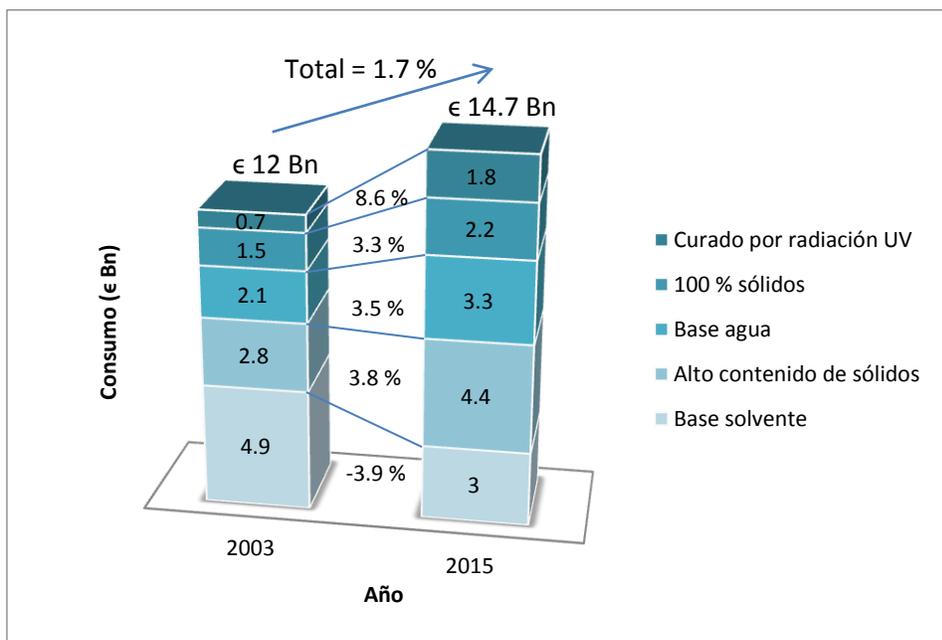
*Recubrimientos 100% sólidos UV:* Los revestimientos en polvo curados con UV/EB comienzan como partículas sólidas que se aplican a un sustrato, sometidas a energía radiante infrarroja para fundirlas, y luego se exponen a energía radiante UV/EB para polimerizar el revestimiento. Estos se aplican principalmente en piezas metálicas como aluminio, acero o acero galvanizado.

*Recubrimientos ultravioleta (UV):* Son recubrimientos que se polimerizan al ser expuestos a la luz ultravioleta, tienen una alta propiedad óptica, es decir, tienen un alto índice de brillo, son resistentes a la abrasión y al rozamiento. Estos no contienen compuestos orgánicos volátiles (COV) y se pueden aplicar a superficies de revistas, libros, madera, piezas de automóviles, etc.

*Recubrimientos por haz de electrones o electron beam (EB, por sus siglas en inglés):* Estos recubrimientos proporcionan un alto brillo de película, son durables, son resistentes al agua y a los solventes. Este tipo de tecnología se usa para recubrimientos de empaques y en la industria gráfica en general.

### 2.1.2 MERCADO DE LOS RECUBRIMIENTOS

Las perspectivas del mercado de tecnologías de recubrimientos están reflejando las preocupaciones ambientales sobre el uso de solventes, y por lo tanto, se rigen por las regulaciones de los compuestos orgánicos volátiles (COV). Por lo tanto, la participación del mercado de los recubrimientos a base de disolventes está disminuyendo de manera significativa y la participación de los sistemas alternativos, respetuosos del medio ambiente, sobre todo a base de agua, polvo y recubrimientos de curado por radiación ultravioleta (UV) y por haz de electrones (EB) es cada vez mayor. De acuerdo a datos de RadTech<sup>[2]</sup>, se estima que para el año 2015 se tenga un crecimiento del 1.7% en el consumo de recubrimientos industriales y que del total de estos exista un incremento de tecnologías medioambientales más viables; en la figura 2.1 se muestra el consumo anual en billones de euros (€ Bn) para los distintos tipos de tecnologías en recubrimientos junto con sus tasas de crecimiento.



**Figura 2.1.** Perspectivas de Mercado de los recubrimientos industriales en cada tipo de tecnología <sup>[2]</sup>.

Se puede observar que la mayores tasas de crecimiento se tienen en la industria de recubrimientos por curado UV, con un crecimiento anual del 8.6% estimado para el año 2015, se observa también que los recubrimientos base solvente sufrirán un descenso en su consumo, correspondiente al 3.9% estimado para ese mismo año. Por otro lado, en la figura 2.2 se ilustra el consumo anual de recubrimientos industriales reportado en millones de euros en cada región mundial.

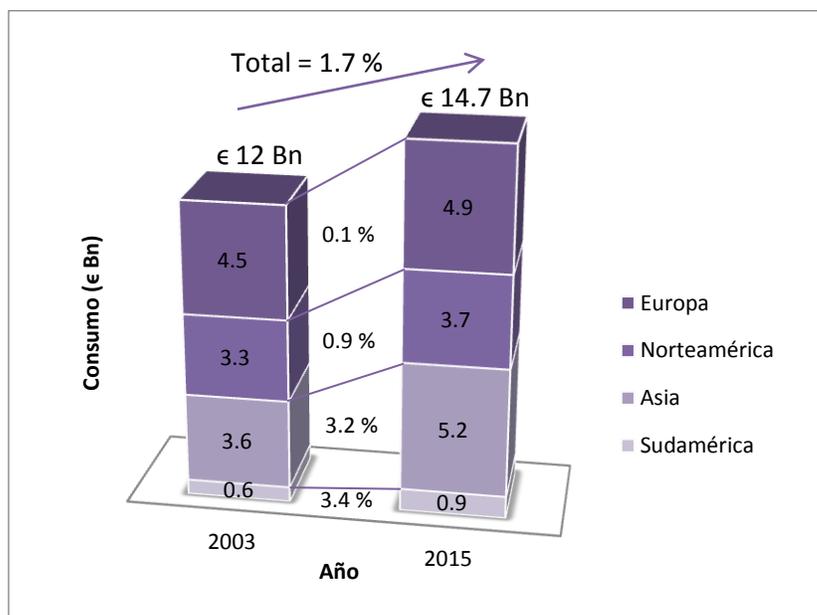


Figura 2.2. Perspectivas de mercado de los recubrimientos industriales para cada región mundial [2].

Las mayores tasas de crecimiento se encuentran en Sudamérica, en donde se estima un crecimiento anual del 3.4% para el año 2015, seguido de Asia con un crecimiento anual del 3.2%; sin embargo, Europa permanecerá siendo líder en el consumo de recubrimientos industriales con un equivalente a los 4.9 millones de euros, seguido de Norteamérica con un consumo anual de 3.7 millones de euros.

Es importante identificar el tipo de tecnología requerida y seleccionar la más adecuada de acuerdo al tipo de aplicación requerida (metal, madera, plástico, etc.); así mismo, se deben conocer las ventajas y desventajas que cada tecnología brinda; en la tabla 2.1 se muestran de manera general las ventajas y desventajas de cada tipo de recubrimiento.

**Tabla 2.1.** Comparación de las ventajas y desventajas de los distintos tipos de recubrimientos.

Tipo de recubrimiento	Ventajas	Desventajas
Base solvente	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Buenas propiedades de curado, tales como brillo y resistencia de película.</li> <li>- Fácil manejo.</li> <li>- Son más conocidos en el mercado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Contienen disolventes.</li> <li>- Son inflamables.</li> <li>- Largo tiempo de curado.</li> </ul>
Base agua	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bajo contenido de COV's.</li> <li>- Amplia gama de propiedades químicas y técnicas de aplicación.</li> <li>- Brindan una excelente adhesión.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Resistencia química débil.</li> <li>- Se requiere más energía para el secado del sustrato.</li> <li>- Forman espuma.</li> </ul>
Polvo	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 100% sólidos.</li> <li>- No contienen COV's.</li> <li>- Larga vida útil.</li> <li>- Buena protección contra la corrosión.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aplicación lenta.</li> <li>- Se puede presentar película con apariencia agrietada.</li> <li>- Costo más elevado.</li> <li>- Largos tiempos de curado.</li> </ul>
UV/EB	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 100% líquidos.</li> <li>- Bajo consumo de energía.</li> <li>- Baja inversión de capital.</li> <li>- Nulas emisiones de COV's.</li> <li>- Los equipos de proceso ocupan poco espacio.</li> <li>- El calentamiento del sustrato durante el curado es opcional.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El curado superficial es difícil (debido a la inhibición de la polimerización provocada por el oxígeno).</li> <li>- Difícil curado en recubrimientos pigmentados.</li> <li>- Costos mayores de materias primas y de equipos.</li> </ul>

Los recubrimientos más respetuosos del medio ambiente son los sistemas a base de agua, los sistemas curables en polvo y los sistemas curables por radiación UV o EB; sin embargo, los recubrimientos base agua aún carecen de rendimiento debido a la alta energía requerida para llevar a cabo el secado de la película, mientras que las formulaciones en polvo a menudo exhiben una película con estructura agrietada por lo tanto su rendimiento es bajo.

Los sistemas curables más convenientes son los curables por UV y EB, pero de estos, los sistemas curables con EB requieren de materias primas y equipos más costosos, así como de mayor protección del personal debido a la tecnología empleada por los equipos de curado. De esta manera los sistemas curables por UV son una opción para ahorrar tiempos de procesamiento, energía y para evitar la contaminación de la atmósfera por COV's.

### 2.1.3 MERCADO DE LOS RECUBRIMIENTOS UV

En comparación con el mercado total para recubrimientos industriales y tintas, el porcentaje de productos curables por radiación UV es aún pequeña (<5%), sin embargo, una estimación de la división regional del mercado mundial de este tipo de recubrimientos se muestra en la tabla 2.2, en donde se observa el consumo anual en toneladas de recubrimiento ultravioleta. En esta tecnología, las mayores tasas de crecimiento se encuentran en Asia.

**Tabla 2.2.** División regional del consumo mundial de recubrimientos UV <sup>[2]</sup>.

<b>País</b>	<b>1995 (Ton)</b>	<b>2000 (Ton)</b>	<b>2004 (Ton)</b>	<b>2008 (Ton)</b>	<b>2015 (Ton)</b>	<b>Crecimiento (1995-2004)</b>	<b>Crecimiento (2004-2015)</b>
Europa	32,000	46,000	63,200	77,400	138,000	8%	7%
Norteamérica	35,000	51,000	64,700	81,500	147,000	7%	8%
Asia	13,000	26,000	40,000	56,200	132,000	13%	12%
Sudamérica	-----	-----	4,400	5,700	11,500	-----	9%
Otros	1,000	4,000	7,000	10,900	34,500	24%	16%
<b>Total</b>	<b>81,000</b>	<b>127,000</b>	<b>177,000</b>	<b>230,000</b>	<b>463,000</b>	<b>9%</b>	<b>9%</b>

Estos datos se pueden dividir en los sectores más importantes del mercado industrial como son: madera, artes gráficas, aplicaciones industriales y automotrices; esto se ilustra en la tabla 2.3.

**Tabla 2.3.** División por sectores del consumo mundial de recubrimientos UV <sup>[2]</sup>.

<b>Industria</b>	<b>1995 (Ton)</b>	<b>2000 (Ton)</b>	<b>2004 (Ton)</b>	<b>2008 (Ton)</b>	<b>2015 (Ton)</b>	<b>Crecimiento (1995-2004)</b>	<b>Crecimiento (2004-2015)</b>
Madera	30,000	38,000	47,300	58,000	102,000	5%	7%
Ártes gráficas	32,000	56,000	81,000	96,000	153,000	11%	6%
Industria	19,000	33,000	48,800	73,000	182,000	11%	12%
Automotriz	-----	-----	-----	2,000	26,000	-----	-----
<b>Total</b>	<b>81,000</b>	<b>127,000</b>	<b>177,000</b>	<b>230,000</b>	<b>463,000</b>	<b>9%</b>	<b>9%</b>

Las aplicaciones más comunes incluyen suelo de parquet, partes de muebles como puertas, folletos en papel satinado, envases para cosméticos, suelos de PVC, en el sector de la electrónica, en los gráficos (tintas, barnices de sobreimpresión), madera, plásticos, y electrónica.

Debido a las diversas ventajas del curado UV, están surgiendo una gran cantidad de nuevas aplicaciones. Entre ellas se encuentran aplicaciones tales como adhesivos sensibles a la presión; recubrimientos transparentes para metalizado de plásticos, aplicaciones de exterior como lacado en continuo de acero y aluminio. En Asia, crecen las aplicaciones en electrónica, como las resinas fotosensibles y recubrimientos en pantallas planas, así como los recubrimientos protectores para CD's y DVD's.

Por otra parte, la información precisa sobre importaciones de recubrimientos UV al país es prácticamente nula o de propiedad. En la tabla 2.4 se proporciona la información relacionada y encontrada en la Secretaría de Economía a través del sistema SIAVI sobre las estadísticas de importaciones en México de pinturas y recubrimientos a base de polímeros acrílicos o vinílicos, con número de arancel 3208.20.01. Los principales países exportadores en orden de mayor a menor son: Estados Unidos, Japón, Alemania, Canadá, Suiza, España, Italia, Reino Unido e Irlanda, Corea del Sur, Brasil, China, Bélgica y Países Bajos <sup>[3]</sup>.

**Tabla 2.4.** Importaciones en México de tintas y recubrimientos a base de polímeros acrílicos o vinílicos.

<b>Continente</b>	<b>2014 (Ton)</b>	<b>2013 (Ton)</b>	<b>2012 (Ton)</b>	<b>2009 (Ton)</b>	<b>2006 (Ton)</b>	<b>2003 (Ton)</b>
América	9,535	11,349	7,858	7,061	10,157	6,406
Europa	1,427	1,612	1,746	1,224	732	391
Asia	971	571	518	193	477	549
África	0.135	0.1	1	3	3	0.01
Oceanía	0.008	0.01	0.005	0.2	9	10
Medio oriente	0.1	0.02	0.1	0.3	0.003	0.002
<b>Total</b>	<b>11,933.24</b>	<b>13,531.53</b>	<b>10,122.34</b>	<b>8,480.70</b>	<b>11,377.49</b>	<b>7,355.15</b>

Los datos específicos sobre las importaciones en México de materias primas para la formulación de los recubrimientos por curado ultravioleta no fue encontrada, sin embargo, la importación de las materias primas tales como las resinas epóxicas acriladas, los monómeros acrilados e incluso los recubrimientos UV, se realiza a través de fabricantes como Cytec, Sartomer o HUPC Chemical Limited. Otros proveedores extranjeros de materias para la fabricación de recubrimientos UV son: BASF AG, Bayer AG, Byk, Ciba, Cognis, Cray Valley, Beijing Insight, High Tech, Eternal, Rahn AG y Tego.

Los proveedores de barnices por curado ultravioleta en el país son: Arets de México, TIL MEX, Henkel México, Sun Chemical y Grupo Sánchez. El precio promedio oscila entre 100 y 200 Pesos/kg dependiendo del tipo de barniz UV llámese brillante, mate, texturizado, texturizado mate, alto realce, contraste, etc. <sup>[4]</sup>.

#### **2.1.4 TECNOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS UV**

Los recubrimientos convencionales, transportados por COV/solventes o por agua, utilizan la energía térmica para evaporar los componentes volátiles para curar. Como resultado de ello, la mayoría de los compuestos volátiles en un recubrimiento convencional son emitidos a un dispositivo de control o a la atmósfera. Sólo la parte no volátil restante de un material convencional en realidad se cura para formar un revestimiento que permanece en el sustrato.

El curado UV se ha establecido como un mecanismo alternativo al endurecimiento térmico, en el que sólo se usan sustratos sensibles a la temperatura, como la madera, el papel y los plásticos. Los materiales UV curan cuando quedan expuestos a la energía radiante ultravioleta; es decir, todos los componentes de una formulación UV se convierten en un recubrimiento sólido.

Para los materiales UV, el curado significa la interacción de moléculas líquidas (monómeros, oligómeros y fotoiniciadores) para formar polímeros. Este proceso de curado es realmente un proceso de polimerización en donde se forman largas cadenas moleculares que se entrecruzan entre sí para formar una red de polímero. Después de la polimerización, el material curado con UV es un sólido en su totalidad.

El proceso de aplicación de un recubrimiento UV se muestra en la figura 2.3, el cual está basado en sustratos bidimensionales; dicho sustrato es primero recubierto mediante un sistema transportador, después pasa a través del sistema de laminación hasta las lámparas UV, donde es expuesto a una intensa radiación. Con una fracción de un segundo, la masa del líquido se somete a una polimerización por radicales fotoinducidos para obtener una red reticulada sólida <sup>[5]</sup>.

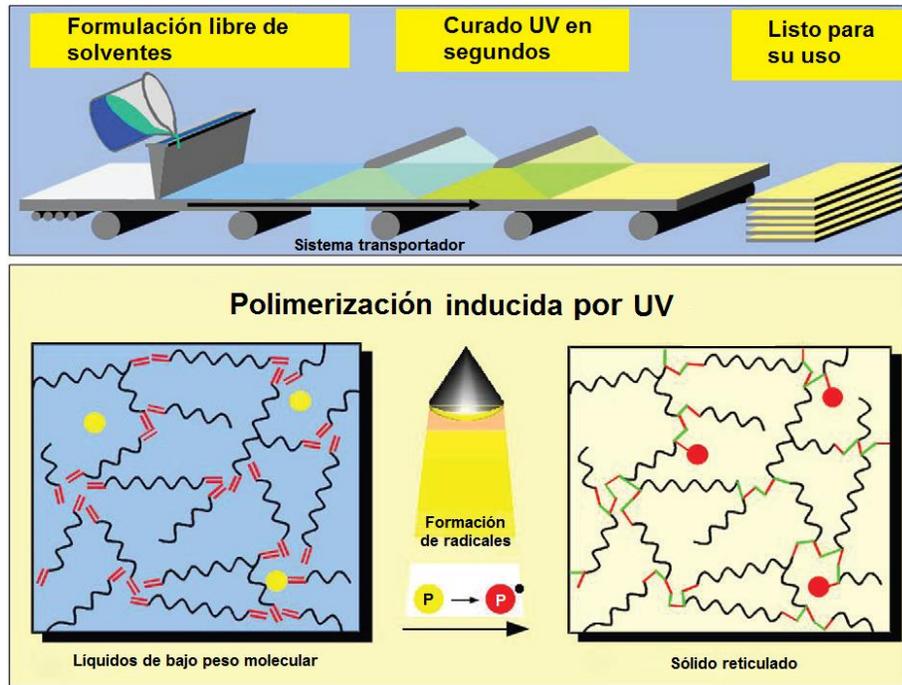


Figura 2.3. Proceso de polimerización inducida por UV.

Esta tecnología alternativa utiliza la energía de los fotones de fuentes de radiación en la región de longitud de onda corta del espectro electromagnético con el fin de formar especies reactivas, que desencadenan una reacción de polimerización rápida.

El espectro electromagnético se muestra en la figura 2.4, en éste se observa el rango desde el infrarrojo cercano (IR), la luz visible, la luz ultravioleta (UV), los rayos X y los haces de electrones; de los cuales, la región ultravioleta que es empleada para esta tecnología, se clasifica en radiación UV-A, UV-B, y UV-C, sin embargo, esta última se utiliza más ampliamente.

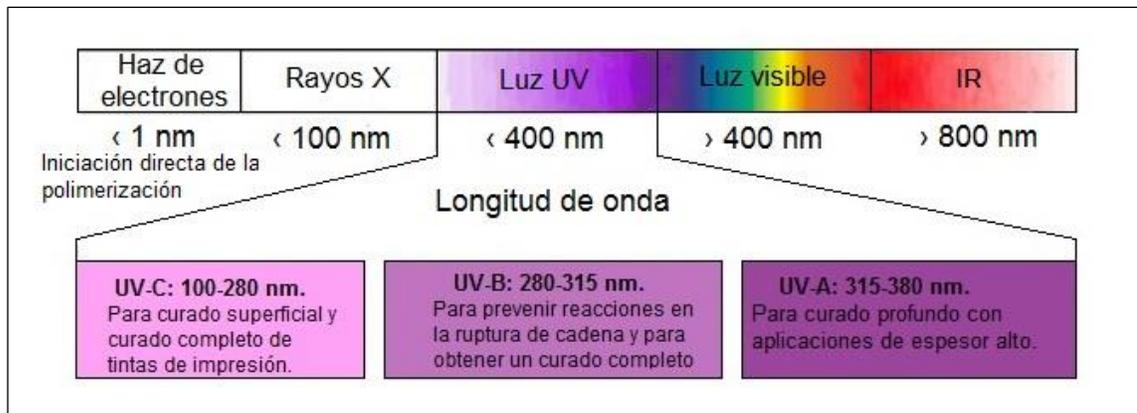


Figura 2.4. Espectro electromagnético.

### 2.1.4.1 RADIACIÓN ULTRAVIOLETA

La radiación ultravioleta se refiere a la energía electromagnética que se encuentra entre una longitud de onda desde los 100 hasta los 400 nm; esta energía se irradia desde una fuente y normalmente se transmite a lo largo de una línea de visión, pero experimenta dispersión cuando choca con un objeto, la radiación ultravioleta existe en la luz solar y es emitida muy débilmente por materiales radiactivos.

Esta energía radiante ultravioleta no penetra la piel, pero puede causar quemaduras en la capa superior de ésta al igual que la luz solar. La radiación ultravioleta emitida por los equipos de curado, puede ser mucho más intensa que aquella que proviene de la luz solar y puede quemar la piel con mayor rapidez; sin embargo, cuando los equipos están correctamente blindados, no ocurrirá la irritación ocular ni las quemaduras cutáneas.

Por otro lado, la radiación emitida por los equipos de curado, es energía que puede ionizar una molécula y corresponde a las radiaciones ultravioleta de mayor energía (menor longitud de onda) dentro del espectro electromagnético, es decir, energía UV-C. Esta energía debe ser suficiente como para arrancar electrones de los átomos con los que interaccionan, es decir, para producir ionizaciones. Las tintas, revestimientos y adhesivos curados con UV también contienen moléculas que pueden ser ionizadas por radiación a longitudes de onda similares a los 253 nm.

La radiación UV penetra hasta sólo poca profundidad en un revestimiento, tinta o adhesivo, en la ropa o en la piel humana. Por lo tanto, se utiliza para aplicaciones de película delgada tales como tintas de impresión, formación de adhesivos permanentes, o algunas pinturas. La energía radiante UV es absorbida por pigmentos, monómeros, oligómeros y fotoiniciadores sensibles a dicha longitud de onda para romper los enlaces moleculares.

### 2.1.5 APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS UV

El mercado de los recubrimientos por curado UV está creciendo a un ritmo rápido y penetrante en muchas áreas<sup>[1]</sup>. A fin de apreciar el grado al cual se está aplicando la tecnología UV, se proporciona una lista de aplicaciones en la tabla 2.5.

**Tabla 2.5. Aplicación de los recubrimientos UV.**

<b>Industria</b>	<b>Aplicación</b>
Revestimientos arquitectónicos/industriales/mantenimiento	Estructuras de metal y concreto Tuberías Tanques Equipo de procesamiento
Piezas automotrices	Bases de pintura Capas de color y protectoras
Revestimiento de artículos enrollados	Aplicado a metal en planchas enrolladas utilizado en: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Industrias de artefactos electrodomésticos</li> <li>- Industrias de transporte</li> <li>- Industrias de la construcción</li> <li>- Industrias de recipientes</li> </ul>
Dental	Empastes de dientes
Electrónica	Chips de computadora/placas de circuito impreso Encapsulación de circuitos o componentes Revestimientos de fibras ópticas Discos compactos (CD) y de video digital (DVD)
Plásticos flexibles	Calcomanías Laminados decorativos Películas abrasivas Películas de desprendimiento
Plásticos rígidos	Recubrimiento para pisos y azulejos vinílicos Botellas Equipo para deportes Equipo médico
Maquinaria y equipos	Equipo de construcción Maquinaria eléctrica Maquinaria industrial Computadoras Equipo de oficina
Papel y cartón	Cajas plegables Envases tetra pack Revistas y libros Formularios comerciales Papel para desprendimiento Papel con recubrimiento abrasivo
Textiles	Apresto Capas de relleno Capas protectoras
Recipientes metálicos	Latas de bebidas Tapas y cierres Latas de alimentos
Madera	Gabinetes de cocina Puertas Molduras Muebles en general Suelos de madera

### 2.1.6 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS RECUBRIMIENTOS UV

Algunas de las ventajas y desventajas generales de los revestimientos curables por radiación ultravioleta ya han sido mencionadas en la tabla 2.1; no obstante, se proporciona una lista más completa a continuación:

#### *Ventajas económicas*

- Ahorro de energía (Curado rápido a temperatura ambiente).
- Alta rapidez de producción.
- Requieren de poco espacio para los equipos de curado.
- El material puede transportarse justo después de la aplicación.

#### *Ventajas ecológicas*

- Formulaciones sin disolventes (Emisiones de COV's).
- Posibilidad de reciclaje (Reducción de residuos).

#### *Ventajas de rendimiento*

- Bajo calentamiento del sustrato.
- Alta durabilidad del producto.
- Versatilidad de aplicaciones.
- Alta resistencia al rasguño y a los químicos.
- Excepcional resistencia a la abrasión, al manchado y resistencia a los disolventes.
- Dureza superior.

#### *Desventajas*

- Los costos de material son más altos que, por ejemplo, las resinas alquídicas, poliésteres o resinas epóxicas.
- El desarrollo de equipos de curado 3D está en sus inicios.
- Sensibilidad a la humedad (sistema de curado catiónico).
- Difícil curado profundo de los recubrimientos pigmentados (en espesores >5 micras).

### Áreas de oportunidad

- Mejorar la adherencia al metal y plásticos.
- Reducir al mínimo la irritación de la piel causada por algunos diluyentes reactivos.
- Reducir el olor (de las formulaciones).
- Mejorar los fotoiniciadores (costo, la migración, la volatilidad).
- Aprobación para el empaquetado directo de comida.

#### 2.1.7 SALUD, SEGURIDAD Y MEDIO AMBIENTE

En general, los barnices que curan por radiación UV emiten solo del 1 al 5% de COV's<sup>[1]</sup>, aunado a ello, la energía requerida para el curado es menor al emplear esta tecnología que al emplear los procesos de curado comunes. Además de que no contienen disolventes, estos mecanismos de curado no generan subproductos, como en los casos de sistemas catalíticos, que pueden liberar alcoholes y formaldehído (un carcinógeno conocido) durante el curado <sup>[6]</sup>.

Cada forma de radiación ionizante puede ionizar el oxígeno y generar ozono (O<sub>3</sub>), sin embargo, la emisión total de estos compuestos es relativamente pequeña y no debiera afectar de manera significativa las concentraciones de estos contaminantes en la atmósfera <sup>[1, 7]</sup>.

A pesar de los programas empleados, a nivel federal no existe una norma que regule la emisión de compuestos orgánicos volátiles que involucre a las tintas y barnices de curado UV. Sin embargo, en el Distrito Federal se emitió la norma NADF-011-AMBT-2007 que establece los límites máximos permisibles de emisiones de compuestos orgánicos volátiles en fuentes fijas de jurisdicción del Distrito Federal que utilizan solventes orgánicos o productos que los contienen <sup>[8]</sup>.

Aunque la mayoría de los equipos para curado de UV están conectados a extractores, el ozono producido por la radiación de onda corta UV-C, puede conducirse a los ojos, nariz y garganta. La exposición a la luz UV directa puede dar lugar a irritación de los ojos, así como provocar efectos nocivos sobre la piel<sup>[2]</sup>, los principios básicos de precaución a tener en cuenta son:

- Emplear sustitutos menos peligrosos si estos están disponibles.
- Limitar la exposición en términos de cantidad y tiempo.
- Utilizar equipo de seguridad personal: Guantes de protección, mascarillas, etc.

- Monitorear la exposición de los contaminantes.
- Elaborar manuales de operación.

## 2.2 EL PROCESO DE CURADO UV

El "Curado" se define como la conversión fotoiniciada desde el estado líquido al estado sólido de la superficie de un recubrimiento. En esencia, el curado es el secado químico de un material, mediante una reacción compuesta por procesos de polimerización y entrecruzamiento producidos en toda la película <sup>[9]</sup>.

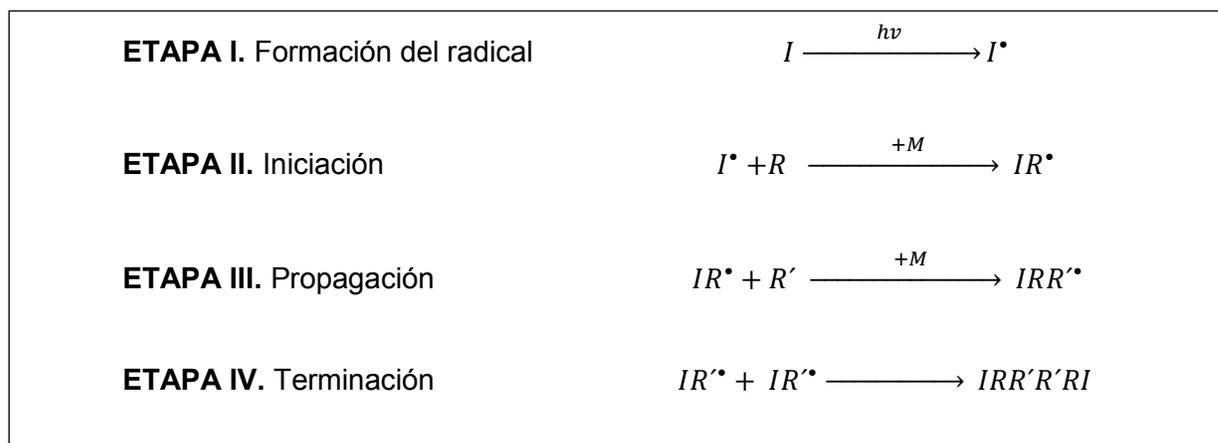
### 2.2.1 QUÍMICA DEL CURADO FOTOINDUCIDO

Los materiales curados con UV necesitan la energía radiante ultravioleta para polimerizar los monómeros y oligómeros a fin de formar un compuesto sólido. Existen muchos mecanismos de polimerización; pero los más conocidos son dos: la polimerización por radicales libres y la polimerización catiónica; no obstante, la polimerización por radicales libres es la manera más empleada en el curado de recubrimientos UV. Un material curado por radicales libres debe ser muy delgado a fin de permitir que penetren cantidades suficientes de energía radiante UV a través de todo el material.

El término radical libre se designa a cualquier átomo, o grupo de átomos, que tienen un número impar de electrones; ya que el número de electrones es impar, los electrones en un radical libre no pueden estar todos apareados. Aunque un radical libre ordinario no tiene carga positiva o negativa, constituye una especie altamente reactiva a causa del electrón no apareado. Un radical libre se encuentra, por lo general, como un intermediario de reacción de alta energía, no estable <sup>[10]</sup>.

El proceso de polimerización UV por radicales libres se muestra en la figura 2.5, en donde el fotoiniciador (I) absorbe la luz UV formando un radical libre (I<sup>\*</sup>). Este radical libre reacciona entonces con un material funcional acrilado (R) formando un radical libre más grande, esta es la etapa de iniciación. La propagación ocurre cuando las especies reactivas o de polímero en crecimiento (IR<sup>\*</sup>) reaccionan con materiales funcionales acrilados adicionales (R').

En algún punto en el proceso, la movilidad del polímero en crecimiento ( $IRR''$ ) estará limitada por la viscosidad desarrollada en el sistema (causada por el aumento en el peso molecular y la reticulación del polímero). Esta falta de movilidad limitará su capacidad de encontrar materiales funcionales acrilados, y la reacción de propagación se detendrá. La terminación se produce entonces cuando dos cadenas de polímero en crecimiento reaccionan entre sí para detener la polimerización.



**Figura 2.5.** Etapas del proceso de polimerización por radicales libres.

Las moléculas de monómeros y oligómeros tienen grupos funcionales que se conectan al costado de una cadena de carbono, a estos se les conoce como grupos pendientes, estos grupos ayudan en reducir la energía que se debe agregar para lograr la polimerización y formar los entrecruzamientos. Los entrecruzamientos interconectan las cadenas de carbono y como resultado de ello, brindan una mayor resistencia tanto química, mecánica y resistencia a la abrasión.

La polimerización y el entrecruzamiento son dos procesos importantes que tienen lugar al curarse un material UV, el curado por radicales libres es muy rápido y puede llegar a completarse en menos de un segundo.

Las moléculas de monómero y oligómero son inicialmente lo suficientemente cortas como para ser móviles y, por lo tanto, se encuentran en estado líquido. A medida que progresa la polimerización, las cadenas de polímero crecen, resultan menos móviles y forman un gel. En el estado de gel, un polímero se solidifica, pero no tiene una resistencia mecánica significativa. A medida que continúa la polimerización, ocurre el entrecruzamiento y el polímero adquiere una mayor resistencia mecánica. Un material es completamente curado una vez completados los procesos de polimerización y entrecruzamiento <sup>[11]</sup>.

### 2.2.2 EQUIPO EMPLEADO PARA EL PROCESO DE CURADO UV

Los dispositivos industriales están diseñados en función de su uso específico. Las tasas de procesamiento del material curado difieren significativamente, por ejemplo, revestimientos para madera pueden ser curados con una rapidez de 8-10 m/min, mientras que recubrimiento para papel se puede curar con una rapidez de 50-100 m/min <sup>[7, 12]</sup>.

También las tasas de procesamiento se determinan por la composición y el grosor del material UV aplicado, la intensidad de la energía radiante en la unidad de curado y la cantidad de radiación absorbida, aun así, los materiales UV se curan casi instantáneamente al estar expuestos a la energía radiante.

En comparación con los secadores térmicos usados con las aplicaciones de revestimientos, tintas y adhesivos convencionales, las unidades de curado con UV permiten de un 75 a 90% de ahorro en energía, de un 50 a 75% de ahorro en espacio en el suelo, y además tasas de producción más altas, una línea para recubrimientos de curado UV convencional consiste en:

- Una o más lámparas UV
- Cajas de luz y reflectores
- Fuente de alimentación y control eléctrico o electrónico
- Blindaje (para proteger a las personas contra exposición a la radiación UV)
- Refrigeración (Medio de disipar el calor de las lámparas)
- Unidades transportadoras, impresora u otro transporte, etc.

Casi todas las lámparas utilizadas en unidades de curado por luz ultravioleta disponibles en el mercado están fabricadas con mercurio, ya que aproximadamente el 35% de la radiación emitida por éstas se encuentra en el rango UV. Las lámparas utilizadas son lámparas de arco de vapor de mercurio de presión media, operados aproximadamente a 1 bar y alrededor de 80 W/cm. Las lámparas de baja presión operan a 10.6 bar (12 W/cm) y emiten principalmente energía a una longitud de onda de 185 y 254 nm.

Una lámpara UV emite energía en todas las direcciones, por lo tanto, un reflector se utiliza en estos casos para dirigirla solo hacia la superficie del recubrimiento; la radiación UV es enfocada para lograr la mayor intensidad posible, y lograr un curado completo en tiempos de procesamiento

menores. En la figura 2.6 se muestra el equipo empleado en este trabajo de investigación para realizar las pruebas de curado.



*Figura 2.6. Equipo empleado en el proceso de curado.*

### 2.3 FORMULACIONES DE RECUBRIMIENTOS UV

Las formulaciones utilizadas para los sistemas curables por radiación UV dependen de los requisitos específicos de uso (alto brillo, acabado mate, etc.) y, también tienen que ser ajustadas a las técnicas de aplicación (por ejemplo, necesidades de viscosidad). Debido a que las materias primas y los propios recubrimientos UV tienen que cumplir numerosos requisitos durante su producción y almacenamiento, estos deben ser debidamente caracterizados mediante técnicas analíticas, con el fin de permitir que la calidad del producto final sea adecuada y constante hasta su disposición; las técnicas de caracterización se describen a detalle en el anexo B.

Algunas aplicaciones clásicas en los revestimientos de madera y papel a menudo requieren superficies de recubrimientos altamente reticulados para proporcionar resistencia al rayado, abrasión y resistencia a productos químicos; mientras que para otras aplicaciones, tales como revestimientos exteriores de madera, como marcos de ventanas o recubrimientos de bobinas, son necesarios revestimiento más flexibles.

El presente trabajo hace referencia a los barnices de sobreimpresión (BSI), es decir, barnices UV que se aplican para impartir alto brillo y protección a una superficie impresa, como tarjetas postales, empaques de cartón, libros, revistas, folletos, etc. De esta manera los requisitos básicos de rendimiento en estos barnices se caracterizan por su alta reactividad, alto brillo, y bajo precio; estos

barnices se aplican con un espesor aproximado de 6-10  $\mu\text{m}$ . Una formulación típica para barnices de sobreimpresión se presenta en la tabla 2.6.

**Tabla 2.6.** Composición general de los barnices de sobreimpresión y función de los componentes <sup>[2]</sup>.

Componente	Porcentaje (% p/p)	Función
Oligómero	10-20	Formación de la película. Propiedades básicas de desempeño.
Diluyente reactivo (monómeros acrilados bifuncionales)	20-30	Formación de la película. Ajuste de la viscosidad.
Diluyente altamente reactivo (monómeros acrilados trifuncionales)	30-70	Propiedades de recubrimiento.
Fotoiniciador	3-8	Inicio rápido del curado.
Fotosinergistas	2-5	Incremento del curado.
Aditivos	0-3	Surfactantes Humectantes, agentes de nivelación, agentes de deslizamiento, etc.

Como se puede observar, el mayor porcentaje en peso de un recubrimiento consta de uno o más diluyentes reactivos, ya sean monómeros acrilados bifuncionales o trifuncionales; los oligómeros constituyen el segundo compuesto con mayor proporción en la mezcla, con un 10-20% p/p. En la siguiente sección se describen más a detalle cada uno de estos componentes con el fin de conocer su importancia en una formulación UV.

### 2.3.1 OLIGÓMEROS

Los oligómeros usados en la polimerización por radicales UV son típicamente líquidos viscosos que van desde unos pocos miles hasta más de 1 millón de cP de viscosidad a 25 °C, contienen típicamente de 2 a 6 grupos acrilato por molécula, y varían en peso molecular de aproximadamente 500 a 20,000 cP. La figura 2.7 proporciona algunas estructuras típicas de oligómeros acrilados <sup>[13]</sup>.

