



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA
ACRILACIÓN DE UNA RESINA EPÓXICA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

TANIA ROSARIO GÁMEZ GALICIA



MÉXICO, D.F.

AÑO 2016

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Carlos Guzmán de las Casas

VOCAL: Profesor: Rodolfo Ruiz Trejo

SECRETARIO: Profesor: M. Javier Cruz Gómez

1er. SUPLENTE: Profesor: Carlos Álvarez Maciel

2° SUPLENTE: Profesor: Néstor Noé López Castillo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorio L-212, Departamento de Ingeniería Química Conjunto E, Facultad de Química, Ciudad Universitaria.

ASESOR DEL TEMA: Dr. M. Javier Cruz Gómez

SUPERVISOR TÉCNICO: Dr. Néstor Noé López Castillo

SUSTENTANTE: Tania Rosario Gámez Galicia

ÍNDICE

Índice de tablas	v
Índice de figuras	viii
Abreviaturas	xi
RESUMEN.....	xiii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivo general	3
1.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 Hipótesis.....	3
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 Resinas epóxicas de bisfenol A	4
2.1.1 Resinas epóxicas líquidas	6
2.1.1.1 Síntesis de LER.....	7
2.1.1.2 Proceso de acoplamiento cáustico.....	7
2.1.1.3 Acoplamiento por transferencia de fase.....	8
2.1.1.4 Reacciones secundarias	8
2.1.2 Resinas epóxicas sólidas	9
2.1.2.1 Síntesis de SER	11
2.1.2.2 Proceso Taffy	11
2.1.2.3 Proceso por catalizador de avance	12
2.2 Tecnología de recubrimientos UV	13
2.2.1 La tecnología UV y el medio ambiente.....	14
2.2.2 Perspectiva en el mercado	15
2.2.3 Ventajas y desventajas.....	15
2.2.4 Aplicaciones	16
2.2.5 Proceso de curado UV	16
2.2.5.1 Formulación de barnices	19
2.2.5.1.1 Barnices de sobreimpresión	21
2.2.5.1.2 Oligómero epóxico acrilado	22
2.2.5.1.2.1 Síntesis de oligómero epóxico acrilado a partir de DGEBA	24
2.2.5.1.2.2 Reacción global de acrilación de resina diglicidiléter de bisfenol A	25
2.2.5.1.2.3 Mecanismo de reacción.....	26
2.2.5.1.2.4 Reacciones secundarias	28
2.2.5.1.2.5 Mecanismo de inhibidor en sinergia con oxígeno	29
2.2.5.1.3 Diluyentes reactivos	31
2.2.5.1.4 Aditivos.....	34
2.2.5.1.5 Fotoiniciador.....	34
2.2.5.2 Equipo de curado UV	36

2.2.5.2.1	Proceso de exposición	37
2.2.5.2.2	Términos relacionados con la emisión e incidencia de luz en la superficie ..	37
2.2.5.3	Reacción de polimerización por radicales libres	38
2.2.5.3.1	Etapa de iniciación	38
2.2.5.3.2	Etapa de propagación	39
2.2.5.3.3	Etapa de terminación	40
2.2.5.3.4	Inhibición por oxígeno	40
2.2.5.3.4.1	Métodos físicos	41
2.2.5.3.4.2	Métodos químicos.....	41
2.3	Tecnología de recubrimientos termoestables en polvo.....	43
2.3.1	Recubrimientos termoestables vs termoplásticos en polvo	43
2.3.2	Aplicaciones	44
2.3.3	Formulación	45
2.3.4	Sistemas químicos en los recubrimientos	45
2.3.5	Reacción de curado ácido/epóxico	46
2.3.6	Proceso de curado	47
2.3.7	Recubrimientos en polvo curados por radiación UV	48
2.4	Métodos de análisis y caracterización.....	49
2.4.1	Índice de oxirano	50
2.4.2	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).....	51
2.4.3	Cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC)	53
2.4.4	Viscosidad	56
2.4.5	Brillo especular de la película.....	57
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL		58
3.1	Antecedentes del proyecto y planes en esta investigación	58
3.2	Propuesta de solución	59
3.3	Viscosidad y temperatura como variables determinantes en el sistema	61
3.4	Procedimiento experimental.....	62
3.5	Metodología de la resina epóxica acrilada	66
3.6	Evolución del sistema de reacción	66
3.7	Sistema de reacción	68
3.8	Etapas en el reactor durante la reacción	69
3.9	Métodos de análisis y caracterización.....	69
3.10	Evaluación del desempeño de las resinas sintetizadas en un barniz UV.....	70
3.10.1	Formulación del barniz	71
3.10.2	Proceso de curado UV	72
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		73
4.1	Caracterización de las resinas epóxicas	73

4.1.1	Índice de oxirano	73
4.1.2	HPLC	75
4.1.3	FTIR-ATR	76
4.2	Experimentos para determinar las condiciones de reacción	77
4.2.1	Serie I	77
4.2.1.1	Condiciones de reacción	77
4.2.1.2	Seguimiento de oxiranos en la reacción	78
4.2.1.3	Control de temperatura.....	78
4.2.1.4	Caracterización del oligómero: color y olor	79
4.2.1.5	Dilución de la resina	79
4.2.1.6	Evaluación del desempeño de la resina en el barniz UV-C	80
4.2.2	Serie II	80
4.2.2.1	Condiciones de reacción	80
4.2.2.2	Seguimiento de oxiranos en la reacción	81
4.2.2.3	Control de temperatura.....	81
4.2.2.4	Caracterización del oligómero: color y olor	82
4.2.3	Serie III	82
4.2.3.1	Condiciones de reacción	82
4.2.3.2	Seguimiento de oxiranos en la reacción	82
4.2.3.3	Control de temperatura.....	83
4.2.3.4	Caracterización del oligómero: color y olor	84
4.2.3.5	Dilución de la resina	84
4.2.3.6	Evaluación del desempeño de la resina en el barniz UV-C	85
4.2.4	Serie IV	85
4.2.4.1	Condiciones de reacción	86
4.2.4.2	Seguimiento de oxiranos en la reacción	86
4.2.4.3	Control de temperatura.....	87
4.2.4.4	Caracterización del oligómero: color y olor	87
4.2.5	Serie V	88
4.2.5.1	Condiciones de reacción	88
4.2.5.2	Seguimiento de oxiranos en la reacción	88
4.2.5.3	Control de temperatura.....	89
4.2.5.4	Caracterización del oligómero: color y olor	90
4.2.5.5	Dilución de la resina	90
4.2.5.6	Evaluación del desempeño de la resina en el barniz UV-C	91
4.2.6	Serie VI	91
4.2.6.1	Condiciones de reacción	92
4.2.6.2	Seguimiento de oxiranos en la reacción	92
4.2.6.3	Control de temperatura.....	93
4.2.6.4	Caracterización del oligómero: color y olor	93

4.2.6.5	Dilución de la resina	93
4.2.6.6	Evaluación del desempeño de la resina en el barniz UV-C	94
4.2.7	Serie VII	95
4.2.7.1	Condiciones de reacción	95
4.2.7.2	Seguimiento de oxiranos en la reacción	95
4.2.7.3	Control de temperatura.....	96
4.2.7.4	Caracterización del oligómero: color y olor	96
4.2.7.5	Dilución de la resina	97
4.2.7.6	Evaluación del desempeño de la resina en el barniz UV-C	97
4.3	Condiciones de reacción adecuadas para la obtención de la resina epóxica acrilada sólida	97
4.4	Aplicación de las condiciones de reacción obtenidas en una resina DGEBA líquida.....	99
4.4.1	Condiciones de reacción	99
4.4.2	Seguimiento de oxiranos en la reacción	100
4.4.3	Control de temperatura.....	101
4.4.4	Caracterización del oligómero: color y olor	101
4.4.5	Dilución de la resina	102
4.4.6	Evaluación del desempeño de la resina en el barniz UV-C.....	102
4.5	Caracterización de productos.....	102
4.5.1	HPLC	103
4.5.1.1	Resinas sólidas	103
4.5.1.2	Resinas líquidas	104
4.5.2	FTIR-ATR	105
4.5.2.1	Resinas sólidas	106
4.5.2.2	Resinas líquidas	108
4.6	Análisis de dilución con monómeros acrilados	109
4.6.1	Caracterización de diluyentes reactivos	110
4.6.2	Dilución de resinas epóxicas acriladas sintetizadas	111
4.6.3	Comportamiento de dilución de resinas epóxicas acriladas sintetizadas	112
4.6.4	Mejora y solución al problema en el barniz de desempeño	114
4.6.5	Comparación de formulaciones de barnices representativos	115
4.6.6	Comparación de resina A27 con oligómero acrilado comercial	116
4.6.6.1	Caracterización de oligómeros acrilados comerciales	117
4.6.6.2	Comparación de viscosidad de E3700 con resina A27	118
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		119
CAPÍTULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		121

Índice de tablas

Tabla 2.1.	Resinas de DGEBA (Pham y Marks, 2004). Parte 1	10
Tabla 2.1.	(Continuación) Resinas de DGEBA (Pham y Marks, 2004)	11
Tabla 2.2.	Ventajas y desventajas en la tecnología de recubrimientos UV	16
Tabla 2.3.	Principales aplicaciones para recubrimientos UV	16
Tabla 2.4.	Composición general de la formulación de un barniz de sobreimpresión (Schwalm, 2006)	21
Tabla 2.5.	Comparación de la formulación de OPV típica y de OPV para condiciones inertes (Schwalm, 2006). Parte 1	21
Tabla 2.5.	(Continuación) Comparación de la formulación de OPV típica y de OPV para condiciones inertes (Schwalm, 2006)	22
Tabla 2.6.	Condiciones de reacción utilizando trietilamina como catalizador	24
Tabla 2.7.	Condiciones de reacción utilizando trifenilfosfina como catalizador	25
Tabla 2.8.	Algunos diluyentes reactivos y su viscosidad a 25 °C (Schwalm, 2006). Parte 1	32
Tabla 2.8.	(Continuación) Algunos diluyentes reactivos y su viscosidad a 25 °C (Schwalm, 2006)	33
Tabla 2.9.	Monómeros y su efecto en el desempeño del recubrimiento	33
Tabla 2.10.	Aplicaciones para recubrimientos en polvo (Tracton, 2007). Parte 1	44
Tabla 2.10.	(Continuación) Aplicaciones para recubrimientos (Tracton, 2007)	45
Tabla 2.11.	Frecuencias características en una resina epóxica (tipo DGEBA)	52
Tabla 2.12.	Frecuencias características en una resina epóxica acrilada (tipo DGEBA)	53
Tabla 3.1.	Formulación de barniz UV-C	71
Tabla 4.1.	Clasificación de resinas comerciales con datos de su ficha técnica	74
Tabla 4.2.	Valores determinados experimentalmente	75
Tabla 4.3.	Condiciones de reacción serie I	78

Tabla 4.4.	Caracterización de oligómero serie I	79
Tabla 4.5.	Caracterización de oligómero diluido serie I	80
Tabla 4.6.	Desempeño de barniz UV-A6D30 @ 53 mJ/cm ²	80
Tabla 4.7.	Condiciones de reacción serie II	80
Tabla 4.8.	Caracterización de oligómero serie II	82
Tabla 4.9.	Condiciones de reacción serie III	82
Tabla 4.10.	Caracterización de oligómero serie III	84
Tabla 4.11.	Caracterización de oligómero diluido serie III	84
Tabla 4.12.	Desempeño de barnices serie III	85
Tabla 4.13.	Condiciones de reacción serie IV	86
Tabla 4.14.	Caracterización de oligómero serie IV	87
Tabla 4.15.	Condiciones de reacción serie V	88
Tabla 4.16.	Caracterización de oligómero serie V	90
Tabla 4.17.	Caracterización de oligómero diluido serie V	91
Tabla 4.18.	Desempeño de barnices serie V @ 55 mJ/cm ²	91
Tabla 4.19.	Condiciones de reacción serie VI	92
Tabla 4.20.	Caracterización de oligómero serie VI	93
Tabla 4.21.	Caracterización de oligómero diluido serie VI	94
Tabla 4.22.	Desempeño de barnices serie VI	94
Tabla 4.23.	Condiciones de reacción serie VII	95
Tabla 4.24.	Caracterización de oligómero serie VII	96
Tabla 4.25.	Caracterización de oligómero diluido serie VII	97
Tabla 4.26.	Desempeño de barnices serie VII @ 54 mJ/cm ²	97
Tabla 4.27.	Condiciones de reacción de grupo I	99
Tabla 4.28.	Condiciones de reacción de grupo II	100
Tabla 4.29.	Caracterización de oligómero reacciones con DGEBA líquida	101
Tabla 4.30.	Caracterización de oligómero diluido reacciones con DGEBA líquida	102
Tabla 4.31.	Desempeño de barnices reacciones con DGEBA líquida @ 51 mJ/cm ²	102
Tabla 4.32.	Caracterización de resina A29	110

Tabla 4.33.	Monómeros utilizados para la dilución	110
Tabla 4.34.	Caracterización de resina A28	114
Tabla 4.35.	Desempeño de barnices	115
Tabla 4.36.	Comparación de formulaciones	116
Tabla 4.37.	Propiedades del E3700P y E3700C	117

Índice de figuras

Figura 2.1.	Polimerización inducida por UV (Schwalm, 2006).	18
Figura 2.2.	Áreas de aplicación para barnices UV (Schwalm, 2006).	20
Figura 2.3.	Introducción de los parámetros UV (Schwalm, 2006).	20
Figura 2.4.	Algunos fotoiniciadores α -divisible (Schwalm, 2006).	35
Figura 2.5.	Algunos fotoiniciadores no divisibles (Schwalm, 2006).	35
Figura 2.6.	Fotoiniciador tipo I, α -divisible (Schwalm, 2006).	35
Figura 2.7.	Fotoiniciador tipo II, abstracción de hidrógeno (Schwalm, 2006).	36
Figura 2.8.	Proceso de curado UV (Schwalm, 2006).	37
Figura 2.9.	Etapa de iniciación (Schwalm, 2006).	39
Figura 2.10.	Etapa de propagación (Schwalm, 2006).	39
Figura 2.11.	Línea de proceso del curado en polvo UV (Schwalm, 2006).	49
Figura 2.12.	Cromatograma HPLC (Hagnauer, 1979).	55
Figura 2.13.	Cromatograma de la resina epóxica de bisfenol A (Sendón <i>et al.</i> , 2003).	56
Figura 3.1.	Diagrama de solución y descripción de series planteadas.	60
Figura 3.2.	Sistema de reacción de A29.	64
Figura 3.3.	Extracción con solvente de reacción A10.	64
Figura 3.4.	Extracción con TATMP de reacción A11.	64
Figura 3.5.	Sistema de dilución para resina A19.	64
Figura 3.6.	Extracción de resina epóxica acrilada pura A22 a temperatura de reacción.	64
Figura 3.7.	Purificación en rotavapor de reacción A10.	65
Figura 3.8.	Soluciones para HPLC de resinas A13 a A16.	65
Figura 3.9.	Preparación de muestras para FTIR-ATR de resina A23.	65
Figura 3.10.	Determinación de viscosidad de resina A13.	65
Figura 3.11.	Resina epóxica acrilada pura A23 dentro del horno a 130 °C.	65
Figura 3.12.	Horno a temperatura de reacción.	65
Figura 3.13.	Barnices de curado UV elaborados con resinas epóxicas acriladas sintetizadas en el laboratorio.	65

Figura 3.14.	Prueba de curado correspondiente al barniz UV-A6.	65
Figura 3.15.	Medición de Viscosidad de UV-A13.	65
Figura 3.16.	Metodología experimental.	66
Figura 3.17.	Sistema de reacción de A12.	67
Figura 3.18.	Sistema de reacción A15.	67
Figura 3.19.	Sistema de reacción de A29.	67
Figura 3.20.	Esquema del sistema de reacción.	68
Figura 3.21.	Etapas en el reactor.	69
Figura 3.22.	Elementos en la prueba de curado.	71
Figura 4.1.	Cromatogramas de LERs y SERs.	76
Figura 4.2.	Espectro FTIR-ATR de LER.	76
Figura 4.3.	Espectros FTIR-ATR de LER y SERs	77
Figura 4.4.	Oxiranos serie I.	78
Figura 4.5.	Control de temperatura serie I.	79
Figura 4.6.	Oxiranos serie II.	81
Figura 4.7.	Control de temperatura serie II.	81
Figura 4.8.	Oxiranos serie III.	83
Figura 4.9.	Control de temperatura serie III.	83
Figura 4.10.	Oxiranos serie IV.	86
Figura 4.11.	Control de temperatura serie IV.	87
Figura 4.12.	Oxiranos serie V.	89
Figura 4.13.	Control de temperatura serie V.	89
Figura 4.14.	Oxiranos serie VI.	92
Figura 4.15.	Control de temperatura serie VI.	93
Figura 4.16.	Oxiranos serie VII.	95
Figura 4.17.	Control de temperatura serie VII.	96
Figura 4.18.	Oxiranos reacciones con DGEBA líquida.	100
Figura 4.19.	Control de temperatura reacciones con DGEBA líquida.	101
Figura 4.20.	Cromatogramas de NUCEQ ER-201 y resina A20.	104
Figura 4.21.	Cromatogramas de resinas A6, A13 y A19.	104

Figura 4.22.	Cromatogramas de NUCEQ ER-101 y A26.	105
Figura 4.23.	Cromatograma de resina A27.	105
Figura 4.24.	Espectro FTIR-ATR de NUCEQ ER-201.	106
Figura 4.25.	Espectro FTIR-ATR de resina A20.	107
Figura 4.26.	Espectros FTIR-ATR de resinas A6, A13 y A19.	107
Figura 4.27.	Espectro FTIR-ATR de NUCEQ ER-101.	108
Figura 4.28.	Espectro FTIR-ATR de resina A26.	109
Figura 4.29.	Espectro FTIR-ATR de resina A27.	109
Figura 4.30.	Dilución de resina A6 con TATMP.	112
Figura 4.31.	Dilución de resina A29 con TATMP.	113
Figura 4.32.	Dilución de resina A23 con DADEG.	114
Figura 4.33.	Cromatograma de E3700P.	117
Figura 4.34.	Espectro FTIR-ATR de E3700P.	118
Figura 4.35.	Comparación de dilución de A27 con E3700.	118

Abreviaturas

ASTM	Sociedad americana para prueba de materiales, (American Society for Testing Materials)
BPA	Bisfenol A, (bisphenol A)
COV	Compuestos orgánicos volátiles
DADEG	Diacrilato de dietilenglicol
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
E	Porcentaje epóxico de la resina epóxica
E3700	Ebecryl 3700
E3700C	Ebecryl 3700 cortado
E3700P	Ebecryl 3700 puro
ECH	Epiclorhidrina
EEW	Peso equivalente epóxico, (Epoxide Equivalent Weight)
FTIR-ATR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier de reflectancia total atenuada
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HAP	Contaminantes peligrosos del aire, (Harmful Air Pollution)
HPLC	Cromatografía de líquidos de alto rendimiento, (High-Performance Liquid Chromatography)
KOH	Hidróxido de potasio
LED	Diodos emisores de luz, (Light Emitting Diodes)
LER	Resina epóxica líquida, (Liquid Epoxy Resin)
LiOH	Hidróxido de litio
MEHQ	Monometil éter de hidroquinona
M _w	Peso molecular promedio en peso
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sodio
NaCl	Cloruro de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
O	Por ciento de oxígeno de oxirano de una resina epóxica
OEA	Oligómero epóxico acrilado

OPV	Barnices de sobreimpresión, (Over Print Varnishes)
PDA	Detector de arreglo de diodos, (Photodiode Array Detector)
Phr	Partes por cien de resina
pK _a	Constante de acidez
Radcure	Curable por radiación, (Radiation curing)
RPC	Cromatografía de fase inversa, (Reversed Phase Chromatography)
RPM	Revoluciones por minuto
SER	Resinas epóxica sólida, (Solid Epoxy Resin)
S _N 2	Reacción de sustitución nucleofílica bimolecular
TATMP	Triacrilato de trimetilolpropano
TEA	Trietilamina
T _g	Temperatura de transición vítrea
THF	Tetrahidrofurano
UV	Ultravioleta
UV-C	Barniz comercial de curado UV

RESUMEN

Este trabajo describe el proceso de obtención de una resina epóxica acrilada de bisfenol A, a partir de una resina de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) con un peso equivalente epóxico (EEW de Epoxide Equivalent Weight) de 450-550 mediante una reacción de adición del grupo acrílico. El oligómero sintetizado es utilizado en la formulación de barnices de curado ultravioleta (UV); para la síntesis de la resina se utiliza como catalizador la trietilamina (TEA) y como inhibidor el monometil éter de hidroquinona (MEHQ).

Se estudia la reacción a diferentes temperaturas, relaciones molares y cantidad de catalizador, se establece una metodología y las condiciones de reacción adecuadas para la síntesis de la resina epóxica acrilada. Las resinas sintetizadas son caracterizadas mediante cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC, High-Performance Liquid Chromatography), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), índice de oxirano, color y olor.

En una segunda etapa la resina sintetizada es diluida con monómeros acrilados para disminuir su viscosidad; dicho monómero tiene como función ser un agente de entrecruzamiento durante el proceso de curado UV. El siguiente paso es la elaboración del barniz de curado UV, con el cual se realizan las pruebas de curado y brillo del recubrimiento. El barniz elaborado se caracteriza y compara con un barniz comercial. Se encontró que la resina sintetizada tiene buenas propiedades de curado al ser utilizada en la formulación de un barniz ultravioleta, así como brillo, color, grosor y textura adecuados.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

La tecnología de curado ultravioleta es considerada como uno de los sistemas de recubrimiento más limpios y amigables con el ambiente (Ebrahimi *et al.*, 2007). El proceso de curación es una polimerización radicalica que resulta en la formación de redes tridimensionales (Chattopadhyay *et al.*, 2005). Esta tecnología tiene como ventajas un menor consumo de energía, menor contaminación ambiental debido a la baja emisión de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera, bajos costos de proceso, alta estabilidad química y rápido curado a temperatura ambiente (Schwalm, 2006). Los recubrimientos UV contienen cuatro componentes principales: oligómeros, monómeros, iniciador y aditivos. El oligómero es el componente más importante de un recubrimiento de curado ultravioleta, ya que es el que determina las propiedades finales del recubrimiento, como son la flexibilidad, la resistencia y el brillo; entre los oligómeros más utilizados se encuentran las resinas epóxicas acriladas (Kumar *et al.*, 2006; Chattopadhyay *et al.*, 2005).

El desarrollo de un proceso para producir una resina epóxica acrilada resulta atractivo porque, de acuerdo a Oprea *et al.* (1998), los prepolímeros epóxicos acrilados son ampliamente utilizados en el mercado de recubrimientos UV. También porque la industria de curado ultravioleta ha tenido un gran crecimiento; dicho crecimiento se debe a que es considerada una tecnología limpia que tiene una enorme gama de aplicaciones (Kulkarni *et al.*, 2013; Pham y Marks, 2004). Las resinas epóxicas acriladas son ampliamente utilizadas porque aportan a la película de curado UV las propiedades que son de interés en la industria de barnices y recubrimientos (Kumar *et al.*, 2006).

Este proyecto tenía un desarrollo previo que se realizó en el laboratorio L-212, a partir de este se le dió continuidad a la investigación; su finalidad es determinar el proceso de obtención de una resina epóxica acrilada a partir de una resina epóxica de bisfenol A (EEW de 450 a 550) mediante una reacción de adición del grupo acrílico por apertura del anillo epóxico. A partir del estudio de las variables involucradas, serán determinadas las condiciones adecuadas de reacción;

posteriormente, el producto obtenido será caracterizado y finalmente el oligómero sintetizado será utilizado en la formulación de barnices de curado ultravioleta.

En el capítulo II, se presentan los métodos de obtención de las resinas epóxicas de bisfenol A, así como, su clasificación dentro de la industria química. También, se aborda la tecnología de recubrimientos curables por radiación ultravioleta, desde sus principales aplicaciones hasta el proceso de formación de la película. Se explica la importancia de los oligómeros epóxicos acrilados y diversos métodos de obtención. Además, se desarrolla la tecnología de recubrimientos en polvo debido a que la química de la reacción de curado ácido/epóxico de las resinas DGEBA sólidas con el grupo acrílico de poliácidos; es en esencia la misma que para la reacción de acrilación de una resina epóxica. En una última sección, se presentan los métodos de caracterización adecuados para las resinas epóxicas, las resinas DGEBA acriladas y la película del recubrimiento.

En el capítulo III, se encuentran los antecedentes del proyecto; una descripción del proceso experimental realizado, para la determinación de las condiciones adecuadas de acrilación de la resina DGEBA con un EEW de 450 a 550, y, de la metodología experimental final. Así como, el planteamiento de los experimentos realizados y su agrupación de acuerdo a las variables de estudio. También, se dice la importancia que tienen la viscosidad de la mezcla y la temperatura de reacción como variables determinantes del sistema. Por último, se describen las pruebas de desempeño del barniz de curado UV elaborado con la resina sintetizada.

En el capítulo IV, está el análisis y discusión de los resultados obtenidos. Así mismo, se describen las condiciones de reacción establecidas como adecuadas para la acrilación de la resina DGEBA (EEW 450-550) y su caracterización. También, se hace un análisis de las formulaciones de los barnices UV elaborados con las resinas sintetizadas, se presenta la dilución de la resina acrilada sólida con dos monómeros acrilados y se compara la viscosidad de la resina acrilada líquida con un producto comercial. En el capítulo V, se encuentran las conclusiones de la investigación y las recomendaciones para trabajos futuros. Finalmente, en el capítulo VI se muestran las referencias bibliográficas que sustentan este proyecto.

1.1 Objetivo general

Determinar las condiciones adecuadas de reacción para la acrilación de una resina epóxica de bisfenol A (EEW de 450-550), a nivel laboratorio, con las propiedades requeridas para ser utilizada como materia prima en la formulación de recubrimientos de curado con luz ultravioleta.

1.2 Objetivos específicos

- ✓ Establecer una metodología para la síntesis de la resina epóxica acrilada a nivel laboratorio.
- ✓ Analizar el efecto de la temperatura, la cantidad de catalizador y la relación molar de los reactivos.
- ✓ Determinar las condiciones adecuadas de reacción.
- ✓ Caracterizar con las técnicas analíticas adecuadas la resina epóxica acrilada sintetizada.
- ✓ Evaluar el desempeño de la resina epóxica acrilada sintetizada en la formulación de un barniz de curado UV.

1.3 Hipótesis

Si se realiza una reacción entre la resina epóxica y ácido acrílico, en presencia de un catalizador y un inhibidor de la polimerización adecuados, entonces se podría obtener la resina epóxica acrilada con las propiedades deseadas.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se establece el fundamento teórico de la tecnología de recubrimientos curados por radiación ultravioleta, así como los métodos de obtención de las resinas de diglicidil éter de bisfenol A y los métodos de acrilación de esta resina epóxica. Es debido a la estrecha similitud, entre la reacción de acrilación del grupo epóxico, con una reacción en el proceso de curado de la tecnología de recubrimientos en polvo, que también se aborda esta tecnología. Finalmente, se describen las técnicas de análisis y caracterización apropiadas para las resinas epóxicas, las resinas epóxicas acriladas y la película del recubrimiento.

2.1 Resinas epóxicas de bisfenol A

Las resinas epóxicas son una importante clase de materiales poliméricos, caracterizados por la presencia de más de un anillo de tres miembros, conocido como grupo epóxico u oxirano (Dewprashad y Eisenbraun, 1994), situado internamente o en los extremos de su estructura (Mhaske, 2009); éstos son los centros activos de la resina (Bajpai *et al.*, 2002). Oligómeros de diglicidiléter de bisfenol A típicamente contienen una cierta cantidad de grupos hidroxilo (González *et al.*, 2012) espaciados de manera regular a lo largo de su sección media (McMurry, 2012). Pueden ser basados en estructuras alifáticas o aromáticas (Carrillo y Osuna, 2011). La naturaleza y la funcionalidad del oligómero epóxico determinarán su reactividad, así como las propiedades y el rendimiento final del material (González *et al.*, 2012; Salamone, 1998).

La resina epóxica más simple es preparada con bisfenol A y epiclorhidrina (Carrillo y Osuna, 2011; Salamone, 1998) en presencia de hidróxido de sodio (Pascault y Williams, 2010). Las resinas epóxicas más utilizadas se sintetizan a partir de un propolímero preparado a partir del bisfenol A y de la epiclorhidrina (McMurry, 2012). A temperatura ambiente y con valores de n cercanos a cero, es decir, resinas extremadamente puras, son sólidos cristalinos; para valores de n de hasta 0.5, son resinas líquidas; y para los valores de n superiores a 0.5, son sólidos amorfos (Pascault y Williams, 2010; Odian, 2004).

Las resinas DGEBA difuncionales se ofrecen comercialmente en una amplia gama de pesos moleculares (Pham y Marks, 2004). La estructura del producto principal depende de la estequiometría de los reactivos (Pascault y Williams, 2010; Odian, 2004). Modificar la relación de epiclorhidrina a bisfenol A durante la producción puede generar variantes de resinas con alto peso molecular; este aumento en el peso molecular incrementa la viscosidad, resultando en resinas que son sólidas a temperatura ambiente (Boyle *et al.*, 2001). Las resinas epóxicas líquidas son producidas por condensación del exceso molar de epiclorhidrina con bisfenol A (Mhaske, 2009).

Las resinas epóxicas curadas exhiben excelente adhesión a una variedad de sustratos, buena resistencia química y a la corrosión, la abrasión, aislamiento eléctrico excelente, alta resistencia a la flexión, tracción y compresión, así como estabilidad térmica (Chattopadhyay *et al.*, 2005; Harper, 1996). Contienen a menudo isómeros, oligómeros y otros componentes menores. Las excelentes propiedades de curado se deben a su estructura química: es por el bisfenol A que se obtiene tenacidad y rigidez; debido a la presencia de los enlaces éter se tiene la resistencia química, por los grupos epóxicos e hidroxilos se tienen propiedades de adhesión y reactividad con una amplia variedad de agentes de curado (Pham y Marks, 2004). Las formulaciones de recubrimientos epóxicos están disponibles para resinas líquidas y sólidas (Salamone, 1998).

La reacción del grupo epóxico con agentes de curado o endurecedores produce un polímero termoestable. Esto es bien conocido como curado (Dewprashad y Eisenbraun, 1994). El bisfenol A derivado de resinas epóxicas se cura frecuentemente con anhídridos, aminas alifáticas, compuestos fenólicos o poliamidas, dependiendo de las propiedades finales deseadas (Pham y Marks, 2004).

Desde la primera introducción comercial de resinas de diglicidiléter de bisfenol A en la década de 1940, las resinas epóxicas gradualmente han establecido su posición como una clase importante de polímeros industriales (Pham y Marks, 2004). La industria de recubrimientos es la mayor consumidora de resinas epóxicas

(Salamone, 1998). La mayoría de los recubrimientos epóxicos se basa en diglicidiléter de bisfenol A o modificaciones. Aproximadamente el 75% de las resinas epóxicas utilizadas actualmente en todo el mundo se derivan de diglicidiléter de bisfenol A (Pham y Marks, 2004).

2.1.1 Resinas epóxicas líquidas

La resina líquida es un producto de reacción de gran impacto, obtenida mediante el exceso de epiclorhidrina y bisfenol A; el grado de polimerización n es muy bajo, $n \sim 0.2$ (Saleh, 2005). Los bajos pesos moleculares, corresponden a las resinas diglicidiléter líquidas (Pontén *et al.*, 2004), las cuales han sido denominadas por la industria como DGEBA crudo o LER (por las siglas del inglés, "Liquid Epoxy Resin"). Se considera que son un producto intermediario pues son empleadas como materia prima en el proceso de obtención de las resinas epóxicas sólidas, llamadas SER (por las siglas del inglés, "Solid Epoxy Resin"), de alto peso molecular, así como para obtener a los derivados epóxicos tales como ésteres de vinilo, acrilatos epóxicos e incluso resinas modificadas (Pham y Marks, 2004).

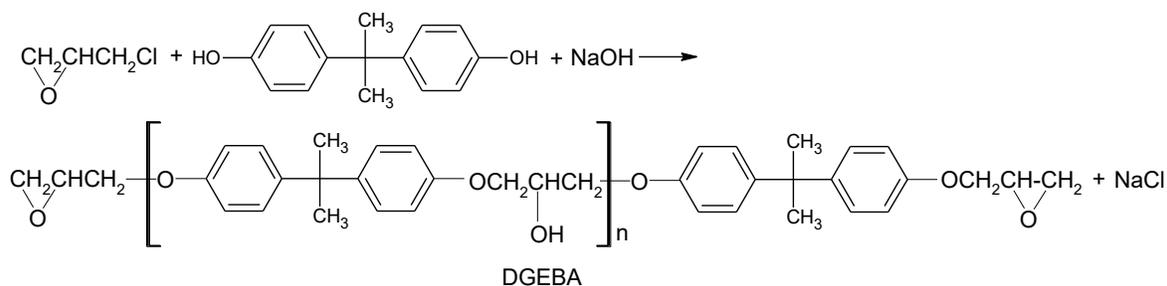
Las resinas líquidas comerciales no modificadas son líquidos de superenfriamiento con potencial para la cristalización, dependiendo de las condiciones de pureza y de almacenamiento. Una resina cristalizada puede ser restaurada a su estado líquido por calentamiento (Pham y Marks, 2004). Se les llama líquidos superenfriados porque el proceso de cristalización es bastante lento a temperatura ambiente. LERs de gran pureza presentan poca variación de distribución de peso molecular y baja viscosidad; tienen una fuerte tendencia a cristalizarse porque la mayoría de las moléculas son iguales y es muy fácil la formación de cristales. LERs de mayor peso molecular tienen más viscosidad y distribución de peso molecular, por ello son menos propensas a cristalización, ya que al tener poca movilidad y gran variedad de moléculas no es fácil la formación de cristales (The Dow Chemical Company, 2007).

La resina DGEBA pura es un sólido cristalino con un punto de fusión de 43 °C (Saleh, 2005) y un peso equivalente epóxico de 170 g/eq. Las resinas líquidas comerciales sin modificar son líquidos con viscosidades de 11,000 a 16,000 cP a 25

°C. Las resinas modificadas tienen ciertos diluyentes reactivos y materiales de carga que puede acelerar o retardar la cristalización (Pham y Marks, 2004). Las LERs se utilizan en formulaciones para revestimientos, donde su baja viscosidad facilita el procesamiento. Resinas líquidas no modificadas son ampliamente utilizadas en piezas de fundición, herramientas, adhesivos y aplicaciones de revestimientos (Saleh, 2005).

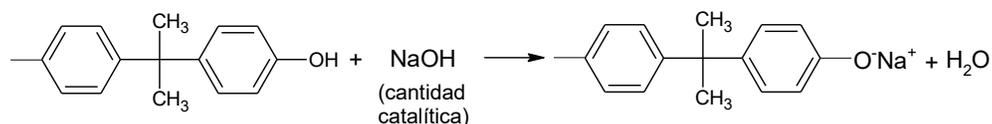
2.1.1.1 Síntesis de LER

Los procesos de fabricación se pueden dividir en dos grandes categorías según el tipo de catalizador utilizado para acoplar epiclorhidrina y bisfenol A (Pham y Marks, 2004), el primero de ellos es el proceso por acoplamiento cáustico y el segundo es el acoplamiento por transferencia de fase. Durante la preparación de la resina epóxica líquida que describe Saleh (2005), se alcanzan temperaturas de 140 °C a presión reducida con la finalidad de purificar la mezcla de reacción.

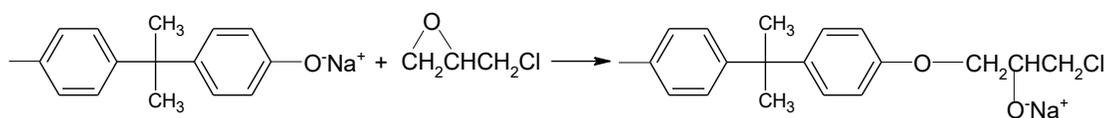


2.1.1.2 Proceso de acoplamiento cáustico

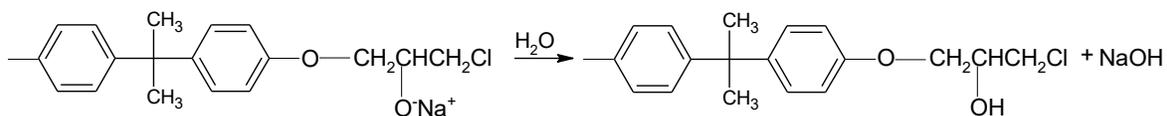
Al tratarlo con una base, el bisfenol A se convierte en su anión (McMurry, 2012).



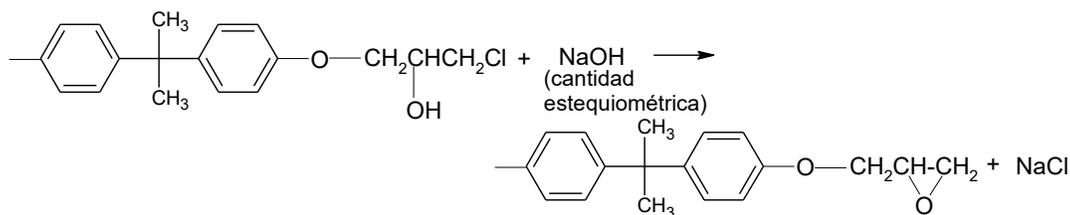
Dicho anión actúa como un nucleófilo en una reacción S_N2 (reacción de sustitución nucleofílica bimolecular) con la epiclorhidrina en una apertura nucleofílica del anillo epóxido (McMurry, 2012). Esta es la reacción de acoplamiento, donde sosa cáustica se utiliza como catalizador (Pham y Marks, 2004).



El anión éter clorhidrina formado en la etapa anterior (Pham y Marks, 2004) se hidroliza con el agua. De acuerdo con Chang (2010) la hidrólisis de una sal describe la reacción de un anión con el agua.



La sosa cáustica se usa como un agente deshidroclorante para la conversión de la clorhidrina en el grupo epóxido (Gillis de Lange, 2004).



En una relación molar de 10:1 de epichlorhidrina con bisfenol A se maximiza el rendimiento del monómero, $n=0$, entonces comprende más del 85% de la mezcla de producto de reacción (Pham y Marks, 2004).

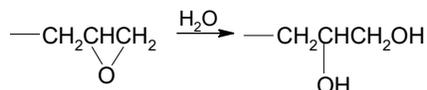
2.1.1.3 Acoplamiento por transferencia de fase

Alternativamente, la reacción de acoplamiento y deshidrocloración se pueden realizar por separado mediante el uso de catalizadores de acoplamiento de transferencia de fase, tales como sales de amonio cuaternario, que no son bases fuertes suficientes para promover la deshidrocloración. Una vez que se completa la reacción de acoplamiento, sosa cáustica se añade para llevar a cabo la etapa de deshidrocloración. Mayores rendimientos del monómero, $n=0$, mayores al 90% están disponibles a través de este método (Pham y Marks, 2004).

