



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN
PARA LA SÍNTESIS DEL TETRACRILATO DE PENTAERITRITOL
PARA SU USO EN LA FORMULACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE
CURADO UV**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA
ALICIA PAULINA NARVÁEZ MUNGUÍA**



MÉXICO, D.F.

2016



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: M. en I. MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA

VOCAL: Dr. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ

SECRETARIO: M. en C. LETICIA VALLE ARIZMENDI

1er. SUPLENTE: Profesor CARLOS ÁLVAREZ MACIEL

2° SUPLENTE: Dr. NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 212, Edificio de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ

SUPERVISOR TÉCNICO: DR. NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO

SUSTENTANTE: ALICIA PAULINA NARVÁEZ MUNGUÍA

ABREVIATURAS

AA	Ácido acrílico
°C	Grados Celsius
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
cm	Centímetro
cP	Centipoise, unidad de viscosidad
DAPE	Diacrilato de pentaeritritol
FT-IR	“Infrared spectroscopy”. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
GC-MS	“Gas chromatography-mass spectrometry”. Cromatografía de gases
h	Hora
MAPE	Monoacrilato de pentaeritritol
MEHQ	Monometil éter de hidroquinona
mL	Mililitro
MPa	Megapascal
nm	Nanómetro
PETP	Pentaeritritol
rpm	Revoluciones por minuto
s	Segundos
TAAPE	Tetracrilato de pentaeritritol
TAPE	Triacrilato de pentaeritritol
TMPTA	Triacrilato de trimetilolpropano
UV	Ultravioleta

UV/EB	“Ultraviolet/Electron Beam”. Energía ultravioleta y energía por haz de electrones
V	Volts
μm	Micrómetro
% p/p	Porcentaje peso/peso

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
CAPÍTULO I.....	2
INTRODUCCIÓN	2
1.1 HIPÓTESIS.....	4
1.2 OBJETIVO GENERAL	4
1.3 OBJETIVOS PARTICULARES	5
CAPÍTULO II.....	6
MARCO TEÓRICO.....	6
2.1 INTRODUCCIÓN A LA TECNOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	6
2.1.1. TIPOS DE RECUBRIMIENTOS.....	6
2.1.2. TECNOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS UV.....	7
2.1.2.1. RADIACIÓN ULTRAVIOLETA.....	8
2.1.3. APLICACIONES DEL CURADO UV	10
2.1.4. VENTAJAS DEL CURADO UV	11
2.1.5. DESVENTAJAS DEL CURADO UV.....	12
2.1.6. RETOS DEL CURADO UV	12
2.1.7. SUSTENTABILIDAD DE LA TECNOLOGÍA UV	13
2.2. PROCESO DE CURADO UV.....	14
2.2.1. QUÍMICA EN EL CURADO UV.....	16
2.2.1.1. POLIMERIZACIÓN DE RADICALES LIBRES.....	17
2.2.1.2. INHIBICIÓN DE OXÍGENO	18
2.2.1.3. RETICULACIÓN DE POLÍMEROS.....	19
2.2.2. EQUIPO EMPLEADO PARA EL PROCESO DE CURADO UV.....	20
2.3. FORMULACIÓN DE RECUBRIMIENTO UV.....	21
2.3.1. MONÓMEROS ACRILADOS.....	23
2.3.1.1. SELECCIÓN DE MONÓMERO	26
2.3.2. OLIGÓMEROS	26
2.3.3. FOTOINICIADORES.....	29
2.3.4. ADITIVOS	30
2.4. SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS.....	33

2.4.1. PENTAERITRITOL	33
2.4.2. REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN	34
2.4.2.1. SÍNTESIS DEL TAAPE POR ESTERIFICACIÓN	36
2.4.3. CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS	36
2.4.4. INHIBICIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN EN LA SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS	37
CAPÍTULO III.....	38
DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.....	38
3.1 SISTEMA DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DEL TAAPE	38
3.1.1 DESCRIPCIÓN DEL ARREGLO DEL SISTEMA DE REACCIÓN	39
3.1.1.1 PRECAUCIONES AL OPERAR EL SISTEMA DE REACCIÓN.....	42
3.2 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA SÍNTESIS DEL TAAPE	42
3.3 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA FORMULACIÓN DEL RECUBRIMIENTO UV	44
3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
3.4.1. IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL PENTAERITRITOL	45
3.4.2. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES E IDENTIFICACIÓN DEL TRIACRILATO DE TRIMETILOLPROPANO.....	46
3.5. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ADECUADAS DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DEL TAAPE.....	49
3.5.1. DETERMINACIÓN DE LA RUTA DE SÍNTESIS DEL TAAPE	49
3.6. RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA RELACIÓN MOLAR	51
3.7. RESULTADOS CON RELACIÓN MOLAR DE 1/4.5	53
3.8. RESULTADOS CON RELACIÓN MOLAR DE 1/5	55
3.9. CARACTERIZACIÓN DE LOS MONÓMEROS OBTENIDOS	58
CAPÍTULO IV	65
CONCLUSIONES y SUGERENCIAS.....	65
BIBLIOGRAFÍA.....	68
ANEXO A.....	70
ANEXO B.....	75
ANEXO C	83

RESUMEN

El presente trabajo recopila las actividades realizadas en la investigación para llevar a cabo el estudio de la reacción de esterificación del pentaeritritol (PETP) con ácido acrílico como compuesto acrilado para la producción del tetracrilato de pentaeritritol (TAAPE) a nivel laboratorio, el cual es un monómero empleado en la industria de los recubrimientos ultravioleta.

Debido a la alta importación de las materias primas y su alto costo, la investigación se centró en determinar las condiciones de reacción para el desarrollo de un proceso de producción a nivel laboratorio de TAAPE a partir de la reacción entre el PETP y el ácido acrílico (AA).

Las variables de reacción como la relación molar, temperatura, cantidad adecuada de catalizador e inhibidor, flujo de aire y agitación son esenciales para la síntesis de monómeros acrilados, tal como mostraron los resultados de esta investigación.

Al concluir esta investigación, se consiguió la producción a nivel laboratorio del tetracrilato de pentaeritritol mediante la reacción de esterificación. El monómero obtenido cumple con las características necesarias para la formulación de un recubrimiento ultravioleta. Las condiciones de reacción fueron: temperatura de 100°C, relación molar de PETP/AA de 1/5, tiempo de reacción de 6 horas, cantidad de catalizador de 2 gramos y cantidad de inhibidor de 0.464 gramos. La conversión alcanzada fue del 95.8% y un rendimiento de 72.6%

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La tecnología de curado ultravioleta ha sido empleada industrialmente desde 1940, y fue a mediados de los años setenta que se introdujo en el sector de las artes gráficas. Sin embargo, es en la última década que el uso de revestimientos, tintas y barnices UV ha aumentado considerablemente debido a la situación ambiental que enfrentamos actualmente; en particular, la contaminación del aire causada por diversas sustancias entre las que se encuentran aquellas que emiten los barnices, tintas y adhesivos habituales y por los problemas derivados de la disposición y reciclaje de los polímeros tradicionales.

Los recubrimientos UV contienen cuatro componentes principales: oligómeros, monómeros, iniciador y aditivos; los monómeros se utilizan como diluyentes reactivos y funcionan como entrecruzantes en las formulaciones, también son utilizados para alcanzar una variedad de características deseadas, como mejorar adherencia, reactividad, resistencia química, resistencia al rasguño, etc.

Son muchos los monómeros que se pueden usar en la formulación de barnices UV, entre los más conocidos se encuentran: diacrilato de tripropilenglicol, acrilato de tridecilo, acrilato de isodecilo, diacrilato de polietilenglicol 600 y de polietilenglicol 400, diacrilato de neopentil glicol etoxilado, diacrilato de neopentil glicol propoxilado, diacrilato de tetraetilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de glicerilo propoxilado, triacrilato de pentaeritritol, tetracrilato de pentaeritritol etoxilado, entre otros.

Los acrilatos son ésteres que contienen grupos vinílicos, es decir, dos átomos de carbono unidos por una doble ligadura, directamente enlazados al carbono del carbonilo. Se conocen dos tipos de reacciones para obtener los monómeros acrilados, la primera es la transesterificación que se lleva a cabo mediante el alcohol y el grupo acrílico, en este caso se podría utilizar acrilato de metilo y la segunda es la esterificación en la que se hace reaccionar el alcohol con ácido acrílico.

Uno de los principales retos que se tendrán durante la reacción es evitar la polimerización del ácido acrílico ya que este compuesto polimeriza fácilmente y con rapidez si no se encuentra debidamente inhibido. Esto debido a que sus moléculas contienen un doble enlace y en presencia de iniciadores, calentamiento excesivo o ausencia de oxígeno (el oxígeno es necesario para activar el inhibidor), pueden formar radicales libres que propician este proceso.

Otro reto en las reacciones de transesterificación y esterificación es que son reversibles, por ello es necesario modificar los factores que afectan el equilibrio de la reacción: concentración de reactivos, eliminación del producto saliente, temperatura, etc.

La obtención del tetracrilato de pentaeritritol en este proyecto se llevará a cabo a partir de la reacción de esterificación, este sistema requiere cuatro mol del grupo acrílico por un mol de pentaeritritol y se forman cuatro mol de agua y un mol de tetracrilato de pentaeritritol.

El curado por radiación ultravioleta (UV) es considerada la tecnología del futuro por las ventajas ambientales que presenta respecto al secado por métodos convencionales. En este punto es importante recalcar que éstas ya son utilizadas, sin embargo, se espera que su uso aumente en los próximos años. En general, las tintas y barnices que curan por radiación UV no emiten compuestos orgánicos volátiles, pues en su formulación se excluyen los solventes, los cuales son uno de los principales contaminantes del aire. Aunado a ello, la energía requerida para el curado es menor al emplear esta tecnología que al emplear los procesos de curado comunes, en los cuales se hace uso de secadores térmicos, procesos para eliminar disolventes y calor/aire forzado para asegurar el secado del recubrimiento.

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 triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) 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.

En el presente trabajo de investigación se propone el uso del pentaeritritol para la producción del tetracrilato de pentaeritritol, un monómero acrilado multifuncional igual al TMPTA, con características físicas similares y que de igual manera se emplea en la formulación de recubrimientos UV, pero su uso no es tan conocido.

Esta investigación plantea determinar las condiciones de reacción para la síntesis de un monómero acrilado multifuncional (tetracrilato de pentaeritritol), 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 HIPÓTESIS

Si se determinan las condiciones de reacción (relación molar de los reactivos, cantidad de catalizador y cantidad de inhibidor) para la síntesis del tetracrilato de pentaeritritol mediante la esterificación del pentaeritritol, alcanzando una alta conversión, un alto rendimiento y propiedades físicas adecuadas, se obtendrá un monómero que podrá ser empleado en la formulación de recubrimientos UV.

1.2 OBJETIVO GENERAL

Llevar a cabo la síntesis del tetracrilato de pentaeritritol a nivel laboratorio con las características adecuadas para ser utilizada en la formulación de recubrimientos ultravioleta.

1.3 OBJETIVOS PARTICULARES

- Realizar la síntesis de tetracrilato de pentaeritritol (TAAPE) a nivel laboratorio mediante una reacción de esterificación a partir de pentaeritritol y ácido acrílico.
- Determinar las condiciones de reacción más adecuadas (relación molar de los reactivos, cantidad de inhibidor y cantidad de catalizador) que permitan una conversión y rendimiento altos.
- Determinar las propiedades físicas del monómero acrilado obtenido en cada reacción: viscosidad, color y olor, y compararlo con el triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA).
- Caracterizar los monómeros obtenidos de cada reacción mediante cromatografía de gases (GC-MS) y espectroscopía 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 determinando sus propiedades físicas: viscosidad, curado, prueba de rasguño, prueba de brillo y prueba de luz negra, y compararlas con las propiedades de un recubrimiento UV comercial de referencia formulado con triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA).

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se muestra la información conceptual necesaria para delimitar el problema en esta investigación, de tal manera que se logren adquirir los conocimientos para encontrar resultados satisfactorios y con una amplia aplicación.

2.1 INTRODUCCIÓN A LA TECNOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS

Un recubrimiento es un material que es depositado sobre la superficie de un objeto, por lo general denominado sustrato. En muchos casos los recubrimientos son realizados para mejorar algunas propiedades o cualidades de la superficie del sustrato, tales como aspecto, adhesión, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y resistencia a los rayones entre muchas otras. En otras ocasiones, particularmente en procesos de impresión y fabricación de dispositivos semiconductores, el recubrimiento es una parte esencial para la funcionalidad del producto terminado.

Los recubrimientos son aplicados mediante procesos en forma de líquidos, gases o sólidos y pueden ser medidos y ensayados para verificar sus características y espesor de la película utilizando tarjetas para observación visual del color u opacidad. ^[19]

2.1.1. TIPOS DE RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos pueden clasificarse de acuerdo a sus propiedades de la siguiente manera:

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

- **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 por haz de electrones (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.
- **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.

2.1.2. TECNOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS UV

Es muy probable que varias veces en un día hayas tocado un objeto curado utilizando luz ultravioleta (UV) simplemente por alcanzar una caja de cereal, tocar un CD o DVD, leer una revista, usar una tarjeta de crédito o un teclado de computadora o manejar un automóvil.

Para los materiales UV, el curado significa la interacción de moléculas líquidas (monómeros, oligómeros y fotoiniciadores) para formar polímeros. Este proceso de curado se conoce como polimerización, es decir, formación de largas cadenas de monómeros. Después de la polimerización, el material curado con UV pasa a estado sólido, el cual consta de pigmentos y moléculas de polímeros. Los materiales UV se curan (polimerizan) cuando quedan

expuestos a la energía radiante UV. Virtualmente todos los componentes de una formulación UV se convierten en una parte sólida de un recubrimiento, tinta o adhesivo curado.

El curado UV se refiere a una forma especial en la que los recubrimientos, tintas, adhesivos, materiales compuestos y otros materiales pueden ser curados en lugar de usar los métodos tradicionales que normalmente utilizan más energía y crean emisiones nocivas. En efecto, el espectro de la luz ultravioleta en una lámpara UV interactúa con las formulaciones químicas especiales para el curado de materiales, siendo más rápido, usando menos energía y por lo tanto a un costo menor que con otros métodos.

Las ventajas del curado UV están bien documentadas, particularmente cuando se utiliza con productos manufacturados que requieren un procesamiento rápido y/o sobre sustratos que son sensibles al calor. Además, el curado UV se considera ambientalmente responsable ya que la mayoría de los disolventes en los procesos tradicionales pueden ser eliminados gracias a las capacidades especiales del curado UV.

2.1.2.1. RADIACIÓN ULTRAVIOLETA

El curado UV se ha establecido como un mecanismo alternativo al endurecimiento térmico, opuesto a lo que se usaba en el pasado, donde sólo se consideraba para el curado en sustratos sensibles a la temperatura, como madera, papel y plásticos. La tecnología de curado UV 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 curado rápido.

En la Figura 2.1 se muestra el rango de la luz ultravioleta, la cual se clasifica en UV-C (200-280 nm): Curado superficial y completo de tintas de impresión, UV-B (280-315 nm): Curado completo y previene reacciones en la ruptura de la cadena y UV-A (315-400 nm): Curado profundo con aplicaciones de espesor alto.

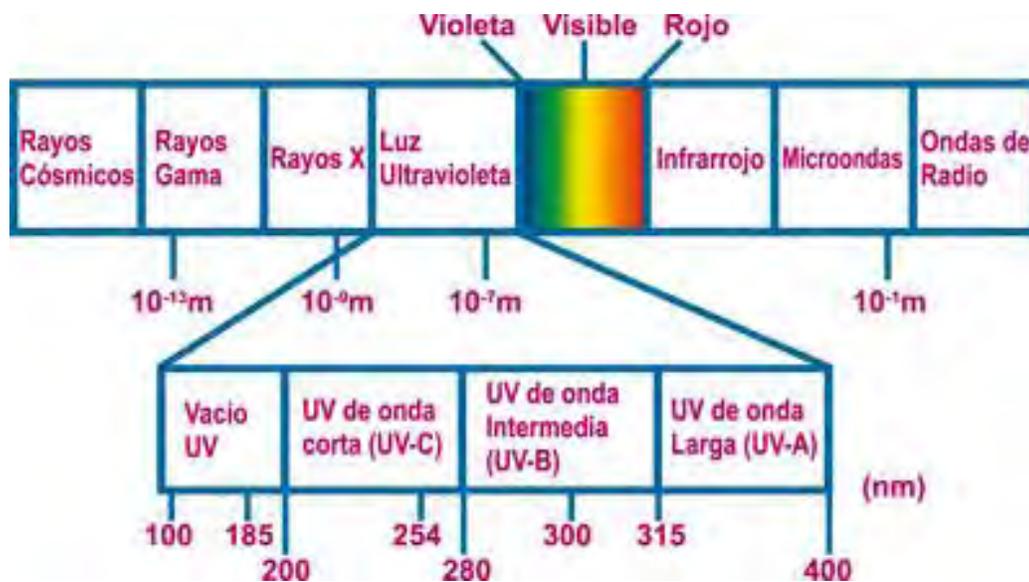


Figura 2.1. *Espectro electromagnético.*

El contenido de energía de un fotón se define por la ecuación $E = h\nu = hc/\lambda$, donde ν es la frecuencia y λ es la longitud de onda (nm). Esta ecuación nos dice que a longitud de onda más corta, mayor es la energía del fotón. La luz ultravioleta en la región de longitud de onda de 300 a 400 nm debería ser capaz de romper enlaces C-C. Los fotones de alta energía del haz de electrones y rayos x son suficientes para romper enlaces C-C o C-H, por lo tanto, no es necesario un fotoiniciador especial para la formación de las especies de radicales deseados como iniciadores para la polimerización. En el caso de la exposición UV, sin embargo, los fotoiniciadores se utilizan normalmente, ya que los procesos de rompimiento directo no son suficientemente eficientes.

De todo el espectro de fuentes de energía de radiación utilizables, la tecnología UV es la más común. A partir de las fuentes de radiación más altas, la tecnología de haz de electrones ha sido ampliamente explorada para las tecnologías de recubrimientos. Además, sigue siendo la tecnología más económica para aplicaciones industriales con un volumen elevado. Sin embargo, los altos requisitos de seguridad relacionados al uso de la tecnología de haz de electrones y los altos costos de inversión obstaculizan el uso generalizado de esta tecnología.