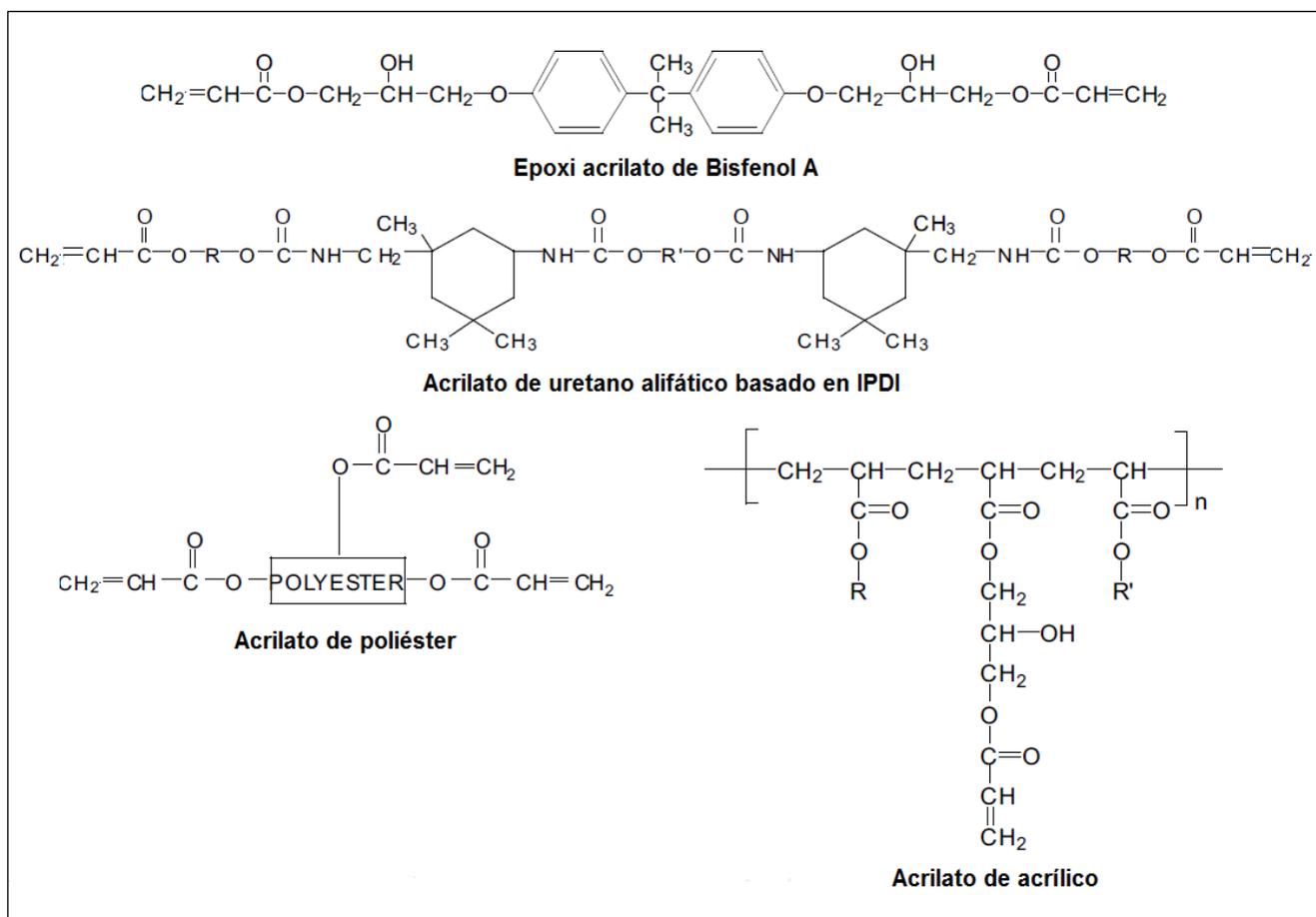


Figura 2.7. Estructuras típicas de los oligómeros acrilados.

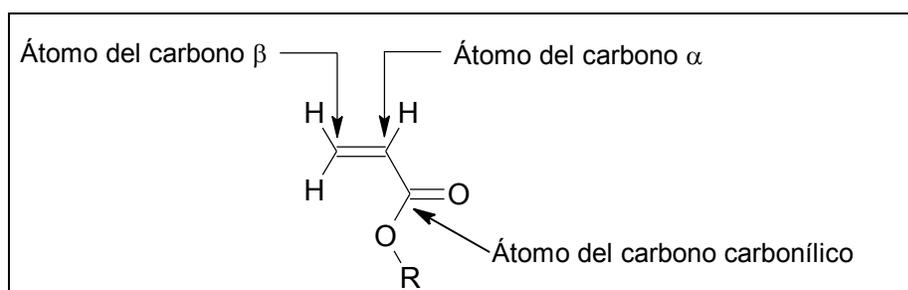
Los oligómeros proporcionan propiedades de película superiores a los que pueden lograrse con los monómeros solos. La tabla 2.7 enumera varios tipos de oligómeros acrilados junto con su desempeño en distintas propiedades del recubrimiento final.

Tabla 2.7. Propiedades generales de recubrimientos formulados con diferentes clases de oligómeros.

Propiedades de la película curada	Oligómeros acrilados			
	Acrílico	Poliéster	Uretano	Epóxico
Resistencia a la tracción	Bajo	Moderado	Variable	Alto
Flexibilidad	Bueno	Variable	Bueno	Pobre
Resistencia química	Bajo	Bueno	Bueno	Excelente
Dureza	Bajo	Moderado	Variable	Alto
Sin amarillamiento	Excelente	Pobre	Variable	Moderado a pobre

### 2.3.2 MONÓMEROS ACRILADOS

Los monómeros acrilados son ésteres que contienen grupos vinilo, es decir, dos átomos de carbono unidos por un doble enlace, directamente enlazados al carbono del carbonilo (-CO), tal como se muestra en la figura 2.8. Los monómeros acrilados utilizados en el curado UV, típicamente tienen de 1 a 4 grupos acrilato y varían en pesos moleculares de entre 150 a 500, son líquidos de color transparente con viscosidades desde 5 a 200 cP a 25 °C y con rangos de volatilidad moderada.



**Figura 2.8.** Estructura general de un monómero acrilado.

Los monómeros acrilados actúan como diluyentes reactivos de los oligómeros con el fin de lograr viscosidades adecuadas de recubrimiento y así obtener una película uniforme por el equipo de aplicación. A diferencia de los solventes, los monómeros acrilados se entrecruzan con los oligómeros para formar una parte integral del recubrimiento curado.

La funcionalidad del monómero tiene un efecto significativo sobre las propiedades del revestimiento curado, la tabla 2.8 muestra los efectos típicos de rendimiento de cada tipo de monómero. Al igual que los oligómeros, los monómeros acrilados dentro de cada tipo exhiben una gama considerable de rendimiento.

Algunos monómeros acrilados monofuncionales imparten mayor dureza a un recubrimiento que otros, mientras que algunos monómeros acrilados trifuncionales proporcionan más flexibilidad en relación con otros monómeros trifuncionales <sup>[14, 9]</sup>.

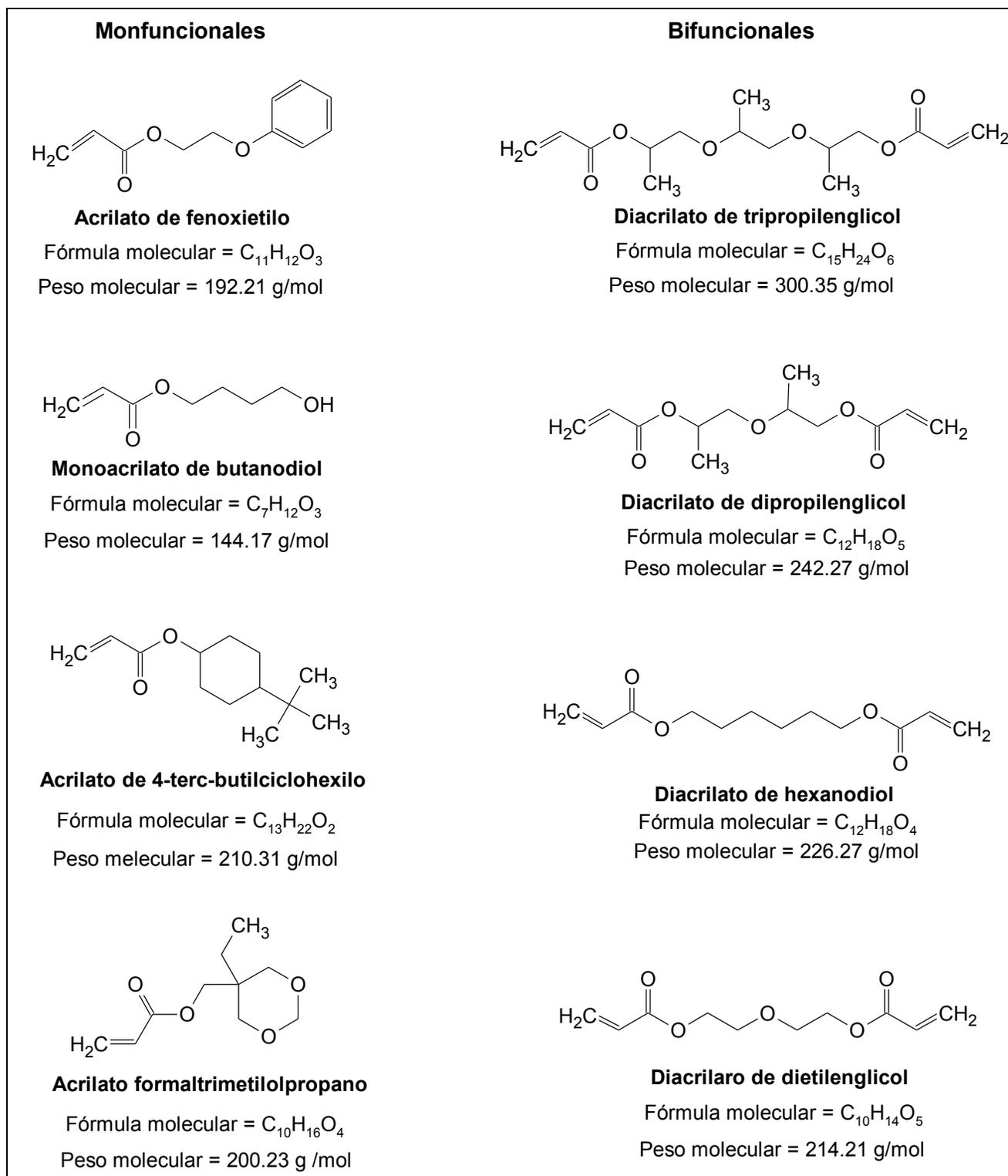
**Tabla 2.8.** Tipos de monómeros acrilados y sus efectos en la formulación UV.

Tipo de monómero	Efectos generales de rendimiento
Monofuncionales	Reducen la reticulación, aumentan la adhesión, mejores reductores de la viscosidad; disminuyen la resistencia química y la reactividad.
Bifuncionales	Proporcionan buena flexibilidad a la película, tienen buena dureza, buenos reductores de la viscosidad, tienen buena resistencia química y mayor reactividad.
Trifuncionales y mayores	Aumentan la reticulación, la reactividad, la dureza, resistencia química, resistencia al rayado; disminuyen la flexibilidad y adherencia; no son tan eficaces en la reducción de la viscosidad en comparación con los monómeros monofuncionales y bifuncionales.

Con un monómero de funcionalidad superior, la rapidez en el curado de la película aumentará debido a la mayor cantidad de grupos reactivos en su estructura, mientras que con uno de menor funcionalidad, la tasa de curado será más lenta; no obstante, estos últimos reducen mejor la viscosidad del recubrimiento debido a su menor peso molecular; por lo tanto, se debe seleccionar correctamente el monómero acrilado de acuerdo al tipo de aplicación que se requiera dar a la formulación UV, también se selecciona de acuerdo a su:

- Rapidez de curado.
- Contribución a las propiedades de la película.
- Volatilidad relativa.
- Características organolépticas.
- Costo.

Existe una gran cantidad de monómeros acrilados, algunos con propiedades físicas muy similares a las de otros con funcionalidad distinta, por lo que es común encontrar recubrimientos UV con más de uno en su formulación. En la figura 2.9 se muestran algunas estructuras típicas de monómeros monofuncionales y bifuncionales, mientras que en la figura 2.10 se aprecian algunos de mayor funcionalidad, observándose su peso y fórmula molecular en cada caso.



**Figura 2.9.** Estructura de monómeros monofuncionales y bifuncionales empleados en recubrimientos UV.

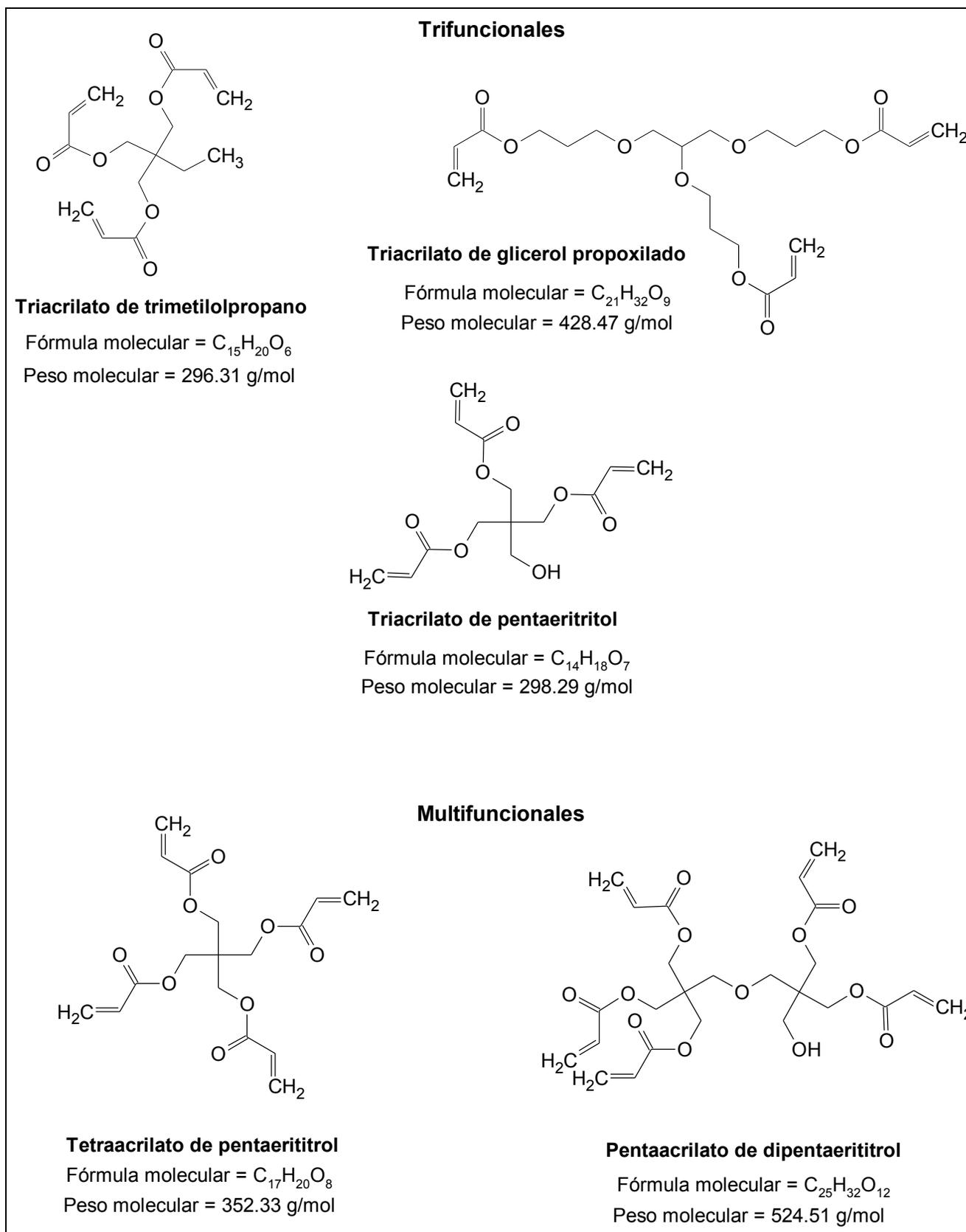


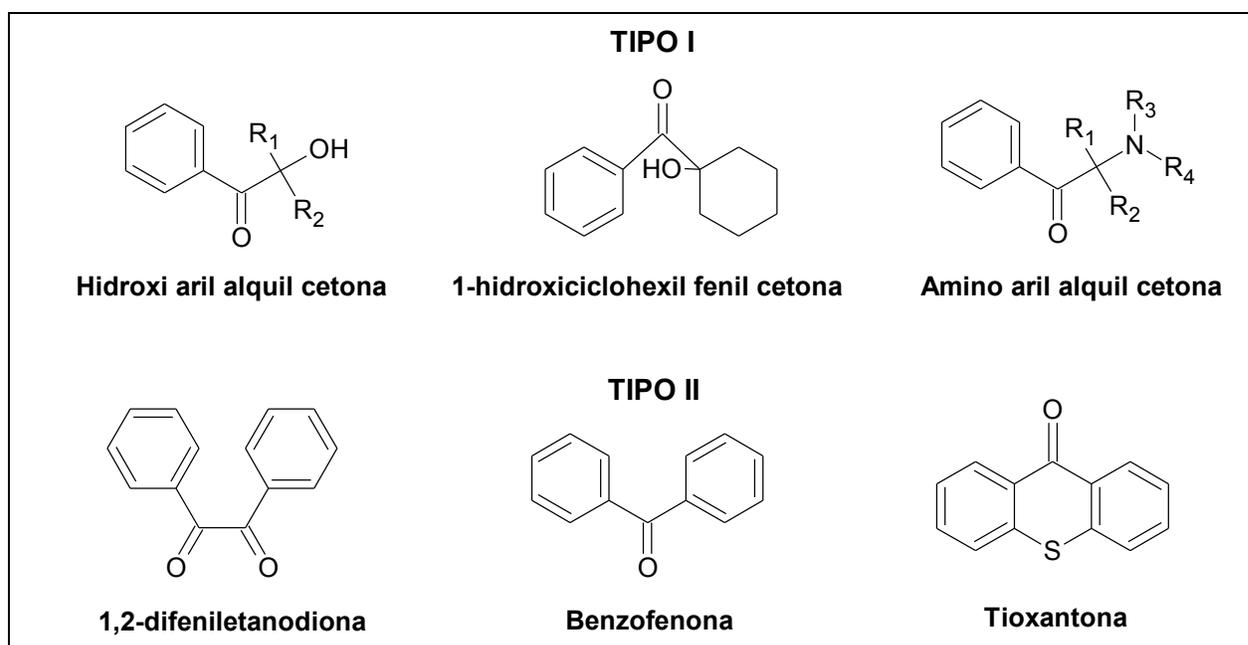
Figura 2.10. Estructura de monómeros multifuncionales empleados en recubrimientos UV.

### 2.3.3 FOTOINICIADORES

Los monómeros acrilados, no absorben la luz ultravioleta de manera muy eficiente y no inician la polimerización por radicales libres lo suficientemente rápido. Como tal, un recubrimiento requiere de un compuesto como los fotoiniciadores, estos forman una especie de radicales energéticos cuando se exponen a la luz UV y son de suma importancia en los sistemas curables por radiación para producir la polimerización. La cantidad de fotoiniciador en la formulación de un recubrimiento puede variar desde 0.5-15% p/p aproximadamente.

Existen principalmente dos tipos de fotoiniciadores por radicales libres: el Tipo I y Tipo II. La figura 2.11 muestra algunas estructuras de ambos tipos.

- *Fotoiniciadores de Tipo I:* Son aquellos compuestos que experimentan la escisión tras la irradiación para generar dos radicales libres. En general, sólo uno de estos radicales libres es reactivo y es el que inicia la polimerización.
- *Fotoiniciadores de Tipo II:* Son aquellos compuestos que forman un estado excitado tras la irradiación y remueven un átomo o electrón de una molécula donante (sinergista). La molécula donante actúa entonces como la especie iniciadora para la polimerización, un sistema fotoiniciador de Tipo II utiliza generalmente benzofenona.



**Figura 2.11.** Estructuras típicas de algunos fotoiniciadores.

### 2.3.4 ADITIVOS

Los componentes básicos de una formulación curable con luz ultravioleta (resinas, monómeros y fotoiniciadores) por sí solos, rara vez producen un revestimiento de calidad aceptable. La humectación de la superficie y la eliminación de aire atrapado (lo cual es difícil debido a los tiempos rápidos de curado), son sólo dos ejemplos de las dificultades relacionadas con la calidad de la película en recubrimientos curables por UV. Por lo tanto, se utilizan varios aditivos de acuerdo a las necesidades específicas de aplicación.

Los aditivos de desaireación, por ejemplo, se basan en poliacrilatos, como los aditivos libres de silicona y siloxanos modificados orgánicamente. Estos estabilizan las burbujas en la formulación UV, y aumentan el estallido de las burbujas en la superficie del revestimiento.

Los aditivos humectantes de sustrato reducen la tensión superficial del sistema de revestimiento y mantienen estas propiedades en procesos altamente dinámicos como la impresión. Para las formulaciones curables por UV a menudo se utilizan las siliconas de bajo peso molecular, los compuestos orgánicos de hidrocarburos o los tensioactivos fluorados.

Se utilizan también aditivos de control de superficie para mejorar la fluidez, la nivelación, el deslizamiento y la resistencia al rayado, estos evitan la formación de cráteres en la película. Para este caso, son empleadas las siliconas, sin embargo, con pesos moleculares más altos.

## 2.4 SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS

La síntesis tradicional de monómeros acrilados de curado UV, mono y multifuncionales, consiste en la esterificación o transesterificación homogénea o heterogéneamente catalizada entre alcoholes mono/poli funcionales y ácido acrílico/metacrílico o ésteres acrílicos correspondientes, llevada a cabo generalmente, en presencia de un disolvente apropiado para la eliminación azeotrópica del subproducto agua o alcohol, y combinaciones adecuadas de inhibidores de la polimerización <sup>[15]</sup>.

Aunque los acrilatos están disponibles comercialmente de fabricantes tales como Cytec, BASF, Rahn, Eterna química, Jarchem Industries, Akcros, Cray Valley/Sartomer y Henkel Perstorp<sup>[16]</sup>, la literatura disponible sobre su preparación o fabricación industrial o de laboratorio es

escasa, dispersa y de propiedad, por lo tanto la principal fuente de información sobre su síntesis son las patentes y publicaciones científicas.

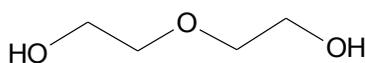
### 2.4.1 EL DIETILENGLICOL

Debido a que el objetivo principal de este trabajo es sintetizar un monómero acrilado que asemeje las propiedades físicas del monómero acrilado comercial diacrilato de tripropilenglicol (DATPG), de manera tal, que se logre obtener una formulación UV con las características físicas y de curado apropiadas, se propuso emplear el diacrilato de dietilenglicol como sustituto del DATPG.

Se debe saber que el DATPG comercial se produce a partir del tripropilenglicol (TPG), sin embargo, su síntesis requiere de varias etapas de purificación y por lo tanto su producción es cara; para producir un monómero con un menor costo de producción se propuso emplear el dietilenglicol (figura 2.12) como sustituto del TPG en las reacciones de síntesis, el cual presenta la ventaja de tener menor costo (23 pesos/kg) en comparación con el TPG (45.5 pesos/kg) y presenta características físicas similares a este.

El dietilenglicol es un compuesto que se presenta como un líquido claro, higroscópico e inodoro, pertenece a la familia química de los glicoles y es utilizado en numerosos productos comerciales; algunas de sus propiedades junto con las del TPG, se muestran en el anexo C. El dietilenglicol se utiliza como agente deshidratante para el procesamiento de gas natural; como un lubricante y agente de acabado de textiles; es un constituyente en líquidos de frenos, lubricantes, anticongelantes; es un disolvente para tintas de impresión y tintas textiles; y se usa como un intermediario en la producción de algunas resinas, del trietilenglicol, de agentes tensioactivos, ésteres de dietilenglicol y éteres.

El dietilenglicol se obtiene comercialmente como subproducto en la producción del etilenglicol, mediante la hidrólisis térmica de óxido de etileno con agua, en donde el óxido de etileno se convierte en etilenglicol y se producen di-, tri- y tetra- glicoles de polietileno <sup>[17]</sup>.



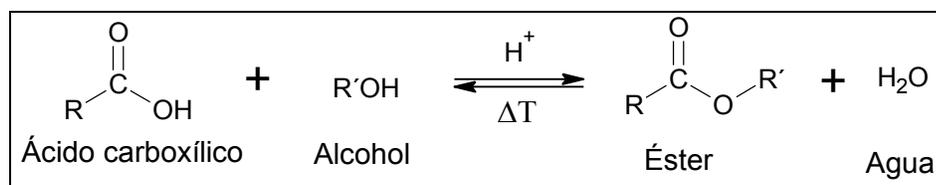
**Figura 2.12.** Estructura del dietilenglicol.

## 2.4.2 REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN

La esterificación es una de las reacciones más conocidas en la industria química, así como el mecanismo más utilizado para la transformación de los alcoholes en ésteres, cubre una amplia gama de reactivos y se aplica en una gran variedad de industrias: farmacéutica, cosmética, alimentaria, de plásticos y polímeros, etc.

### 2.4.2.1 GENERALIDADES

La reacción de esterificación se produce cuando un ácido orgánico interacciona con un grupo hidroxilo (-OH) de un alcohol o un fenol. La reacción de esterificación más conocida se da entre un ácido carboxílico (R-COOH) y un alcohol (R'-OH), obteniéndose un éster (R-COO-R') y agua<sup>[18]</sup>, la reacción general se muestra en la figura 2.13.



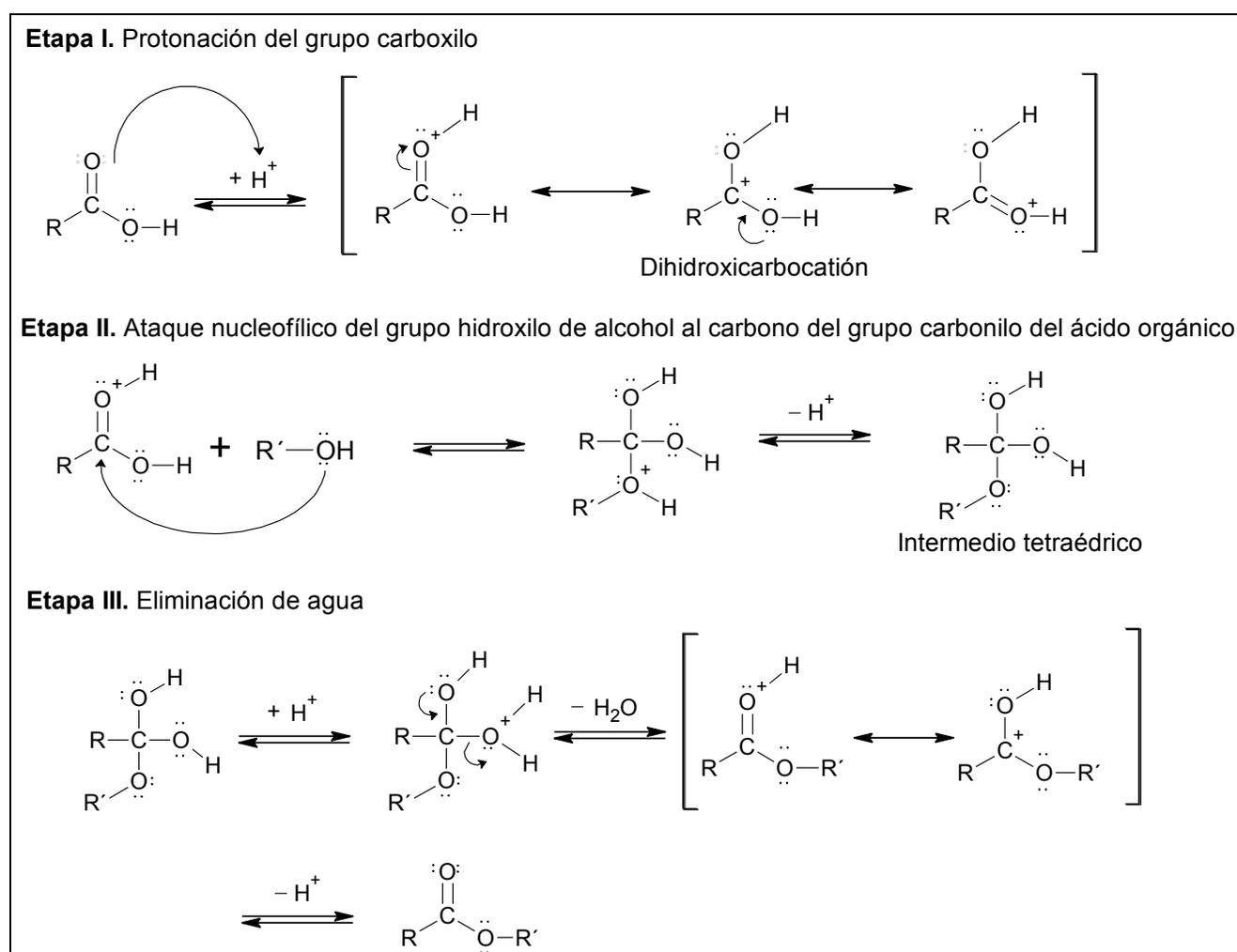
*Figura 2.13. Reacción general de esterificación.*

La esterificación es una reacción reversible, por lo que para obtener un alto rendimiento, hay que desplazar el equilibrio hacia la formación del éster. Una técnica para lograrlo es emplear un exceso de uno de los reactivos o eliminar el agua obtenida como subproducto de la mezcla de reacción. Dos inconvenientes en este tipo de reacciones es que son muy lentas (de 6 a 10 h de reacción) y se producen a temperaturas mayores o iguales a 100 °C, por lo que se requiere de más energía.

Los catalizadores de esterificación pueden ser tanto ácidos como básicos, pero normalmente suelen ser de tipo ácido ya que tienden a ceder protones al ácido carboxílico. Dentro de esta clasificación, se puede hablar de catalizadores homogéneos (que se mezclan con los reactivos y productos en la misma fase) y heterogéneos (soportados sobre polímeros y/o cerámicas o bien másicos), sin embargo, los más empleados son los homogéneos del tipo ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HBr, ácidos sulfónicos como el p-toluensulfónico), o los de Lewis (SnCl<sub>4</sub>, BCl<sub>3</sub>), entre otros.

El mecanismo de esta reacción mostrado en la figura 2.14, implica en la etapa I, la protonación del carbonilo del ácido orgánico produciendo un dihidroxicarbocatión deslocalizado. Posteriormente, en la segunda etapa, hay un ataque nucleofílico del grupo hidroxilo del alcohol al carbono del grupo carboxilo del ácido. Finalmente, en la tercera etapa, el protón migra al grupo hidroxilo del ácido que luego es eliminado como agua<sup>[19]</sup>.

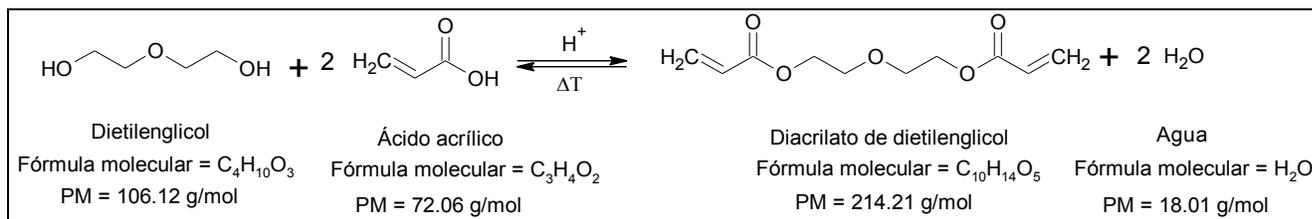
En estas reacciones, la función del catalizador es aumentar la carga parcial positiva del carbono del ácido, mediante la protonación de uno de los oxígenos del mismo. Esto se consigue con catalizadores que sean más ácidos que el propio ácido reaccionante.



**Figura 2.14.** Mecanismo de reacción para la esterificación en medio ácido.

## 2.4.2.2 SÍNTESIS DEL DADEG POR ESTERIFICACIÓN

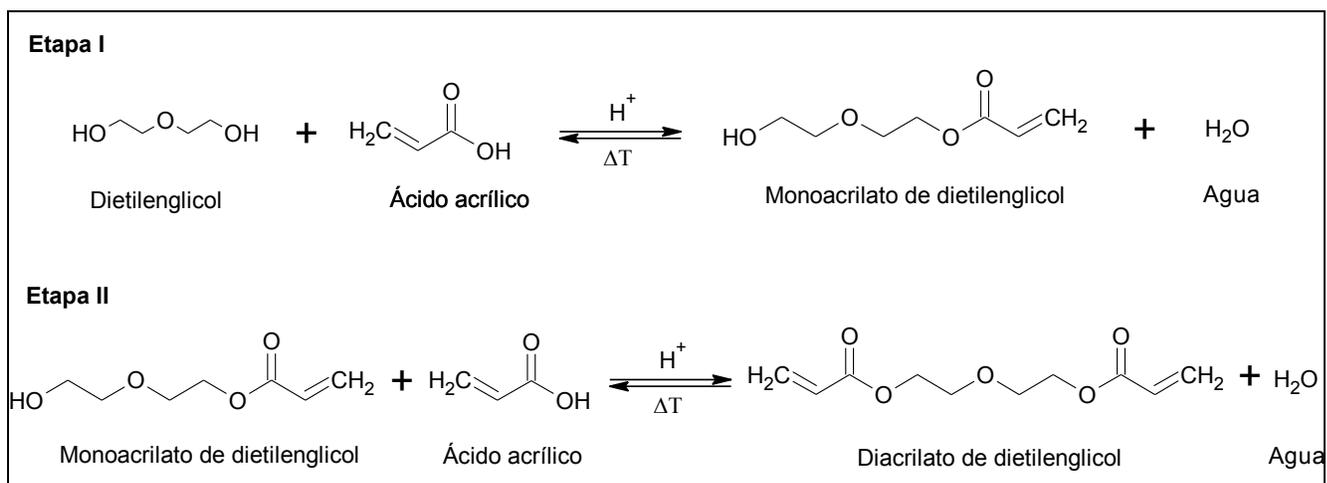
El presente trabajo de investigación comprende el estudio de la esterificación del dietilenglicol con ácido acrílico para obtener un monómero acrilado bifuncional, la representación global de esta reacción se ilustra en la figura 2.15.



**Figura 2.15.** Reacción general del DEG con ácido acrílico para producir DADEG y agua.

Según la estequiometría de la reacción, por cada mol de dietilenglicol se requieren dos moles de ácido acrílico y se obtienen un mol de diacrilato de dietilenglicol y dos moles de agua.

La reacción de esterificación del dietilenglicol con ácidos carboxílicos consta de dos etapas consecutivas reversibles en las que el dietilenglicol es convertido consecutivamente en monoacrilato y diacrilato. En la primera etapa, el grupo hidroxilo del dietilenglicol reacciona con el ácido acrílico formando monoacrilato de dietilenglicol y un mol de agua como subproducto. En la segunda etapa el grupo hidroxilo restante reacciona con el ácido acrílico en exceso para formar el diacrilato de dietilenglicol y agua como subproducto, en la figura 2.16 se ilustran las dos etapas de formación del monómero acrilado.



**Figura 2.16.** Etapas de la reacción de esterificación del DEG con ácido acrílico.

Cabe mencionar que en este tipo de reacciones no siempre se forma el monómero bifuncional de interés, también una parte del alcohol puede convertirse solo en monoacrilato; por otra parte, durante las reacciones el monómero acrilado puede formar otros compuestos como dímeros, trímeros e incluso oligómeros de mayor peso molecular que éste.

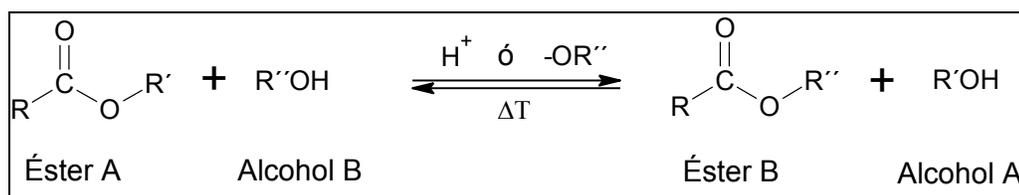
### 2.4.3 REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN

El hidroxilo de un alcohol actúa como reactivo nucleofílico en la esterificación de un ácido orgánico; en la hidrólisis de un éster un reactivo nucleofílico desplaza a un alcohol. Teniendo presente estos antecedentes, no ha de sorprender que un alcohol sea capaz de desplazar a otro de un éster<sup>[20]</sup>. Este proceso en donde se intercambia un grupo alcoxi de un alcohol se denomina transesterificación.

#### 2.4.3.1 GENERALIDADES

En un sentido amplio, la transesterificación implica tres grupos diferentes de reacciones según un éster reaccione con un alcohol (alcoholisis), con un ácido carboxílico (acidólisis) o con otro éster (interesterificación)<sup>[21]</sup>.