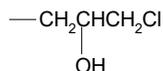
2.1.1.4 Reacciones secundarias

Las reacciones secundarias resultan en la formación de bajos niveles de impurezas que afectan a las propiedades de las resinas, antes y después del curado. Las cinco reacciones secundarias más comunes son las siguientes de acuerdo con Pham y Marks (2004),

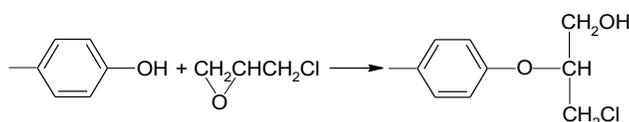
(1) La hidrólisis de grupos epóxicos, formación del α -glicol.



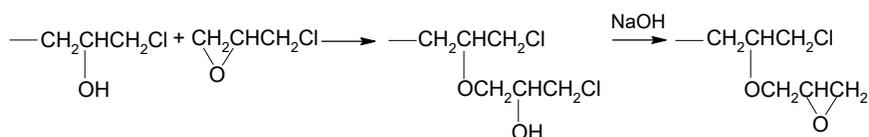
(2) La deshidrocloración incompleta tiene como resultado un residuo de cloruro saponificable o hidrolizable.



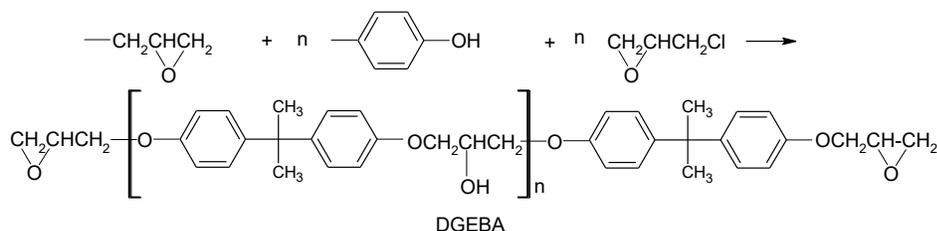
(3) Adición anormal de epiclorhidrina, es decir, el ataque fenóxido anormal en el carbono central de epiclorhidrina resulta en un grupo terminal que es más difícil de deshidrocloridar.



(4) La formación de cloruros consolidados por reacción de epiclorhidrina con grupos hidroxilo en las cadenas principales de polímeros.



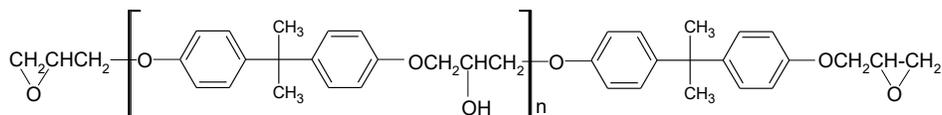
(5) Alta formación de oligómeros. La reacción de un grupo terminal fenólico con otra molécula de resina epóxica en lugar de una molécula de epiclorhidrina da resinas epóxicas con distribución de oligómeros más amplia, $n=1$, y oligómeros superiores, así como aumento de la viscosidad. Las LERs típicas tienen entre 5 y 15% de oligómeros superiores, la mayoría de $n=1$ y $n=2$ (Pham y Marks, 2004).



2.1.2 Resinas epóxicas sólidas

Las resinas epóxicas sólidas de alto peso molecular sintetizadas a partir de diglicidiléter de bisfenol A se caracterizan por tener una unidad de repetición en su estructura, que contiene un grupo hidroxilo secundario, con grado de polimerización

n , donde n tiene valores que van desde 2 hasta 35 en resinas comerciales (Pham y Marks, 2004). Las resinas epóxicas son mezclas de monómeros, oligómeros y polímeros en varias proporciones. En el caso de estas resinas sólo existe un isómero (Pontén *et al.*, 2004).



Las SER tipo DGEBA son ampliamente utilizadas en la industria de recubrimientos; al ser de cadenas muy largas dan mayor distancia entre los enlaces cruzados cuando se han reticulado a través de los grupos epóxicos terminales, circunstancia que mejora la flexibilidad y dureza. Además, las resinas se pueden curar con agentes de reticulación para formar diferentes estructuras de red. La industria de resinas epóxicas ha adoptado una nomenclatura común para describir los SERs: se les llama tipo "1", "2" hasta el tipo "10", que corresponden a los valores mayores de n , EEW, M_w (peso molecular promedio en peso), y de viscosidad (Pham y Marks, 2004). Esta clasificación se puede apreciar en la tabla 2.1. El M_w es un parámetro mediante el cual también se pueden caracterizar resinas de DGEBA (Pontén *et al.*, 2004)

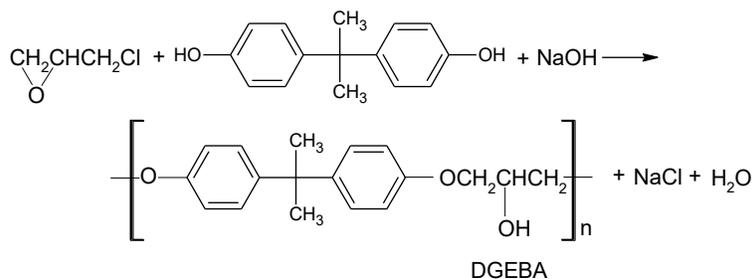


Tabla 2.1. Resinas de DGEBA (Pham y Marks, 2004). Parte 1

Tipo de resina	Valor de n	Peso molecular (M_w)	Relación molar ECH/BPA (Proceso Taffy)
LER baja viscosidad	< 0.1	~350	-
LER mediana viscosidad	~0.1	~370	-
LER grado estándar	~0.2	~380	-
SER tipo 1	~2	~1,500	1.57 : 1.00

Tabla 2.1. (Continuación) Resinas de DGEBA (Pham y Marks, 2004)

Tipo de resina	Valor de n	Peso molecular (M_w)	Relación molar ECH/BPA (Proceso Taffy)
SER tipo 4	~5	~3,000	1.22 : 1.00
SER tipo 7	~15	~10,000	1.15 : 1.00
SER tipo 9	~25	~25,000	1.11: 1.00
SER tipo 10	~35	~35,000	-

Es n el valor promedio del grado de polimerización. Se aproxima a las unidades de repetición y a la funcionalidad del hidroxilo presente en la resina.

M_w es el peso molecular promedio en peso, medido por cromatografía de permeación en Gel (GPC) usando un patrón de poliuretano.

2.1.2.1 Síntesis de SER

Las resinas epóxicas sólidas se preparan mediante dos procesos: el proceso Taffy y el proceso de avance o de fusión. La principal diferencia radica en que el primero es muy similar al proceso por acoplamiento caustico usado para preparar resinas epóxicas líquidas. El segundo es un método de extensión de cadena de la resina epóxica líquida, DGEBA crudo, con bisfenol A. Resinas producidas por el proceso Taffy exhiben valores n de 0, 1, 2, 3, etc., mientras que las resinas producidas por el proceso de avance exhiben valores de n pares porque un fenol difuncional se añade a un diglicidiléter de un fenol difuncional (Pham y Marks, 2004).

2.1.2.2 Proceso Taffy

Este método se lleva a cabo haciendo reaccionar epiclorhidrina, bisfenol A, y una cantidad estequiométrica de NaOH. Bajas relaciones de epiclorhidrina con bisfenol A se utilizan para promover la formación de resinas de alto peso molecular. El término “taffy”, chicloso, se deriva de la aparición de la resina epóxica antes de su separación de agua y sales precipitadas (Pham y Marks, 2004).

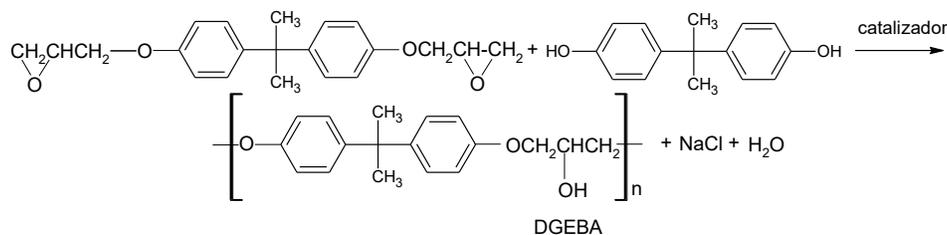
En el proceso Taffy, un exceso calculado de epiclorhidrina regula el grado de polimerización (tabla 2.1). Sin embargo, la preparación de las especies de mayor peso molecular está sujeto a limitaciones prácticas de manejo y la agitación de los materiales altamente viscosos. En la práctica comercial, el método Taffy se utiliza

para preparar resinas sólidas de bajo peso molecular, es decir, aquellos con valores máximos EEW de aproximadamente 1,000 tipo "4" (Pham y Marks, 2004).

Pham y Marks (2004) describen detalladamente el proceso Taffy para la obtención de una resina sólida con un punto de ablandamiento a 70 °C y un EEW de 500, en el cual se alcanzan temperaturas de 130 °C para el secado de la resina epóxica. Sólo unos pocos productores actualmente fabrican SERs utilizando el proceso Taffy.

2.1.2.3 Proceso por catalizador de avance

Un método alternativo es la reacción de extensión de cadena de la resina epóxica líquida (DGEBA crudo) con bisfenol A, a menudo referido como el proceso de avance o de fusión que requiere un catalizador de avance. Es este el proceso más utilizado en la práctica comercial. El aislamiento del producto polimerizado es más simple, ya que la eliminación de grandes cantidades de NaCl es innecesaria. La reacción puede llevarse a cabo con o sin disolventes (Pham y Marks, 2004).

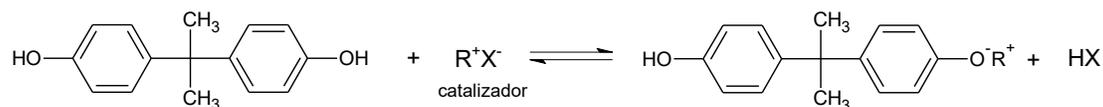


El método de avance es ampliamente practicado por los productores de recubrimientos, para facilitar el manejo de un alto peso molecular en resinas epóxicas de alta viscosidad utilizadas en muchas formulaciones de revestimiento. El grado de polimerización está dictado por la relación de LER al bisfenol A. El peso molecular real alcanzado depende de la pureza de los materiales de partida, el tipo de disolventes utilizados y el catalizador. En un proceso típico de avance de bisfenol A y una resina DGEBA líquida con un peso equivalente epóxico de 175 a 185 g/eq se alcanzan temperaturas de 190 °C (Pham y Marks, 2004).

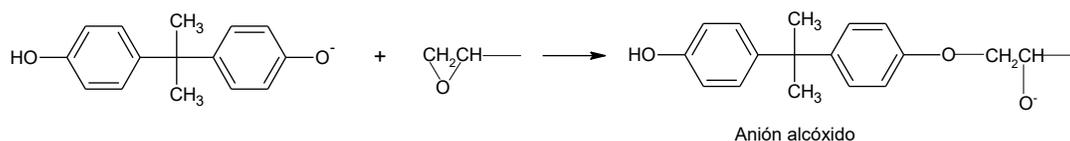
Catalizadores de reacción de avance facilitan la rápida preparación de resinas de mediano y alto peso molecular lineales y controlan reacciones secundarias prominentes inherentes en las preparaciones de resina epóxicas. Catalizadores de

avance convencionales incluyen reactivos básicos inorgánicos, por ejemplo, NaOH, KOH, Na₂CO₃, o LiOH, aminas y sales de amonio cuaternario (Pham y Marks, 2004).

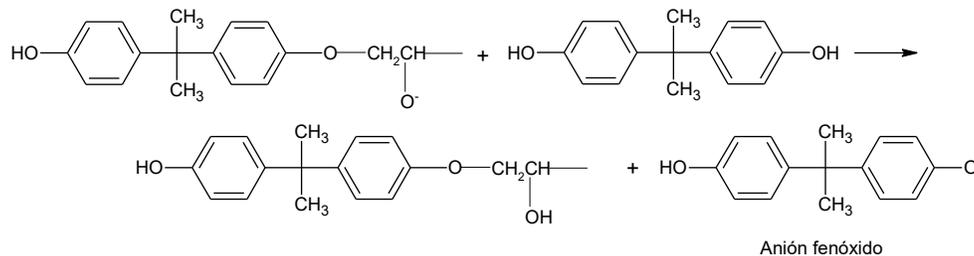
A continuación se presenta un mecanismo, utilizando un catalizador de avance, propuesto por Pham y Marks (2004). Abstracción de protones del compuesto fenólico como la etapa de iniciación.



El ion fenóxido entonces ataca el anillo epóxico, generando un alcóxido.



Este alcóxido abstrae inmediatamente un protón de otro grupo OH fenólico. Esto se conoce como la etapa de propagación.



La regeneración del ion fenóxido repite el ciclo. El potencial de reacciones secundarias aumenta después de que los grupos OH fenólicos se han consumido, particularmente en reacciones de fusión es decir, de polimerización (Pham y Marks, 2004).

2.2 Tecnología de recubrimientos UV

Los recubrimientos se encuentran en casi cualquier lugar de nuestra vida diaria. La principal función de un recubrimiento es asegurar la apariencia deseada respecto a color y brillo, así como brindar la protección contra corrosión, piedras, rayones, abrasión o ataques químicos. Por ejemplo en recubrimientos de muebles se protege contra vino o café, en recubrimientos de automóviles contra lluvia ácida o resinas de árbol (Schwalm, 2006). Para proteger los productos gráficos de diferentes

factores es necesario aplicar una capa protectora, ya que el papel es un material poroso y puede ser dañado por líquidos o gases (Majnaric *et al.*, 2012).

Los recubrimientos se clasifican de acuerdo a la cantidad de sólidos o líquidos presentes, haciendo referencia a la cantidad de materia presente en la formulación que realmente forma parte de la película después de curarse, los solventes se evaporan en el proceso de curado y por lo tanto no forman parte del contenido de sólidos o líquidos. Los tres tipos de recubrimiento son: los de bajo contenido de sólidos, con menos del 60% en volumen, los de alto contenido de sólidos, que contienen de 60 a 85% en volumen; y los recubrimientos 100% sólidos cuya formulación es libre de solventes (Pham y Marks, 2004).

Los procesos de curado convencionales utilizan formulaciones base solvente, que contaminan el ambiente porque emiten a la atmósfera una gran cantidad de compuestos orgánicos volátiles, COV, y otros contaminantes peligrosos del aire, HAP, "Harmful Air Pollution" (Kumar *et al.*, 2006). Los COVs afectan la capa de ozono; a veces se trata de eliminar los compuestos orgánicos volátiles por incineraciones, pero a su vez generan gases de efecto invernadero (Prissel, 2007).

La tecnología de recubrimientos curados por radiación tuvo sus inicios a finales de 1960 y principios de 1970, cuando la regulación comenzó a exigir que las emisiones de disolventes de pintura y recubrimientos debían ser disminuidos y regulados. En ese momento, la mayoría de los revestimientos se formulaban con polímeros de alto peso molecular y grandes cantidades, a menudo 80% o más, de disolventes de bajo costo, que al curar se emitían a la atmósfera. Esta regulación ha obligado a las empresas a disminuir la emisión de estos disolventes, a partir de donde surgieron nuevas tecnologías, como alto contenido de sólidos, recubrimientos en polvo y recubrimientos curados por radiación (Koleske, 2002).

2.2.1 La tecnología UV y el medio ambiente

La conciencia de protección ambiental ha aumentado: regulaciones y la preocupación por el medio ambiente han modificado todo tipo de revestimientos para reducir el impacto ambiental (Tracton, 2007). La conciencia sobre el medio

ambiente, el ahorro de energía respecto al curado térmico y un mejor rendimiento de los productos son los principales incentivos para cambiar de curado convencional a curado por radiación (Kumar *et al.*, 2006).

En los últimos años, el uso de películas de curado UV se ha incrementado debido a que la emisión de COV es muy baja, casi de cero, así como bajo consumo de energía para el curado. Este sistema de curado es considerado como uno de los más limpios y amigables con el ambiente (Ebrahimi *et al.*, 2007; Karder *et al.*, 2007). Estos recubrimientos son esencialmente 100% sólidos (Kardar *et al.*, 2009), es decir, materiales reactivos sin disolventes volátiles (Bajpai *et al.*, 2002).

En esta tecnología los sustratos no son expuestos a altas temperaturas, porque el proceso involucra una rápida polimerización a temperatura ambiente bajo radiación UV. Se obtiene un buen entrecruzamiento en recubrimientos de sustratos sensibles a alta temperatura como papel, madera y plástico (Arceneaux y Willard, 2003; Decker, 2001).

2.2.2 Perspectiva en el mercado

Los recubrimientos base solvente están disminuyendo significativamente y el porcentaje de sistemas alternativos, ambientalmente amigables, especialmente los base de agua, los recubrimientos en polvo y barnices curables por radiación, están aumentando en el mercado (Schwalm, 2006). La tecnología de curado por radiación ha tenido aumento en la cantidad de aplicaciones en los últimos años, las principales razones para su rápido crecimiento son el bajo consumo de energía y la baja emisión de contaminantes (Bajpai *et al.*, 2002). El curado por radiación es considerado como una tecnología de revestimiento ecológico que creció en la década de 1990 (Pham y Marks, 2004) y sigue creciendo a un ritmo muy acelerado e introduciéndose en muchas áreas (Kulkarni *et al.*, 2013).

2.2.3 Ventajas y desventajas

De las ventajas y desventajas mencionadas en la literatura, algunas de las más importantes son mostradas en la tabla 2.2:

Tabla 2.2. Ventajas y desventajas en la tecnología de recubrimientos UV

Ventajas	Desventajas
<p>Económicas: proceso de curado inmediato, curado rápido a temperatura ambiente, producción a alta velocidad, requiere un espacio pequeño (Patk <i>et al.</i>, 2009; Schwalm, 2006).</p> <p>Ecológicas: formulaciones sin solventes en general, reducción de COV, reducción de los residuos y ahorro de la energía (Bayramoglu <i>et al.</i>, 2006; Schwalm, 2006).</p> <p>Desempeño: producto de alta durabilidad, aplicación versátil, alta resistencia a los arañazos y abrasión química, dureza superior (Schwalm, 2006).</p>	<p>Económica: material costoso (Schwalm, 2006).</p> <p>Desempeño: es considerado un proceso de polimerización bidimensional, en el cual sólo sustratos planos son factibles; sin embargo, el equipo de curado 3D está en desarrollo. Inhibición por oxígeno en la superficie y difícil curado de recubrimientos pigmentados o muy gruesos (Schwalm, 2006).</p>

2.2.4 Aplicaciones

Los recubrimientos curados por radiación no sólo se emplean en sustratos sensibles a altas temperaturas, también se emplean en el recubrimiento de metales. Algunas de las principales aplicaciones se presentan a continuación en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Principales aplicaciones para recubrimientos UV

Tipo de recubrimiento	Aplicaciones
Madera	Muebles y pisos (Schwalm, 2006).
Plástico	Cascos, placas, tapas y botellas (Tracton, 2007; Schwalm, 2006).
Sobre impresión	Carteles, portadas de libros, catálogos, cajas de cosméticos, revistas, tarjetas, etiquetas de CD y DVD (Schwalm, 2006; Pham y Marks, 2004).
Metales	Piezas de automóviles y bicicletas (Prissel, 2007; Schwalm, 2006).
Electrodomésticos	Refrigeradores y lavadoras (Schwalm, 2006).
Componentes electrónicos	Chips de ordenador, tableros de circuito impreso y recubrimientos de fibra óptica (Kulkarni <i>et al.</i> , 2013; Schwalm, 2006).

2.2.5 Proceso de curado UV

El curado de recubrimientos por radiación UV representa un gran avance en el desarrollo de la industria (Kunwong *et al.*, 2011). Esta tecnología consiste en una efectiva conversión instantánea, de una formulación líquida, de baja viscosidad, con

componentes que han sido aplicados en un sustrato y expuestos a una fuente de radiación, lo que propicia una polimerización y entrecruzamiento en masa con propiedades decorativas y/o funcionales. Este proceso generalmente resulta en una efectiva conversión completa de la formulación líquida en sólido (Karder *et al.*, 2007; Harper, 1996). Este proceso foto iniciado de conversión de materiales es una alternativa al curado convencional térmico (Chattopadhyay *et al.*, 2005).

En general el proceso de curación es una polimerización radicalica que resulta en la formación de redes tridimensionales (Chattopadhyay *et al.*, 2005). El curado por radiación UV es la polimerización/reticulación de un sistema químico, una mezcla de monómeros, oligómeros, resinas, aditivos y fotoiniciadores que se inicia por la radiación incidente. El curado, es decir, la transformación de un líquido en un sólido no pegajoso, una matriz reticulada insoluble con propiedades increíbles, es muy rápido y se produce en menos de uno o una fracción de segundo (Prissel, 2007; Kumar *et al.*, 2006; Bajpai *et al.*, 2002). Un alto grado de curado resulta en una alta densidad de entrecruzado y generalmente en una alta T_g (temperatura de transición vítrea) de la película curada (Gillis de Lange, 2004).

La química dominante para el curado UV es la polimerización, iniciada por la descomposición del fotoiniciador, de monómeros y oligómeros insaturados (Arceneaux y Willard, 2003; Salamone, 1998). La reticulación involucra monómeros u oligómeros con dos o más dobles enlaces por molécula (O dian, 2004). La instauración de acrilato es la más común debido a su alta reactividad comparadas con las instauraciones de metacrilatos, alilos o vinilos (Idacavage, 2012; Arceneaux y Willard, 2003). Las propiedades requeridas en la película determinan la formulación y a su vez, la formulación química determina el equipo necesario (Schwalm, 2006). En la figura 2.1 se puede apreciar el entrecruzamiento de enlaces saturados.

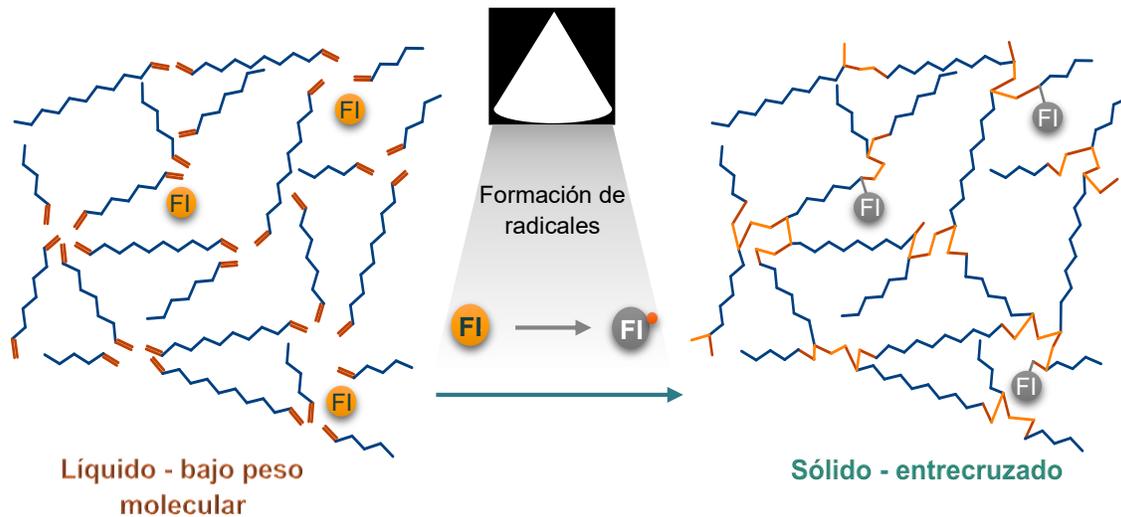


Figura 2.1. Polimerización inducida por UV (Schwalm, 2006).

Una limitación significativa de la fotopolimerización, es que la penetración de la energía de la luz a través del espesor del material es baja. Sin embargo, es adecuada para la industria de recubrimientos y las aplicaciones de capa fina (Odián, 2004). El curado UV depende de la penetración de la energía de la luz a través del recubrimiento para asegurar una adecuada polimerización en la capa del fondo de la película. En una película de color, los pigmentos absorben la energía de la luz UV que se requiere para la polimerización, entonces la penetración de la energía de la luz se reduce, y subsecuentemente el grosor del recubrimiento se ve limitado para poder ser curado. En un recubrimiento de curado UV altamente pigmentado el grosor se limita a una película delgada (Arceneaux y Willard, 2003).

El proceso de curado es rápido y depende de la dosis de radiación y el tiempo de radiación. Entre sus principales ventajas, está que es considerado un proceso de alta velocidad, bajo consumo de energía debido a la operación a temperatura ambiente y respetuoso con el medio ambiente ya que no hay disolventes (Sharma *et al.*, 2008; Chattopadhyay *et al.*, 2005). Además, permite una amplia gama de formulaciones, alto rendimiento de curado y se requiere poco espacio para el equipo de curado (Kunwong *et al.*, 2011).

La fotopolimerización puede utilizarse con sustratos sensibles al calor ya que la polimerización se lleva a cabo a temperatura ambiente. Las aplicaciones incluyen el secado ultrarrápido de barnices, tintas de impresión y recubrimientos decorativos o

protectores para metal, papel, madera y plásticos (O dian, 2004). Puede ser una capa transparente resistente a la abrasión o un barniz de sobreimpresión para las tarjetas de papel, una base de color o una capa transparente para autopartes de plástico, así como una capa protectora flexible para marcos de ventanas (Schwalm, 2006).

2.2.5.1 Formulación de barnices

Las formulaciones curables por UV son una mezcla de baja viscosidad (Koleske, 2002), 100% líquidas (Schwalm, 2006), generalmente contienen oligómeros o prepolímeros fotocurables, cuyos sitios reactivos están basados en acrilatos por su gran reactividad (Chattopadhyay *et al.*, 2005), con pequeñas cantidades de fotoiniciador y aditivos (Decker, 2001). Sistemas curables por UV se utilizan principalmente en aplicaciones de capa clara (Schwalm, 2006).

Las resinas epóxicas acriladas proveen las propiedades básicas de curado; monómeros monofuncionales reducen la viscosidad y mejoran la flexibilidad; monómeros multifuncionales reducen la viscosidad y permiten el entrecruzamiento; los aditivos aumentan el rendimiento; un fotoiniciador y/o coiniador para generación de radicales libres (Idacavage, 2012; Decker, 2001). Se utilizan resinas de bajo peso molecular de 300 a 5000 g/mol (Schwalm, 2006); generalmente es utilizado un acrilato de diglicidil éter de bisfenol A (Tracton, 2007).

Las formulaciones dependen de los requisitos de rendimiento específicos de los recubrimientos y tienen que ajustarse a las técnicas de aplicación; difieren mucho en su composición química debido a la enorme gama de aplicaciones (Schwalm, 2006). Contienen de 25 a 90% de resinas oligoméricas, de 15 a 60% de diluyentes reactivos, de 0.5 a 8% de fotoiniciadores y de 1 a 5% de aditivos (Majnaric *et al.*, 2012; Schwalm, 2006). La relación entre oligómero y monómero varía para adaptarse al requisito de aplicación y cumplimiento de propiedades (Kunwong *et al.*, 2011). En la figura 2.2 se presentan las diversas áreas de aplicación de los barnices curables por radiación UV.

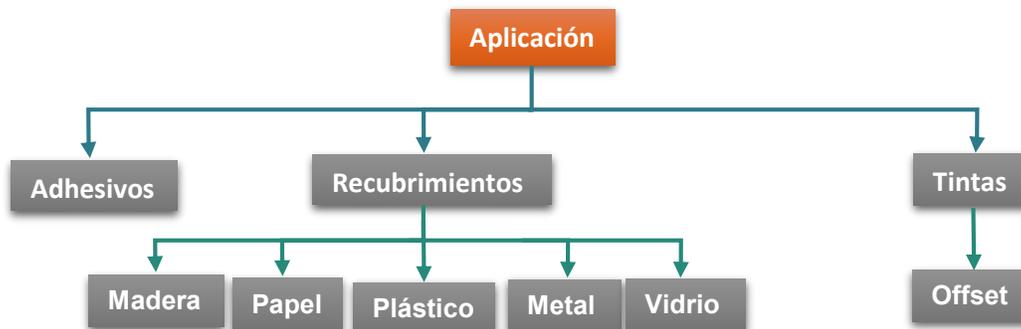


Figura 2.2. Áreas de aplicación para barnices UV (Schwalm, 2006).

Los principales factores que deben tenerse en cuenta al desarrollar un recubrimiento son el número de funcionalidades disponibles en el prepolímero, la cantidad de energía UV, la estructura química de los monómeros y oligómeros, así como, la concentración de iniciador (Chattopadhyay *et al.*, 2005; Arceneaux y Willard, 2003). Los monómeros y oligómeros acrilados proporcionan buenas propiedades al revestimiento después del curado (Sharma *et al.*, 2008). Los grupos hidroxilo libres reducen la viscosidad de las resinas epóxicas acriladas (Oprea *et al.*, 1998).

Las viscosidades típicas de aplicación oscilan entre 3000 y 5000 cP para la aplicación con rodillo y de 100 a 200 cP para aplicaciones de rociado. Debido a la limitada penetración de la luz UV en la película, esta tecnología se enfoca a películas delgadas de hasta 200 μm (Schwalm, 2006). En la figura 2.3 se presenta un esquema donde se relacionan los tres factores que determinan una formulación de curado ultravioleta.



Figura 2.3. Introducción de los parámetros UV (Schwalm, 2006).

2.2.5.1.1 Barnices de sobreimpresión

Barnices de sobreimpresión, OPV, (por las siglas del inglés, “Over Print Varnishes”), se aplican para impartir alto brillo y protección a una superficie impresa, como tarjetas postales y de felicitación; cubiertas de revistas, catálogos o libros, cajas de cosméticos, etiquetas de CD o DVD, impresiones artísticas, fotos, etc. Los requisitos básicos de rendimiento en barnices de sobreimpresión se caracterizan por: alta reactividad, alto brillo y excelente humectación de la tinta (Schwalm, 2006).

Estos barnices se aplican con un espesor aproximado de 6 a 10 μm . Son generalmente aplicados en línea después de la litografía/offset, como cartones y cubiertas, o impresión flexográfica, como etiquetas. Con menor frecuencia se aplican en un paso separado después de la impresión. El curado puede realizarse con un montaje de la lámpara de mercurio (Schwalm, 2006). Una formulación típica se muestra en la tabla 2.4 y en la tabla 2.5 la comparación de la formulación en condiciones inertes.

Tabla 2.4. Composición general de la formulación de un barniz de sobreimpresión (Schwalm, 2006)

Componente	% p/p	Función
Oligómero epóxico acrilado	10-20	Formación de la película Desarrollo de propiedades básicas
Diluyente reactivo	20-30	Formación de la película Ajuste de viscosidad
Agentes de entrecruzamiento trifuncionales	30-70	Propiedades del recubrimiento
Fotoiniciador	3-8	Inician el curado, rapidez
Fotosinergista	2-5	Aumentan rapidez de curado
Aditivos	0-3	Surfactantes, humectantes, agentes niveladores y de desplazamiento

Tabla 2.5. Comparación de la formulación de OPV típica y de OPV para condiciones inertes (Schwalm, 2006). Parte 1

Componente	OPV (%)		Tipo
	Aire	Inertes	
Resina oligomérica	52	52	Epóxica acrilada (alta reactividad y resistencia química)
Diluyente reactivo	35	35	Ajuste de viscosidad, diacrilato de tripropilenglicol

Tabla 2.5. (Continuación) Comparación de la formulación de OPV típica y de OPV para condiciones inertes (Schwalm, 2006)

Componente	OPV (%)		Tipo
	Aire	Inertes	
Fotoiniciador	8	-	Benzofenona
	-	1	Óxido de acilfosfina (TPO)
Aditivos	0.4	0.4	Surfactantes y aditivos de deslizamiento

2.2.5.1.2 Oligómero epóxico acrilado

Los acrilatos epóxicos se sintetizan a partir de la reacción de resinas epóxicas con monómeros de ácido acrílico para formar oligómeros epóxicos acrilados (Chattopadhyay *et al.*, 2005; Harper, 1996). La presencia de la insaturación al final del prepolímero ha dado a las resinas epóxicas la oportunidad de participar en la industria de curado por radiación debido a que los dobles enlaces insaturados son los sitios reactivos para recubrimientos (Giudice y Pereyra, 2009; Chattopadhyay *et al.*, 2005).

Estas resinas se introdujeron comercialmente en 1965; desde entonces, su uso ha sido firmemente establecido (Salamone, 1998). Es un segmento del mercado de rápido crecimiento debido a los beneficios ambientales de la tecnología de curado ultravioleta y a los bajos requerimientos de energía (Pham y Marks, 2004). Los prepolímeros epóxicos acrilados adecuados para el uso en sistemas de curado térmico y por radiación UV son ampliamente utilizados en el mercado (Oprea *et al.*, 1998). Se encuentran entre los más utilizados porque poseen las buenas propiedades tanto de las resinas epóxicas como de los monómeros acrílicos (Ebrahimi *et al.*, 2007).

El oligómero es responsable de las propiedades de rendimiento de la película curada (Kumar *et al.*, 2006). Los acrilatos epóxicos se distinguen por una alta reactividad y sus recubrimientos exhiben buena estabilidad química (Schwalm, 2006); proporcionan a la película propiedades superiores que si se utilizaran sólo monómeros, aumentan la reactividad, dureza y resistencia química (Arceneaux y

Willard, 2003). Tienen mejor resistencia química que las resinas baratas de poliéster, especialmente hacia el agua y otras soluciones acuosas (Salamone, 1998). Son conocidos por sus propiedades adhesivas, flexibilidad, no amarillamiento, alto brillo, dureza, y resistencia química (Kumar *et al.*, 2006; Oprea *et al.*, 1998), además de brindar excelente aislamiento eléctrico, resistencia a la flexión, buena resistencia a la compresión y estabilidad térmica (Sharma *et al.*, 2008).

Las cadenas principales del grupo epóxico promueven la tenacidad y flexibilidad a las películas curadas, mientras que el enlace carbono-carbono y enlaces éter mejoran la resistencia química (Oprea *et al.*, 1998). La buena adherencia es debido a la presencia del grupo hidroxilo polar y grupos éter en su estructura (Sharma *et al.*, 2008; Chattopadhyay *et al.*, 2005). Uno de los principales factores que contribuyen a la alta viscosidad de acrilatos epóxicos es el alto grado de enlaces de hidrógeno que surge de la concentración relativamente alta de grupos hidroxilos secundarios (Oprea *et al.*, 1998).

Son ampliamente usados en aplicaciones tales como barnices de sobreimpresión, recubrimientos en madera, tintas litográficas, tintas resistentes a la soldadura para circuitos impresos y recubrimientos de discos de vídeo (Ebrahimi *et al.*, 2007; Oprea *et al.*, 1998). Tienen varias aplicaciones industriales para estructuras primarias y contenedores, así como, para adhesivos (Salamone, 1998). Los oligómeros acrilados usados en tecnología UV suelen ser líquidos viscosos cuya viscosidad a 25 °C va desde unos miles a más de un millón de centipoises (Arceneaux y Willard, 2003), por lo que diluyentes reactivos se añaden en proporción adecuada para reducir su viscosidad (Kumar *et al.*, 2006). Típicamente poseen de 2 a 6 grupos acrilato por molécula, y están en un rango de peso molecular de 500 a 20,000 (Arceneaux y Willard, 2003).

Las resinas epóxicas líquidas, como la de diglicidiléter de bisfenol A, comúnmente se utilizan para producir acrilatos epóxicos (Pham y Marks, 2004). Su principal aplicación está en los recubrimientos, donde la resistencia a la corrosión y la adhesión son importantes (Sharma *et al.*, 2008). Estos acrilatos tienen buen lugar

en el mercado de la industria de revestimientos debido a la gran cantidad de propiedades que brindan al recubrimiento (Kumar *et al.*, 2006). Son los productos dominantes en el mercado y representan alrededor del 70% de los acrilatos epóxicos utilizados (Schwalm, 2006).

2.2.5.1.2.1 Síntesis de oligómero epóxico acrilado a partir de DGEBA

Las resinas epóxicas acriladas son producidas por una reacción entre resinas epóxicas y ácido acrílico. El miembro comercial más importante de estos químicos está hecho de diglicidiléter de bisfenol A y ácido acrílico (Salamone, 1998). Las condiciones de reacción encontradas en la literatura difieren esencialmente en el catalizador empleado; las cuales se describen a continuación en las tablas 2.6 y 2.7.

Tabla 2.6. Condiciones de reacción utilizando trietilamina como catalizador

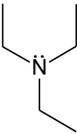
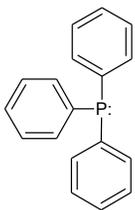
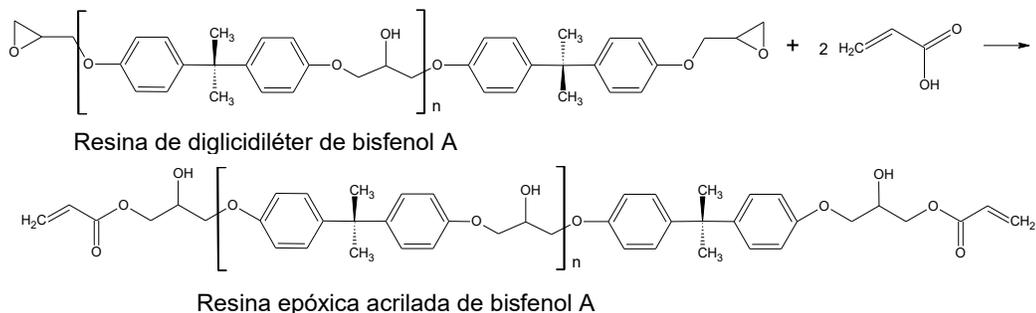
 <p>Trietilamina</p>
Resinas epóxicas acriladas fueron preparadas usando una relación molar 1:1 de bisfenol A y ácido acrílico, en presencia de trietilamina como catalizador (1 phr por peso de resina) e hidroquinona (300 ppm) como inhibidor. La reacción se llevó a cabo a 80 ± 2 °C en una atmósfera de nitrógeno (Kardar <i>et al.</i> , 2009; Karder <i>et al.</i> , 2007; Ebrahimi <i>et al.</i> , 2007).
La resina epóxica acrilada se preparó usando 1:0.9 de relación molar de resina epóxica de bisfenol A (peso equivalente epóxico 190) y ácido acrílico en presencia de trietilamina como catalizador (1 phr en peso de resina) e hidroquinona (200 ppm) como inhibidor. La reacción se lleva a cabo a 90 ± 2 °C en atmósfera de nitrógeno. La finalización de la reacción se determinó mediante el cálculo del valor de ácido a intervalos de tiempo definidos (Sharma <i>et al.</i> , 2008; Bajpai <i>et al.</i> , 2005; Bajpai <i>et al.</i> , 2002).
La resina epóxica fue disuelta en acetato de etilo, reaccionó con ácido acrílico en una relación molar de 0.9:1, en una temperatura de alrededor de 90 °C, en presencia de 0.5% de trietilamina como catalizador. La reacción fue llevada a cabo por un tiempo aproximado de 4 horas, hasta que el valor de ácido bajó a 20 manteniendo una temperatura de 95 a 110 °C (Mhaske, 2009).
Se usó un recipiente equipado con un agitador, un condensador de reflujo, una entrada de gas inerte y un puerto de carga. Se cargaron 660g de una resina epóxica de bisfenol A (peso equivalente epóxico 185-192), todo el proceso fue en atmósfera de nitrógeno. Mientras se agitaba, se añadieron 238 g de ácido acrílico glacial y se agitó hasta que la resina estuvo disuelta. Tras la dilución del ácido acrílico, se añadieron 1.3 g de trietilamina y 0.1 g de hidroquinona. Bajo continua agitación, la temperatura se elevó de 95 a 100 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que se obtuvo un índice de acidez de 5.10, la reacción duró cerca de 10 h (Schwalm, 2006).