2.1.3. APLICACIONES DEL CURADO UV

La tecnología UV está siendo utilizada en cientos de productos en miles de estaciones de trabajo en todo el mundo cada día. La siguiente lista representa algunas de las aplicaciones más comunes:

Recubrimientos en:

- Aplicaciones militares y aeroespaciales
- Energía fotovoltaica
- DVDs y BluRay
- Envasado de alimentos
- Madera y pisos de vinilo
- Fibra óptica
- Muebles
- Piezas metalizadas
- Plásticos
- Metales
- Tarjetas de crédito, de teléfono y de regalo
- Latas de refresco
- Portadas de revistas
- Revestimiento de paredes
- Acabados en cuero
- Tuberías de metal
- Películas electrónicas

2.1.4. VENTAJAS DEL CURADO UV

El uso de revestimientos y tintas curados con energía ultravioleta (UV) ha aumentado drásticamente a lo largo de la última década porque resulta eficaz y rentable hacerlo, ya que proporciona un ahorro de energía del 75 al 90% y tasas de producción más altas. Las unidades de curado con UV son significativamente más compactas y eficientes en cuanto al uso de energía que los sistemas de secado y curado térmico que se emplean con los revestimientos y tintas convencionales. Además, el curado con UV es extremadamente rápido, es casi instantáneo o dura hasta unos pocos segundos como mucho. Dado que los sistemas UV sólo emiten muy pequeñas cantidades de compuestos orgánicos volátiles (COV), los cuales contribuyen a la formación de smog fotoquímico al reaccionar con otros contaminantes atmosféricos y con la luz solar, no se requieren equipos adicionales de control de contaminación.

Entre varias de las ventajas que presenta esta tecnología, se encuentran:

- Vida útil.
- Impresión y color consistente.
- Reducción de tiempo para limpieza y menor lavado.
- Baja producción de residuos.
 - Secado instantáneo.
- Reduce el espacio requerido para el secado.
- Capacidad de “convertir” en línea.
 - Propiedades mejoradas para tintas y recubrimientos.
- Control en el grueso de la película (100% sólidos).
- Mayor brillo.
- Reducción de puntos.
- Mejor resistencia a los disolventes.

-Mejoras en la adherencia.

- Amigable con el medio ambiente.

-Bajos compuestos volátiles.

-Entorno de trabajo más seguro.

2.1.5. DESVENTAJAS DEL CURADO UV

Entre las desventajas que presenta esta tecnología se encuentran:

- 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).

2.1.6. RETOS DEL CURADO UV

En plástico:

- Conseguir una adhesión del 100% en sistemas de plástico sólido.
- Alta contracción con curado de radicales libres.
- Uso de pigmentos para cualquier tipo de sustrato.

-Bloquear parte de la luz UV.

- Obtener una viscosidad baja.

-Incrementar concentración del diluyente.

-Disminuir viscosidad de los oligómeros.

- Agentes de mateado.

-Usar los diluyentes adecuados.

- Costos.

-Se requiere revisar los beneficios durante todo el proceso y el rendimiento general.

En metales:

- Adhesión a sustratos difíciles.
- Aplicación en spray para post-recubrimiento.
- Resistencia a la corrosión.
- Pigmentación (Luz UV a un espesor superior de recubrimiento).

2.1.7. SUSTENTABILIDAD DE LA TECNOLOGÍA UV

El mercado de los revestimientos UV, el cual abarca desde los fabricantes de materias primas, proveedores de equipos hasta los formuladores, está utilizando tecnologías UV con el objeto de dirigir el esfuerzo de sustentabilidad en todo el mundo y tener un impacto positivo en la manufactura, especialmente en los Estados Unidos. Este movimiento es llamado “Sustainable UV”.

Los procesos de manufactura sostenibles tienen las siguientes características:

- Conserva los recursos naturales.
- Ahorra agua y energía.
- Evita emisiones tóxicas.
- Contribuye a un ambiente sano y seguro.
- Usa productos hechos de materiales renovables o reciclados.

La tecnología UV no sólo es sustentable, es además, una solución económica. La industria de la tecnología UV tiene una larga historia promoviendo prácticas sustentables y continúa con los esfuerzos que tienen un impacto positivo en la manufactura. Además, esta industria también contribuye a la protección ambiental, al rendimiento económico y al bienestar social de las comunidades, clientes y consumidores.

Sustentabilidad y economía son críticas cuando van de la mano. De hecho, son mutuamente dependientes entre sí. Fabricantes responsables siempre buscan nuevas formas de ser sustentables, pero el mercado competitivo no se los permitirá a menos que también tenga un sentido económico. A esto se refiere con “Economía de la sustentabilidad”.

La tecnología UV es sustentable y “verde” con:

- Cero Compuestos Orgánicos Volátiles (COV).
- No produce contaminantes peligrosos para el aire.
- Mejora en seguridad y salud.

Desde el punto de vista de producción, la tecnología UV ofrece al fabricante la posibilidad de implementar un proceso que consume menor espacio, principalmente mediante la eliminación de hornos de calor convencionales y transportadores, esto debido a las propiedades de curación instantánea del proceso UV. El resultado es una gran reducción en los costos de energía y con ello, una reducción en costos de equipo y capital entre 50 y 60%.

Las organizaciones que son conscientes de los efectos de la sustentabilidad se están dando cuenta de que la adopción de prácticas verdes puede ser la ruta directa a un negocio rentable y exitoso que agrega valor a los fabricantes, sus clientes, accionistas y al planeta. Mientras que la sustentabilidad es importante, la “Economía de la sustentabilidad” es crítica para la fabricación hoy y mañana.

Los fabricantes deben seguir aplicando tecnologías sustentables, pero el éxito de la tecnología UV depende de la rentabilidad económica y el retorno financiero de sus operaciones.

2.2. PROCESO DE CURADO UV

El proceso de curado UV se determina predominantemente por la aplicación deseada del recubrimiento. Esto puede ser una capa transparente resistente a la abrasión, un barniz de

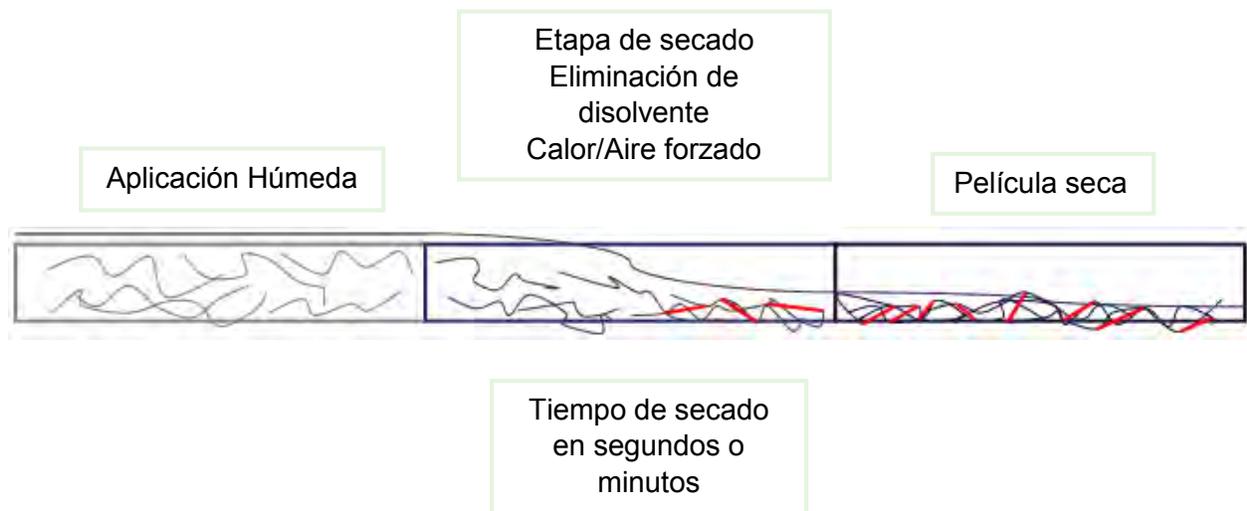
sobreimpresión para tarjetas de papel, una capa base de color y una capa transparente para recubrir piezas automotrices, así como una capa de protección flexible para marcos de ventana.

La función del recubrimiento, por ejemplo, la coloración de una pieza, protección contra la corrosión, rayones, ataques químicos o protección contra el deterioro de la intemperie, determina el tipo y las propiedades del revestimiento, así como el espesor requerido.

Las propiedades específicas, como la apariencia de brillo, efectos de color, dureza, flexibilidad, resistencia contra productos químicos o rasguños, tienen que ser proporcionadas por la formulación química, la cual consiste en resinas base, diluyentes, fotoiniciadores y diversos aditivos. Además, una selección apropiada de estos componentes tiene que hacerse con el objetivo de permitir un proceso de curado efectivo, por ejemplo, en recubrimientos que contienen pigmentos o estabilizadores de luz UV.

Por lo tanto, el proceso de curado UV depende de manera crucial de la eficiente elección de los componentes para cumplir los requisitos de rendimiento, así como el equipo de curado UV aplicado para proporcionar un curado rápido y completo, con el fin de cumplir con los aspectos económicos y ambientales de la tecnología de curado UV. La Figura 2.2 compara las características de un curado convencional contra un curado UV.

Curado convencional:



Curado UV:

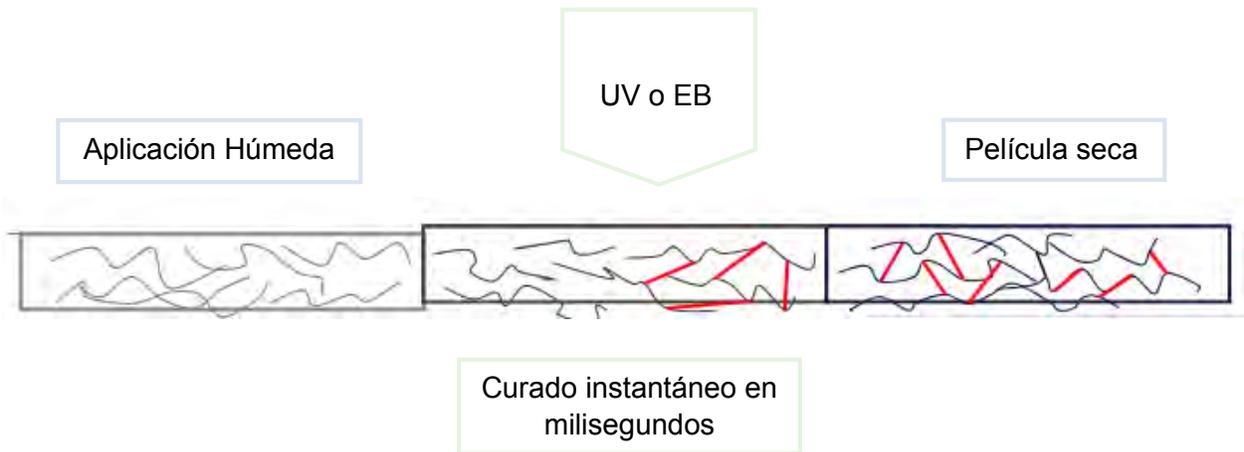


Figura 2.2. Comparación entre un curado convencional y un curado hecho con tecnología UV.

2.2.1. QUÍMICA EN EL CURADO UV

La química dominante en el curado UV es la polimerización de radicales libres de monómeros insaturados y oligómeros. Los monómeros y oligómeros que contienen insaturación de acrilatos son los más comúnmente utilizados debido a su alta reactividad comparada con la insaturación de metacrilatos, alilos o vinilos. [2]

Aunque las formulaciones pueden variar dependiendo de sus requerimientos específicos, la mayoría contiene uno o más de los siguientes componentes:

1. Oligómeros acrilados multifuncionales, los cuales otorgan las propiedades básicas al curado.
2. Monómeros acrilados multifuncionales, tienen como función principal proveer un recubrimiento menos viscoso, pero también pueden ser utilizados para modificar las propiedades de la película, como adhesión, dureza y resistencia a químicos.
3. Monómeros acrilados monofuncionales, que disminuyen la viscosidad del recubrimiento y reducen la reticulación en la película curada, además incrementan la flexibilidad y la resistencia al impacto. [3]

2.2.1.1. POLIMERIZACIÓN DE RADICALES LIBRES

El proceso de polimerización de radicales libres se muestra en la Figura 2.3. [5] En esta figura, el fotoiniciador (I) absorbe la luz y forma especies de radicales. Estas especies reaccionan con un material acrilato funcional R en el proceso de Iniciación. La Propagación ocurre cuando las especies reactivas o el polímero en crecimiento (IR) reacciona con materiales acrilatos funcionales adicionales. En el proceso de Propagación es donde se forma la reticulación del polímero. La Propagación continúa mientras las especies reactivas puedan localizar material acrilato funcional o hasta que haya transferencia de cadenas u ocurra la Terminación. En algún punto del proceso, la movilidad del polímero creciente (IRR) se verá limitada por la viscosidad del sistema (ocasionada por el incremento en el peso molecular y la reticulación del polímero). Esta falta de movimiento limitará la habilidad de encontrar materiales acrilatos funcionales y la reacción de propagación se detendrá. La transferencia de cadena ocurre cuando los polímeros crecientes abstraen un átomo de hidrógeno de una molécula donante. Esta transferencia detiene la polimerización del polímero creciente y da inicio a la formación de un nuevo polímero. Así, la transferencia de cadena puede ser utilizada para limitar el peso molecular de un polímero. Finalmente, la terminación ocurre cuando dos cadenas de polímeros crecientes reaccionan entre sí para detener la polimerización.



Figura 2.3. *Proceso de polimerización de radicales libres UV.*

2.2.1.2. INHIBICIÓN DE OXÍGENO

El oxígeno, el cual está presente en el aire como oxígeno molecular, es un efectivo inhibidor para la polimerización de radicales libres. También puede estar presente como oxígeno disuelto en las materias primas usadas en las formulaciones UV [6]. El oxígeno molecular puede reaccionar con los radicales libres que se generan durante los procesos de formación, iniciación y propagación, y eficazmente remueve esos radicales libres de la polimerización. Por lo tanto, el crecimiento de la cadena se detiene y hay la presencia de un “curado pobre”. La inhibición de oxígeno se manifiesta como una capa delgada no polimerizada en la superficie de la película (donde se localiza el aire).

Diversos métodos para mitigar la inhibición de oxígeno han sido desarrollados a lo largo de los años, y se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. *Métodos para mitigar inhibición del oxígeno.*

Métodos que mitigan la inhibición de oxígeno
<ul style="list-style-type: none">• Uso de fotoiniciadores Tipo II• Aumento en la intensidad de radiación UV• Curado en atmósfera inerte• Adición de eliminadores de oxígeno• Adición de ceras• Uso de blindaje para películas• Uso de sensibilizadores de tinta• Uso de iniciadores tensoactivos• Uso de altas concentraciones de fotoiniciador

2.2.1.3. RETICULACIÓN DE POLÍMEROS

La densidad de reticulación es un indicativo de cuán estrechamente interconectada está una red de polímeros además de que ayuda a “predecir” muchas de las propiedades que tendrá el recubrimiento final [7]. El peso por acrilato de doble enlace de la formulación se puede utilizar para proporcionar una indicación de la densidad de reticulación. El método más común para reducir la densidad de reticulación es a través de la adición de algún monómero monofuncional a la formulación. La Tabla 2.2 enlista algunas de las propiedades que son afectadas por la densidad de reticulación o por el peso por dobles enlaces.

Tabla 2.2. *Efecto del peso por dobles enlaces en las propiedades de tintas y recubrimientos.*

Bajo	Peso por dobles enlaces	Alto
	Propiedades	
Rápida	Velocidad de curado	Lenta
Baja	Flexibilidad	Alta
Alta	Resistencia a la tracción	Baja
Alta	Encogimiento	Baja
Alta	Resistencia a químicos	Baja
Mala	Adhesión	Buena

En la Figura 2.4 se muestra un diagrama que explica de manera sencilla en qué consiste la química en el curado UV.

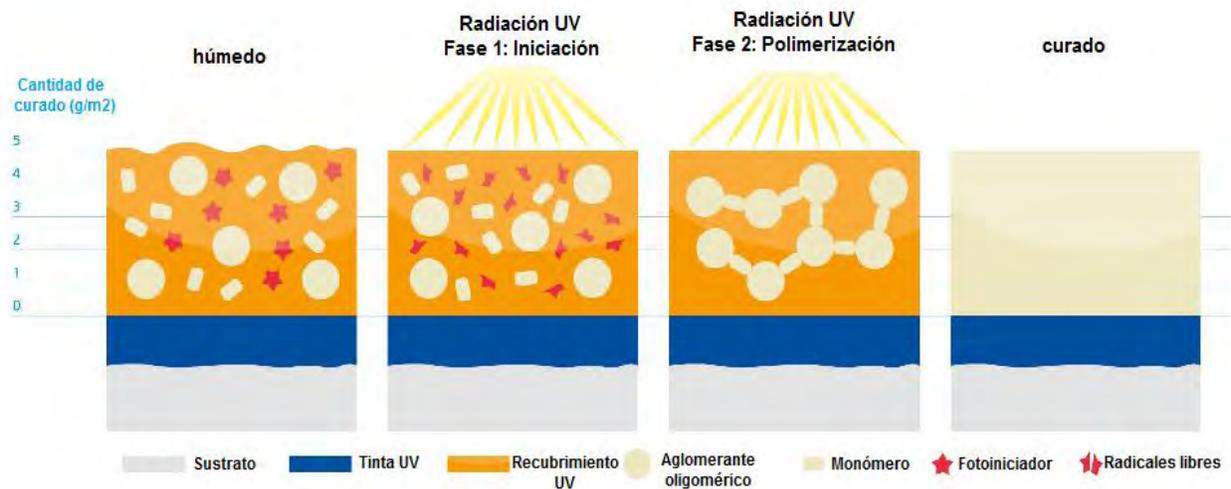


Figura 2.4. Química del curado UV.

2.2.2. EQUIPO EMPLEADO PARA EL PROCESO DE CURADO UV

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.

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 2.5 se muestra el equipo empleado en este trabajo de investigación para realizar las pruebas de curado.



Figura 2.5. *Equipo empleado en el proceso de curado.*

2.3. FORMULACIÓN DE RECUBRIMIENTO 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. 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.

La presente investigación hace referencia a los barnices de sobreimpresión (BSI), 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. Una formulación típica para barnices de sobreimpresión se presenta en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. *Composición general de los barnices de sobreimpresión.*

Componente	Porcentaje (% p/p)	Función
Diluyente altamente reactivo (monómeros acrilados multifuncionales)	30-70	Propiedades de recubrimiento
Diluyente reactivo (monómeros acrilados trifuncionales)	20-30	Formación de la película. Ajuste de la viscosidad
Oligómero	10-20	Formación de la película. Propiedades básicas de desempeño
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.