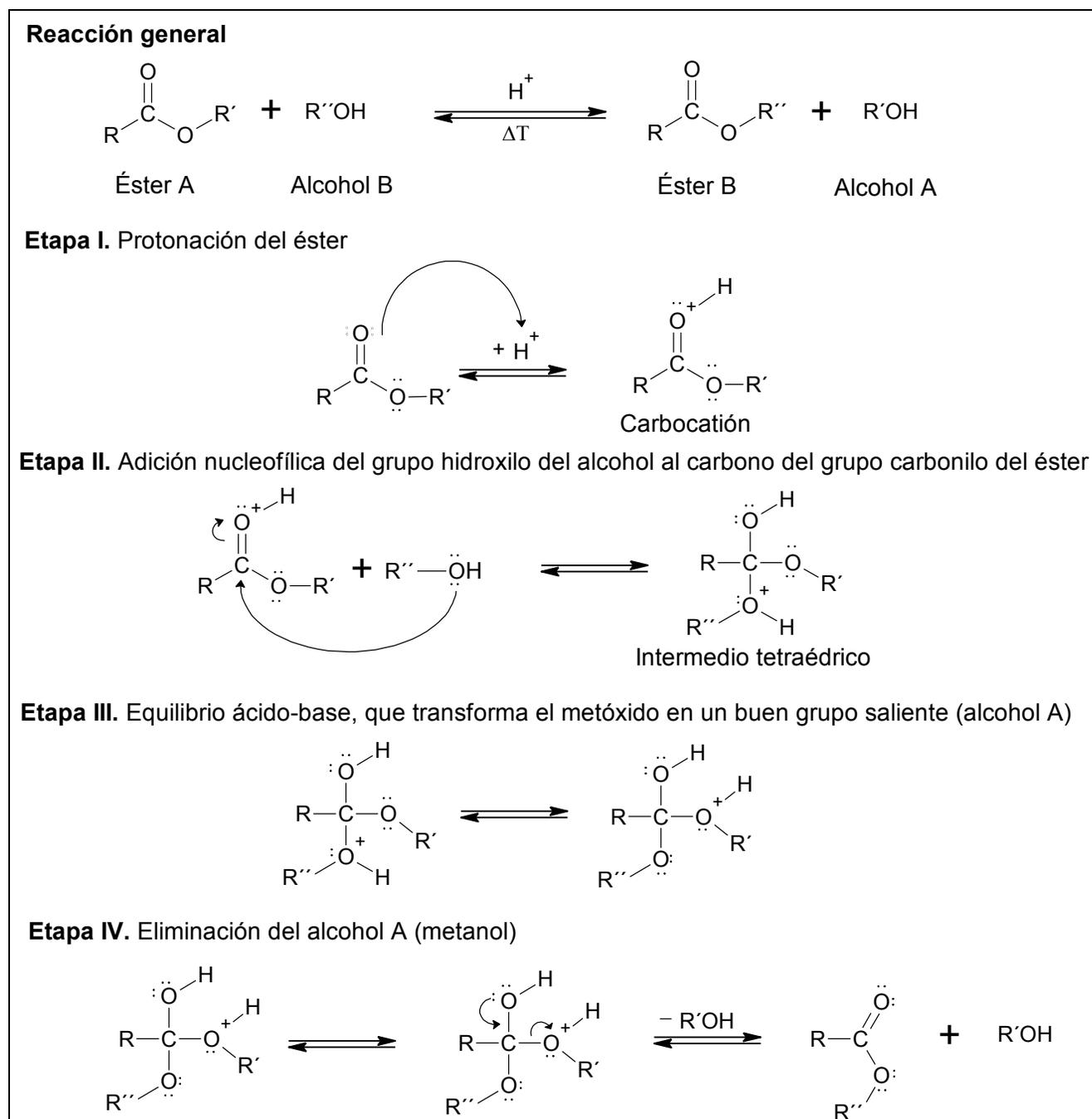
El presente trabajo de investigación comprende el estudio de la transesterificación del dietilenglicol con acrilato de metilo para obtener un monómero acrilado bifuncional. En este sentido, el término de alcoholisis hace referencia a este tipo de reacción. La alcoholisis implica la sustitución del grupo alquilo del éster por otro grupo alquilo, a través de la reacción del éster con un alcohol, el mecanismo general de esta reacción se muestra en la figura 2.17.



**Figura 2.17.** Reacción general de transesterificación.

La transesterificación es una reacción en equilibrio y para desplazar el equilibrio hacia la derecha es necesario emplear un exceso del alcohol cuyo éster se desea o bien eliminar el metanol producido como subproducto de la mezcla reaccionante. Este último enfoque es preferible siempre

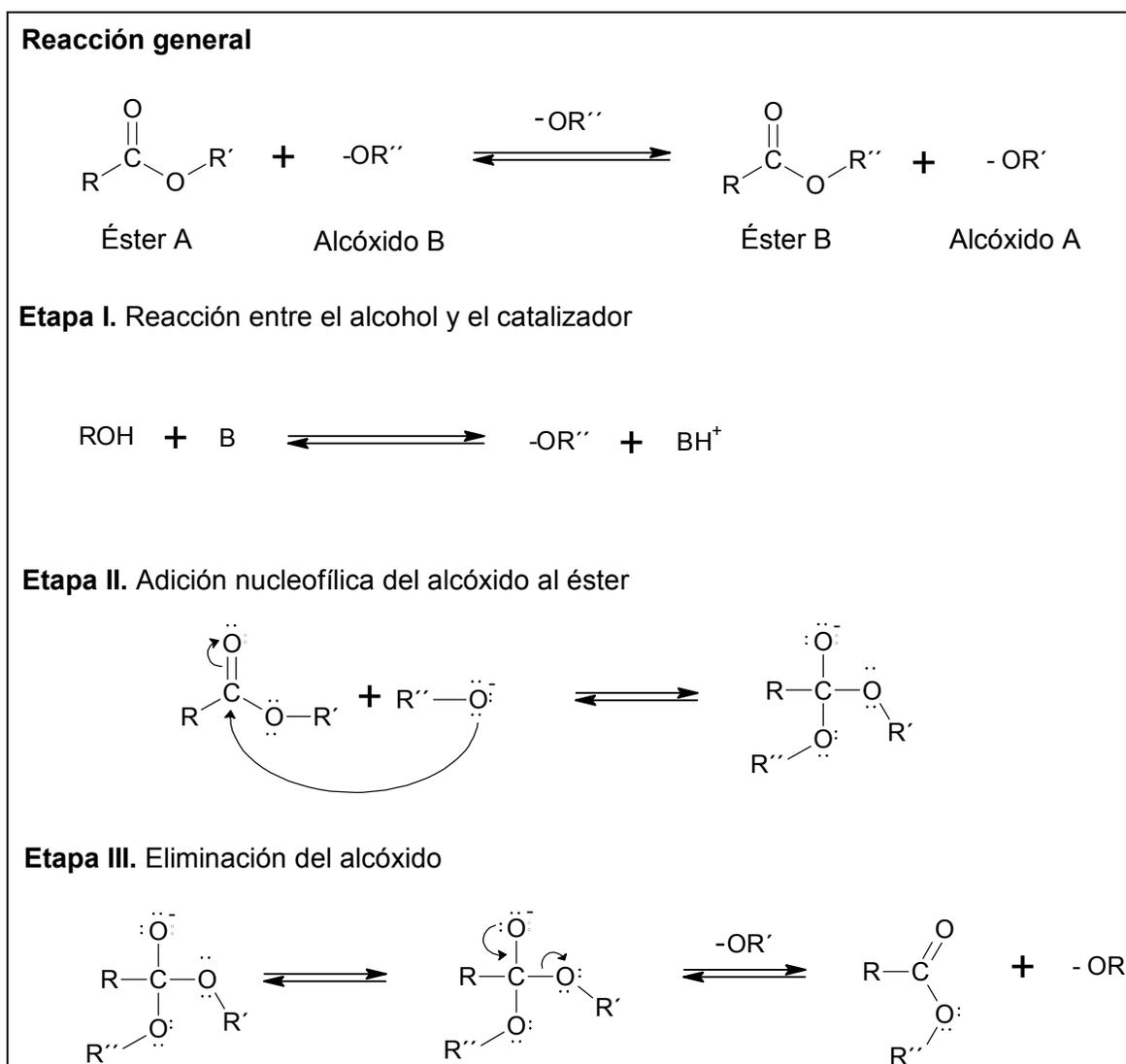
que sea aplicable, puesto que de esta manera se puede llevar la reacción hasta la conversión total. Este tipo de reacciones tienen la ventaja de no ser tan prolongadas como las esterificaciones (de 4 a 6 h) y se realizan a temperaturas más bajas (de 60-80 °C). La transesterificación es catalizada por ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HCl}$ ) o bases (generalmente un ion alcóxido), en donde las reacciones bajo catalizadores básicos son las más empleadas a nivel industrial. El mecanismo de transesterificación en medio ácido se muestra en la figura 2.18.



**Figura 2.18.** Mecanismo de reacción para la transesterificación en medio ácido.

Como se observa en la figura, el mecanismo de reacción comienza con la protonación del grupo carbonilo del éster conduciendo al carbocatión en la etapa I, éste experimenta el ataque nucleofílico del grupo hidroxilo del alcohol, produciendo un intermediario tetraédrico en la etapa II, que a su vez, proporciona una molécula de alcohol B y al éster metílico de interés durante la etapa IV, el catalizador se vuelve a regenerar al final.

La reacción de transesterificación, llevada a cabo bajo un catalizador homogéneo básico, es más rápida que con un catalizador ácido y requiere condiciones de operación más moderadas. Debido a estas razones, y junto con el hecho de que los catalizadores básicos son menos corrosivos que los ácidos, los procesos industriales, normalmente, utilizan catalizadores básicos. El mecanismo de reacción para la transesterificación en medio básico se muestra en la figura 2.19.

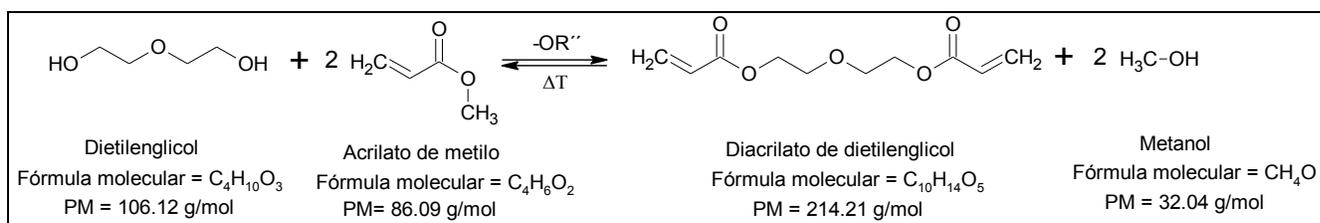


**Figura 2.19.** Mecanismo de reacción para la transesterificación en medio básico.

Como se puede observar para el mecanismo de reacción bajo un catalizador básico, el primer paso es la reacción entre el catalizador y el alcohol en la etapa I, para producir un alcóxido y el catalizador protonado. El ataque nucleofílico del alcóxido sobre el grupo carbonilo del éster A genera un intermediario tetraédrico en la etapa II, del que se genera una molécula de éster B y el correspondiente anión en la etapa III. El último paso es la desprotonación del catalizador con lo cual se regenera y reacciona con otra molécula de alcohol comenzando el ciclo de nuevo.

### 2.4.3.2 SÍNTESIS DEL DADEG POR TRANSESTERIFICACIÓN

El presente trabajo de investigación comprende el estudio de la transesterificación del dietilenglicol con acrilato de metilo en medio básico, para obtener un monómero acrilado bifuncional, la representación general de esta reacción se ilustra en la figura 2.20.

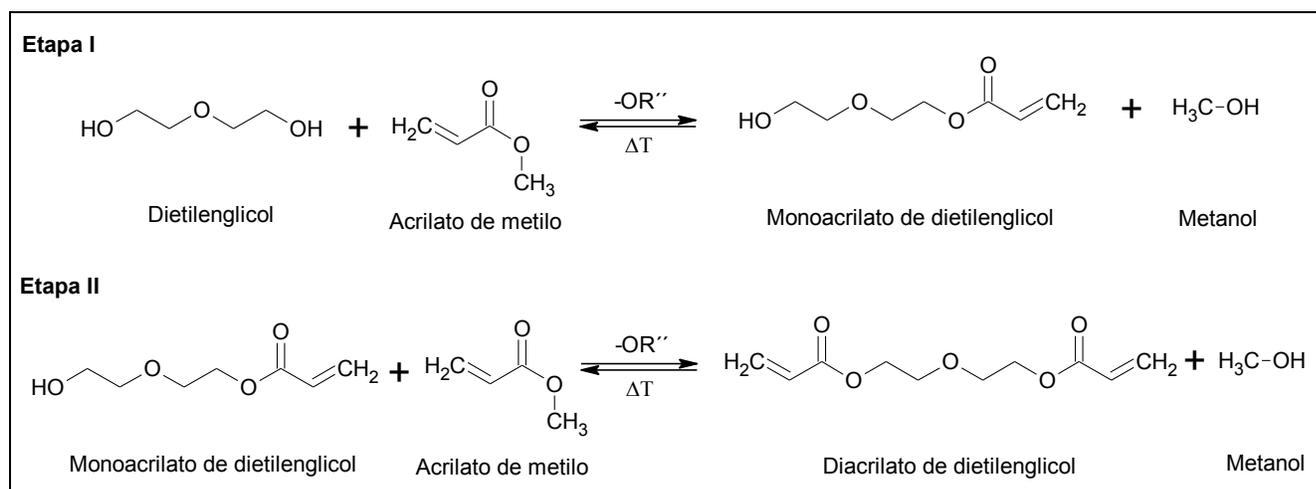


**Figura 2.20.** Reacción general del DEG con acrilato de metilo para producir DADEG y metanol.

Según la estequiometría de la reacción, por cada mol de dietilenglicol se requieren dos mol de acrilato de metilo para poder llevar a cabo la transesterificación, y se obtienen un mol de diacrilato de dietilenglicol y dos moles de metanol.

La reacción de transesterificación del dietilenglicol con ésteres acrílicos consta de dos etapas consecutivas reversibles, en donde el éster es convertido consecutivamente en monoacrilato y diacrilato. En la primera etapa el grupo hidroxilo del DEG reacciona con el acrilato de metilo formando MADEG y metanol como subproducto. En la segunda etapa el grupo hidroxilo restante reacciona con el acrilato de metilo en exceso para formar el DADEG y metanol como subproducto. Se sabe que la reacción es reversible, por lo que es aconsejable la eliminación azeotrópica del metanol en el transcurso de la reacción. El uso de un disolvente junto con los otros componentes de la mezcla de reacción generalmente no es necesario, pero es posible utilizar disolventes inertes (no

formadores de radicales) como hidrocarburos tales como tolueno, hexano, ciclohexano o heptano<sup>[22]</sup>. En la figura 2.21 se muestran las dos etapas de formación del monómero acrilado.



**Figura 2.21.** Etapas de la reacción de transesterificación del DEG con acrilato de metilo.

Al igual que en la esterificación, no siempre se forma solo el monómero bifuncional, también una parte del alcohol puede convertirse en monoacrilato y puede existir la formación de dímeros, trímeros e incluso oligómeros durante las reacciones.

#### 2.4.4 CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS

Los catalizadores pueden aumentar la eficiencia de un proceso químico o disminuir el costo total del fabricante. Se han dedicado considerables investigaciones al descubrimiento de nuevos y mejores catalizadores, a pesar de ello, no se conocen bien los mecanismos de muchas reacciones catalizadas, y muchos de los catalizadores utilizados en la industria química se descubrieron mediante tanteo más que por investigación<sup>[23]</sup>. Por lo tanto, no existe un catalizador específico para la síntesis del DADEG y para proponer un sistema catalítico en el desarrollo experimental, se tomaron en cuenta las investigaciones de algunos autores.

En el trabajo de Kulkarni R.D. et al.<sup>[15]</sup> se estudió la síntesis de monómeros acrilados por esterificación, se apreció que pequeñas cantidades de ácido fuerte (0.5-5% p/p respecto al total de los reactivos limitante y en exceso) catalizan la formación del éster acrilado. Los ácidos minerales como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  y ácidos aril sulfónicos (por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, ácido

dodecibenceno sulfónico) obtuvieron altas conversiones, sin embargo, los alcoholes usados para estas reacciones no deben sufrir reacciones secundarias en presencia de ácidos fuertes.

En el estudio de Pal Rammonhan et al.<sup>[24]</sup> se reportó la importancia en la síntesis orgánica del catalizador Amberlyst-15 debido a sus diversas aplicaciones, como reacciones de esterificación, transesterificación, acilación, de halogenación, etc. La aplicación de este catalizador permite la síntesis altamente selectiva de una manera fácil y amigable con el medio ambiente.

S. Shanmugam et al.<sup>[25]</sup> estudió la esterificación del trietilenglicol con ácido metacrílico, empleando diversos catalizadores como: ácido fosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ), amberlyst-15, ácido p-toluenosulfónico (APTS) y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ); los resultados de su investigación mostraron una conversión del 94 % empleando ácido fosfotúngstico como catalizador.

También Shi-di Yang y Fu-min Wang<sup>[26]</sup> realizaron la síntesis del DADEG mediante la esterificación del dietilenglicol con ácido acrílico, empleando ácido fosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) como catalizador y observaron la actividad catalítica de este en diferentes portadores, tales como el óxido de titanio ( $TiO_2$ ), óxido de silicio ( $SiO_2$ ) y carbón activado. Dichos experimentos mostraron que el efecto catalítico del ácido fosfotúngstico/Carbón activado fue el mejor para la formación del éster.

El trabajo de Kulkarni R.D. et al.<sup>[16]</sup> estudió la reacción de transesterificación con catalizadores ácidos como el ácido sulfúrico y el ácido p-toluenosulfónico (APTS); sin embargo, las reacciones llevadas bajo catalizadores homogéneos básicos fueron más rápidas, requieren condiciones de operación más moderadas y estos son menos corrosivos. Para lograr altas conversiones, la cantidad de catalizador deber ser de entre 0.1 a 13% p/p respecto al reactivo limitante <sup>[21]</sup>.

En la publicación de Benderly Abraham et al.<sup>[27]</sup> se propuso para la síntesis de monómeros acrilados por transesterificación el uso de catalizadores compuestos de zinc/calcio/magnesio, titanatos de tetraisopropilo, acetilacetato de zirconio, compuestos tales como óxido de dibutilestaño, metales alcalinos y sus alcóxidos/hidróxidos/sales, bisulfato de sodio, además de ácidos de Lewis soportados por polímeros, zeolitas y resinas de intercambio iónico.

Por su parte, Fritz Schlosser et al.<sup>[22]</sup> estudiaron la transesterificación de alcoholes polivalentes en presencia de al menos un compuesto metálico en el sistema catalítico A + B, este se emplea en cantidades de 0,01 a 13% p/p respecto al alcohol, en donde B se usa en exceso. En su

investigación reportan sistemas catalíticos tales como: acetato de litio/óxido de calcio, yoduro de litio/óxido de calcio, metóxido de litio/cloruro de calcio, cloruro de litio/óxido de calcio, clorato de litio, amida de litio, etc. Los catalizadores mencionados se probaron en reacciones de transesterificación logrando conversiones superiores al 90%.

En el trabajo de Torres Daniela<sup>[28]</sup> se estudió el efecto catalítico del zirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) en la reacción de transesterificación del aceite de jatropha con metanol para producir biodiesel; los resultados de la investigación, mostraron una conversión total del aceite usando un 3% p/p del catalizador, este presenta la ventaja de separarse fácilmente del seno de la reacción debido a que es un catalizador heterogéneo y puede reutilizarse varias veces manteniendo su poder catalítico.

#### 2.4.5 INHIBICIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN EN LA SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS

Uno de los principales problemas en la síntesis de monómeros acrilados es la alta tendencia a la polimerización de los compuestos acrilados debido a sus dobles enlaces reactivos. Por ejemplo, un calentamiento a 142 °C del ácido acrílico provoca este fenómeno, por lo tanto, se deben utilizar combinaciones de inhibidores en cantidades de 200 a 2,000 ppm del total de la mezcla de reacción para evitar la descomposición del compuesto acrilado a las temperaturas típicas de procesamiento que varían de entre 80-130 °C. Si bien los inhibidores son necesarios para evitar las reacciones de polimerización durante la fabricación y almacenamiento, éstos no deben obstaculizar la rápida polimerización una vez sea iniciada por exposición de luz ultravioleta; por lo tanto, se debe garantizar el equilibrio adecuado entre la estabilidad y la reactividad.

Ejemplos de inhibidores incluyen: la hidroquinona (HQ), el monometil éter de hidroquinona (MEHQ), el mono-terc-butil de hidroquinona, el 2,5-di-terc-butil de hidroquinona, la fenotiazina (FTZ), el catecol, la 1,4-benzoquinona, la 2,3,5,6- tetraclorobenzoquinona, etc., también se pueden usar mezclas de los mismos<sup>[27, 29]</sup>. El uso individual de estos inhibidores puede requerir condiciones aeróbicas o anaeróbicas. La FTZ, un estabilizador anaeróbico, es muy utilizada para la inhibición de la gelificación de la fase líquida en ausencia de oxígeno. Los estabilizadores fenólicos tales como MEHQ requieren la presencia de oxígeno a través del uso de aire, para una eficiente inhibición, mientras que para muchas síntesis de baja temperatura, un flujo de oxígeno por sí solo puede ser un inhibidor eficaz; la cantidad de aire puede oscilar entre 0.3-0.7m<sup>3</sup>/h <sup>[15]</sup>.

## CAPÍTULO 3

### DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

*En este capítulo se muestra la metodología empleada para obtener las condiciones de reacción para la síntesis del DADE así como los resultados obtenidos y su análisis. El desarrollo experimental permite definir los pasos a seguir para la síntesis de los productos, en algunos casos permite corregir y/o mejorar las técnicas de trabajos existentes, logrando de esta manera, cubrir más eficientemente los objetivos planteados al principio del trabajo de investigación.*

*En la primera parte de esta sección se describen los criterios que se tomaron en cuenta para establecer el sistema de reacción y se describen a detalle los arreglos finales, incluyendo todas sus partes y la razón del montaje de dichos sistemas. También se especifican las precauciones que se deben tomar al realizar las reacciones (antes, durante y después).*

*Posteriormente se explica la metodología empleada para realizar las reacciones de síntesis del DADEG, partiendo de técnicas establecidas en las referencias bibliográficas, las cuales fueron cambiando conforme a los resultados obtenidos durante los ensayos. También se explica la metodología empleada para realizar la caracterización del producto, ya sea mediante caracterización física (densidad, viscosidad, color, etc.), caracterización química (Índice de yodo), así como por cromatografía de gases y por espectroscopia infrarroja.*

*Finalmente se explica la metodología empleada para elaborar la formulación UV con el monómero sintetizado en cada reacción, el curado de dicha formulación y la del recubrimiento UV de referencia, así como la metodología para la caracterización del recubrimiento y de la red. Al final se muestran los resultados obtenidos en cada una de las reacciones y se hace un breve análisis comparativo de estos.*

### 3.1 SISTEMA DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DEL DADEG

La primera parte de este capítulo consiste en determinar el mejor arreglo de un sistema de reacción que permita llevar a cabo las reacciones de síntesis del DADEG de forma que se obtenga la mayor conversión del dietilenglicol, se describen las precauciones que se deben tener al realizar los ensayos y se describe también la metodología empleada para realizar las reacciones a fin de evitar riesgos que se puedan presentar por el manejo de compuestos acrilados.

Por ello esta etapa del trabajo es una de las más importantes no solo para obtener un producto con las características adecuadas para ser empleado como materia prima en la formulación de recubrimientos UV, sino para mantener la seguridad dentro del lugar de trabajo y la integridad física de las personas que ahí se encuentran.

#### 3.1.1 DESCRIPCIÓN DEL ARREGLO DEL SISTEMA DE REACCIÓN

El desarrollo de un arreglo para sintetizar monómeros acrilados no es fácil, los principales retos son la alta tendencia de los compuestos acrilados a polimerizar, lo cual puede ocurrir por elevadas temperaturas de procesamiento o por un inadecuado suministro de aire a la mezcla de reacción; por lo tanto, el control de la temperatura y el flujo de aire suministrado a la reacción siempre deben ser supervisadas. Pero no solo se presentan dificultades de seguridad sino de rendimiento ya que si la mezcla de reacción se polimeriza, la cantidad de producto será muy baja o nula; también si el calentamiento de la reacción es deficiente, la conversión será baja.

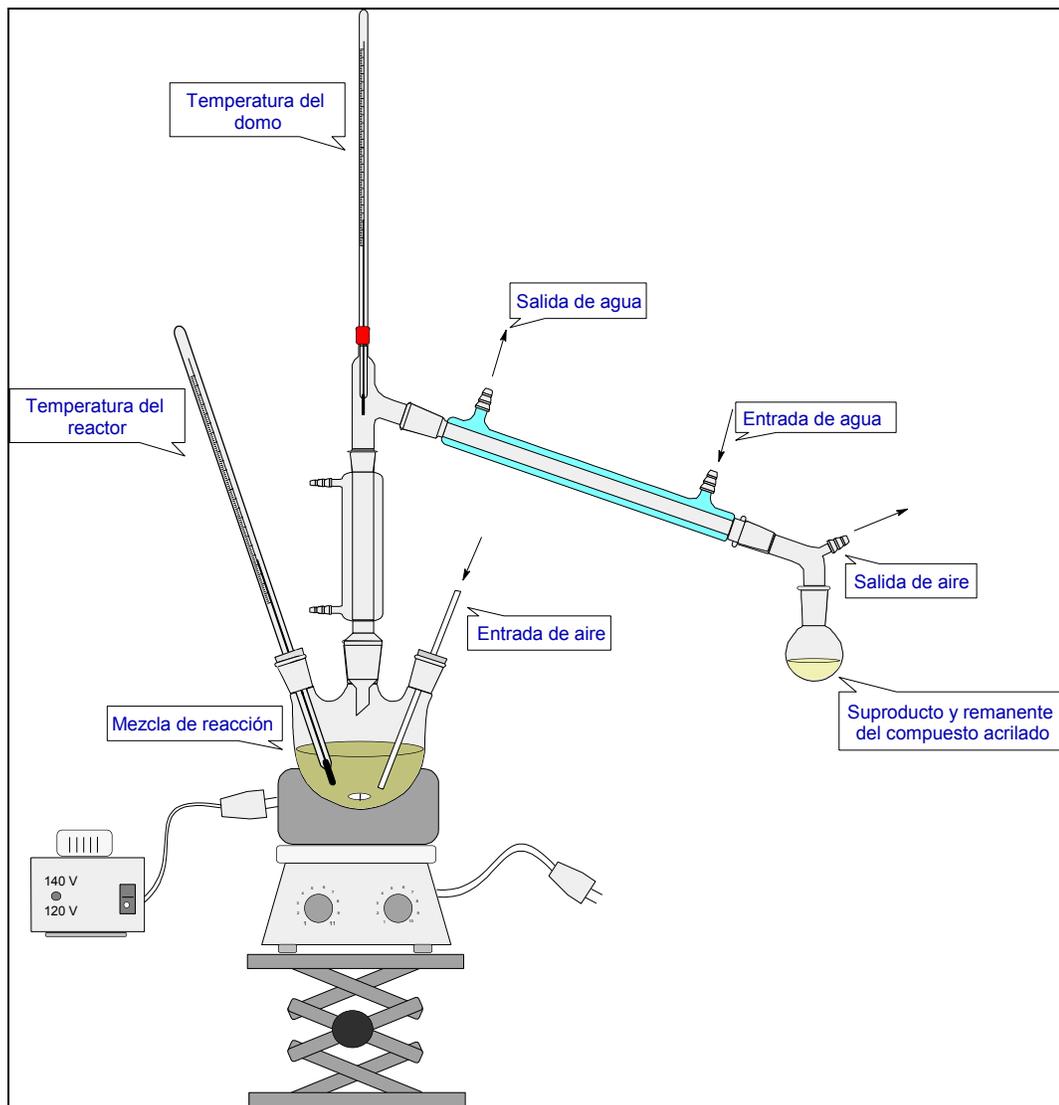
Por otra parte, los compuestos acrilados son altamente volátiles, tienen un olor característico, por lo cual pueden causar molestias e irritación aun en bajas concentraciones; estos compuestos, también pueden formar mezclas explosivas con el aire si llegan a concentrarse en un ambiente cerrado<sup>[30, 31]</sup>. De esta manera el diseño del arreglo del sistema de reacción se debe hacer correctamente.

A continuación se describen los criterios tomados en cuenta para determinar el arreglo del sistema de reacción:

- El suministro de aire al sistema de reacción debe ser suficiente y continuo para evitar la polimerización de los compuestos acrilados.

- El aire nunca debe provocar un exceso de borboteo en la mezcla de reacción ya que se puede crear sobrepresión en el reactor.
- La agitación de la mezcla de reacción debe ser efectiva, de tal forma que los componentes se mezclen homogéneamente durante el tiempo necesario; con lo cual se fomentará un alto grado de conversión del dietilenglicol.
- En caso de ser necesario se debe establecer el arreglo de un sistema en donde se puedan eliminar los subproductos de las reacciones como el agua o el metanol.

Tomando en cuenta estos criterios, se diseñó un arreglo del sistema de reacción A para la síntesis del DADEG, tal como se muestra en la figura 3.1. Este sistema es usado para reacciones de esterificación y transesterificación.



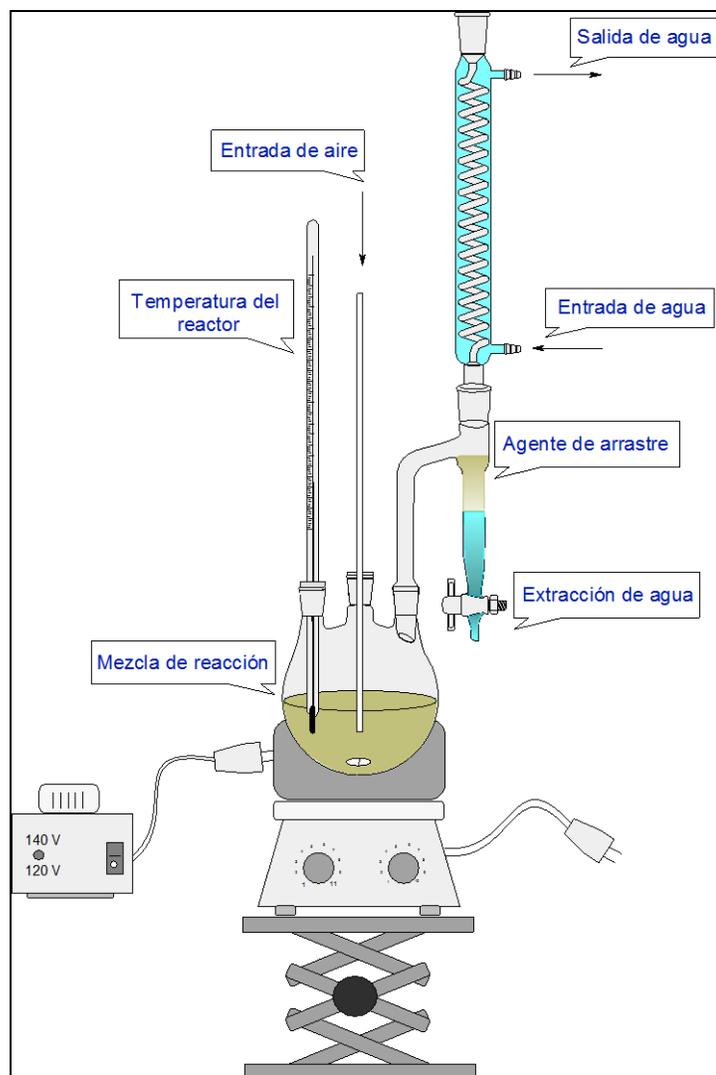
**Figura 3.1.** Sistema de reacción A para la síntesis del DADEG.

El sistema de reacción A está provisto de un matraz de tres bocas de 250 mL donde se cargan los reactivos, este es colocado sobre una mantilla de calentamiento; para llevar a cabo la agitación se emplea una barra magnética impulsada por una parrilla de agitación, la cual está apoyada sobre un gato mecánico; la función de este último, aparte de ser soporte para el reactor, será la de bajar la parrilla de agitación y la mantilla de calentamiento para despejar la parte inferior del matraz en caso que se requiera una inspección visual de la reacción o en caso de un descontrol de temperatura.

En la boca izquierda del reactor se coloca un termómetro para monitorear la temperatura, en la boca derecha se encuentra la entrada de aire y en la boca central se conecta un condensador recto a través del cual circulan los vapores desprendidos de la mezcla de reacción, la función de este es proporcionar un reflujo parcial ya que se requiere que los componentes de la mezcla interactúen prolongadamente para lograr una alta conversión pero que también se puedan destilar los subproductos generados en la reacción. Los vapores más calientes se elevan hasta la parte superior del condensador donde se mide la temperatura de estos, posteriormente se enfrían y condensan en un condensador recto provisto de agua de enfriamiento, el destilado cae en un matraz bola, en el cual se depositan los subproductos (agua o metanol) y el compuesto acrilado remanente (ácido acrílico o acrilato de metilo). Es importante que siempre exista una salida de aire, en este caso el adaptador para vacío es empleado para ese fin <sup>[32]</sup>.

Las reacciones estudiadas en este trabajo son reversibles, sin embargo, no es necesario emplear un agente de arrastre para eliminar los subproductos (agua o metanol), ya que estos son destilados de la reacción utilizando el sistema A o posteriormente en la purificación del producto; es fácil destilarlos ya que las temperaturas de procesamiento están por encima de los puntos de ebullición del metanol y del agua respectivamente.

Para observar si existe alguna diferencia entre utilizar o no un agente de arrastre, se propuso un sistema de reacción B con extracción de agua en las reacciones de esterificación, tal como se muestra en la figura 3.2. Para las reacciones de transesterificación con extracción de metanol no se diseñó un sistema de reacción en especial ya que basta emplear un agente de arrastre en el sistema A, puesto que el condensador recto conectado al reactor actúa como columna de reflujo.



**Figura 3.2.** Sistema de reacción B para la síntesis del DADEG.

El sistema de reacción B consiste en un matraz de tres bocas de 250 mL donde se cargan los reactivos; para llevar a cabo la agitación se emplea una barra magnética impulsada por una parrilla de agitación, la cual está apoyada sobre un gato mecánico.

En la boca izquierda del matraz se coloca un termómetro para monitorear la temperatura, en la boca central se encuentra la entrada de aire y la boca derecha se encuentra conectada a una trampa Dean-Stark la cual a su vez está conectada por su parte superior a un condensador Graham, la función de este, es proporcionar un reflujo hacia la trampa, ya que se requiere que los componentes de la mezcla interactúen prolongadamente para lograr una alta conversión, pero que también se elimine el agua formada como subproducto en las reacciones de esterificación.

Durante la primera etapa, los componentes más volátiles se elevan hasta la parte superior de la trampa Dean Stark donde entran al condensador Graham, ahí se enfrían y condensan cayendo al fondo del brazo derecho de la trampa, esta se llena paulatinamente con la mezcla azeotrópica (agente de arrastre-agua) dejando al componente menos denso en el fondo (agua); cuando la mezcla llena el brazo, el componente de arrastre resbala por el brazo izquierdo de la trampa y retorna al matraz interactuando de nueva cuenta con el agua y repitiendo el ciclo hasta eliminar la mayor parte de ésta durante la reacción. Es importante que siempre exista una salida de aire, por lo tanto el condensador Graham no se encuentra tapado en la parte superior.

Las especificaciones del material y equipo empleado en el sistema de reacción A y B para la síntesis del DADEG por esterificación y/o transesterificación se dan en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Material y equipo empleado para la síntesis del DADEG.

Sistema de reacción A	Sistema de reacción B
<p><b>Materiales:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 Condensador recto de 20 cm de longitud.</li> <li>- 1 Condensador recto de 30 cm de longitud.</li> <li>- 1 adaptador de tres vías con entrada para termómetro.</li> <li>- 1 adaptador de vacío.</li> <li>- 1 Matraz de tres bocas de 250 mL.</li> <li>- 1 Matraz esférico de 200 mL.</li> <li>- 2 Matraces kitazato de 250 mL.</li> <li>- 1 Embudo Büchner.</li> <li>- 2 Termómetros de -10 a 150 °C.</li> <li>- 1 Barra magnética</li> <li>- 1 Gato mecánico.</li> <li>- Mangueras para entrada de agua y vacío.</li> <li>- Papel filtro Whatman del No. 4.</li> <li>- Pinzas de sujeción.</li> </ul> <p><b>Equipos:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 Bomba para agua.</li> <li>- 1 Parrilla de agitación.</li> <li>- 1 Reóstato de 120 a 140 V.</li> </ul> <p><b>Servicios Auxiliares:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Agua de enfriamiento.</li> <li>- Línea de aire.</li> <li>- Línea de vacío.</li> </ul>	<p><b>Materiales:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 Condensador Graham.</li> <li>- 1 Matraz de tres bocas de 250 mL.</li> <li>- 1 Trampa Dean-Stark.</li> <li>- 2 Matraces kitazato de 250 mL.</li> <li>- 1 Embudo Büchner.</li> <li>- 2 Termómetros de -10 a 150 °C.</li> <li>- 1 Barra magnética</li> <li>- 1 Gato mecánico.</li> <li>- Mangueras para entrada de agua y vacío.</li> <li>- Papel filtro Whatman del No. 4.</li> <li>- Pinzas de sujeción.</li> </ul> <p><b>Equipos:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1 Bomba para agua.</li> <li>- 1 Parrilla de agitación.</li> <li>- 1 Reóstato de 120 a 140 V.</li> </ul> <p><b>Servicios Auxiliares:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Agua de enfriamiento.</li> <li>- Línea de aire.</li> <li>- Línea de vacío.</li> </ul>

### 3.1.2 PRECAUCIONES AL OPERAR EL SISTEMA DE REACCIÓN

#### *Precauciones previas a la reacción*

- Realizar una inspección física de todos los materiales y equipos empleados, ya que de encontrarse en mal estado, estos deben ser reemplazados.
- Las reacciones deben realizarse siempre en un lugar cerrado que cuente con una campana de extracción.
- Se debe utilizar el equipo de seguridad: bata, guantes de nitrilo, cubre bocas y lentes de seguridad.
- Se debe sujetar perfectamente todo el material de vidrio para evitar su ruptura por caídas.
- Una vez armado el sistema de reacción, se deben sellar perfectamente todas las juntas del material de vidrio para evitar fugas de reactivos, se recomienda hacerlo con cinta teflón y parafilm.
- Revisar las hojas de seguridad de todos los reactivos antes de proceder a realizar los ensayos.

#### *Precauciones durante la reacción*

- Al terminar de cargar los reactivos al sistema de reacción, se debe sellar también la boca por donde se suministraron y verificar que no existan fugas de olores, en caso de que existan no se puede proseguir la experimentación.
- Durante el transcurso de las reacciones se debe verificar que no existan fugas de reactivos en las juntas del material de vidrio.
- El aire empleado debe ser suministrado cuando el sistema esté completamente sellado; el suministro debe ser de manera gradual hasta alcanzar el flujo deseado y no deben existir discontinuidades de éste durante la reacción.
- La temperatura se debe monitorear continuamente para evitar fluctuaciones drásticas y evitar mezclas explosivas.