Tabla 2.7. Condiciones de reacción utilizando trifenilfosfina como catalizador

 <p>Trifenilfosfina</p>
<p>La esterificación de la resina epóxica se llevó a cabo con ácido acrílico en presencia de trifenilfosfina (Patk <i>et al.</i>, 2009).</p>
<p>Se utilizó resina epóxica de bisfenol A y ácido con una relación molar 1: 0.9, trifenilfosfina como catalizador, a una temperatura de 105 ± 2 °C en atmosfera inerte, en un tiempo aproximado de 4 a 5 h hasta obtener el valor de ácido deseado. El sistema de reacción fue un matraz equipado con agitador mecánico, entrada de nitrógeno, condensador de agua, termómetro y embudo de adición (Chattopadhyay <i>et al.</i>, 2005).</p>
<p>Se cargaron a un matraz de fondo redondo 100 g de resina de diglicidiléter de bisfenol A y 0.2 g de trifenilfosfina. El sistema estaba equipado con una entrada de nitrógeno y un embudo de goteo. La mezcla se agitó durante 30 min y se calentó a 70 °C bajo nitrógeno. Después se añadió gota a gota ácido acrílico (34.14 mL). Después de la adición total de ácido acrílico la mezcla de reacción se mantuvo a 80 °C durante 4 h (Bayramoglu <i>et al.</i>, 2006).</p>

2.2.5.1.2 Reacción global de acrilación de resina diglicidiléter de bisfenol A

La resina epóxica acrilada de bisfenol A se obtiene a partir de una resina de diglicidiléter de bisfenol A que se acrila al reaccionar con ácido acrílico en presencia de un catalizador y un inhibidor. Habib y Bajpai (2010) describen la reacción como un grupo epóxico que reacciona con el grupo carboxilo iónico para dar lugar a un éster hidroxil polimérico.



2.2.5.1.2.3 Mecanismo de reacción

A continuación se presenta un mecanismo de reacción para la síntesis de la resina epóxica acrilada, la cual es nombrada de diferentes maneras: reacción de esterificación (Habib y Bajpai, 2010; Ebrahimi *et al.*, 2007), reacción de adición del grupo acrílico (Gillis de Lange, 2004), apertura del anillo epóxico catalizada por base, una reacción S_N2 (McMurry, 2012).

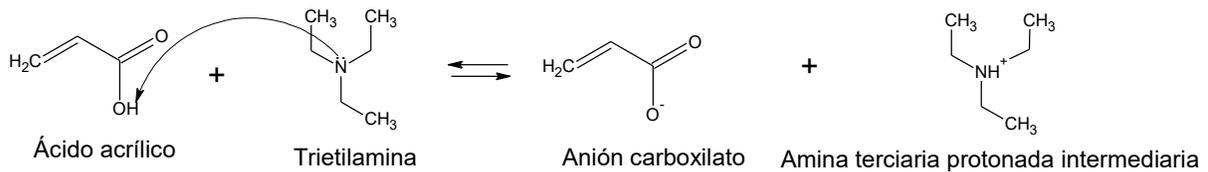
La característica principal del prepolímero de DGEBA es el grupo funcional oxirano, que es un anillo de tres miembros formado entre dos átomos de carbono y un átomo de oxígeno (González *et al.*, 2012). Los epóxidos son mucho más reactivos que otros éteres debido a la tensión angular en el anillo (McMurry, 2012). Debido a la diferente electronegatividad de carbono y oxígeno, los átomos de carbono del anillo son electrófilos para compuestos nucleófilos, como aminas (González *et al.*, 2012).

La apertura de epóxidos catalizada por bases es una reacción S_N2 típica en la que el ataque del nucleófilo ocurre en el carbono del epóxido menos impedido. Sin importar que el oxígeno del éter es por lo general un grupo saliente pobre en una reacción S_N2 (McMurry, 2012). La reactividad del grupo funcional epóxico es independiente del tamaño molecular del prepolímero, que es característico de la reacción de esterificación (Habib y Bajpai, 2010).

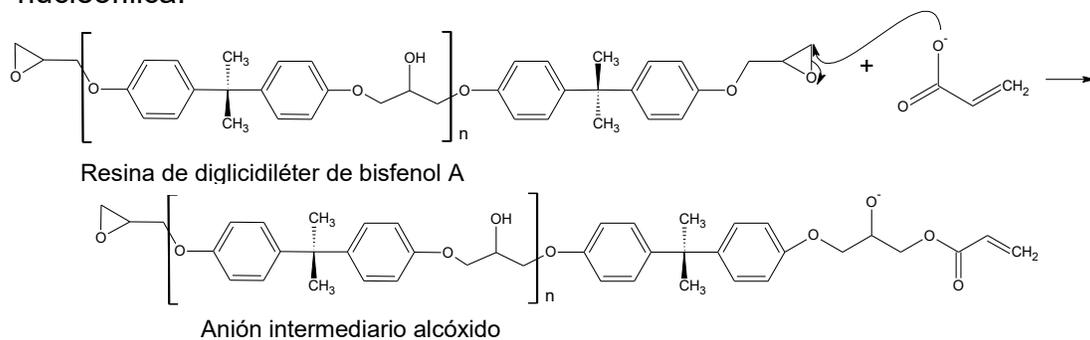
La reacción de obtención de la resina epóxica acrilada de bisfenol A se describe a partir del siguiente mecanismo (Habib y Bajpai, 2010; Gillis de Lange, 2004):

1. En esta etapa se generan los intermediarios para la reacción principal. Cuando aminas terciarias son usadas como catalizadores, al estar en medio ácido, se protonan, tomando un protón del ácido acrílico y formando el anión carboxilato (Gillis de Lange, 2004). Según McMurry (2012), dichos aniones son buenos nucleófilos en las reacciones S_N2 . De acuerdo a la predicción de reacciones ácido-base a partir de los valores de pK_a (constante de acidez) que plantea McMurry (2012), la reacción de generación de intermediarios entre el ácido acrílico y la trietilamina desplazará su equilibrio hacia la derecha debido a que el

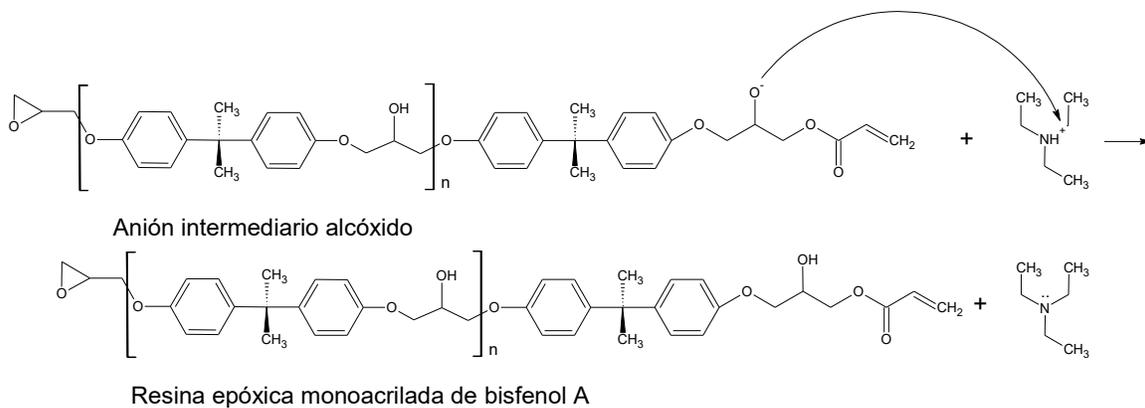
ácido conjugado producido es más débil y menos reactivo que el ácido inicial y la base conjugada producida es más débil y menos reactiva que la base inicial.



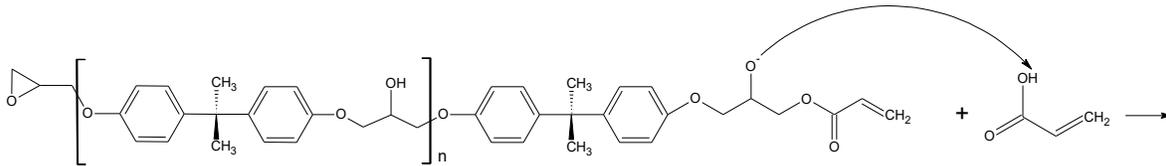
2. El nucleófilo generado en la fase anterior ataca la zona electrofílica del oxirano, generando una despolarización de la carga en el oxígeno y generando un anión alcóxido, Habib y Bajpai (2010) mencionan que esto ocurre mediante una adición nucleofílica.



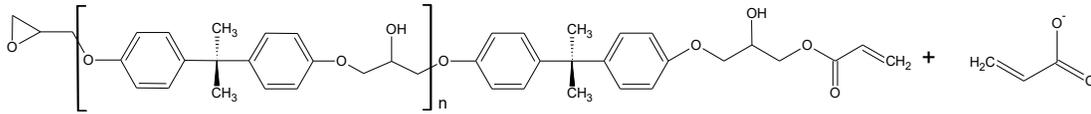
3. El anión alcóxido toma un protón de la amina terciaria protonada para estabilizar la carga de las moléculas, formando la resina monoacrilada de bisfenol A y regenerando la trietilamina. Habib y Bajpai (2010) denominan esta fase como la terminación de la formación del éster.



4. Gillis de Lange (2004) plantea la alternativa de que el ion alcóxido genere nuevos aniones carboxilato, tomando el protón de una molécula de ácido acrílico, formando el producto monoacrilado.

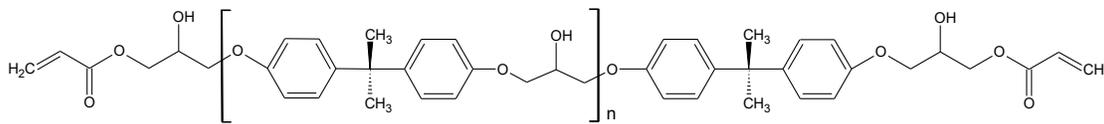


Anión intermediario alcóxido



Resina epóxica monoacrilada de bisfenol A

Este mecanismo de acrilación ocurre simultáneamente en ambos grupos epóxicos de la molécula, obteniendo la resina epóxica acrilada de bisfenol A. Habib y Bajpai (2010) plantean que el anión carboxílico ataca a otro grupo epóxico sin reaccionar hasta que todo el epóxico y ácido acrílico se agotan.

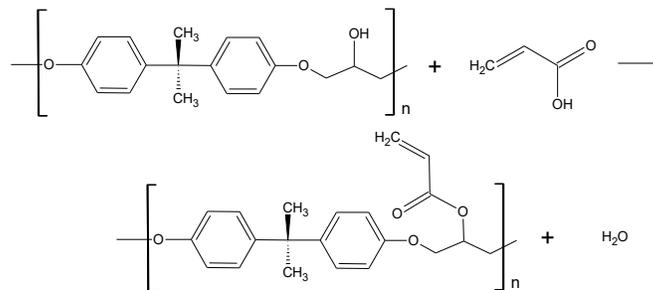


Resina epóxica acrilada de bisfenol A

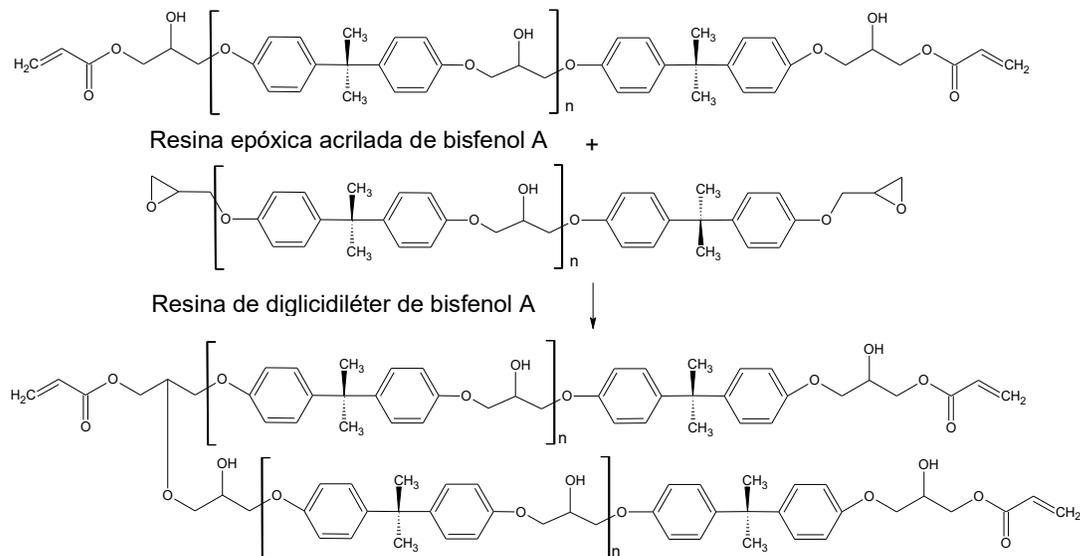
2.2.5.1.2.4 Reacciones secundarias

Gillis de Lange (2004), plantea de manera general tres tipos de reacciones entre las resinas epóxicas y grupos carboxílicos si es empleado un catalizador básico, como la trietilamina, y la estequiometría del ácido/epóxico es 1:1. La primera reacción es en la cual se obtiene selectivamente la resina epóxica acrilada por apertura del anillo, con exclusión de la formación de los poliéteres formados en la tercera reacción. Ebrahimi *et al.* (2007), reportan en su investigación que la principal reacción con estas mismas condiciones de reacción es la de obtención de la resina epóxica acrilada.

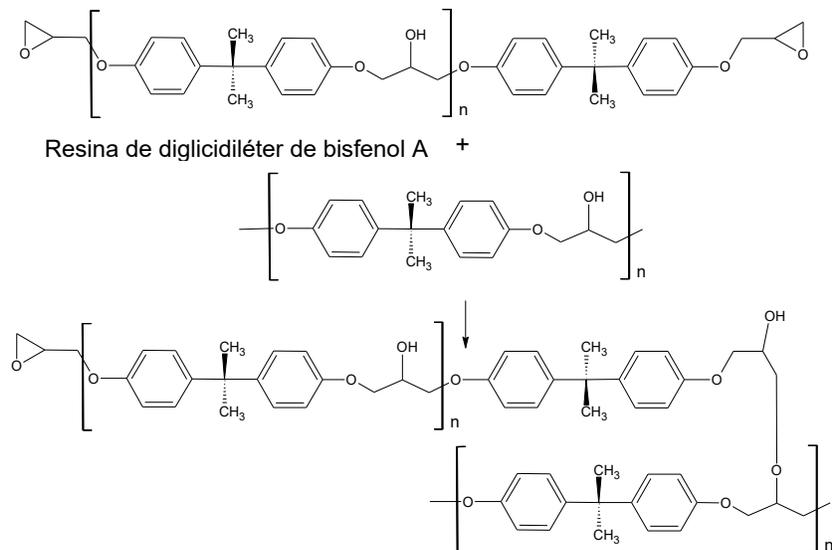
La segunda reacción es la esterificación entre el ácido y un grupo hidroxilo. Gillis de Lange (2004) señala que esta reacción ocurre únicamente cuando es catalizada por un ácido fuerte; sin embargo, el catalizador empleado es de naturaleza básica. Por lo tanto, la reacción de esterificación no juega un papel importante.



La tercera reacción que plantea Gillis de Lange (2004), es la adición del grupo hidroxilo por apertura del anillo, resultando en el correspondiente éter alcohólico. A pesar de la selectividad para la primera reacción, después del consumo de los grupos ácidos y con un exceso de grupos epóxicos, esta reacción procede:



McMurry (2012) menciona la reacción de adición del grupo hidroxilo secundario de la unidad repetitiva por apertura del anillo.



2.2.5.1.2.5 Mecanismo de inhibidor en sinergia con oxígeno

Uno de los principales problemas de la esterificación de los acrílicos es la tendencia de alta polimerización debido a la reactividad de sus dobles enlaces (Kulkarni *et al.*, 2013). La formación de un radical inicial puede ser provocada por el calor o por la

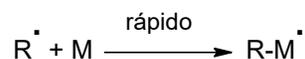
exposición a la luz (Schwalm, 2006). Es necesario inhibir la polimerización durante su fabricación y almacenamiento; sin embargo, los inhibidores no deben obstaculizar la polimerización de radicales libres por exposición a rayos UV, garantizando el equilibrio entre la estabilidad a granel y la reactividad de la película (Kulkarni *et al.*, 2013).

La inhibición de la polimerización de acrilatos durante la síntesis o almacenamiento en presencia de aire se debe a la formación de radicales peróxidos menos reactivos, que luego son completamente desactivados por el inhibidor que reacciona con el radical centrado en oxígeno (Schwalm, 2006). El oxígeno juega un papel muy importante en la estabilidad de los monómeros de vinilo, todos los monómeros de vinilo fácilmente formarán peróxidos con la exposición al aire (Cutié *et al.*, 1996). El oxígeno es un potente inhibidor; reacciona con los radicales para formar radicales peróxidos de baja reactividad (O dian, 2004).

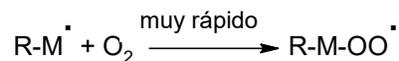
El monometil éter de hidroquinona (MEHQ) es de los inhibidores aeróbicos más utilizados; pertenece a la clase química de fenoles, antioxidantes fenólicos que inhiben la polimerización con eficacia (Schwalm, 2006). El MEHQ es un inhibidor que puede utilizarse a alta temperatura de aproximadamente 142 °C (Kulkarni *et al.*, 2013) debido a su alta volatilidad, que contribuye a la estabilización de la fase de vapor (Schwalm, 2006). El uso de MEHQ requiere de la presencia de oxígeno, principalmente mediante el uso de aire, para la promoción de la eficiencia de la inhibición (Kulkarni *et al.*, 2013). La efectividad del MEHQ se incrementa significativamente en presencia de oxígeno debido a su interacción sinérgica (Cutié *et al.*, 1996).

El mecanismo de inhibición del MEHQ en sinergia con oxígeno (Schwalm, 2006) se muestra a continuación:

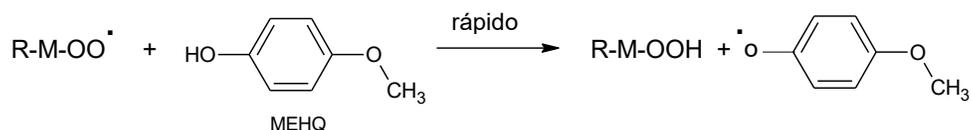
1. El radical centrado en carbono formado por el calor o la exposición a la luz reacciona con otra unidad monomérica.



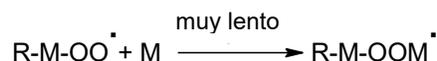
2. El radical generado en la etapa anterior tiene una reacción muy rápida en presencia de oxígeno, formando un radical hidroperóxido.



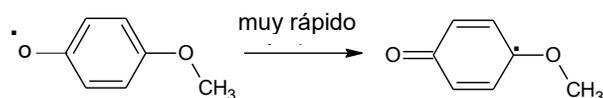
3. Cuando los radicales hidroperóxidos no son capturados por el inhibidor se resumen en hidroperóxidos de hidrógeno y forman radicales alquilo.



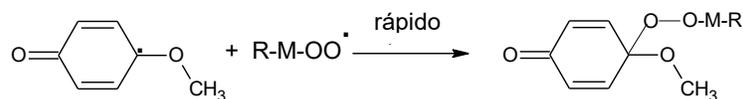
4. La adición de más de una unidad monomérica es muy lenta, por lo tanto esta es una forma muy efectiva de la estabilización de los monómeros contra la polimerización.



5. Los radicales fenólicos que están impedidos formados de este modo no inician la polimerización.



6. Los radicales hidroperóxidos son capturados por los antioxidantes fenólicos para dar especies completamente desactivadas.



2.2.5.1.3 Diluyentes reactivos

Los diluyentes reactivos o monómeros son acrilatos o metacrilatos de bajo peso molecular, capaces de reducir la viscosidad de los oligómeros o prepolímeros y de ser incorporados a la red del polímero dentro de la estructura de la película de curado. Son utilizados en vez de disolventes, como se utilizan en las lacas convencionales, para ajustar la viscosidad y tienen influencia en las propiedades del recubrimiento final. A finales de los años 60s fueron desarrollados los primeros monómeros para recubrimientos curables por radiación (Karder *et al.*, 2007; Schwalm, 2006).

El oligómero es responsable de las propiedades de rendimiento de la película curada (Kumar *et al.*, 2006). Debido a la alta viscosidad de los oligómeros y prepolímeros es necesario que diluyentes reactivos sean incorporados en la formulación (Kardar *et al.*, 2009; Karder *et al.*, 2007), con el fin de alcanzar la viscosidad adecuada requerida por el equipo de aplicación (Tracton, 2007). A diferencia de los solventes, los monómeros y oligómeros acrilados forman parte integral del recubrimiento curado, por ello tienen efectos significantes en el desempeño de la película (Arceneaux y Willard, 2003). Al curar el recubrimiento el peso molecular aumenta, brindando las propiedades deseadas, como resistencia química y mecánica (Schwalm, 2006).

La síntesis de monómeros acrilatos mono y multifuncionales es mediante una reacción homogénea o heterogénea de esterificación o transesterificación (Kulkarni *et al.*, 2013). Monómeros multifuncionales están disponibles en una amplia gama, son producidos por las reacciones de esterificación del ácido acrílico con polialcoholes (Schwalm, 2006). Los monómeros acrilados poseen un peso molecular en un rango típico de aproximadamente 150 a 500 g/mol. Comúnmente son líquidos de color claro con viscosidades de 5 a 200 cP a 25 °C (Arceneaux y Willard, 2003). En la tabla 2.8 se encuentran algunos de los principales diluyentes reactivos.

Tabla 2.8. Algunos diluyentes reactivos y su viscosidad a 25 °C (Schwalm, 2006). Parte 1

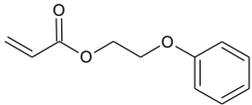
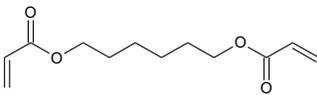
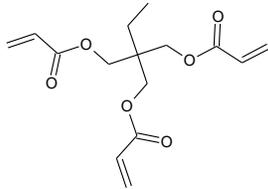
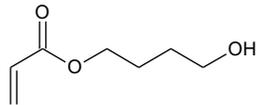
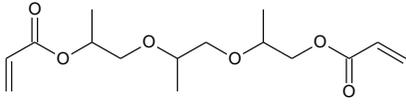
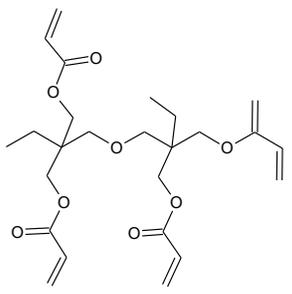
Monofuncional	Difuncional	Multi-funcional
 <p data-bbox="298 1556 508 1625">Fenoxietil acrilato (8 cP)</p>	 <p data-bbox="651 1556 935 1625">Diacrilato de hexanodiol (6 cP)</p>	 <p data-bbox="1024 1608 1382 1667">Triacrilato de trimetilolpropano (130 cP)</p>

Tabla 2.8. (Continuación) Algunos diluyentes reactivos y su viscosidad a 25 °C (Schwalm, 2006)

Monofuncional	Difuncional	Multi-funcional
 <p>Acrilato de butanodiol (11 cP)</p>	 <p>Diacrilato de tripropilenglicol (11 cP)</p>	 <p>Tetraacrilato de ditrimetilopropano (600 cP)</p>

El diluyente debe ser elegido de modo que las propiedades deseadas del oligómero no se vean comprometidas y si es posible se deben mejorar aún más las características de recubrimiento (Kumar *et al.*, 2006). La estructura y longitud de las unidades, así como la funcionalidad de monómeros pueden afectar las reacciones de entrecruzamiento y a su vez las propiedades físicas y mecánicas de las películas de curado (Kardar *et al.*, 2009; Arceneaux y Willard, 2003). En la siguiente tabla 2.9 se presenta una clasificación de los diluyentes reactivos.

Tabla 2.9. Monómeros y su efecto en el desempeño del recubrimiento

Monómero	Efectos generales de desempeño
Monofuncional	Reducen la viscosidad y generan menor densidad de reticulación, que se traduce en una mejor flexibilidad (Idacavage, 2012; Schwalm, 2006). Reducen el entrecruzamiento en la película de curado, mejoran la adhesión y la resistencia al impacto (Idacavage, 2012; Arceneaux y Willard, 2003).
Difuncional	Buen balance entre flexibilidad, dureza, reducción de viscosidad, resistencia química y reactividad (Arceneaux y Willard, 2003).
Trifuncional o multifuncional	Aumentan la resistencia química y a los rasguños, disminuyen la adhesión y la flexibilidad, aunque los monómeros trifuncionales proporcionan relativamente más flexibilidad. No son tan efectivos reduciendo la viscosidad (Arceneaux y Willard, 2003). La rapidez de curado es mayor (Idacavage, 2012). Mejoran resistencia a solventes, aumentan la dureza, la densidad de reticulación y la temperatura de transición vítrea (Tracton, 2007). La T_g y la dureza de las resinas mejoran cuando se utiliza triacrilato de trimetilolpropano (TATMP) (Kardar <i>et al.</i> , 2009; Karder <i>et al.</i> , 2007).

2.2.5.1.4 Aditivos

Los componentes básicos de una formulación curable por luz ultravioleta, tales como resinas, diluyentes reactivos y fotoiniciadores, por sí solos casi nunca producen un recubrimiento de calidad aceptable; por lo tanto, es necesario el uso de diversos aditivos. Los aditivos son en principio los mismos que se utilizan en las formulaciones clásicas de recubrimientos a base de solventes, sin embargo, suelen cambiar para necesidades específicas (Schwalm, 2006).

Aditivos como surfactantes, antiespumantes, agentes de nivelación, reguladores de flujo, pigmentos en tintas de impresión, estabilizadores y absorbentes de UV, o rellenos como sílice y nanopartículas, que son transparentes y pueden proporcionar mayor resistencia a los rasguños, se utilizan según los requisitos. Aditivos de control de superficie se utilizan para mejorar el flujo y nivelación; los silicones muestran una fuerte tendencia a migrar a la superficie y proporcionar mayor deslizamiento y propiedades de resistencia a rasguños (Schwalm, 2006).

2.2.5.1.5 Fotoiniciador

Los fotoiniciadores son sustancias que forman radicales libres cuando son expuestos a luz UV. Son componentes esenciales en recubrimientos radcure (curables por radiación, del inglés "Radiation curing"), necesarios para iniciar la polimerización radicalica (Arceneaux y Willard, 2003). El fotoiniciador absorbe la luz UV para formar las especies activas (Idacavage, 2012). Aunque la energía UV aplicada en el fotocurado puede producir radicales libres debido a los enlaces C-C y C-H, los monómeros utilizados no producen cantidades suficientes de radicales para consolidar la polimerización debido a la baja absorción. Por ende, los fotoiniciadores son responsables de la efectividad de la reacción de curado. La gran mayoría de fotoiniciadores forma radicales, que se suman a dobles enlaces no saturados (Schwalm, 2006).

Los fotoiniciadores tienen que tener alta reactividad del radical con el monómero, además de ser seleccionados con el fin de coincidir con el espectro de salida de la fuente de luz UV, para asegurar una alta absorción en la longitud de onda de la

exposición. Las lámparas de mercurio de media presión son las lámparas estándar utilizadas puesto que proporcionan líneas de energía y emisiones altas, donde la mayoría de los fotoiniciadores disponibles comercialmente absorbe (Schwalm, 2006). Hay dos tipos de fotoiniciadores, del tipo I, iniciador α -divisible y del tipo II, abstracción de hidrógeno o no divisible (Schwalm, 2006; Arceneaux y Willard, 2003). En las figuras 2.4 y 2.5 se muestran algunos ejemplos de fotoiniciadores.

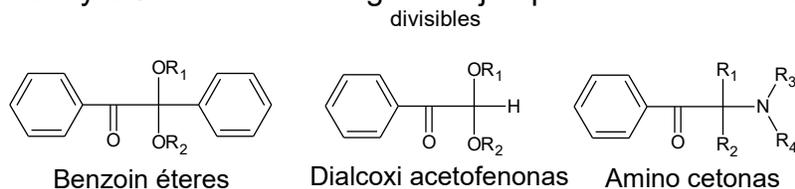


Figura 2.4. Algunos fotoiniciadores α -divisible (Schwalm, 2006).

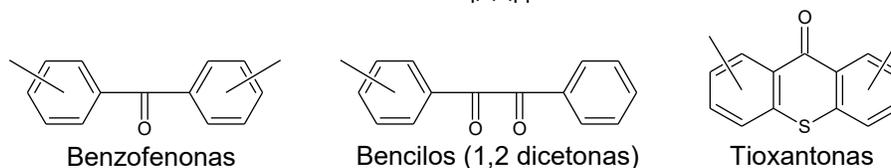


Figura 2.5. Algunos fotoiniciadores no divisibles (Schwalm, 2006).

Cargas típicas de fotoiniciadores están en el rango de 1-5%, debido a que altas concentraciones son a menudo necesarias para superar los efectos de la inhibición por oxígeno, si el curado es en atmósfera inerte, cargas de 0.5-1% son suficientes (Schwalm, 2006). Los fragmentos residuales de fotoiniciador pueden dar olor a la película de curado e incrementar su amarillamiento ante la exposición de la luz del sol (Arceneaux y Willard, 2003). Los sistemas de fotoiniciado, sistemas donde aminas terciarias actúan como fotosinergistas y aumentan la tasa de curado, varían ampliamente en la composición dependiendo de los requerimientos particulares: si es una película clara o altamente pigmentada, de su espesor y la fuente de luz UV. La cantidad de fotoiniciador y coinciador en la formulación puede estar en un rango de 0.5-15% (Tracton, 2007; Arceneaux y Willard, 2003). A continuación en las figuras 2.6 y 2.7 se presentan los mecanismos de iniciación de fotoiniciadores del tipo I y del tipo II.

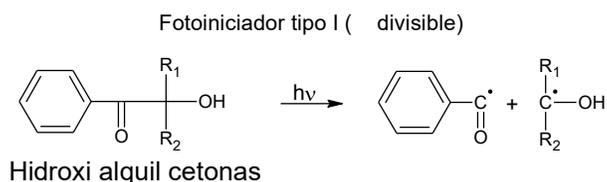


Figura 2.6. Fotoiniciador tipo I, α -divisible (Schwalm, 2006).

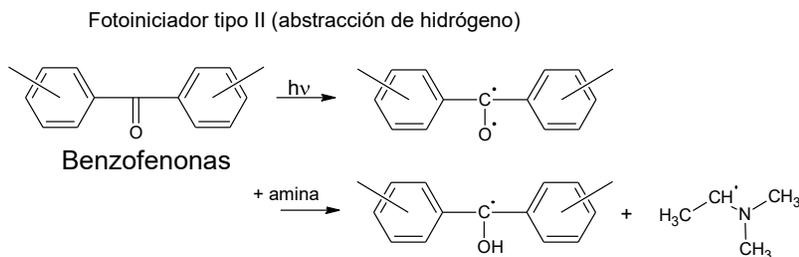


Figura 2.7. Fotoiniciador tipo II, abstracción de hidrógeno (Schwalm, 2006).

2.2.5.2 Equipo de curado UV

En general, unidades de luz UV operan con radiación electromagnética que se encuentra en la región de 200 a 760 nm. Producen también radiación infrarroja de 760 nm a 1 mm, pero esta energía es térmica (Tracton, 2007), dependiendo del sistema de recubrimiento y el sustrato, la cantidad de radiación IR emitida puede ser útil, calentando la capa y aumentando la conversión, o perjudicial, en el caso de sustratos de plástico (Schwalm, 2006). Cuando la luz UV con la longitud de onda adecuada a los espectros de absorción del fotoiniciador incide en la película, la polimerización ocurre rápidamente (Tracton, 2007).

La mayoría de las lámparas disponibles en el mercado utilizadas en unidades UV se basan en tubos de mercurio (Schwalm, 2006). Lámparas de mercurio de media presión se han utilizado comercialmente desde hace 20 años. El mercurio se encuentra en un tubo de cuarzo y tiene electrodos en cada extremo, se suministra energía eléctrica a través de los electrodos y el mercurio se calienta formando un plasma que emite radiación UV, visible e infrarroja. Se recomienda un tiempo de calentamiento de 10 a 15 min para un buen funcionamiento (Tracton, 2007).

Los diodos emisores de luz (LED, por las siglas del inglés “Light Emitting Diodes”), son atractivos como fuentes de luz de curado puesto que emiten en la región UV, también por la baja producción de calor, bajo consumo de energía y portabilidad (Schwalm, 2006). Sin embargo, los dispositivos LED estaban limitados en longitud de onda, sólo mayor a 380 nm. Esto conducía a dificultades en la curación de algunos materiales, especialmente en la polimerización catiónica, ya que varios fotoiniciadores catiónicos tienen bandas de absorción por debajo de 300 nm. Actualmente, existen lámparas LED que trabajan a una longitud de onda de 275 nm.

2.2.5.2.1 Proceso de exposición

Primero el sustrato es revestido y luego se pasa bajo la lámpara UV, donde es expuesto a radiación. En una fracción de segundo, el líquido de bajo peso molecular se transforma en una red sólida reticulada. Al final de la línea, el sustrato completamente curado y seco puede ser apilado y procesado inmediatamente (Schwalm, 2006). En la figura 2.8 se puede apreciar el proceso de curado:

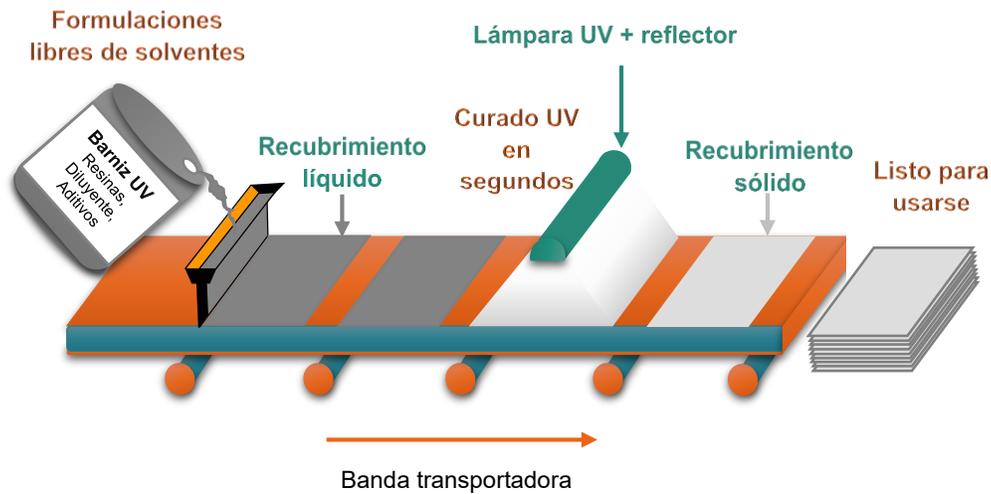


Figura 2.8. Proceso de curado UV (Schwalm, 2006).

La aplicación de la formulación al sustrato se realiza generalmente en procesos automatizados. Por ejemplo, en la producción de recubrimientos de panel plano se utilizan rodillos recubridores; para recubrir objetos tridimensionales se utilizan pistolas convencionales. La viscosidad de las formulaciones depende del método de aplicación: viscosidades muy bajas son necesarias para recubrimientos de aerosol, menores de 500 cP, en tanto que viscosidades menores a 4,000 cP para recubrimiento de rodillos (Schwalm, 2006).

2.2.5.2.2 Términos relacionados con la emisión e incidencia de luz en la superficie

La cantidad de energía aplicada a la superficie de la capa, densidad de energía, mJ/cm^2 , es la energía total que llega al sustrato cuando pasa bajo la lámpara. Esta energía es inversamente proporcional a la velocidad de la cinta bajo la fuente de luz

y proporcional al número de exposiciones, el número de filas de lámparas. También depende de la potencia de salida de la lámpara (Gillis de Lange, 2004).

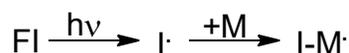
La irradiancia UV es la potencia de la luz, W/cm^2 , que es entregada desde cualquier ángulo a la superficie del sustrato cuando pasa bajo la lámpara. La irradiancia varía con la potencia de salida de la lámpara, el diseño del reflector y la distancia a la superficie. Es una característica de la geometría de la lámpara y, por lo tanto, es independiente de la velocidad de la banda (Gillis de Lange, 2004).

2.2.5.3 Reacción de polimerización por radicales libres

Polimerizaciones fotoquímicas o fotoiniciadas se producen cuando los radicales son producidos por irradiación con luz ultravioleta. En general, el resultado de absorción de la luz es la producción de radical (Odian, 2004). Los radicales libres reaccionan con los dobles enlaces causando una reacción en cadena (Idacavage, 2012). La polimerización inducida por luz es el método más eficiente para sintetizar rápidamente redes de polímeros con altos entrecruzamientos, generando en cuestión de segundos en un polímero sólido, totalmente insoluble en solventes orgánicos, muy resistente a al calor y a tratamientos mecánicos (Decker, 2001).

2.2.5.3.1 Etapa de iniciación

La química involucrada en el proceso de reticulación puede dividirse en tres pasos, iniciación, propagación y terminación. Sólo el paso de iniciación es diferente a polimerización radicalica iniciada térmicamente (Schwalm, 2006). El primer paso en el proceso de la polimerización por radicales libres; el fotoiniciador absorbe la luz y forma las especies radicales que reaccionan con acrilatos en el paso de la iniciación (Arceneaux y Willard, 2003), es decir, una molécula inactiva de monómero es convertida en una núcleo activado (Gillis de Lange, 2004).



En la figura 2.9 se puede apreciar un esquema de la etapa de iniciación:

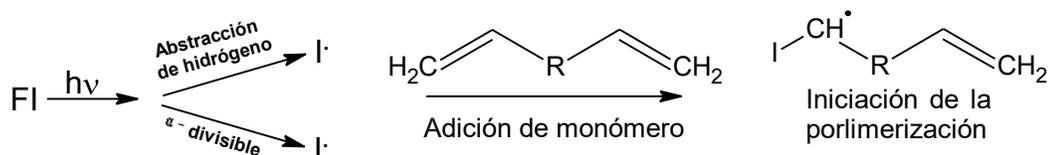
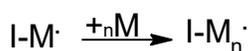


Figura 2.9. Etapa de iniciación (Schwalm, 2006).