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. MONÓMEROS ACRILADOS

Los monómeros son los bloques de construcción más simples de lo que están hechos los materiales orgánicos sintéticos. Un monómero simple derivado del petróleo es el etileno. Se representa por $H_2C=CH_2$. El símbolo “=” entre las dos unidades o átomos de carbono representa un sitio reactivo, doble enlace o insaturación. Son sitios como estos los que son capaces de reaccionar para formar materiales químicos más grandes llamados oligómeros y polímeros.

Son principalmente utilizados como diluyentes para disminuir la viscosidad del material no curado para facilitar la aplicación. Pueden ser monofuncionales, conteniendo solamente un único grupo reactivo o sitio insaturado, o multifuncionales. Esta insaturación les permite reaccionar e incorporarse en el material curado o acabado, en lugar de volatilizar a la atmósfera como es común con los revestimientos convencionales. Los monómeros multifuncionales, debido a que contienen dos o más sitios activos, forman enlaces entre las moléculas del oligómero y otros monómeros en la formulación.

Los monómeros acrilados utilizados en el curado UV tienen entre 1 y 4 grupos acrilados y un rango de peso molecular entre 150 y 500 g/mol. Por lo general son líquidos transparentes con viscosidades entre 5 y 200 centipoises a 25°C.

Los monómeros acrilados actúan como diluyentes para los oligómeros acrilados a fin de lograr viscosidades adecuadas para tintas y recubrimientos. La Figura 2.6 demuestra la reducción en la viscosidad de varios monómeros comunes con alta viscosidad utilizando un oligómero acrilado.

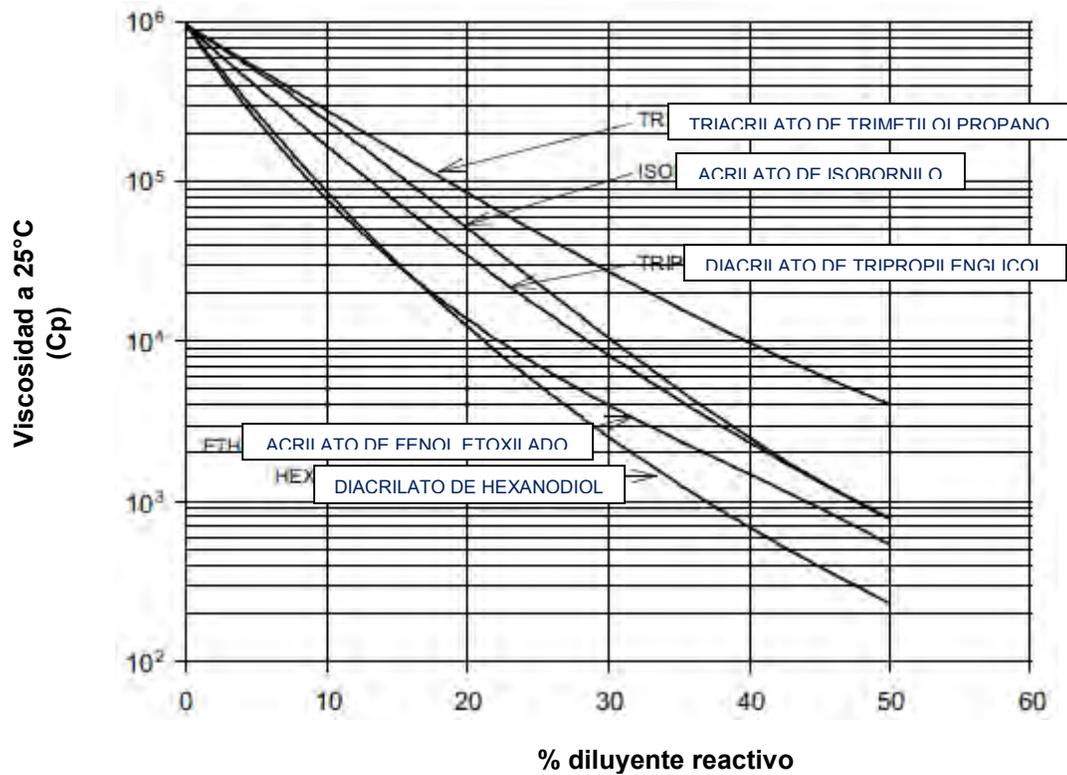


Figura 2.6. Reducción de viscosidad en diversos monómeros.

A diferencia de los solventes, los monómeros acrilados copolimerizan con los oligómeros acrilados para formar una parte integral del recubrimiento y pueden tener efectos significativos en el desempeño del curado.

La funcionalidad del monómero tiene un efecto importante en las propiedades del curado. En la Tabla 2.4 se enlista los efectos más comunes en el rendimiento de cada tipo de monómero.

Tabla 2.4. *Tipos de monómeros acrilados y sus efectos en el desempeño del curado UV.*

Tipo de monómero	Efectos generales en el desempeño	Comentarios
Monofuncional	<p>Reduce reticulación y contracción, reduce viscosidad. Puede aumentar el material residual sin curar.</p> <p>Incrementa adhesión</p> <p>Disminuye la resistencia a químicos y reactividad.</p>	<p>Puede causar protuberancias en el fotopolímero. Usado ampliamente en películas por su adhesión y flexibilidad.</p>
Difuncional	<p>Hay un buen desempeño entre flexibilidad, dureza, reducción de viscosidad, resistencia a químicos y reactividad.</p>	<p>Monómeros agresivos pueden causar protuberancias en el fotopolímero.</p>
Multifuncional	<p>Aumenta reticulación, reactividad, dureza, resistencia a químicos, resistencia a rasguños y contracción. Disminuye flexibilidad y adhesión. No muy efectivo en reducir viscosidad.</p>	<p>Algunos son buenos humectantes para tintas. Monómeros etoxilados pueden mejorar fluidez.</p>

2.3.1.1. SELECCIÓN DE MONÓMERO

En la Figura 2.7 se presentan las características fundamentales que debe presentar un curado mediante tecnología UV: velocidad de curado, reducción de viscosidad, adhesión, residuo sin curar y flexibilidad, y como éstas aumentan o decrecen de acuerdo a la funcionalidad del monómero utilizado.

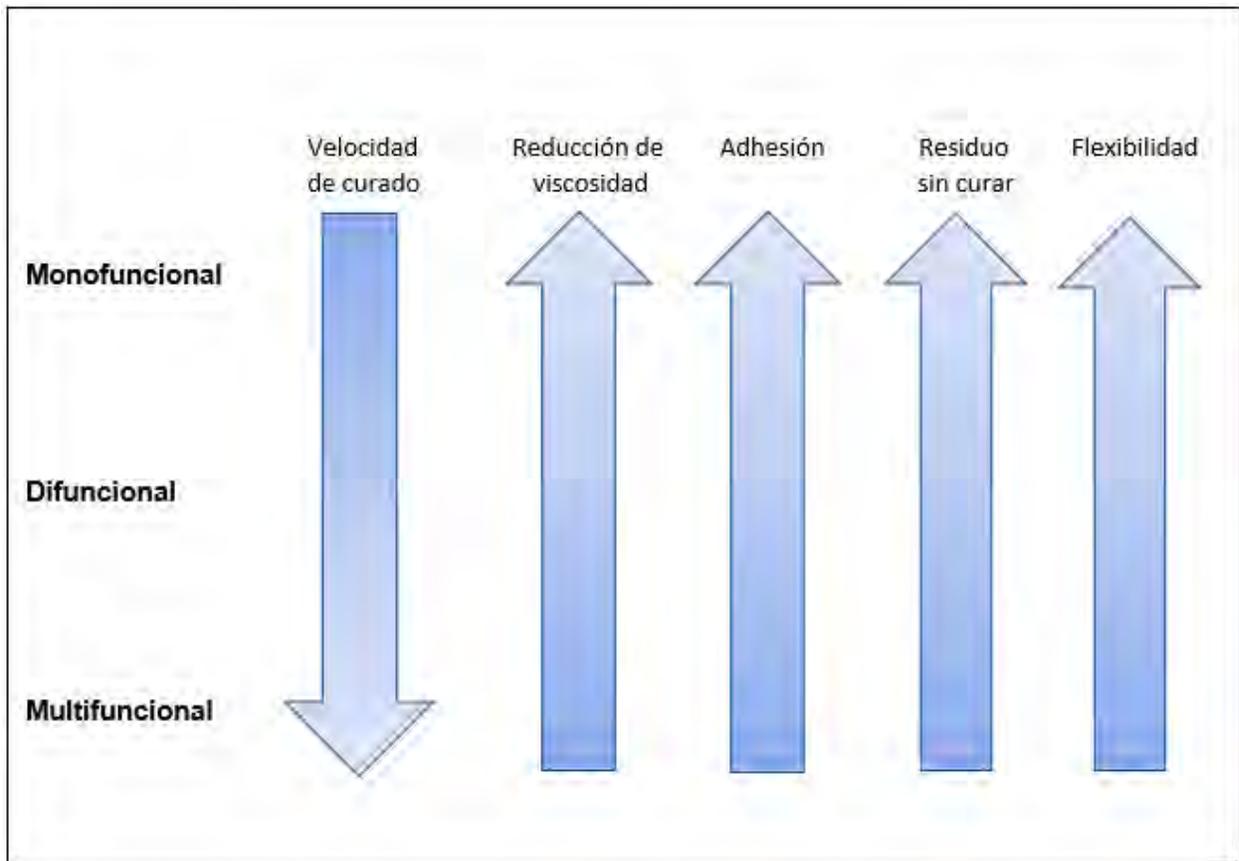


Figura 2.7. Selección de monómero de acuerdo a su funcionalidad.

2.3.2. OLIGÓMEROS

Los oligómeros son polímeros de bajo peso molecular. Los sitios de insaturación en oligómeros y monómeros no se someterán a una reacción o reticulación por sí solos.

Las propiedades globales de cualquier revestimiento, tinta, adhesivo o aglutinante reticulado por energía radiante se determinan principalmente por los oligómeros utilizados en la formulación. Los oligómeros son polímeros de peso molecular moderadamente bajo, la mayoría de los cuales se basan en la acrilación de diferentes estructuras. La acrilación

imparte la insaturación a los extremos del oligómero. Los oligómeros acrilados por lo general son líquidos viscosos que poseen de 2 a 6 grupos acrilados por molécula. Proveen de propiedades a la película superiores que un monómero no puede proporcionar. La Tabla 2.5 enlista varios tipos de oligómeros acrilados comúnmente usados en los recubrimientos UV además de su uso y desempeño. En la Figura 2.8 se proporcionan algunas estructuras típicas de oligómeros acrilados.

Tabla 2.5. *Tipos de oligómeros acrilados, efectos en el desempeño y uso en curados y tintas.*

Oligómero	Efectos en desempeño	Uso en curados y tintas
Epoxi acrilado	Incremento en reactividad, dureza, resistencia a químicos; disminución en costos.	Oligómero de elección para curados; usado para disminuir costos en tintas.
Acrilato de uretano alifático	Incremento en flexibilidad, dureza; multifuncionales incrementan reactividad, dureza, resistencia a químicos; disminuyen color amarillento.	Incrementa flexibilidad o dureza; recomendable para tintas duras expuestas al desgaste.
Acrilato de uretano aromático	Incremento en flexibilidad, dureza; multifuncionales incrementan reactividad, dureza, resistencia a químicos; disminución en costos (vs. alifático).	Incrementa flexibilidad o dureza; no se recomienda para curados o tintas expuestas a desgaste.
Acrilato poliéster	Incremento en humectación; disminución en viscosidad.	Oligómero de preferencia para tintas debido a su

		balance de agua y capacidad de impresión.
Acrilato acrílico	Incremento en adhesión, disminución en desgaste.	Incrementa adhesión

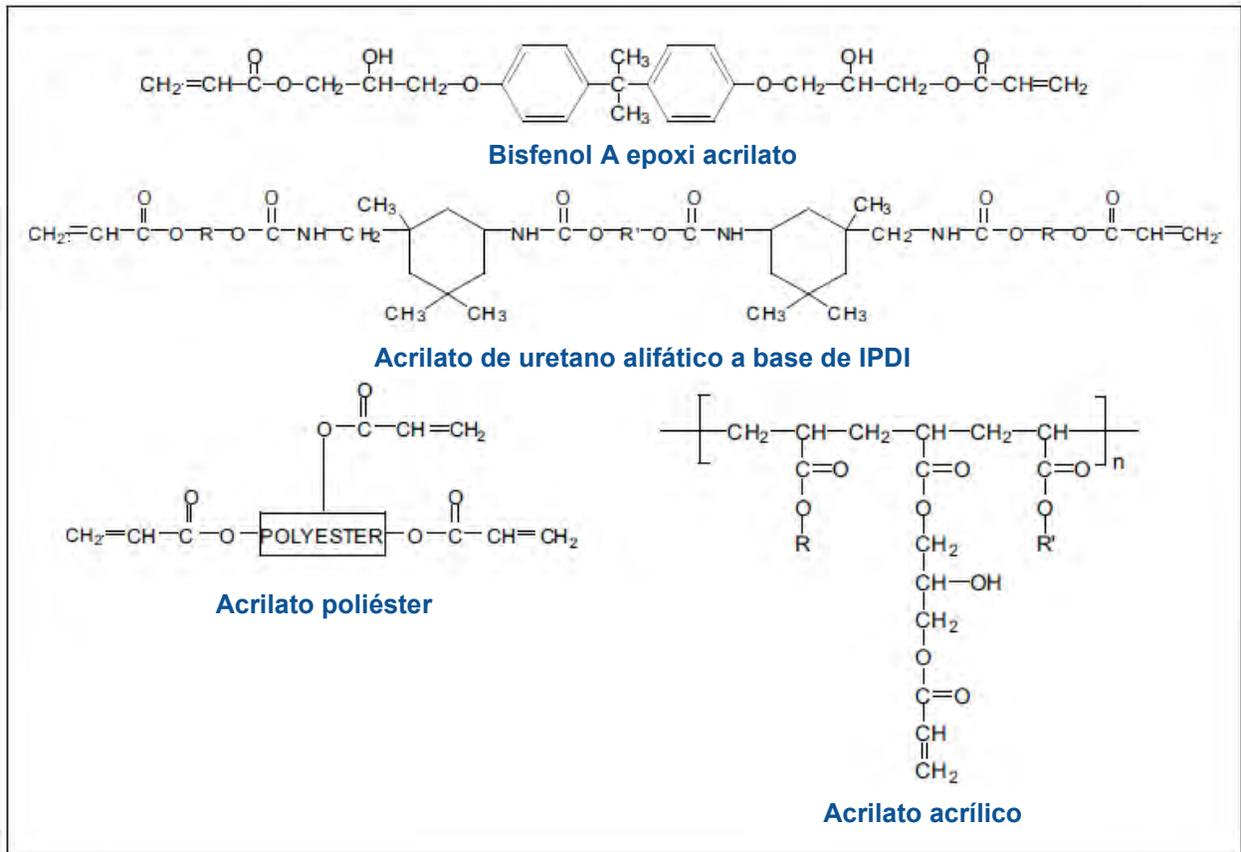


Figura 2.8. Estructuras típicas de oligómeros acrilados.

Este tipo de oligómeros tienen una amplia gama de propiedades físicas. Ciertos oligómeros forman polímeros rígidos con alta resistencia a la tracción, otros en cambio, forman polímeros suaves con alta flexibilidad. En la Figura 2.9 se visualiza las curvas de tensión/deformación de los oligómeros acrilados más comunes en el curado UV, donde se aprecia que el epoxi acrilato es el oligómero con mayor flexibilidad y la dureza en el acrilato uretano es la más alta, debido a que debe aplicarse una gran cantidad de fuerza para poder

deformarlo. Debe tenerse en cuenta que dentro de cada tipo de oligómero existen una gama de variaciones en su estructura que modifican sus propiedades físicas. Estas variaciones pueden resultar en epoxi acrilados con alta elongación y acrilados uretano con alta resistencia a la tracción.

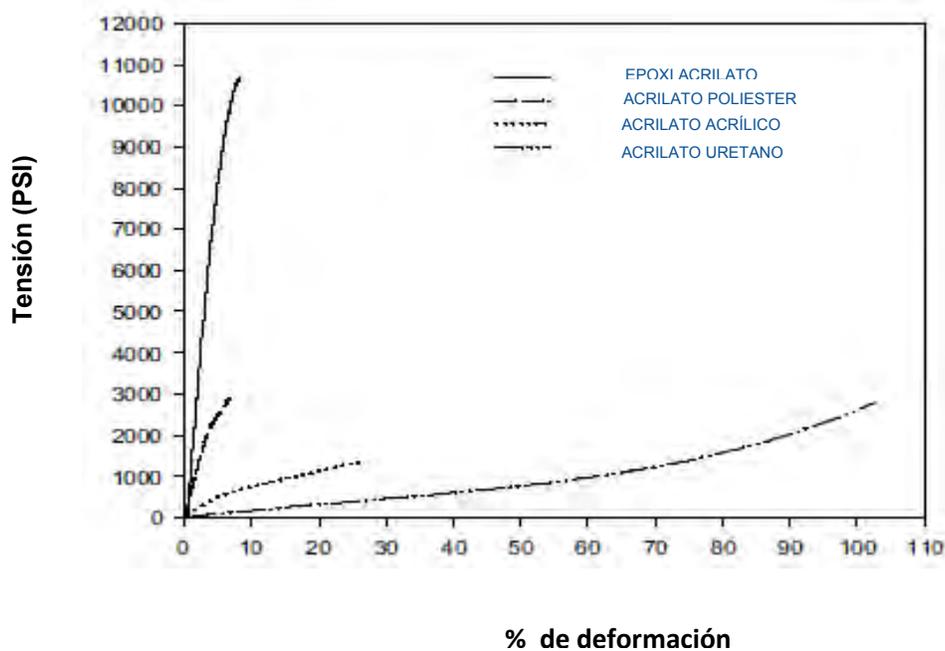


Figura 2.9. *Propiedades de tensión en varios tipos de oligómeros acrilados.*

2.3.3. FOTOINICIADORES

Los fotoiniciadores son químicos que forman especies de radicales energéticos cuando se exponen a la luz UV. Son ingredientes esenciales en los recubrimientos y tintas, necesarios para alcanzar la polimerización. Dependiendo de factores tales como grosor de la película, fuente de luz UV y requerimientos específicos de desempeño en el recubrimiento o tinta, la cantidad de fotoiniciador en una formulación UV puede estar en un rango entre 0.5-15% aproximadamente. Los sistemas de fotoiniciadores varían en su composición dependiendo de requerimientos particulares: recubrimientos transparentes muy delgados ($\leq 6\mu$) vs. tintas delgadas ($\leq 25\mu$) o recubrimientos vs. recubrimientos transparentes muy delgados ($\geq 100\mu$).