#### *Precauciones posteriores a la reacción*

- Cuando se termine la reacción, el reactor se debe enfriar hasta la temperatura ambiente, siempre con agitación y suministro mínimo de aire.

- Para desmontar el reactor del sistema, se debe bajar el gato mecánico en su totalidad y aflojar con cuidado el reactor hasta zafarlo por completo de las demás piezas.
- Cuando el reactor sea separado del sistema de reacción, se deben tapar inmediatamente las bocas con tapones de goma para evitar la fuga de olores.
- Se debe limpiar con solvente cualquier caída de reactivo en el área de trabajo.
- Cuando el sistema de reacción sea desmontado, las piezas de vidrio deben llevarse lo más cerca posible a la campana de extracción para que los vapores sean extraídos fácil y rápidamente.
- Cuando se filtre el producto de la reacción para separar el catalizador, las trampas de vacío deben contener hielo para evitar que los componentes más volátiles lleguen a la bomba de vacío y afecten sus internos.

### 3.2 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA SÍNTESIS DEL DADEG

A continuación se describen los métodos utilizados para realizar las reacciones de síntesis del diacrilato de dietilenglicol (DADEG), así como los cambios que se fueron realizando hasta llegar a la técnica final.

La secuencia en la que se determinaron las condiciones de reacción fue: ruta de síntesis, variación de la cantidad de inhibidor, tipo de catalizador, cantidad de catalizador, temperatura de reacción, relación molar y tiempo de reacción, por lo tanto, la metodología se describe de una manera general, ya que estas variables se modifican dependiendo del ensayo realizado, por lo tanto, solo se especifican el flujo de aire y el nivel de agitación; así mismo, todas las sustancias involucradas y las cantidades empleadas en cada reacción se especifican en los resultados.

#### Metodología 1 (Reacciones 1, 2, 5-17 y 19)

1. Se instala el sistema de reacción establecido en la figura 3.1.
2. Se pesa el dietilenglicol, el compuesto acrilado (en una campana de extracción) y el inhibidor y se colocan en el matraz de tres bocas. En caso de realizar reacciones con un agente de arrastre, este se agrega también al sistema de reacción.
3. Una vez cargado el sistema de reacción, se abre el flujo de aire lentamente hasta alcanzar los 83.3 mL/min.
4. Se enciende el sistema de agitación de la parrilla de agitación hasta el nivel 5 de 10.

5. Se inicia el calentamiento con el reóstato a 120 V a la intensidad establecida del 1 al 10. Para esterificaciones se ajusta a 3 y para transesterificaciones se ajusta a 2.5.
6. Transcurrida media hora o alcanzada una temperatura aproximada de 60 °C, se pesa el catalizador y se agrega al reactor por la boca izquierda.
7. Se tapa la boca del reactor con el tapón de hule que sujeta al termómetro y se sella con cinta teflón y parafilm.
8. Se mantiene la mezcla de reacción el tiempo establecido y se mide la temperatura de reacción y de los vapores en intervalos de 5 min e intervalos de 30 min una vez se haya estabilizado la temperatura.
9. Transcurrido el tiempo de reacción se apaga el reóstato, se baja la mantilla de calentamiento con ayuda del gato mecánico y se deja enfriar el sistema hasta temperatura ambiente.
10. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se apaga la agitación y se cierra el flujo de aire.
11. Se desmonta el reactor del sistema de reacción.
12. Para remover el catalizador, el producto contenido en el reactor se filtra al vacío con ayuda de un embudo Büchner y un matraz Kitazato.
13. Para eliminar el compuesto acrilado remanente y los subproductos de tal manera que evitemos la polimerización, el producto se destila a presión reducida utilizando un rotavapor a la temperatura, presión de vacío, rotación y tiempo establecidos para cada tipo de reacción: 70 °C, 60 cmHg, 150 rpm y 2 h para esterificaciones; 50 °C, 60 cmHg, 150 rpm y 2 h para transesterificaciones. Para evitar cambios drásticos de temperaturas, ésta debe aumentarse paulatinamente.
14. Una vez terminada la destilación, para adsorber impurezas y aclarar el color del producto se agregan a este 0.5 g de carbón activado y se deja en reposo 3 h. Transcurrido este tiempo el producto se filtra al vacío.
15. Se determinan las propiedades del monómero acrilado sintetizado (color, olor, densidad, viscosidad, porcentaje de agua e índice de yodo), se caracteriza por espectroscopia de infrarrojo (IR) y cromatografía de gases (GC-MS); así mismo, se compara con el DADEG estándar. Las técnicas de caracterización se describen en el anexo B.

Esta metodología se empleó para realizar reacciones de esterificación y transesterificación sin usar un agente de arrastre, sin embargo, para observar si la reacción de transesterificación lograba una mayor conversión empleando un agente de arrastre se empleó la metodología 3.

### Metodología 2 (Reacciones 3 y 4)

La metodología 2 se empleó para realizar los ensayos 3 y 4, ya que en las reacciones de esterificación, al no usar un agente de arrastre, se obtuvo un producto con un contenido de agua mayor al esperado, provocando una formulación UV deficiente; esta metodología es similar a la metodología 1, la única modificación que se hizo fue en el punto 1, donde se usa el sistema de reacción B de la figura 3.2 y en el paso 2 se agrega tolueno como agente de arrastre para eliminar el agua de la mezcla de reacción.

### Metodología 3 (Reacción 18)

Esta metodología se empleó en una reacción de transesterificación, para observar si emplear un agente de arrastre para eliminar el metanol obtenido como subproducto, lograría un mejor rendimiento del monómero en el recubrimiento; esta metodología es similar a la metodología 1, la única modificación que se hizo, fue la de emplear ciclohexano con los demás reactivos en el paso 2.

## 3.3 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA FORMULACIÓN DEL RECUBRIMIENTO UV

Una vez sintetizado y purificado el DADEG, este debe emplearse en la formulación de un recubrimiento UV, se determinan sus propiedades físicas (color, olor, densidad, viscosidad) y se comparan con las propiedades de un recubrimiento UV de referencia formulado con el DATPG.

Posteriormente se realiza el proceso de curado de dicha formulación y se determinan las propiedades físicas de la película curada (prueba de scratch, prueba de brillo y prueba de luz negra), estas propiedades se comparan con las del curado del recubrimiento UV de referencia.

La formulación de los barnices, el proceso de curado UV y las pruebas de calidad se realizaron dentro del laboratorio de investigación y desarrollo de Grupo Sánchez S. A. de C. V.

El presente trabajo hace referencia a los recubrimientos UV de sobreimpresión (BSI). Grupo Sánchez, empresa proveedora para la industria de las artes gráficas y especializada en la fabricación de productos para flexografía, rotograbado, serigrafía y offset, produce este tipo de recubrimientos dentro de su categoría "offset" en donde se les da distintos nombres dependiendo del uso que se le dé (plegable, brillante o rápido curado).

En este trabajo, solo se harán formulaciones de barniz tipo plegable, empleado para recubrir revistas, empaques, folletos, etc.; se eligió este tipo de barniz debido a que es el que contiene mayor porcentaje en peso del monómero acrilado bifuncional en comparación con los otros dos tipos de barniz y así se notarán más sus efectos en la película.

Para realizar la formulación del recubrimiento UV, ya sea el de referencia (formulado con DATPG) o el experimental (formulado con el DADEG sintetizado), la empresa proporcionó todas las materias primas. En la tabla 3.2 se muestran los componentes de la formulación de referencia, en donde en negritas se encuentra el monómero que se debe sustituir por el sintetizado.

**Tabla 3.2.** Formulación para preparar el recubrimiento UV.

<b>Componente</b>	<b>Porcentaje en peso (% p/p)</b>
Aditivos	0.23
Fotoiniciador	5.98
Aminas	7.48
<b>DATPG</b>	<b>35.86</b>
Otros monómeros acrilados	21.54
Resina epóxica acrilada	28.91
<b>TOTAL</b>	<b>100.00</b>

Una vez descrito lo anterior se muestra de manera general el procedimiento para realizar las formulaciones, el curado de la película y las pruebas de calidad:

1. Para el recubrimiento de referencia (UV-referencia): En un recipiente obscuro se pesan una a una las materias primas comenzando con el DATPG.
2. Para el recubrimiento experimental (UV-Reacción 1, 2, 3, etc.): En un recipiente obscuro se pesan una a una las materias primas comenzando con el DADEG sintetizado.
3. Se mezcla perfectamente cada barniz con un agitador mecánico hasta alcanzar una buena homogeneización, procurando que la resina epóxica acrilada no quede depositada en el fondo del recipiente <sup>[33]</sup>.
4. Se determinan las propiedades físicas de ambos recubrimientos UV (color, olor, densidad y viscosidad).
5. Se enciende la máquina de curado UV y se determina la densidad de energía radiante que se hará incidir sobre el substrato, esta se mide con un radiómetro. La densidad de energía

radiante establecida por Grupo Sánchez para realizar las pruebas fue de 50-55 mJ/cm<sup>2</sup> a una velocidad de banda de entre 126-136 ft/min.

6. Se usa una hoja de papel especial para estos ensayos con impresión en blanco y negro, que servirá como sustrato; se toma con una espátula una pequeña cantidad del recubrimiento de referencia y se coloca del lado izquierdo de la hoja. Del lado derecho se coloca una pequeña cantidad del recubrimiento experimental.
7. Con un rodillo del No. 4, el cual logra una película de aproximadamente 0.3 μm de espesor, se realiza el deslizamiento de ambos recubrimientos sobre la superficie de la hoja; a esta operación se le conoce como “arrastre”.
8. La película se hace pasar en las lámparas UV del equipo de curado mediante la banda transportadora de este.
9. Se realiza una inspección de las películas curadas, no se deben observar irregularidades como grumos, estrías, opacidad, etc.
10. Se realiza una prueba de resistencia al rayado (scratch) con la uña, sobre ambas películas para verificar si existe desprendimiento de película por curado superficial.
11. Se realiza una prueba de luz con un equipo de brillo NOVO-GLOSS LITE manual 20/60°, a un ángulo de incidencia de 60° a ambas películas.
12. Finalmente, se realiza una prueba de luz negra con una lámpara de luz negra ultravioleta, con la finalidad de conocer si la película presenta amarillamiento. Las técnicas de caracterización de los puntos 11, 12 y 13 se explican en el anexo B.

### 3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se desglosan los resultados obtenidos de las reacciones realizadas, así como su análisis, para de esta manera obtener las condiciones de reacción adecuadas para la síntesis del DADEG. Los resultados se presentan conforme a la variable modificada en cada ensayo, siendo estas; tipo de reacción, cantidad de inhibidor, tipo y cantidad de catalizador, temperatura, relación molar y tiempo de reacción; por lo tanto, los análisis de resultados obtenidos se realizarán al final de cada variable estudiada.

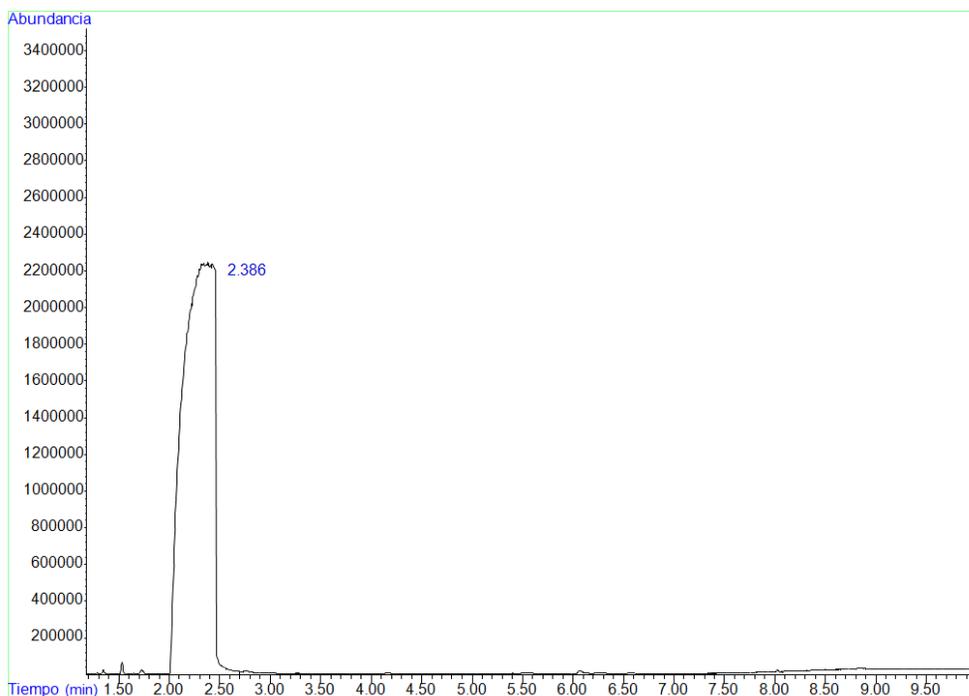
### 3.4.1 IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL DIETILENGLICOL

Antes de comenzar con las reacciones se realizó la identificación y caracterización del dietilenglicol con el que se trabajó durante la investigación, el cual se adquirió en grado industrial, este se presenta como un líquido claro transparente e inodoro, con una viscosidad de 1.118 cP. Se debe contar con una o más técnicas de caracterización; por lo tanto, se empleará la cromatografía de gases (GC-MS) y la espectroscopia infrarroja (FT-IR).

Primero, para identificar el DEG y conocer la conversión de este a DADEG se empleó la técnica de cromatografía de gases haciendo uso de un cromatógrafo de gases Agilent modelo G6890N conectado a un detector de masas Agilent modelo 5975C, en este equipo se emplea helio como gas de arrastre.

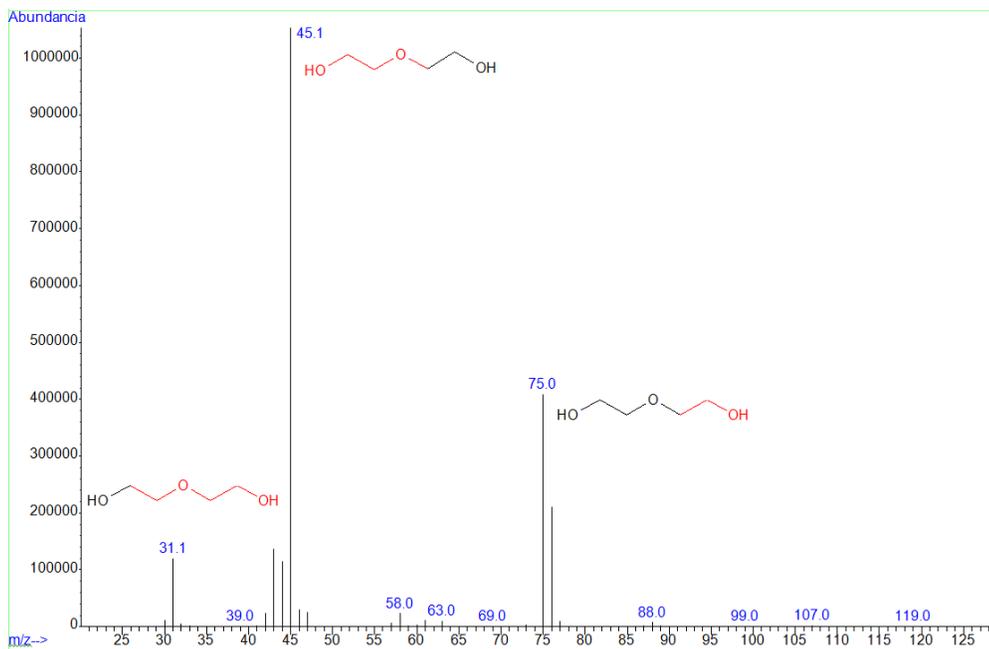
Se empleó un método cromatográfico con dos rampas de temperatura, la primera con una temperatura inicial de 100 °C, la cual se mantuvo así durante los primeros 3 minutos, posteriormente en la segunda rampa, la temperatura aumenta gradualmente durante 4 minutos hasta alcanzar los 310 °C en el minuto 7; a partir de este punto la temperatura del horno se mantiene fija durante otros tres minutos. En total, el método tiene una duración de 10 minutos y posteriormente se activa automáticamente 1 minuto de “post run time”, para que el equipo se estabilice y se prepare para la siguiente corrida.

Todas las muestras, incluyendo la del DEG puro, se inyectaron en disolución a 200 g/L, usando como disolvente acetona. El cromatograma del dietilenglicol puro se muestra en la figura 3.3, en donde se puede observar el pico del DEG puro en el minuto 2.386, el pico del disolvente se descartó ya que no es de interés. En cuanto se vayan mostrando los resultados, se podrá observar la aparición de los productos de reacción y la disminución del pico del DEG en los cromatogramas, los tiempos de retención del DEG en cada reacción deben parecerse al de la figura 3.3.



**Figura 3.3.** Cromatograma del dietilenglicol puro.

En la figura 3.4 se muestra el espectro de masas del DEG obtenido de la base de datos del equipo; dicho equipo cuenta con una amplia biblioteca de compuestos y sus espectros de masas, este espectro es único para el DEG y solo este presenta las señales características mostradas.

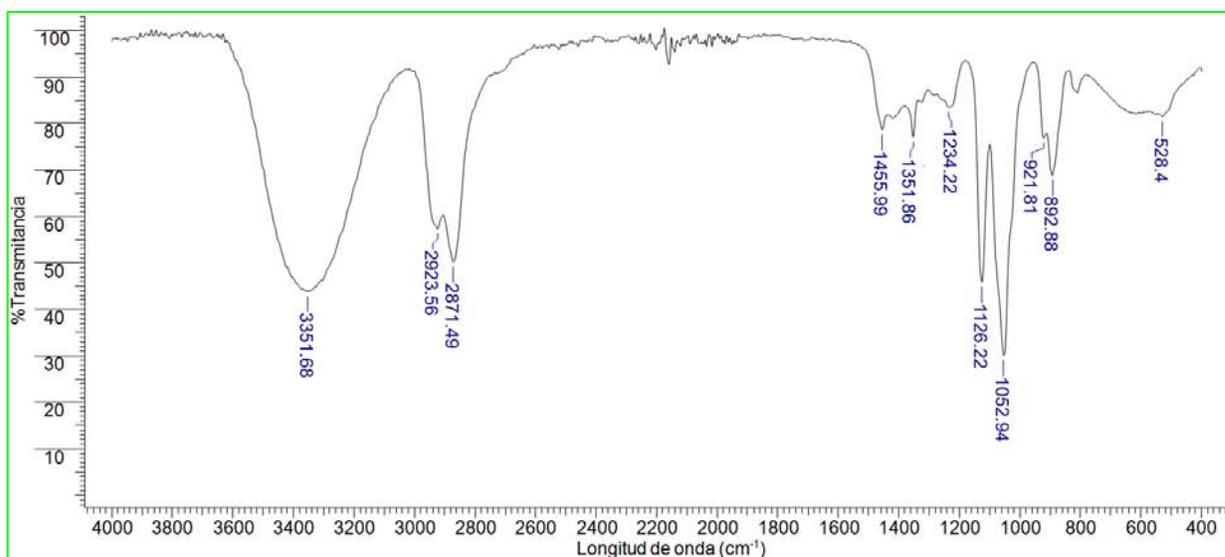


**Figura 3.4.** Espectro de masas del dietilenglicol puro.

Para interpretar el espectro es necesario explicar que el detector de masas bombardea con electrones a las moléculas de la muestra inyectada, este bombardeo provoca que se fraccione en partículas de menor tamaño y pesos moleculares menores, la masa de cada fracción es medida por el detector del equipo, el cual muestra la señal de su peso molecular en forma de líneas de diferentes alturas; por lo tanto, cada señal representa la masa de una fracción de la molécula original y debido a que no todas las fracciones son iguales, la altura de la señal representa la abundancia de dicha fracción en la molécula.

Analizado esto, se procedió a analizar cada señal del espectro de masas del DEG puro, obteniendo las masas de las distintas fracciones de la molécula de DEG. Las dos señales más representativas en el espectro de masas se lograron relacionar a una fracción de la molécula del DEG, siendo la parte de la molécula en rojo la fracción que se rompe y la parte negra es la fracción restante de la molécula.

Otra manera de identificar el DEG es la espectroscopia infrarroja (FT-IR), la cual permite identificar los grupos funcionales que una molécula contiene, en donde cada señal dentro del espectro es característica de un grupo funcional distinto; cuando se muestren los resultados, se podrá observar la disminución del pico del grupo funcional hidroxilo (-OH) debido a la conversión del DEG hacia el DADEG. El espectro infrarrojo de la molécula del DEG con el cual se trabajó se muestra en la figura 3.5.



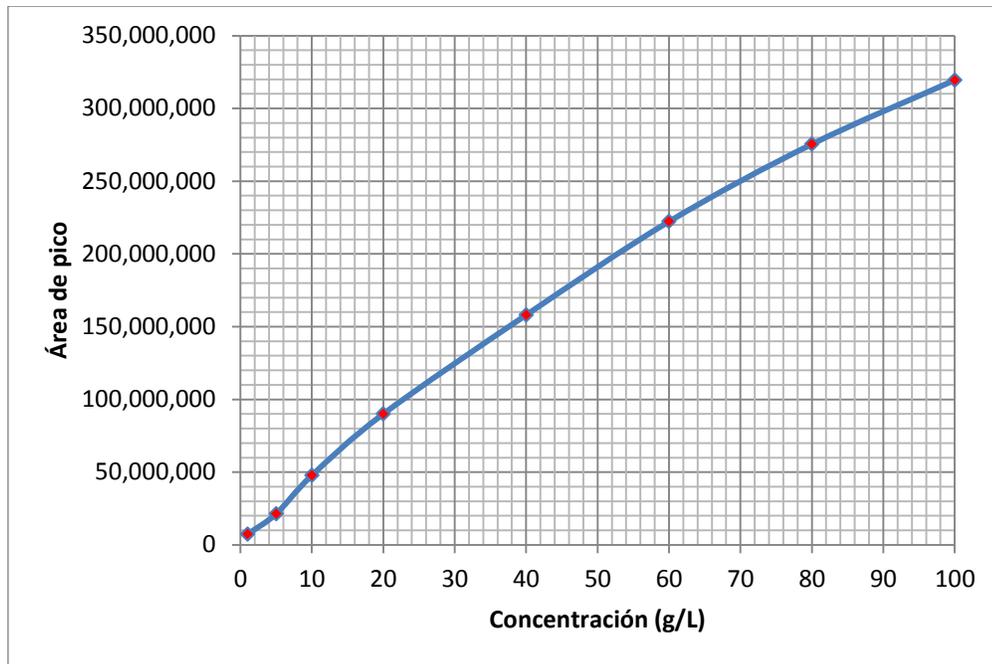
**Figura 3.5.** Espectro Infrarrojo del dietilenglicol puro.

El primer pico de izquierda a derecha con longitud de onda de  $3,351.68\text{ cm}^{-1}$  es característico de la tensión del grupo funcional hidroxilo (-OH), estos se encuentran presentes en los dos extremos de la molécula del DEG, también se observan las señales  $2,923.56$  y  $2,871.49\text{ cm}^{-1}$  los cuales representan la tensión del enlace (C-H) en los metilenos (-CH<sub>2</sub>-) de la molécula, las señales  $1,455.99$ ,  $1,351.86$  y  $1,234.22\text{ cm}^{-1}$  representan la flexión de los hidroxilos (-OH), las señales  $1,126.22$  y  $1,052.94\text{ cm}^{-1}$  representan la tensión del enlace C-O y la señal  $892.88\text{ cm}^{-1}$  representa la flexión del enlace C-H. La zona de huella dactilar abarca desde las señales  $1,455.99\text{ cm}^{-1}$  hasta  $528.4\text{ cm}^{-1}$  y dichas señales son características solo del DEG.

Todos los productos se analizaron también por esta técnica, al obtener los espectros infrarrojos de cada uno, se analizó principalmente la señal de los (-OH) correspondiente al dietilenglicol, esto se hizo con la finalidad de verificar que este no se encontrara en el producto final, cuanto menos se aprecie esta señal, mayor conversión del dietilenglicol se habrá logrado durante la reacción.

### 3.4.2 CUANTIFICACIÓN DEL DIETILENGLICOL REACCIONADO

Para cuantificar la conversión lograda en cada una de las reacciones, se realizó una curva de calibración para el DEG, esto nos brinda la información necesaria para conocer que reacción obtuvo mejores resultados y así determinar las condiciones de reacción. Para realizar la curva se usó el mismo método cromatográfico empleado en la identificación del DEG. Se partió de una solución patrón con una concentración de  $100\text{ g/L}$  y se hicieron alícuotas de  $5\text{ mL}$  a diferentes concentraciones, tales como,  $80$ ,  $60$ ,  $40$ ,  $20$ ,  $10$ ,  $5$  y  $1\text{ g/L}$ . La curva de calibración obtenida se ilustra en la gráfica 3.1.



**Gráfica 3.1.** Curva de calibración para el dietilenglicol.

Como se mencionó, los productos finales de las reacciones se analizaron por cromatografía de gases. Durante las reacciones el DEG se convierte en DADEG y en subproductos, mientras que el ácido acrílico se consume y el remanente se elimina en la purificación.

Lo que se realizó con los cromatogramas, implicó el cálculo de la conversión del dietilenglicol con la ecuación 3.1, esto se logró a partir de su área de pico leído en el cromatograma de cada muestra inyectada, posteriormente se empleó la curva de calibración para obtener su concentración en dicha muestra, la cual corresponde a la concentración en el producto final.

$$X_{DEG} = \frac{C_{DEG\ inicial} - C_{DEG\ final}}{C_{DEG\ inicial}} \quad (3.1)$$

Donde:  $X_{DEG}$ : Conversión del dietilenglicol.

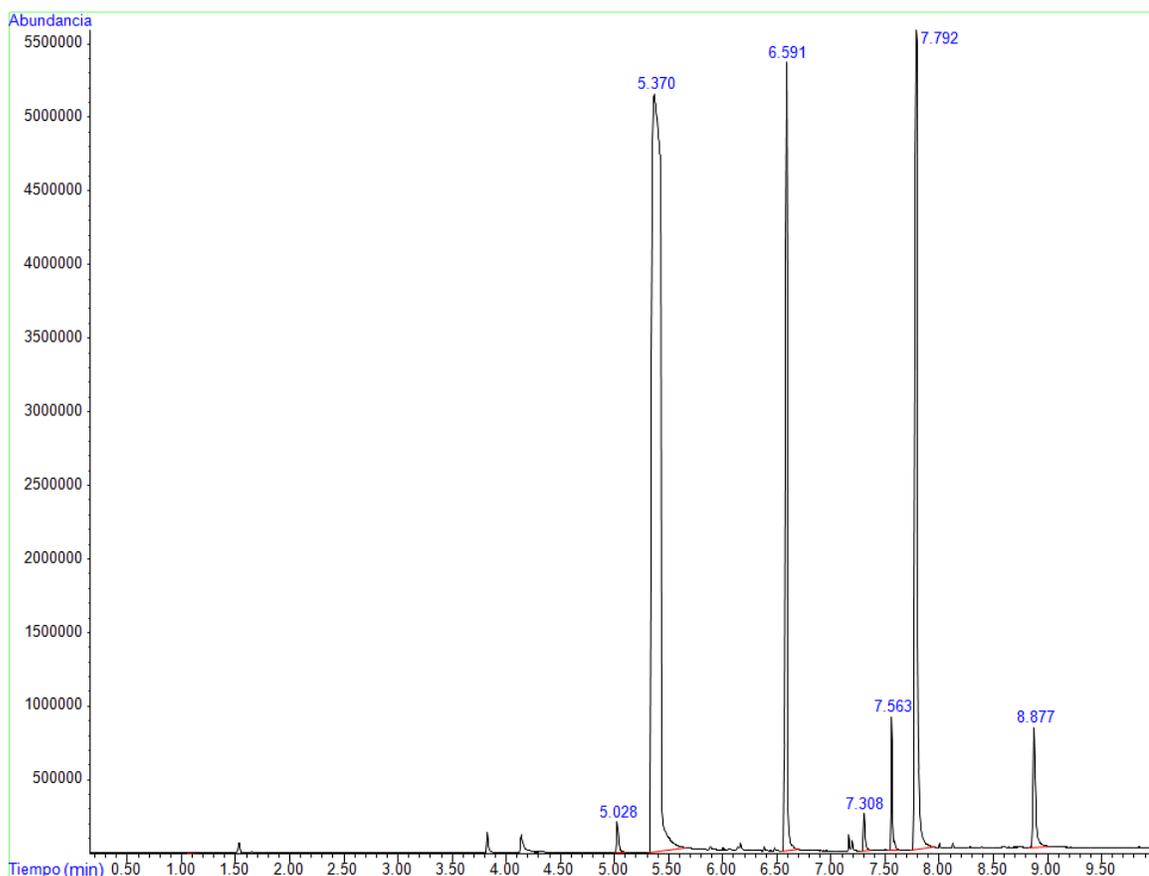
$C_{DEG\ inicial}$ : Concentración inicial del dietilenglicol en la mezcla de reacción.

$C_{DEG\ final}$ : Concentración del dietilenglicol en el producto final.

### 3.4.3 IDENTIFICACION Y CARACTERIZACION DEL DADEG ESTÁNDAR

Después de haber identificado el DEG en los cromatogramas, se debe tener en cuenta que cuando se realicen las reacciones, el área de pico del DEG se irá reduciendo y aparecerá el pico del diacrilato de dietilenglicol paulatinamente, por lo que es indispensable contar con un DADEG estándar con el fin de identificar los tiempos de retención de este pico y reconocerlo en los cromatogramas de cada ensayo.

Debido a que este monómero es menos comercial en comparación con el DATPG, su adquisición fue un tanto difícil ya que no se encontró en grado industrial como el DATPG que maneja Grupo Sánchez para realizar sus formulaciones UV; de esta manera, su adquisición solo era posible con dos proveedores; Sigma Aldrich México o HUPC Global Chemical China, por lo tanto, y debido a los tiempos de entrega, se optó por su adquisición en Sigma Aldrich México. El DADEG adquirido es grado técnico y para observar la pureza que presenta se inyectó al cromatógrafo de gases y se obtuvo su cromatograma el cual se ilustra en la figura 3.6.



**Figura 3.6.** Cromatograma del diacrilato de dietilenglicol estándar.

Se aprecian principalmente tres picos en los minutos 5.370, 6.591 y 7.792; por lo tanto, fue necesario identificar cuál correspondía al DADEG. Para esto en la tabla 3.3 se muestran los porcentajes de área de cada uno de estos picos con el fin de identificar el correspondiente al monómero de interés.

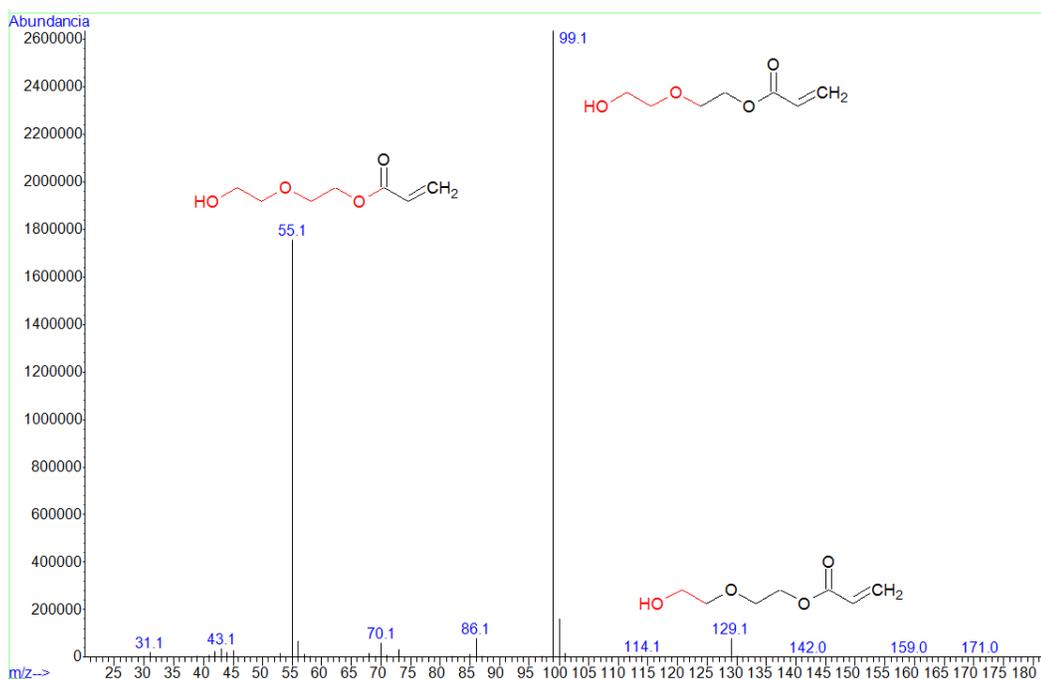
**Tabla 3.3.** Reporte de áreas del diacrilato de dietilenglicol estándar.

Número de pico	Tiempo de retención (min)	Área de pico	Porcentaje del total (%)
1	5.028	2,292,988	0.45
<b>2</b>	<b>5.370</b>	<b>293,011,121</b>	<b>57.64</b>
<b>3</b>	<b>6.591</b>	<b>80,689,460</b>	<b>15.87</b>
4	7.308	2,439,830	0.48
5	7.563	8,381,267	1.65
<b>6</b>	<b>7.792</b>	<b>107,024,937</b>	<b>21.06</b>
7	8.877	14,469,546	2.85
Total	----	508,309,148	100

Como se observa, los picos 2, 3 y 6 son los que presentan mayor porcentaje área, pero de estos el pico 2 es el que presenta mayor proporción de todos, por lo tanto para saber si este corresponde al DADEG se analizaron los espectros de masas de estos tres picos.

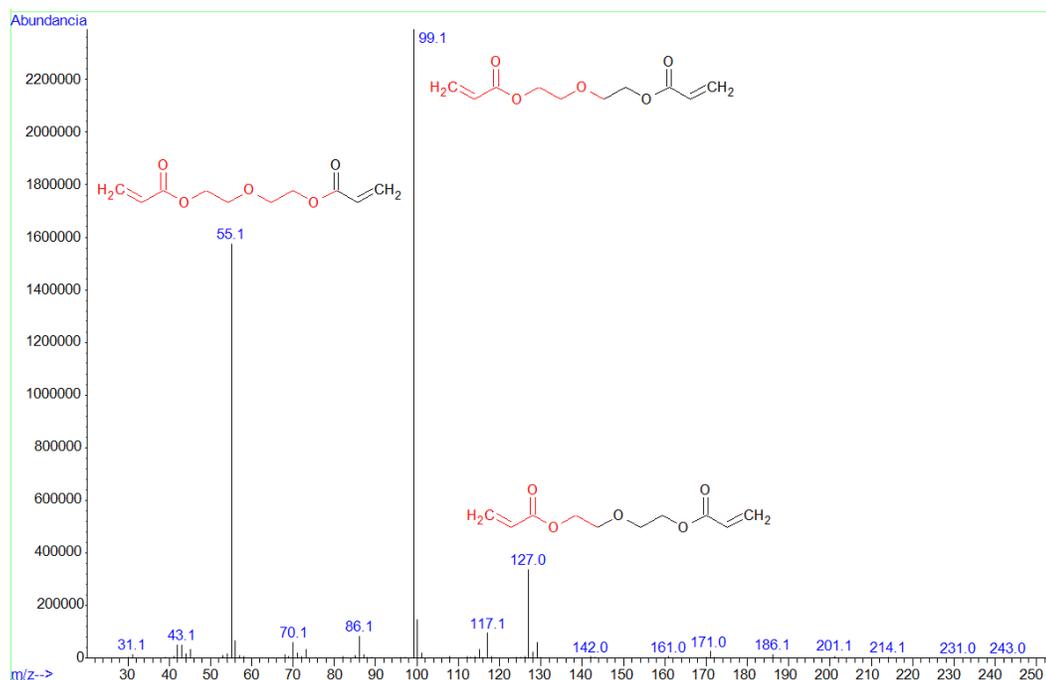
El equipo cuenta con una base de datos de compuestos y sus espectros de masas correspondientes, de esta manera compara el espectro obtenido de la muestra inyectada con el espectro de las sustancias y con compuestos similares en base de datos del equipo, sin embargo el DADEG no se encuentra en la base de datos, por otra parte, y como se observa en la tabla 3.2, todos los compuestos presentan señales muy parecidas al diacrilato de tetraetilenglicol (DATEG), algunos en porcentajes mayores que otros, pero de todos, los picos 2, 3 y 6 son los que presentan mayor similitud a este compuesto, por lo cual se analizaron las señales de los espectros de estos tres picos para conocer cuál de ellos corresponde al DADEG.

En la figura 3.7 se ilustra el espectro de masas del pico en el minuto 5.370 y se ilustran las fragmentaciones más representativas de la molécula.



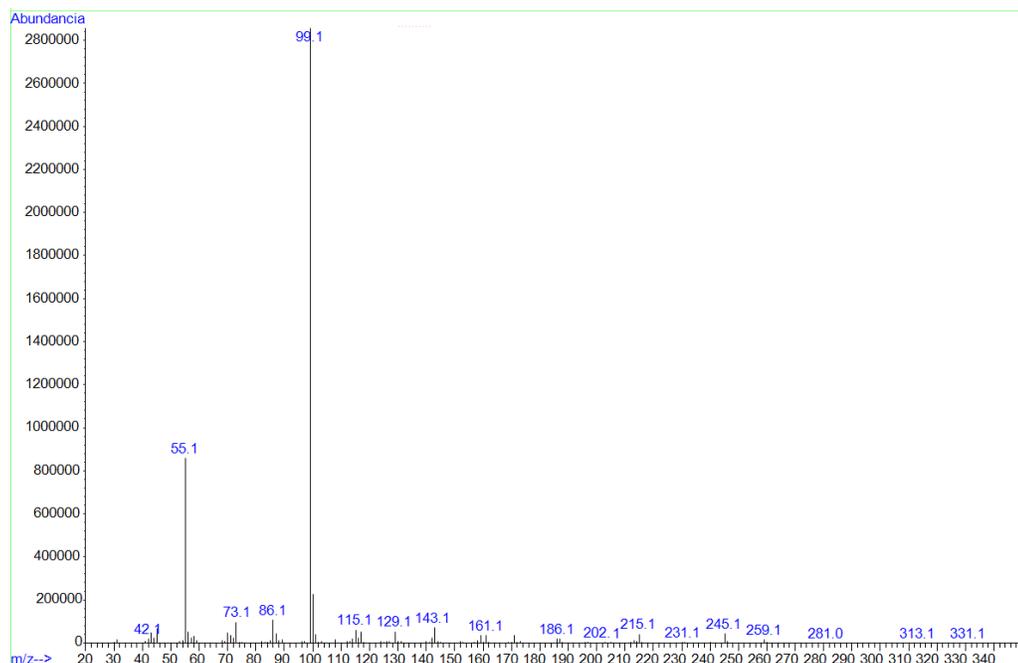
**Figura 3.7.** Espectro de masas del diacrilato de dietilenglicol estándar a los 5.370 min.