2.2.5.3.2 Etapa de propagación

La propagación ocurre cuando las especies reactivas o el polímero en crecimiento reaccionan con muchas más moléculas de monómero que se añaden sucesivamente para propagar continuamente el centro reactivo (Odian, 2004), es decir, la cadena crece por la adición de nuevos monómeros (Gillis de Lange, 2004).



La propagación es el proceso donde se da el aumento del peso molecular y entrecruzamiento del polímero. La movilidad del polímero en crecimiento estará limitada por el aumento de la viscosidad del sistema, causada por el incremento del peso molecular y entrecruzamiento del polímero, lo que limitará su capacidad para encontrar material con grupos acrilatos funcionales (Arceneaux y Willard, 2003). La propagación es el paso clave para curar, ya que es una reacción en cadena donde un radical puede agregar más de 1000 unidades monoméricas en una fracción de segundo (Schwalm, 2006). En la figura 2.10 se observa el entrecruzamiento de las especies reactivas.

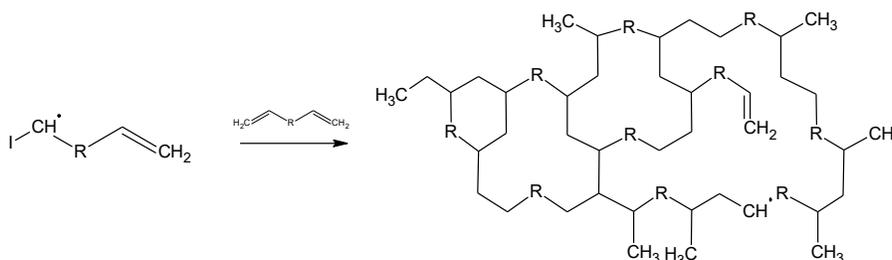
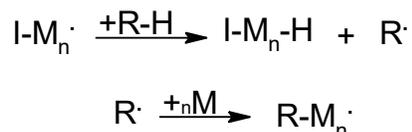


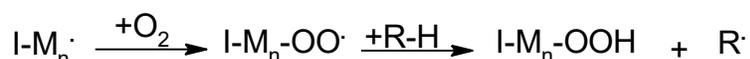
Figura 2.10. Etapa de propagación (Schwalm, 2006).

Las reacciones de transferencia en la etapa de propagación juegan un papel importante, donde la cadena radical creciente no se añade a otra unidad monomérica, pero abstrae un átomo de hidrógeno de una molécula donadora, un grupo R-H vecino. Esta transferencia de cadena detiene la polimerización del

polímero en crecimiento e inicia la formación de un nuevo polímero (Schwalm, 2006; Arceneaux y Willard, 2003).

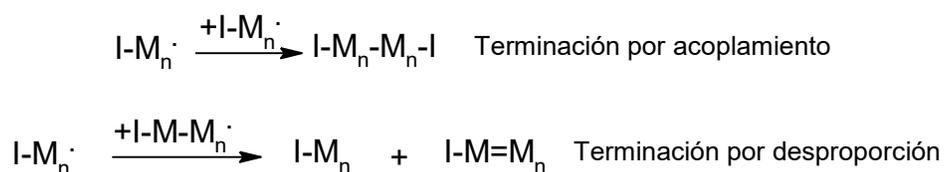


La polimerización por radicales libres es inhibida por oxígeno (Gillis de Lange, 2004). Debido a que el curado de recubrimientos se realiza normalmente bajo condiciones atmosféricas, la interferencia por oxígeno en la etapa de propagación desempeña un papel importante (Schwalm, 2006). Primero el oxígeno del aire reacciona con la especie activa, posteriormente el radical hidroperóxido abstrae un hidrógeno de una molécula donadora por transferencia de cadena y finalmente se inicia un nuevo polímero en crecimiento.



2.2.5.3.3 Etapa de terminación

El crecimiento del polímero es terminado por la destrucción del centro reactivo mediante una reacción de terminación (Odian, 2004), la cual toma lugar cuando hay una colisión entre dos centros reactivos, pueden ser dos cadenas en crecimiento, o de una cadena en crecimiento con un radical (Gillis de Lange, 2004).



2.2.5.3.4 Inhibición por oxígeno

El oxígeno, que está presente en el aire como oxígeno molecular, es un inhibidor efectivo en la polimerización por radicales libres. Puede estar presente como oxígeno disuelto en las materias primas usadas en las formulaciones UV. La inhibición por oxígeno usualmente se manifiesta como una capa delgada de material

sin polimerizar, en la superficie de la película, donde se localiza el aire (Arceneaux y Willard, 2003). Este efecto es causado por la alta reactividad del oxígeno con especies radicales y la formación de un radical inerte, hidroperóxido, que no sigue la reacción en cadena de polimerización. Por lo tanto, la polimerización es retrasada hasta que se consume todo el oxígeno (Schwalm, 2006).

Hay varios métodos para superar los efectos de la inhibición por oxígeno, especialmente en la superficie de un recubrimiento radcure (Schwalm, 2006). La mayoría del curado UV se lleva a cabo en condiciones atmosféricas en presencia de aire (Arceneaux y Willard, 2003).

2.2.5.3.4.1 Métodos físicos

El método más aplicado es el uso de alta irradiancia y/o de alta densidad de energía con el fin de producir una gran concentración de radicales, capaz de agotar con eficacia el oxígeno, alcanzar una buena rapidez de curado y una superficie no pegajosa. La desventaja asociada con este método es la sobreexposición de la película en comparación con la densidad de energía necesaria para curar el grueso del revestimiento (Schwalm, 2006).

Los efectos del oxígeno atmosférico se pueden superar con éxito con el uso de atmósfera inerte, la cual puede ser de nitrógeno, argón, dióxido de carbono u otros gases inertes. Los factores importantes que se deben considerar en la atmósfera inerte son la temperatura, la viscosidad de la formulación, el espesor de la película, el tipo y concentración de fotoiniciador, la reactividad del monómero y la irradiación de luz ultravioleta (Schwalm, 2006).

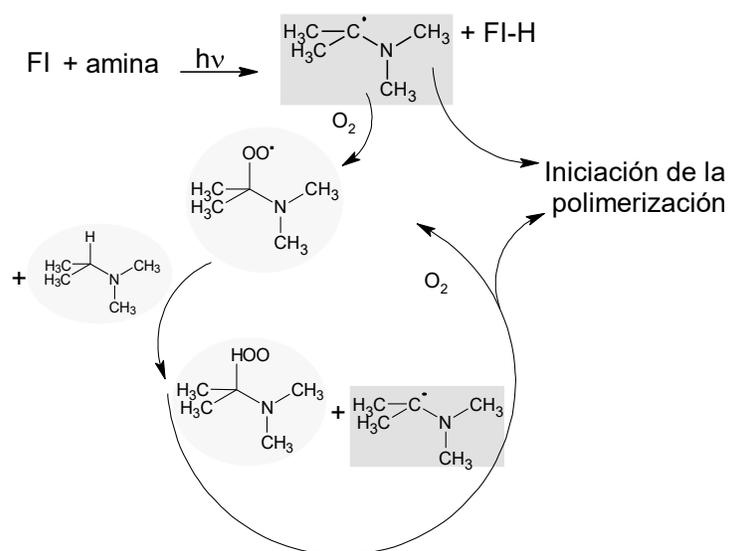
2.2.5.3.4.2 Métodos químicos

Puesto que el oxígeno reacciona fácilmente con el fotoiniciador o los radicales que se propagan, una alta concentración de radicales debido a mayor cantidad de fotoiniciador en el sistema consume oxígeno y evita su difusión en las capas más profundas del recubrimiento. Sin embargo un exceso de fotoiniciador puede ocasionar amarillamiento de la película (Schwalm, 2006).

La reactividad de los monómeros u oligómeros gobierna la rapidez de curado y por lo tanto, el tiempo de reacción durante el cual el oxígeno puede penetrar en la muestra. Sin embargo, la fotopolimerización no se producirá si la difusión de oxígeno es muy alta; suele ocurrir en formulaciones de baja viscosidad, incluso si la reactividad de la resina es muy alta. Hasta que la concentración del oxígeno disuelto se reduce se puede combatir con éxito (Schwalm, 2006).

Para aumentar la reactividad se utilizan sistemas que contienen aminas coinciadoras porque tienen un efecto sinergista con fotoiniciadores del tipo II. La benzofenona es ampliamente utilizada con aminas terciarias en estos sistemas (Arceneaux y Willard, 2003). El efecto sinergista de la amina comienza cuando el sistema de fotoiniciado es expuesto a la radiación, entonces la amina dona el hidrógeno del grupo C-H adyacente al nitrógeno, formando un radical capaz de iniciar la polimerización.

Por otro lado, el mismo radical inicialmente formado puede recoger oxígeno muy eficazmente y formar un radical hidropéroxido que abstrae un hidrógeno de otra molécula de amina, formando nuevamente el radical de amina altamente reactivo, que puede iniciar la polimerización o añadir oxígeno en otro ciclo hasta que todo el oxígeno sea consumido (Schwalm, 2006; Arceneaux y Willard, 2003). El radical libre derivado del fotoiniciador decae en una especie inerte (Tracton, 2007), la molécula donante actúa entonces como la especie de iniciación para polimerización (Arceneaux y Willard, 2003).



2.3 Tecnología de recubrimientos termoestables en polvo

El recubrimiento en polvo fue desarrollado en 1950, es un método para aplicar recubrimientos resinosos finamente divididos, secos y sólidos, ya sea por inmersión de los sustratos en un lecho fluidizado o por aplicación mediante esparcido electrostático (Harper, 1996). Se utilizan principalmente en sustratos metálicos, ya que necesitan temperaturas de curado superiores a los 150 °C y ser curados por un tiempo aproximado de 30 min. Si los tiempos de fraguado necesitan ser acortados, la temperatura debe ser aumentada hasta 300 °C (Schwalm, 2006). Los recubrimientos en polvo satisfacen los requerimientos más estrictos de los usuarios finales, tales como aspectos ambientales, económicos y de calidad, los cuales contribuyen para la aceptación de los usuarios industriales (Gillis de Lange, 2004).

Desde la promulgación de las normas de calidad del aire este tipo de recubrimiento ha crecido notablemente (Harper, 1996). Los recubrimientos en polvo han tenido crecimiento en el mercado, debido al cumplimiento del cuidado ambiental. Las principales ventajas de recubrimientos en polvo se asocian con 100% de sólidos, fácil manipulación, residuos de aplicación reciclables, casi sin emisiones y la aplicación de capas gruesas en un sólo paso en seco (Schwalm, 2006).

2.3.1 Recubrimientos termoestables vs termoplásticos en polvo

En la industria de recubrimientos en polvo existen dos grandes grupos. El primero es de recubrimientos termoplásticos, los cuales forman la película mediante la fusión y sinterización de las partículas de polvo. Para obtener buenas propiedades mecánicas, el recubrimiento debe tener peso molecular alto porque no hay aumento adicional del peso molecular; el peso molecular inicial del aglutinante debe ser lo suficientemente alto para asegurar buena flexibilidad, dureza, resistencia a los rasguños e impactos a la película (Gillis de Lange, 2004).

En general, los recubrimientos en polvo basados en aglutinantes termoplásticos tienen una adhesión muy pobre, por lo que es necesario el uso de aditivos que promuevan la adhesión; sin embargo, el costo se incrementa. Sólo los recubrimientos que usan resinas poliésteres termoplásticas de alto peso molecular

como aglutinantes pueden ser directamente aplicadas sobre una superficie metálica sin el uso de un aditivo; la desventaja es que tienden a tener altos puntos de fusión (Gillis de Lange, 2004).

El segundo tipo de recubrimiento es el termoestable, el cual supera exitosamente los problemas inherentes a los termoplásticos. Durante el horneado de los recubrimientos termoestables, una reacción de entrecruzamiento toma lugar; por lo tanto, polímeros con menos peso molecular pueden ser utilizados y consecuentemente temperaturas de fusión más bajas. Grandes cantidades de pigmentos y cargas pueden ser exitosamente dispersados e incorporados al recubrimiento (Gillis de Lange, 2004).

El entrecruzamiento del recubrimiento lo hace excepcionalmente resistente a los solventes y también mejora la resistencia química en general. Hay muchas posibilidades de introducir grupos polares debido a la reacción de curado, como los grupos hidroxilo en el curado de poliésteres con funcionalidad carboxilo y agentes de curado epóxico. Estos mejoran considerablemente las propiedades de adhesión (Gillis de Lange, 2004).

2.3.2 Aplicaciones

En la tabla 2.10, se presentan algunas de las principales aplicaciones para tres tipos de recubrimiento en específico.

Tabla 2.10. Aplicaciones para recubrimientos en polvo (Tracton, 2007). Parte 1

Tipo de recubrimiento
Epóxico
Estantería, transformadores, accesorios de baño, estantes del refrigerador, barredoras, máquinas de coser, herramientas eléctricas, mobiliario de oficina, estuches, herramientas de jardín, muebles de cocina, extintores, juguetes, hornos de microondas, mezcladoras y licuadoras, muelles del automóvil, equipos para hospitales, asientos de autobús, botellas de vidrio entre otras.
Híbrido
Cajas de herramientas, maquinaria agrícola, cajas de control eléctrico, calentadores de agua, radiadores de agua caliente, compartimientos de almacenaje de grano, transformadores, filtros y purificadores de aire, cubiertas de aire acondicionado, extintores, juguetes, proyección de alambre, herramientas eléctricas, estanterías y mobiliario de oficina.

Tabla 2.10. (Continuación) Aplicaciones para recubrimientos (Tracton, 2007)

Tipo de recubrimiento
Acrílico
Paneles laterales de la estufa, puertas del refrigerador, piezas de la máquina exterior del lavavajillas, hornos de microondas y tractores de jardín.

2.3.3 Formulación

La formulación de recubrimientos en polvo termoestables es la misma que para recubrimientos líquidos utilizados para propósitos similares. Una capa puede ser elegida para fines decorativos o funcionales. La química de la resina debe ser elegida para satisfacer las necesidades del servicio. Luego están incluidos diversos pigmentos, cargas y materiales aditivos para mejorar los requisitos funcionales o decorativos (Tracton, 2007).

La mayoría de pigmentos y cargas utilizados en recubrimientos líquidos son adecuados para uso en recubrimientos en polvo. Deben soportar el calor de extrusión y curado, sin degradación o cambio de color. La mayoría de agentes de flujo y nivelación son líquidos, pero se mezclan con materiales inorgánicos inertes para ocuparlos en forma sólida; suelen ser poliacrilatos o polisiloxanos. Los aditivos de flujo y agentes igualadores están diseñados para minimizar los defectos de superficie como cráteres, agujeros de alfiler y cáscara de naranja. Sin embargo, alteran la tensión superficial y la reología de la capa (Tracton, 2007).

Varios inhibidores de luz UV están disponibles para contribuir a la resistencia de la degradación por los rayos del sol. Los más comunes son resinas fenólicas, fosfitos y sulfatos. Los catalizadores se utilizan para reducir el tiempo de reacción o la temperatura de curado de la resina. Los catalizadores más comunes son tiazoles utilizados en poliésteres, fosfinas y haluros de amonio utilizados en los epóxidos (Tracton, 2007).

2.3.4 Sistemas químicos en los recubrimientos

La química de recubrimientos en polvo no es muy diferente a la de los recubrimientos líquidos. Los principales tipos de resina utilizados en recubrimientos

en polvo termoestables están familiarizados con la química de los recubrimientos líquidos. Sin embargo, el peso molecular de los componentes y los agentes de curado son diferentes (Tracton, 2007). A continuación se mencionan algunos sistemas químicos de recubrimientos termoestables:

1. Sistema epóxico. Las resinas epóxicas más utilizadas en la actualidad son la diglicidiléter de bisfenol A y la diglicidiléter de Novolac. Los grupos epóxicos terminales de cada molécula reaccionan con agentes de curado ácidos o básicos; entre los más comunes están los fenoles y los ácidos carboxílicos, incluyendo la terminación carboxilo de poliésteres. También se utilizan diversos ácidos, anhídridos y aminas como agentes de entrecruzamiento con resinas epóxicas (Tracton, 2007).

En el sistema poliéster-epóxico, también conocido como híbrido, las resinas epóxicas reaccionan con poliésteres con funcionalidad carboxilo, de la misma manera que con los ácidos carboxílicos. Ambos reactivos son considerados como resinas primarias (Tracton, 2007).

2. Sistemas acrílicos. Existen dos sistemas acrílicos primarios, el basado en resinas acrílicas con funcionalidad de hidroxilo, llamado acrílico-uretano, en los cuales se utiliza la funcionalidad isocianato-hidroxilo para formar los enlaces de uretano, y el sistema que utiliza polímeros de funcionalidad epóxica, denominado epóxico-anhídrido, donde resinas acrílicas con funcionalidad epóxica se hacen reaccionar con anhídridos (Tracton, 2007).

2.3.5 Reacción de curado ácido/epóxico

El entrecruzamiento de los recubrimientos en polvo permite que una red tridimensional sea formada. De este modo el bajo peso molecular de los aglutinantes es transformado durante la formación de la película en polímeros reticulados, exhibiendo propiedades mecánicas y fisicoquímicas deseables (Gillis de Lange, 2004).

La reacción entre un grupo epóxico y un grupo funcional ácido, es la reacción de curado más importante usada en la práctica para el entrecruzamiento de los recubrimientos termoestables en polvo; estos son llamados recubrimientos en polvo

híbridos, en los cuales los grupos carboxílicos de poliésteres son curados con resinas epóxicas de bisfenol A (Gillis de Lange, 2004). El mecanismo de curado del recubrimiento híbrido implica la reacción de la funcionalidad de ácido polibásico con el grupo epóxico, catalizada por una amina (Pham y Marks, 2004).

En virtud de sus materias primas relativamente baratas, sobreabundantes, con buena flexibilidad y resistencia a la intemperie, poliésteres funcionales ácidos se utilizan en recubrimientos en polvo híbridos para una amplia gama de aplicaciones (Pham y Marks, 2004).

2.3.6 Proceso de curado

El proceso para obtener el recubrimiento en polvo es complejo, el número de equipos necesario y el tiempo de producción son mayores respecto a los otros tipos de recubrimientos. La primera etapa es la de premezclado de los componentes de la formulación; es esta la fase más importante de la producción, en la cual los diversos tamaños de escamas o polvos deben ser transformados en una mezcla homogénea con el mismo tamaño de partícula, antes de entrar en la siguiente etapa (Tracton, 2007).

La siguiente etapa es la de extrusión de la premezcla. La extrusora no es buen dispersor, es un equipo donde se amasa la premezcla derretida y se mezclan los distintos componentes (Tracton, 2007); normalmente se efectúa a temperaturas alrededor de 100 °C (Schwalm, 2006). La etapa subsecuente, de molienda y tamizado, es importante para el desempeño final porque el tamaño promedio de partícula y distribución, son importantes en las propiedades de aplicación y aspecto final de la superficie de la capa (Tracton, 2007).

Entonces es momento de la aplicación del recubrimiento para el cual existen dos métodos principales. El primero utiliza un lecho fluidizado de aire y partículas de recubrimiento (Harper, 1996); el sustrato metálico es calentado por encima del punto de fusión del polvo y sumergido en el material fluidizado, el polvo que toca el metal se derrite y se adhiere formando una película (Tracton, 2007). Su desventaja es que sólo se pueden crear películas continuas pero gruesas (Harper, 1996).

El segundo método es por esparado electrostático, donde se utiliza una pistola de esparado que carga electrostáticamente a las partículas de polvo del recubrimiento al pasar por la boquilla; se utilizan colectores para recoger el exceso de partículas rociadas (Harper, 1996). Los polvos cargados se rocían sobre piezas de metal conectado a tierra, donde se adhieren a través de atracción electromagnética. Con este método es posible obtener películas más delgadas (Tracton, 2007). Una vez recubierta, la pieza finalmente es transportada a la siguiente etapa de producción; el horno de curado, donde para curar el recubrimiento es necesario alcanzar temperaturas de 150 a 200 °C (Harper, 1996).

2.3.7 Recubrimientos en polvo curados por radiación UV

Los recubrimientos en polvo curados en horno no son adecuados para sustratos sensibles al calor como madera, plásticos y papel (Schwalm, 2006); el intentar disminuir la temperatura de secado al horno mediante un sistema sobre catalizado resulta en un sistema de recubrimiento con mala estabilidad de almacenamiento así como propiedades deficientes en la película (Gillis de Lange, 2004).

Se han desarrollado sistemas donde el curado puede ser completamente separado de la fusión, coalescencia y flujo, etapas esenciales en la formación de la película previa al curado. Los recubrimientos en polvo curables por UV son adecuados para aplicarse en sustratos sensibles al calor debido a que en este método se utilizan temperaturas de curado muy por debajo de 150 °C y en algunos casos menores a 100 °C (Schwalm, 2006; Gillis de Lange, 2004).

El proceso previo a la aplicación del recubrimiento es esencialmente el mismo. La aplicación de los polvos se realiza mediante un proceso de aplicación electrostático (Schwalm, 2006). El sustrato revestido entonces se funde por un breve horneado en radiación IR, el cual permite la fundición sin sobrecalentar el sustrato (Harper, 1996). Después de la coalescencia de las partículas de polvo y de la formación de una película continua, la película es curada por radiación UV (Gillis de Lange, 2004). Todo el proceso puede funcionar continuamente y tarda máximo 5 min, incluyendo la fase de enfriamiento. Es necesario evitar espesores de película muy altos porque no pueden ser curados debido a la limitada penetración de la luz UV, especialmente

en recubrimientos pigmentados (Schwalm, 2006). A continuación, en la figura 2.11 se muestra la línea de proceso.

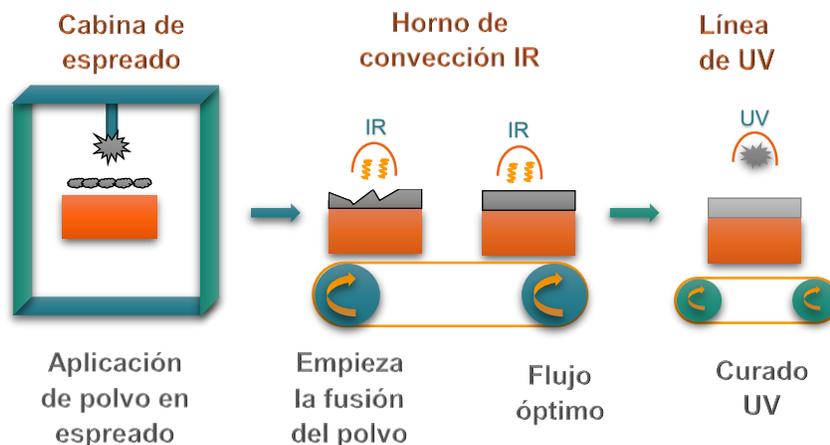


Figura 2.11. Línea de proceso del curado en polvo UV (Schwalm, 2006).

Las formulaciones desarrolladas hasta ahora están basadas en sistemas que polimerizan por radicales libres, están esencialmente compuestos por resinas sólidas curables por UV, fotoiniciadores, aditivos y en algunos casos pigmentos. Este tipo de recubrimiento es considerado un sistema libre de solventes, de baja temperatura y alta rapidez de curado, excelente fluidez, capaz de brindar excelentes propiedades con un bajo consumo de energía (Schwalm, 2006).

2.4 Métodos de análisis y caracterización

Los métodos de análisis seleccionados para la caracterización de las resinas DGEBA y las resinas epóxicas acriladas son: índice de oxirano, HPLC y FTIR-ATR; los cuales son adecuados debido a las características físicas y químicas que poseen las muestras. Para la evaluación del desempeño del barniz de curado UV elaborado con la resina sintetizada, se mide el brillo especular de la película del recubrimiento. En esta sección, se abordan algunos conceptos relevantes para la caracterización de las resinas, de acuerdo al contenido de grupos epóxicos presentes en su estructura; se describen los métodos de análisis seleccionados, así como, la identificación de frecuencias características de las sustancias de interés y estudios detallados de las resinas de DGEBA por HPLC; por último, se describe la prueba del brillo especular.

2.4.1 Índice de oxirano

En la industria química, las resinas epóxicas se clasifican de acuerdo a su peso equivalente epóxico (EEW), a su porcentaje epóxico (E) o a su por ciento de oxígeno de oxirano (O). De acuerdo a la norma ASTM D1652 (2004), los parámetros que permite cuantificar los grupos epóxicos presentes de resina epóxica son: el EEW, que es el peso por cada equivalente de grupo epóxico en una resina epóxica, sus unidades son g/eq; el E que es el porcentaje en peso del grupo epóxico presente en la resina, se expresa en % p/p; el O, también conocido como índice de oxirano, o, por ciento de oxirano, es el por ciento en peso del oxígeno del grupo epóxico presente en la resina.

Boyle *et al.* (2001) señalan que el EEW es ampliamente utilizado para el cálculo de la relación estequiométrica entre el grupo epóxico y el agente de curado con la finalidad de optimizar las propiedades de curado. El método establecido en la norma ASTM D1652 (2004) tiene como finalidad la caracterización del contenido de grupos epóxicos presentes en una resina epóxica. El contenido de grupos epóxicos de las resinas epóxicas es una variable importante en la determinación de su reactividad y las propiedades de los recubrimientos que con ellas son elaborados. Este método se puede utilizar para determinar el contenido epóxico de las resinas epóxicas y confirmar el contenido epóxico indicado por el fabricante.

El método para determinar el contenido de grupos epóxicos está basado en la reacción estequiométrica del grupo epóxico con bromuro de hidrógeno, el cual es generado durante la reacción de ácido perclórico (HClO_4) con bromuro de tetraetilamonio (NEt_4Br). El procedimiento implica la valoración con una solución estandarizada de ácido perclórico en ácido acético glacial, de una solución de resina epóxica disuelta en cloruro de metileno, bromuro de tetraetilamonio y como indicador, cristal violeta. Cuando los grupos epóxicos están completamente consumidos, el bromuro de hidrógeno libre provoca un cambio de color en el indicador de cristal violeta (Gillis de Lange, 2004). Este método de análisis químico es aplicado a resinas líquidas y sólidas, fue adoptado por ASTM y actualmente es utilizado por la mayoría de los productores de resina (Pham y Marks, 2004).

2.4.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

En la espectroscopía infrarroja, la radiación IR pasa a través de una muestra, parte de la radiación es absorbida por la muestra y parte es transmitida pasando a través de ella. El espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular, un espectro infrarrojo representa la huella digital molecular de una muestra, los picos de absorción corresponden a las frecuencias de las vibraciones entre los enlaces de los átomos que componen el material (Thermo Nicolet, ISO 9001).

La espectroscopía de infrarrojo involucra la interacción de una molécula con la radiación electromagnética. Cuando se irradia una molécula orgánica con energía infrarroja son absorbidas ciertas frecuencias por molécula. Las frecuencias absorbidas corresponden a las cantidades de energía necesarias para incrementar la amplitud de las vibraciones moleculares específicas como los estiramientos y los desdoblamientos del enlace. Dado que todo un grupo funcional tiene una combinación característica de enlaces, todo grupo funcional tiene un conjunto característico de absorciones infrarrojas (McMurry, 2012).

La espectroscopía infrarroja se basa en la excitación de las vibraciones moleculares en la región de longitud de onda de 2.5 a 15 μm (Schwalm, 2006). La energía, frecuencias ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) y longitudes de onda que posee la radiación del infrarrojo medio coinciden con la energía que utiliza cada unión química para vibrar, de modo que, cuando esta incide sobre ellos, es absorbida por las uniones químicas provocando que continúen vibrando a la misma frecuencia y mayor amplitud (Cervera, 2003).

El manual Thermo Nicolet ISO 9001 señala que la espectroscopía de infrarrojo resulta en un análisis químico cualitativo de identificación de enlaces, donde además, el tamaño de los picos en el espectro es una indicación directa de la cantidad de material presente, que con algoritmos de software modernos, es una excelente herramienta para el análisis cuantitativo.

La FTIR-ATR, es una técnica que permite el estudio de superficies in situ. La técnica consiste en el paso de un haz de radiación infrarroja a través de un cristal transparente a dicha radiación y de alto índice de refracción, sobre el cual se coloca la muestra. El haz de radiación IR incidente se refleja varias veces a su paso por el cristal (Contreras et al., 2010), esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal y llega a la muestra. En las regiones del espectro IR en las que la muestra absorbe la energía, la onda evanescente se atenúa; entonces, el haz de la onda atenuada regresa al cristal y llega al detector del espectrómetro. El detector registra el haz infrarrojo atenuado como una señal de interferograma, que es sometido a la transformada de Fourier.

Las resinas basadas en DGEBA se sintetizan a través de la adición de epiclohidrina y bisfenol A, de modo que se obtienen oligómeros con grados de polimerización y una distribución relativamente estrecha. La polaridad del anillo de oxirano hace posible la detección por espectroscopía de IR (González et al., 2012). En las tablas 2.11 y 2.12 se señalan las frecuencias características de las resinas epóxicas y las resinas epóxicas acriladas.

Tabla 2.11. Frecuencias características en una resina epóxica (tipo DGEBA)

Frecuencia (cm ⁻¹)	Observación
3400-3650	La banda prominente correspondiente a los enlaces OH está ubicada en 3500 cm ⁻¹ (McMurry, 2012). Las bandas de hidroxilo son a veces útiles para la caracterización cuantitativa aunque su uso es muy limitado. Su presencia se asocia a la utilización de oligómeros de bajo grado de polimerización (González et al., 2012).
3050	Tensión CH del grupo metileno del anillo epóxico. Esta banda no es muy útil ya que su intensidad es baja y es también muy cerca de las fuertes absorciones OH (González et al., 2012).
2965-2873	Corresponden a las uniones C-H de CH ₂ y C-H de aromáticos y alifáticos (González et al., 2012).
1608, 1509	Los anillos aromáticos tienen dos señales características, una banda en 1608 cm ⁻¹ que se debe a los enlaces C=C y otra para los enlaces C-C en 1509 cm ⁻¹ (González et al., 2012).
830-910	Banda de oxiranos (Bajpai et al., 2002). El grupo oxirano tiene una banda en 915 cm ⁻¹ que se atribuye a la deformación CO y otra en 830 cm ⁻¹ correspondiente a las uniones C-O-C del anillo (González et al., 2012).
772	Pico asociado a un balanceo de CH ₂ (González et al., 2012).

Tabla 2.12. Frecuencias características en una resina epóxica acrilada (tipo DGEBA)

Frecuencia (cm ⁻¹)	Observación
3454	Engrosamiento de la banda después del proceso de acrilación muestra la presencia del grupo –OH (Bajpai <i>et al.</i> , 2005).
1725-1736	La banda de oxiranos, es remplazada por una banda debido al grupo carbonilo del éster formado durante la reacción de acrilación (Bajpai <i>et al.</i> , 2002).
1050-1300	Banda de ésteres (Cervera, 2003). Los éteres son difíciles de identificar por la espectroscopía de IR, debido a que en este mismo intervalo, 1050-1150 cm ⁻¹ , ocurren varios tipos de absorciones, aunque muestran una absorción debida al estiramiento del enlace sencillo C-O (McMurry, 2012).
809, 1408	Picos asociados a una deformación del enlace C=C del grupo carbonilo, (Kumar <i>et al.</i> , 2006). Los enlaces dobles de acrilato muestran distintas bandas en 810 y 1410 cm ⁻¹ (Schwalm, 2006).

2.4.3 Cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC)

Todas las formas de cromatografía de líquidos son procesos de migración diferencial, donde los componentes de la muestra son selectivamente retenidos por una fase estacionaria y eluidos secuencialmente mediante el cambio de polaridad de la fase móvil. En la cromatografía de fase inversa (RPC) se utiliza un empaque hidrofóbico, usualmente un grupo funcional octadecilo u octilo y una fase móvil polar. Puede considerarse que la RPC es un proceso de partición en donde los solutos están distribuidos entre una fase estacionaria no polar y una fase móvil polar. Los solutos no polares tienden a adsorberse en la fase estacionaria y se mueven a través del sistema más lentamente que los solutos polares (Esquivel y Leal, 2004).

Esquivel y Leal (2004) explican que cuando un soluto se disuelve en agua, las fuerzas de atracción entre las moléculas de agua se distorsionan o se rompen. Únicamente los solutos altamente polares o iónicos pueden interactuar con la estructura del agua. Los solutos no polares casi no interactúan con estas estructuras y como consecuencia “abandonan” la fase móvil para adsorberse al hidrocarburo de la fase estacionaria.

La retención hidrofóbica del soluto en la fase estacionaria puede disminuirse añadiendo un disolvente orgánico a la fase móvil acuosa. Al disminuir la polaridad

de la fase móvil, la distribución de los solutos se cambia hacia la fase móvil. La cantidad de muestra que se une a la fase estacionaria depende de la concentración del ligando inmovilizado, de las propiedades químicas y físicas de la molécula que va a ser adsorbida y de la polaridad de la fase móvil y estacionaria. Así, conforme menos polar sea la fase móvil, menor será la adsorción de la muestra a la fase estacionaria (Esquivel y Leal, 2004).

Respecto a las características químicas del ligando, Esquivel y Leal (2004) plantean que es difícil predecir qué tipo de cadena hidrocarbonada será mejor para determinada aplicación. En principio, entre menos polar sea la molécula que se va a purificar, se requerirá una fase estacionaria más hidrofóbica. Sin embargo, si la muestra resulta ser muy afín a la matriz, la elución se dificultaría. Así que debe hacerse un análisis cuidadoso de la molécula de interés.

Según Pham y Marks (2004), la caracterización cromatográfica por HPLC ha demostrado ser una buena herramienta para caracterizar resinas epóxicas sólidas y líquidas. Cromatogramas de resinas epóxicas líquidas (DGEBA) indican una distribución homóloga de $n=0.85\%$ y en un caso concreto, $n=1$, 11.5% , aunque los valores obtenidos dependen de la fuente de la resina líquida. El análisis de HPLC de ambas resinas líquidas y sólidas se ha estudiado en detalle utilizando columnas de fase normal y fase inversa, respectivamente.

Hagnauer (1979) realizó una investigación con muestras de EPON 828 manufacturadas en Australia, Canadá, Reino Unido y Estados Unidos, las cuales fueron analizadas utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC) y cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC) en fase inversa. La variación de la composición de la resina fue monitoreada por análisis cuantitativo y los pesos moleculares calculados por GPC. Analizó sus muestras en un equipo Waters ALC/GPC- 244 con un detector de absorbancia UV 440, preparó soluciones de EPON 828 de 1000 ppm en THF (tetrahidrofurano). Para el análisis de HPLC trabajó con una fase móvil programada con un gradiente lineal de 40% THF y 60% agua a 100% THF, en un periodo de tiempo de 30 min con un flujo de 2.0 mL/min, en una columna C18 Bondapak (30 cm x 3.9 mm ID).

Hagnauer (1979) encontró que el isómero p-p'DGEBA ($n=0$) eluye a 534 s. De acuerdo con los mecanismos de separación GPC y HPLC, los componentes que eluyeron en el HPLC con tiempos de retención de 575, 810, 950 y 1040 s. son probablemente debidos a o,p'DGEBA monómero ($n=0$), y el dímero DGEBA ($n=1$), trímero ($n=2$) y tetrámero DGEBA ($n=3$), respectivamente. El cromatograma obtenido en la investigación se presenta a continuación en la figura 2.12, en el cual se han señalado los tiempos de retención.

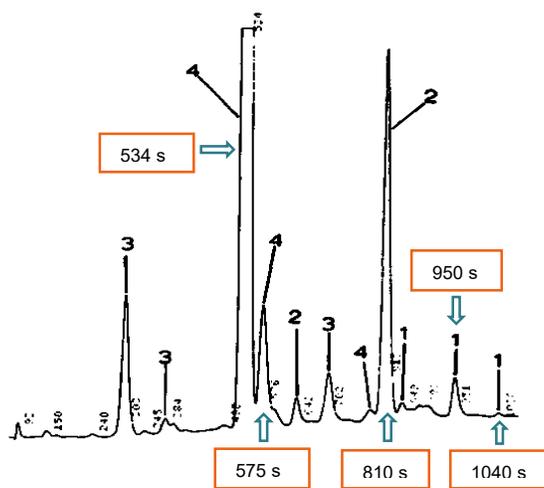


Figura 2.12. Cromatograma HPLC (Hagnauer, 1979).

Sendón *et al.* (2003) realizaron una investigación sobre la composición de las resinas epóxicas de bisfenol A por HPLC con detector de fluorescencia. Trabajaron con soluciones de 1000 ppm de DGEBA en THF, las mediciones cromatográficas se realizaron con un cromatógrafo de líquidos HP1100 y un detector de matriz de fluorescencia. Una columna Kromasil 100 C18 (5 μ m, L x I. D., 150 mm x 4 mm) se utilizó para la separación. La fase móvil consistía en 30% acetonitrilo y 70% agua en un modo isocrático durante 2 min, seguido de un gradiente a 80% de acetonitrilo durante 18 min, otro gradiente de 100% de acetonitrilo durante 3 min y, finalmente, una elución isocrática durante 7 min. Lograron la identificación de los compuestos usando un espectrómetro de masas VG Platform II, Fisons. Los resultados obtenidos se muestran en el siguiente cromatograma, figura 2.13.

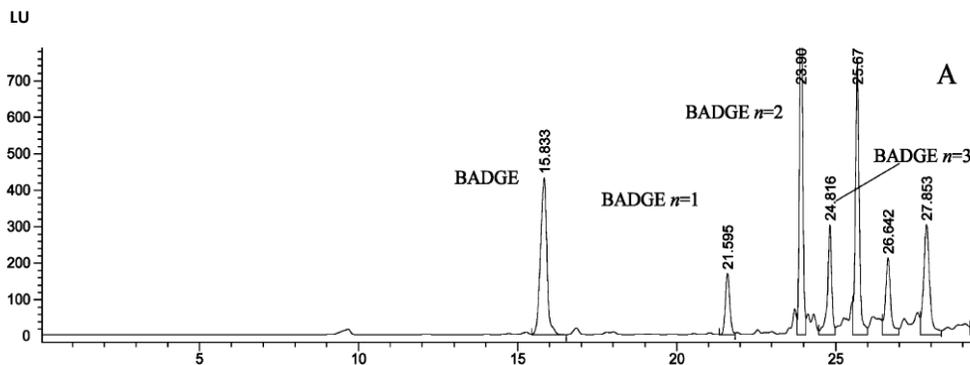


Figura 2.13. Cromatograma de la resina epóxica de bisfenol A (Sendón *et al.*, 2003).

2.4.4 Viscosidad

Wetly *et al.* (1994) mencionan que la viscosidad como propiedad del fluido depende de la temperatura y composición. La viscosidad de una resina epóxica es dependiente del peso molecular; con un peso molecular bajo se tiene baja viscosidad y una alta tendencia a cristalizar tras almacenarse (Boyle *et al.*, 2001). Esta propiedad es una característica importante que afecta a la manipulación, elaboración y aplicación de las formulaciones. La alta viscosidad de las resinas líquidas impide una buena mezcla con otros componentes, resultando en mezclas no homogéneas, la formación de redes incompletas y mal desempeño de curado. Una viscosidad demasiado baja afecta la aplicación de la cobertura y apariencia (Pham y Marks, 2004).