Este ingrediente absorbe la luz y es responsable de la producción de radicales libres. Los radicales libres son especies de alta energía que inducen la reticulación entre los sitios de insaturación de monómeros, oligómeros y polímeros.

Hay dos tipos principales de fotoiniciadores de radicales libres, Tipo I y Tipo II. La Figura 2.10 muestra las estructuras más comunes de fotoiniciadores Tipo I y Tipo II [4]. Los fotoiniciadores Tipo I son aquellos compuestos que experimentan una ruptura tras la radiación para generar dos radicales libres. Generalmente, sólo uno de estos radicales libres es el reactivo que inicia la polimerización, el más utilizado actualmente es el 1-hidroxiciclohexilfenil-cetona.

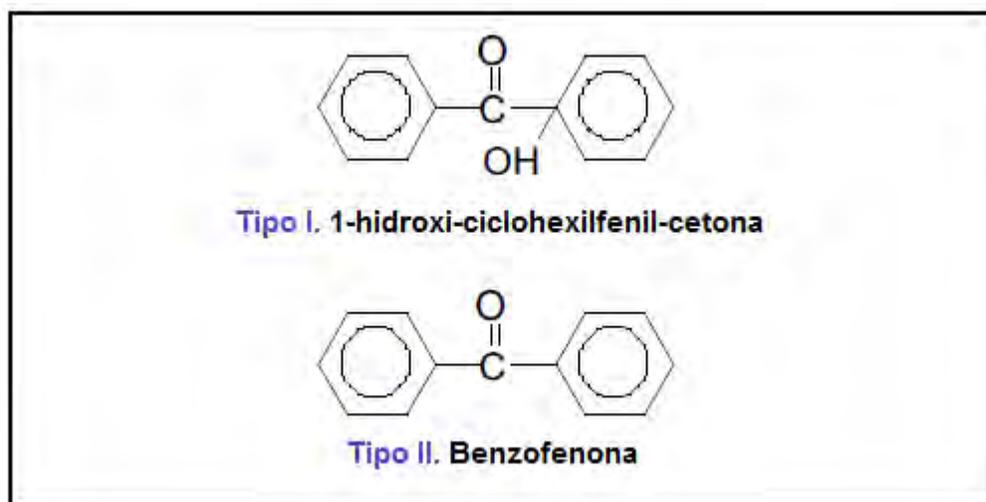


Figura 2.10. Tipos de fotoiniciadores.

Los fotoiniciadores Tipo II son aquellos compuestos que forman un estado excitado tras la irradiación, y luego abstraen un átomo o electrón de una molécula donante. Posteriormente, la molécula donante actúa como iniciadora de la polimerización.

2.3.4. ADITIVOS

Los más comunes son los estabilizadores, que impiden la gelificación en el almacenamiento y curado prematuro debido a los bajos niveles de exposición a la luz. Pigmentos, colorantes, antiespumantes, promotores de adhesión, agentes de mateado, agentes humectantes y adyuvantes de deslizamiento son ejemplos de otros aditivos.

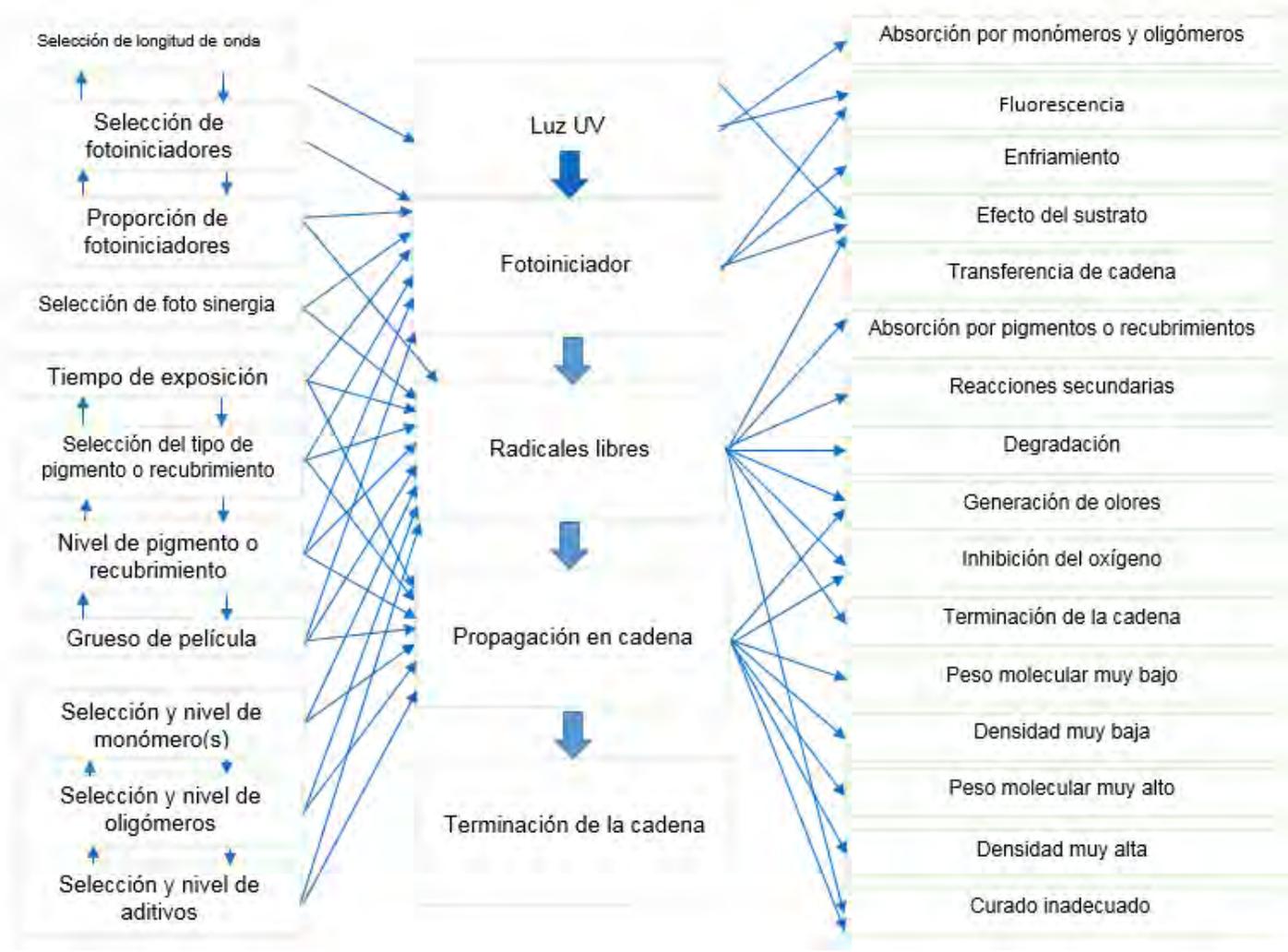
La composición típica de revestimientos con curado UV contiene resinas oligoméricas en un rango de 10 a 20% (Tabla 2.3), que son responsables de la formación de la película y de las propiedades básicas del recubrimiento. Los diluyentes reactivos son compuestos de bajo peso molecular, que se incorporan a la red del polímero y se utilizan en lugar de disolventes (lacas convencionales) con el fin de ajustar la viscosidad a los requisitos del proceso de

aplicación. En lacas de curado UV, cerca del 1-8% así como varios aditivos (desde 1 hasta 50%) como agentes, estabilizadores, absorbentes de UV, eliminadores de radicales, pigmentos, entre otros, son utilizados para adaptar los requerimientos de recubrimiento de la formulación.

Esta composición general de recubrimientos con curado UV se aplica a revestimientos polimerizables por radicales, así como para sistemas curados mediante cationes.

En la Figura 2.11 se presenta el seguimiento para la formulación UV, desde la selección de longitud de onda hasta la determinación de la calidad del curado.

Figura 2.11. Formulación UV.



2.4. SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS

La síntesis de monómeros acrilados de curado UV, ya sea mono o multifuncionales, radica en la esterificación o transesterificación homogénea o heterogéneamente catalizada entre alcoholes mono/polifuncionales 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 [15].

2.4.1. PENTAERITRITOL

Es un compuesto orgánico con fórmula $C_5H_{12}O_4$. Este poliol blanco, cristalino, es un bloque de construcción versátil para la preparación de muchos compuestos multifuncionales, como el explosivo PENT y el triacrilato de pentaeritritol. Los derivados de pentaeritritol son componentes de resinas alkyd, barnices, PVC, ésteres del aceite de pino y antioxidantes de olefinas. En la Figura 2.12 se muestra la estructura del pentaeritritol.

Los ésteres de pentaeritritol libres de halógenos también son una alternativa ambientalmente amigable a los aceites de transformador, siendo tanto biodegradable como no peligroso en agua. Su baja volatilidad y alto punto de inflamabilidad le dan una excelente resistencia a la ignición en caso de falla eléctrica mayor y ruptura del transformador.

Puede ser preparado por condensación del acetaldehído y el formaldehído en un medio básico. El proceso ocurre por reacción aldólica sucesiva, seguida por una reacción de Cannizzaro. Las impurezas incluyen al dipentaeritritol y el tripentaeritritol [16].



Figura 2.12. Estructura del pentaeritritol.

2.4.2. REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

A partir de reacciones de esterificación se pueden obtener multitud de productos de gran interés industrial, tales como cosméticos, fármacos, aditivos alimentarios, surfactantes o plásticos, entre otros; por tanto, este tipo de reacciones es muy utilizado en la industria. Estos procesos pueden llevarse a cabo con o sin la presencia de un catalizador, aunque lo más habitual es utilizar un catalizador para acelerar el proceso. [1]

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. Los ésteres se obtienen por reacción de ácidos carboxílicos y alcoholes en presencia de ácidos minerales. La reacción se realiza en exceso de alcohol para desplazar los equilibrios a la derecha. La presencia de agua es perjudicial puesto que hidroliza el éster formado. La reacción general se muestra en la Figura 2.13.

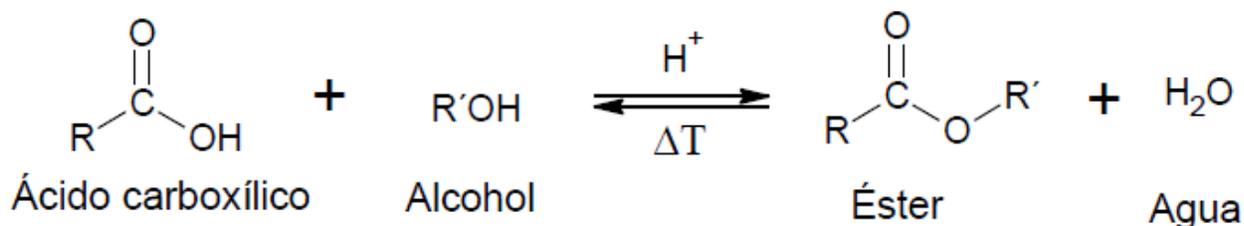
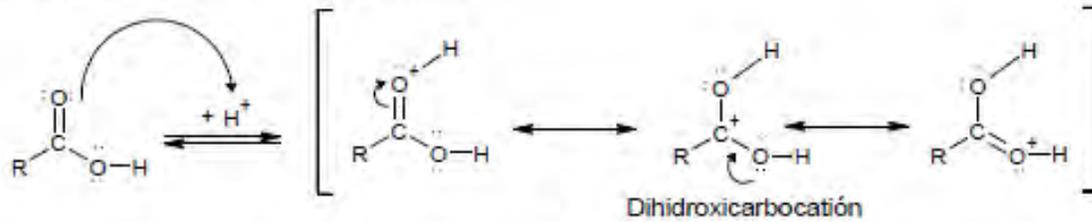


Figura 2.13. *Reacción general de esterificación.*

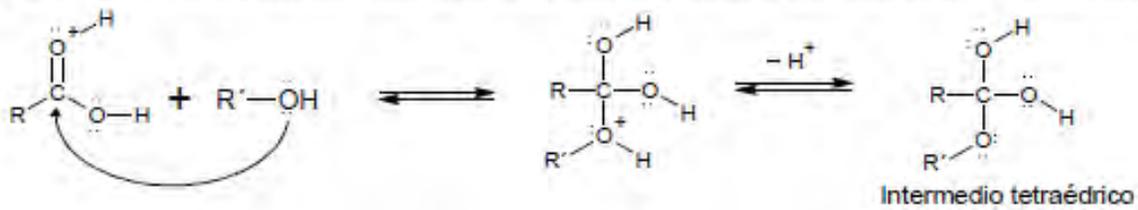
La reacción de la esterificación pasa por un ataque nucleofílico del oxígeno de una molécula del alcohol al carbono del grupo carboxílico. El protón migra al grupo hidroxilo del ácido que luego es eliminado como agua.

Las etapas del mecanismo de esterificación se muestran en la Figura 2.14, donde en la Etapa I se da la protonación del carbonilo del ácido orgánico produciendo un dihidroxicarbocatión deslocalizado. Posteriormente, en la Etapa II, hay un ataque nucleofílico del grupo hidroxilo del alcohol al carbono del grupo carboxilo del ácido. Finalmente, en la Etapa III, el protón migra al grupo hidroxilo del ácido que luego es eliminado como agua [17].

Etapa I. Protonación del grupo carboxilo



Etapa II. Ataque nucleofílico del grupo hidroxilo de alcohol al carbono del grupo carbonilo del ácido orgánico



Etapa III. Eliminación de agua

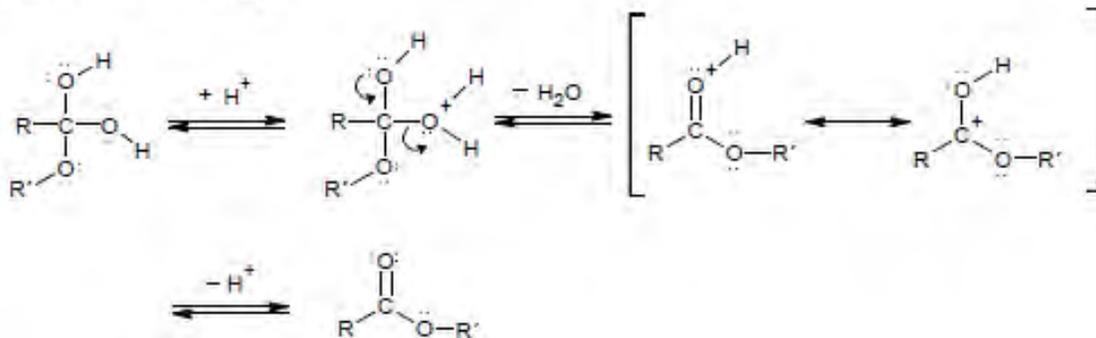


Figura 2.14. Mecanismo de reacción para la esterificación.

En las reacciones de esterificación, 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, con la finalidad de formar un éster a través de la eliminación de una molécula de H₂O.

Entre los inconvenientes que presenta la reacción de esterificación, es que son reacciones muy lentas (con una duración aproximada de 6 a 10 horas) y requieren temperaturas iguales o mayores a 100°C, por lo que requieren de gran energía. Además, para poder obtener un alto rendimiento, hay que desplazar el equilibrio hacia la formación del éster, esto se logra utilizando un exceso de ácido acrílico o eliminando el agua obtenida como subproducto de la mezcla de reacción.

2.4.2.1. SÍNTESIS DEL TAAPE POR ESTERIFICACIÓN

El presente trabajo de investigación comprende el estudio de la esterificación del pentaeritritol con ácido acrílico para obtener un monómero acrilado multifuncional. La representación de esta reacción se ilustra en la Figura 2.15.

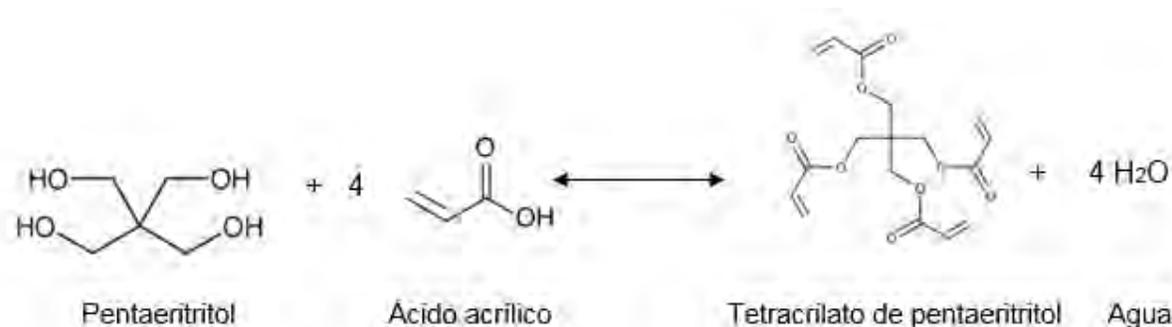


Figura 2.15. *Reacción de esterificación para la obtención de tetracrilato de pentaeritritol.*

Según la estequiometría de la reacción, por cada mol de pentaeritritol se requieren cuatro mol de ácido acrílico y se obtienen un mol de tetracrilato de pentaeritritol y cuatro mol de agua.

El pentaeritritol contiene cuatro sitios activos donde puede reaccionar y se llevan a cabo cuatro reacciones consecutivas antes de que el tetracrilato se forme, primero se forma el monoacrilato de pentaeritritol (MAPE), seguido del diacrilato de pentaeritritol (DAPE), luego el triacrilato de pentaeritritol (TAPE) y finalmente el tetracrilato de pentaeritritol (TAAPE); sin embargo si el diacrilato se forma uniendo los grupos acrílico en los extremos de la molécula de pentaeritritol, existe un impedimento estérico para que el ion acrilato se una a los grupos hidroxilos libres, por ello es importante encontrar el catalizador adecuado que eleve el rendimiento de la formación del monómero tetrafuncional.

2.4.3. 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. En el estudio de Pal Rammonhan et al. ^[18] se reportó la importancia en la síntesis orgánica del catalizador Amberlyst-15 debido a sus diversas aplicaciones, como

reacciones de esterificación, transesterificación, acilación, halogenación, etc. La aplicación de este catalizador permite la síntesis altamente selectiva de una manera fácil y amigable con el medio ambiente.

El catalizador utilizado en el presente estudio, Amberlyst-15, es una resina ácida macroporosa de intercambio iónico. Sus propiedades características se describen en el anexo A. Esta resina incluye grupos sulfónicos insertados en la matriz de estireno-divinilbenceno. Una vez hidratada, los poros contienen iones hidronio libres.