Como se puede observar, las fragmentaciones corresponden a la molécula del MADEG, con esto se deduce que en realidad un 57.64 % del producto total es MADEG, posteriormente se analizó el espectro del pico en el minuto 6.591, su espectro de masas se muestra en la figura 3.8.



**Figura 3.8.** Espectro de masas del diacrilato de dietilenglicol estándar a los 6.591 min.

Como se puede observar, las fragmentaciones corresponden a la molécula del DADEG, con esto se confirma que el pico del minuto 6.591 es precisamente el DADEG y que se encuentra en menor proporción al MADEG con un 15.87 % del total del producto. Finalmente se analizó el espectro de masas del pico en el minuto 7.792, el cual aparece a los 7.792 minutos, su espectro se muestra en la figura 3.9.

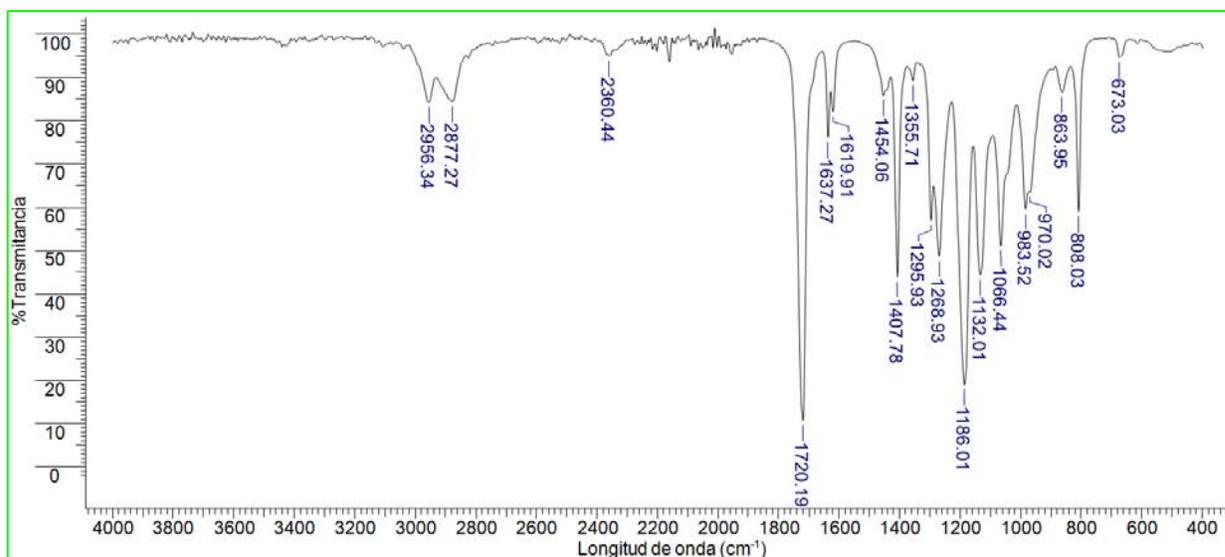


**Figura 3.9.** Espectro de masas del diacrilato de dietilenglicol estándar a los 7.792 min

Como se aprecia en la figura anterior, las señales son prácticamente iguales a las del pico 2, a excepción de que no aparece la señal 127, por lo tanto, se deduce que este pico corresponde precisamente al DATEG que es el que detectó el equipo; este compuesto se pudo haber formado durante la producción del DADEG y se encuentra como subproducto en la mezcla total.

De acuerdo a los tres espectros, el producto es en realidad una mezcla de monómeros; solo un 15.87% es DADEG y el MADEG se encuentra en mayor proporción con un 57.64% del total, también se tiene DATEG como subproducto; observando dicha característica, se esperó que durante los ensayos se obtuvieran estas tres señales.

Por otro lado, se analizó por espectroscopia de infrarrojo el DADEG estándar y su espectro se muestra en la figura 3.10.



**Figura 3.10.** Espectro Infrarrojo del diacrilato de dietilenglicol estándar.

La señal del grupo hidroxilo (-OH) no existe en el DADEG estándar, sin embargo, se observa la presencia de metilenos (-CH<sub>2</sub>-) en las señales 2,956.34 y 2,877.27 cm<sup>-1</sup> estas señales representan la tensión de los enlaces C-H en este grupo funcional, la señal de 1,720.19 cm<sup>-1</sup> representa el carbonilo del grupo éster de la molécula (R-COO-R'), las señales 1,637.27 y 1,619.91 cm<sup>-1</sup> son representativas del grupo vinilo encontrado en los dos extremos de la molécula (CH<sub>2</sub>=CHC-), la señal 1,407.78 cm<sup>-1</sup> pertenece a la flexión de los enlaces C-H en los metilenos de la molécula, las señales 1,268.93 cm<sup>-1</sup> pertenece a la tensión en los enlaces C-O de la molécula, las señales 1,186.01 y 1,132.01 cm<sup>-1</sup> son típica del enlace C-O-C, y las señales 983.52, 970.02 y 808.03 cm<sup>-1</sup> pertenecen a los dobles enlaces de los grupos acrilato. La región que se extiende de 1,430 a 830 cm<sup>-1</sup> se le denomina como región de la huella dactilar<sup>[34]</sup>. Al analizar los espectros infrarrojos de cada producto se analizó la señal de los (-OH), con la finalidad de verificar que este no se encontrara en el producto final, cuanto menos se aprecie esta señal mayor conversión del dietilenglicol se tendrá y mayor deberían ser las señales del grupo éster y vinilo.

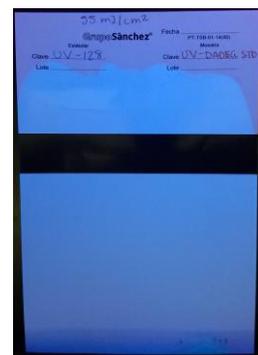
Antes de realizar las reacciones se determinaron las propiedades del DADEG estándar y del barniz UV formulado con él, con la finalidad de verificar si éste cumplía con los requerimientos de la formulación UV de referencia, así como conocer los valores de densidad, viscosidad, humedad, índice de yodo deberían cumplir los productos de las reacciones y que valores de densidad, viscosidad y brillo deberían obtenerse en las formulaciones UV. En la tabla 3.4 se muestran las características físicas del monómero, del recubrimiento UV y de la caracterización de la red.

**Tabla 3.4. Características del monómero y del recubrimiento UV estándar y de referencia.**

PROPIEDADES DEL MONÓMERO ACRILADO		
Propiedad	DATPG	DADEG estándar
Color		
Olor	Característico	Característico
Densidad (g/mL)	1.03	1.12
Viscosidad (cP)	15.00	16.23
Contenido de agua (%)	0.20	0.53
Índice de yodo	4.10	3.28

PROPIEDADES DEL RECUBRIMIENTO UV Y DE LA PELICULA CURADA		
Propiedad	UV-DATPG	UV-DADEG estándar
Color		
Olor	Característico	Característico
Densidad (g/mL)	1.08	1.10
Viscosidad (cP)	51.31	35.41
Calidad del curado @ 51.6 mJ/cm <sup>2</sup>	Buena	Película con estrías
Prueba de brillo 60 ° Superficie oscura	93.7	93.8
Prueba de brillo 60 ° Superficie blanca	92.2	87.7

Prueba de luz negra



Como se puede observar, el DADEG estándar tiene una viscosidad menor al DATPG, con lo que se produjo una formulación UV menos viscosa. También se observó que la coloración de la formulación UV del DADEG estándar poseía un color más oscuro que la formulación UV de referencia y aunque provocó una película igual de resistente, ésta se halló desnivelada y con aspecto de estrías, por lo tanto adquirió valores de brillo más bajos, estas características probablemente se debieron a la baja viscosidad de la formulación del DADEG estándar y a que el monómero se adquirió en grado técnico y no industrial.

De esta manera, se concluyó que el DADEG estándar, no tiene las características físicas adecuadas para ser usado en la formulación de un recubrimiento UV industrial, por lo tanto, las propiedades físicas de los productos de cada reacción y de los recubrimientos UV correspondientes, se compararon solo con las propiedades del DATPG y su barniz UV.

#### **3.4.4 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ADECUADAS DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DEL DADEG**

Los criterios tomados en cuenta para determinar las condiciones adecuadas de reacción para realizar las reacciones de síntesis del DADEG fueron la conversión del DEG y su variación con respecto a las variables independientes, como son: cantidad de inhibidor, al tipo y cantidad de catalizador, relación molar, temperatura de reacción (T) y tiempo de reacción (t).

También se consideró durante las reacciones, que el producto final no solo debe contar con la máxima conversión, sino también debe poseer las características apropiadas de apariencia, color, densidad y viscosidad para poder emplearse en una formulación UV; de hecho, estas variables son aún más importantes que la conversión ya que de no alcanzarlas, la formulación UV podría tener características inadecuadas, provocando una película carente de dureza o de brillo. De esta manera se debe obtener un equilibrio adecuado entre reactividad y las propiedades del producto final.

##### **3.4.4.1 DETERMINACIÓN DE LA RUTA DE SÍNTESIS DEL DADEG**

El objetivo de esta sección es determinar cuál ruta de síntesis, ya sea esterificación o transesterificación, es la más adecuada para sintetizar el DADEG, de acuerdo a los objetivos planteados; esto se obtendrá observando la conversión lograda en cada ensayo.

Se decidió realizar primero la síntesis del DADEG mediante la ruta de esterificación del DEG con ácido acrílico, ya que de la poca información encontrada, la mayoría hace referencia a la síntesis de monómeros acrilados mediante este mecanismo.

Se realizó una primera reacción de esterificación con el sistema de reacción A y la metodología 1, se realizaron las siguientes premisas, todas con base a los procesos encontrados en la literatura:

- El DEG y el ácido acrílico se emplearon en una relación molar 1/4, es decir, que se usó el ácido acrílico en exceso para asegurar la formación del monómero.
- La cantidad de catalizador empleado fue de 3 g debido a que en la literatura reportan cantidades de entre 0.5–5% p/p respecto al total de la suma del alcohol y el ácido acrílico empleado en la reacción.
- El inhibidor empleado fue el MEHQ ya que es uno de los más empleados en la síntesis de monómeros acrilados y el que presenta mejor comportamiento de acuerdo a la literatura. La cantidad empleada fue de 0.2 g (0.08% p/p respecto al total) debido a que en la literatura reportan valores de entre 0.02-0.2% p/p respecto al total de la mezcla de reacción para este tipo de reacciones.
- La temperatura de reacción se estableció de 100 °C, debido a que estas reacciones se llevan a temperaturas de entre 80-130 °C.
- El tiempo de reacción establecido fue de 6 h ya que estas reacciones tienen tiempos de procesamiento de entre 6-10 h, por lo tanto se decidió emplear el menor tiempo posible.

Descrito lo anterior, en la tabla 3.5 se observan las condiciones a las cuales se realizó esta reacción.

**Tabla 3.5.** Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción de esterificación 1.

Variable	Reacción 1
Cantidad de dietilenglicol (g)	66.70
Cantidad de ácido acrílico (g)	179.60
Cantidad de MEHQ (g)	0.20
Cantidad de Amberlyst-15 (g)	3.08
Peso total de la mezcla (g)	249.58
Relación molar (DEG/AA)	1/4
Temperatura de reacción (°C)	100
Tiempo de reacción (h)	6

Una vez terminada la reacción, el producto se filtró al vacío para remover el catalizador. Después se realizó la purificación del producto, que consiste en eliminar el ácido acrílico en exceso mediante una destilación al vacío empleando un rotavapor, este equipo se emplea con el fin de evitar la polimerización (por altas temperaturas) del producto, por lo que una destilación simple no es una opción. Las condiciones adecuadas a las cuales se logró purificar el producto sin que existiera una reacción de polimerización, fueron a una temperatura de 72 °C, una presión de vacío de 55 cmHg a 280 rpm durante 3 h. Para terminar la purificación, después de la destilación se agrega carbón activado al producto, se deja en reposo 3 h y después se filtra al vacío.

Concluida la purificación, se pudo observar un producto claro con color ligeramente amarillo parecido al DADEG estándar, también se percibió notablemente el olor a ácido acrílico (las características físicas del producto de ésta y de las siguientes reacciones se muestran en la tabla 3.27 al final del capítulo). Después de purificar el producto, este se analizó por GC-MS para cuantificar la conversión, la cual fue de 83.6%.

Al emplear el producto final en la formulación de un recubrimiento UV y realizar el curado del mismo a una densidad de energía radiante de 53 mJ/cm<sup>2</sup>, se observó notablemente que la película no curó, ya que no pasó la prueba de scratch, esto se debió probablemente a la participación del ácido acrílico remanente en el producto, dicha situación se confirmó en el análisis cromatográfico; ya que se observa un porcentaje de área elevado en el pico del ácido acrílico.

De esta manera se prosiguió a realizar la reacción 2, con las mismas características que la reacción 1 pero en una relación molar de 1/3 (DEG/AA) con la finalidad de verificar si el remanente de ácido acrílico contenido en el producto afectó la prueba de curado. En la tabla 3.6 se pueden observar las condiciones a las cuales se realizó esta reacción.

**Tabla 3.6.** Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción de esterificación 2.

Variable	Reacción 2
Cantidad de dietilenglicol (g)	82.00
Cantidad de ácido acrílico (g)	166.10
Cantidad de MEHQ (g)	0.20
Cantidad de Amberlyst-15 (g)	3.00
Peso total de la mezcla (g)	251.30
Relación molar (DEG/AA)	1/3
Temperatura de reacción (°C)	100
Tiempo de reacción (h)	6

El producto de reacción se filtró al vacío para remover el catalizador y se purificó. Al final de la purificación se observó un producto claro de color ligeramente amarillo similar al color del DADEG estándar, este aun olía un poco a ácido acrílico. El producto se inyectó en el cromatógrafo de gases y se cuantificó la conversión alcanzada, la cual fue 90.7%.

Al emplear el producto final en la formulación de un recubrimiento UV y realizar el curado de esta a una densidad de energía radiante de 53 mJ/cm<sup>2</sup>, se observó que la película no curó y no pasó la prueba de resistencia al rasguño (aunque fue mejor que el producto de la reacción 1). Por lo tanto, surgió la sospecha de que el agua obtenida como subproducto de la reacción estaba afectando las pruebas de curado. Por lo tanto, se midió el porcentaje de agua del producto de esta reacción y la reacción 1, dándonos valores de 0.916% y 2.29% de agua respectivamente. Estos valores están un poco por encima de los encontrados en las referencias bibliográficas (tabla B1 del anexo B), por lo cual se dedujo que el agua contenida en el producto final afectó en las pruebas de curado.

De esta manera, se prosiguió a realizar la reacción 3, con el sistema de reacción B y la metodología 2, empleando como agente de arrastre al tolueno; éste se emplea ya que forma un azeótropo de bajo punto de ebullición con el agua a los 85 °C y así ésta se puede eliminar más fácilmente de la mezcla de reacción. Las condiciones a las cuales se realizó la reacción 3 se muestran en la tabla 3.7.

**Tabla 3.7.** Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción de esterificación 3.

Variable	Reacción 3
Cantidad de dietilenglicol (g)	64.80
Cantidad de ácido acrílico (g)	132.50
Cantidad de Tolueno (g)	49.60
Cantidad de MEHQ (g)	0.20
Cantidad de Amberlyst-15 (g)	3.00
Peso total de la mezcla (g)	250.10
Relación molar (DEG/AA)	1/3
Temperatura de reacción (°C)	100
Tiempo de reacción (h)	6

Al final de la purificación, se observó un producto claro de color ligeramente amarillo similar al color del DADEG estándar, este aun olía a ácido acrílico. El producto se analizó por GC-MS en donde se cuantificó una conversión del 89.7%.

Al emplear el producto final en la formulación de un recubrimiento UV y realizar la prueba de curado a una densidad de energía radiante de  $50 \text{ mJ/cm}^2$ , se observó que la película no curó y no pasó la prueba de resistencia al rasguño (aunque esta fue mejor que el producto de la reacción 2); pero al dejar en reposo el sustrato durante unos minutos, la película ya no se desprende, con lo cual se dedujo que se requería de un tiempo de curado más amplio o de una energía UV más alta para lograr un curado de película profundo. Por lo tanto, surgió la sospecha de que el catalizador empleado hasta ese momento no era el adecuado ya que no se lograron altas conversiones.

De esta manera se prosiguió a realizar la reacción 4 con las mismas características de la reacción 3, pero empleando 1 g de ácido fosfotúngstico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) como catalizador; solo se usó esta cantidad puesto que en las referencias bibliográficas reportan conversiones superiores al 98% empleando cantidades mínimas de dicho catalizador. En la tabla 3.8 se pueden observar las condiciones a las cuales se realizó esta reacción.

**Tabla 3.8.** Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción de esterificación 4.

Variable	Reacción 4
Cantidad de dietilenglicol (g)	65.90
Cantidad de ácido acrílico (g)	133.40
Cantidad de Tolueno (g)	50.00
Cantidad de MEHQ (g)	0.20
Cantidad de ácido fosfotúngstico (g)	1.00
Peso total de la mezcla (g)	250.10
Relación molar (DEG/AA)	1/3
Temperatura de reacción ( $^{\circ}\text{C}$ )	100
Tiempo de reacción (h)	6

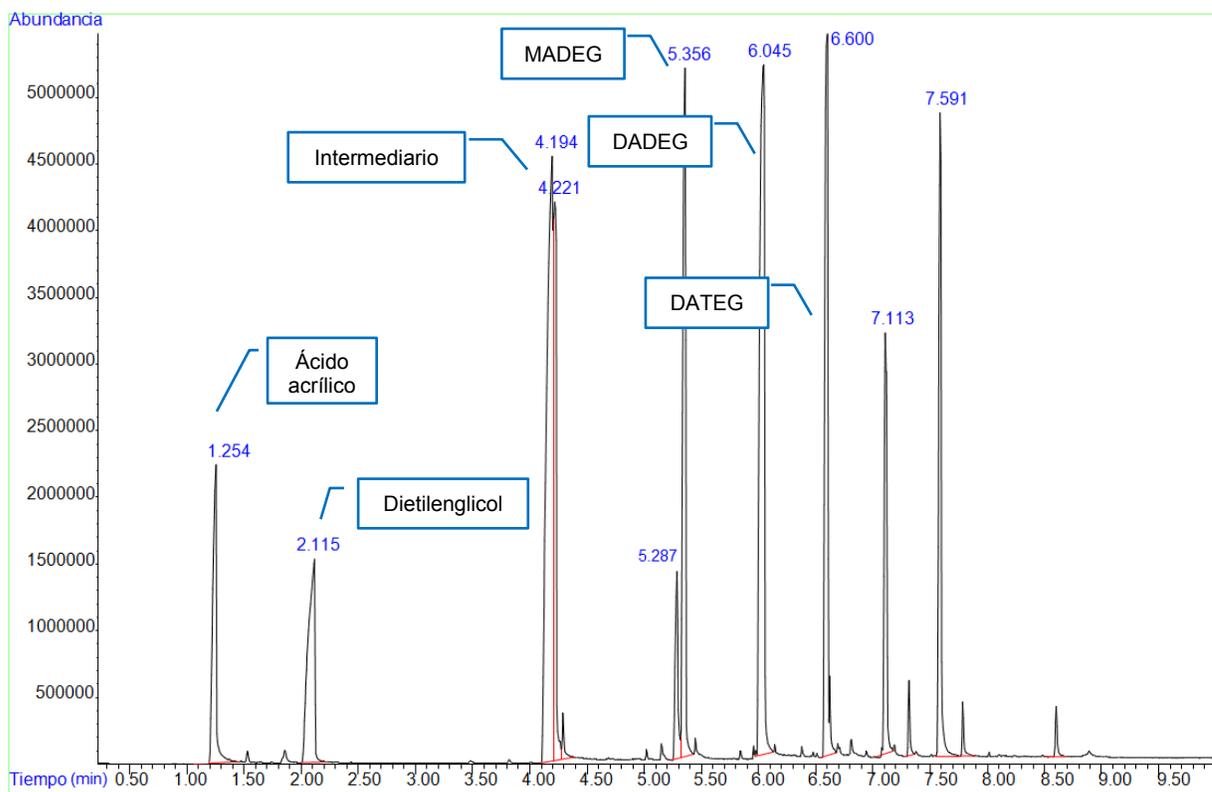
El producto de reacción no se filtró puesto que este catalizador se solubiliza en la mezcla de reacción debido a su bajo punto de fusión ( $89 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), por lo tanto éste solo se purificó. Al final de la purificación se pudo observar un producto claro con color ligeramente amarillo similar al color del DADEG estándar, este no olía a ácido acrílico en comparación con las reacciones 1, 2 y 3. El producto se analizó por GC-MS y se alcanzó una conversión del 86.1%, también se observó en su cromatograma que el porcentaje de área del ácido acrílico era menor al de los productos de las reacciones 1, 2 y 3.

Al emplear el producto final en la formulación de un recubrimiento UV y realizar la prueba de curado a una densidad de energía radiante de  $50 \text{ mJ/cm}^2$ , se pudo observar notablemente que la

película no curó y no pasó la prueba de resistencia al rasguño; se observa un curado similar a la prueba del producto de la reacción 2.

De las cuatro reacciones realizadas, en ninguna de ellas se obtuvo un producto adecuado, puesto que el curado fue malo y la película se desprendía fácilmente; en la prueba de brillo de cada barniz, se obtuvieron valores menores al barniz de referencia, sin embargo, en todas ellas el brillo sobre superficie blanca fue similar al estándar. En la tabla 3.28 al final del capítulo se comparan los brillos obtenidos para cada una de las reacciones.

Como se mencionó, los productos finales de todas las reacciones se analizaron por GC-MS, los cromatogramas obtenidos para los productos de las reacciones 1, 2, 3 y 4 son muy similares entre si y en todos aparece el pico del DEG en el minuto 2.125 aproximadamente, aparte de este pico se observa el pico del ácido acrílico remanente en el minuto 1.246 aproximadamente. En la figura 3.11 se muestra el cromatograma de la reacción 2 puesto que fue la que alcanzó mayor conversión (90.7%), en este podemos apreciar el pico del ácido acrílico en el minuto 1.254, el pico del DEG en el minuto 2.115; a partir de aquí aparecen picos más cercanos entre sí en los tiempos de retención 4.194, 4.221, 5.356, 6.045, 6.600, 7.113 y 7.591 minutos.

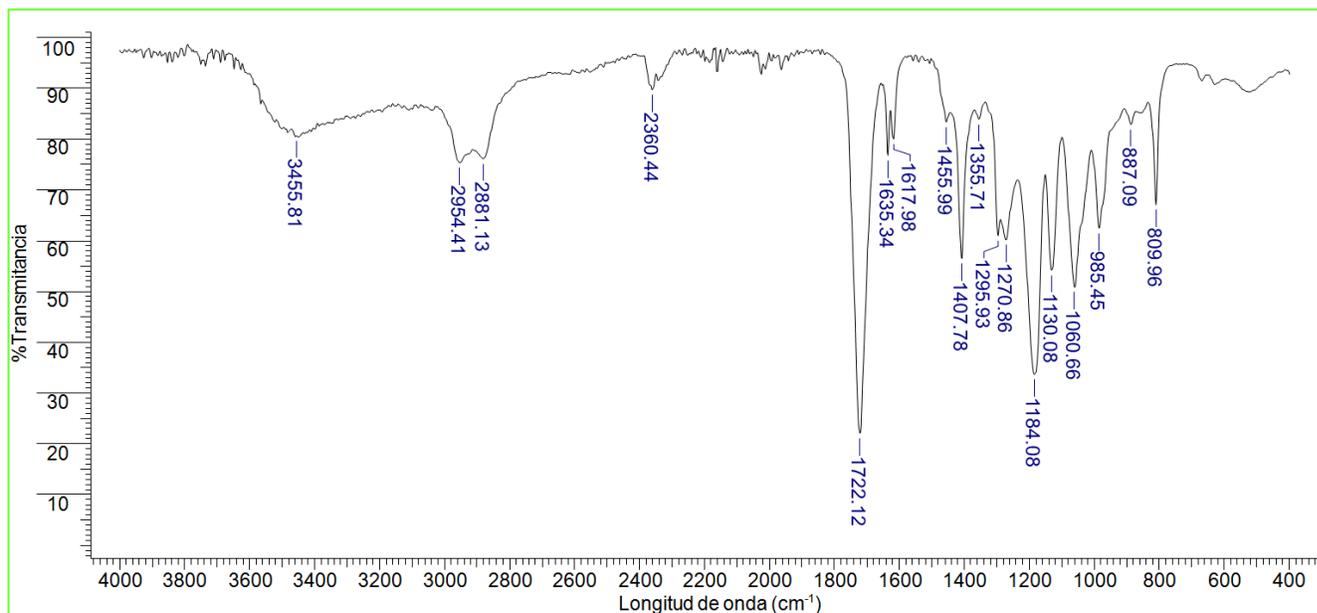


**Figura 3.11.** Cromatograma del producto de la reacción de esterificación 2.

También en el análisis cromatográfico se observó que los picos en los minutos 5.356, 6.045 y 6.600 son los que tienen más similitud a los picos del DADEG estándar ya que aparecen en tiempos de retención similares y sus espectros de masas son iguales. También se observó que el pico del minuto 5.356 (MADEG) presenta menor área de pico en comparación con el pico del minuto 6.045 (DADEG), 10.89% y 18.27% respectivamente, por lo cual se deduce que se obtuvo mayor conversión hacia el monómero bifuncional en contraposición al DADEG estándar en donde se presentó mayor cantidad del MADEG; el pico del minuto 6.600 corresponde al DATEG de acuerdo a su espectro de masas.

De los picos restantes se analizaron sus espectros de masas y también presentaron señales similares al DATEG (tal como en el DADEG estándar), sin embargo, en porcentajes menores. Los picos en los minutos 4.194 y 4.221 son un intermediario en la formación del MADEG. Los picos en los tiempos de 7.113 y 7.591 son dímeros o impurezas formados durante las reacciones.

Los productos finales de todas las reacciones también se analizaron por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), los espectros infrarrojos obtenidos para los productos de las reacciones 1, 2, 3 y 4 también son similares entre si y en todos aparece la señal del grupo  $-OH$  a una longitud de onda de  $3,450\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente y corresponde al DEG no reaccionado. En la figura 3.12 se muestra el espectro infrarrojo de la reacción 2 puesto que fue la que alcanzó mayor conversión.



**Figura 3.12.** Espectro infrarrojo del producto de la reacción de esterificación 2.

Se observa que la señal del grupo  $\text{-OH}$  ( $3,455.81 \text{ cm}^{-1}$ ) aún está presente en la molécula del producto sintetizado, de esta manera se confirma una conversión baja del dietilenglicol puesto que sigue presente en el producto ya purificado.

Mostrando estos resultados se concluyó que la ruta de síntesis por esterificación no es la adecuada para este trabajo de investigación debido a la baja conversión lograda en las cuatro reacciones, también es difícil eliminar el ácido acrílico remanente durante la purificación del producto y los resultados fueron negativos en las pruebas de curado; de esta manera se decidió realizar la reacción 5 con una ruta de síntesis diferente, esta fue por transesterificación del DEG con acrilato de metilo.

Para realizar la reacción se empleó el sistema de reacción A y la metodología 1; así mismo, se realizaron las siguientes premisas, todas con base a la información encontrada en la literatura:

- El DEG y el acrilato de metilo se emplearon en una relación molar 1/4, es decir, se usó el ácido acrílico en exceso para asegurar la formación del monómero.
- Se usó un sistema catalítico conformado por 1 g de LiCl que actúa como receptor de protones y 5.50 g de CaO que actúa como soporte para dispersar el catalizador en el DEG, se usaron estas cantidades debido a que en la literatura reportan este tipo de sistemas catalíticos en cantidades de 0.01–13% p/p del total del alcohol, en donde B se encuentra en mayor cantidad que A. También se empleó este sistema catalítico debido a que es más económico en comparación Amberlyst-15 y el ácido fosfotúngstico.
- El inhibidor empleado fue el MEHQ ya que su uso funcionó en las reacciones de esterificación y es el reportado en la literatura; la cantidad empleada fue de 0.1 g (0.05% p/o respecto al total) debido a que se reportan valores de hasta 0.1%p/p respecto al total de la mezcla de reacción para este tipo de reacciones.
- La temperatura de reacción se estableció de  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , debido a que estas reacciones se realizan a temperaturas de entre  $60\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente.
- El tiempo de reacción establecido fue de 5 h debido a los requisitos de procesamiento que oscilan entre 4-6 h.

En la tabla 3.9 se pueden observar las condiciones a las cuales se realizó la reacción de transesterificación 5.

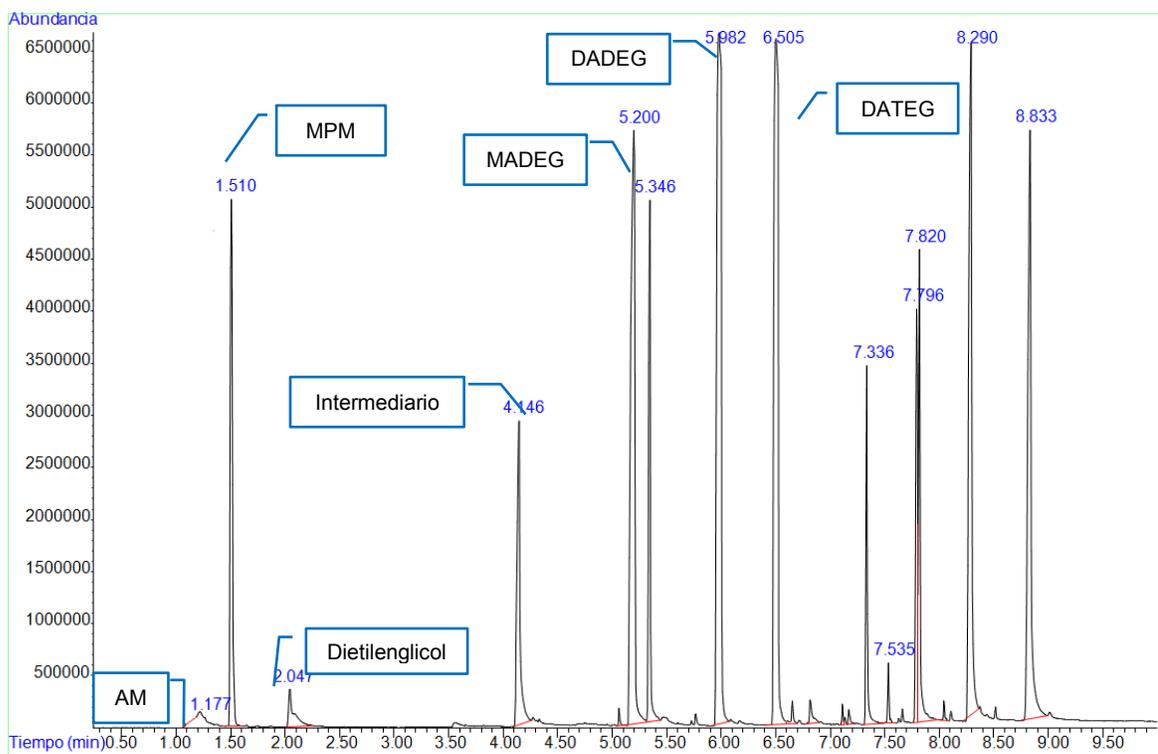
**Tabla 3.9.** Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción de transesterificación 5.

Variable	Reacción 5
Cantidad de dietilenglicol (g)	57.35
Cantidad de acrilato de metilo (g)	186.11
Cantidad de MEHQ (g)	0.11
Cantidad de cloruro de litio (g)	1.06
Cantidad de óxido de calcio (g)	5.48
Peso total de la mezcla (g)	250.11
Relación molar (DEG/AM)	1/4
Temperatura de reacción (°C)	75
Tiempo de reacción (h)	5

Al final de la purificación se observó un producto de color ligeramente blanquecino, con lo cual se asumió que el éster polimerizó, también se percibió un ligero olor a acrilato de metilo. El producto se inyectó en el cromatógrafo de gases para cuantificar la conversión lograda, siendo ésta igual a 98.5%.

El producto final se empleó en la formulación de un recubrimiento UV y se realizó el curado de ésta a una densidad de energía radiante de  $53 \text{ mJ/cm}^2$ , se observó que la película curó y pasó la prueba de resistencia al rasguño, no obstante se tuvo un curado lento, puesto que después de procesar el sustrato en la máquina de curado se obtuvo una película resbalosa, sin embargo, después de cinco minutos de reposo la película ya se encontraba completamente endurecida. En este caso se requiere de mayor energía UV para lograr un curado completo de la película, no obstante, en un principio se estableció por Grupo Sánchez que la energía UV a emplearse en todas las pruebas debería oscilar entre  $50\text{-}55 \text{ mJ/cm}^2$ , de esta manera no se modificó esa variable y más bien se propuso mejorar el producto. Por otra parte, en la prueba de brillo no se notaron diferencias significativas a las pruebas realizadas anteriormente puesto que solo se obtuvieron brillos superiores en el área blanca del sustrato; la película también pasó la prueba de luz negra siendo similar a la formulación de Grupo Sánchez. Los valores de las pruebas de brillo y luz negra de todas las reacciones se desglosan en la tabla 3.28 al final del capítulo.

Para corroborar que la conversión de esta reacción fue superior a la obtenida en las reacciones 1, 2, 3 y 4 se analizó su cromatograma el cual se ilustra en la figura 3.13.



**Figura 3.13.** Cromatograma del producto de la reacción de transesterificación 5.

De la figura anterior, el pico en el minuto 2.047 corresponde al DEG, el cual presenta un porcentaje de área menor al DEG obtenido en el producto de la reacción 2 que fue la que obtuvo mayor conversión en las reacciones de esterificación. El compuesto en el minuto 4.146 no lo identificó el equipo ya que su espectro de masas era parecido en un 60.0% al espectro del DATEG (similar a lo ocurrido en las reacciones de esterificación), por lo cual, se analizó detalladamente su espectro de masas y se dedujo que el compuesto era tetraetilenglicol formado a partir de la unión por humedad de las moléculas del DEG durante la reacción. También se logró observar al igual que en el DADEG estándar, los picos en los minutos 5.200, 5.982 y 6.505 correspondientes al MADEG, DADEG y DATEG. Los picos posteriores (7.336 – 8.833 min) representan dímeros y oligómeros de acuerdo a sus espectros de masas.

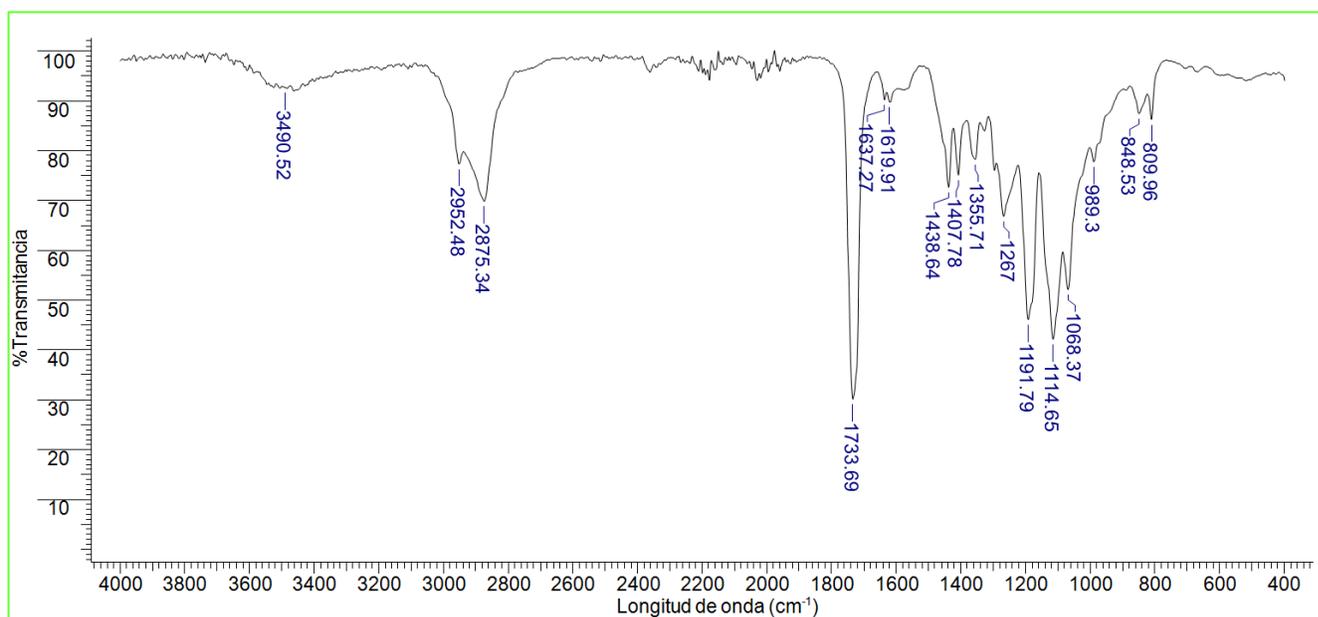
Se pueden observar algunas diferencias entre el cromatograma de esta reacción y los obtenidos en las reacciones de esterificación; por ejemplo, en éste apareció un pico más en el minuto 1.510, del cual se analizó su espectro de masas, indicándonos ser en similitud de un 90.4 % al metoxipropionato de metilo (MPM).

Para comparar la conversión obtenida en esta reacción con las de esterificación del dietilenglicol, se proporciona la tabla 3.10; de los resultados, en todas las reacciones se lograron conversiones superiores al 80%, la reacción de esterificación que obtuvo mayor conversión fue la 2, pero en ninguna se observó características de curado buenas.