De acuerdo con Schwalm (2006), la viscosidad de la formulación regula la formación de la película y las características superficiales, como su aspecto. En ocasiones la viscosidad de las formulaciones o las materias primas se mide por la viscosidad cinemática, cuando el flujo es conducido por gravedad. Un equipo simple para determinar la viscosidad cinemática, de uso frecuente en la industria de recubrimientos, es un vaso de 100 cm³ con boquilla de geometría definida. Así se determina el tiempo de flujo y es usado como una medida para la viscosidad.

Sin embargo, Schwalm (2006) señala que hoy en día es más común el uso de la viscosidad dinámica, donde la viscosidad es una medida de la resistencia del líquido a fluir, definida por el esfuerzo cortante aplicado entre la velocidad de corte. Se mide

en un reómetro donde el líquido se coloca entre dos placas, donde una placa es movible a diferentes velocidades de corte. La viscosidad dinámica puede calcularse al multiplicar la viscosidad cinemática por la densidad. Pham y Marks (2004), señalan que las viscosidades de las resinas líquidas se determinan normalmente con un viscosímetro Brookfield a 25 °C.

2.4.5 Brillo especular de la película

Kumar *et al.* (2006) definen al brillo como una importante propiedad de la película cuando el propósito es proporcionar aspecto estético o decorativo a la superficie de curado. Bayramoglu *et al.* (2006) dicen que el brillo es un fenómeno complejo resultado de la interacción entre la luz y la superficie del recubrimiento. De acuerdo a la norma ASTM D523 (2014) el brillo es una medida de cómo una superficie refleja la luz en la dirección especular. Algunos de los factores que afectan al brillo son el índice de refracción del material, el ángulo en el cual la luz se dirige desde la superficie y la rugosidad de la superficie recubierta.

El brillo de las películas de curado es determinado como brillo especular, el cual es definido como un factor de reflectancia luminosa relativa de una muestra en la dirección del espejo. El factor de reflectancia luminosa relativa, por otro lado, representa la relación entre el flujo luminoso reflejado de una muestra y el flujo luminoso reflejado desde una superficie estándar en las mismas condiciones geométricas; de acuerdo con la norma ASTM la superficie estándar es una placa de vidrio pulido (Gillis de Lange, 2004).

Las mediciones se realizan por medio de instrumentos ópticos disponibles comercialmente. Los medidores comerciales de brillo disponibles consisten en una fuente de luz que es el suministro de un haz incidente, medios para la localización de la superficie de la muestra, y un receptor de la luz reflejada, que es un dispositivo fotosensible que responde a la radiación visible. Generalmente la geometría de 60° es la más utilizada para la determinación de la brillo (Gillis de Lange, 2004).

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo, se describen los procedimientos realizados para la determinación de las condiciones adecuadas de reacción en la obtención de la resina epóxica acrilada a partir de la resina de diglicidiléter de bisfenol A (EEW de 450 a 550). Además, se describe la propuesta de solución, la cual se construye a partir de la teoría, la práctica y la observación. También se mencionan los equipos que se utilizaron para la caracterización, así como, la descripción de las pruebas de desempeño del barniz de curado UV elaborado con la resina sintetizada.

3.1 Antecedentes del proyecto y planes en esta investigación

En un inicio, la intención del proyecto fue obtener una resina epóxica acrilada líquida de alta viscosidad, para ser diluida con triacrilato de trimetilolpropano (TATMP) y utilizada en formulaciones de curado ultravioleta, las cuales se constituyen en su mayoría por componentes líquidos. El proyecto llevaba cinco reacciones previas a esta investigación, en las cuales se había observado un producto viscoso, a pesar de estar mezclado con el exceso de ácido acrílico y el solvente volátil utilizado para su extracción del reactor, que no fueron eliminados adecuadamente en la etapa de purificación; además de polimerización en la etapa de purificación. Sin embargo, en las resinas que se realizó prueba de desempeño se obtuvieron buenos resultados.

Desde que esta investigación da continuidad al proyecto, se caracteriza a la resina epóxica con su índice de oxirano y se realizan cinco reacciones, pero en ellas se observan los mismos resultados; entonces se hace una investigación y análisis, para averiguar por qué no se estaba obteniendo el producto deseado. De acuerdo a lo establecido en la literatura, para obtener un producto acrilado líquido es necesario partir de una resina epóxica líquida con un EEW de 185 a 192. Pero en el laboratorio se contaba con una resina epóxica sólida con un EEW de 450 a 550, por lo que se obtendría un producto acrilado, pero no el que se creía en un inicio.

Debido a los buenos resultados obtenidos en la prueba de curado de la primera reacción (A6), se decidió acrilar a la resina epóxica sólida porque su resina acrilada tenía buena respuesta de curado y también brindaba buenas propiedades a la

película del recubrimiento como brillo, textura e incluso color. Entonces a partir de esta resina epóxica sólida, cuyo uso principal es en recubrimientos en polvo, se obtendría un acrilato, con el que se desarrollaría un producto que pudiera ser utilizado en las formulaciones de barnices líquidos de curado UV.

Trabajar con la resina epóxica sólida implicó un nuevo reto, ya que el producto de reacción tendría un mayor peso molecular y por lo tanto una mayor viscosidad. Entonces, para diluir el producto sintetizado sería necesario utilizar más TATMP respecto la cantidad utilizada para diluir el oligómero epóxico acrilado líquido y de esta manera, ajustar su viscosidad para poder incorporarlo a la formulación del barniz UV, en la cual se realizarían las pruebas de curado.

Dadas las condiciones del proyecto, se planteó la posibilidad de una vez encontradas las condiciones adecuadas para acrilar la resina epóxica sólida, aplicarlas a una resina epóxica líquida con EEW de 185 a 192, para ver si el producto sintetizado era líquido e incluso comparable al producto comercial que se utiliza en la industria de recubrimientos.

3.2 Propuesta de solución

La elaboración de la propuesta parte de las condiciones de reacción, reportadas en la literatura, para la acrilación de resinas DGEBA líquidas, así como, de la reacción de curado ácido/epóxico aplicada en la tecnología de recubrimientos en polvo. Es necesario el uso de un inhibidor al trabajar con sustancias propensas a polimerización debido al alto contenido de grupos vinilos en su estructura, en este caso el ácido acrílico y los oligómeros acrilados. La elección del inhibidor se realizó a partir de lo encontrado en la literatura, donde diversos autores reportan que la efectividad del MEHQ se incrementa significativamente en presencia de oxígeno debido a su interacción sinérgica. Debido a que las resinas epóxicas contienen isómeros, oligómeros y otros componentes menores, es necesario saber su contenido de grupos epóxicos para calcular la relación molar en la reacción.

Las variables de estudio en esta investigación son: temperatura, relación molar y cantidad de catalizador. El índice de oxirano es un parámetro que se determinó en

intervalos de tiempo definidos a lo largo del tiempo de reacción, que permitió dar seguimiento al avance de la reacción. Las reacciones realizadas se agrupan en series, con base en el estudio y manejo de sus variables involucradas, de esta manera se propusieron siete series mostradas en la figura 3.1.



Figura 3.1. Diagrama de solución y descripción de series planteadas.

La reacción A6 (1:2.8, 100 °C) se realizó con un exceso de ácido acrílico para facilitar la reacción y representa el punto de partida de esta investigación. En todas las reacciones se trabajó con una base de 132 g de resina epóxica que equivale a 0.28 mol de grupos epóxicos; se eligió esta cantidad porque permite tener un volumen adecuado para la capacidad del reactor. A partir de los resultados obtenidos en las diferentes reacciones, se generan preguntas y conclusiones preliminares que dan sentido a la línea de investigación.

3.3 Viscosidad y temperatura como variables determinantes en el sistema

En un principio, el tiempo de reacción estuvo determinado por el índice de oxirano al final de la reacción; el tiempo entonces se convirtió en una variable dependiente del oxirano esperado, el valor mínimo deseado siempre fue menor o cercano a 0.1. Sin embargo, hubo casos donde se realizó una valoración entre las condiciones de reacción, el tiempo transcurrido de reacción y la disminución del oxirano, a mucho tiempo de reacción y oxiranos altos se detenía la reacción, ejemplo de esto son las reacciones A11 (85 °C, 8.4 h, O: 0.322) y A13 (70 °C, 8.2 h, O: 0.896).

En la práctica se observó que la viscosidad y la temperatura son variables que están estrechamente relacionadas con el tiempo de reacción. Al descartar la alternativa de llevar a cabo la reacción con un exceso de ácido acrílico porque no es posible su eliminación del sistema y con base en lo que se encontró en la literatura respecto a las condiciones de reacción, la investigación dirige su curso hacia el uso estequiométrico de ácido acrílico, en este momento es cuando el tiempo de reacción se hace dependiente de la viscosidad y la temperatura.

Dependiendo de la cantidad del ácido acrílico utilizado en la reacción se observa una variación directa en la viscosidad. Un gran exceso de ácido, en una relación molar de grupos epóxicos y ácido acrílico de 1:2.8, da una viscosidad baja en la mezcla de reacción que no impide el curso de la reacción; sin embargo, en una relación molar de 1:1.5, la viscosidad representa una barrera porque la viscosidad de la mezcla de reacción aumenta al bajar el oxirano; es decir, conforme la reacción avanza la viscosidad aumenta.

Es importante tener un buen control de la temperatura durante el tiempo de reacción, pues se convierte en un factor determinante al trabajar con sustancias propensas a la polimerización. Tener una mezcla de reacción con alta viscosidad es un riesgo latente de polimerización, ya que la agitación deja de ser homogénea porque la propela del agitador mecánico no remueve lo que se encuentra en el fondo del reactor, formándose una capa que recibe de manera permanente el calor de la mantilla iniciando la polimerización. Entonces, la reacción se detiene al alcanzar una viscosidad que impida su agitación homogénea; en este caso el tiempo de reacción está en función de la viscosidad, como sucedió en la reacción A15 (1:1.5, 100 °C), y no del índice de oxirano, como en las reacciones A11 y A13.

La viscosidad está en función de la temperatura, razón por la cual, conviene trabajar a una temperatura en la que la mezcla de reacción tenga baja viscosidad sin llegar a polimerizar y entonces eliminar la viscosidad como barrera, para lograr mejores resultados. Cuando la viscosidad deja de ser una barrera que limita el tiempo de reacción, el tiempo vuelve a estar en función del valor objetivo de oxiranos.

3.4 Procedimiento experimental

El procedimiento empleado para la realización del trabajo experimental se describe a continuación. En una primera fase se realizó la reacción química con exceso de ácido acrílico (1:2.8) a una temperatura de 100 °C en presencia del catalizador (TEA), el inhibidor (MEHQ) y el flujo de aire. Debido a que el producto sintetizado era muy viscoso a temperatura ambiente, la extracción del reactor se hizo con ayuda de un solvente volátil, como la acetona, que posteriormente fue eliminado en la etapa de purificación, mediante una destilación a presión reducida en un rotavapor BUCHI R-215 con un baño de agua de calentamiento B-491.

El método empleado en la purificación estaba aún en desarrollo; esencialmente consistía en trabajar a una presión de vacío de 53 mmHg y 200 rpm, el baño del rotavapor con agua a 80 °C, el tiempo del proceso estaba en función del olor a ácido acrílico de la muestra. Sin embargo, al someter la mezcla a condiciones extremas de baja presión y alta temperatura, se propiciaron las condiciones para llevar a cabo la polimerización. La reacción A6 fue con la única que a pesar de la purificación no

se polimerizó, situación que no se dió para las reacciones A8, A9 y A10. No obstante de realizar la etapa de purificación persistió el aroma a ácido acrílico y la alta viscosidad del producto.

Valorando los resultados obtenidos se tomó la decisión de eliminar la etapa de purificación y en vez de diluir con un solvente y posteriormente eliminarlo, se realizó una dilución dentro del reactor con TATMP; de esta manera el producto de reacción que era sólido a temperatura ambiente y con alta viscosidad a la correspondiente temperatura de reacción, se extraía caliente y un poco diluido, evitando así la destilación a presión reducida. La extracción de las resinas A11 (1:2.4), A12 (1:2.4), A13 (1:2.4), A15 (1:1.5), A17 (1:1.5), A18 (1:1.5), A19 (1:1.5) y A20 (1:1.0), se realizó conforme a lo establecido en esta segunda fase. En dichas reacciones se buscó a las condiciones de reacción que permitieran obtener un producto que no tuviera aroma a ácido acrílico y un índice de oxirano menor a 0.1.

El problema de diluir en el sistema de reacción se debe a que el calentamiento se detiene, y por lo tanto la temperatura de la mezcla de reacción baja. Esto ocurre por dos razones: por desmontar el reactor del sistema de reacción, pesarlo y hacer los cálculos correspondientes para la dilución y porque el monómero tiene menor temperatura que el producto de reacción. Debido al enfriamiento se forma una película que queda adherida en las paredes y el fondo del reactor influyendo en la dilución. Además, se tiene el riesgo de polimerizar el contenido de del reactor, al calentar dicha película por tiempo prolongado.

La resina A19 se calentó nuevamente después de añadir el monómero a una temperatura de 90 °C, utilizando en lugar de la mantilla el baño del rotavapor con agua para evitar el riesgo de polimerización; sin embargo, se observó que de todas maneras quedó resina adherida que no se disolvió. La resina de la reacción A20 también se calentó en el baño de agua y se observaron los mismos resultados, ya que al utilizar un baño de agua la temperatura máxima se ve restringida por a su punto de ebullición.

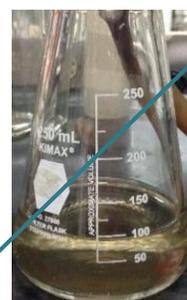
Debido al problema de la película pegada en el reactor surge la propuesta de extraer el producto puro a la temperatura de reacción y calentarlo en el horno para realizar

las diluciones correspondientes. El calentamiento para la dilución de las resinas se llevó a cabo en un horno Thermo Scientific HERAtherm; el horno, a diferencia de la mantilla, permite otro tipo de calentamiento que no propicia la polimerización, también permite alcanzar mayores temperaturas que el baño de agua.

Otra modificación al procedimiento experimental de partida representa una nueva fase donde el manejo, extracción y dilución de la resina epóxica acrilada se realiza a la temperatura de reacción (130 °C), porque a esta temperatura la viscosidad disminuye lo suficiente para facilitar su manipulación. Partiendo de la premisa de evitar etapas de destilación a presión reducida para la eliminación del exceso de ácido acrílico y/o solventes como en la primera fase, en las que se promueva una polimerización, se realizaron las reacciones subsecuentes (A21, A22, A23, A28 y A29) con la cantidad estequiométrica a los grupos oxiranos de ácido acrílico (1:1.0). El procedimiento experimental global se muestra a continuación en las figuras 3.2 a 3.15.



Figura 3.2. Sistema de reacción de A29.



De A6 a A10

Figura 3.3. Extracción con solvente de reacción A10.



Figura 3.6. Extracción de resina epóxica acrilada pura A22 a temperatura de reacción.



Figura 3.4. Extracción con TATMP de reacción A11.

De A11 a A20



Figura 3.5. Sistema de dilución para resina A19.

A19 y A20

3. Purificación

4. Caracterización de la resina epóxica acrilada

De A6 a A10



Figura 3.7. Purificación en rotavapor de reacción A10.



Figura 3.8. Soluciones para HPLC de resinas A13 a A16.



Figura 3.9. Preparación de muestras para FTIR-ATR de resina A23.

5. Dilución



Figura 3.10. Determinación de viscosidad de resina A13.



Figura 3.11. Resina epóxica acrilada pura A23 dentro del horno a 130 °C.



Figura 3.12. Horno a temperatura de reacción.



Figura 3.13. Barnices de curado UV elaborados con resinas epóxicas acriladas sintetizadas en el laboratorio. De izquierda a derecha son los barnices UV-12, UV-12M y UV-13 respectivamente.

7. Evaluación de desempeño

6. Elaboración de barniz UV

8. Caracterización del barniz



Figura 3.14. Prueba de curado correspondiente al barniz UV-A6.



Figura 3.15. Medición de Viscosidad de UV-A13.

3.5 Metodología de la resina epóxica acrilada

La metodología final se puede observar en la figura 3.16, consta de siete etapas, las cuales fueron seleccionadas por ser adecuadas para el tratamiento del producto de reacción, la selección se realizó a partir de los resultados obtenidos al modificar el procedimiento experimental.

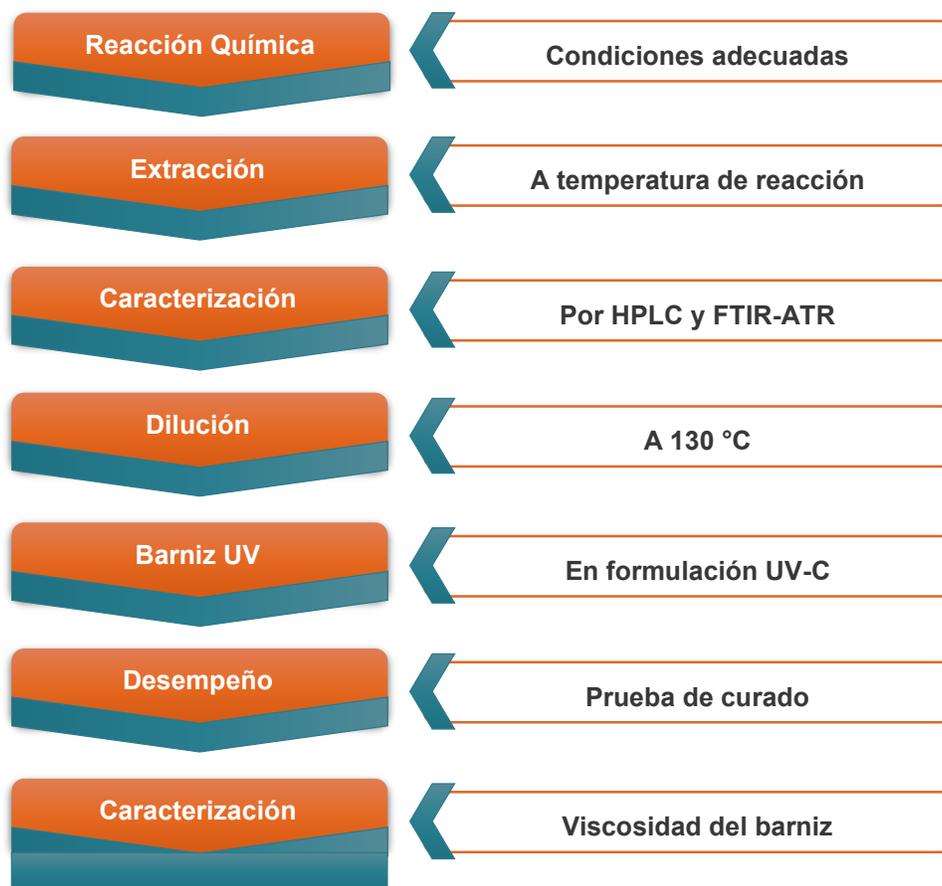


Figura 3.16. Metodología experimental.

3.6 Evolución del sistema de reacción

El propósito de esta sección es para describir los cambios que tuvo el sistema de reacción en el proceso experimental, ya que se fue adaptando a las necesidades de la reacción. El sistema de reacción que se muestra en la figura 3.17 se utilizó desde la reacción A6 hasta la A14, en las que se había trabajado con un reactor de bocas en “V”; sin embargo en la reacción A15 se tenía un reactor de la misma capacidad pero de bocas paralelas. Debido a esto, el condensador chocaba con el motor del

agitador mecánico; en un primer momento se inclinó el sistema para permitir el uso del condensador, pero esto resultó en una agitación poco homogénea en sólo un costado del reactor, lo que aumentó el riesgo de polimerización. Ya que el sistema no se hallaba en ebullición, la solución que se le dió en ese momento fue quitar el condensador causante de la inclinación del sistema.

El sistema de reacción de las reacciones A15 y A16 se muestra en la figura 3.18; consistía de un reactor de tres bocas paralelas, en la primera de ellas iba el termómetro, en la del centro el agitador mecánico y en la última dos tubos, uno para la incorporación de aire al seno de la reacción y otro para la liberación de aire en el reactor. Esta propuesta de sistema de reacción dió buenos resultados en la reacción A15, sin embargo, no funcionó en la reacción A16 porque a 115 °C la mezcla de reacción alcanza ebullición. Se intentó colocar el condensador, pero al estar muy caliente el reactor se complicó, resultando en un descontrol en la temperatura y suspensión de la reacción.

Finalmente, debido a las temperaturas de reacción en las se estaba trabajando (115 y 130 °C), nuevamente se recurrió a la implementación de un sistema con condensador como se observa en la figura 3.19, pero esta vez se eligió uno de espiral porque tiene mayor área de contacto y por lo tanto mayor capacidad de condensación. El condensador de rosario se había usado hasta entonces como una medida preventiva a la posible evaporación del ácido acrílico o del catalizador, así como un escape del aire introducido al seno de reacción.



Figura 3.17. Sistema de reacción de A12.



Figura 3.18. Sistema de reacción A15.



Figura 3.19. Sistema de reacción de A29.

3.7 Sistema de reacción

El sistema de reacción definitivo se observa en la figura 3.20; este sistema consiste en un matraz de tres bocas en “V” con capacidad de 250 mL, en la boca central se introduce un agitador mecánico Caframo BDC3030 procurando que se ubique en la parte central y más profunda posible del reactor, en una boca lateral se coloca un termómetro que llega al fondo del reactor y un tubo de vidrio que es la entrada del flujo de aire para la activación del inhibidor, finalmente en la boca lateral restante se coloca un condensador de espiral para la recirculación del ácido acrílico (se utiliza agua de enfriamiento con temperatura mayor a 13 °C). El reactor es calentado por una mantilla que está conectada a un reóstato Staco Energy 3PN1010. Los reactivos son resina epóxica de bisfenol A (EEW de 450-550) marca NUCEQ ER-201 y ácido acrílico; como catalizador se emplea trietilamina (TEA) y como inhibidor monometil éter de hidroquinona (MEHQ).

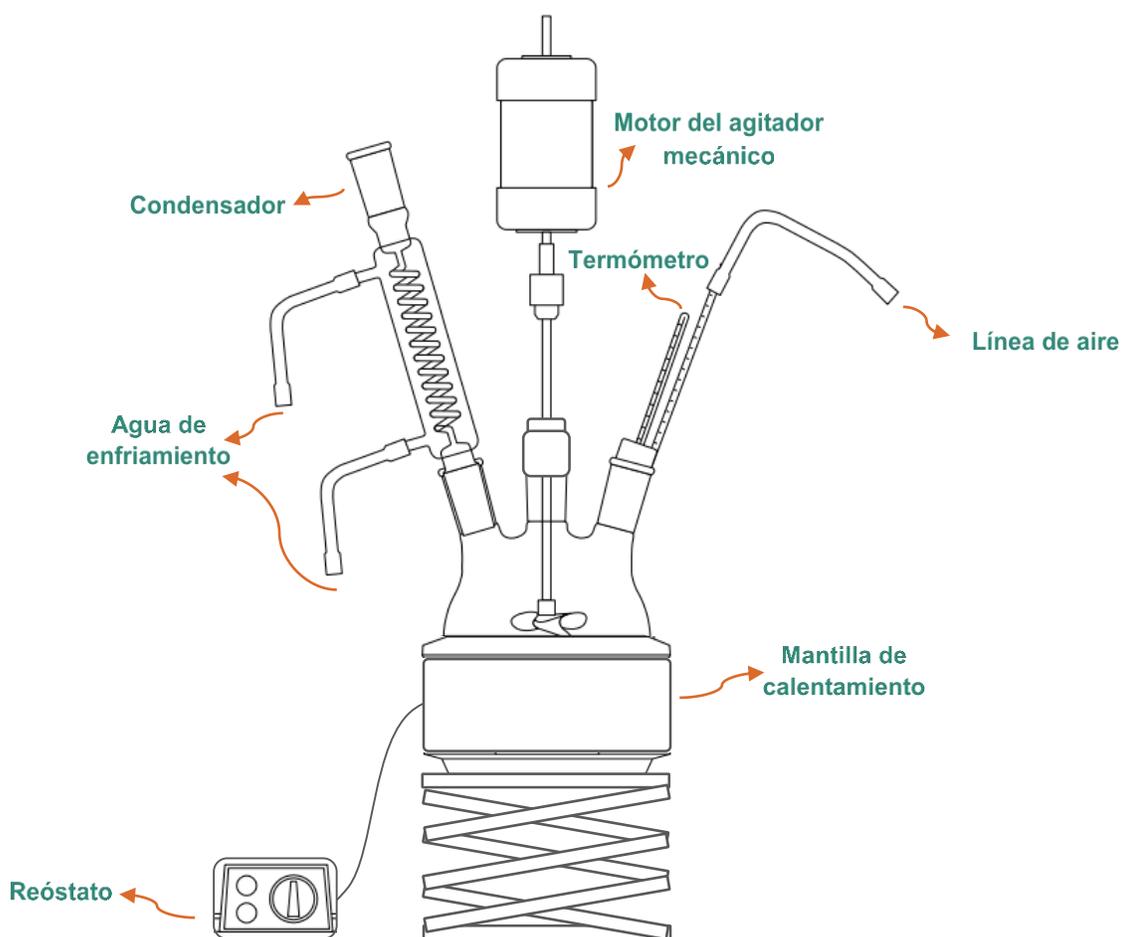


Figura 3.20. Esquema del sistema de reacción.

3.8 Etapas en el reactor durante la reacción

Durante la reacción se aprecian cuatro etapas características, las cuales se muestran de izquierda a derecha en la figura 3.21. La primera es cuando los reactivos acaban de ser cargados al reactor y se observa la mezcla heterogénea al inicio de reacción. En la segunda etapa la mezcla comienza a homogeneizarse debido al calentamiento, con el paso del tiempo y alcanzada la temperatura de reacción, llega la tercera con un sistema completamente homogéneo. Finalmente, en la cuarta etapa se da un cambio de color.



Figura 3.21. Etapas en el reactor. De izquierda a derecha el primer reactor corresponde a la reacción A29 y los tres siguientes a la reacción A18.

3.9 Métodos de análisis y caracterización

Los métodos de análisis seleccionados para la caracterización de las resinas epóxicas y los productos sintetizados fueron: índice de oxirano, HPLC y FTIR-ATR. El índice de oxirano fue determinado con la metodología reportada en la norma ASTM D1652 (2004); su seguimiento durante la reacción se estableció como un parámetro que cuantifica cuanto ha reaccionado el grupo oxirano. Las resinas sólidas y líquidas además, fueron caracterizadas por su color y olor, y, en el caso de barnices y resinas diluidas, también por su viscosidad. La viscosidad en esta investigación fue determinada con un viscosímetro BROOKFIELD programable modelo RVDVII+ a una temperatura de 25 °C.

Se eligió HPLC, ya que es un método que permite distinguir cualitativamente si se ha llevado a cabo la reacción química. El método desarrollado en esta investigación para la caracterización cromatográfica por HPLC, consistió en elaborar soluciones de 1000 ppm de las resinas en THF para ser inyectadas al equipo de HPLC. Las muestras se analizaron en un HPLC Waters 2695 con detector de arreglo de diodos, PDA. Se eligió una fase móvil con 88% v/v de acetonitrilo y 12% v/v de agua a un flujo de 0.5 mL/min durante 20 minutos, los cromatogramas se extrajeron a una longitud de onda de 230 nm y se utilizó una columna Agilent Eclipse XDB-C18 (5 µm, L x I.D., 150 mm x 4.6 mm).

El FTIR-ATR fue seleccionado porque permite dar una aproximación cualitativa de la existencia de los principales grupos funcionales que caracterizan a la estructura molecular de las resinas DGEBA y las resinas epóxicas acriladas, y de esta manera se sabe si el producto obtenido es realmente el deseado. Para la caracterización espectroscópica de las muestras se utilizó un espectrómetro FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS5, con accesorio ID5 ATR.

3.10 Evaluación del desempeño de las resinas sintetizadas en un barniz UV

Esta sección tiene como finalidad explicar la elaboración del barniz de curado UV, el cual tiene como propósito evaluar el desempeño de la resina epóxica acrilada sintetizada, mediante la prueba de curado. Además, la especificación de las condiciones a las que son curadas la películas, así como la evaluación del brillo, comparándole con un barniz comercial. Los tres elementos en la prueba de curado son: el oligómero acrilado diluido, el barniz de curado UV que es elaborado con dicho oligómero y finalmente la prueba de curado de este barniz. En la figura 3.22 se pueden observar los tres elementos de la prueba de curado; en el frasco del lado izquierdo, a la resina epóxica acrilada A12 sintetizada en el laboratorio, diluida al 47% p/p con TATMP; en el frasco del lado derecho está su respectivo barniz de curado UV, UV-A12D47; debajo de ambos frascos están algunas pruebas de curado.



Figura 3.22. Elementos en la prueba de curado.

3.10.1 Formulación del barniz

La resina sintetizada diluida sustituye al oligómero epóxico acrilado comercial diluido en la formulación de un barniz comercial de curado UV, que para esta investigación se denomina UV-C. En la industria de recubrimientos se utiliza un producto comercial que es un oligómero epóxico acrilado de bisfenol A diluido al 20% p/p con TATMP. El barniz comercial en el cual se evalúa el desempeño de la resina sintetizada es un barniz de sobreimpresión formulado para ser aplicado en prensa de offset; sus principales propiedades son excelente brillo, resistencia al frote y buena respuesta de curado.

En tabla 3.1 se presenta la formulación del barniz UV-C, desglosado conforme a los elementos que conforman una formulación de acuerdo con Schwalm (2006). Las variables en la formulación del barniz de evaluación de desempeño son: la cantidad de oligómero epóxico acrilado, de diluyentes reactivos y de agentes de entrecruzamiento trifuncionales; porque la cantidad necesaria de monómero acrilado difuncional o trifuncional, cambió al diluir las diferentes resinas sintetizadas y al ajustar su viscosidad para poder elaborar un barniz UV apropiado para su método de aplicación.

Tabla 3.1. Formulación de barniz UV-C

Componente	% p/p
Oligómero epóxico acrilado (OEA)	48
Diluyente reactivo (DR)	8
Agentes de entrecruzamiento trifuncionales (AET)	27
Fotoiniciador , fotosinergista y aditivos	17

3.10.2 Proceso de curado UV

La evaluación del desempeño del barniz elaborado con la resina sintetizada, consiste en hacer un arrastre con una barra del número 4, del barniz comercial y el barniz a evaluar. Cada uno se distribuye en un lado diferente del sustrato, que en este caso es una cartulina, como se observa en la figura 3.14. Después, se curan con luz ultravioleta en un equipo de curado AMERICAN ULTRAVIOLET, con una densidad de energía en un rango de 51 a 69 mJ/cm². Entonces, es momento de averiguar si se ha llevado a cabo el curado; si la película es removible, se debe a un curado pobre; si el curado es exitoso, se tiene una película uniforme y resistente. El color entre ambos recubrimientos puede cambiar, así como la sensación de suavidad al deslizar la mano sobre el recubrimiento.

Las examinaciones anteriores son de carácter cualitativo, para valorar el curado se desliza la uña del dedo índice sobre la película, para comparar la textura y suavidad se desliza la parte dorsal de la mano en el recubrimiento y para comparar color y apariencia general simplemente se observan s curadas. Una vez hecho esto se procede a realizar una prueba de brillo especular a la película curada en la zona negra y en la blanca de ambos barnices; se realiza con un medidor de brillo NOVO-GLOSS LITE manual 20°/60° RHOPOINT INSTRUMENTS con un ángulo de incidencia de 60°.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos, así como, su análisis y discusión. En total se realizaron 24 reacciones, de las cuales las primeras 18 fueron para determinar las condiciones de reacción de la resina DGEBA sólida y 2 para hacer pruebas de dilución y nuevas propuestas en la formulación del barniz; las otras 4 fueron para aplicar estas condiciones de reacción a la resina DGEBA líquida. También se presenta un análisis de viscosidad, la comparación de la formulación de barnices en los que se evaluó el desempeño de las resinas y una comparación de la resina líquida sintetizada con un producto comercial.

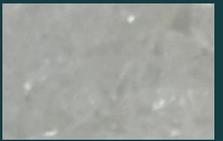
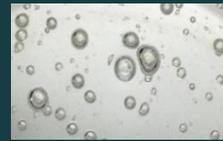
4.1 Caracterización de las resinas epóxicas

Se caracterizaron cuatro resinas de diglicidil éter de bisfenol A, dos SERs y dos LERs, de acuerdo a su contenido epóxico según la clasificación de Pham y Marks (2004), por análisis de HPLC y FTIR-ATR; con la finalidad de compararlas y agruparlas. Las reacciones para determinar las condiciones de reacción de la resina DGEBA con EEW de 450 a 550, se realizaron con la resina sólida NUCEQ ER-201. Porque de acuerdo a lo encontrado en la literatura, para obtener un oligómero epóxico acrilado líquido es necesario acrilar una resina DGEBA con EEW de 185 a 192; se decidió aplicar las condiciones de reacción determinadas como adecuadas para la resina epóxica sólida a una resina epóxica líquida para ver si era posible obtener el oligómero acrilado. Para este trabajo experimental se utilizó la resina líquida NUCEQ ER-101.

4.1.1 Índice de oxirano

En el laboratorio se determinó el índice de oxirano con base en la norma ASTM D-1652 de las resinas NUCEQ ER-201, NUCEQ ER-101, EPON 828 y EPON 1001, para verificar las especificaciones del proveedor. En la tabla 4.1 se presentan los valores de EEW reportados por el proveedor y sus equivalencias a índice de oxirano y porcentaje epóxico; además, se agrupan de acuerdo a la clasificación que proponen Pham y Marks (2004).

Tabla 4.1. Clasificación de resinas comerciales con datos de su ficha técnica

Resina	NUCEQ ER-201 	EPON 1001 	NUCEQ ER-101 	EPON 828 
Tipo de resina	SER tipo 1	SER tipo 1	LER grado estándar	LER grado estándar
Estado físico	Sólida	Sólida	Líquida	Líquida
Grado de polimerización	~2	~2	~0.2	~0.2
M_w (g/mol)	1,500	1,500	380	380
ASTM D-1652-04				
EEW (g/eq)	450-550	525-550	182-192	185-192
Porcentaje epóxico (% p/p)	7.8-9.6	8.2-7.8	22.4- 23.6	22.4- 23.2
Índice de oxirano (% p/p)	2.9-3.6	2.9-3.0	8.3-8.8	8.3-8.6

A partir de los resultados obtenidos por el método de determinación de oxirano y con fundamento en la norma, se calculó el porcentaje epóxico de la resina y el EEW, cuyos valores se muestran en la tabla 4.2. La mayoría tuvo valores que se encuentra dentro del intervalo que especifica el proveedor, a excepción de los valores para la resina EPON 1001, en cuyo caso el valor experimental salió de los límites reportados. El uso principal de la resina NUCEQ ER-201 es para recubrimientos en polvo, ya que funde aproximadamente a 70 °C. El punto de partida para las reacciones de acrilación es el índice de oxirano correspondiente al reactivo de partida, en el caso de las reacciones con la resina sólida NUCEQ ER-201 fue de 3.36 y para las reacciones con la resina líquida NUCEQ ER-101 fue de 8.34.

Tabla 4.2. Valores determinados experimentalmente

Resina	NUCEQ ER-201	EPON 1001	NUCEQ ER-101	EPON 828
EEW (g/eq)	476	486	192	190
Porcentaje epóxico (% p/p)	9.03	8.84	22.41	22.58
Índice de oxirano (% p/p)	3.36	3.29	8.34	8.4
Viscosidad (cP)			29,240	16,664

4.1.2 HPLC

El equipo utilizado para la técnica de HPLC no permite la identificación química de cada uno de los componentes, sin embargo, de acuerdo con lo encontrado en la literatura, la tendencia en el orden de aparición de los picos en los cromatogramas de las resinas epóxicas corresponden de izquierda a derecha al monómero y oligómeros de grado n de 1, 2, 3, etc. Las resinas epóxicas son una mezcla de monómeros y oligómeros debido a su método de obtención, por ello la identificación de varios compuestos.

El principio fundamental de esta técnica radica en que los compuestos más polares eluyen primero. Partiendo de que las resinas epóxicas son una mezcla de monómero-oligómeros y observando su estructura química, es congruente suponer que al aumentar su tamaño disminuye su polaridad, por ello el orden de aparición de los picos en el cromatograma. No obstante, sólo por tratarse del mismo compuesto pero con diferentes longitudes, vale la pena valorar que a un compuesto más largo le tomará más tiempo la elución de la columna que a un compuesto pequeño.

Los cromatogramas de las cuatro resinas epóxicas se presentan en la figura 4.1. La diferencia entre las SERs y LERs radica en que las resinas sólidas tienen compuestos de mayor peso molecular, prepolímeros pesados. Las resinas equivalentes presentan mucha similitud en sus cromatogramas.

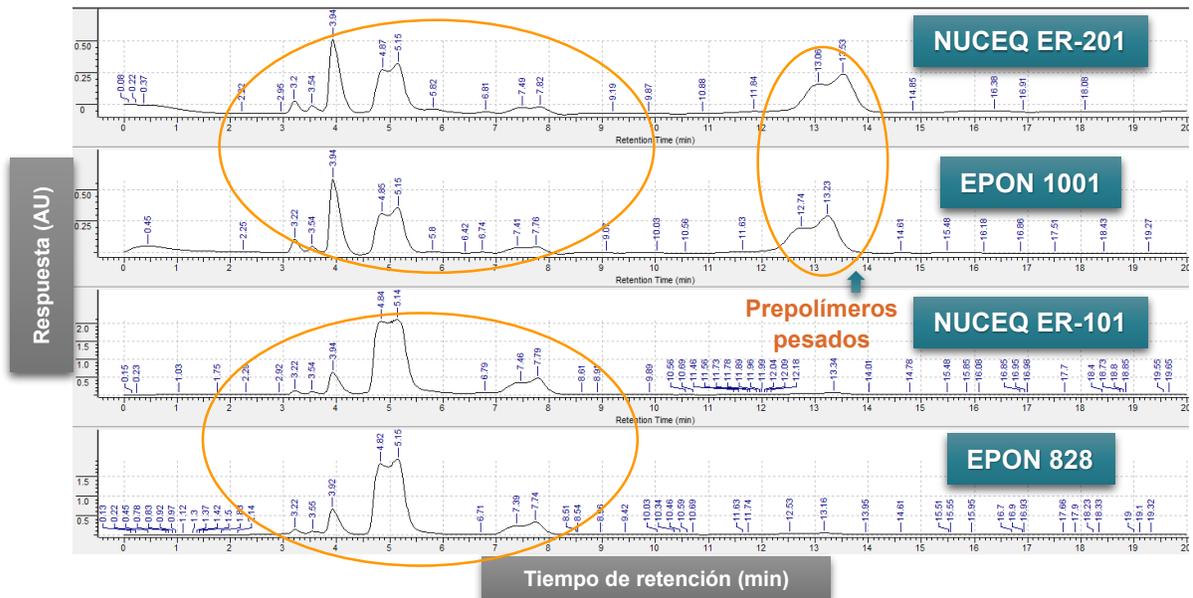


Figura 4.1. Cromatogramas de LERs y SERs.