2.4.4. INHIBICIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN EN LA SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS

Uno de los problemas en la síntesis de monómeros acrilados es la alta tendencia a la polimerización de los compuestos acrilados debido a sus dobles enlaces reactivos. Un calentamiento a 140 °C del ácido acrílico provoca este fenómeno, por lo tanto, se deben utilizar combinaciones de inhibidores en cantidades de 1000 a 4,000 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 100-130 °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.

El inhibidor que se utiliza en la presente investigación es el monometiléter de hidroquinona (MEHQ). Es un inhibidor de polimerización utilizado comúnmente en la fabricación de acrílicos y metacrílicos. Es también un intermediario en la organosíntesis de productos agroquímicos y farmacéuticos. Puede aplicarse como estabilizador de materiales celulósicos, particularmente en la fabricación de papel y cartón que están en contacto con productos alimenticios, así como en detergentes líquidos. Para una eficiente inhibición, los estabilizadores fenólicos tales como MEHQ requieren la presencia de oxígeno a través del uso de aire.

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Este capítulo muestra el desarrollo de la metodología que fue empleada para encontrar las condiciones de reacción para la síntesis del TAAPE, el análisis y los resultados obtenidos. Con el desarrollo experimental bien definido, será más fácil encontrar las deficiencias en las técnicas utilizadas y los objetivos planteados al principio de la investigación podrán cubrirse de forma más eficiente.

La primera parte de este capítulo abarca los criterios considerados para establecer el sistema de reacción, la metodología empleada para realizar las reacciones de síntesis del TAAPE incluyendo el material y equipo utilizado. Además, las precauciones que deben tomarse antes, durante y después de operar el sistema de reacción.

La segunda parte explica las metodologías que se aplicaron para la caracterización física del producto: color, olor, densidad y viscosidad, así como por cromatografía de gases y por espectroscopía infrarroja.

La parte final de este capítulo explica la metodología empleada para elaborar la formulación UV con el producto obtenido en cada reacción, el curado de dicha formulación y la del recubrimiento UV de referencia, y la metodología para la caracterización del recubrimiento. Se muestran también los resultados obtenidos de cada reacción y un análisis comparativo.

3.1 SISTEMA DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DEL TAAPE

Esta etapa es una de las más importantes, no sólo para obtener un producto con las características adecuadas para su uso como materia prima en la formulación de recubrimientos UV, sino para que se mantenga un ambiente seguro en el laboratorio y la integridad física de todos los que laboran ahí.

La primera parte de este capítulo radica en la determinación del arreglo del sistema de reacción más adecuado que permita efectuar la síntesis del TAAPE, con el objetivo de obtener la conversión más alta de pentaeritritol. También describe la metodología empleada para llevar a cabo las reacciones, con el objetivo de evitar riesgos por el manejo de compuestos acrilados.

3.1.1 DESCRIPCIÓN DEL ARREGLO DEL SISTEMA DE REACCIÓN

El principal reto es evitar la polimerización de los compuestos acrilados, esta reacción puede suceder por altas temperaturas de procesamiento o por un inadecuado suministro de aire a la mezcla de la reacción, es por esto que hay que llevar un control de la temperatura y del flujo de aire. Otros puntos a considerar de los compuestos acrilados son su olor característico que puede causar irritación y su alta volatilidad, que puede llegar a formar mezclas explosivas con el aire al concentrarse en un ambiente cerrado ^[14]. Es por ello que el arreglo del sistema de reacción debe diseñarse de manera correcta.

En seguida se describen los criterios considerados para determinar el arreglo del sistema de reacción:

- No se administró aire en exceso, ya que esto podría haber provocado borboteo en la mezcla de la reacción y haber creado sobrepresión en el reactor.
- El suministro de aire al sistema de reacción fue continuo y suficiente, con el objeto de evitar la polimerización de los compuestos acrilados.
- Se estableció un arreglo donde se eliminaron subproductos como el agua.
- La agitación fue constante y efectiva para lograr que los componentes se mezclaran de forma homogénea y con ello, el grado de conversión del pentaeritritol fuera alto.

A partir de los criterios considerados anteriormente, se diseñó un arreglo del sistema de reacción para la síntesis del TAAPE (Figura 3.1).

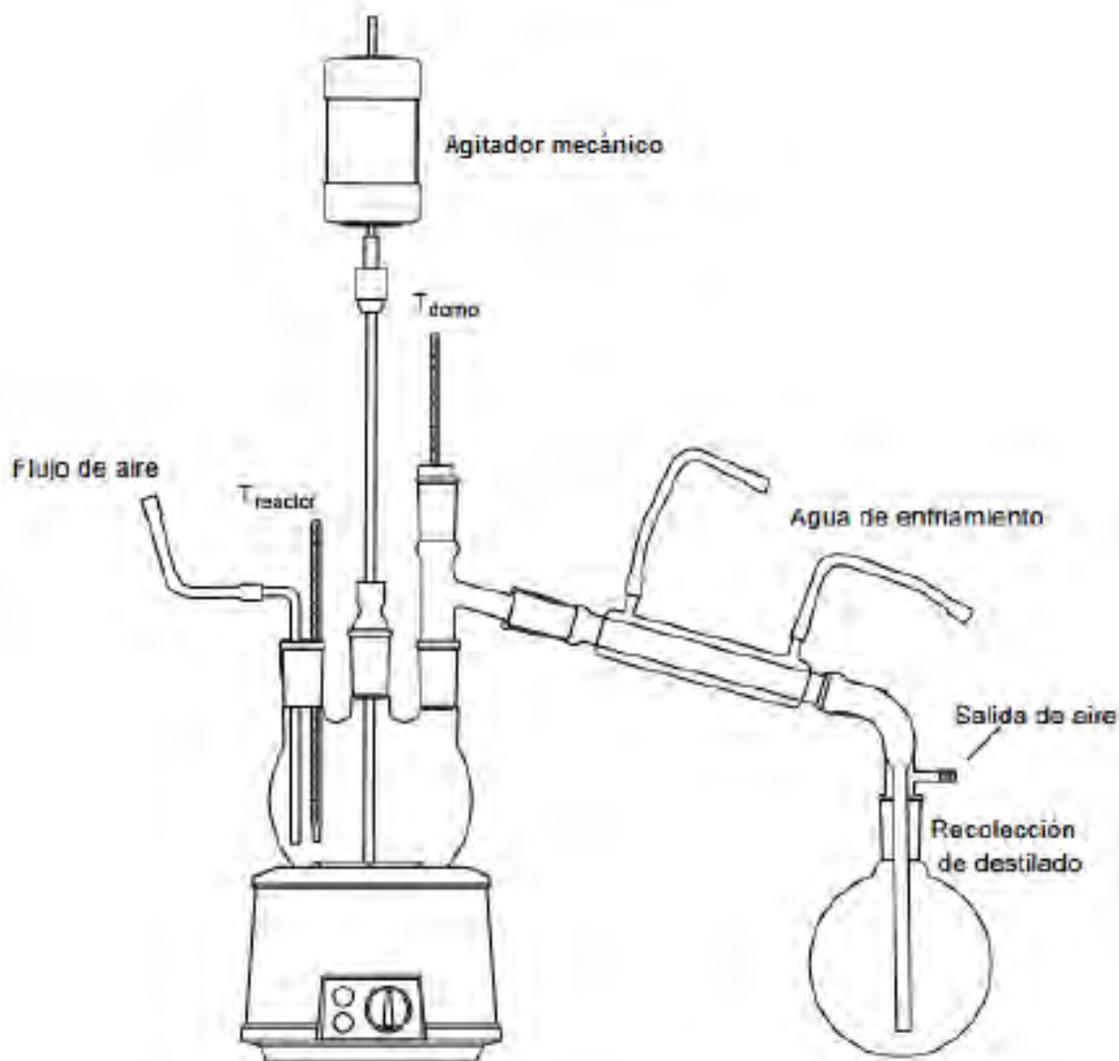


Figura 3.1. Sistema de reacción de esterificación para la síntesis del TAAPE.

El sistema de reacción de esterificación para la síntesis del TAAPE cuenta con un matraz de tres bocas de 250 mL donde se cargaron los reactivos. Para llevar a cabo la agitación se utilizó un agitador eléctrico con una propela colocada en la boca central, el cual se programó para funcionar a 600 rpm. En la boca izquierda del reactor se colocó un termómetro para medir la temperatura en el reactor, además de la entrada de aire. En la boca derecha del reactor se colocó el condensador y el termómetro que midió la temperatura del domo.

Los vapores más calientes se elevaron hasta la parte superior del condensador donde se midió su temperatura, posteriormente se enfriaron y condensaron. El destilado cayó en un matraz bola y se depositó el subproducto (agua) y el compuesto acrilado remanente (ácido acrílico).

Para esta reacción no fue recomendable emplear un agente de arrastre para eliminar el subproducto, ya que éste fue destilado de la reacción utilizando el sistema de la Figura 3.1 o posteriormente en la purificación del producto. Su destilación fue fácil, ya que la temperatura de procesamiento estuvo por encima del punto de ebullición del agua.

En la Tabla 3.1 se muestran las especificaciones del equipo y material empleado en el sistema de reacción de esterificación para la síntesis del TAAPE.

Tabla 3.1. *Equipo y material empleado para la síntesis del TAAPE.*

Sistema de reacción de esterificación
<p>EQUIPO:</p> <ul style="list-style-type: none"> • 1 Bomba para agua • 1 Agitador eléctrico de propela • 1 Parrilla de agitación • 1 Reóstato de 120 a 140 V • 1 Bomba de vacío
<p>MATERIAL:</p> <ul style="list-style-type: none"> • 1 Matraz de tres bocas de 250 mL • 1 Matraz de bola de 200 mL • 1 Matraz Kitasato de 500 mL • 1 Embudo Büchner • 2 Termómetros de -10 a 150 °C • 1 condensador recto de 30 cm de longitud • 1 Gato mecánico • Mangueras para entrada de agua y aire • Tela aislante • Pinzas de sujeción
<p>SERVICIOS AUXILIARES:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Agua de enfriamiento o hielo • Línea de aire • Línea de vacío

3.1.1.1 PRECAUCIONES AL OPERAR EL SISTEMA DE REACCIÓN

Precauciones previas a la reacción:

- Se llevó a cabo una revisión física del material y equipo y se reemplazó los que se encontraban en mal estado para evitar accidentes.
- Se realizó la reacción en un lugar con campana de extracción.
- Se revisaron las hojas de seguridad de todos los reactivos a utilizar.
- Se utilizó equipo de seguridad: bata, guantes de nitrilo y lentes de seguridad.
- Se sellaron todas las juntas del material de vidrio con parafilm o cinta teflón, para evitar fugas de reactivos.

Precauciones durante la reacción:

- Se monitoreó constantemente la temperatura del reactor para evitar la polimerización y mezclas explosivas.
- Se revisó que el suministro de aire fuera constante.
- Se verificó que no existieran fugas de reactivos en las juntas del material de vidrio.

Precauciones posteriores a la reacción:

- Se enfrió la reacción hasta temperatura ambiente, siempre con agitación y suministro de aire mínimo.
- Se taparon las bocas con tapones de goma cuando el reactor se separó del sistema de reacción.
- Se filtró el producto de la reacción para separar el catalizador cerca de la campana de extracción para que los vapores fueran extraídos fácil y rápidamente.

3.2 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA SÍNTESIS DEL TAAPE

En seguida se describen los métodos que se llevaron a cabo para realizar las reacciones de síntesis del tetracrilato de pentaeritritol (TAAPE).

1. Se instaló el sistema de reacción de acuerdo a la Figura 3.1.
2. Se pesó el pentaeritritol, ácido acrílico, inhibidor y catalizador, y se colocaron en el matraz de tres bocas.

3. Se abrió el flujo de aire, una vez cargado el sistema de reacción, cuidando que éste fuera el mínimo posible.
4. Se encendió el agitador eléctrico de propela y se llevó a 600 rpm.
5. Se conectó la bomba para agua, asegurando que hubiera suficiente cantidad de hielo en la cubeta donde la bomba se encuentra.
6. Se inició el calentamiento con el reóstato a 120 V y una posición del reóstato de 20 y se verificó que la temperatura máxima a la que tiene que llegar el reactor es 105 °C y la mínima es 100 °C.
7. Se mantuvo la mezcla de reacción por 6 horas.
8. Se apagó el reóstato, transcurrido el tiempo de reacción se bajó la mantilla de calentamiento con ayuda del gato mecánico y se dejó enfriar el producto hasta temperatura ambiente.
9. Se apagó la agitación y el flujo de aire.
10. Se desmontó el reactor del sistema de reacción.
11. Se filtró el producto contenido en el reactor para remover el catalizador, utilizando un matraz Kitasato, un embudo Büchner y vacío.
12. Se instaló el mismo sistema de reacción, pero sin el suministro de aire y se le conectó tres refrigerantes.
13. El monómero obtenido se llevó a una temperatura de 115 °C y se destiló al vacío para eliminar el ácido acrílico y los subproductos, con el objeto de evitar la polimerización.
14. Terminada la destilación, se pesó el producto para saber la masa total.
15. Se agregó al producto el 1% en masa de carbón activado para reducir su color y adsorber impurezas. Se dejó en reposo por 48 horas. Transcurrido este tiempo, se filtró al vacío el producto para retirar el carbón por completo.
16. Se determinaron las propiedades del monómero acrilado sintetizado (color, olor, y viscosidad), se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) y cromatografía de gases (GC-MS) y se comparó con el triacrilato de trimetilolpropano, producto que actualmente utiliza Grupo Sánchez en la formulación de curado UV. Las técnicas de caracterización se describen en el Anexo B.

3.3 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA FORMULACIÓN DEL RECUBRIMIENTO UV

En la formulación del recubrimiento UV se utilizó el TAAPE, monómero sintetizado y purificado, para determinar sus propiedades físicas (color, olor y viscosidad) y compararlo con las propiedades de un recubrimiento UV de referencia formulado con TMPTA.

Posteriormente, se realizó el proceso de curado de dicha formulación y se determinaron las propiedades físicas de la película curada: prueba de brillo, prueba de luz negra y prueba de rasguño, estas propiedades se compararon con las del curado del recubrimiento UV de referencia.

Para realizar la formulación del recubrimiento UV, ya sea el de referencia, el formulado con TMPTA o el formulado con el TAAPE sintetizado, Grupo Sánchez S. A. de C. V. proporcionó todas las materias primas.

A continuación, se muestra el procedimiento general que se siguió para realizar las formulaciones, el curado de la película y las pruebas de calidad:

1. Recubrimiento de referencia (UV-125): En un frasco oscuro se pesaron cada una de las materias primas, comenzando por el TMPTA.
2. Recubrimiento experimental (UV- Reacción 1, 2, 3, etc.): En un frasco oscuro se pesaron cada una de las materias primas, comenzando por el TAAPE.
3. Se mezcló perfectamente cada barniz con un agitador mecánico hasta alcanzar una homogeneización completa, procurando que no quedaran grumos.
4. Se determinaron las propiedades físicas de ambos recubrimientos (color, olor y viscosidad).
5. La densidad de energía radiante establecida por Grupo Sánchez para realizar las pruebas fue de 52 mJ/cm² a una velocidad de banda de 110 ft/min.
6. Para los ensayos con impresión en blanco y negro, Grupo Sánchez proporcionó una hoja de papel especial, la cual sirve como sustrato; se tomó con una espátula una pequeña cantidad de recubrimiento de referencia y se colocó en el lado izquierdo de la hoja. Del lado derecho, se colocó una pequeña cantidad del recubrimiento experimental.

7. Con un rodillo del No. 4, el cual logra una película de 0.3 μm de espesor aproximadamente, se realizó el deslizamiento de ambos recubrimientos sobre la superficie de la hoja, a esto se le conoce como “arrastre”.
8. Se pasó la película por las lámparas UV del equipo de curado por medio de la banda transportadora del equipo.
9. Se revisaron las películas curadas, no deben detectarse grumos, rasguños u opacidad.
10. Se realizó la prueba de resistencia al rasguño con la uña sobre ambas películas, con el objetivo de detectar desprendimiento de película por curado superficial.
11. Se realizó la prueba de luz con un equipo de brillo NOVO-GLOSS LITE manual 20/60° a un ángulo de incidencia de 60° para ambas películas.
12. Se realizó la prueba de luz negra, utilizando una lámpara de luz negra ultravioleta, con la finalidad de averiguar si la película presentaba coloración amarillenta. Las técnicas de los puntos 10, 11 y 12 son descritas en el Anexo B.

3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se describen los resultados obtenidos y los análisis de las reacciones realizadas, para con esto, determinar las condiciones de reacción adecuadas para la síntesis del TAAPE. Los resultados van conforme a la variable modificada de cada reacción: relación molar, cantidad de inhibidor y cantidad de catalizador.

3.4.1. IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL PENTAERITRITOL

Previo a las reacciones, se llevó a cabo la identificación y caracterización del pentaeritritol, polvo inodoro blanco cristalino de grado industrial. Para esto, se empleó la espectroscopía infrarroja (FT-IR), la cual identifica señales características de grupos funcionales en una molécula. En los espectros infrarrojos de las reacciones deberá de observarse una disminución en el pico del grupo funcional hidroxilo (-OH) debido a la conversión del pentaeritritol hacia el TAAPE. El espectro infrarrojo del pentaeritritol se muestra en la Figura 3.2.