**Tabla 3.10.** Comparación de las conversiones obtenidas en las reacciones 1, 2, 3, 4 y 5.

Variable	Esterificación				Transesterificación
	Reacción 1	Reacción 2	Reacción 3	Reacción 4	Reacción 5
Conversión (%)	83.6	90.7	89.7	86.1	98.5

El producto de la reacción 5, también se analizó por FT-IR (figura 3.14) con la finalidad de apreciar si existen diferencias entre las señales de éste y las señales en los espectros de las reacciones de esterificación.



**Figura 3.14.** Espectro infrarrojo del producto de la reacción 5.

Se aprecia una diferencia significativa en la señal del grupo hidroxilo ( $3,490.52 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondiente al DEG, en comparación con las reacciones de esterificación, esta señal se encuentra en menor proporción, indicándonos que mayor parte del dietilenglicol se está consumiendo durante las reacciones, las señales subsecuentes son similares a las demás reacciones y al DADEG estándar.

La reacción por transesterificación del dietilenglicol con acrilato de metilo presentó una ventaja significativa sobre las reacciones de esterificación, ya que se logró una mayor conversión del dietilenglicol, la reacción requiere menor tiempo y temperatura de procesamiento, por consiguiente, se requiere menos energía, también se produce una formulación que si cura y se obtiene una película con características similares a la formulación de referencia; de esta manera, se prosiguió a determinar las condiciones de reacción con dicha ruta de síntesis.

#### 3.4.4.2 RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE INHIBIDOR

Como se observó en la reacción 5, el producto presentó el inconveniente de tener una coloración blanquecina lo que indicó el inicio de la reacción de polimerización en el producto; sin embargo, dicha característica no presentó inconvenientes al momento de realizar la formulación ni al momento de curar la película.

De esta manera, se decidió realizar la reacción 6 con el doble de inhibidor que la reacción 5, manteniendo las demás variables iguales, esto con la finalidad de conocer la cantidad adecuada de MEHQ. Se empleó el sistema de reacción A y la metodología 1 al igual que la reacción 5. En la tabla 3.11 se pueden observar las condiciones a las cuales se realizó esta reacción.

**Tabla 3.11.** Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción 6 variando la cantidad de inhibidor.

Variable	Reacción 6
Cantidad de dietilenglicol (g)	57.40
Cantidad de acrilato de metilo (g)	186.70
<b>Cantidad de MEHQ (g)</b>	<b>0.20</b>
Cantidad de cloruro de litio (g)	1.00
Cantidad de óxido de calcio (g)	5.48
Peso total de la mezcla (g)	250.78
Relación molar (DEG/AM)	1/4
Temperatura de reacción (°C)	75
Tiempo de reacción (h)	5

Una vez eliminado el acrilato de metilo en la purificación, se pudo observar un producto color claro igual al color del DADEG estándar, éste ya no presentó apariencia blanquecina tal como se muestra en la figura 3.15, aunque tenía un poco de olor a acrilato de metilo.



**Figura 3.15.** Producto obtenido en la reacción 5 y 6 respectivamente.

El producto se caracterizó por cromatografía de gases y su cromatograma de muestra en el anexo D con el fin de compararlo con el obtenido en la reacción 5; la conversión alcanzada en ambas reacciones se muestra en la tabla 3.12, en donde se aprecian valores similares entre sí.

**Tabla 3.12.** Comparación de las conversiones obtenidas en las reacciones de transesterificación 5 y 6.

Variable	Reacción 5	Reacción 6
Cantidad de MEHQ (g)	0.11	0.20
Conversión (%)	98.5	97.8

Al emplear el producto en la formulación de un recubrimiento UV y realizar el curado del mismo a una densidad de energía radiante de  $48.8 \text{ mJ/cm}^2$ , se pudo observar que la película si curó y pasó la prueba de scratch, la prueba de brillo fue similar a la formulación UV de referencia y pasó la prueba de luz negra; en comparación con la reacción 5, esta obtuvo mejores resultados ya que la película curó de manera inmediata.

En el análisis cromatográfico se apreciaron los mismos picos que en la reacción 5, uno correspondiente al acilato de metilo, otro al metoxipropionato de metilo, uno del tetraetilenglicol, el MADEG, el DADEG, el DATEG, dímeros y oligómeros.

Puesto que en el análisis cromatográfico se observó una conversión similar a la reacción 5, se prosiguió a determinar las demás condiciones de reacción con esta cantidad de inhibidor.

### 3.4.4.3 DETERMINACIÓN DEL TIPO DE CATALIZADOR

A pesar de que la reacción 6 obtuvo una película curada apropiada, se estudió la posibilidad de emplear otro tipo de catalizador para obtener una mayor conversión. Se propuso usar el zirconato de sodio ya que las referencias bibliográficas indican que es un excelente catalizador heterogéneo que logra conversiones muy altas y es amigable ambientalmente puesto que se trata de un material no corrosivo.

Se realizó la reacción 7 con las mismas características que la reacción 6, pero empleando zirconato de sodio como catalizador en la misma proporción en peso (%p/p) que el LiCl (componente principal en el sistema catalítico LiCl/CaO). En la tabla 3.13 se pueden observar las condiciones a las cuales se realizó esta reacción.

**Tabla 3.13.** Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción 7 variando el tipo de catalizador.

Variable	Reacción 7
Cantidad de dietilenglicol (g)	50.40
Cantidad de acrilato de metilo (g)	163.80
Cantidad de MEHQ (g)	0.18
<b>Cantidad de zirconato de sodio (g)</b>	<b>0.85</b>
Peso total de la mezcla (g)	215.23
Relación molar (DEG/AM)	1/4
Temperatura de reacción (°C)	75
Tiempo de reacción (h)	5

Al final de la purificación se observó un producto incoloro igual al DADEG estándar, después se caracterizó por GC-MS para cuantificar la conversión lograda y en la tabla 3.14 se puede observar este dato en comparación con la reacción 6.

**Tabla 3.14.** Comparación de las conversiones obtenidas en las reacciones 6 y 7.

Variable	Reacción 6	Reacción 7
Tipo de catalizador	LiCl/CaO	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>
Conversión (%)	97.8	48.6

Se puede observar que el catalizador no alcanzó una alta conversión del dietilenglicol, ya que en la purificación se destiló bastante acrilato de metilo, lo cual indicó que muy poca cantidad de éste reaccionó con el DEG y en consecuencia, se obtuvo mucho remanente. La baja conversión también

se puede apreciar en el cromatograma del producto, el cual se muestra en el anexo D, en donde el área de pico del dietilenglicol es notablemente mayor al de las reacciones anteriores por transesterificación.

Al emplear el producto final en la formulación de un recubrimiento UV y realizar el curado de la película a una densidad de energía radiante de  $51 \text{ mJ/cm}^2$ , se pudo observar notablemente su desprendimiento en la prueba de scratch, tampoco pasó la prueba de brillo ni la prueba de luz negra.

De esta manera se dedujo que el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  no funciona como un buen catalizador en este tipo de reacciones o quizá su mejor desempeño requiera de una mayor proporción en la mezcla de reacción; por otra parte, en el análisis cromatográfico se presenta un mayor porcentaje de área del DEG en comparación con la reacción 6, por lo tanto, su conversión fue más baja. En el cromatograma del producto, además del pico del DEG se muestran los mismos picos que los obtenidos en las demás reacciones por transesterificación.

La reacción 6 fue la mejor hasta ese momento, por lo tanto, se continuó empleando la mezcla de  $\text{LiCl}/\text{CaO}$  como sistema catalítico y la cantidad de 0.2 g de MEHQ (0.08 p/p respecto al total) como inhibidor de la polimerización.

Se decidió no probar más catalizadores puesto que el  $\text{LiCl}/\text{CaO}$  presentó muy buenos resultados, además de ser un compuesto más económico en comparación con otros catalizadores. También se decidió no probar otro tipo de inhibidor, puesto que el MEHQ mostró muy buenas características en la inhibición de la polimerización y se requirió de muy poco porcentaje en peso del compuesto en la mezcla de reacción.

#### **3.4.4.4 RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DEL CATALIZADOR**

Después de determinar la ruta de síntesis, la masa adecuada de inhibidor y el tipo de catalizador, la siguiente etapa es determinar la cantidad de catalizador que se requiere para lograr una conversión mayor del dietilenglicol con la menor cantidad de catalizador posible.

Se prosiguió a realizar la reacción 8 con la mayor cantidad de catalizador reportada en las referencias bibliográficas; y para verificar si con menos catalizador se obtendrían conversiones similares se realizaron las reacciones 9 y 10. Todas emplearon el mismo porcentaje en peso de

dietilenglicol, acrilato de metilo y MEHQ que la reacción 6. En la tabla 3.15 se pueden observar las condiciones a las cuales se realizaron estas reacciones.

**Tabla 3.15.** Condiciones bajo las cuales se realizaron las reacciones 8, 9 y 10 variando la cantidad de catalizador.

Variable	Reacción 8	Reacción 9	Reacción 10
Cantidad de dietilenglicol (g)	58.20	46.50	46.60
Cantidad de acrilato de metilo (g)	187.30	150.40	150.40
Cantidad de MEHQN (g)	0.20	0.16	0.16
<b>Cantidad de cloruro de litio (g)</b>	<b>1.10</b>	<b>0.90</b>	<b>0.80</b>
<b>Cantidad de óxido de calcio (g)</b>	<b>5.92</b>	<b>3.01</b>	<b>2.40</b>
Peso total de la mezcla (g)	252.72	200.97	200.36
Relación molar (DEG/AM)	1/4	1/4	1/4
Temperatura de reacción (°C)	75	75	75
Tiempo de reacción (h)	5	5	5

Después de purificar los productos de cada reacción, se observó en los tres un color claro igual al DADEG estándar, estos aun olían un poco a acrilato de metilo. Los productos se caracterizaron por GC-MS y los cromatogramas que el equipo proporciona mostraron los mismos picos que en las reacciones anteriores por transesterificación, uno correspondiente al acrilato de metilo remanente, uno al metoxipropionato de metilo, uno al DEG, un pico del tetraetilenglicol, el pico MADEG, el del DADEG y los dímeros formados u oligómeros formados.

Posteriormente se calculó la conversión del DEG para cada una de las reacciones con el área de pico correspondiente al DEG. En la tabla 3.16 se pueden observar la conversión lograda en estas reacciones en comparación con la reacción 6.

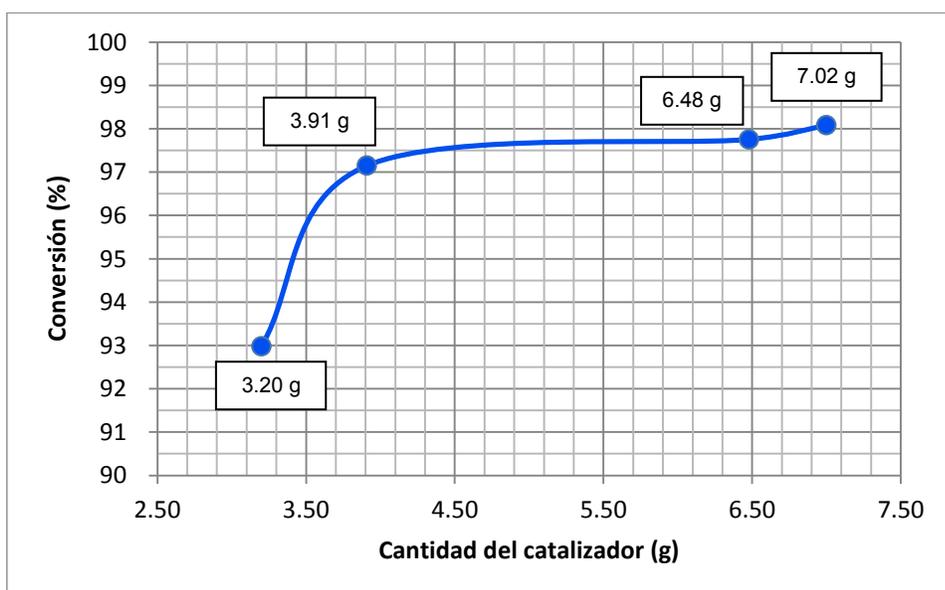
**Tabla 3.16.** Comparación de las conversiones obtenidas en las reacciones 6, 8, 9 y 10.

Variable	Reacción 8	Reacción 6	Reacción 9	Reacción 10
Cantidad de catalizador (g)	7.02	6.48	3.91	3.20
Proporción del total (% p/p)	2.78	2.59	1.95	1.60
Conversión (%)	98.1	97.8	97.1	93.0

De acuerdo a la tabla, las conversiones calculadas en cada ensayo presentan valores superiores al 90%, lo que indica que la mayor parte del dietilenglicol reacciona con el acrilato de metilo.

Es razonable que el incremento en la masa del catalizador aumente la conversión, sin embargo, el aumento es mayor cuando la masa del sistema catalítico se aumenta de 0.80/2.40 g a 0.90/3.01 g de LiCl/CaO. Se realizó una gráfica que permitiera visualizar de manera clara la variación de la conversión del DEG con respecto a la cantidad de catalizador empleada (gráfica 3.2).

En esta gráfica, se observa que el aumento de la conversión en un principio es muy pronunciado, mientras que a la final varía solo ligeramente. De izquierda a derecha los puntos representan las reacciones 10, 9, 6 y 8.



**Gráfica 3.2.** Variación de la conversión con respecto a la cantidad del catalizador.

Para determinar la cantidad adecuada de catalizador, no solo se tomó en cuenta la conversión, ya que después de purificar los productos, estos se emplearon en la formulación de un recubrimiento UV y se realizó el curado de cada formulación comparándola con el recubrimiento UV de referencia; se pudo observar que las formulaciones de las reacciones 9 y 10 provocaron un curado lento y pasaron con dificultad la prueba de scratch al removerse la película después de rasguñar la superficie 2 veces, aunque las pruebas de brillo y luz negra fueron similares al recubrimiento de referencia. La formulación de la reacción 8 tuvo mejores resultados ya que si curó completamente y pasó la prueba de scratch, la prueba de brillo fue superior al de referencia y la prueba de luz negra fue similar al de referencia.

Por otra parte, en el análisis cromatográfico se pudo observar que justamente las reacciones 9 y 10 que son las que emplearon menor cantidad de catalizador tienden hacia la formación del monómero monofuncional ya que se presenta un mayor porcentaje de área en el pico del MADEG que en el del DADEG, esto se ilustra en la tabla 3.17 y se puede apreciar más claramente en sus cromatogramas, los cuales se muestran en el anexo D.

**Tabla 3.17.** Porcentaje de área del MADEG y del DADEG en las reacciones variando la cantidad de catalizador.

Variable	Reacción 8	Reacción 6	Reacción 9	Reacción 10
Porcentaje de área del MADEG	11.50	15.16	16.84	19.94
Porcentaje de área del DADEG	18.12	16.45	15.00	16.00

De esta manera se logró deducir que para tener una película totalmente curada, el producto debe tener tendencia hacia el monómero bifuncional. Por esta razón se decidió que la cantidad más adecuada de catalizador era de 1/5.48 g de LiCl/CaO (reacción 6), la cual corresponde al 2.59% del total de la mezcla de reacción. Utilizar una cantidad mayor del sistema catalítico aumentaría la conversión, sin embargo, como se puede observar en la gráfica 3.2, este incremento sería mínimo, y este se podría alcanzar modificando otras condiciones de reacción; además emplear mayor cantidad de catalizador representaría un costo más alto. Por este motivo las reacciones posteriores se continuaron realizando con una cantidad de catalizador que represente el 2.59% p/p del total de la mezcla de reacción, justo como la reacción 6, que fue la que obtuvo más éxito hasta ese momento.

#### 3.4.4.5 RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

Después de haber determinado la cantidad de inhibidor, el tipo y la cantidad de catalizador adecuados, se prosiguió a realizar las reacciones 11, 12 y 13. El objetivo de estas tres reacciones fue determinar la temperatura más adecuada en la transesterificación del DEG con el acrilato de metilo; Esta variable es quizá una de las más importantes, ya que su control fue muy difícil, debido a que al cargar el catalizador a la mezcla de reacción se elevaba rápidamente la temperatura.

Todas las variables a excepción de la temperatura se mantuvieron constantes; en la tabla 3.18 se pueden apreciar las condiciones a las cuales se realizaron las reacciones 11, 12 y 13.

**Tabla 3.18.** Condiciones bajo las cuales se realizaron las reacciones 11, 12 y 13 variando la temperatura de reacción.

Variable	Reacción 11	Reacción 12	Reacción 13
Cantidad de dietilenglicol (g)	46.00	45.80	45.97
Cantidad de acrilato de metilo (g)	148.80	148.20	149.19
Cantidad de MEHQN (g)	0.16	0.16	0.16
Cantidad de cloruro de litio (g)	0.77	0.78	0.77
Cantidad de óxido de calcio (g)	4.39	4.39	4.39
Peso total de la mezcla (g)	200.13	199.33	200.48
Relación molar (DEG/AM)	1/4	1/4	1/4
<b>Temperatura de reacción (°C)</b>	<b>65</b>	<b>80</b>	<b>84</b>
Tiempo de reacción (h)	5	5	5

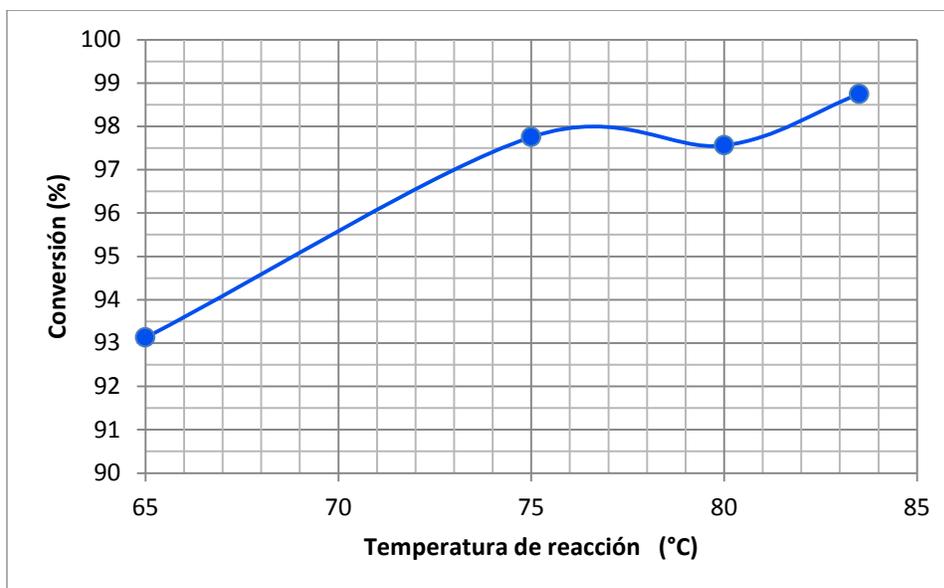
Como se puede observar, se comenzó con una reacción a 65 °C, después se llevaron a cabo las reacciones a 80 °C y una a la temperatura de reacción máxima posible, es decir, a 84.5 °C; no se realizó otra reacción a mayor temperatura ya que los compuestos acrilados tienden a polimerizar muy fácilmente a temperaturas elevadas.

Después de la purificación, los productos de cada reacción se inyectaron en el cromatógrafo de gases y sus cromatogramas muestran los mismos compuestos que en el resto de las reacciones por transesterificación; posteriormente se calculó la conversión lograda en las reacciones 11, 12 y 13 y se compararon con la reacción 6 que se realizó a 75 °C, los datos se ilustran en la tabla 3.19.

**Tabla 3.19.** Comparación de las conversiones obtenidas en las reacciones 6, 11, 12 y 13.

Variable	Reacción 11	Reacción 6	Reacción 12	Reacción 13
Temperatura de reacción	65	75	80	84
Conversión (%)	93.1	97.8	97.6	98.7

El incremento en la temperatura promedio de reacción favoreció la conversión de la reacción de transesterificación del DEG (gráfica 3.3) y se aumentó la tendencia hacia la formación del monómero bifuncional, esto se pudo apreciar en el análisis cromatográfico de las reacciones 12 y 13 que son las que se realizaron a mayor temperatura, en donde aparece un mayor porcentaje de área en el pico del DADEG, en contraparte a la reacción 11 en donde los porcentajes de área de los picos del MADEG y DADEG se encuentran aproximadamente en la misma proporción. Para apreciar claramente los resultados, se muestran los cromatogramas de dichas reacciones en el anexo D.



**Gráfica 3.3.** Variación de la conversión con respecto a la temperatura de reacción.

Por otro lado, todos los productos presentaron un ligero olor a acrilato de metilo, no obstante, no todos los productos resultaron tener la misma apariencia; por ejemplo, el producto de la reacción 11 tenía un color transparente igual al DADEG estándar, el producto de la reacción 12 también presentó un color igual al DADEG estándar, pero con el tiempo, este adquirió una coloración ligeramente blanquecina mostrando que el producto comenzó a polimerizarse; por último, el producto de la reacción 13 presentó una coloración muy blanquecina después de la purificación, por lo tanto se dedujo que el producto se polimerizó durante la reacción.

Con cada uno de los productos se realizó la formulación de un recubrimiento UV; las formulaciones UV de las reacciones 11 y 12 curaron sin ningún problema, los valores en la prueba de luz estuvieron bajos en la reacción 11, y similares a la formulación de referencia en la reacción 12, ambas pasaron la prueba de luz negra; por otra parte la formulación UV de la reacción 13 presentó un curado lento y la película se desprendió en la prueba de scratch, tampoco pasó la prueba de brillo aunque sí la de luz negra.

Analizando estos resultados, se debe mantener siempre un equilibrio entre la reactividad y la estabilidad en el producto final, puesto que, mientras más se incrementa la temperatura de reacción la conversión aumenta pero también aumenta la probabilidad a desencadenarse una reacción de polimerización.

También se concluyó que con una temperatura muy baja de reacción se obtiene una formulación que cura, no obstante la película posee bajo brillo y un poco de amarillamiento en comparación con la formulación de referencia. Por este motivo la temperatura adecuada de reacción es de 75 °C y las reacciones posteriores se continuaron realizando con esta temperatura.

### 3.4.4.6 RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA RELACIÓN MOLAR

Después de haber determinado la cantidad de inhibidor, el tipo y cantidad de catalizador y la temperatura apropiada, se prosiguió a determinar la relación másica a la cual la mayor parte del acrilato de metilo reaccione con el DEG. Hasta ese momento solo se realizaron las reacciones a una relación molar DEG/AM de 1/4; para conocer si con un menor exceso de acrilato de metilo se tendrían conversiones similares se realizó la reacción 14 a una relación molar 1/3, y para saber si se requiere mayor cantidad de acrilato de metilo para asegurar que todo el DEG se consuma, se realizó la reacción 15 a una relación molar 1/5.

Todas las variables a excepción de la relación molar se mantuvieron constantes y en la tabla 3.20 se pueden apreciar las condiciones a las cuales se realizaron estas reacciones.

**Tabla 3.20.** Condiciones bajo las cuales se realizaron las reacciones 14 y 15 variando la relación molar.

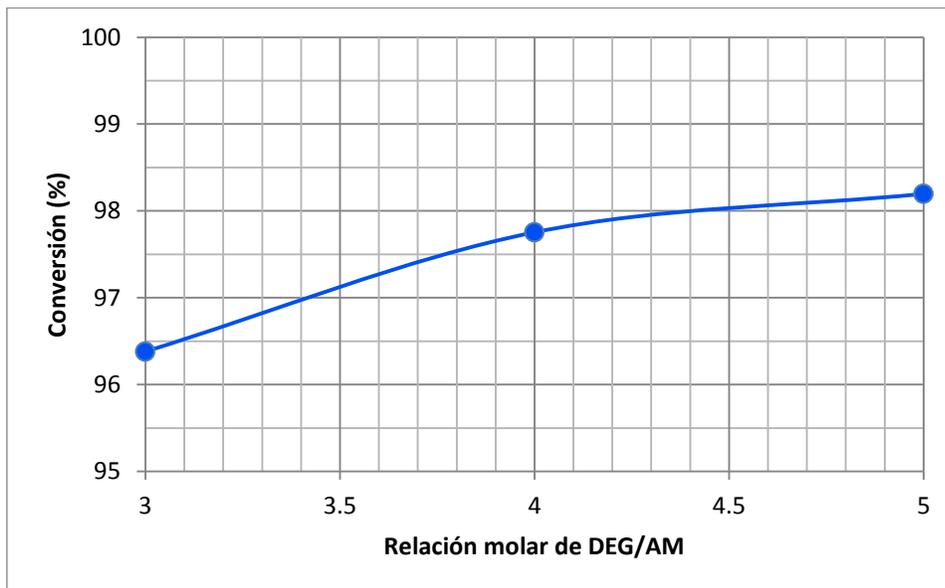
Variable	Reacción 14	Reacción 15
Cantidad de dietilenglicol (g)	56.90	38.80
Cantidad de acrilato de metilo (g)	138.30	156.90
Cantidad de MEHQN (g)	0.16	0.16
Cantidad de cloruro de litio (g)	0.77	0.78
Cantidad de óxido de calcio (g)	4.38	4.38
Peso total de la mezcla (g)	200.52	201.02
<b>Relación molar (DEG/AM)</b>	<b>1/3</b>	<b>1/5</b>
Temperatura de reacción (°C)	76.6	74.0
Tiempo de reacción (h)	5	5

Después de la purificación, los productos de cada reacción se inyectaron en el cromatógrafo de gases y sus cromatogramas muestran los mismos compuestos que en el resto de las reacciones por transesterificación; posteriormente se calculó la conversión alcanzada en estas reacciones, y se compararon con la reacción 6 que se realizó a una relación molar DEG/AM de 1/4, estos datos se ilustran en la tabla 3.21.

**Tabla 3.21.** Comparación de las conversiones obtenidas en las reacciones 6, 14 y 15.

Variable	Reacción 14	Reacción 6	Reacción 15
Relación molar (DEG/AM)	1/3	1/4	1/5
Conversión (%)	96.4	97.8	98.2

Como se puede observar la relación másica 1/5 provoca una mayor conversión, aunque este valor es muy parecido a la conversión obtenida en la relación másica 1/4 de la reacción 6 puesto que la diferencia entre ambas es mínima (gráfica 3.4). Por otro lado, en el análisis cromatográfico del producto de las reacciones 14 y 15 se puede observar la tendencia en ambos casos hacia la formación del monómero bifuncional, aunque en la reacción 15 se presenta una mayor tendencia hacia este en comparación con la reacción 14.

**Gráfica 3.4.** Variación de la conversión con respecto a la relación molar de DEG/AM.

La reacción 14 produjo un producto de color ámbar mientras que el producto de la reacción 15 presentó un color igual al DADEG estándar (figura 3.16); no obstante, éste último tuvo el inconveniente de tener mayor olor a acrilato de metilo ya que fue difícil eliminar su remanente en la destilación a presión reducida a pesar de que se empleó el mayor vacío posible por la bomba de vacío (58 cmHg), una temperatura de 70 °C y 150 rpm de agitación durante 3 h.



**Figura 3.16.** Producto obtenido en la reacción 14 y 15 respectivamente.

Después de la purificación de ambos productos, se realizó la formulación de un recubrimiento UV con cada uno de ellos, se hizo el curado de la película y se comparó con el recubrimiento UV de referencia, los productos de las reacciones 14 y 15 curaron sin ningún problema, no obstante la reacción 14 produjo una película opaca como resultado del color en el monómero sintetizado. Ambos recubrimientos pasaron la prueba de scratch, aunque no pasaron la prueba de brillo en superficie oscura.

De acuerdo a los resultados, se decidió que la relación molar DEG/AM más adecuada es la de 1/4 ya que la diferencia en cuanto a la conversión alcanzada es mínima con la reacción realizada a una relación molar 1/5 y también en ésta última la purificación no fue efectiva; también se descartó la relación molar 1/3 ya que produjo un color ambar en el producto y a su vez una película opaca.

#### **3.4.4.7 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN**

Una vez determinada la cantidad de inhibidor, el tipo y la cantidad de catalizador (LiCl/CaO) en una proporción del 2.59% p/p del total de la mezcla de reacción, la temperatura de reacción (75°C) y la relación molar de los reactivos DEG/AM (1/4), se lograron obtener conversiones superiores al 95%, lo cual indicó que se está llevando a cabo la transesterificación del DEG con el acrilato de metilo casi en su totalidad, no obstante, se debe conocer el tiempo óptimo de reacción en donde ya no se pueda maximizar la conversión del alcohol.

Para obtener el tiempo adecuado de reacción se realizó una reacción con tiempo indefinido hasta que la conversión se mantuviera constante o hasta que su variación fuese mínima, es decir, hasta que la mayor parte del dietilenglicol haya reaccionado con el acrilato de metilo.

Se realizó la reacción 16 en un reactor de 1 L con la finalidad de tomar muestras en intervalos de tiempo definidos, en la tabla 3.22 se muestran las condiciones a las cuales se realizó la reacción.

**Tabla 3.22.** Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción 16 para determinar el tiempo de reacción.

Variable	Reacción 16
Cantidad de dietilenglicol (g)	149.20
Cantidad de acrilato de metilo (g)	483.50
Cantidad de MEHQ (g)	0.52
Cantidad de cloruro de litio (g)	2.61
Cantidad de óxido de calcio (g)	14.24
Peso total de la mezcla (g)	650.08
Relación molar (DEG/AM)	1/4
Temperatura de reacción (°C)	75
Tiempo de reacción (h)	Indefinido

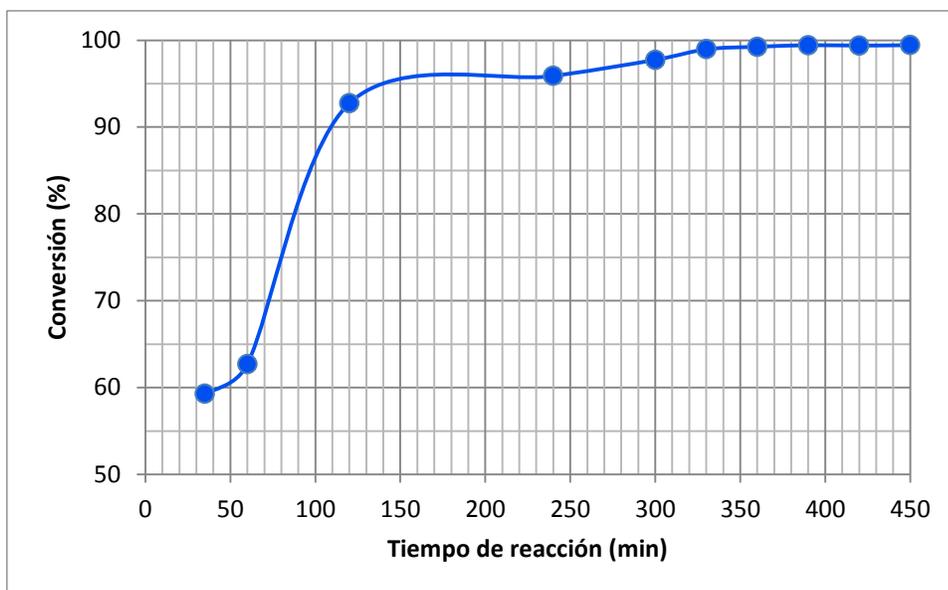
Las muestras se tomaron de la manera siguiente: la primera se tomó al tiempo cero de reacción cuando se cargó el reactor con el dietilenglicol, el acrilato de metilo y el MEHQ, la segunda muestra se tomó cuando se agregó el catalizador a los 35 minutos de reacción, las siguientes muestras se tomaron en intervalos de tiempo definido, tal como se muestra en la tabla 3.23.

**Tabla 3.23.** Variación de la conversión respecto al tiempo de reacción.

No. de muestra	Tiempo de reacción (min)	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)
1	35	0.58	59.3
2	60	1.00	62.7
3	120	2.00	92.7
4	240	4.00	95.9
5	300	5.00	97.7
6	330	5.50	99.0
7	360	6.00	99.2
8	390	6.50	99.4
9	420	7.00	99.4
10	450	7.50	99.4

Como se observa, a partir del tiempo de 330 minutos, la conversión ya no presenta variaciones significativas en su valor, por lo tanto, se decidió que el tiempo adecuado de reacción fuera justamente éste, que es en donde se presenta una conversión del 99.0%; realizar la reacción

con un tiempo más prolongado solo consumiría más energía para el procesamiento de la mezcla de reacción y se obtendrían conversiones prácticamente iguales. En la gráfica 3.5 se puede apreciar la variación de la conversión con respecto al tiempo de reacción.



**Gráfica 3.5.** Variación de la conversión con respecto al tiempo de reacción.

Una vez identificado el tiempo adecuado de reacción, se prosiguió a realizar la reacción 17 con todas las variables determinadas, esto se realizó con el fin de verificar la reproducibilidad del proceso de reacción y para verificar que se obtenga la misma conversión, en la tabla 3.24 se muestran las condiciones bajo las cuales se realizó esta de reacción.

**Tabla 3.24.** Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción 17 para ratificar datos de conversión.

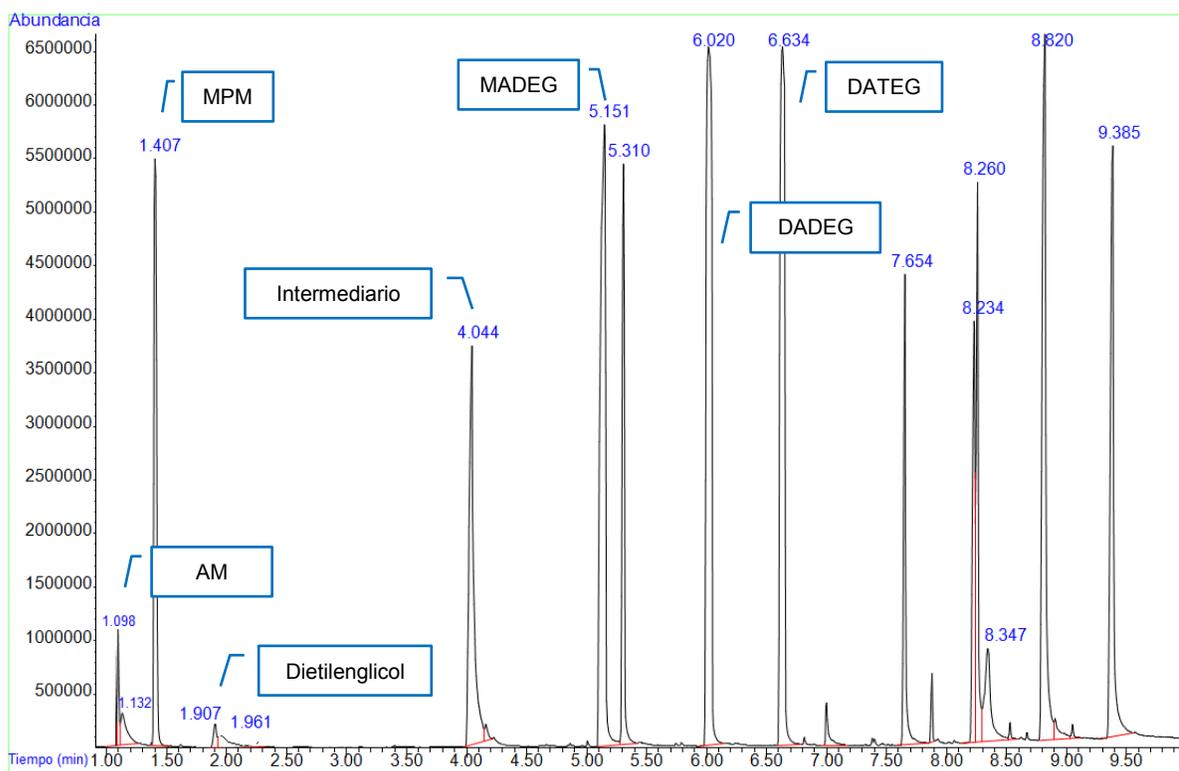
Variable	Reacción 17
Cantidad de dietilenglicol (g)	46.16
Cantidad de acrilato de metilo (g)	149.60
Cantidad de MEHQ (g)	0.16
Cantidad de cloruro de litio (g)	0.80
Cantidad de óxido de calcio (g)	4.40
Peso total de la mezcla (g)	201.13
Relación molar (DEG/AM)	1/4
Temperatura de reacción (°C)	75
<b>Tiempo de reacción (h)</b>	<b>5.5</b>

Después de la purificación, se observó un producto de color claro igual al color del DADEG estándar, la imagen del producto final y del barniz se muestran en la figura 3.17.