4.1.3 FTIR-ATR

En los espectros FTIR-ATR de las resinas epóxicas, figuras 4.2 y 4.3, se observan los picos característicos de una resina epóxica del tipo DGEBA. Los espectros entre SERs y LERs son muy similares al tratarse de mezclas de monómeros y oligómeros. Las diferencias están en la banda de los enlaces OH (3400 a 3650 cm^{-1}) y la de oxiranos (830 a 914 cm^{-1}). Esto se debe a que la intensidad de los picos es proporcional a la concentración de cada enlace en la resina. En el caso de las resinas sólidas, la banda de OH es prominente en comparación con la que se presenta en las resinas líquidas porque las resinas sólidas contienen prepolímeros de alto grado de polimerización, y por lo tanto más enlaces OH de la unidad repetitiva. En lo que refiere a la banda de oxiranos, las resinas líquidas presentan picos más prominentes que las sólidas porque la concentración de oxiranos es mayor al ser en su mayoría monómeros y no prepolímeros.



Figura 4.2. Espectro FTIR-ATR de LER.

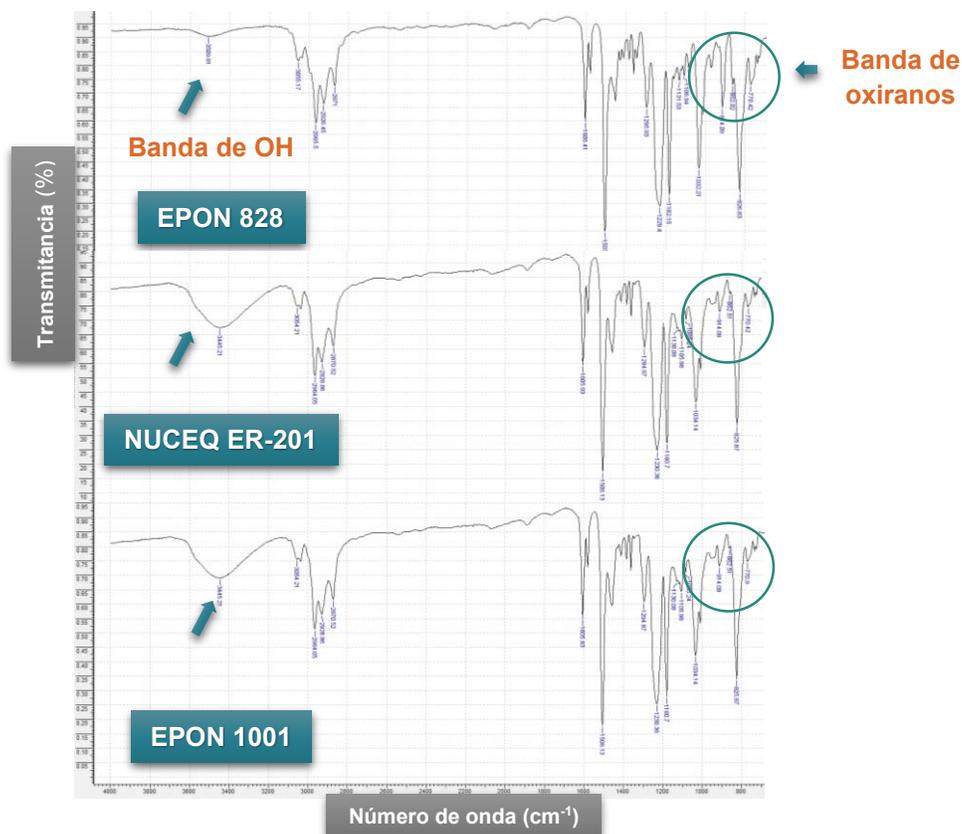


Figura 4.3. Espectros FTIR-ATR de LER y SERs.

4.2 Experimentos para determinar las condiciones de reacción

En todas las reacciones se trabajó con 132 g de resina epóxica que equivalen a 0.28 mol de grupo epóxico y el tiempo de la reacción estuvo sujeto al avance de la reacción. A continuación se presentan los resultados obtenidos en las siete series de estudio.

4.2.1 Serie I

La variación de la cantidad del catalizador es el objeto de estudio de esta serie, para lo cual se realizaron cuatro reacciones.

4.2.1.1 Condiciones de reacción

En esta serie de experimentos se utilizaron 55.9 g de ácido acrílico, una relación mol de 1:2.8 de grupo epóxico y ácido acrílico respectivamente. La temperatura de reacción fue de 100 °C. En la tabla 4.3 se muestran las condiciones de reacción.

Tabla 4.3. Condiciones de reacción serie I

I.	Resina epóxica NUCEQ ER-201		Ácido acrílico		Trietilamina		Monometil éter de hidroquinona	
	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p
A6	132.0	70.1	55.8	29.6	0.30	0.2	0.19	0.1
A7	132.2	70.1	55.9	29.6	0.33	0.2	0.20	0.1
A8	132.1	70.0	55.9	29.6	0.41	0.2	0.21	0.1
A10	132.1	69.9	55.9	29.6	0.80	0.4	0.20	0.1

4.2.1.2 Seguimiento de oxiranos en la reacción

El seguimiento de oxiranos se presenta en la figura 4.4. Se observa que el avance reacción es directamente proporcional a la cantidad de catalizador; sin embargo, aun utilizando 0.80 g de TEA (A10), el tiempo de reacción es muy largo (8.1 h), por lo que se consideró aumentar la cantidad de catalizador para experimentos futuros.

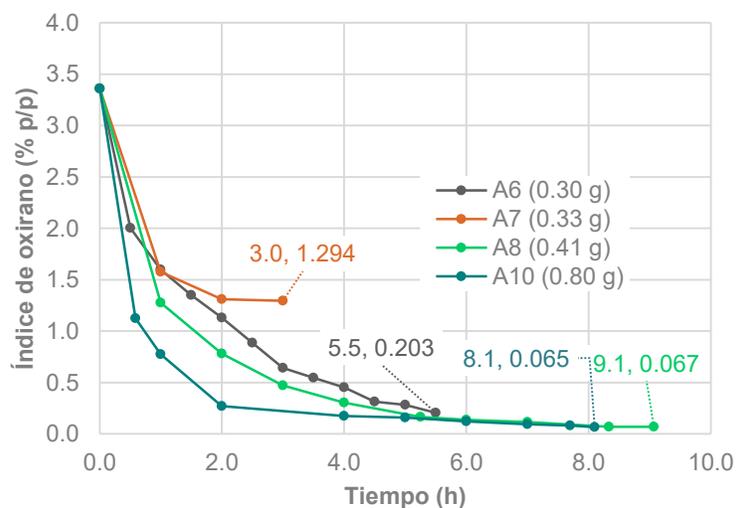


Figura 4.4. Oxiranos serie I.

4.2.1.3 Control de temperatura

A continuación se presenta la temperatura durante las 4 reacciones, figura 4.5. Controlar la temperatura fue complicado al ser el primer conjunto de reacciones que se llevaron a cabo. Por descontrol de la temperatura se suspendió la reacción A7.

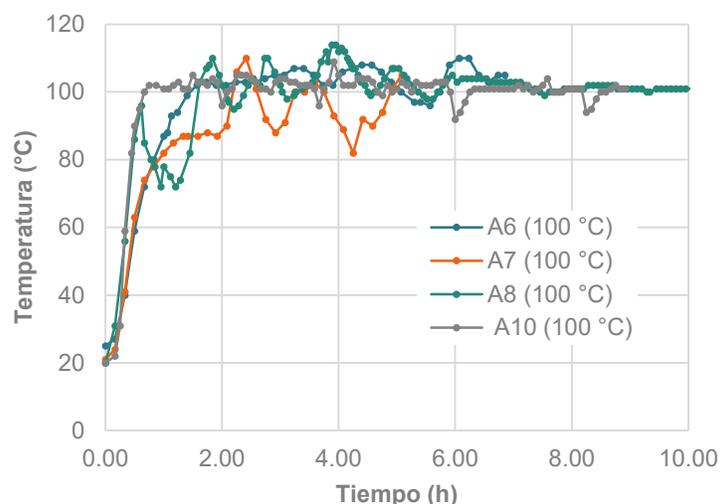


Figura 4.5. Control de temperatura serie I.

4.2.1.4 Caracterización del oligómero: color y olor

En las reacciones que en las que se utilizó solvente para su extracción (A6, A8 y A10), persiste una coloración de tonos ámbar; sin embargo, al polimerizar A8 y A10 durante la etapa de purificación, su color cambió. La resina A6, tenía una viscosidad de 2,030,000 cP (husillo no. 7, 1 RPM) y al igual que los otros productos de reacción, incluso después de la polimerización (tabla 4.4) y a pesar de la purificación, permaneció el olor a ácido acrílico. A partir de estos resultados se decidió bajar la cantidad de ácido acrílico y eliminar la etapa de purificación para reacciones siguientes.

Tabla 4.4. Caracterización de oligómero serie I

Sustancia	Color	Olor
A6 P		Ácido Acrílico
A8 (Polimerizada)		Ácido Acrílico
A10 (Polimerizada)		Ácido Acrílico

4.2.1.5 Dilución de la resina

La única resina que se probó en un barniz fue la A6, con una dilución del 30% p/p TATMP, una viscosidad de 80,640 cP y olor a ácido acrílico. La resina se sintetizó con 35.8 g de exceso de ácido acrílico, parte de esta cantidad influyó en la viscosidad de la resina final, cuyo color es presentado en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Caracterización de oligómero diluido serie I

Sustancia	Color	Olor
A6 D-30%		Ácido Acrílico

4.2.1.6 Evaluación del desempeño de la resina en el barniz UV-C

El desempeño del barniz de la resina A6 se presenta en la tabla 4.6, denominado UV-A6D30, donde UV-A6 quiere decir que es el barniz que fue elaborado con la resina A6 y D30 se refiere a que está diluida al 30% p/p con TATMP. La viscosidad del barniz elaborado con la resina A6 tiene muy alta viscosidad en comparación al barniz comercial, a pesar de eso ambos presentaron buen curado y propiedades de brillo muy similares.

Tabla 4.6. Desempeño de barniz UV-A6D30 @ 53 mJ/cm²

Barniz	Color	Viscosidad (cP)	Curado	Brillo 60 °	
				-Blanco-	-Negro-
UV-C		1,906	Sí	99.5	99.6
UV-A6D30		9,117	Sí	99.3	99.5

4.2.2 Serie II

La finalidad de esta serie fue averiguar si la reacción podía llevarse a cabo en presencia de un solvente. La reacción A9, se planteó antes de concluir que la etapa de purificación sería descartada.

4.2.2.1 Condiciones de reacción

Se utilizaron 60 g de tolueno como disolvente en la reacción, se trabajó bajo las mismas condiciones molares y de temperatura que A6. Las condiciones de reacción se presentan en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Condiciones de reacción serie II

IV.	Resina epóxica NUCEQ ER-201		Ácido acrílico		Trietilamina		Monometil éter de hidroquinona	
	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p
A6	132.0	70.1	55.8	29.6	0.30	0.2	0.19	0.1
A9	132.1	70.1	55.8	29.6	0.31	0.2	0.20	0.1

4.2.2.2 Seguimiento de oxiranos en la reacción

En la figura 4.6 se presenta el seguimiento de oxiranos; realizar la reacción en presencia de un solvente no permite buen avance de reacción. Los primeros valores de oxirano de A9 son más bajos porque la mezcla de reacción se encontraba diluida con tolueno; entonces del peso total de la muestra para determinar los oxiranos, sólo una parte correspondía al peso real de la resina, lo que resultó en valores de oxirano bajos. A partir de este punto el avance de reacción fue muy lento respecto a A6.

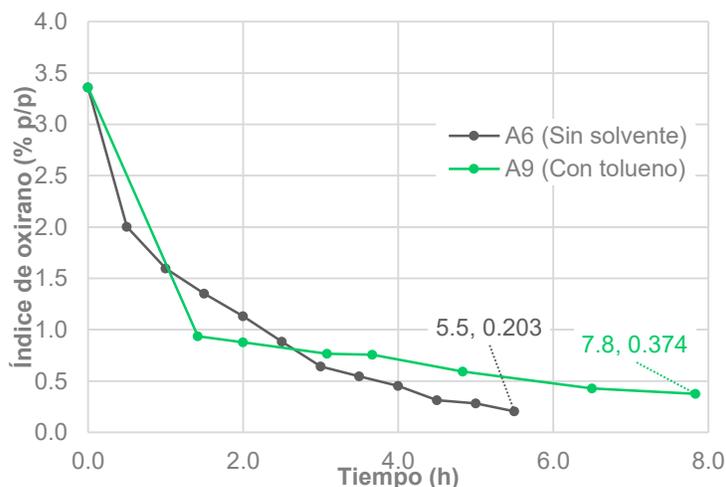


Figura 4.6. Oxiranos serie II.

4.2.2.3 Control de temperatura

La temperatura de A9 durante la reacción se presenta en la figura 4.7. El proceso de calentamiento fue más rápido que en A6 y se logró una mayor estabilidad.

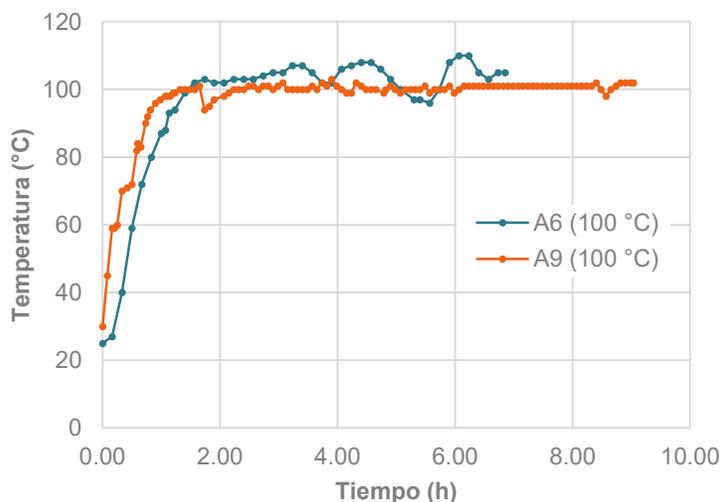


Figura 4.7. Control de temperatura serie II.

4.2.2.4 Caracterización del oligómero: color y olor

La purificación del oligómero A9 no fue exitosa, hecho que contribuyó a descartar la etapa de purificación y la reacción en presencia de un solvente. El color del oligómero se observa en la tabla 4.8, un tono ámbar al igual que la resina A6.

Tabla 4.8. Caracterización de oligómero serie II

Sustancia	Color	Olor
A6 P		Ácido Acrílico
A9 (Polimerizada)		Ácido Acrílico

4.2.3 Serie III

El conjunto de las reacciones agrupadas en esta serie tuvieron como finalidad analizar la influencia de la temperatura en el avance de reacción.

4.2.3.1 Condiciones de reacción

En las siguientes tres reacciones se utilizaron 47.7 g de ácido acrílico y una relación mol de 1:2.4 de grupo epóxico y ácido acrílico respectivamente. En la tabla 4.9 se presentan las condiciones de reacción, se utilizaron 0.8 g de TEA ya que fue la cantidad con mejores resultados en la serie I.

Tabla 4.9. Condiciones de reacción serie III

II.	Resina epóxica NUCEQ ER-201		Ácido acrílico		Trietilamina		Monometil éter de hidroquinona		Temperatura (°C)
	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p	
A12	132.0	73.0	47.7	26.4	0.80	0.4	0.21	0.1	100
A11	132.1	73.0	47.8	26.4	0.79	0.4	0.20	0.1	85
A13	132.1	73.0	47.7	26.4	0.81	0.4	0.22	0.1	70

4.2.3.2 Seguimiento de oxiranos en la reacción

En la figura 4.8 se observa que el avance de reacción es directamente proporcional a la temperatura de reacción. Se descartó la posibilidad de hacer la reacción a menos de 100 °C debido a que en A11 y A13 el avance de reacción fue muy lento en comparación con A12. Entonces, realizar la reacción a mayor temperatura resulta interesante.

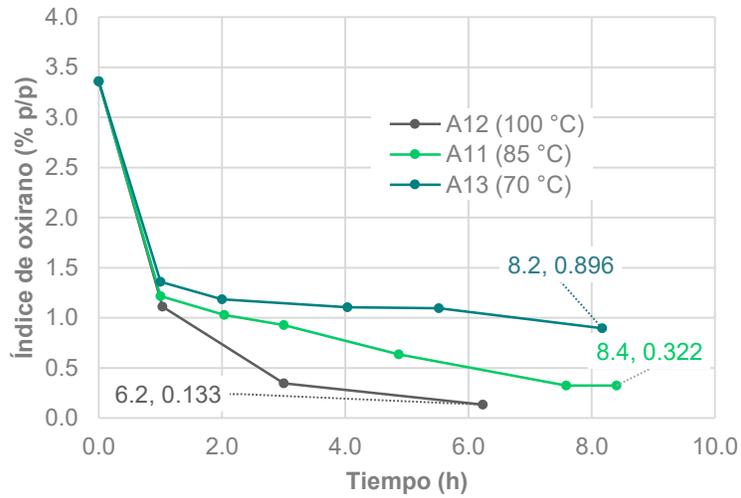


Figura 4.8. Oxiranos serie III.

4.2.3.3 Control de temperatura

En la figura 4.9 se presentan las temperaturas durante las reacciones correspondientes a esta serie. En el caso de A11 se tuvo lento avance de reacción y mediana viscosidad en la mezcla de reacción, en A12 se observó buen avance de reacción y baja viscosidad; sin embargo, en A12 la baja viscosidad también se debió al exceso de ácido acrílico. Finalmente, en A13 no se presentó una fase homogénea además del lento avance de reacción y alta viscosidad.

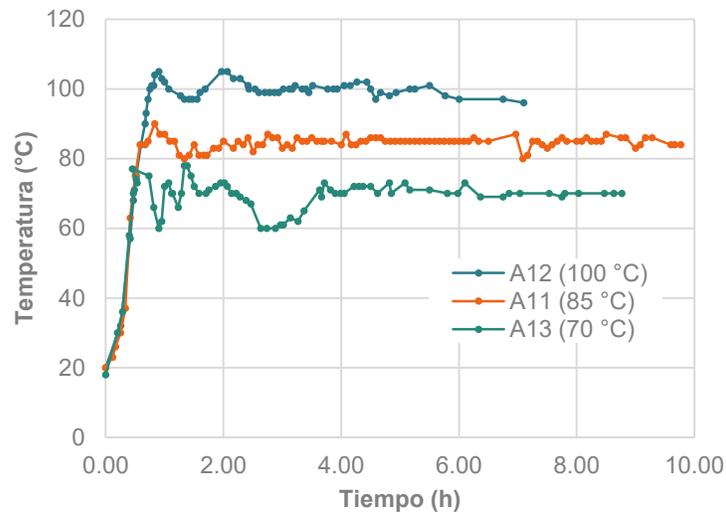


Figura 4.9. Control de temperatura serie III.

4.2.3.4 Caracterización del oligómero: color y olor

Para el método de dilución dentro del reactor, utilizado en las reacciones A11 y A12, se realizó un balance en masa para hacer los cálculos de la dilución y por lo tanto no se extrajo muestra sin diluir. Es por esto, que de este conjunto de reacciones, sólo se extrajo muestra de la reacción A13. En la tabla 4.10, se observa que la resina sintetizada presentó olor a ácido acrílico y consistencia como de chicloso.

Tabla 4.10. Caracterización de oligómero serie III

Sustancia	Color	Olor
A13 P		Ácido Acrílico

4.2.3.5 Dilución de la resina

La extracción del reactor se realizó después de diluir a las resinas con TATMP, eliminando la etapa de purificación. Posteriormente, se volvieron a diluir para la prueba en el barniz, el color y olor de cada resina para ambas diluciones de observa en la tabla 4.11. Las viscosidades de las resinas A12 y A13 que se probaron en el barniz fueron de 36,900 y 71,877 cP respectivamente, la viscosidad de A11 al extraerla del reactor fue de 1,403,333 cP. Las resinas se sintetizaron con un exceso de 27.8 g de ácido acrílico, que al no ser eliminado en una etapa de purificación, influyó en su viscosidad. Las resinas se observan blancas debido el reflejo que tienen de la luz, o, a que en su interior tienen atrapadas burbujas de aire, que han formado en la agitación ya sea en la reacción o la dilución. Dependiendo de la viscosidad de la resina es el tiempo que tarda en liberarse el aire.

Tabla 4.11. Caracterización de oligómero diluido serie III

Sustancia	Color	Olor
A12 D-20%		Ácido acrílico
A12 D-47%		Ácido acrílico
A11 D-19%		Ácido Acrílico
A11D-31%		Ácido acrílico
A13 D-21%		Ácido acrílico
A13 D-35%		Ácido acrílico

4.2.3.6 Evaluación del desempeño de la resina en el barniz UV-C

El desempeño de los barnices se presenta en la tabla 4.12; su viscosidad sobrepasó la viscosidad de UV-C, aun así se obtuvo un buen curado. El brillo especular de la película tuvo valores similares al compararse con UV-C aunque se deben probablemente a que los barnices de la serie forman una película de mayor grosor. En contraste, el UV-A12M tuvo baja viscosidad porque está muy diluido pero los resultados en cuanto a brillo fueron buenos, este barniz fue una mezcla en % p/p de A12: 42%, TATMP: 38% y diacrilato de dietilenglicol (DADEG): 20%.

Tabla 4.12. Desempeño de barnices serie III

Barniz	Color	Viscosidad (Cp)	Curado	Brillo 60 °	Brillo 60 °
				-Blanco-	-Negro-
UV-C		1,906	Sí	94.8	98.2
UV-A12D47		3,479	Sí	94.9	93.3
UV-C		1,906	Sí	96.3	97.9
UV-A12M		850	Sí	94.3	95.0
UV-C		1,906	Sí	88.3	95.7
UV-A11D31		11,311	Sí	94.7	93.7
UV-C		1,906	Sí	95.4	98.5
UV-A13D35		7,395	Sí	96.4	98.2

UV-A12D47, UV-A12M y UV-A13D35 @ 51 mJ/cm²

UV-A11D31 @ 53 mJ/cm²

4.2.4 Serie IV

Esta serie consta de tres reacciones, dos de las cuales A10 y A12, también se estudian en las series I y III respectivamente. La finalidad es estudiar la influencia de la relación molar en el avance de reacción, variando la cantidad de ácido acrílico.

4.2.4.1 Condiciones de reacción

Una vez descartada la etapa de purificación, la investigación dirigió su curso hacia el uso de la cantidad estequiométrica o con un exceso mínimo de ácido acrílico. Ante esto, se propuso la reacción A14 con 20 g de ácido acrílico, que corresponde a la cantidad estequiométrica. Las tres reacciones se llevaron a cabo a 100 °C.

Tabla 4.13. Condiciones de reacción serie IV

III.	Resina epóxica NUCEQ ER-201		Ácido acrílico		Trietilamina		Monometil éter de hidroquinona		Relación mol
	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p	
A10	132.1	69.9	55.9	29.6	0.80	0.4	0.20	0.1	1:2.8
A12	132.0	73.0	47.7	26.4	0.80	0.4	0.21	0.1	1:2.4
A14	132.1	86.3	20.0	13.1	0.80	0.5	0.23	0.1	1:1.0

4.2.4.2 Seguimiento de oxiranos en la reacción

En las reacciones A10, A12 y A14 la relación molar fue de 1:2.8, 1:2.4 y 1:1.0 respectivamente. En la figura 4.10, se observa que la cantidad de ácido acrílico es directamente proporcional al avance de la reacción. Sin embargo, si se utiliza una mayor cantidad de ácido acrílico es necesaria la etapa de purificación. Es complicado realizar la purificación al tener una resina acrilada de alto peso molecular y con gran cantidad de dobles enlaces en su estructura, el calor necesario para eliminar el ácido acrílico remanente en la mezcla de reacción ocasiona polimerización.

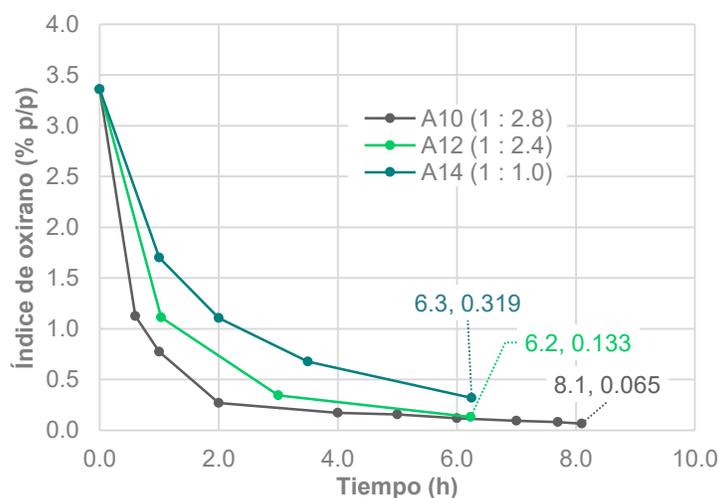


Figura 4.10. Oxiranos serie IV.

4.2.4.3 Control de temperatura

En la figura 4.11 se presenta la temperatura durante las tres reacciones. La reacción A14 polimerizó debido a su alta viscosidad en la mezcla de reacción, lo que ocasionó un problema con la agitación del sistema y a su vez el descontrol de temperatura de reacción. La mezcla de reacción se comportó como un cristal quebradizo a temperatura ambiente, hecho que dió lugar a proponer reacciones a mayor temperatura con la finalidad de encontrar la temperatura de reacción adecuada para la cantidad estequiométrica de ácido.

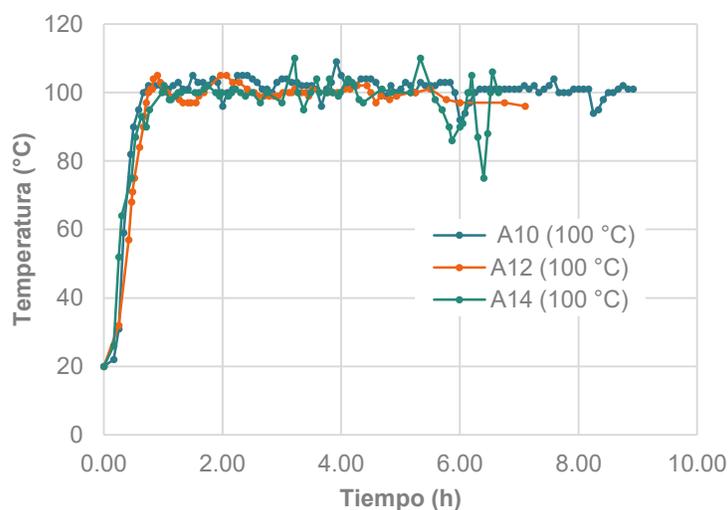


Figura 4.11. Control de temperatura serie IV.

4.2.4.4 Caracterización del oligómero: color y olor

En la tabla 4.14 se puede observar que A10, que fue extraída con un solvente y posteriormente purificada, tiene un color amarillento, mientras que A14, que fue extraída directamente del reactor es un sólido totalmente transparente.

Tabla 4.14. Caracterización de oligómero serie IV

Sustancia	Color	Olor
A10 (Polimerizada)		Ácido Acrílico
A14 P		Sin olor

4.2.5 Serie V

El objetivo de este conjunto de cinco reacciones es el estudio de la temperatura de reacción, para determinar el efecto que tiene sobre el avance de la reacción y la viscosidad del sistema; variando como medida preventiva para evitar la polimerización, la cantidad de inhibidor.

4.2.5.1 Condiciones de reacción

Las condiciones de reacción de esta serie se presentan en la tabla 4.15, se trabajó con 30 g de ácido acrílico y una relación mol de 1:1.5. El aumento en la cantidad de inhibidor según la temperatura de reacción se propuso a partir de la polimerización de la resina A14. La necesidad de aumentar la temperatura surgió de las series III y IV, utilizar mayor cantidad de catalizador de la serie I. Disminuir la cantidad de ácido acrílico había sido la intención desde que se descartó por completo la etapa de purificación. Las reacciones no se realizaron con relación mol 1:1 porque la intención fue apreciar el comportamiento del sistema para con más resultados poder hacer nuevas propuestas.

Tabla 4.15. Condiciones de reacción serie V

V.	Resina epóxica NUCEQ ER-201		Ácido acrílico		Trietilamina		Monometil éter de hidroquinona		Temperatura (°C)
	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p	
A15	132.0	80.58	30.3	18.5	0.97	0.6	0.55	0.3	100
A16	132.0	80.35	30.3	18.4	0.98	0.6	1.01	0.6	115
A17	132.0	80.39	30.2	18.4	0.99	0.6	1.01	0.6	115
A18	132.1	79.78	30.5	18.4	0.98	0.6	2.00	1.2	130
A19	132.0	79.95	30.1	18.2	1.01	0.6	2.00	1.2	130

4.2.5.2 Seguimiento de oxiranos en la reacción

El seguimiento de oxiranos se presenta en la figura 4.12. Se observa que a mayor temperatura, mayor avance de reacción. En A15 se tuvo lento avance de reacción, en A17 se observó buen avance de reacción y finalmente en A18 y A19 se obtuvo el mejor avance de reacción. La reacción A16 no se colocó en la gráfica porque se detuvo, como ya se explicó en el desarrollo experimental, apenas al alcanzar la

temperatura de reacción 115 °C; no obstante, en un tiempo de 0.7 h se alcanzó un oxirano de 0.299, es decir, se tuvo un buen avance de reacción.

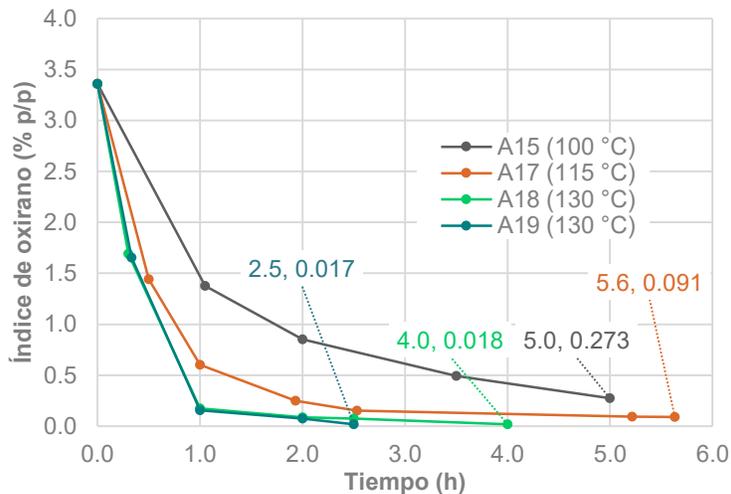


Figura 4.12. Oxiranos serie V.

4.2.5.3 Control de temperatura

Esta serie fue planteada de acuerdo a los resultados de las series anteriores, con conocimientos previos del sistema y de la mezcla de reacción. A16 se interrumpió porque no funcionó adecuadamente la nueva propuesta del sistema de reacción, lo que permitió confirmar que el sistema de reacción que se había estado usando era la mejor propuesta. La temperatura es una variable sumamente importante, porque determina la viscosidad del sistema al no tener exceso de ácido acrílico. Con las temperaturas seleccionadas (figura 4.13), se observó que la reacción A15 tuvo una mezcla de reacción altamente viscosa, fue debido a su alta viscosidad se detuvo; A17 con viscosidad aceptable, por último A18 y A19 con baja viscosidad.

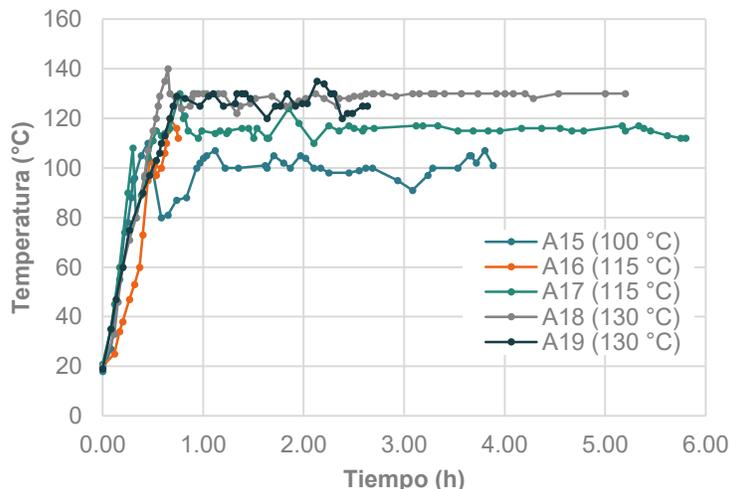


Figura 4.13. Control de temperatura serie V.

4.2.5.4 Caracterización del oligómero: color y olor

Las resinas sintetizadas no tienen olor a ácido acrílico a temperatura ambiente (tabla 4.16) porque son sólidas; sin embargo, al calentarse y comenzar un proceso de ablandamiento (desde aprox. 60 °C) para ser diluidas, tienen aroma a ácido acrílico. Por lo que se pensó que se podría utilizar menos cantidad de ácido acrílico, pero a mayor temperatura, para no arriesgar el sistema a una polimerización por alta viscosidad. La resina A18 presenta un color diferente ya que se contaminó con limaduras de metal de la propela por una mala alineación del sistema de reacción.

Tabla 4.16. Caracterización de oligómero serie V

Sustancia	Color	Olor
A15 P		Sin olor
A16 P		Sin olor
A17 P		Sin olor
A18 P		Sin olor
A19 P		Sin olor

4.2.5.5 Dilución de la resina

En esta serie las resinas se sintetizaron con un exceso de aproximadamente 10 g de ácido acrílico, el cual influyó en la viscosidad final. A pesar de haber diluido las resinas al 40% p/p con TATMP se obtuvieron viscosidades diferentes debido a que no tienen el mismo oxirano y a un posible error en la dilución que se explicó en el desarrollo experimental, hecho que motivó a un nuevo método de extracción de la resina para mejorar el método de dilución. Las viscosidades fueron las siguientes: A15 con 113,000 cP, A17 y A19 con 107,000 y 155,000 cP respectivamente. Con A16 se realizó la primera prueba de dilución con DADEG al 40% p/p, en la cual se observó una mezcla homogénea, entonces surgió la posibilidad de probar un barniz con este diluyente reactivo. En la tabla 4.17 se presentan los colores de las resinas diluidas.

Tabla 4.17. Caracterización de oligómero diluido serie V

Sustancia	Color	Olor
A15 D-40%		TATMP-característico
A16 D-40%		DADEG
A17 D-40%		TATMP-característico
A18 D-40% (Contaminada)		TATMP-característico
A19 D-40%		TATMP-característico

4.2.5.6 Evaluación del desempeño de la resina en el barniz UV-C

En la tabla 4.18 se presentan los resultados de la prueba de curado. Todas las películas curaron a pesar de ser más gruesas, el brillo especular fue muy parecido comparado al que presentó el barniz comercial, excepto en la zona negra de la prueba de curado del UV-A15D40. Al tratarse de una resina acrilada sólida, una mayor dilución hubiera sido necesaria para no obtener barnices viscosos; sin embargo, las pruebas se realizaron así porque el objetivo fue evaluar el desempeño de las resinas.

Tabla 4.18. Desempeño de barnices serie V @ 55 mJ/cm²

Barniz	Color	Viscosidad (cP)	Curado	Brillo 60 °	
				-Blanco-	-Negro-
UV-C		1,906	Sí	96.6	94.8
UV-A15D40		4,850	Sí	96.9	82.7
UV-C		1,906	Sí	96.7	94.2
UV-A17D40		5,497	Sí	95.9	95.1
UV-C		1,906	Sí	97.6	97.3
UV-A19D40		5,765	Sí	96.3	97.6

4.2.6 Serie VI

El objetivo fundamental de esta serie fue evaluar la posibilidad de realizar la reacción con estequiometría 1:1.0 a una temperatura de 130 °C, seleccionada como la adecuada para realizar la reacción. Esta propuesta surgió a partir de los

resultados obtenidos en la serie V, ya que sus resinas tuvieron olor a ácido acrílico al calentarse para ser diluidas y porque en las reacciones realizadas a 130 °C se observaron los mejores resultados.

4.2.6.1 Condiciones de reacción

Las reacciones se realizaron a 130 °C, con 30 g y 20 g de ácido acrílico que corresponden una relación mol de 1:1.5 y 1:1.0 respectivamente. Las condiciones de reacción se presentan en la tabla 4.19.

Tabla 4.19. Condiciones de reacción serie VI

VI.	Resina epóxica NUCEQ ER-201		Ácido acrílico		Trietilamina		Monometil éter de hidroquinona		Relación Mol
	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p	
A19	132.0	79.95	30.1	18.2	1.01	0.6	2.00	1.2	1:1.5
A20	132.1	85.05	20.2	13.0	1.01	0.7	2.01	1.3	1:1.0

4.2.6.2 Seguimiento de oxiranos en la reacción

En la figura 4.14 se presenta el seguimiento de oxiranos para las dos reacciones. Como era de esperarse por los resultados obtenidos en la serie IV, la reacción A19 con un exceso de ácido acrílico obtuvo un mejor avance de reacción.

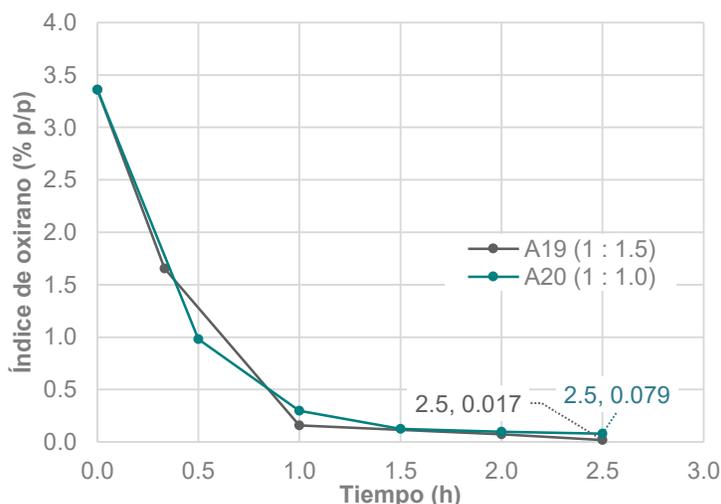


Figura 4.14. Oxiranos serie VI.

Los resultados obtenidos para la reacción A20 se consideran muy buenos ya que el avance de reacción es bueno y el tiempo de reacción corto respecto a las reacciones

anteriores. Por otra parte, el valor de oxirano de la reacción A19 es debido también al exceso de ácido acrílico presente en la mezcla de reacción.

4.2.6.3 Control de temperatura

En la figura 4.15, se presenta la temperatura durante las dos reacciones. En la reacción A20 se observó baja viscosidad pese a la reducción de ácido acrílico.