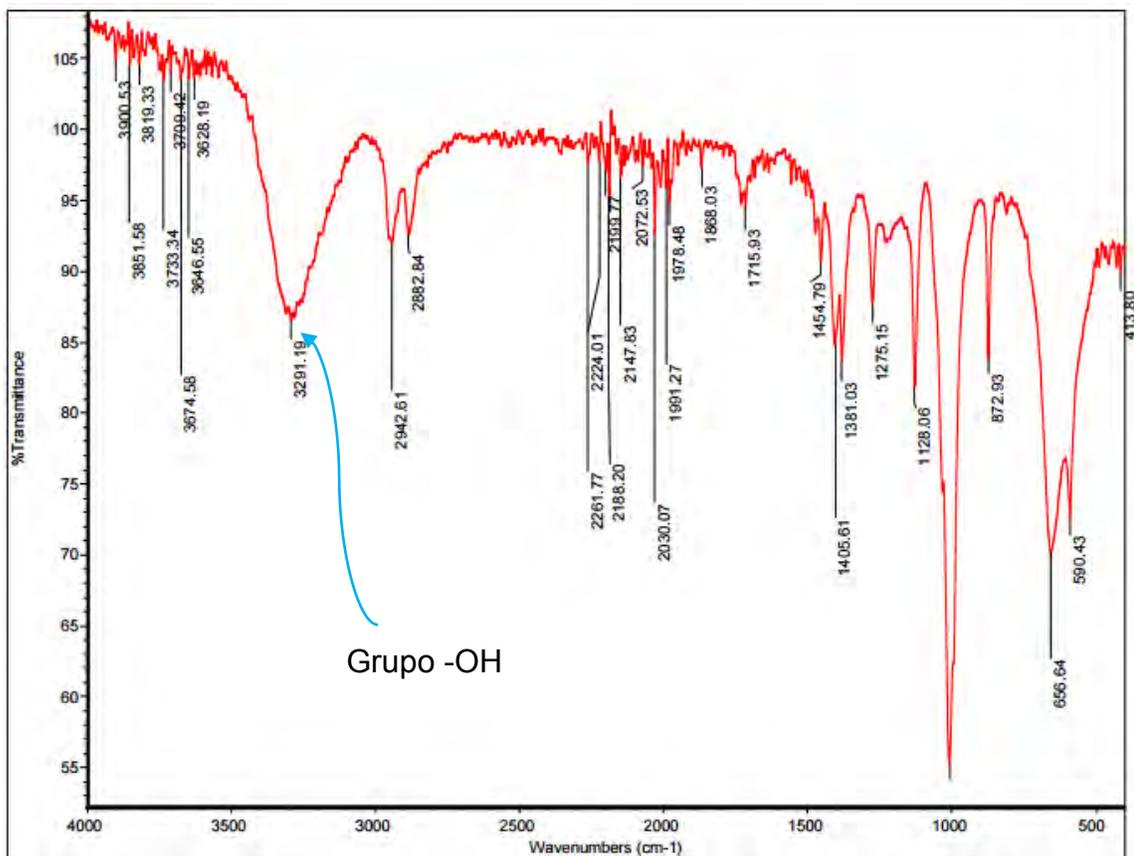
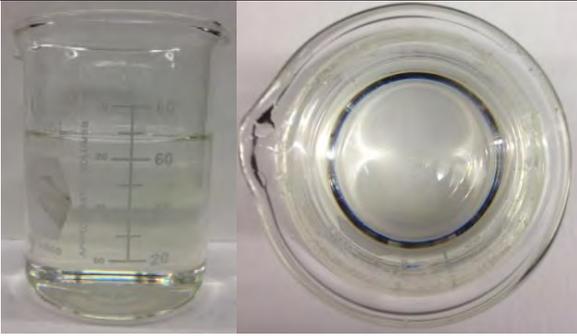


Figura 3.2. Espectro Infrarrojo del pentaeritritol puro.

3.4.2. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES E IDENTIFICACIÓN DEL TRIACRILATO DE TRIMETILOLPROPANO.

Es imprescindible conocer las características del TMPTA ya que este monómero es la referencia para esta investigación. En la Tabla 3.2 se presentan sus principales propiedades.

Tabla 3.2. Propiedades del monómero y del recubrimiento UV de referencia

Propiedades del monómero acrilado	
<i>Monómero de referencia: Triacrilato de trimetilolpropano</i>	
Propiedad	
Color	
Olor	Característico
Viscosidad (cP)	545
<i>Recubrimiento UV de referencia</i>	
Propiedad	
Color	
Olor	Característico
Viscosidad (cP)	528
Calidad del curado a una densidad de energía radiante de 52 mJ/cm ²	Buena
Prueba de brillo 60° Superficie oscura	91.4
Prueba de brillo 60° Superficie blanca	90.5



Por otro lado, se hizo la espectroscopía de infrarrojo el TMPTA para analizar las señales de -OH con el objetivo de verificar que éste no se encontrara en el producto final. Cuanto menos se aprecie esta señal mayor conversión del pentaeritritol se tendrá y mayor deberían ser las señales del grupo éster y vinilo. Su espectro se muestra en la Figura 3.3.

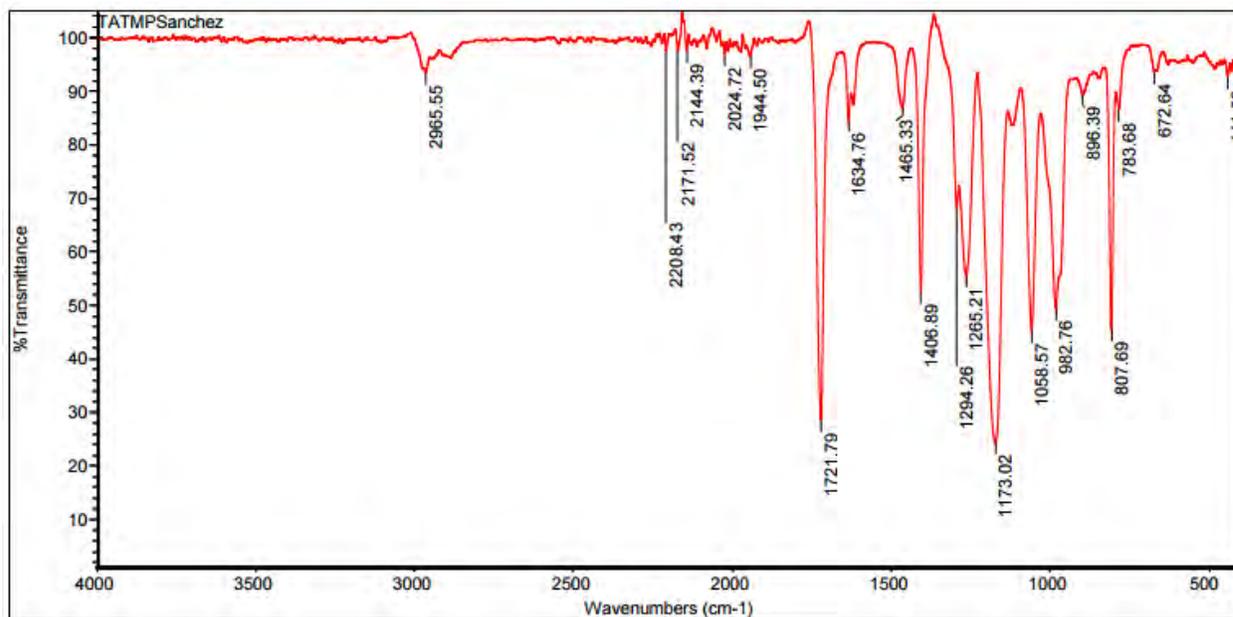


Figura 3.3. Espectro infrarrojo del TMPTA.

La señal del grupo hidroxilo (-OH) no existe en el TMPTA, sin embargo, la señal 1721.79 cm^{-1} pertenece a la tensión en los enlaces C=N de la molécula. La región que se extiende de 1,500 a 600 cm^{-1} se le denomina como región de la huella dactilar. [13]

3.5. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ADECUADAS DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DEL TAAPE

Los criterios tomados en cuenta para determinar las condiciones adecuadas de reacción en la síntesis del TAAPE fueron la conversión del pentaeritritol y su variación con respecto a las variables independientes. Las variables modificadas fueron: relación molar, cantidad de inhibidor y cantidad de catalizador.

También se consideró durante las reacciones que el producto final no sólo debe contar con la máxima conversión y el máximo rendimiento, sino también debe poseer las características apropiadas de apariencia, color 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.

3.5.1. DETERMINACIÓN DE LA RUTA DE SÍNTESIS DEL TAAPE

Se realizó la síntesis del TAAPE mediante la ruta de esterificación del pentaeritritol con ácido acrílico, ya que con la ruta de transesterificación se utiliza acrilato de metilo, el cual es muy volátil y tiene un olor bastante desagradable.

Se hizo una primera reacción de esterificación con el sistema de la Figura 3.1 con las siguientes premisas:

- El pentaeritritol y el ácido acrílico se emplearon en una relación molar 1/6, es decir, que se usó el ácido acrílico en exceso para asegurar la formación del monómero.

- La cantidad de catalizador que se empleó fue de 5 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 usados en la síntesis de monómeros acrilados, y es el que presenta mejor efecto inhibidor de acuerdo a la literatura. En la página electrónica de HUPC Chemical Co., Ltd (proveedor de monómeros acrilados) reportan valores de 3900 ppm para este tipo de monómero.
- La temperatura de reacción que se estableció fue de 100 °C, debido a que estas reacciones se llevan a temperaturas de entre 100-115 °C, siendo 100°C la temperatura mínima posible.
- 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 3.2 se observan las condiciones a las cuales se realizó esta reacción. En el Anexo C se presentan los cálculos para determinar la cantidad de ácido acrílico e inhibidor.

Tabla 3.2. *Condiciones de la reacción 1.*

Variable	Reacción 1
Pentaeritritol (g)	45
Ácido acrílico (g)	142.9
MEHQ (g)	0.557
Amberlyst-15 (g)	5
Peso total de la mezcla (g)	193.45
Relación molar (PETP/AA)	1/6
Temperatura de reacción (°C)	100
Tiempo de reacción (h)	6

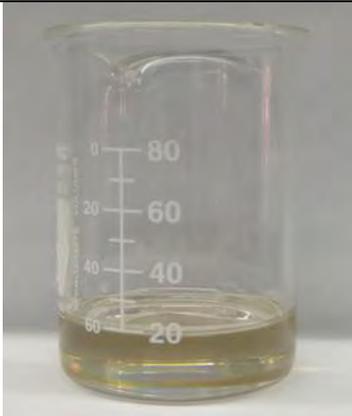
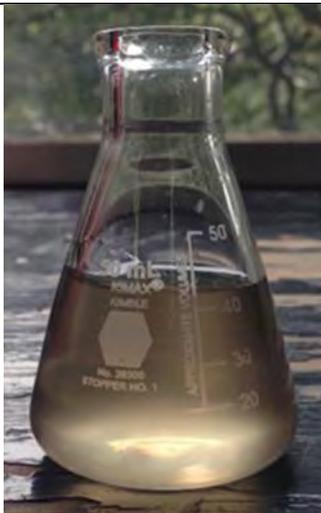
Una vez terminada la reacción, se filtró el monómero al vacío para remover el catalizador. Después se realizó la purificación del monómero, que consiste en eliminar el ácido acrílico en exceso mediante una destilación al vacío. Las condiciones adecuadas a las cuales se logró purificar el monómero, sin que existiera una reacción de polimerización, fueron a una

temperatura de 115 °C y a 600 rpm durante 3 h. Después de la destilación se agregó carbón activado al monómero para terminar la purificación, se dejó en reposo 48 h y posteriormente se filtró al vacío para remover el carbón activado. Concluida la purificación, se observó un monómero claro con color ligeramente amarillo y ligero olor a ácido acrílico.

3.6. RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA RELACIÓN MOLAR

El procedimiento anteriormente explicado también se hizo para una relación molar de 1/5 y 1/4.5, ya que lo que se busca es economizar el proceso y disminuir la cantidad de ácido acrílico, el cual en exceso puede afectar las pruebas de curado. En la Tabla 3.3 se muestran los resultados que se obtuvieron variando la relación molar. En el Anexo C se presenta la ecuación utilizada para obtener la viscosidad de los monómeros.

Tabla 3.3 Características del monómero acrilado variando la relación molar.

Reacción	Relación molar (PETP/AA)	Color	Olor	Viscosidad [cP]
1	1/6		Con ácido acrílico	2039
2	1/5		Sin ácido acrílico	2144
3	1/4.5		Sin ácido acrílico	2301

Con una relación de 1/5 se observó un color ligeramente amarillo, mientras que con la relación 1/4.5, el monómero obtenido presentó turbiedad.

Se realizó la formulación del recubrimiento UV y las pruebas de curado, donde se observó que las películas curaron y pasaron la prueba de resistencia al rasguño, sin embargo, el brillo del recubrimiento UV con el monómero obtenido con la reacción 3 era bajo, debido a la turbiedad del monómero. En la Tabla 3.4 se presentan las características de los recubrimientos UV con variación en la relación molar.

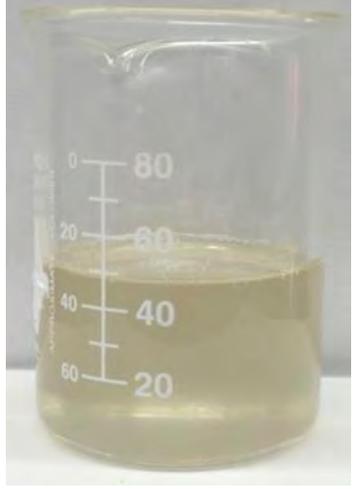
Tabla 3.4. Características del recubrimiento UV variando la relación molar.

Reacción	Relación molar (PETP/AA)	Calidad de curado	Calidad de la película bajo luz negra	Brillo a 60° Superficie oscura	Brillo a 60° Superficie blanca
				TMPTA:91.4	TMPTA:90.5
1	1/6	Buena	Buena	91.4	90.1
2	1/5	Buena	Buena	92.5	90.6
3	1/4.5	Regular	Buena	90.3	91.1

3.7. RESULTADOS CON RELACIÓN MOLAR DE 1/4.5

A pesar que con la relación molar de 1/4.5 se obtuvo un monómero turbio, se decidió seguir trabajando con esta relación ya que lo que también se busca es economizar el uso de reactivos. Para obtener un monómero sin turbiedad, las variables que se modificaron fueron la cantidad de inhibidor y catalizador. En la Tabla 3.5 se muestran las características de los monómeros obtenidos usando una relación molar de 1/4.5.

Tabla 3.5. Características del monómero acrilado con relación molar de 1/4.5.

Reacción	Relación molar (PETP/AA)	Color	Olor	Viscosidad [cP]
4	1/4.5 con ½ de inhibidor		Sin ácido acrílico	2013
5	1/4.5 con ¾ de inhibidor		Sin ácido acrílico	2892
6	1/4.5 con ¾ de inhibidor y 2 g de catalizador		Sin ácido acrílico	2917

Se decidió disminuir la cantidad de inhibidor ya que se pensó éste era la causa de la turbiedad de los monómeros, pero como la turbiedad permaneció en los monómeros obtenidos con las reacciones 4 y 5, se prosiguió a disminuir la cantidad de catalizador, pero esto tampoco ayudó a obtener un producto sin turbiedad.

Al emplear los monómeros obtenidos en la formulación de un recubrimiento UV y realizar la prueba de curado a una densidad de energía radiante de 52 mJ/cm², se observó que el curado de la película fue regular aunque pasó la prueba de resistencia al rasguño; pero la turbiedad afectó al brillo requerido. En la Tabla 3.6 se muestran las características de los recubrimientos UV con relación molar de 1/4.5.

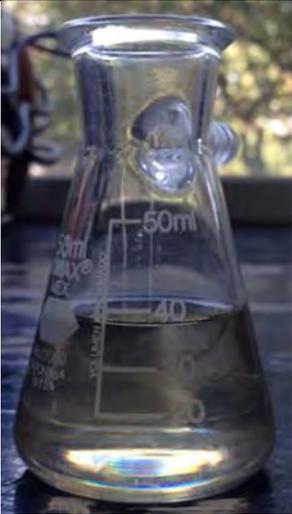
Tabla 3.6. Características del recubrimiento UV con relación molar de 1/4.5.

Reacción	Relación molar (PETP/AA)	Calidad de curado	Calidad de la película bajo luz negra	Brillo a 60° Superficie oscura	Brillo a 60° Superficie blanca
				TMPTA:91.4	TMPTA:90.5
4	1/4.5 con ½ de inhibidor	Regular	Regular	89.2	91.6
5	1/4.5 con ¾ de inhibidor	Regular	Regular	86.1	89.7
6	1/4.5 con ¾ de inhibidor y 2 g de catalizador	Mala	Mala	88.5	88.4

3.8. RESULTADOS CON RELACIÓN MOLAR DE 1/5

Debido a que ninguno de los recubrimientos UV con relación molar de 1/4.5 tuvo curados con buena calidad debido a la turbiedad, se decidió cambiar a la relación molar de 1/5, con la cual se obtuvo un monómero sin turbiedad y sin olor a ácido acrílico. En la reacción 7 se utilizó tolueno para disolver el pentaeritritol y en el resto de las reacciones se redujo la cantidad de catalizador con el objetivo de reducir el color del monómero. En la Tabla 3.7 se presentan las características de los monómeros acrilados con relación molar de 1/5.

Tabla 3.7. Características del monómero acilado con relación molar de 1/5.

Reacción	Relación molar (PETP/AA)	Color	Olor	Viscosidad [cP]
7	1/5 con 20 g de tolueno como disolvente		Con ácido acrílico	2501
8	1/5 con 4 g de catalizador		Sin ácido acrílico	2098
9	1/5 con 3 g de catalizador		Sin ácido acrílico	2163

10	1/5 con 2 g de catalizador		Sin ácido acrílico	2109
11	1/5 con 3 g de catalizador y $\frac{3}{4}$ de inhibidor		Con ácido acrílico	2132

Con la relación molar de 1/5 ninguno de los monómeros obtenidos tuvo turbiedad por lo que se disminuyó la cantidad de catalizador, ya que éste contribuye al color amarillento en los monómeros, y con ello obtener una película completamente transparente.

Los monómeros obtenidos se emplearon en la formulación de un recubrimiento UV y se realizaron las pruebas de curado a una densidad de energía radiante de 52 mJ/cm². Se observó que el curado de la película fue muy bueno, pasó la prueba de resistencia al rasguño y el brillo fue el óptimo. En la Tabla 3.8 se presentan las características de los recubrimientos UV con relación molar de 1/5.

Tabla 3.8. Características del recubrimiento UV con relación molar de 1/5.

Reacción	Relación molar (PETP/AA)	Calidad de curado	Calidad de la película bajo luz negra	Brillo a 60° Superficie oscura	Brillo a 60° Superficie blanca
				TMPTA:91.4	TMPTA:90.5
7	1/5 con 20 g de tolueno	Regular	Buena	92.6	91.4
8	1/5 con 4 g de catalizador	Buena	Buena	91.1	90.9
9	1/5 con 3 g de catalizador	Buena	Buena	90.2	91.5
10	1/5 con 2 g de catalizador	Buena	Buena	90.8	90.2
11	1/5 con 3 g de catalizador y $\frac{3}{4}$ de inhibidor	Regular	Buena	92.5	92.7

3.9. CARACTERIZACIÓN DE LOS MONÓMEROS OBTENIDOS

Como se mencionó, todos los monómeros obtenidos se analizaron por GC-MS, con el objetivo de identificar la fracción de reactante que se transformó a tetracrilato de pentaeritritol. Los cromatogramas obtenidos para los productos de las reacciones 3, 4, 5 y 6, de las cuales se obtuvieron productos turbios, fueron muy similares entre sí por lo que sólo se presenta el cromatograma de gases de la reacción 5 (Figura 3.4), la cual fue la reacción con mayor conversión dentro del grupo de productos turbios.