**Figura 3.17.** Monómero obtenido, recubrimiento UV y prueba de luz negra de la reacción final.

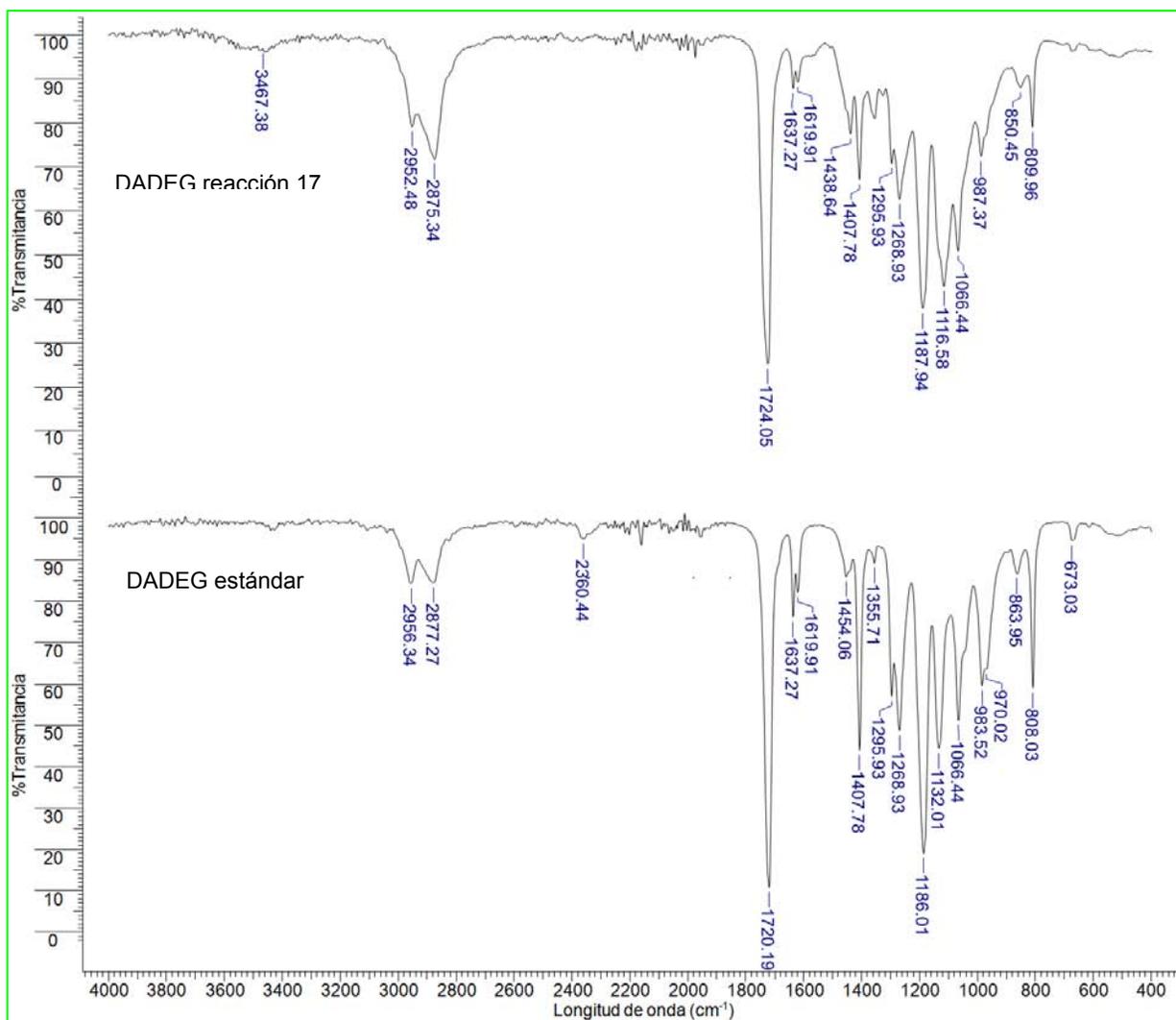
El producto se caracterizó por GC-MS y en su cromatograma aparecen los mismos compuestos que en el resto de las reacciones por transesterificación, posteriormente se calculó la conversión lograda dándonos un valor del **99.25 %**, como se esperaba, se alcanzó una conversión similar a la obtenida en la reacción 16 en el tiempo de 5.5 horas. En el análisis cromatográfico también se observó la alta tendencia hacia el monómero bifuncional y se observa una diferencia del 2.16% entre los picos de MADEG y el DADEG; el cromatograma se ilustra en la figura 3.18.



**Figura 3.18.** Cromatograma del producto de la reacción 17.

Si se compara el porcentaje de área del dietilenglicol en el cromatograma de esta reacción con el porcentaje de área del mismo en las demás reacciones (tabla 3.27) se puede apreciar un porcentaje menor, por lo tanto, se rectificó que la reacción 17 fue la más exitosa de todas.

También, se analizó el espectro infrarrojo del producto de esta reacción y se comparó con el DADEG estándar, este se ilustra en la figura 3.19.



**Figura 3.19.** Espectro infrarrojo del producto de la reacción 17 y el DADEG estándar.

Como se observa en la figura, el espectro obtenido es muy similar al del DADEG estándar, se pueden encontrar las mismas señales para los grupos metileno, éster, vinilo, para el enlace C-O-C y en la región de la huella dactilar; sin embargo, desaparece casi en su totalidad la señal en la región de los  $3,467\text{ cm}^{-1}$ , la cual es característica del grupo -OH del dietilenglicol. En comparación con las

demás reacciones, el espectro infrarrojo de esta reacción es en donde más desaparece el grupo hidroxilo, esto indica que efectivamente se logró una alta conversión.

Por otro lado, con el producto final se realizó la formulación de un recubrimiento UV, se realizó su curado y el del recubrimiento de referencia a una densidad de energía radiante de  $51.56 \text{ mJ/cm}^2$ , y se compararon entre sí; se observó un curado inmediato y la película pasó la prueba de scratch, la prueba de brillo fue similar al del recubrimiento de referencia y la película pasó de manera satisfactoria la prueba de luz negra, los valores se muestran en la figura 3.28 al final del capítulo.

Con los resultados observados en esta última reacción, se puede deducir que con un tiempo de reacción de 5.5 horas se obtiene un producto adecuado ya que este no polimerizo y obtuvo una alta conversión del DEG a DADEG.

#### **3.4.5 ANÁLISIS DE OTRAS VARIABLES EN LA SÍNTESIS DEL DADEG**

Como parte final de esta investigación, se llevó a cabo el análisis del comportamiento de otras variables que no se tomaron en cuenta en un principio debido a la factibilidad del proceso de transesterificación pero que se deben analizar para corroborar los datos de conversión en las reacciones y para entender mejor los fenómenos ocurridos dentro del sistema de reacción.

- Análisis del uso de un agente de arrastre en la reacción de transesterificación

El uso de un disolvente para asegurar la eliminación de los subproductos de las reacciones no es de uso necesario, ya que las reacciones se llevan a cabo a temperaturas por encima de los puntos de ebullición de los subproductos (metanol y agua) y en teoría tendrían que eliminarse fácilmente junto con el compuesto acrilado remanente en la purificación.

También se comprobó en las reacciones por esterificación que eliminar el agua de la mezcla de reacción produce una formulación un poco más adecuada; de esta manera, se realizó la reacción 18, solo para comprobar si emplear un agente de arrastre en la reacción por transesterificación produciría una mejor película al igual que en las esterificaciones.

Esta reacción se realizó con las mismas características de la reacción 17 y con las mismas proporciones en peso de los reactivos, pero también se agregó un 20% p/p del total de la mezcla de

reacción de ciclohexano como agente de arrastre para formar una azeótropo de bajo punto de ebullición con el metanol (54.2 °C) obtenido, en la tabla 3.25 se muestran las condiciones a las cuales se realizó la reacción 18.

**Tabla 3.25.** Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción 18 empleando un agente de arrastre.

Variable	Reacción 18
Cantidad de dietilenglicol (g)	36.69
Cantidad de acrilato de metilo (g)	119.06
<b>Cantidad de ciclohexano (g)</b>	<b>40.26</b>
Cantidad de MEHQ (g)	0.16
Cantidad de cloruro de litio (g)	0.79
Cantidad de óxido de calcio (g)	4.38
Peso total de la mezcla (g)	201.34
Relación molar (DEG/AM)	1/4
Temperatura de reacción (°C)	75
Tiempo de reacción (h)	5.5

Después de la purificación, se observó un producto de color igual al del DADEG estándar, éste olía muy poco a acrilato de metilo. El producto se analizó por GC-MS y el cromatograma mostró los mismos picos que las reacciones anteriores por transesterificación, posteriormente se calculó la conversión del DEG, la cual fue del 98.8%.

Analizando los resultados, no se obtiene una diferencia significativa en el valor de la conversión, ni tampoco se observó una apariencia distinta a los productos de las demás reacciones; en el análisis cromatográfico se observó la tendencia, al igual que en la reacción final (reacción 17) hacia el monómero bifuncional.

Al realizar la formulación de un recubrimiento UV con el producto de la reacción 18 y realizar su curado a una densidad de energía radiante de 51 mJ/cm<sup>2</sup>, se observó que la película curó y pasó la prueba de scratch, aunque se observó una película un poco opaca, lo cual se confirmó con los valores en la prueba de luz, los cuales estuvieron por debajo de la película de referencia. En la prueba de brillo negra se observó una película con menor brillo al recubrimiento de referencia.

De esta manera se llegó a la conclusión de que emplear un agente de arrastre en la mezcla de reacción no provoca un efecto positivo en el producto final ni en la formulación UV aunque se

alcance una conversión alta, además implicaría un gasto extra de materias primas, por lo tanto, se descartó esa posibilidad.

- Análisis del uso de un agente desecante en la reacción de transesterificación

En las reacciones de esterificación, se observó que el contenido de agua en el producto final provocaba películas débiles, de esa manera se realizaron las reacciones 3 y 4 empleando un agente de arrastre para eliminar el agua que pudiera interferir en la formación de una película resistente, los productos de estas dos reacciones tuvieron un menor contenido de agua (0.9% de agua en promedio) en comparación con las reacciones 1 y 2 (1.6% de agua en promedio).

En los productos de las reacciones por transesterificación, el contenido de agua en éstos fueron iguales a 0.63% en promedio y se produjeron productos que lograron formulaciones UV sin problemas de curado, por ejemplo, en la reacción 17 que fue la última se tuvo un contenido de agua del 0.60% y se obtuvo una película curada.

Ahora bien, durante el análisis cromatográfico de todos los productos se pudo observar que ya sea por esterificación o transesterificación existía la formación de un subproducto antes de la formación del MADEG, este pico se identificó en tiempos de retención aproximados a 4.1 minutos en los cromatogramas; sin embargo, el porcentaje de área de este pico en las reacciones por esterificación fue mayor a los observados en las reacciones por transesterificación; sin embargo el equipo no logró identificar el compuesto y de acuerdo a su espectro de masas se dedujo que era tetraetilenglicol, es decir, que una parte del DEG se pegó entre si durante las reacciones.

Lo anterior pudo ocurrir por el contenido de agua del DEG antes de cargar los reactivos al reactor o bien por la formación de agua como subproducto en las reacciones de esterificación, y puesto a la naturaleza higroscópica de la molécula del DEG sus moléculas lograron pegarse entre sí por el contenido agua en la mezcla de reacción, formando así, cadenas de mayor peso molecular que el dietilenglicol.

La formación de agua como subproducto es propia de la reacción esterificación, por este motivo se observan mayores porcentajes de área de este pico en estas reacciones, en la transesterificación el DEG solo absorbe agua del medio ambiente. La viscosidad de los productos de las reacciones por esterificación es mayor a las viscosidades de los productos por transesterificación debido al mayor contenido de cadenas de DEG, lo cual provoca una molécula más pesada.

El porcentaje de agua contenido en el DEG puro es de 0.9802%; por lo tanto, para verificar si es posible disminuir el porcentaje de tetraetilenglicol en el producto final se realizó la reacción 19, en donde se agregaron 5 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como agente desecante al DEG antes de realizar la reacción; este se agitó vigorosamente durante 1.5 h y posteriormente se filtró para después agregarlo al sistema de reacción; el porcentaje de humedad que presentó después de su deshidratación fue del 0.7470%, por lo tanto no se logró eliminar un porcentaje significativo de agua. Las condiciones a las cuales se realizó esta reacción se ilustran en la tabla 3.26.

**Tabla 3.26.** Condiciones bajo las cuales se realizó la reacción 19 empleando un agente desecante.

Variable	Reacción 19
Cantidad de dietilenglicol deshidratado (g)	46.27
Cantidad de acrilato de metilo (g)	150.40
Cantidad de MEHQ (g)	0.17
Cantidad de cloruro de litio (g)	0.81
Cantidad de óxido de calcio (g)	4.43
Peso total de la mezcla (g)	202.07
Relación molar (DEG/AM)	1/4
Temperatura de reacción ( $^{\circ}\text{C}$ )	75
Tiempo de reacción (h)	5.5

Después de la purificación, se observó un producto transparente igual al DADEG estándar, este olía muy poco a acrilato de metilo. El producto se inyectó en el cromatógrafo de gases y el cromatograma mostró los mismos picos que en las reacciones anteriores por transesterificación alcanzando una conversión del 98.4%; sin embargo, se esperaba que el pico mostrado en el minuto 4.10 correspondiente al tetraetilenglicol tuviese un porcentaje de área menor en comparación con las demás reacciones, lo cual no sucedió. También se esperaba que el contenido de agua en el producto fuera mucho menor al valor de la reacción 17 (0.6%), siendo éste del 0.58%, por lo tanto, no se logró eliminar al cien por ciento su contenido de agua, el cual resultó ser similar al DADEG estándar (0.532%).

La conversión alcanzada no tuvo una diferencia significativa con la reacción 17, tampoco la apariencia del producto final tuvo diferencias con los demás productos y el análisis cromatográfico muestra un cromatograma parecido al de la reacción 17 con tendencia hacia el monómero bifuncional.

Al realizar el curado de la formulación UV elaborada con el producto y al compararlo con la formulación UV de referencia, no se observó ninguna diferencia significativa; la película curó de manera apropiada, pasó la prueba de scratch, los valores en la prueba de brillo fueron similares a la formulación de referencia y la prueba de luz negra fue exitosa.

De acuerdo a los resultados presentados, se descartó la posibilidad de emplear un agente desecante para eliminar el agua en los reactivos, puesto que no existe una diferencia significativa ni en el monómero obtenido ni en el curado de la formulación UV, e incluso se tendrían costos extra en la adquisición de las materias primas.

Como parte final del presente trabajo, se muestra la tabla 3.27 en donde se dan las propiedades físicas de todos los productos de reacción y la tabla 3.28 en donde se dan las propiedades de cada formulación hecha con el producto de cada reacción, lo anterior es con el objetivo de realizar una comparación global entre las reacciones realizadas en el trabajo de investigación y su semejanza con el producto comercial empleado por Grupo Sánchez.

Tabla 3.27. Propiedades de los productos obtenidos en cada reacción.

Reacción	DEG/mezcla (g/L)	Área de pico del DEG en el producto	DEG/Producto (g/L)	Conversión (%)	Índice de yodo (%)	Porcentaje de agua (%)	Densidad @ 25°C (g/mL)	Viscosidad @ 25°C (cP)
<b>DATPG</b>	-----	-----	-----	-----	<b>4.10</b>	<b>0.20</b>	<b>1.03</b>	<b>15.00</b>
<b>DADEG estándar</b>	-----	-----	-----	-----	<b>3.28</b>	<b>0.53</b>	<b>1.12</b>	<b>16.23</b>
<b>1</b>	289.45	174,744,634	47.49	83.6	3.10	2.29	1.13	40.23
<b>2</b>	354.59	129,865,623	33.05	90.7	3.21	0.92	1.15	46.88
<b>3</b>	352.31	140,161,325	36.22	89.7	3.19	0.87	1.07	38.51
<b>4</b>	354.75	180,321,052	49.40	86.1	3.19	1.00	1.14	42.69
<b>5</b>	406.00	28,319,802	6.31	98.5	3.11	1.53	1.12	33.05
<b>6</b>	232.82	23,419,839	5.23	97.8	3.27	0.95	1.11	24.74
<b>7</b>	232.97	351,018,328	119.82	48.6	3.54	0.86	1.12	20.68
<b>8</b>	234.79	19,928,481	4.47	98.1	3.46	1.78	1.16	55.43
<b>9</b>	233.86	29,922,459	6.67	97.1	3.45	0.62	1.13	42.60
<b>10</b>	234.25	70,615,745	16.44	93.0	3.30	0.99	1.11	40.10
<b>11</b>	233.83	69,181,417	16.08	93.1	3.36	1.20	1.14	51.11
<b>12</b>	233.78	25,583,511	5.70	97.6	3.10	0.65	1.13	30.43
<b>13</b>	233.23	12,663,242	2.92	98.7	3.11	0.75	1.11	33.01
<b>14</b>	291.09	46,681,676	10.53	96.4	3.40	0.82	1.13	41.76
<b>15</b>	195.21	15,489,296	3.52	98.2	3.58	1.20	1.14	23.49
<b>16</b>	233.50	5,165,236	1.37	99.4	3.62	0.52	1.13	22.08
<b>17</b>	233.48	7,078,737	1.76	99.2	3.68	0.60	1.11	39.01
<b>18</b>	233.25	12,197,681	2.83	98.8	3.32	0.62	1.12	36.12
<b>19</b>	232.94	16,609,173	3.76	98.4	3.50	0.58	1.12	35.62

**Tabla 3.28.** Propiedades del recubrimiento UV obtenido con el producto de cada reacción.

Reacción	Densidad @ 25°C (g/ml)	Viscosidad @ 25°C (cP)	Densidad de energía radiante UV (mJ/cm <sup>2</sup> )	Calidad del curado	Brillo a 60 ° Superficie		Calidad de la película bajo luz negra	Reacción		Calidad de la película bajo luz negra
					obscura	blanca		REFERENCIA	PRODUCTO	
<b>DATPG</b>	1.08	51.31	-----	Buena	-----	-----	-----	-----	-----	Buena
<b>DADEG estándar</b>	1.10	35.41	51.6	Regular	93.7	93.8	94.4	87.7	87.7	Buena
<b>1</b>	1.12	126.77	53.0	Mala	92.2	76.8	88.3	92.2	92.2	Mala
<b>2</b>	1.13	125.75	53.0	Regular	94.6	80.0	82.4	91.0	91.0	Regular
<b>3</b>	1.14	115.76	50.0	Regular	92.0	83.0	91.9	90.2	90.2	Regular
<b>4</b>	1.14	105.48	50.0	Mala	90.1	84.1	91.5	91.5	91.5	Mala
<b>5</b>	1.11	72.29	53.0	Regular	94.8	82.5	89.4	92.0	92.0	Buena
<b>6</b>	1.11	50.07	48.8	Buena	91.4	88.2	92.0	90.2	90.2	Buena
<b>7</b>	1.11	50.25	51.0	Mala	93.5	79.7	92.7	83.0	83.0	Regular
<b>8</b>	1.13	40.30	48.8	Buena	87.9	88.2	88.3	89.2	89.2	Buena
<b>9</b>	1.11	55.86	51.0	Regular	89.2	61.2	88.2	83.7	83.7	Buena
<b>10</b>	1.11	49.67	51.0	Regular	89.4	83.0	87.1	89.3	89.3	Buena
<b>11</b>	1.12	69.33	51.0	Buena	91.9	82.8	89.9	86.4	86.4	Buena
<b>12</b>	1.12	50.16	55.0	Buena	82.3	79.5	89.9	88.5	88.5	Buena
<b>13</b>	1.11	45.5	51.6	Regular	93.3	88.1	93.1	89.9	89.9	Buena
<b>14</b>	1.12	59.49	51.0	Buena	91.6	81.0	87.0	86.8	86.8	Regular
<b>15</b>	1.12	55.5	55.0	Buena	93.1	74.9	90.8	91.7	91.7	Buena
<b>16</b>	1.11	53.37	51.6	Buena	94.3	87.6	92.6	88.3	88.3	Buena
<b>17</b>	1.11	52.2	51.6	Buena	84.2	82.3	91.8	91.0	91.0	Buena
<b>18</b>	1.12	42.44	51.0	Buena	92.0	81.8	87.5	86.8	86.8	Regular
<b>19</b>	1.12	52.46	53.0	Buena	89.6	87.4	88.6	90.4	90.4	Buena

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES

*En este capítulo se darán las conclusiones a las que se llegó una vez completada la investigación, además de algunas sugerencias para trabajos posteriores relacionados a la síntesis del diacrilato de dietilenglicol (DADEG).*

Las conclusiones a la presente investigación son las siguientes:

1. Se logró sintetizar un monómero acrilado bifuncional, que tiene propiedades físicas similares a un monómero comercial empleado en la industria de recubrimientos, este logró obtener un buen rendimiento al emplearlo en la formulación de un recubrimiento UV; este monómero emplea materias primas económicas para su producción a nivel laboratorio.
2. Los sistemas de reacción, junto con las metodologías propuestas para la síntesis del diacrilato dietilenglicol, permitieron realizar las reacciones de esterificación y transesterificación de forma segura.
3. Se logró determinar la ruta de síntesis del DADEG siendo la transesterificación la que obtuvo mejores resultados en el curado de la película.
4. Se determinó como ruta de síntesis, la transesterificación del dietilenglicol con acrilato de metilo y de acuerdo a cromatografía de gases se obtienen además del acrilato de metilo remanente y del DEG no reaccionado, una mezcla de diferentes compuestos: el metoxipropionato de metilo, tetraetilenglicol (resultado del contenido de agua en el producto), MADEG, DADEG, DATEG, dímeros y oligómeros.
5. Se determinaron las condiciones de reacción que permiten la mayor conversión del DEG al DADEG, las condiciones son las siguientes:
  - ✓ El tipo de inhibidor más adecuado para estas reacciones fue el MEHQ y la proporción adecuada es del 0.08% en peso del total de la mezcla de reacción.

- ✓ El catalizador más adecuado es una mezcla de 0.40% p/p de LiCl y 2.19% p/p de CaO respecto al total de la mezcla de reacción. La cantidad del catalizador se puede aumentar pero la variación de la conversión del DEG sería mínima, si se emplea un porcentaje menor al 2% p/p de catalizador en la mezcla de reacción, el producto tiende hacia la formación del MADEG.
  - ✓ La temperatura adecuada de reacción es de 75 °C, una temperatura de reacción más alta permite lograr conversiones más altas, pero el producto tiende a polimerizarse durante la purificación o durante su almacenamiento. Una temperatura más baja logra una conversión adecuada, sin embargo, produce una película opaca y con poco brillo.
  - ✓ La relación molar DEG/AM es de 1/4 ya que logró conversiones más altas. Usar una relación molar más baja provoca un producto viscoso de color ámbar. Una relación molar más alta provoca que en la purificación no se elimine por completo el acrilato de metilo remanente, provocando un olor desagradable en el producto y en la formulación UV.
  - ✓ El tiempo de reacción es de 5.5 horas, un tiempo de reacción más prolongado provoca conversiones iguales y se gastaría más energía en el procesamiento de la mezcla de reacción.
  - ✓ No es necesario emplear un disolvente como agente de arrastre para llevar a cabo la reacción, las reacciones que se realizaron sin disolvente alcanzaron una conversión ligeramente mayor a la alcanzada en la reacción 18 que se realizó con ciclohexano y en el curado de la formulación UV tampoco se observa alguna diferencia significativa.
  - ✓ No es necesario emplear un agente desecante en el DEG para llevar a cabo las reacciones ya que no provoca un cambio significativo en el contenido de agua en el producto. Esto se confirmó en el análisis cromatográfico, en donde el pico del tetraetilenglicol sigue apareciendo en el producto y la formulación UV no presenta ninguna diferencia.
6. Al determinar todas las condiciones de reacción se logró obtener un producto con las condiciones adecuadas de color, densidad (1.1 g/mL) y viscosidad (39.01 cP), también mediante su caracterización por GC-MS e IR se observó la alta tendencia del DEG a DADEG.

7. Al realizar la formulación UV con el producto de la reacción final (reacción 17), se obtuvieron un color, densidad (1.11 g/mL) y viscosidad (52.2 cP) similares a la formulación comercial. Al realizar el curado de la película, esta pasó la prueba de scratch, la prueba de brillo y la prueba de luz negra con resultados muy similares a la formulación UV de referencia.
8. Debido al bajo costo del dietilenglicol y del sistema catalítico final, se logró sintetizar un monómero acrilado más económico, y por lo tanto, se obtuvo una formulación UV que no contiene COV's.
9. Con los resultados obtenidos, se logró demostrar la hipótesis establecida al principio del presente trabajo de investigación.

#### 4.1 SUGERENCIAS

Los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación muestran que el proceso de transesterificación del DEG es viable desde el punto de vista técnico y económico, sin embargo, es importante mencionar las mejoras que se pueden realizar a este trabajo para que en futuras investigaciones se tomen en cuenta y permitan mejorar el proceso.

1. Para mejorar la purificación se debe aplicar más vacío ya que el empleado no bastó para retirar todo el acrilato de metilo remanente, puesto que en la mayoría de las reacciones se obtuvo un producto con un poco de olor al compuesto acrilado.
2. Para poder establecer si este proceso se puede realizar a nivel industrial, se deben realizar más ensayos, también se sugiere estudiar el comportamiento de la reacción a una escala mayor, por ejemplo, en un reactor de 5L. No obstante, los resultados obtenidos sientan las bases para entender el comportamiento de la esterificación y transesterificación del DEG con compuestos acrilados.
3. Es importante continuar realizando pruebas para lograr que el proceso se vuelva lo más viable tanto técnica y económicamente, por lo tanto, se sugiere realizar un estudio económico en investigaciones posteriores.

**BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Clean Air Technology Center, *“Revestimientos, tintas y adhesivos curados con ultravioleta y haz de electrones”*, Clean Air Technology Center (CATC), Carolina del Norte, EE. UU., 2004.
- [2] Schwalm, Reinold., *“UV Coatings. Basic, recent developments and new applications”*, Amsterdam, Elsevier Science, 2006.
- [3] Secretaria de Economía, Sistema de información arancelaria vía internet. *“Sistema de información arancelaria vía internet”*, Diciembre 10, 2014. <http://www.economia-snci.gob.mx/>.
- [4] Grupo Sánchez S. A. de. C. V., *“Desarrollo de un proceso para la producción de una resina epóxica acrilada utilizada en la fabricación de tintas y barnices UV”*. México, Distrito Federal, 2014.
- [5] Schwalm, Reinhold., *“Radiation-Curing Polymer Systems”*, Elsevier B.V., 2012, Polymer Science: A Comprehensive Reference, Vol. 10, pp. 567-579.
- [6] Fouassier, J. -P., *“Photoinitiation, photopolymerization and photocuring: Fundamentals and applications”*, Munich Vienna, Hanser Publishers, 1995.
- [7] Fouassier, J. P. and Rabek, J. F., *“Radiation curing in polymer science and technology, Vol. I: Fundamentals and methods”*, Inglaterra, Elsevier Applied Science, 1993.
- [8] Secretaria del Medio Ambiente. Norma Ambiental para el Distrito federal PROY-NADF-011-AMBT-2013, que establece los Límites Máximos Permisibles de Emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles., México, Distrito Federal, Gaceta Diario Oficial de la Federación, 2013.
- [9] Shukla, V. and Bajpai, M., *“Review of basic chemistry of UV-curing technology”*, 2004, Pigment & Resin Technology, Vol. 33, No. 5, pp. 272–279.
- [10] Fessenden, Ralph J. y Fessenden, Joan S., *“Química orgánica”*, Boston EE. UU., Grupo Editorial Iberoamericana, 1982.
- [11] Decker, Christian., *“UV-radiation curing chemistry”*, 2001, Pigment & Resin technology, Vol. 10, No. 5, pp. 278-286.
- [12] Mehnert, R., *“UV & EB Curing Technology & Equipment. Vol. I”*, London, John Wiley & Sons Ltd., 1998.
- [13] Ann, Jo and Willard, Kurt., *“UV & EB chemistry and technology”*, Cytec, RadTech printer’s guide, pp. 1-8.
- [14] Shukla, V., et al., *“Review of basic chemistry of UV-curing technology”*, 2004, Pigment & Resin technology, Vol. 33, No. 5, pp. 272-279.

- [15] Kulkarni, R. D., Chaudhari, M. E. and Mishra, S., “*UV cure acrylate monomers: synthesis, analysis and storage*”, 2013, Pigment & Resin Technology, Vol. 42, No. 1, pp. 53-67.
- [16] Kulkarni, R. D., Chaudhari, M. and Mishra, S., “*UV curable acrylate monomers: structure-activity relationship and selection criterion*”, 2010, PAINTINDIA, Vol. LX, No. 6, pp. 57-76.
- [17] Marraffa, J. M., “*Diethylene Glycol*”, New York, 2005, Elsevier, Vol. 2, pp. 36–38.
- [18] Molinero Merino, Laura., “*Producción de monoglicéridos por esterificación de glicerina con ácidos cinámico y p-metoxicinámico*”, Madrid, Universidad Complutense de Madrid, 2012.
- [19] Vollhardt, K. Peter C., “*Química orgánica*”, Barcelona, Ediciones Omega S.A., 1992.
- [20] Morrison, Robert Thornton y Boyd, Robert Neilson., “*Química orgánica*”, Boston, Fondo Educativo Interamericano, 1976.
- [21] Aliseda Montero, Rodrigo., “*Estudio de la transesterificación de aceite vegetal con metanol*”, Madrid, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, 2002.
- [22] Fritz, Schlosser, et al., “*Method for preparing esters of acrylic acid and methacrylic acid by transesterification*”, USA Patent, US 560/217, 1987.
- [23] Avery, H. E., “*Cinética química básica y mecanismos de reaccion*”, Barcelona, Editorial Reverté S. A., 2002.
- [24] Rammohan, Pal, Sarkar, Taradas and Khasnabis, Shampa., “*Amberlyst-15 in organic synthesis*”, India, Department of Chemistry, Archarya Jagadish Chandra Bose College, 2012.
- [25] Shanmugam, S., Viswanathan, B. and Varadarajan, T. K., “*Esterification by solid acid catalysts-a comparison*”, 2004, Journal of Molecular Catalysis, No. 223, pp. 143-147.
- [26] Shi-di, Yang and Fu-min, Wang., “*Catalytic synthesis of diethylene glycol diacrylate by activated carbon supported tungstophosphoric acid*”, 2002, Revista de la Universidad del Noroeste, Departamento de Química del Colegio para mestros Weinan, China, Vol. 32, No. 4.
- [27] Benderly, Abraham, Ryan, Michael R. and Weyler, Donald R., “*Transesterification process for production of (meth) acrylate ester monomers*”, USA Patent, US 2007/0287841 A1, 2007.
- [28] Torres Rodríguez, Daniela Alejandra. “*Estudio del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> modificado químicamente con Cs como posible catalizador en la producción de biodiesel a partir de aceite de jatropha y como posible captor de CO<sub>2</sub>*”, México, D.F., Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, 2014.

- [29] Sandler, Stanley R., et al., *"Polymer synthesis and characterization: a laboratory manual"*, San Diego, California, Academic Press, 1998.
- [30] ATOFINA Chemicals Inc, et al., *"Ésteres de acrilato: resumen de seguridad y manejo"*, Estados Unidos, Comité Inter Compañías para la Seguridad y el Manejo de Monómeros Acrílicos, ICSHAM, Mayo de 2003.
- [31] Corporation, BASF, et al., *"Ácido acrílico: resumen de seguridad y manejo"*, Estados Unidos, Comité Inter Compañías para la Seguridad y el Manejo de Monómeros Acrílicos, ICSHAM, 2013.
- [32] Pavia, Donald L., *"Organic laboratory techniques: a microscale approach"*, Florida, Saunders College Publishing, 1995.
- [33] Díaz Gómez, Mauricio y Saboyá Callejas, César Augusto., *"Desarrollo de un barniz de secado por luz ultravioleta para el sector de las artes gráficas en Colombia"*, Colombia, Universidad Nacional de Colombia, Noviembre de 2013.
- [34] Conley, R. T., Calderon Martínez, J. y Avendaño Ruiz, R., *"Espectroscopía Infrarroja"*, Madrid, Alhambra, S. A., 1979.
- [35] Gutiérrez, M. C. y Droguet, M., *"La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: Identificación de compuestos causantes del mal olor"*, Madrid, 2002, Boletín Intexter (U.P.C.), No. 122, pp. 35-41.
- [36] Storch de García y Asensio, J. M., *"Fundamentos de la cromatografía de gases"*, Madrid, Alhambra, S. A., 1975.
- [37] Whittaker, David., *"Interpreting organic spectra"*, Liverpool, Royal Society Chemistry, 2000.
- [38] McMurry, John., *"Química orgánica"*, México, International Thomson Editores S.A. de C.V., 2001.

**ANEXO A**  
**NORMAS CONSULTADAS****A1. NORMA AOA 28.021 (1984), PARA MEDIR ÍNDICE DE YODO (MÉTODO HANUS)****➤ Objetivo**

Determinar el grado de insaturación de grasas, aceites y compuestos acrilados.

**➤ Definiciones**

Es una medida de la insaturación (dobles enlaces) de grasas, aceites o compuestos acrilados, expresado como número de centigramos de yodo absorbidos por un gramo de muestra (% de índice de yodo absorbido).

**➤ Equipos y aparatos**

1. Matraces Erlenmeyer de 250 mL
2. Una bureta de 50 mL
3. Un matraz balón de 1 L
4. Pipeta volumétrica de 15 y 10 mL
5. Balanza analítica
6. Probeta de 50 mL

**➤ Reactivos**

1. Agua destilada hervida y fría
2. Hexano o ciclohexano GR.
3. Yoduro de potasio GR (lentejas)
4. Ácido acético glacial GR.
5. Almidón
6. Tiosulfato de sodio pentahidratado GR.
7. Yodo metálico GR.
8. Solución HANUS
9. Yoduro de potasio al 15 %
  - 9.1. Disolver 75 g de yoduro de potasio en 500 mL de agua destilada
10. Solución de almidón al 1%

- 10.1. Disolver 1 g de almidón en 100 mL de agua destilada. Es necesario, primero, hacer una pasta con la cantidad indicada de almidón y unas gotas de agua destilada fría. Luego, agregar agua hirviendo y dejar ebullición otros 10 minutos. Enfriar y usar.
- 11.1 En un matraz balón de 1000 mL pesar 25 g de tiosulfato de sodio, agregar 500 mL de agua destilada previamente hervida y fría, agitar vigorosamente y seguir agregando agua hasta aforar a 1 L.
- 11.2 Valoración
- 11.2.1 Usando como sustancia patrón  $I_2$ .
- 11.2.2 En un matraz Erlenmeyer de 250 mL, pesar en una balanza analítica 6 g de yoduro de potasio, agregar 30 mL de agua destilada hervida y fría, agitar hasta completar la disolución. Una vez disuelto pesar con exactitud de 4 dígitos de 0.4 a 0.5 g de  $I_2$ . Agitar y poner al abrigo de la luz por 15 min. Después de transcurrido el tiempo titular con la solución de tiosulfato de sodio previamente preparada. Cuando el color de la solución en el matraz sea de un amarillo paja, agregar 1 mL de la solución de almidón y seguir titulando hasta que desaparezca el color oscuro.

## 12 Cálculo de la normalidad

$$N_{\text{Tiosulfato de sodio}} = \frac{W_{I_2^0}}{0.127 \times Vol_{\text{Tiosulfato}}}$$

### ➤ Procedimiento

1. En un matraz Erlenmeyer de 250 mL pesar 2.0 g de muestra
2. Adicionar 10 mL de hexano o ciclohexano, luego 15 mL de solución HANUS y agitar.
3. Reposar al abrigo de la luz 30 min.
4. Adicionar 10 mL de yoduro de potasio al 15 % y 50 mL de agua destilada.
5. Titular con solución de tiosulfato de sodio hasta un color amarillo paja y adicionar 1 mL de indicador de almidón, seguir titulando hasta que desaparezca la coloración oscura.
6. Correr un blanco el cual contiene todas las soluciones excepto la muestra.

### ➤ Cálculos

$$\text{Índice de yodo} = \frac{(V_B - V_M) \times N_{TIO} \times 0.127 \times 100}{Peso_{EpoX}}$$

Donde:  $V_B$  = Consumo en (mL) de solución de Tiosulfato 0.1 N requeridos para el blanco.

$V_M$  = Consumo den (mL) de solución de Tiosulfato 0.1 N requeridos para la muestra.

$N_{TIO}$  = Normalidad de la solución de Tiosulfato de Sodio 0.1 N.

$Peso_{EpoX}$  = Peso de la muestra en g.

## ANEXO B

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### B1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS Y DE LAS FORMULACIONES

La caracterización se puede dividir en física y química, así como en técnicas para identificar los compuestos presentes en los productos; generalmente, se realiza tanto a los recubrimientos UV como a las materias primas, a continuación se describen las técnicas empleadas en el trabajo de investigación.

##### B1.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

Las características físicas de algunos monómeros multifuncionales se registran en la tabla B1. La viscosidad de un recubrimiento gobierna las características en la formación de la película, por eso es indispensable tener un control adecuado de la viscosidad no solo en el recubrimiento UV, sino también, en las materias primas como los oligómeros y monómeros. Esta se mide mediante la viscosidad cinemática, [expresada en  $m^2/s$  o Stokes (St)]. Un equipo para determinar la viscosidad cinemática, es la copa Zahn. Por lo tanto, la viscosidad dinámica se puede calcular a partir de la viscosidad cinemática por la multiplicación de esta con la densidad ( $kg/m^3$ ).

*Tabla B1. Algunas propiedades físicas de monómeros usados en formulaciones UV.*

Características físicas	TAPE	TATMP	DAHD	DATPG	TAGP	TMATMP
Apariencia	Líquido claro					
Viscosidad (cP) a 25 °C	342	106	9	15	95	44
Agua (% p/p)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Color, Pt-Co (APHA)	250	60	50	150	75	40
Densidad a 25 °C	1.15-1.19	1.09-1.12	1.01-1.03	1.02-1.05	1.08-1.1	1.061

El color del monómero acrilado es un atributo importante, ya que un monómero con alta coloración puede provocar una película amarillenta. El color se mide por el índice Gardner, Pt-Co (APHA). Este Índice es una escala visual y va desde 1 para el más ligero a 18 para el más oscuro.

## B1.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La caracterización química es empleada en las materias primas como los oligómeros y monómeros acrilados; estas técnicas incluyen índice de yodo (ASTM D1959-97, AOAC28.021), el cual representa la magnitud de la doble insaturación, es decir, el número total de dobles enlaces presentes en el oligómero y/o monómero. A medida que avanza la reacción se incrementa el valor de este índice hasta llegar a un punto constante. Mientras más funcional sea un monómero mayor será el valor de índice de yodo, ya que su estructura tiene mayor cantidad de dobles enlaces, por ejemplo para el DATPG es igual a 4.10%, mientras que para el TATMP es 4.14%.

## B1.3 CARACTERIZACIÓN POR CROMATOGRAFÍA DE GASES Y ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Para caracterizar los productos de reacción de los ensayos realizados durante esta investigación, se empleó la cromatografía de gases masas y la espectroscopia infrarroja, esto con la finalidad de conocer la conversión lograda en cada ensayo y así encontrar las condiciones de reacción más eficientes para sintetizar el DADEG. Por lo tanto, a continuación se describen estas técnicas:

- *Cromatografía de gases*

Esta técnica se emplea para confirmar la presencia o ausencia de un compuesto en una muestra determinada. Esto se lleva a cabo por comparación del cromatograma de la sustancia pura con el de la muestra, siempre que las condiciones para la obtención de ambos sean idénticas<sup>[35]</sup>. También se utiliza la cromatografía de gases para establecer la cantidad de componentes presentes en una muestra, empleando curvas de calibración de los correspondientes patrones.

En cromatografía de gases, la muestra se inyecta en la fase móvil, (generalmente helio). El gas portador arrastra a los componentes a lo largo de la fase estacionaria que se encuentra en una columna, donde se producen de forma paulatina y sucesiva, los procesos de retención y liberación de los componentes a distintas velocidades<sup>[36]</sup>.