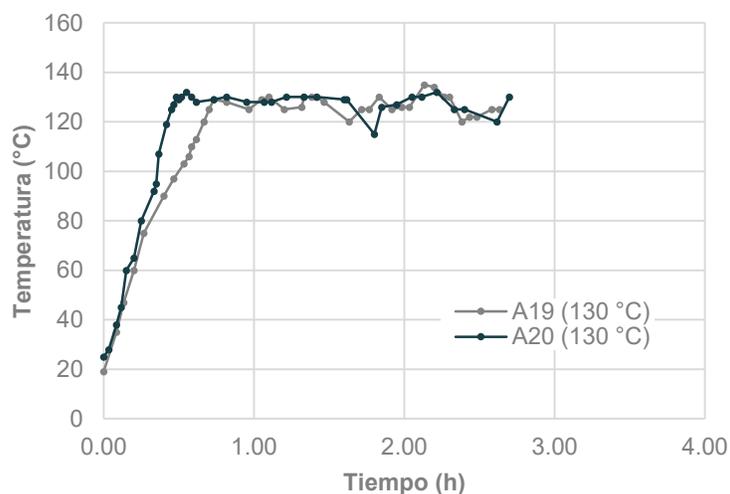


Figura 4.15. Control de temperatura serie VI.

4.2.6.4 Caracterización del oligómero: color y olor

En la tabla 4.20 se presenta el color de ambas resinas; sin embargo, a pesar de ser sólida, A20 no tiene olor a ácido acrílico al calentarse hasta los 130 °C. Por lo tanto, el producto deseado se obtuvo y también las condiciones de reacción adecuadas para sintetizarlo.

Tabla 4.20. Caracterización de oligómero serie VI

Sustancia	Color	Olor
A19 P		Sin olor
A 20 P		Sin olor

4.2.6.5 Dilución de la resina

Las resinas diluidas se presentan en la tabla 4.21. A19 fue sintetizada con 10 g de exceso de ácido acrílico de que no fue eliminado, se diluyó al 40% p/p con TATMP y tuvo una viscosidad de 155,000 cP. A20 se sintetizó sin exceso de ácido acrílico,

se diluyó al 43% p/p con TATMP y tuvo una viscosidad de 177,000 cP. Valorando los resultados obtenidos se realizó una segunda dilución con la resina A20, hasta el 60% p/p con TATMP y con viscosidad de 22,709 cP, para probarla en otro barniz y ver qué tan diferente era su viscosidad comparada con la del barniz comercial. En las resinas A19 y A20 se utilizó un nuevo método de dilución que se explicó en el desarrollo experimental.

Tabla 4.21. Caracterización de oligómero diluido serie VI

Sustancia	Color	Olor
A19 D-40%		TATMP-característico
A20 D-43%		TATMP-característico
A20 D-60%		TATMP-característico

4.2.6.6 Evaluación del desempeño de la resina en el barniz UV-C

Los dos barnices tuvieron buena respuesta de curado y propiedades de brillo similares al barniz comercial (tabla 4.22). Se logró un barniz con propiedades muy similares proponiendo el 60% de dilución; UV-A20D60 presentó viscosidad y brillo muy similar al barniz comercial, incluso el grosor del recubrimiento fue semejante ya que no se notaba la diferencia entre los recubrimientos al sentirlos al tacto. Los resultados del barniz correspondiente a la resina A19, UV-A19D40, se presentaron en la tabla 4.18.

Tabla 4.22. Desempeño de barnices serie VI

Barniz	Color	Viscosidad (cP)	Curado	Brillo 60 °	Brillo 60 °
				-Blanco-	-Negro-
UV-C		1,906	Sí	97.3	94.0
UV-A20D43		6,340	Sí	97.5	90.8
UV-C		1,906	Sí	94.4	95.8
UV-A20D60		1,698	Sí	94.5	94.9

UV-A20D43 @ 55 mJ/cm²

UV-A20D60 @ 54 mJ/cm²

4.2.7 Serie VII

La finalidad de esta serie es presentar el control de variables y reproducibilidad de resultados, realizando cuatro reacciones con las condiciones de reacción que se encontraron como adecuadas a lo largo de esta investigación.

4.2.7.1 Condiciones de reacción

Las condiciones de reacción se presentan en la tabla 4.23. Se trabajó con 20 g de ácido acrílico que equivalen a una relación molar de 1:1.0, a una temperatura de 130 °C.

Tabla 4.23. Condiciones de reacción serie VII

VII.	Resina epóxica NUCEQ ER-201		Ácido acrílico		Trietilamina		Monometil éter de hidroquinona	
	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p
A20	132.1	85.05	20.2	13.0	1.01	0.7	2.01	1.3
A21	132.1	85.10	20.1	12.9	1.03	0.7	2.01	1.3
A22	132.1	84.99	20.3	13.1	1.02	0.7	2.01	1.3
A23	132.1	85.04	20.2	13.0	1.03	0.7	2.00	1.3

4.2.7.2 Seguimiento de oxiranos en la reacción

En figura 4.16, se presenta el seguimiento de oxiranos de las cuatro reacciones, se observa que al tener un control de las variables involucradas en la reacción se pueden realizar reacciones a las mismas condiciones y se obtienen resultados muy similares.

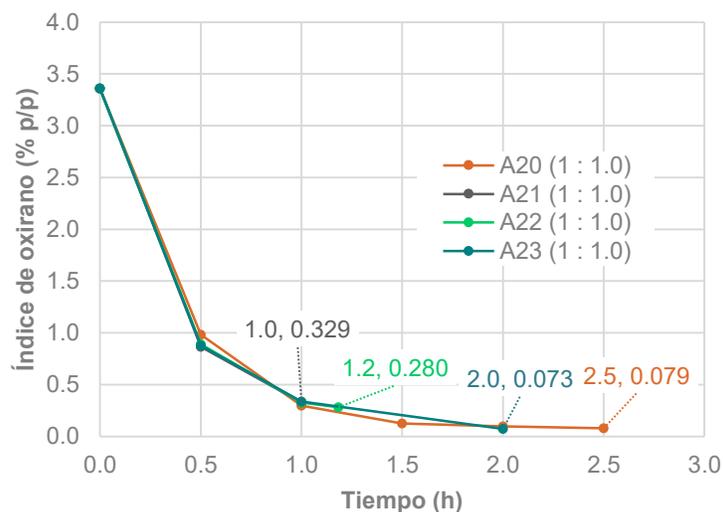


Figura 4.16. Oxiranos serie VII.

4.2.7.3 Control de temperatura

En las dos primeras reacciones de esta serie se observa que fue complicado llegar a la temperatura de reacción, (figura 4.17) debido a que se trataba de un sistema nuevo con una viscosidad diferente; al llegar a 130 °C, se detuvo el calentamiento para evitar polimerizar la reacción y después se dió un aumento gradual de la temperatura. El método de calentamiento es muy importante, un calentamiento agresivo descontrola la temperatura y propicia la polimerización al suministrar exceso de calor a una sección localizada de la mezcla de reacción, la cual no alcanza a disipar el calor en todo el sistema y se inicia la polimerizaron. Para las reacciones A21 y A22 se utilizó una mantilla que brindó un calentamiento agresivo; sin embargo, A21 polimerizó y A22 se retiró a tiempo.

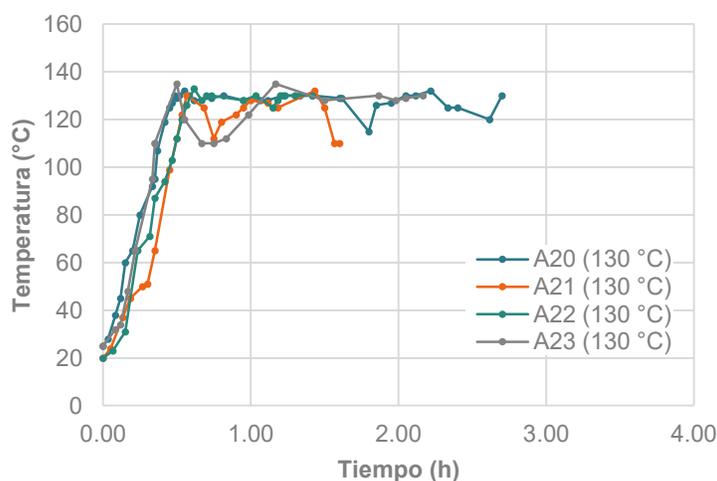


Figura 4.17. Control de temperatura serie VII.

4.2.7.4 Caracterización del oligómero: color y olor

Como se observa en la tabla 4.24, las resinas que tuvieron calentamiento agresivo y riesgo de polimerización son de un color ligeramente amarillo.

Tabla 4.24. Caracterización de oligómero serie VII

Sustancia	Color	Olor
A 20 P		Sin olor
A21 (Polimerizada)		Sin olor
A22 P		Sin olor
A23 P		Sin olor

4.2.7.5 Dilución de la resina

Las resinas A22 y A23 fueron diluidas con DADEG que fue sintetizado en el laboratorio L-212. La resina A22 se polimerizó cuando la mezcla se enfrió, pues el DADEG utilizado estaba con inicios de polimerización. La resina A23 diluida al 40% p/p con DADEG tuvo una viscosidad de 13,416 cP, una viscosidad mucho menor que al diluir la resina A20 al 43% con TATMP. El olor a acrilato de metilo se debió a que el DADEG no estaba bien purificado, por ello ambas resinas diluidas presentaron una coloración parda (tabla 4.25).

Tabla 4.25. Caracterización de oligómero diluido serie VII

Sustancia	Color	Olor
A20 D-43%		TATMP-característico
A20 D-60%		TATMP-característico
A22 D-40% (Polimerizada)		Acrilato de metilo
A23 D-40%		Acrilato de metilo

4.2.7.6 Evaluación del desempeño de la resina en el barniz UV-C

El único barniz que no curó de todas las pruebas, con una densidad de energía en el rango de 51 a 55 mJ/cm², fue el UV-A23D40 (tabla 4.26). Los resultados de los barnices elaborados con la resina A20 se mostraron en la tabla 4.22.

Tabla 4.26. Desempeño de barnices serie VII @ 54 mJ/cm²

Barniz	Color	Viscosidad (cP)	Curado
UV-C		1,906	Sí
UV-A23D40		2,736	No

4.3 Condiciones de reacción adecuadas para la obtención de la resina epóxica acrilada sólida

Las condiciones adecuadas para la obtención de la resina epóxica de bisfenol A, a partir de la resina DGEBA (EEW de 450 a 550) se determinaron considerando que el producto final no debe tener aroma a ácido acrílico y debe poseer un índice de

oxirano menor a 0.1. Una manera de lograr que el producto sintetizado no tenga olor, es trabajar con la relación estequiométrica de ácido acrílico, con 0.04 mol de TEA y 0.06 mol de MEHQ por cada mol de grupo epóxico. Para un fácil manejo de la resina epóxica acrilada se recurre a temperaturas cercanas a los 130 °C, calentando en el horno para no propiciar una polimerización. La reacción no debe durar tanto tiempo porque el riesgo de contaminación o polimerización crece, sin embargo tampoco debe ser tan rápida que no de tiempo de analizar las muestras de índice de oxirano. Considerando lo anterior, las condiciones de reacción son:

Temperatura de reacción: 130 °C.

Tiempo de reacción: 2 horas a partir del momento en que se agrega el catalizador.

Flujo de aire en el seno de la reacción durante todo el proceso. En un inicio cuando la mezcla de reacción aún no está homogénea, el flujo de aire es de aproximadamente 0.5 mL/s y cuando la mezcla de reacción se ha homogeneizado el flujo de aire debe aumentar a 1.0 mL/s.

Del peso total que se carga al reactor:

- 85.0% p/p de resina de diglicidil éter de bisfenol A (EEW de 450-550)
- 13.0% p/p de ácido acrílico
- 0.7% p/p de TEA
- 1.3% p/p de MEHQ

En el reactor se carga el NUCEQ ER-201, el ácido acrílico y el MEHQ, esta mezcla se precalienta hasta una temperatura de 45 °C, en este momento se agrega la TEA sin detener el calentamiento, la reacción se lleva hasta 130 °C. El proceso de calentamiento se hace en dos etapas, primero se realiza con el reóstato en el número 45 y 140 V hasta una temperatura de 100 °C; después se baja a 120 V manteniendo el mismo número y a partir de que se llega a 130 °C, la temperatura se controla con el reóstato oscilando en los números 38-40. El agitador mecánico se opera en un inicio a 500 RPM hasta que la mezcla de reacción alcanza una temperatura de aproximadamente 80 °C, cuando la mezcla está homogénea se trabaja a 1000 RPM.

4.4 Aplicación de las condiciones de reacción obtenidas en una resina DGEBA líquida

Se aplicaron las condiciones de reacción determinadas como adecuadas para la síntesis de la resina epóxica acrilada de bisfenol A sólida, partiendo de una resina de DGEBA sólida con EEW de 450 a 550, para la acrilación de una resina epóxica líquida con EEW de 182 a 192, tomando como punto de partida los grupos oxiranos. La metodología experimental fue la misma, las resinas se extrajeron a la temperatura de reacción y se diluyeron a esa misma temperatura.

4.4.1 Condiciones de reacción

Las condiciones de reacción se dividen en dos grupos, ya que el proceso de aplicación se llevó a cabo en 4 reacciones. La característica de las primeras dos reacciones, es que no se consideró la cantidad de inhibidor respecto a la cantidad de grupos oxiranos, sólo se consideró para la cantidad de ácido acrílico y de catalizador, es decir, 3.6 g de TEA por cada mol de grupo epóxico. Cuando se consideró la cantidad de inhibidor por mol de grupo oxirano, que es de 7.2 g de MEHQ, en las siguientes dos reacciones; entonces se obtuvo una aplicación total de las condiciones de reacción.

Las reacciones A24 y A25 se realizaron con la cantidad de ácido acrílico estequiométrico, pero la reacción A24 se realizó a 130 °C y se utilizó la misma cantidad de inhibidor que para la resina sólida a esta misma temperatura. La reacción A25 se llevó a cabo a 100 °C y se utilizó la misma cantidad de inhibidor que en la reacción de la resina sólida a esta misma temperatura. Las condiciones de reacción para este grupo se presentan en la tabla 4.27.

Tabla 4.27. Condiciones de reacción de grupo I

	Resina epóxica NUCEQ ER-101		Ácido acrílico		Trietilamina		Monometil éter de hidroquinona		Temperatura (°C)
	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p	
A24	132.3	70.9	49.7	26.6	2.56	1.4	2.01	1.1	130
A25	132.7	71.4	49.9	26.9	2.61	1.4	0.56	0.3	100

Las reacciones A26 y A27 se llevaron a cabo a 85 °C, considerando la cantidad de grupos oxiranos para la cantidad de inhibidor. A26 se realizó con el ácido acrílico estequiométrico, es decir que en esta reacción se aplicaron las condiciones de reacción encontradas para la resina sólida, en tanto que en A27 se utilizó un ligero exceso de ácido acrílico relativo a los grupos oxiranos que quedaron sin reaccionar en la reacción A26, así como, mayor cantidad de catalizador. Las condiciones de reacción para este segundo grupo se presentan en la tabla 4.28.

Tabla 4.28. Condiciones de reacción de grupo II

	Resina epóxica NUCEQ ER-101		Ácido acrílico		Trietilamina		Monometil éter de hidroquinona		Relación mol
	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p	(g)	%p/p	
A26	132.6	69.5	50.4	26.4	2.69	1.4	5.02	2.6	1:1.0
A27	133.2	67.8	54.5	27.7	3.79	1.9	5.01	2.5	1:1.1

4.4.2 Seguimiento de oxiranos en la reacción

El seguimiento de oxiranos se presenta en la figura 4.18. La reacción A27 tuvo un mejor avance de reacción respecto a A26, pues se usó una cantidad mayor de ácido acrílico y de catalizador. Las reacciones A24 y A25 polimerizaron porque se realizaron a alta temperatura y con baja cantidad de inhibidor, el cual no fue suficiente para contrarrestar la polimerización. A24 polimerizó cuando llevaba 1.5 h; a un tiempo de 0.5 h se tenía un oxirano de 1.351.

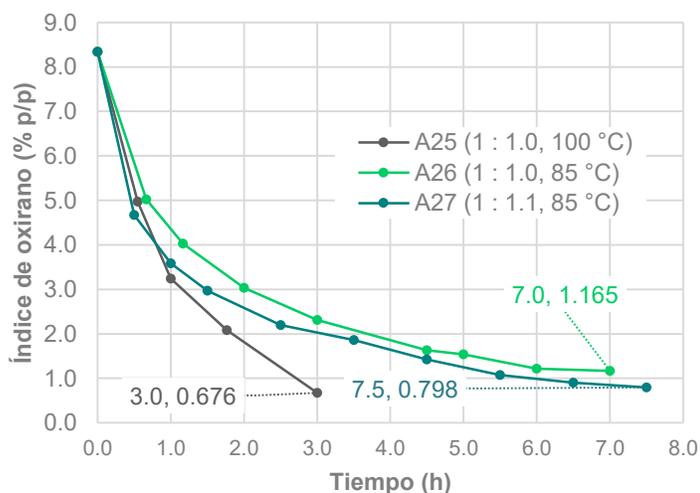


Figura 4.18. Oxiranos reacciones con DGEBA líquida.

4.4.3 Control de temperatura

El seguimiento de la temperatura durante de las cuatro reacciones se muestra en la figura 4.19. La primera reacción se llevó a cabo a 130 °C porque es la temperatura de las condiciones adecuadas para la resina sólida; como A24 polimerizó se decidió hacer A25 a 100 °C, pero también polimerizó al no tener suficiente inhibidor; fue por eso que A26 y A27 se realizaron a 85 °C.

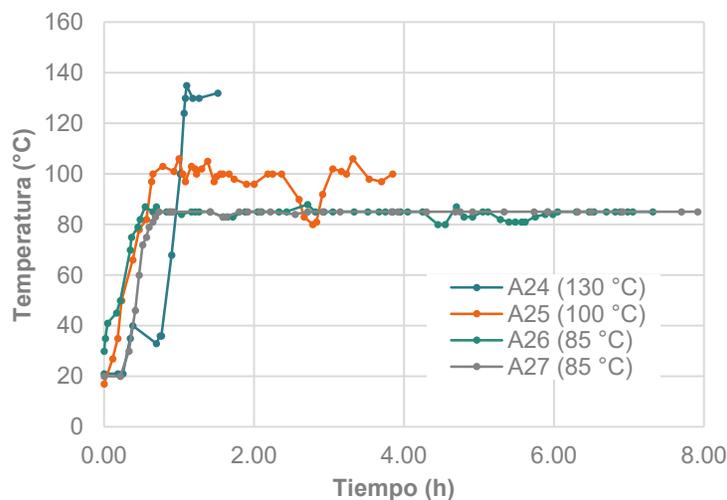


Figura 4.19. Control de temperatura reacciones con DGEBA líquida.

4.4.4 Caracterización del oligómero: color y olor

Como puede observarse en la tabla 4.29, las dos resinas polimerizadas tienen un color ámbar, más claro en el caso de A25. Ninguna de las resinas presenta olor a ácido acrílico, A26 y A27 sin diluir fueron líquidas y presentaron un color muy claro.

Tabla 4.29. Caracterización de oligómero reacciones con DGEBA líquida

Sustancia	Color	Olor
A24 (Polimerizada)		Sin olor
A25 (Polimerizada)		Sin olor
A26 P		Característico
A27 P		Característico

4.4.5 Dilución de la resina

Las resinas se diluyeron con TATMP, A26 al 20% p/p y A27 al 25% p/p, tuvieron una viscosidad de 59,867 y de 57,694 cP, respectivamente. La resina A26 se diluyó al 20% p/p porque en el mercado de recubrimientos se utiliza un oligómero epóxico acrilado de bisfenol A, diluido también al 20% con TATMP. La resina A27 se diluyó 5% más porque el barniz de A26 fue más viscoso que UV-C. El color y olor de las resinas diluidas se muestra en la tabla 4.30.

Tabla 4.30. Caracterización de oligómero diluido reacciones con DGEBA líquida

Sustancia	Color	Olor
A26 D-20%		TATMP-característico
A27 D-25%		TATMP-característico

4.4.6 Evaluación del desempeño de la resina en el barniz UV-C

Los barnices elaborados con ambas resinas tuvieron mayor viscosidad que el barniz comercial. Los dos tuvieron buena respuesta de curado y propiedades de brillo similares, los resultados se muestran en la tabla 4.31.

Tabla 4.31. Desempeño de barnices reacciones con DGEBA líquida @ 51 mJ/cm²

Barniz	Color	Viscosidad (cP)	Curado	Brillo 60 °	Brillo 60 °
				-Blanco-	-Negro-
UV-C		1,906	Sí	95.8	94
UV-A26D20		2,650	Sí	94.5	95.3
UV-C		1,906	Sí	94.9	94.8
UV-A27D25		2,197	Sí	94.3	93.8

4.5 Caracterización de productos

Hasta esta ahora, sólo se ha mostrado la caracterización de los productos obtenidos por su índice de oxirano, estado físico, color y olor. A continuación, se presenta la caracterización por HPLC y FTIR-ATR; para el análisis se seleccionaron los cromatogramas y espectros FTIR-ATR de las resinas más significativas, ya que

todos son muy similares entre sí. En el caso de las resinas sólidas se seleccionó A6, por ser la primera reacción; A13, porque se llevó a cabo a 70 °C; A19, al ser una reacción que se realizó a 130 °C y A20, como representante de las condiciones adecuadas de reacción. Para las resinas líquidas fueron A26 y A27 por ser las únicas que se probaron.

4.5.1 HPLC

Se presentan cinco cromatogramas que corresponden a la resina sólida y tres a la resina líquida. Ambos son muy parecidos entre sí y la tendencia general, es que los monómeros ligeros eluyen primero y los oligómeros pesados al final. El análisis consta de dos partes, en la primera se compara la resina acrilada con la resina de partida para identificar la diferencia y en la segunda, se presentan los cromatogramas que fueron elegidos como representativos para hacer evidente que tienen las mismas señales sin importar las condiciones de reacción.

4.5.1.1 Resinas sólidas

En la figura 4.20, en el cromatograma de la resina A20 se observan dos grupos de picos a diferentes tiempos de retención. La mayoría de la resina A20 eluye a un tiempo de retención de aproximadamente 3.9 min y la otra parte en 8.2 y 8.9 min. Al compararlo con el cromatograma del NUCEQ ER-201, se puede apreciar la misma tendencia de agrupamiento; partiendo de esto, se puede suponer que la parte de monómeros y oligómeros ligeros se agrupan al acrilarse. Como se observa en el cromatograma de la resina A29, en el primer grupo con un tiempo de retención de 3.9 min, la parte correspondiente a los oligómeros acrilados más pesados, en el segundo grupo con tiempos de retención de 8.2 y 8.9 min. El oligómero acrilado es más polar y por ello tiene tiempos de elución menores.

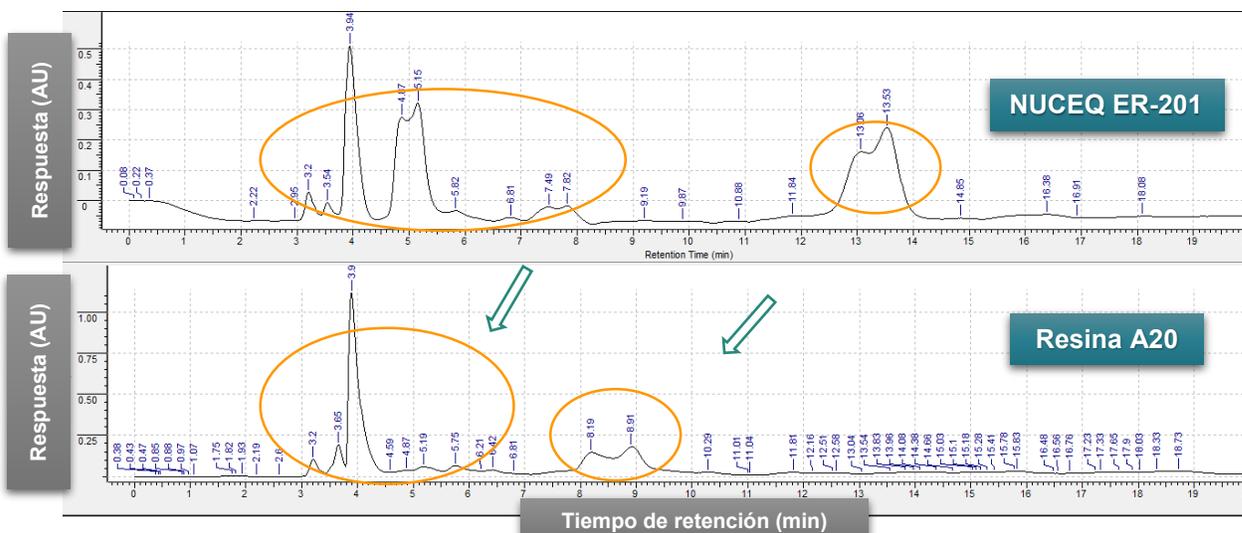


Figura 4.20. Cromatogramas de NUCEQ ER-201 y resina A20.

Los cromatogramas que son similares están en la figura 4.21, en ellos se observan las mismas señales, dos grupos de elución a los mismos tiempos de retención.



Figura 4.21. Cromatogramas de resinas A6, A13 v A19.

4.5.1.2 Resinas líquidas

La diferencia esencial entre la resina sólida y líquida es la presencia de oligómeros pesados. Es por eso que en el cromatograma de NUCEQ ER-101 (figura 4.22), ante la ausencia de prepolímeros en la mezcla que lo constituye, sólo se observa la primera sección con tiempos de elución de 3.2 a 7.8 min, la cual también se observa en el cromatograma de la resina sólida (figura 4.20). Después de la reacción de acrilación en el cromatograma de A26 (figura 4.22) se aprecia la misma tendencia

de agrupación de la sección de oligómeros y monómeros ligeros en un sólo grupo con un tiempo de retención de 3.9 min.

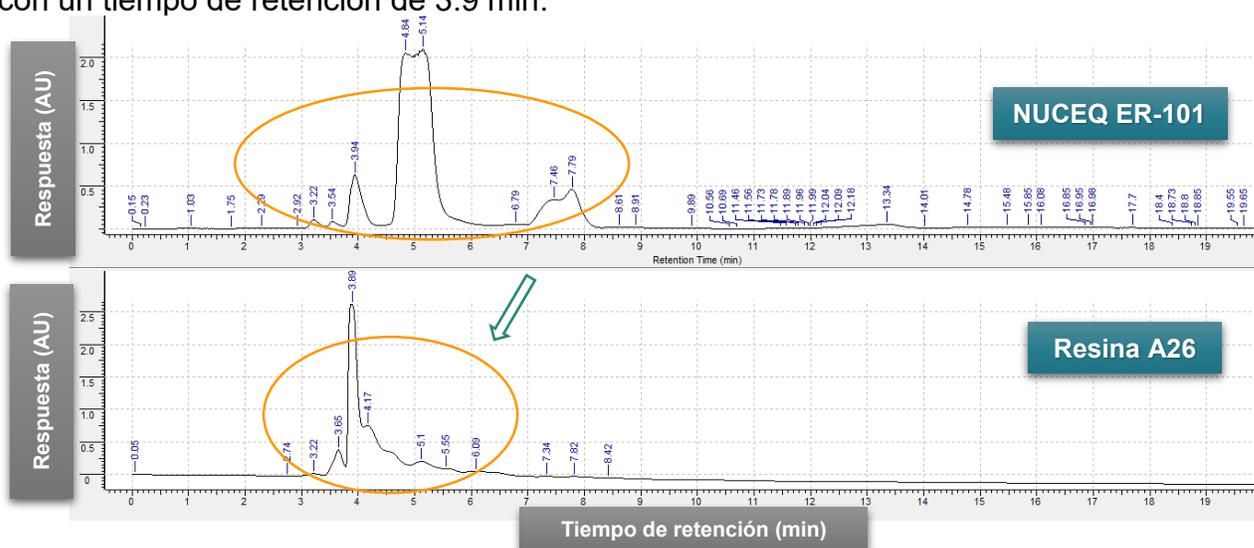


Figura 4.22. Cromatogramas de NUCEQ ER-101 y A26.

En la figura 4.23 se observa que el cromatograma de la resina A27 tiene las mismas señales que el de la resina A26 (figura 4.22).



Figura 4.23. Cromatograma de resina A27.

4.5.2 FTIR-ATR

Del mismo modo que para el análisis por HPLC se presentan cinco espectros FTIR-ATR que pertenecen a la resina sólida y tres a la resina líquida. Todos son muy parecidos entre sí, pues tienen el mismo tipo de enlaces en su estructura. De acuerdo a las frecuencias que se encuentran en las tablas 2.11 y 2.12, en la sección 2.4.2, se colocó una flecha indicando la presencia de cada enlace en los espectros FTIR-ATR. El análisis también se compone de dos partes: la primera es la comparación de la resina sintetizada con la resina de partida para identificar las diferencias y en la segunda se muestran los espectros FTIR-ATR que son representativos y hacen evidente que se tienen las mismas frecuencias sin importar las condiciones de reacción.

4.5.2.1 Resinas sólidas

En la figura 4.24, se presenta el espectro FTIR-ATR de la resina NUCEQ ER-201, en ella se pueden observar los picos característicos de una resina epóxica del tipo DGEBA (tabla 2.11). Se observa un pico en 3445 cm^{-1} , dentro de la banda prominente de los enlaces OH ($3400\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$). En 3054 cm^{-1} se observa otro pico correspondiente a enlace C-H del anillo de oxirano, los picos que se encuentran en la banda de $2964\text{ a }2871\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las uniones C-H de CH_2 y C-H de aromáticos y alifáticos. En 1606 cm^{-1} se observan los enlaces C=C de los anillos aromáticos, en 1506 cm^{-1} los enlaces C-C de los aromáticos. En la banda de oxiranos ($830\text{ a }915\text{ cm}^{-1}$) se observan los picos de 914 cm^{-1} correspondiente a los enlaces CO y 826 cm^{-1} correspondiente a las uniones C-O-C del anillo epóxico. El pico en 770 cm^{-1} está asociado a un balanceo de CH_2 .

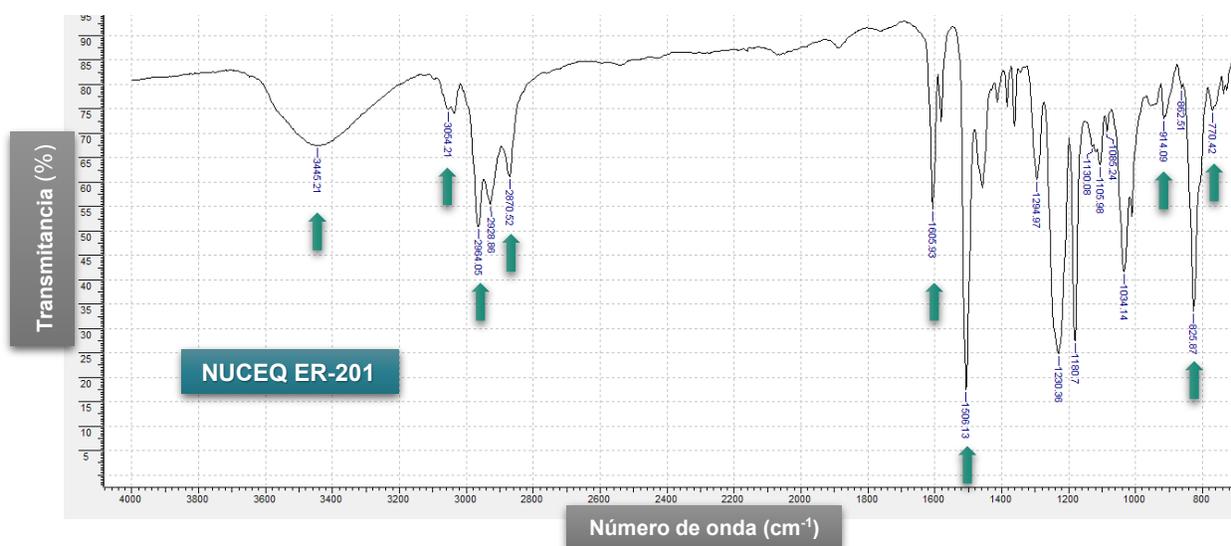


Figura 4.24. Espectro FTIR-ATR de NUCEQ ER-201.

En el espectro FTIR-ATR de la resina A20 (figura 4.25) se observa que la reacción de acrilación se llevó a cabo por el engrosamiento de la banda de OH en un rango de $3400\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$, además de la presencia de tres picos nuevos asociados al proceso de acrilación, el primero en 1721 cm^{-1} debido al grupo carbonilo del éster formado durante la reacción, el segundo en 1406 cm^{-1} y tercero en 808 cm^{-1} asociados a una deformación del enlace C=C del grupo carbonilo. La banda de ésteres se halla con diferentes picos en un rango de $1050\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. En la banda

correspondiente a los grupos oxirano, 830 a 915 cm^{-1} , se observa desaparición y reducción de las señales.

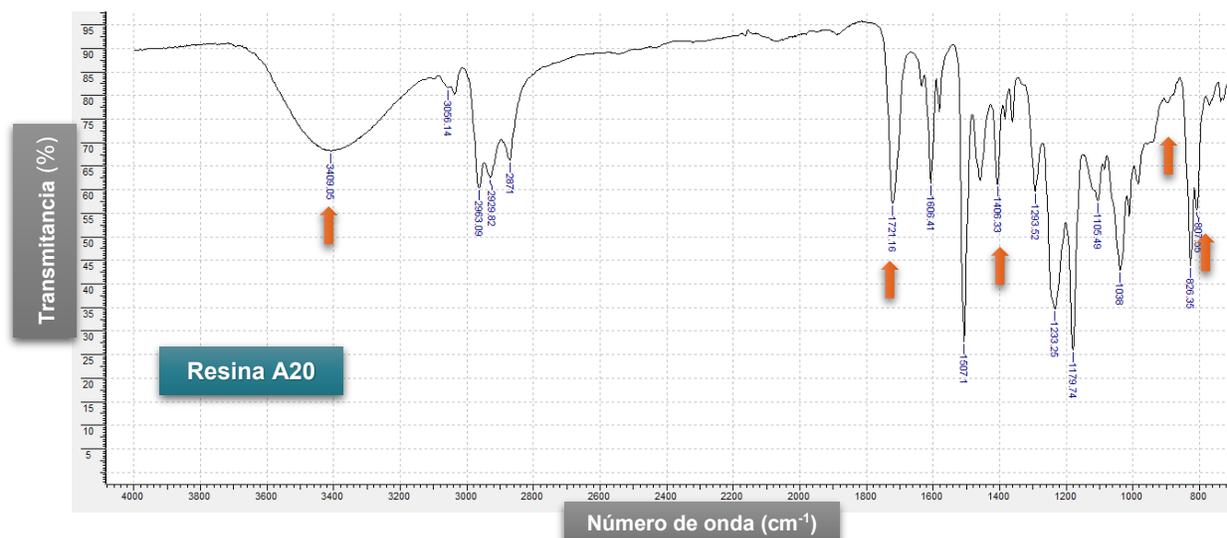


Figura 4.25. Espectro FTIR-ATR de resina A20.

En la figura 4.26 se presentan los espectros FTIR-ATR de las resinas A6, A13 y A19; como puede observarse los picos de cada uno son sumamente parecidos incluso en magnitud.

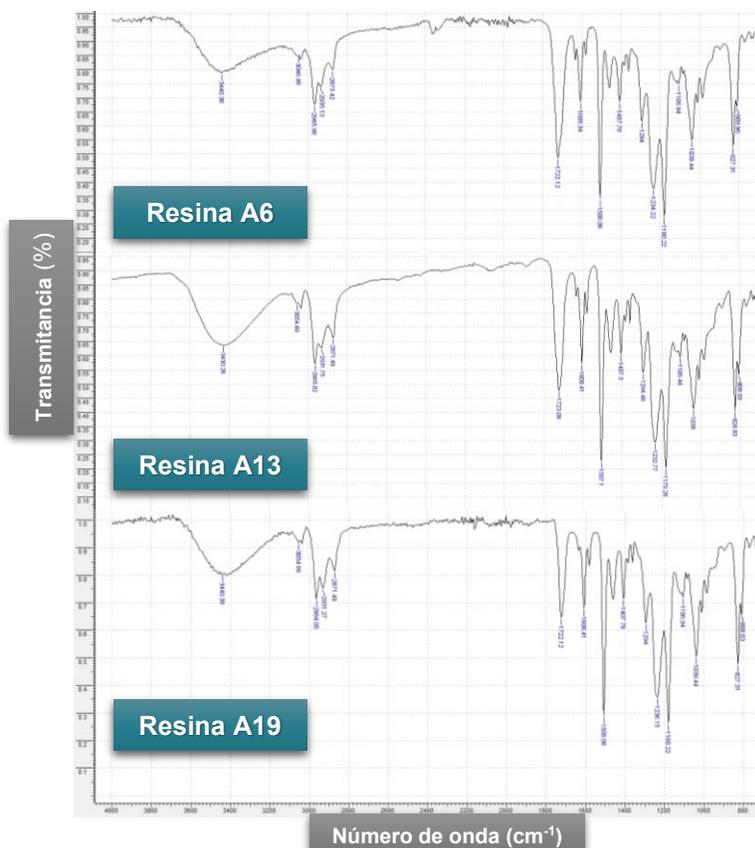


Figura 4.26. Espectros FTIR-ATR de resinas A6, A13 y A19.

4.5.2.2 Resinas líquidas

El espectro FTIR-ATR de la resina NUCEQ ER-101 se presenta en la figura 4.27. Tiene un pico en 3500 cm^{-1} característico de los enlaces OH. En 3055 cm^{-1} está el pico correspondiente a enlace C-H del anillo de oxirano, los picos que se encuentran en la banda de 2966 a 2871 cm^{-1} son de las uniones C-H de CH_2 y C-H de aromáticos y alifáticos. Se observan en 1606 cm^{-1} los enlaces C=C de los anillos aromáticos, en 1507 cm^{-1} los enlaces C-C de los aromáticos. En la banda de oxiranos, 830 a 915 cm^{-1} ; están dos picos, uno en 914 cm^{-1} característico de los enlaces CO y otro en 827 cm^{-1} correspondiente a las uniones C-O-C del anillo epóxico. El pico en 770 cm^{-1} está asociado a un balanceo de CH_2 .