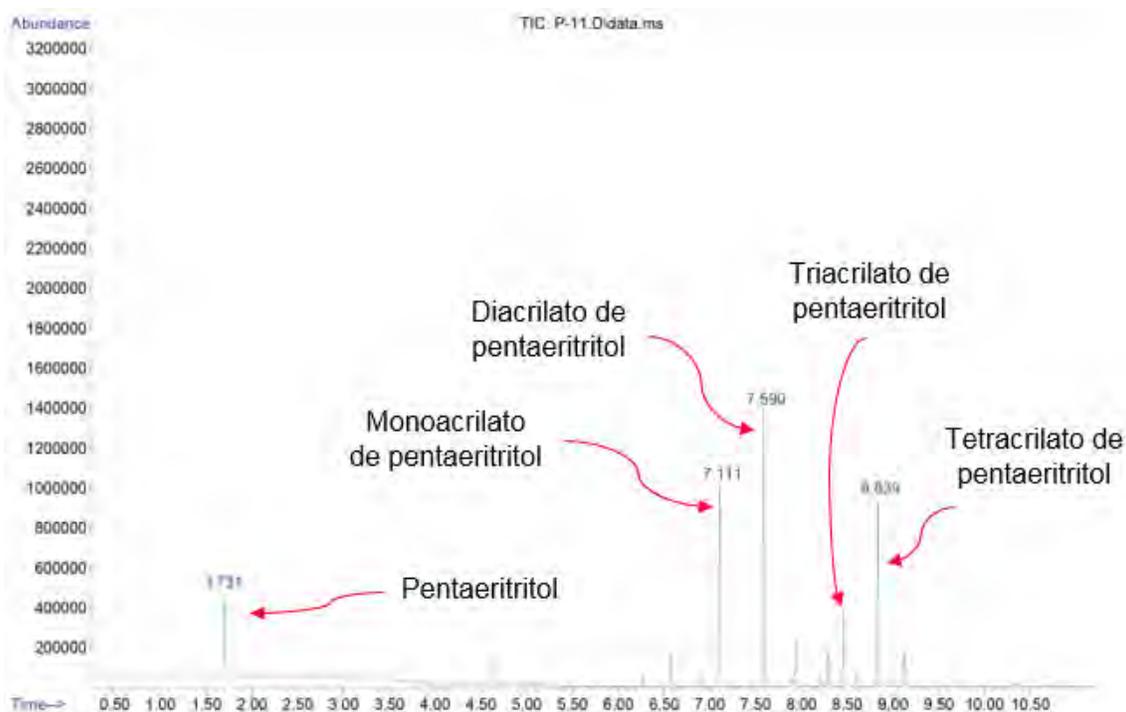


Figura 3.4. Cromatograma de gases de la reacción 5.

El pico al minuto 1.731 representa el pentaeritritol que no consumió por completo, lo que provocó un monómero turbio con una baja conversión. El pico al minuto 8.839 representa el monómero acrilado sintetizado, cualitativamente se observa que la cantidad de tetracrilato de pentaeritritol producida es muy baja.

Mientras tanto, las reacciones 7, 8, 9, 10 y 11, las cuales dieron un monómero transparente, también fueron similares entre sí. En la Figura 3.5 se muestra el cromatograma de gases del monómero de la reacción 10, ya que fue el que alcanzó mayor conversión. Al minuto 7.114 aparece el espectro del monoacrilato de pentaeritritol, al minuto 7.561 aparece el diacrilato de pentaeritritol, el cual tiene la mayor cantidad, y hasta el minuto 8.685 aparece el espectro del tetracrilato de pentaeritritol.

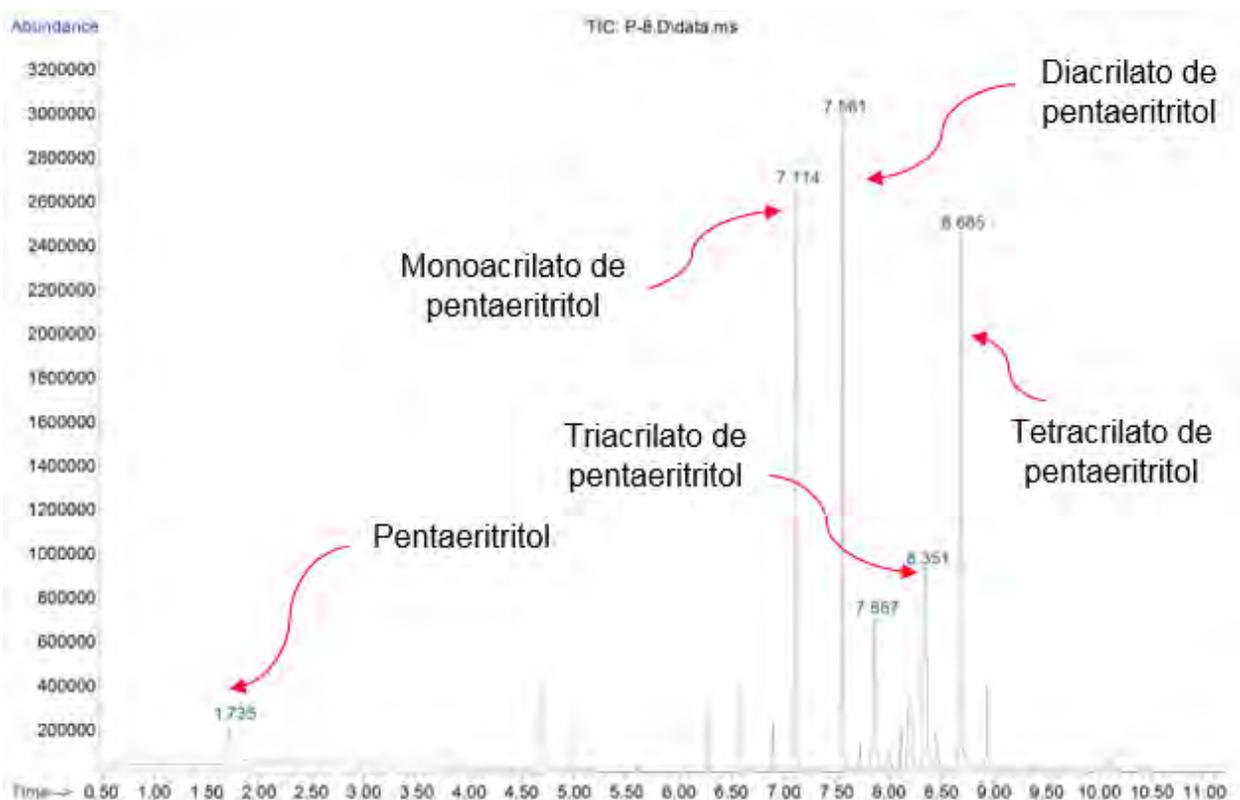


Figura 3.5. Cromatograma de gases de la reacción 10.

A diferencia de la reacción 5, en la reacción 10 la cantidad de pentaeritritol que no reaccionó fue menor, lo que contribuyó a que se obtuviera un monómero transparente con la conversión más alta de todos los monómeros.

Para comparar la conversión obtenida en todos los ensayos realizados, se proporciona la Tabla 3.13, donde el porcentaje de conversión de pentaeritritol se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ Conversión de pentaeritritol} = \left(\frac{PETP_{inicial} - PETP_{al\ final\ de\ la\ reacción}}{PETP_{inicial}} \right) \times 100$$

La cantidad de pentaeritritol al final de la reacción se determinó con el porcentaje de área del pico respectivo por cromatografía de gases y con la masa del monómero obtenido.

Por otro lado, para saber cuál fue el porcentaje de rendimiento obtenido para cada reacción, es decir, cuál fue la relación entre la cantidad de monómero obtenido realmente en la

reacción y la cantidad máxima de monómero que podría haberse obtenido si los reactivos se hubieran consumido completamente, se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Rendimiento de la reacción}}{\text{Rendimiento teórico}} \times 100$$

En la Tabla 3.13 se muestran los porcentajes de rendimiento de todas las reacciones hechas.

Tabla 3.13. *Porcentajes de conversión y rendimiento obtenidos en las reacciones de esterificación.*

Reacción	Porcentaje de área (%)	Conversión (%)	Rendimiento (%)
1	28.05	90.6	67.4
2	30.28	92.5	71.2
3	17.21	83.1	38.2
4	18.63	84.4	43.5
5	19.20	86.9	49.8
6	17.94	85.1	51.1
7	28.41	90.9	70.5
8	29.69	91.7	72.1
9	33.98	95.2	73.9
10	36.13	95.8	72.6
11	34.76	95.3	67.3

En todas las reacciones se lograron conversiones superiores al 80%, la reacción que obtuvo mayor conversión fue la 10, la misma reacción que obtuvo las mejores características en el curado, mientras que el mayor rendimiento alcanzado corresponde a la reacción 9, con un 73.9%

Los productos finales de todas las reacciones también se analizaron por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR). Para los productos turbios de las reacciones 3, 4, 5 y 6, los espectros infrarrojos obtenidos son muy parecidos. En la Figura 3.6 se muestra el espectro infrarrojo del monómero de la reacción 5 puesto que, de los monómeros turbios que se obtuvieron, fue la que alcanzó mayor conversión.

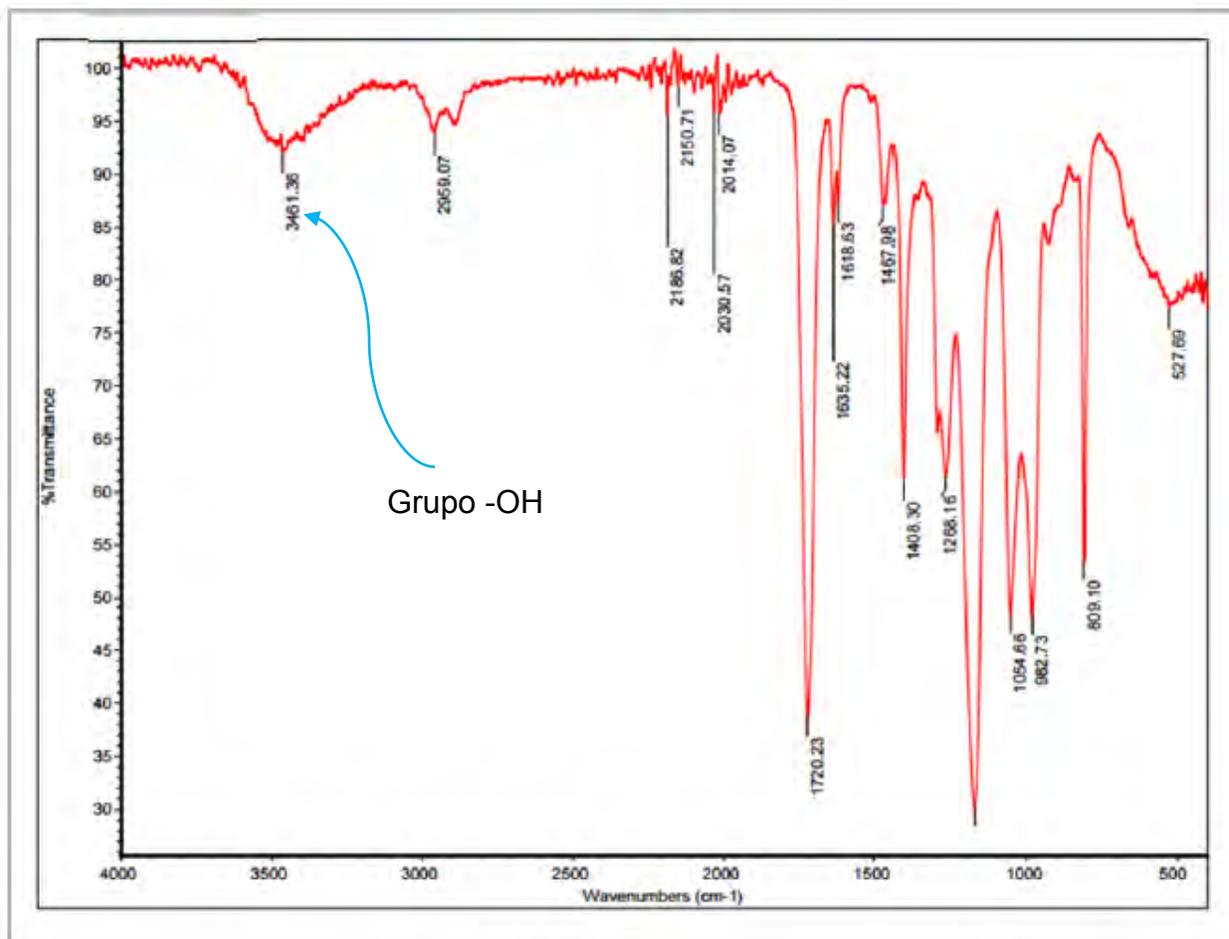


Figura 3.6. Espectro infrarrojo del monómero de la reacción 5.

El primer pico de izquierda a derecha con longitud de onda de $3,461.636 \text{ cm}^{-1}$ es característico de la tensión del grupo funcional hidroxilo (-OH). La presencia de este pico en la molécula del producto sintetizado confirma una conversión baja del pentaeritritol puesto que sigue presente en el monómero ya purificado.

Los monómeros transparentes corresponden a las reacciones 7, 8, 9, 10 y 11, éstas también fueron analizadas por FT-IR. En la Figura 3.7 se muestra el espectro infrarrojo de la reacción 10 puesto que fue la que alcanzó mayor conversión.

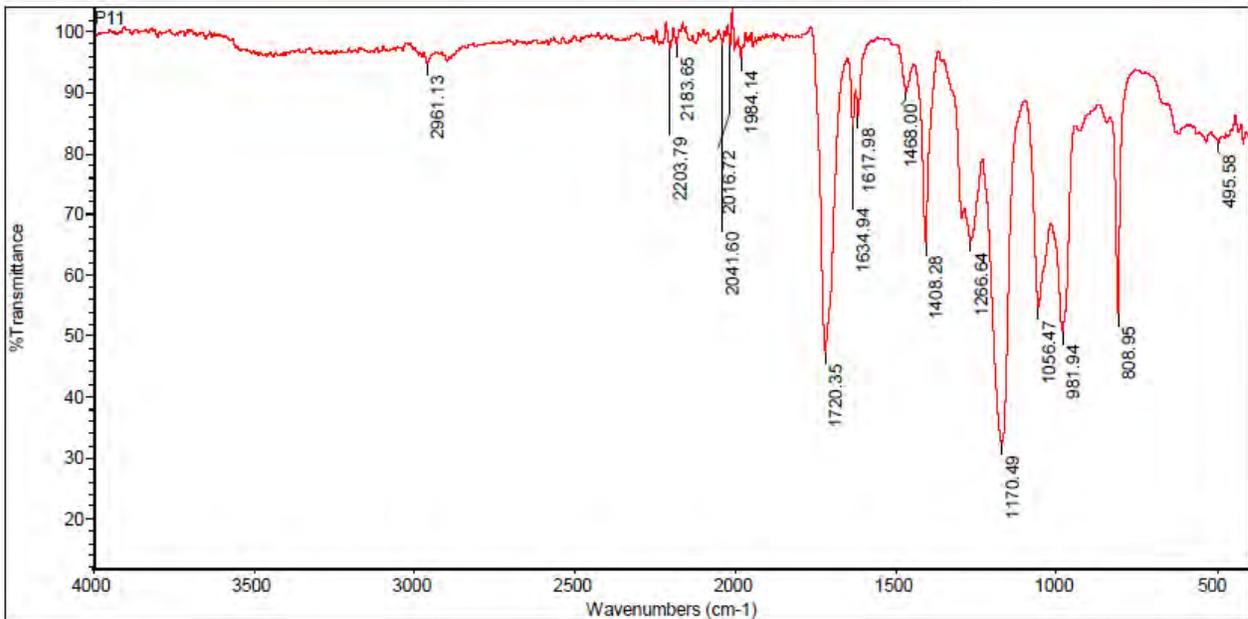


Figura 3.7. Espectro infrarrojo del monómero de la reacción 10.

Se observa que la señal del grupo -OH ya no está presente en la molécula del producto sintetizado, de esta manera se confirma una conversión alta del pentaeritritol. Las señales 1720.35 , 1408.28 , 1266.64 y 1170.49 cm^{-1} representan los acrílicos que se van formando conforme va avanzando la reacción.

Como parte final del presente trabajo, se muestra la Tabla 3.14 en donde se dan las propiedades de cada formulación hecha con el monómero obtenido 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 3.14. Propiedades del recubrimiento UV obtenido con el producto obtenido de cada reacción.

Reacción	Viscosidad @ 25°C (cP)	Densidad de energía radiante UV (mJ/cm ²)	Calidad de curado	Brillo a 60° Superficie oscura		Brillo a 60° Superficie blanca		Calidad de la película bajo luz negra
				Referencia	Producto	Referencia	Producto	
TMPTA	528	52	Bueno	91.4	-----	90.5	-----	Buena
TAAPE								
1	2852	52	Bueno	91.4	91.4	90.5	90.1	Buena
2	2320	52	Bueno	91.4	92.5	90.5	90.6	Buena
3	2253	52	Regular	91.4	90.3	90.5	91.1	Buena
4	2327	52	Regular	91.4	89.2	90.5	91.6	Regular
5	2215	52	Regular	91.4	86.1	90.5	89.7	Regular
6	2009	52	Malo	91.4	88.5	90.5	88.4	Mala
7	2145	52	Regular	91.4	92.6	90.5	91.4	Buena
8	2117	52	Bueno	91.4	91.1	90.5	90.9	Buena
9	1995	52	Bueno	91.4	90.2	90.5	91.5	Buena
10	2002	52	Bueno	91.4	90.8	90.5	90.2	Buena
11	2191	52	Regular	91.4	92.5	90.5	92.7	Buena

CONCLUSIONES y SUGERENCIAS

Finalizada la investigación, se presentan a continuación las conclusiones a las que se llegó además de sugerencias para investigaciones posteriores relacionadas con la síntesis del tetracrilato de pentaeritritol (TAAPE).

CONCLUSIONES:

1. Se logró sintetizar el monómero acrilado multifuncional para emplearlo en la formulación de un recubrimiento UV.
2. La metodología propuesta para la síntesis del tetracrilato de pentaeritritol permitió la realización de la reacción de esterificación de forma eficiente y segura.
3. Se determinaron las condiciones de reacción que permiten la mayor conversión del pentaeritritol al tetracrilato de pentaeritritol, las cuales son las siguientes:
 - La relación molar PETP/AA es de 1/5 con la cual se lograron las conversiones más altas y las mejores propiedades, ya que usar una relación molar más baja provoca un producto turbio. Con una relación molar más alta, se requiere de mayor energía y tiempo para eliminar por completo el ácido acrílico.
 - La cantidad de catalizador adecuada es de 2 gramos. Si se emplea una mayor cantidad, el producto adquiere un color marrón.