Cada compuesto presente en la muestra tiene una diferente afinidad hacia la fase estacionaria, lo que permite su separación: los componentes fuertemente retenidos por esta fase se

moverán lentamente en la fase móvil, mientras que los débilmente retenidos lo harán rápidamente. Un factor clave en este equilibrio es la presión de vapor de los compuestos (en general, a mayor presión de vapor, menor tiempo de retención en la columna). Como consecuencia de esta diferencia de movilidad, los diversos componentes de la muestra se separan en bandas que pueden analizarse tanto cualitativa como cuantitativamente mediante el empleo de los detectores seleccionados.

- *Espectrometría de masas*

Esta técnica proporciona información acerca de la estructura de una molécula. Puede decirnos el peso molecular de una sustancia, y puede detectar la presencia de diversos compuestos, es muy posible deducir la estructura de un componente desde su espectro de masas <sup>[37]</sup>.

En un espectrómetro de masas, la muestra, que se encuentra en estado gaseoso, es bombardeada con electrones de energía suficiente como para exceder el primer potencial de ionización del compuesto. La colisión entre una molécula orgánica y uno de estos electrones de alta energía da lugar a la pérdida de un electrón de la molécula y a la formación de un ion orgánico. Los iones orgánicos que se producen en este bombardeo con electrones de alta energía son inestables y se rompen en fragmentos menores, del tipo radicales libres y otros iones. El espectro de masas es una representación gráfica de la abundancia (cantidades relativas de los fragmentos cargados positivamente) frente a la relación masa-carga ( $m/z$ ) de los fragmentos. Desde el punto de vista práctico, un espectro de masas es entonces una representación gráfica de la masa de las partículas frente a su abundancia relativa <sup>[10]</sup>.

- *Cromatografía de gases acoplada a masas*

La asociación de las dos técnicas, GC (“Gas Chromatography”) y MS (“Mass Spectrometry”) da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación e identificación de mezclas complejas. En resumen, una mezcla de compuestos inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados, que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas.

En este proceso, el espectrómetro de masas, además de proporcionar los espectros, actúa como detector cromatográfico al registrar la corriente iónica total generada en la fuente iónica, cuya

representación gráfica constituye el cromatograma; la corriente iónica generada por todos los iones da lugar a un pico de área proporcional a la concentración del compuesto detectado.

- *Espectroscopia infrarroja*

La espectroscopia es el estudio de las interacciones entre la energía radiante y la materia. Las longitudes de onda a las cuales un compuesto orgánico absorbe energía radiante dependen de la estructura del compuesto <sup>[10]</sup>.

La espectroscopia infrarroja se ha convertido en un instrumento indispensable como fuente de datos estructurales de sustancias orgánicas. En sistemas orgánicos, se aplica como técnica cuantitativa y cualitativa<sup>[34]</sup>. Esta técnica es la mejor manera de identificar grupos funcionales en una molécula. Mide la absorción por una sustancia de la radiación en la región de 4,000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , es decir, radiación infrarroja desde los 2.5 a 16  $\mu\text{m}$  ( $1 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{cm}$ ).

El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de longitud de onda o de frecuencia, contra el por ciento de transmitancia (%T) o absorbancia (%A). Cuando una muestra no absorbe radiación a una longitud de onda en particular, se registra como un 100 %T (idealmente). La absorción de radiación a una longitud de onda dada origina un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto el espectro en forma de un pico o banda de absorción.

Los núcleos de los átomos enlazados por uniones covalentes, experimentan vibraciones de modo similar a dos pelotas unidas por un resorte, cuando las moléculas absorben radiación infrarroja, la energía adquirida causa un aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados: la molécula se sitúa en un estado vibracional excitado. La exacta longitud de onda a la que cierto tipo de enlace presenta absorción depende del tipo de vibración del enlace <sup>[37, 38]</sup>.

La región situada entre 1,400 y 4,000  $\text{cm}^{-1}$ , en la parte izquierda de un espectro, es de especial utilidad para la identificación de los grupos funcionales. Las absorciones que aparecen en esta zona, proceden fundamentalmente de las vibraciones de alargamiento. La zona situada a la derecha de los 1,400  $\text{cm}^{-1}$  es notablemente compleja, debido a que en ella aparecen bandas vibracionales tanto de alargamiento como de flexión. A causa de ello, no pueden efectuarse correlaciones seguras entre bandas de absorción y grupos funcionales determinados. Sin embargo, cada compuesto orgánico tiene una absorción característica en esta región. Por lo tanto, esta parte del espectro se denomina como la región de las huellas dactilares.

## B2. CARACTERIZACIÓN DE LA RED

La caracterización de las redes (película curada) se limita principalmente al análisis de las propiedades físicas y mecánicas y su respuesta a los efectos de los productos químicos o impactos físicos, sobre la superficie del revestimiento; esta se puede clasificar en caracterización física y caracterización química, para fines de este trabajo solo se estudió la caracterización física.

### B2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LA RED

Las propiedades físicas de los revestimientos son dependientes de las estructuras de red obtenidas como una función de la composición química y la densidad de reticulación. A continuación se describen los métodos de ensayo realizados en el presente trabajo de investigación.

- *Resistencia al rayado o “scratch”*

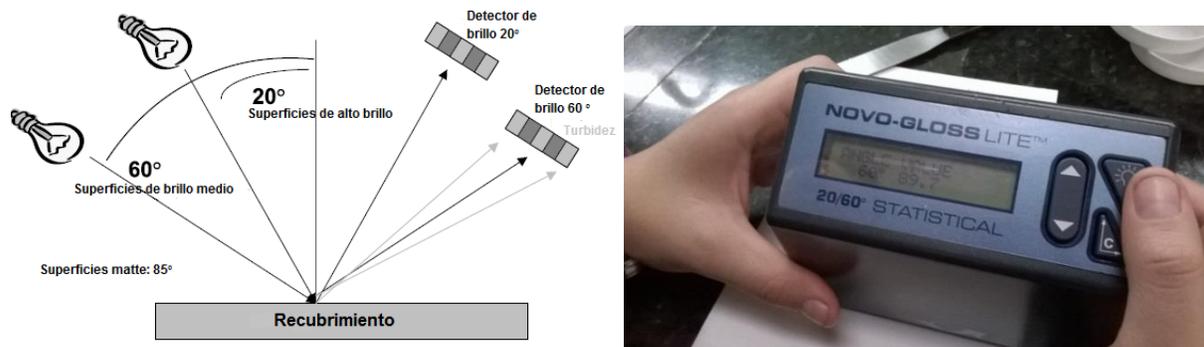
Esta prueba mide la mecánica de la superficie de los recubrimientos por indentación vertical con una punta afilada bajo fuerzas definidas o simplemente con las uñas de la persona. Dichas pruebas simulan las condiciones a las cuales un revestimiento pueda ser sometido a arañazos, como los rasguños que ocurren durante el lavado de autos; a golpes de piedras, o por el simple contacto de superficies filosas con el recubrimiento. En este trabajo la resistencia al rayado se realizó con el rascado manual en la superficie del recubrimiento.

Cuando una superficie no está curada por completo, el rayado es notable y se dice que la película está tierna debido a que la luz UV no logró penetrar en toda la película y no se pudo activar el proceso de polimerización por radicales libres, también puede ocurrir que los compuestos acrilados no son lo suficientemente reactivos como para activar el entrecruzamiento.

- *Prueba de brillo óptico*

Las superficies pueden o no ser brillosas de acuerdo al requisito de aplicación del recubrimiento; pueden ser muy brillosas con el fin de darle un acabado llamativo a las superficies de revistas, cajas, libros, empaques, folletos, madera, etc., o pueden ser poco brillosas para darles un acabado mate.

Esta prueba verifica que la superficie curada refleje el brillo de la luz que incide sobre ella, es decir, mide la capacidad de una superficie para reflejar la luz (brillo). La medida de un brillo aceptable se estima en  $60^\circ$  como mínimo y puede llegar hasta  $90^\circ$  en excelentes casos. En este trabajo de investigación se utilizó un equipo de brillo manual NOVO-GLOSS LITE 20/60°. Normalmente las mediciones se hacen a un ángulo de incidencia de  $60^\circ$  sobre la superficie del sustrato tal como se muestra en la figura B2. De esta manera cuando una película es opaca o está muy rayada presenta valores de brillo muy bajos.



**B2.** Principio de medición del brillo y equipo empleado.

➤ *Inspección visual en luz negra*

Esta prueba se realiza en un cuarto oscuro para observar la superficie del sustrato bajo el efecto de la luz negra ultravioleta, la cual da un aspecto fluorescente. Esta prueba nos da información sobre el envejecimiento de la película, es decir que tan amarillenta se encuentra la superficie. Mientras menos brillo tenga la película bajo la luz negra, más amarillenta se encuentra. En la figura B3 se muestra el equipo empleado para esta prueba.



**B3.** Equipo empleado para la inspección visual en luz negra.

**ANEXO C**  
**PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS****C1. Ácido acrílico**

Se trata del ácido carboxílico insaturado más simple, en su estado puro, se trata de un líquido corrosivo, incoloro y de olor penetrante. Es miscible con agua, alcoholes, éteres y cloroformo. Se produce a partir del propileno, un subproducto gaseoso de la refinación del petróleo. Por encima de los 54°C pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire. La sustancia se polimeriza fácilmente debido al calentamiento intenso, bajo la influencia de la luz, oxígeno, agentes oxidantes tales como peróxidos u otros activadores (ácidos, sales de hierro) con peligro de incendio o explosión; Algunas de sus propiedades se muestran en la tabla C1.

**Tabla C1.** *Propiedades del ácido acrílico.*

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Fórmula molecular	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Peso molecular (g/mol)	72.06
Densidad a 25 °C (g/mL)	1.051
Viscosidad a 20 °C (cP)	1.3
Punto de ebullición (°C)	139
Punto de fusión (°C)	13
Punto de flama (°C)	83.775
Precio (\$/kg)	35.76

## C2. Ácido fosfotúngstico

El ácido fosfotúngstico (o fosfowolfrámico) es corrosivo y se presenta, a temperatura ambiente, como un sólido color blanco a amarillo-verdoso, el polvo es inodoro, no es tóxico, pero es ligeramente irritante. Es en solución actúa como un catalizador homogéneo, y como un catalizador heterogéneo "soportado" en un substrato por ejemplo, alúmina, sílice; algunas de sus propiedades se muestran en la tabla C2.

**Tabla C2.** Propiedades del ácido fosfotúngstico.

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	$H_3PW_{12}O_{40}$
Peso molecular (g/mol)	2,880.2
Densidad a 25 °C (g/mL)	No encontrada
Viscosidad a 20 °C (cP)	No aplica
Punto de ebullición (°C)	89
Punto de fusión (°C)	No encontrado
Punto de flama (°C)	No encontrado
Precio (\$/kg)	20,160

## C3. Acrilato de metilo

Es un líquido incoloro, de olor acre, este puede polimerizar espontáneamente debido al calentamiento suave, bajo la influencia de luz y en contacto con peróxidos. Reacciona violentamente con ácidos fuertes, bases fuertes y oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión. Las mezclas vapor/aire son explosivas, algunas de sus propiedades se muestran en la tabla C3.

**Tabla C3.** Propiedades del acrilato de metilo.

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	$C_4H_6O_2$
Peso molecular (g/mol)	86.09
Densidad a 20 °C (g/mL)	0.954
Viscosidad a 25 °C (cP)	0.49
Punto de ebullición (°C)	80
Punto de fusión (°C)	-75
Punto de flama (°C)	-2
Precio (\$/kg)	44.70

#### C4. Amberlyst-15

Es un catalizador heterogéneo en forma de gránulos de color amarillo claro y sirve tanto para catalizar las reacciones en medio ácido o básico, estas reacciones incluyen la alquilación, la condensación, esterificación, eterificación, hidratación, y la hidrogenación. Algunas de sus propiedades se muestran en la tabla C4.

**Tabla C4.** Propiedades del amberlyst-15.

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	$(C_{10}H_{10})_n.(C_8H_8O_3S)_m$
Peso molecular (g/mol)	314.39
Densidad a 20 °C (g/mL)	1.2
Viscosidad a 25 °C (cP)	No aplica
Punto de ebullición (°C)	No aplica
Punto de fusión (°C)	No aplica
Punto de ignición (°C)	427
Precio (\$/kg)	4,064
Temperatura máxima de operación (°C)	120

#### C5. Cloruro de litio

Es una sal formada por cloro y litio en proporción 1:1, se presenta como un polvo blanco que se comporta como un compuesto iónico típico. Este un compuesto inorgánico que posee una elevada higroscopicidad, por lo que es un muy buen desecante. Es más soluble en disolventes orgánicos polares como el metanol y la acetona que el cloruro sódico o el cloruro potásico. El cloruro de litio puede proporcionar una fuente de iones de cloruro, algunas de sus propiedades se muestran en la tabla C5.

**Tabla C5.** Propiedades del cloruro de litio.

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	LiCl
Peso molecular (g/mol)	42.39
Densidad a 20 °C (g/mL)	2.070
Viscosidad a 25 °C (cP)	No aplica
Punto de ebullición (°C)	1,360
Punto de fusión (°C)	605
Precio (\$/kg)	74.51

## C6. Diacrilato de dietilenglicol estándar

Monómero acrílico bifuncional ramificado, es empleado en recubrimientos, adhesivos, placas de impresión del tipo prepolímero. Se presenta como un líquido claro y tiene un olor característico dulce. Algunas de sus propiedades se muestran en la tabla C6.

**Tabla C6.** *Propiedades del diacrilato de dietilenglicol estándar.*

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Fórmula molecular	$C_{10}H_{14}O_5$
Peso molecular (g/mol)	214.22
Densidad a 25 °C (g/mL)	1.118
Viscosidad a 25 °C (cP)	16.23
Humedad (%)	0.532
Punto de ebullición (°C)	162
Punto de fusión (°C)	No encontrado
Punto de flama (°C)	113
Precio (\$/kg)	6,869.40

## C7. Dietilenglicol

El dietilenglicol es un líquido incoloro, higroscópico e inodoro y miscible en agua; se utiliza en la fabricación de resina poliéster insaturada, resina PET, sistemas de poliuretano, aditivos para textiles, tintas y solventes, polietilenglicoles, pigmentos y colorantes, entre otros. Algunas de sus propiedades se muestran en la tabla C7.

**Tabla C7.** *Propiedades del dietilenglicol.*

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Fórmula molecular	$C_4H_{10}O_3$
Peso molecular (g/mol)	106.12
Densidad a 20 °C (g/mL)	1.118
Viscosidad a 20 °C (cP)	35.7
Humedad (%)	0.98
Punto de ebullición (°C)	245
Punto de fusión (°C)	-10
Punto de flama (°C)	123
Precio (\$/kg)	23

## C8. Hidroquinona

La hidroquinona o 1,4-dihidroxibenceno es una sustancia de textura pulverulenta, aspecto cristalino y color blanco. Es utilizada como intermediario de síntesis con aplicación en las industrias de: colorantes y pigmentos, productos farmacéuticos; puede ser también aplicada como inhibidor de la polimerización y como aditivo para el tratamiento de aguas. Algunas de sus propiedades se muestran en la tabla C8.

*Tabla C8. Propiedades de la hidroquinona.*

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Fórmula molecular	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Peso molecular (g/mol)	110.11
Densidad a 20 °C (g/mL)	1.332
Viscosidad a 20 °C (cP)	No aplica
Punto de ebullición (°C)	285
Punto de fusión (°C)	172-175
Punto de flama (°C)	165
Precio (\$/kg)	934.5

## C9. Monometil éter de hidroquinona

Se presenta como copos blancos, es soluble en alcohol, éter, acetona, benceno y acetato de etilo, ligeramente soluble en agua, este actúa como un poderoso inhibidor de la polimerización en la síntesis para productos ultravioleta. Algunas de sus propiedades se muestran en la tabla C9.

*Tabla C9. Propiedades del Monometil éter de hidroquinona.*

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Fórmula molecular	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Peso molecular (g/mol)	124.14
Densidad a 20 °C (g/mL)	1.55
Viscosidad a 20 °C (cP)	No aplica
Punto de ebullición (°C)	243
Punto de fusión (°C)	55-57
Punto de flama (°C)	110
Precio (\$/kg)	1,576

## C10. Óxido de calcio

Se presenta como un polvo blanco higroscópico al cual se le denomina también como cal viva (o generalmente cal). Este producto se obtiene como resultado de la calcinación de las rocas calizas. Reacciona violentamente con ácidos fuertes, tricloruro de cloro o tricloruro de boro; reacciona con agua generando el calor suficiente para encender materiales combustibles. Algunas de sus propiedades se muestran en la tabla C10.

*Tabla C10. Propiedades del óxido de calcio.*

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	CaO
Peso molecular (g/mol)	56.08
Densidad a 20 °C (g/mL)	3.35
Viscosidad a 20 °C (cP)	No aplica
Punto de ebullición (°C)	2,850
Punto de fusión (°C)	2,614
Punto de flama (°C)	No aplica
Precio (\$/kg)	298

## C11. Zirconato de sodio

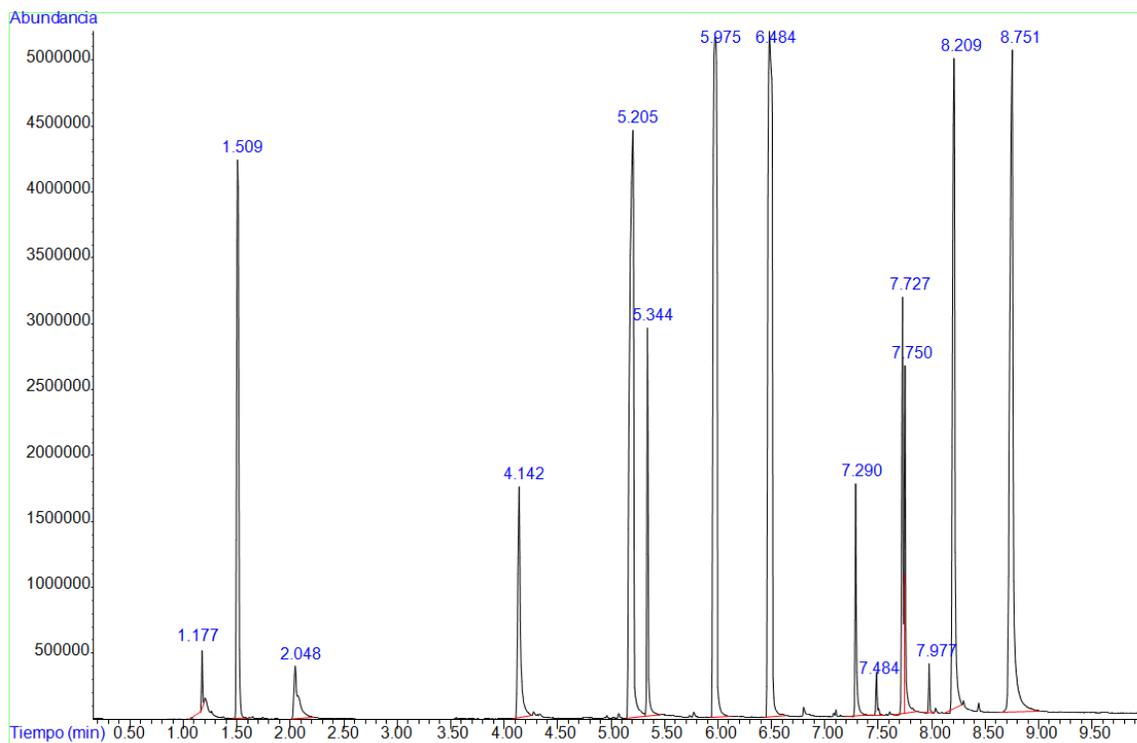
Se presenta como un polvo blanco, es un catalizador heterogéneo usando en reacciones de esterificación y transesterificación, por tratarse de un sistema heterogéneo puede separarse fácilmente del líquido que lo contiene, es amigable ambientalmente puesto que se trata de un material no corrosivo, además de que es posible reutilizarlo. Algunas de sus propiedades se muestran en la tabla C11.

*Tabla C11. Propiedades del zirconato de sodio.*

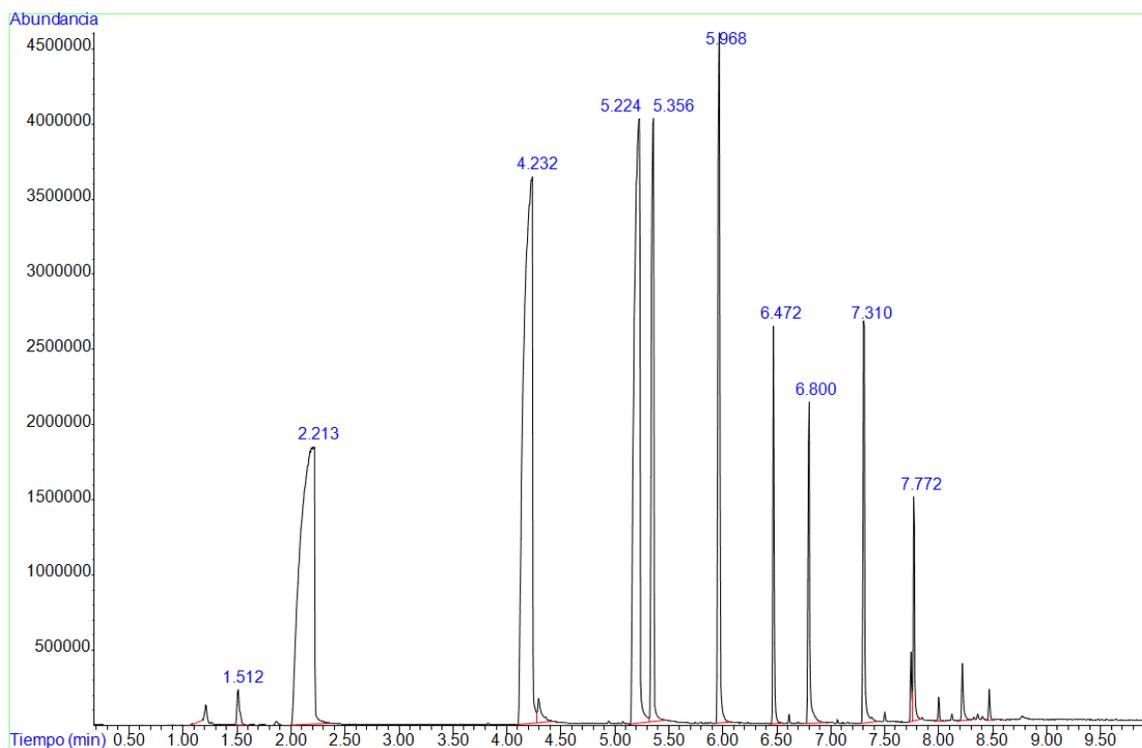
Propiedad	Valor
Fórmula molecular	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>
Peso molecular (g/mol)	185.20
Densidad a 20 °C (g/mL)	No encontrada
Viscosidad a 20 °C (cP)	No encontrada
Punto de ebullición (°C)	No encontrada
Punto de fusión (°C)	No encontrada
Punto de flama (°C)	No aplica
Precio (\$/kg)	No encontrado

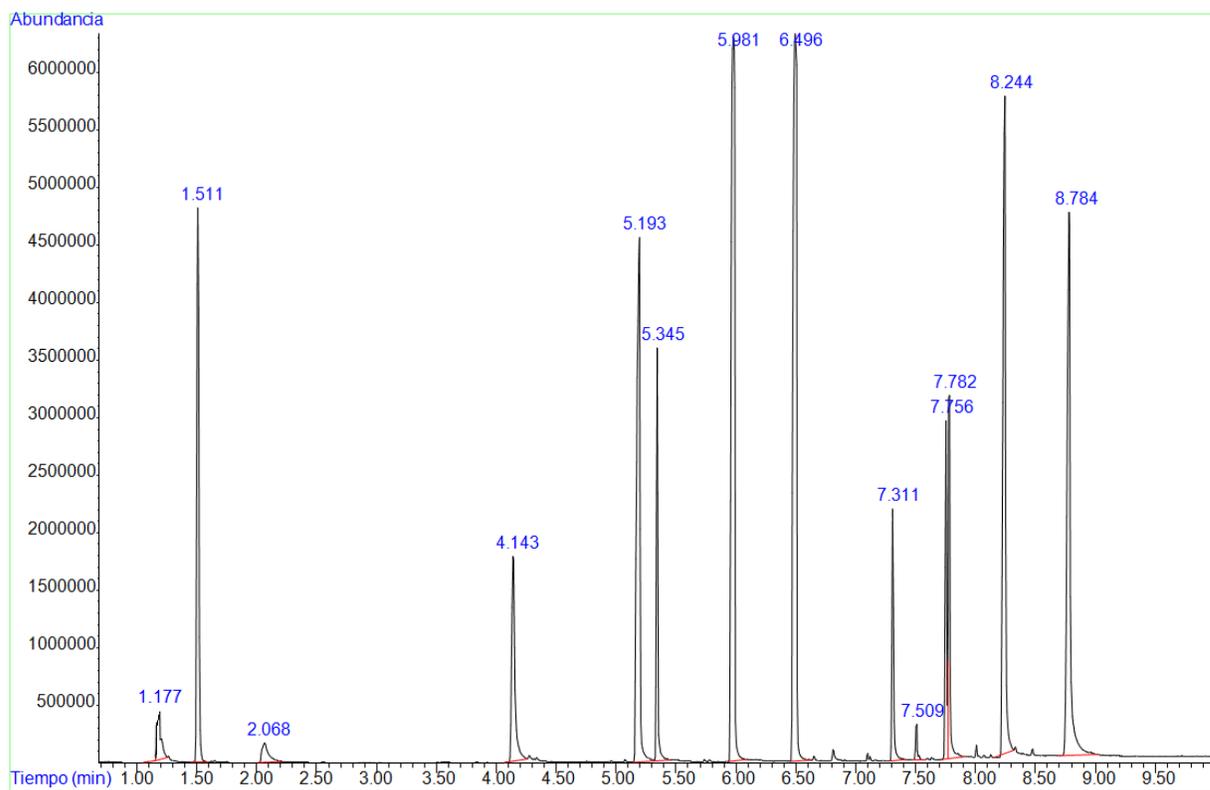
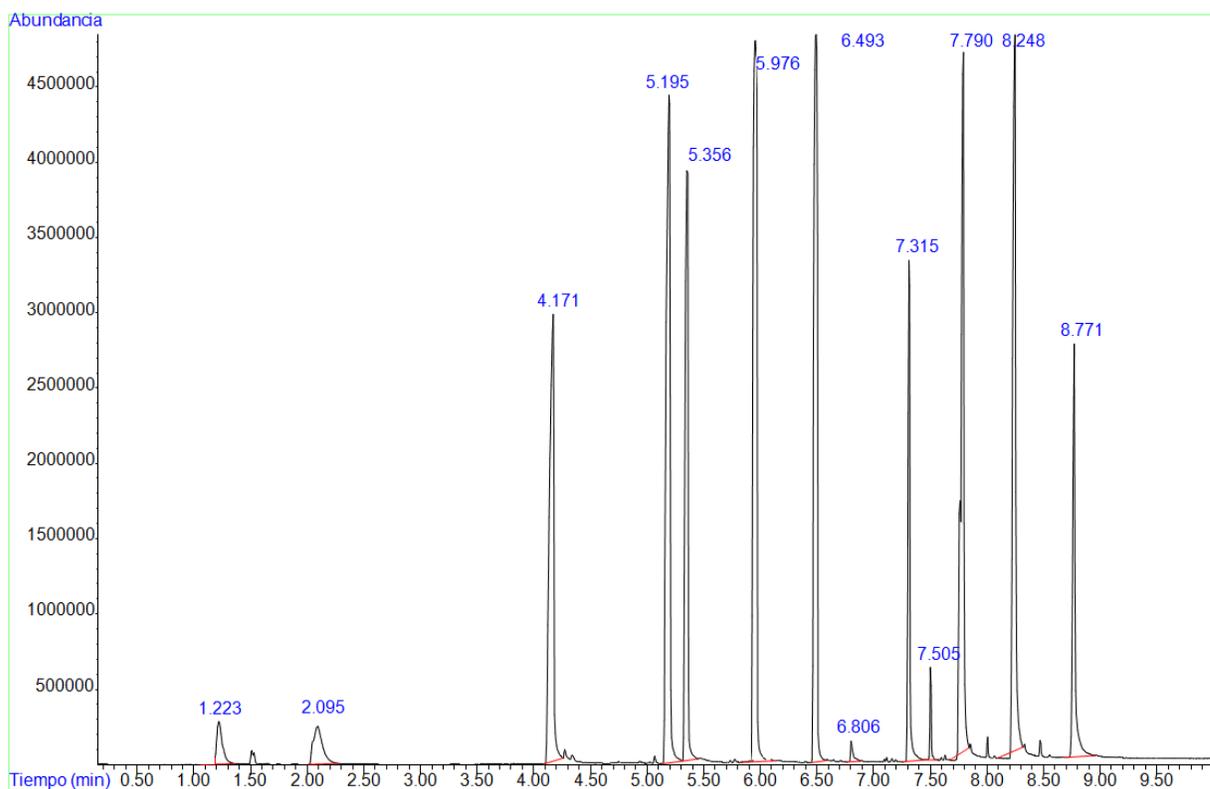
## ANEXO D CROMATOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

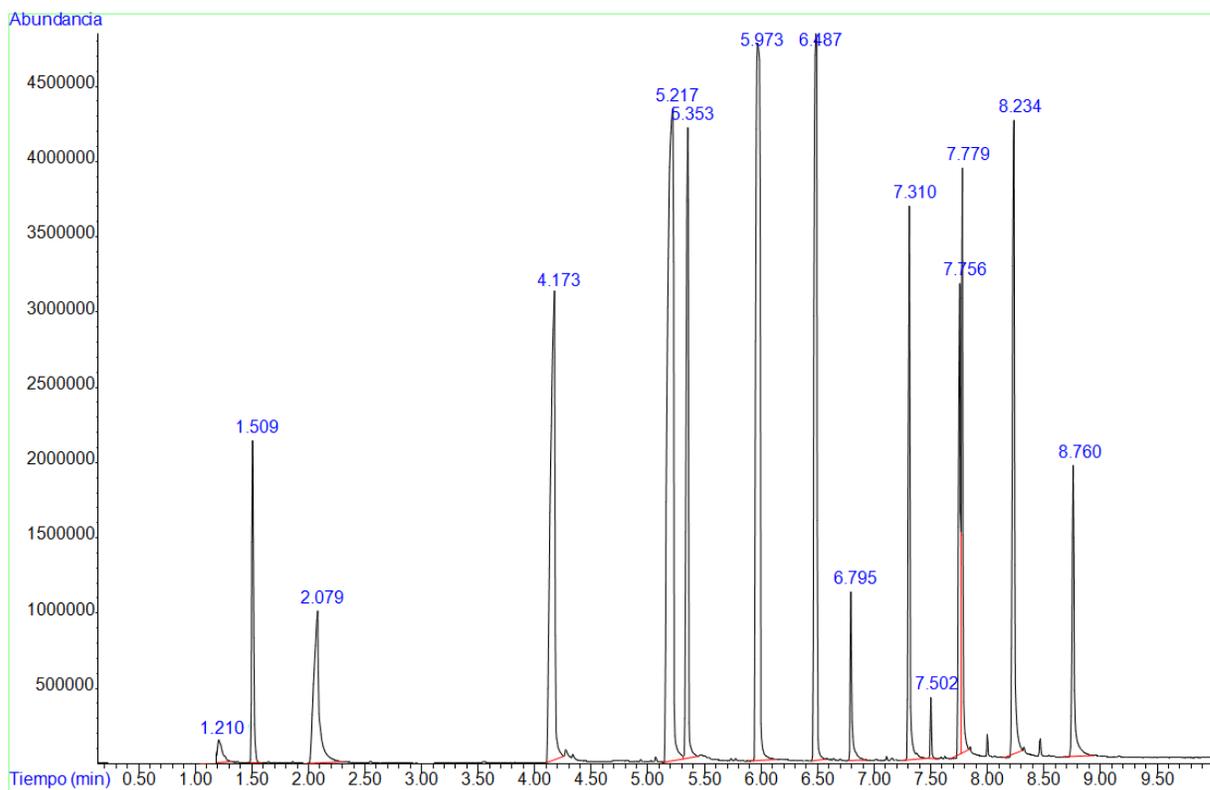
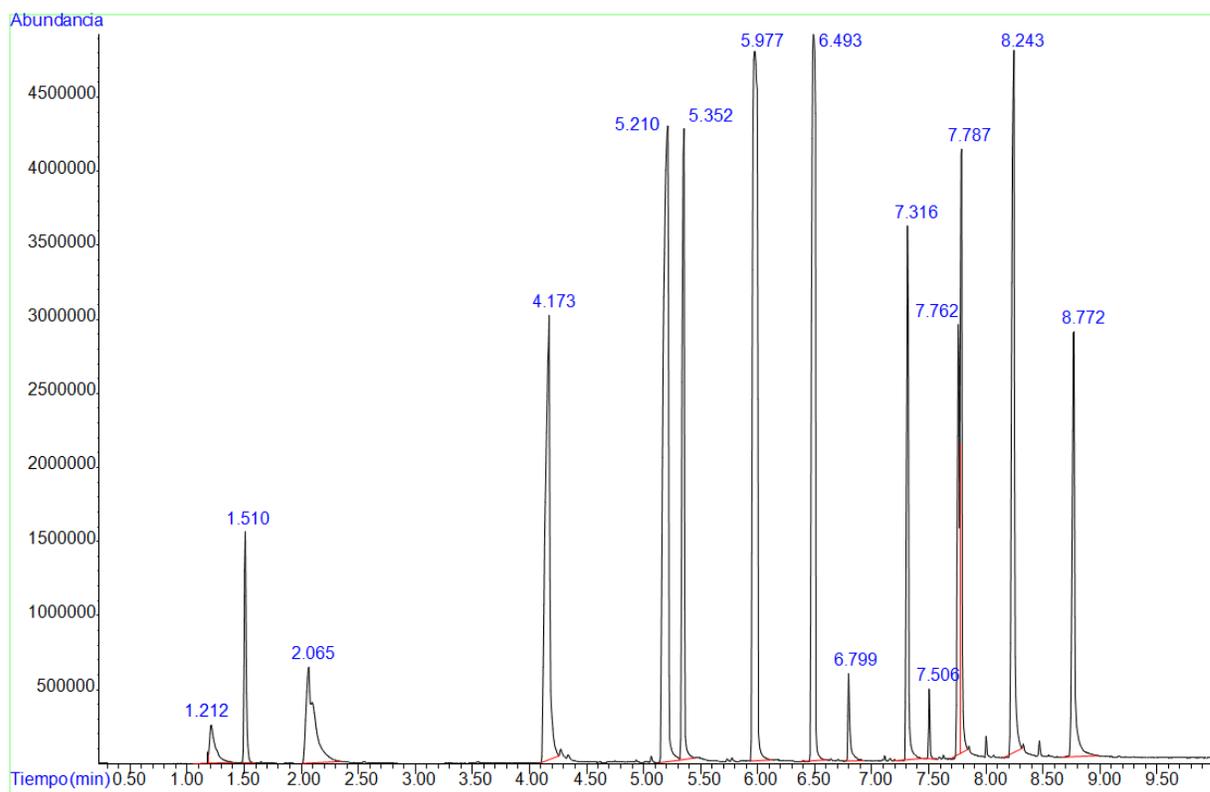
### CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN 6

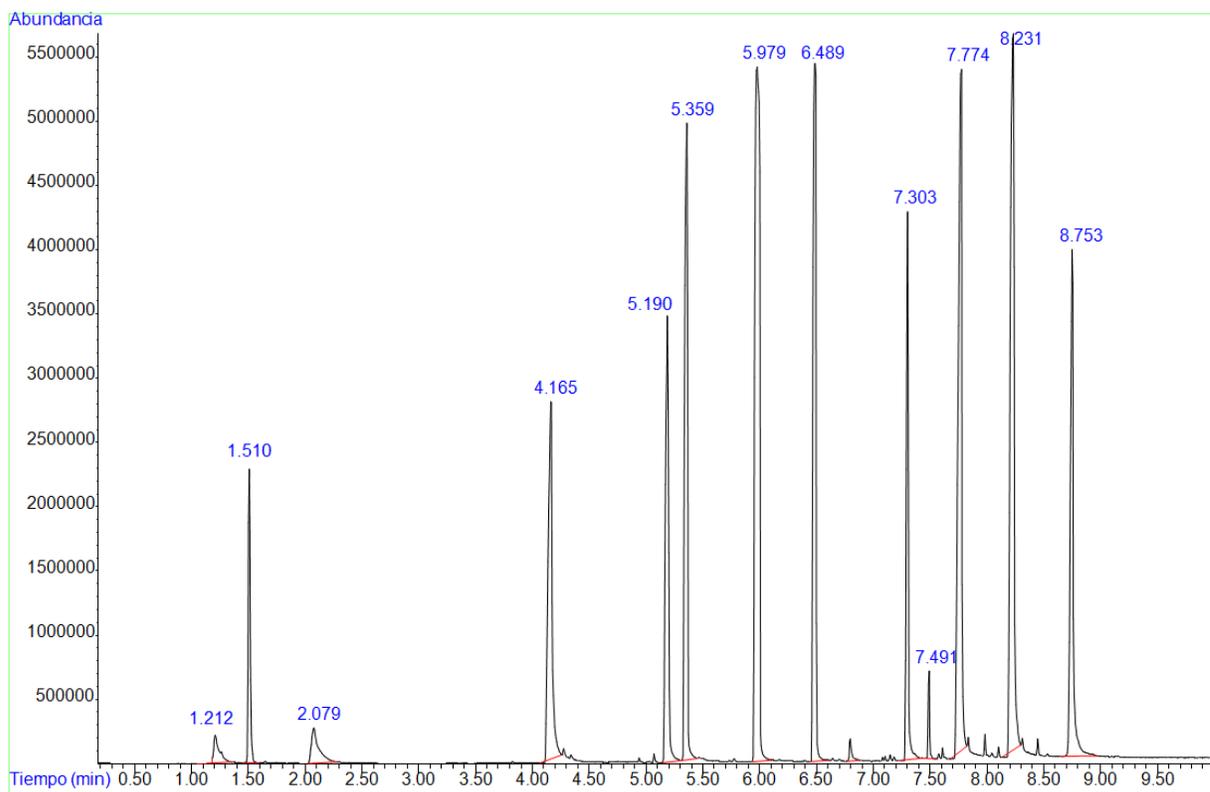


### CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN 7



**CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN 8****CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN 9**

**CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN 10****CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN 11**

**CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN 12****CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN 13**