- La proporción adecuada de inhibidor es de 0.464 gramos. Con una cantidad mayor de inhibidor, el cual también puede provocar turbiedad, se necesitaría un mayor suministro de aire.
 - La temperatura de reacción adecuada es de 100 °C. Una temperatura más alta provoca la polimerización del producto, ya sea mientras se lleva a cabo la reacción o durante su almacenamiento.
 - El uso de solvente es innecesario, ya que éste no ayuda a disolver el pentaeritritol dentro del reactor y representa un gasto extra en el proceso de esterificación.
4. Determinadas las condiciones de reacción, se logró obtener un monómero con las condiciones adecuadas de color y brillo.
 5. Al realizar el curado de la película con el recubrimiento UV del monómero obtenido con la reacción 10, éste pasó la prueba de rasguño, la prueba de brillo y la prueba de luz negra con resultados muy similares a la formulación UV de referencia.

SUGERENCIAS:

El proceso de esterificación del pentaeritritol es posible técnica y económicamente, pero es importante puntualizar en los ajustes que podrán llevarse a cabo en futuras investigaciones con el objetivo de optimizar este proceso.

1. La reacción debe realizarse administrando el flujo de aire mínimo posible, ya que este factor es determinante para la obtención de un producto sin turbiedad.
2. Se debe realizar una formulación de curado UV específica para el tetracrilato de pentaeritritol, ya que al ser un monómero más viscoso que el triacrilato de

trimetilolpropano se obtiene una película más gruesa. Esto no es bueno porque las películas gruesas presentan menor adhesión al sustrato.

3. Se deben realizar más pruebas con el fin de establecer la viabilidad de este proceso a nivel industrial, esto es, realizar ensayos a una mayor escala, utilizando un reactor de 5 L, ya que los resultados obtenidos en esta investigación sientan las bases del comportamiento de la esterificación del PETP.
4. Se recomienda realizar un estudio económico, con el fin de encontrar las condiciones para que el proceso sea económicamente viable.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Molinero Merino, Laura., *“Producción de monoglicéridos por esterificación de glicerina con ácidos cinámico y p-metoxicinámico”*, Madrid, Universidad Complutense de Madrid, 2012.
- [2] C.H. Hare, *“Protecting Coatings”*, Technology Publishing Company, 1994, p.105.
- [3] P. K. T. Oldring, Ed., *“Chemistry & Technology of UV&EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. 1”*, SITA Technology, 1991, p.113.
- [4] R. Stephen Davidson, *“Exploring the science, Technology and Applications of UV Curing”*, SITA Technology, 1999, pp. 67-85.
- [5] G. Webster, Ed., *“Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. II”*, SITA Technology, 1997, pp. 23-29.
- [6] Joseph V. Koleske, *“Radiation Curing of Coatings”* ASTM International, 2002, pp.45-48.
- [7] G. Webster, Ed., *“Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. II”*, SITA Technology, 1997, pp.272-312.
- [8] Fessenden, Ralph J. y Fessenden, Joan S., *“Química Orgánica”*, Boston EE.UU., Grupo Editorial Iberoamericana, 1982.
- [9] Skoog, D.A., West, D.M. *“Análisis Instrumental”*, Editorial McGraw Hill, 2001.
- [10] Storch de García y Asensio, J. M., *“Fundamentos de la cromatografía de gases”*, Madrid, Alhambra, S. A., 1975.
- [11] 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.

[12] Whittaker, David., *“Interpreting organic spectra”*, Liverpool, Royal Society Chemistry, 2000.

[13] Conley, R. T., Calderón Martínez, J. y Avendaño Ruiz, R., *“Espectroscopía Infrarroja”*, Madrid, Alhambra, S. A., 1979.

[14] 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.

[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] Schurink, H. B. J., *“Pentaerythritol”*, 1991, Organic Syntheses, Vol. 1, No. 425.

[17] Vollhardt, K. Peter C., *“Química orgánica”*, Barcelona, Ediciones Omega S.A., 1992.

[18] Rammohan, Pal, Sarkar, Taradas and Khasnobis, Shampa, *“Amberlyst-15 in organic synthesis”*, India, Department of Chemistry, Archarya Jagadish Chandra Bose College, 2012.

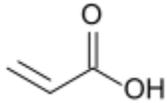
[19] Clean Air Technology Center, *“Revestimientos, tintas y adhesivos curados con ultravioleta y haz de electrones”*, Clean Air Technology Center (CATC), Carolina del Norte, EE.UU., 2004.

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

A.1. 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. El ácido acrílico disponible comercialmente es estabilizado (inhibido) con monometiléter de hidroquinona (MEHQ) que prolonga el tiempo de vida, por ejemplo, el tiempo antes que ocurra la polimerización instantánea. De cualquier manera, el tiempo de vida es reducido exponencialmente con el aumento de temperatura, por esto, la exposición a altas temperaturas debe ser evitada. Sus principales propiedades se muestran en la Tabla A1.

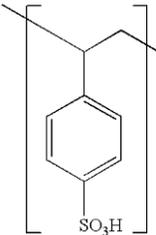
Tabla A1. *Propiedades del ácido acrílico.*

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	$C_3H_4O_2$
Estructura	
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	13
Punto de flama (°C)	83.77

A.2. Amberlyst-15

Catalizador heterogéneo en forma de gránulos de color amarillento, útil para reacciones que incluyen alquilación, condensación, esterificación, eterificación, hidratación e hidrogenación. Sus principales propiedades se muestran en la Tabla A2.

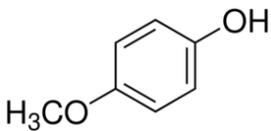
Tabla A2. *Propiedades del ácido acrílico.*

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	$(C_{10}H_{10})_n \cdot (C_8H_8O_3S)_m$
Estructura	 <p>The diagram shows the chemical structure of the Amberlyst-15 resin repeating unit. It consists of a polystyrene backbone with a sulfonic acid group (-SO₃H) attached to the para position of the phenyl ring. The entire unit is enclosed in brackets with a subscript 'n' to indicate it is a polymer chain.</p>
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
Temperatura máxima de operación (°C)	120

A.3. Monometiléter de hidroquinona (MEHQ)

Inhibidor que estabiliza a los monómeros reactivos y previene la polimerización espontánea. Si se agrega muy poco inhibidor al monómero reactivo, la polimerización puede ocurrir en las tuberías y requerirá de eliminación mecánica. Por otro lado, si se añade demasiado inhibidor, el producto final puede tener dificultad para la polimerización en la etapa prevista. El MEHQ es soluble en alcohol, éter, acetona, benceno y acetato de etilo, ligeramente soluble en agua. Sus principales propiedades se muestran en la Tabla A3.

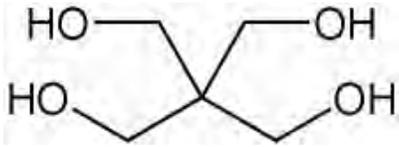
Tabla A3. *Propiedades del monometiléter de hidroquinona (MEHQ).*

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	C ₇ H ₈ O ₂
Estructura	
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

A.4. Pentaeritritol

Es un alcohol polihídrico con varios grupos hidroxilo. Este poliol blanco, cristalino, es un bloque de construcción versátil para la preparación de muchos compuestos polifuncionales, como el explosivo PENT y el tetracrilato de pentaeritritol. Los derivados de pentaeritritol son componentes de barnices, PVC, ésteres del aceite de pino y antioxidantes de olefinas. Los ésteres de pentaeritritol libres de halógenos son una alternativa ambientalmente amigable, siendo tanto biodegradable como no peligroso en el agua. Sus propiedades principales se muestran en la Tabla A4.

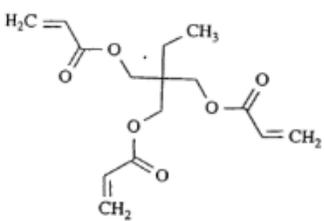
Tabla A4. *Propiedades del pentaeritritol.*

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	C ₅ H ₁₂ O ₄
Estructura	
Peso molecular (g/mol)	136.15
Densidad a 20 °C (g/mL)	No encontrada
Viscosidad a 20 °C (cP)	No encontrada
Punto de ebullición (°C)	276
Punto de fusión (°C)	261
Punto de flama (°C)	No aplica

A.5. Triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA)

Es un monómero trifuncional en estado líquido sin color usado en la manufactura de plásticos, adhesivos, pegamento acrílico, selladores anaeróbicos, recubrimientos y tintas. Es útil debido a su baja volatilidad y respuesta de curado rápido. Tiene la propiedad de ser resistente a los efectos climáticos, químicos, agua y abrasiones. Los productos finales incluyen revestimientos, discos compactos, pisos laminados, polímeros de hormigón, polímeros dentales, litografía, tipografía, serigrafía, elastómeros, faros de automóviles, acrílicos y componentes de plástico para la industria médica. Sus propiedades principales se muestran en la Tabla A6.

Tabla A5. *Propiedades del triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA).*

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	C ₁₅ H ₂₀ O ₆
Estructura	
Peso molecular (g/mol)	296.32
Densidad a 20 °C (g/mL)	1.06
Viscosidad a 20 °C (cP)	No encontrada
Punto de ebullición (°C)	390
Punto de fusión (°C)	No encontrada
Punto de flama (°C)	194

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

B1. Caracterización química de materias primas y formulaciones

La información sobre la composición química de las materias primas como los oligómeros y monómeros acrilados se obtiene a partir de los resultados cualitativos. Para algunos materiales esta información puede ser suministrada por el fabricante como parte de las especificaciones del material. Para materiales como los polímeros, que presentan formulaciones más complejas, el fabricante debe dar una información detallada de la composición química, incluyendo los aditivos y otras sustancias utilizadas en el proceso de obtención y en su defecto la misma se obtendrá aplicando técnicas analíticas adecuadas.

Para caracterizar los productos de reacción de los ensayos realizados durante esta investigación, se empleó la cromatografía de gases acoplada a 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 tetracrilato de pentaeritritol. A continuación, se describen las técnicas utilizadas:

B1.1. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

La espectroscopía 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 ^[8]. Esta técnica 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 ^[13].

El espectro 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.

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm . Según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región infrarroja total puede subdividirse en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano. En la Tabla B1 se muestran los límites aproximados de cada una de ellas ^[9].

Tabla B1. Límites de las subregiones del infrarrojo.

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda (ν), cm^{-1}	Intervalo de frecuencias, Hz
Cercano	0.78 a 2.5	12800 a 4000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Medio	2.5 a 50	4000 a 200	10^{14}
Lejano	50 a 1000	200 a 10	1.2×10^{14} a 6×10^{12}
Más utilizada	2.5 a 15	4000 a 670	6×10^{12} a 3×10^{11}
			1.2×10^{14} a 2×10^{13}

El principio de funcionamiento de esta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces, absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada.

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en

estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular y la consecuencia es la absorción de radiación.

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados.

El equipo utilizado para este análisis fue el espectrofotómetro NICOLET IR200 FT-IR Thermo Scientific (Figura B1), el cual tiene un rango espectral de 7800 a 375 cm^{-1} .



Figura B1. *Espectrofotómetro NICOLET IR200 FT-IR Thermo Scientific.*

B1.2. Cromatografía de gases

Es una técnica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica, la elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. Para hacer éste análisis, se inyecta una pequeña cantidad de muestra en una corriente de gas inerte (generalmente helio) a alta temperatura. Esta corriente de gas atraviesa la columna

cromatográfica que separa los componentes de la mezcla. Los componentes separados emergen de la columna a intervalos discretos y pasan a través de un sistema de detección, o bien, son dirigidos hacia un dispositivo de recolección de muestras, con esta técnica se determinará la conversión y el rendimiento de cada reacción. ^[10]

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. ^[11] 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.

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.

B1.3. Espectrometría de masas

Es una técnica de análisis cualitativo, de amplia utilización para la determinación de estructuras orgánicas, por si sola o en combinación con otras técnicas de espectrofotometría. Está basada en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa, una vez obtenidos estos iones, se separan de acuerdo con su masa y su carga y finalmente se detectan por medio de un dispositivo adecuado. Un espectro de masa será, en consecuencia, una información bidimensional que representa un parámetro relacionado con la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga de cada uno de ellos.

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. [12]

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. [8]

B1.4. 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. En la Figura B2 se muestra el equipo empleado para la cromatografía de gases acoplada a masas.



Figura B2. *Cromatógrafo de gases acoplado a masas.*

B2. Caracterización física de la película curada

Es el análisis de las propiedades físicas y mecánicas y su respuesta a los impactos físicos o efectos químicos sobre la superficie del recubrimiento.

B2.1. Pruebas de brillo óptico

La capacidad de una superficie de reflejar la luz sin dispersarla se conoce como brillo. Esta característica se mide dirigiendo un rayo de luz de una potencia constante a un ángulo de la superficie de prueba y, a continuación, se determina la cantidad de luz reflejada. Cada superficie requiere ángulos reflectantes diferentes. Los brillómetros ofrecen la variedad

necesaria para medir prácticamente cualquier superficie, desde superficies muy brillantes hasta mates, grandes o pequeñas, planas o curvas.

Una superficie con acabado brillante puede indicar la buena formación de la película de recubrimiento. Cuando se desea un valor cuantificable, se utiliza el brillómetro, equipo que compara la superficie a medir con un patrón, aplicando un haz de luz normalizado sobre una superficie plana con un ángulo preestablecido entre 20, 60 o 85°, asignando un valor porcentual.

El brillo se mide por medio de la reflexión del rayo de luz que incide en una superficie. Se determina teniendo en cuenta el comportamiento de la intensidad de la luz reflejada del punto de encuentro sobre una placa interna reflectante. Según la norma, el valor de brillo sobre una superficie de vidrio con coeficiente de cálculo previo debe indicar el valor relativo de 100 como salida o como indicador en el medidor de brillo. Una placa de vidrio negra es utilizada como placa de referencia de calibración con un valor de brillo de 90 para una medición de 60° y 84 para una medición de 20° (Figura B3). En la Figura B4 se muestra el equipo empleado para medir el brillo del curado.



Figura B3. Principio de medición de brillo.

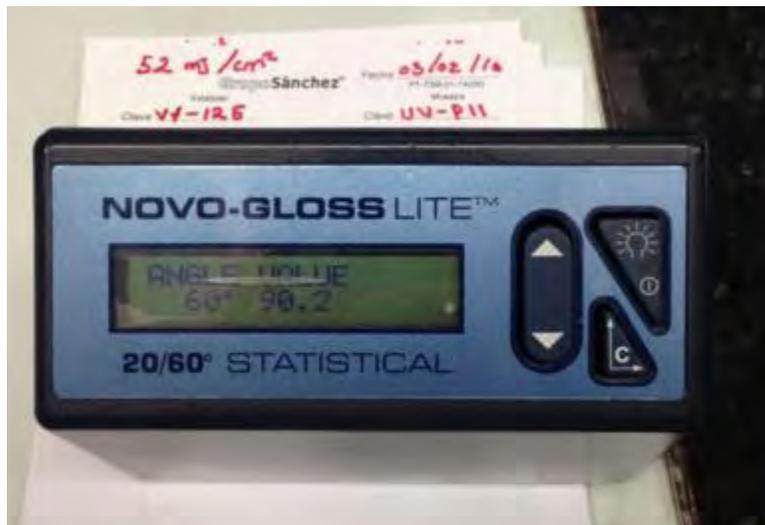


Figura B4. *Equipo empleado para la medición de brillo.*

B2.2. Inspección visual en luz negra

Prueba que se lleva a cabo en un cuarto oscuro para observar la superficie del sustrato bajo el efecto de la luz negra ultravioleta, que da un aspecto fluorescente. Esta prueba nos dice que tan amarillenta se encuentra la superficie. Mientras menos brillo tenga la película bajo la luz negra, más amarillenta se encuentra. En la Figura B5 se encuentra el equipo utilizado para esta prueba.

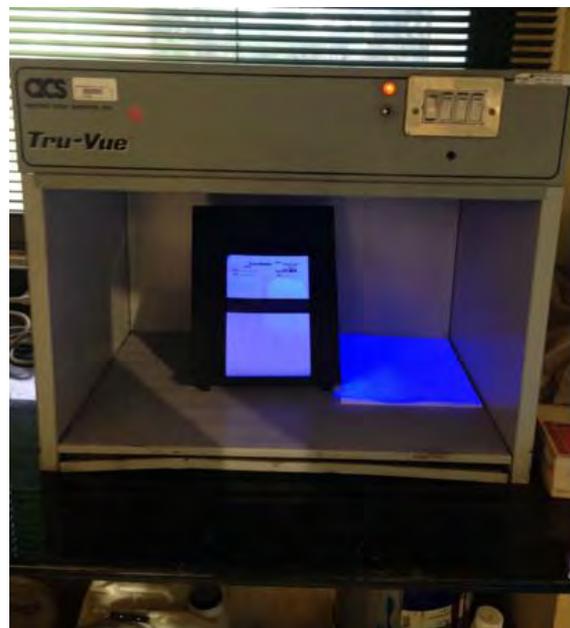


Figura B5. *Equipo empleado para la inspección visual en luz negra.*

ANEXO C

CÁLCULOS

DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE ÁCIDO ACRÍLICO E INHIBIDOR:

A continuación, se presentan los cálculos para determinar la cantidad de ácido acrílico e inhibidor para una relación molar de 1/6.

Pentaeritritol (reactivo limitante): 45 g

$$\text{Ácido acrílico: } (45 \text{ g}_{PETP}) \times \left(\frac{1 \text{ mol}_{PETP}}{136.15 \text{ g}_{PETP}} \right) \times \left(\frac{6 \text{ mol}_{\text{ÁCIDO ACRÍLICO}}}{1 \text{ mol}_{PETP}} \right) \times \left(\frac{72.06 \text{ g}_{\text{ÁCIDO ACRÍLICO}}}{1 \text{ mol}_{\text{ÁCIDO ACRÍLICO}}} \right) = 142.9 \text{ g}$$

$$\text{Inhibidor: } (142.9 \text{ g}_{\text{ÁCIDO ACRÍLICO}}) \times \left(\frac{0.0039 \text{ g}_{\text{INHIBIDOR}}}{\text{g}_{\text{ÁCIDO ACRÍLICO}}} \right) = 0.557 \text{ g}$$

DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD:

Para determinar la viscosidad, se utiliza una copa Zahn 4, la copa Zahn se sumerge dentro del líquido, después de sacar la copa desde dentro del líquido se mide el tiempo que transcurre para que la copa se vacíe completamente. A esto se denomina el "tiempo de flujo". Ya determinado el tiempo de flujo, se sustituye en la siguiente ecuación:

$$V = 13.28T - (673/T)$$