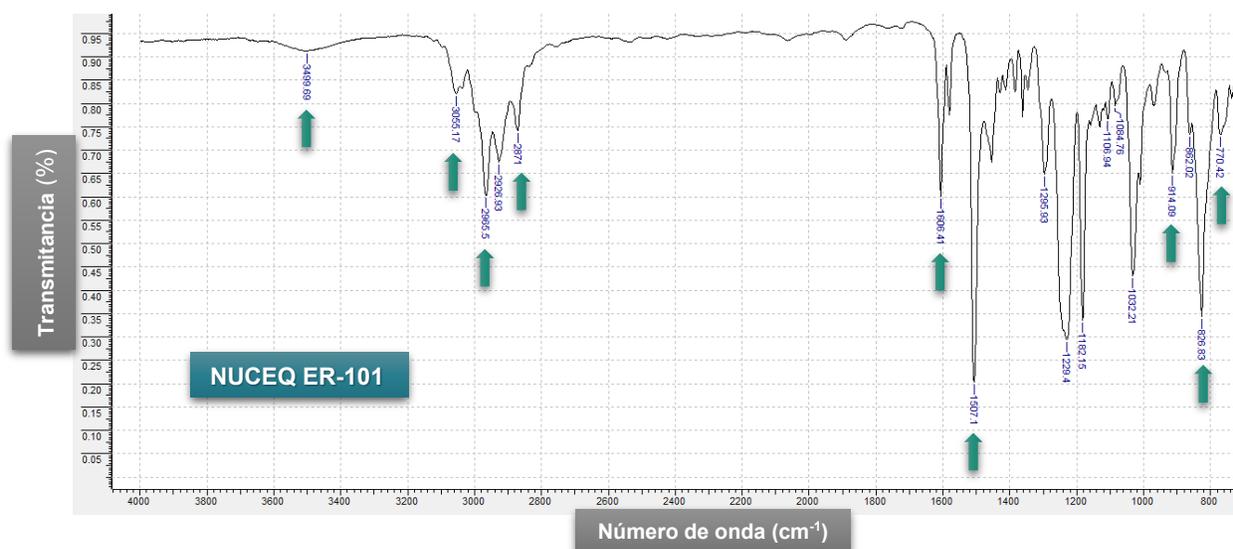


Figura 4.27. Espectro FTIR-ATR de NUCEQ ER-101

El espectro FTIR-ATR de la resina A26 se presenta en la figura 4.28, se observa que la reacción de acrilación se realizó porque hay un engrosamiento de la banda de enlaces OH, aunado a la presencia de los tres picos asociados al proceso de acrilación, el primero en 1722 cm^{-1} debido al grupo carbonilo del éster formado durante la reacción, el segundo en 1406 cm^{-1} y tercero en 808 cm^{-1} , los dos asociados a la deformación del enlace C=C del grupo carbonilo. La banda de ésteres se halla con diferentes picos en un rango de 1050 - 1300 cm^{-1} . En la banda correspondiente a los grupos oxirano, 830 a 915 cm^{-1} , se observa desaparición y reducción de las señales. Los picos asociados a la reacción de acrilación son más largos en la resina A26 que en la resina A20 (figura 4.25).

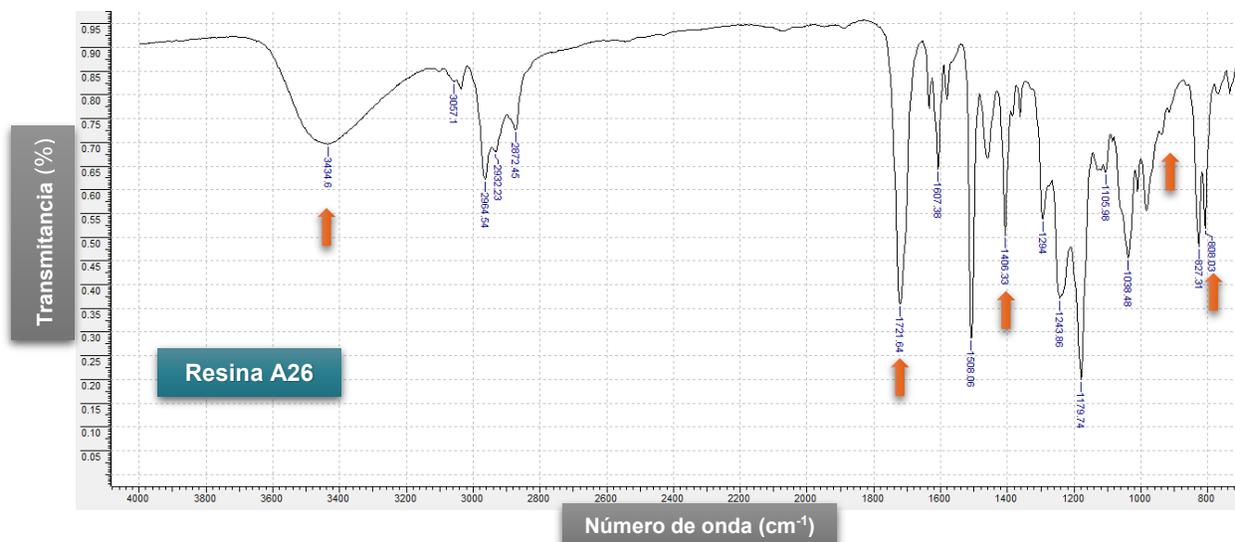


Figura 4.28. Espectro FTIR-ATR de resina A26.

En la figura 4.29 se muestra el espectro FTIR-ATR de la resina A27, como se observa se encuentran las mismas señales que en el espectro FTIR-ATR de A26 (figura 4.28).



Figura 4.29. Espectro FTIR-ATR de resina A27.

4.6 Análisis de dilución con monómeros acrilados

Una vez que se han establecido las condiciones de reacción es importante dejar asentado el comportamiento de dilución de la resina sintetizada con TATMP, además, de mostrar los resultados de las pruebas preliminares de dilución con DADEG. Es interesante comparar el comportamiento de dilución que tuvo la resina con cada uno de estos monómeros acrilados, también para estudiar la posibilidad de obtener una mezcla con menor % p/p de dilución.

El análisis de viscosidad se desarrolló a lo largo de toda la experimentación. La primera resina sintetizada, A6, se diluyó a diferentes % p/p con TATMP para

conocer su comportamiento de dilución, y posteriormente utilizarlo como guía en la dilución necesaria para realizar el barniz de las resinas siguientes. Sin embargo, sólo quedó como un antecedente, porque la resina no tuvo una purificación exitosa, entonces el exceso de ácido acrílico con que fue sintetizada y el solvente con que fue extraída del reactor, no fueron completamente eliminados e influyeron en su viscosidad. Las diluciones de los siguientes productos de reacción, estuvieron en función de las viscosidades obtenidas en los barnices de prueba.

La resina A29 se utilizó para realizar la dilución con TATMP; fue sintetizada con las condiciones de reacción establecidas como adecuadas y se elaboró el UV-A20D58, la caracterización de A29 y A29 D-58% se encuentran en la tabla 4.32.

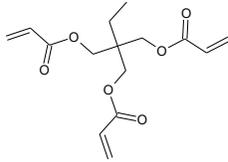
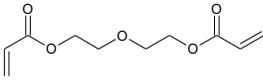
Tabla 4.32. Caracterización de resina A29

A29 P		Índice de oxirano: 0.089	
A29 D-58%	Olor: TATMP-característico	Viscosidad: 32,867 cP	

4.6.1 Caracterización de diluyentes reactivos

Los monómeros acrilados que se utilizaron fueron el TATMP comercial y DADEG sintetizado en el laboratorio. El TATMP se eligió porque es el diluyente reactivo del oligómero acrilado comercial y el DADEG porque es un producto desarrollado en el laboratorio. Sus propiedades fueron determinadas en el laboratorio y los resultados se presentan en la tabla 4.33. El DADEG es un monómero difuncional muy sensible a la luz, que comienza a polimerizar si no se almacena en un lugar protegido; una señal de polimerización es presentar una coloración parduzca.

Tabla 4.33. Monómeros utilizados para la dilución

Sustancia	Color	Olor	Viscosidad (cP)
TATMP 		Característico	104
DADEG 		Acrilato de Metilo	39

4.6.2 Dilución de resinas epóxicas acriladas sintetizadas

La dilución necesaria de las resinas sólidas sintetizadas para ser probadas en el barniz de curado UV, fue siempre mayor a la que tiene el producto epóxico acrilado comercial, porque la resina epóxima acrilada sólida tiene un mayor peso molecular. El producto comercial es un oligómero epóxico acrilado de bisfenol A diluido al 20% p/p con TATMP cuya viscosidad es de 62,680 cP, este dato sólo sirvió de referencia para la dilución de la primera resina epóxima acrilada, A6.

La resina A6 se probó al 30% p/p con TATMP y tuvo una viscosidad de 80,640 cP, en un principio se pretendía diluir la resina A6 hasta el punto en que su viscosidad fuera de igual magnitud que la del producto comercial; sin embargo, se prefirió dejarla al 30% p/p para no modificar por completo la formulación del barniz UV-C. Aunque de esta manera, se obtuvo un barniz con una viscosidad muy alta (9,117 cP) en comparación a la viscosidad del barniz UV-C (1,906 cP).

De los resultados obtenidos para la resina A6, se concluyó que la viscosidad del producto comercial no era un parámetro de valor para guiar las diluciones siguientes. Otra observación fue que, era necesario diluir a las resinas a más del 30% p/p con TATMP, porque el barniz obtenido había sido muy viscoso. Entonces, a partir de este momento la viscosidad del barniz elaborado con la resina sintetizada, fue un indicador de cuánto había que diluir a las resinas.

La resina A12 se sintetizó con un exceso de 27.8 g de ácido acrílico, se probó al 47% p/p con TATMP y su viscosidad fue de 36,900 cP, el barniz que se elaboró, UV-A12D47, tuvo una viscosidad de 3,479 cP. Debido a los resultados obtenidos para A12, se pensó que una menor viscosidad del oligómero diluido traería como consecuencia un barniz menos viscoso, hecho que se corroboró con la resina A20.

En un primer momento, la resina A20, que se sintetizó sin exceso de ácido acrílico; se diluyó al 43% p/p con TATMP y tuvo una viscosidad de 177,000 cP, obteniendo un barniz, UV-A20D43, con una viscosidad de 6,340 cP. Como el barniz obtenido fue sumamente viscoso, se realizó una segunda dilución para obtener un barniz con viscosidad similar a la del barniz comercial.

La segunda dilución de A20 se realizó hasta alcanzar una viscosidad de menor magnitud que la de A12 al 47% p/p con TATMP, fue al 60% p/p que se tuvo una viscosidad de 22,709 cP. Con la resina A20 diluida al 60% p/p con TATMP se elaboró el barniz UV-A20D60, cuya viscosidad fue de 1,698 cP, realmente muy similar a la del barniz comercial.

4.6.3 Comportamiento de dilución de resinas epóxicas acriladas sintetizadas

En esta sección se presenta la dilución a diferentes % p/p de tres resinas sintetizadas en el laboratorio. La resina A6 se diluyó a diferentes % p/p con TATMP, que van desde 0 a 30, dicha dilución se muestra en la figura 4.30. Al ser una resina sintetizada con un exceso de ácido acrílico y no tener una purificación completamente exitosa, parte de los 35.8 g de ácido acrílico e incluso algo del solvente con que fue extraída del reactor, influyeron en la viscosidad, porque el producto obtenido tendría que haber sido sólido como en las otras reacciones. Esta resina mal purificada, hizo pensar que si era posible obtener el producto acrilado líquido.

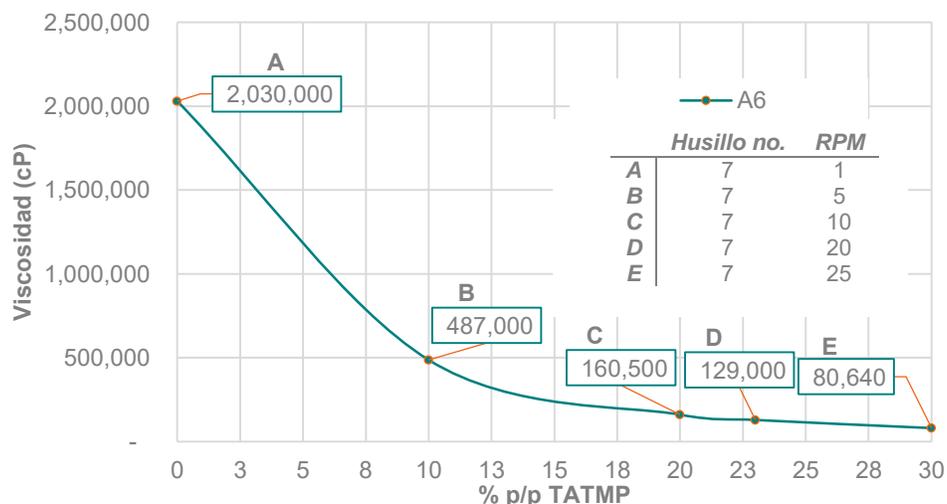


Figura 4.30. Dilución de resina A6 con TATMP.

En la figura 4.31 se encuentra la dilución de la resina A29 con TATMP. La viscosidad de la dilución de la resina A29 se pudo medir desde un 35% p/p, pues al tratarse de una resina sólida no se puede trabajar a menor dilución, porque la resina sigue siendo muy dura.

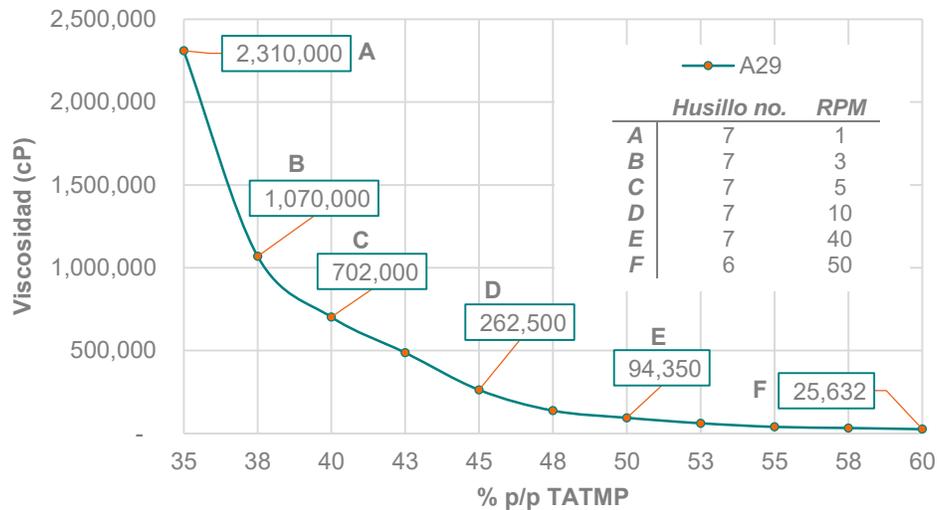


Figura 4.31. Dilución de resina A29 con TATMP.

Al reducir la cantidad de ácido acrílico en la reacción, la viscosidad de la mezcla producto aumenta. La viscosidad de A11 diluida estuvo muy por encima de la viscosidad de A6 diluida, como se observa al comparar la viscosidad de A6 al 20% p/p con TATMP (160,500 cP) y la viscosidad de A11 al 19% p/p con TATMP (1,403,333 cP). Una resina sintetizada con menos exceso de ácido acrílico, o inclusive en condiciones estequiométricas; va a ser más viscosa que una que es sintetizada con exceso de ácido, si este no es eliminado de la resina final.

La dilución de la resina A23 con DADEG se muestra en la figura 4.32. La viscosidad se pudo medir desde el 30% p/p porque al 20% p/p la mezcla seguía estando muy viscosa. Al comparar las viscosidades de dilución al 40, 45 y 50% p/p con TATMP y DADEG de las resinas A29 y A23 respectivamente. Se observó que si se utiliza un monómero difuncional, entonces la dilución necesaria para bajar la viscosidad es menor, que la dilución necesaria si se utiliza un monómero trifuncional. Esto se debe, entre otras cosas, a la estructura química de cada uno.

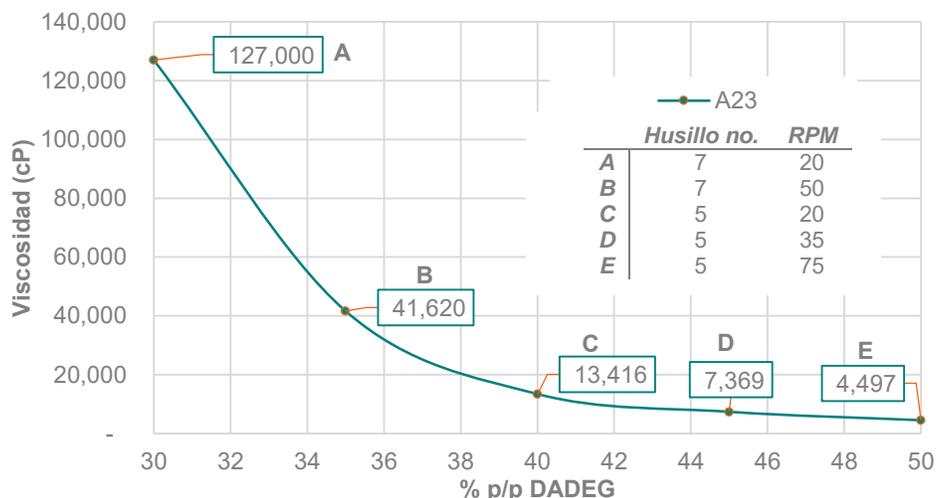


Figura 4.32. Dilución de resina A23 con DADEG.

4.6.4 Mejora y solución al problema en el barniz de desempeño

Debido a que los resultados obtenidos con el barniz UV-A20D60 fueron muy buenos, se elaboró UV-A20D58, ajustando un poco la dilución de la resina epóxica acrilada (al 58% p/p) para obtener un barniz con mejor viscosidad. Los resultados de la prueba de brillo son muy similares, como se observa en la tabla 4.35.

El problema del curado incipiente en el barniz UV-A23D40, se debió a que para una resina diluida sólo con DADEG, la densidad de energía de 54 mJ/cm² no fue suficiente para curar el barniz. Finalmente la película sí curó, pero al realizar otra prueba con mayor cantidad de energía, a 69 mJ/cm². A pesar de ser un recubrimiento más grueso porque la viscosidad del barniz fue mayor, se obtuvieron valores de brillo especular inferiores.

Un último barniz se realizó con la resina A28; la dilución se llevó a cabo con DADEG, se probó al 50% p/p; la viscosidad del barniz UV-A28D50 fue demasiado baja, así como, los valores de brillo especular. La caracterización de A28 se muestra en la tabla 4.34. Un barniz con la adecuada cantidad de DADEG, podría ser una alternativa competitiva.

Tabla 4.34. Caracterización de resina A28

A28 P		Índice de oxirano: 0.079
A28 D-50%		Olor: DADEG

Tabla 4.35. Desempeño de barnices

Barniz	Color	Viscosidad (cP)	Curado	Brillo 60 °	Brillo 60 °
				-Blanco-	-Negro-
UV-C		1,906	Sí	93.3	93.4
UV-A23D40		2,736	Sí	92.4	89.7
UV-C		1,906	Sí	94.8	95.0
UV-A28D50		437	Sí	88.2	87.7
UV-C		1,906	Sí	92.1	92.5
UV-A29D58		1,829	Sí	91.3	91.1

UV-A23D40 y UV-A28D50 @ 69 mJ/cm²

UV-A29D58 @ 51 mJ/cm²

4.6.5 Comparación de formulaciones de barnices representativos

Como resultado de las diferentes diluciones del producto de reacción, los porcentajes de los monómeros acrilados y de la resina acrilada, variaron en las formulaciones. La mezcla del oligómero diluido comercial, es en sí mismo un porcentaje en peso de la formulación del barniz, este mismo porcentaje era sustituido por la resina sintetizada diluida. Para el curado de algunos barnices fue necesario aumentar la densidad de energía.

Cada vez que se elaboraba un barniz, el porcentaje de oligómero epóxico acrilado (OEA) se modificaba al variar su dilución y, dependiendo si se utilizaba DADEG o TATMP, el porcentaje de diluyente reactivo (DR) o agentes de entrecruzamiento trifuncionales (AET) también se modificaban respectivamente en la formulación. El resto de componentes del barniz se mantuvo siempre constante.

Se seleccionaron cuatro barnices que son representativos en esta investigación. El primero de ellos es UV-A20D58, destacado por sus propiedades tan similares al barniz UV-C; el siguiente es UV-A12M, que representa una alternativa dilución al mezclar dos monómeros acrilados; el tercero, UV-A23D40, implica el uso de un

monómero difuncional alternativo para la dilución; y finalmente UV-A27D25, que representa a la resina líquida.

En la tabla 4.36 se muestran las formulaciones de los cuatro barnices mencionados anteriormente y además, los rangos de valores que de acuerdo con Schwalm (2006) corresponden a un barniz de sobreimpresión. El único barniz que se acerca a estos parámetros es el UV-A12M, de ahí en fuera ningún barniz se aproxima y probablemente esto se deba a que su formulación estuvo enfocada en cumplir con una viscosidad similar a la de UV-C, aunado a que de por sí la formulación del barniz UV-C es diferente. No obstante las diferencias en las formulaciones siempre se obtuvieron buenos resultados.

Tabla 4.36. Comparación de formulaciones

Componente	Valores				
	Schwalm (2006)	UV-A20D58	UV-A12M	UV-A23D40	UV-A27D25
		% p/p			
OEA	10-20	25	25	36	45
DR	20-30	8	20	32	8
AET	30-70	50	38	15	30
Fotoiniciador, fotosinergista y aditivos	5-16	17	17	17	17
Viscosidad (cP)	-	1,829	850	2,736	2,197

4.6.6 Comparación de resina A27 con oligómero acrilado comercial

El producto comercial con que se compara la resina A27 es el oligómero epóxico acrilado de bisfenol A que se utiliza en la formulación del barniz comercial pero diluido al 20% p/p con TATMP. Estos productos son comparables porque el oligómero del producto comercial tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 500 g/mol, y la resina epóxica a partir de la cual se sintetizó A27 tiene un M_w de 380 g/mol. Los oligómeros epóxicos acrilados sintetizados a partir de la resina

epóxica sólida (con un M_w de 1,500 g/mol) no pueden compararse, ya que superan sobremanera el M_w desde antes de acrilarse.

4.6.6.1 Caracterización de oligómeros acrilados comerciales

En la tabla 4.37 se presentan algunas propiedades (determinadas en el laboratorio) de los productos comerciales, Ebecryl 3700 y Ebecryl 3700-20T, para los cuales se utilizó la siguiente nomenclatura Ebecryl 3700 puro (E3700P) y Ebecryl 3700 cortado con triacrilato de trimetilolpropano al 20% en peso (E3700C), respectivamente.

Tabla 4.37. Propiedades del E3700P y E3700C

Sustancia	Índice de oxirano	Viscosidad (cP)	Olor
E3700P 	0.022	1,165,000	Característico
E3700C 	0.046	62,680	Característico

En el siguiente cromatograma del E3700P (figura 4.33) se pueden apreciar esencialmente las mismas señales que en el cromatograma de la resina A27 (figura 4.23), con una sección de elución con tiempos de retención de 3.2 a 5.6 min.

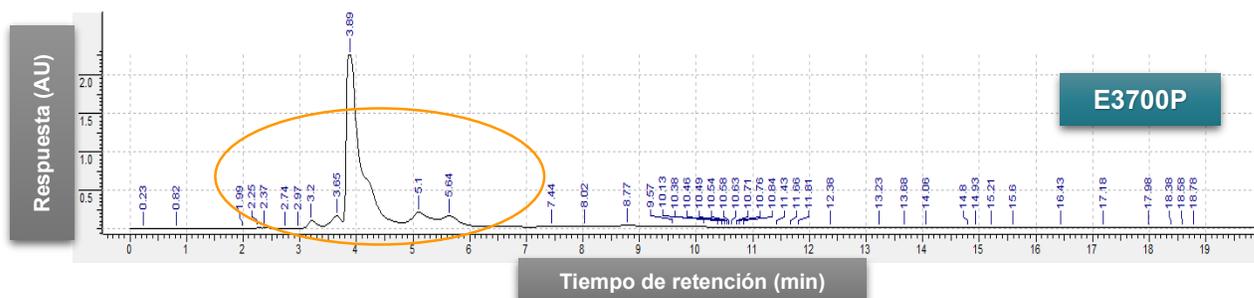


Figura 4.33. Cromatograma de E3700P.

En el espectro FTIR-ATR de E3700P (figura 4.34) se observan los tres picos característicos de la resina epóxica acrilada, el primero en 1722, el segundo en 1406 y el último en 808 cm^{-1} . El espectro general es el mismo que el del espectro FTIR-ATR de la resina A26 (figura 4.28).

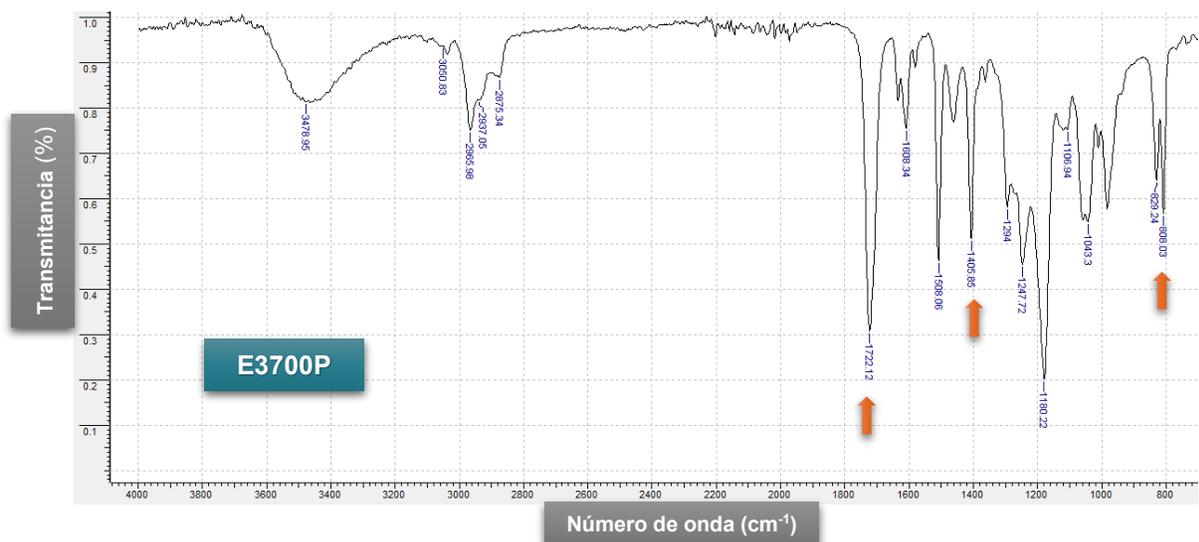


Figura 4.34. Espectro FTIR-ATR de E3700P.

4.6.6.2 Comparación de viscosidad de E3700 con resina A27

La dilución del Ebecryl 3700 (E3700) con TATMP en % p/p, cuyos datos se tomaron de la ficha técnica, así como, la dilución de la resina A27 con TATMP en % p/p; se presentan en la figura 4.35. Se observa que la resina A27 mantiene siempre una viscosidad ligeramente mayor que el E3700, lo cual probablemente se deba a la presencia de oligómeros formados en la reacción de acrilación de la resina A27. El producto acrilado sintetizado es comparable al producto comercial, es decir, que para obtener el oligómero acrilado líquido, sí se necesita partir de una resina epóxica líquida.

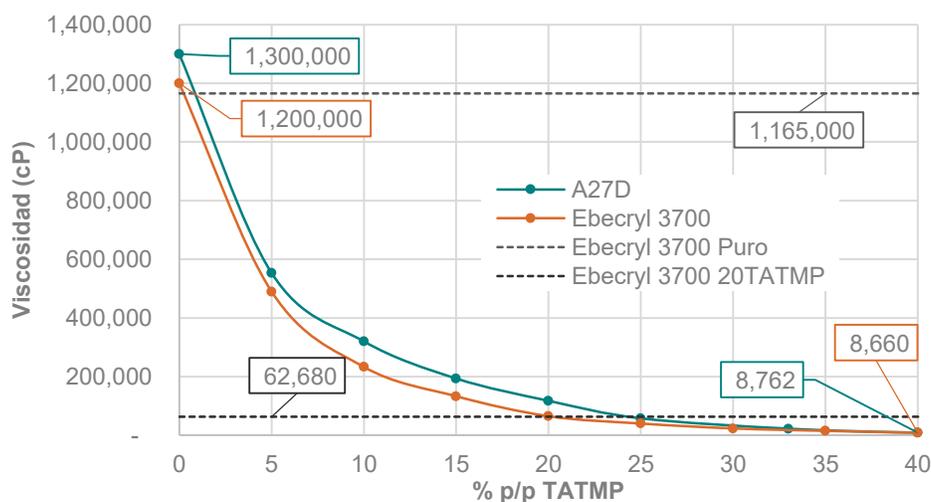


Figura 4.35. Comparación de dilución de A27 con E3700.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se logró la acrilación de la resina de DGEBA utilizando ácido acrílico, el producto sintetizado cumple con las características adecuadas para ser utilizado en la formulación de barnices de curado con luz ultravioleta. La variación de la temperatura, la cantidad de catalizador y la relación molar en las diferentes reacciones, permitió llegar a las condiciones de reacción; probándose así, lo planteado en la hipótesis.

Durante la investigación se observó que la temperatura, la cantidad de catalizador y la cantidad de ácido acrílico en la reacción son directamente proporcionales al avance de reacción; sin embargo, si se utiliza una mayor cantidad de ácido acrílico es necesaria una etapa de purificación, la cual es complicada al tratarse de una resina acrilada de alto peso molecular y con gran cantidad de dobles enlaces en su estructura. El calor necesario para eliminar el ácido acrílico remanente en la mezcla de reacción ocasiona la polimerización.

Se determinaron las condiciones de reacción adecuadas para la obtención de la resina epóxica acrilada de bisfenol A, las cuales consisten en trabajar con la cantidad estequiométrica de ácido acrílico a los grupos oxiranos presentes en la resina de diglicidil éter de bisfenol A (EEW de 450-550), a una temperatura de reacción de 130 °C, con 0.04 mol de TEA y 0.06 mol de MEHQ por cada mol de grupo epóxico de la resina cargada al reactor, por un tiempo de reacción de 2 h.

Al llevar a cabo la reacción a la temperatura seleccionada para las condiciones adecuadas, se reduce el tiempo de reacción. Al estar bajo condiciones estequiométricas, se elimina el olor a ácido acrílico y se descarta la etapa de purificación. Se estableció una metodología para la síntesis de la resina epóxica acrilada a nivel laboratorio. El producto de reacción fue caracterizado con su índice de oxirano estimado de acuerdo a la norma ASTM D1652 (2004), para el producto final se alcanzó un oxirano de 0.08, con un método desarrollado para su análisis por HPLC y por FTIR-ATR.

La resina sintetizada cumple con las características para ser empleada en formulaciones de barnices de curado UV; tiene buena respuesta de curado, buena adherencia y brinda las propiedades requeridas en la película de curado ultravioleta como brillo, color, grosor y textura; sin embargo, es necesario diluirla en porcentajes altos, 58% p/p con TATMP, debido a que es sólida a temperatura ambiente, para ser utilizada en formulaciones líquidas que son aplicadas mediante métodos de rodillos. La dilución de la resina sintetizada es mayor en comparación con la resina comercial que actualmente se usa porque el oligómero epóxico acrilado comercial es líquido a temperatura ambiente.

El estudio de la dilución de la resina acrilada con monómeros acrilados, difuncionales o trifuncionales, cuya finalidad es evaluar el efecto en la viscosidad del producto sintetizado, deja una alternativa para dar continuidad a esta investigación ya que es necesario probar diferentes monómeros que permitan dar a la resina la viscosidad adecuada para ser utilizada en la formulación de barnices.

Finalmente, en el caso de las formulaciones que se propusieron y que tienen baja viscosidad, en una investigación a futuro podrían ser aplicadas por otros métodos como el de esparado. También se podrían desarrollar otras formulaciones e incluso probar la resina epóxica acrilada sólida en el área de recubrimientos en polvo curables por radiación UV. Otro aspecto a desarrollar sería la caracterización de la película curada de acuerdo a los métodos estándar de ASTM y, de este modo, conocer sus propiedades mecánicas, químicas y térmicas para poder hablar de costos, sabiendo lo que el producto es capaz de ofrecer.

CAPÍTULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Arceneaux, J. A.; Willard, C. 2003. UV&EB Chemistry and Technology. RadTech *Printer's Guide*. Earth City: RadTech.

ASTM International. 2004. Standard test method for epoxy content of epoxy resins, **En:** ASTM International eds. *Annual Book of ASTM Standards*. Washington: ASTM, D1652-04.

ASTM International. 2014. Standard test method for specular gloss. **En:** ASTM International ed. *Annual Book of ASTM Standards*. Washington: ASTM, D523-14.

Bajpai, M.; Shukla, V; Habib, F. (2005). Development of a heat resistant UV-curable epoxy coating. *Progress in Organic Coatings*. 53: 239-245.

Bajpai, M.; Shukla, V.; Kumar, A. (2002). Film performance and UV curing of epoxy acrylate resins. *Progress in Organic Coatings*. 44: 271-278.

Bayramoglu, G.; Kahraman, M. V.; Kayaman, N.; Güngör, A. (2006). Synthesis and characterization of UV-curable dual hybrid oligomers based on epoxy acrylate containing pendant alkoxy silane groups. *Progress in Organic Coatings*. 57: 50-55.

Boyle, M. A.; Martin, C. J.; Neuner, J. D. 2001. *Epoxy resins*, **En:** Boyle, M. A.; Martin, C. J.; Neuner, J. D. eds. Constituent Materials. Hexcel Corporation. 78-89.

Carrillo, A.; Osuna, J. G. (2011). Preparation and characterization of hybrid materials for epoxy resin type bisphenol A with silicon and titanium oxides by sol gel process. *Journal of Mexican Chemistry Society*. 55(4): 233-237.

Cervera, E. 2003. *Colección de espectros de infrarrojo para ejercicios de interpretación*. México D.F.: Química Analítica Instrumental II, Facultad de Química, UNAM.

Chang, R. 2013. *Química*. 10a edición. México D.F.: McGraw Hill.

Chattopadhyay, D. K.; Sankar, S.; Raju, K. V. S. N. (2005). Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings. *Progress in Organic Coatings*. 54: 10-19.

Contreras Q., H. J.; Trujillo P., H. A.; Arias O., G.; Pérez C., J. L.; Delgado F., E. (2010). Espectroscopía ATR-FTIR de celulosa: aspecto instrumental y tratamiento matemático de espectros. *E-Gnosis*. 8: 1-13.

Cutié, S. S.; Henton, D. E.; Powell, C.; Reim, R. E.; Smith, P. B.; Staples, T. L. (1996). The effects of MEHQ on the polymerization of acrylic acid in the preparation of superabsorbent gels. *Journal of Applied Polymer Science*. 64: 577-589.

Decker, C. (2001). UV-radiation curing chemistry. *Pigment and Resin Technology*. 30(5): 278-286.

Dewprashad, B.; Eisenbraun, E. J. (1994). Fundamental of epoxy formulation. *Journal of Chemical Education*. 71(4): 290-294.

Ebrahimi, M.; Kardar, P.; Bastani, S. 2007. Synthesis and kinetics study of UV curable epoxy acrylate resin. **En:** Gani, R.; Dam-Johansen, K. eds. *European Congress of Chemical Engineering – 6: Book of abstracts*. Kongens Lyngby: Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark. Book 2a, pages 647, 648.

Esquivel, E. E.; Leal, L. I. 2004. *Métodos fisicoquímicos en biotecnología: cromatografía en fase reversa*. Cuernavaca, Morelos: Instituto de Biotecnología, UNAM.

Gillis de Lange, P. 2004. *Powder coatings chemistry and technology*. 2nd edition. Hanover: Vincentz Network.

Giudice, C. A.; Pereyra, A. M. 2009. *Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación, manufactura y control de calidad*. Buenos Aires: Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional.

González, M.; Cabanelas, J. C.; Baselga, J. 2012. Applications of FTIR on epoxy resins: identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. **En:** Theophile, T. Ed. *Infrared Spectroscopy: Materials Science, Engineering and Technology*. Croatia: Intech. 13: 261-284.

Habib, F.; Bajpai, M. (2010). UV curable heat resistant epoxy acrylate coatings. *Chemistry and Chemical Technology*. 4(3): 205-216.

Hagnauer, G. L. (1979). HPLC and GPC analysis of Epon 828 epoxy resins. *Army Materials and Mechanics Research Center*. 80(2): 1-11.

Harper, C. A. 1996. *Handbook of plastics, elastomers and composites*. 3rd edition. New York: McGraw Hill.

Idacavage, M. J. 2012. *Introduction to the basics of UV/EB chemistry and formulations*. Essington: ESSTECH.

Kardar, P.; Ebrahimi, M.; Bastani, S.; Jalili, M. (2009). Using mixture experimental design to study the effect of multifunctional acrylate monomers on UV cured epoxy acrylate resins. *Progress in Organic Coatings*. 64: 74-80.

Karder, P.; Ebrahimi, M.; Bastani, S.; Ranjbar, Z.; Moradi, K. (2007). Study the effect of type and concentration of multifunctional acrylate monomers on UV cured epoxy acrylate resins. *RadTech Europe*.

Koleske, J. V.; Charleston, W. V. 2002. *Radiation curing of coatings*. New Jersey: ASTM International.

Kulkarni, R. D.; Chaudhari, M. E.; Mishra, S. (2013). UV cure acrylate monomers: synthesis, analysis and storage. *Pigment and Resin Technology*. 42(1): 53-67.

Kumar, V.; Kumar, Y.; Sabharwal, S. (2006). Coating characteristics of electron beam cured bisphenol A diglycidyl ether diacrylate resin containing 1,6-hexanediol diacrylate on wood surface. *Progress in Organic Coatings*. 55: 316-323.

Kunwong, D.; Sumanochitraporn, N.; Kaewpirom, S. (2011). Curing behavior of a UV-curable coating based on urethane acrylate oligomer: the influence of reactive monomers. *Songlanakarin Journal of Science and Technology*. 33(2): 201-207.

Majnaric, I.; Mirkovic, I. B.; Golubovic, K. (2012). Influence of UV curing varnish coating on surface properties of paper. *Tehnicki vjesnik*. 19(1): 51-56.

McMurry, J. 2012. *Química Orgánica*. 8a edición. México: CENGAGE Learning.

Mhaske, S. T. (2009). Formulation and process design for UV curable resins coatings. *Polymers and Surface Coatings*.

Odian, G. 2004. *Principles of polymerization*. 4th edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Oprea, S.; Vlad, S.; Stanciu, A.; Macoveanu, M. (1998). Epoxy urethane acrylate. *European Polymer Journal*. 36: 373-378.

Pascualt, J. P.; Williams, R. J. 2010. *General concepts about epoxy polymers*, **En:** Pascualt, J. P.; Williams, R. J. eds. *Epoxy Polymers*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 1, 1-12.

Patk, Y. J.; Lim, D. H.; Kim, H. J.; Park, D. S.; Sung, I. K. (2009). UV- and thermal – curing behaviors of dual-curable adhesives based on epoxy acrylate oligomers. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 29: 710-717.

Pham, H. Q.; Marks, M. J. 2004. *Epoxy resins*. **En:** Mark, H. F. ed. *Encyclopedia of polymer science and technology*. New Jersey: John Wiley & Sons, pages 678-804.

Pontén, A.; Zimerson, E.; Sörensen, Ö.; Bruse, M. (2004). Chemical analysis of monomers in epoxy resins based on bisphenols F and A. *Contact Dermatitis*. 50: 289-297.

Prissel, B. 2007. *Ultraviolet/Electron beam inks modernize packaging*.

Salamone, J. C. 1998. *Concise polymeric materials encyclopedia*. Florida: CRC Press.

Saleh, A. B. 2005. *Thouhening of epoxy resisn with modified liquid natural rubber and acrylonitrile-butadiene liquid rubbers*. Tesis de doctorado. Universiti Sains Malaysia.

Schwalm, R. 2006. *UV coatings: basic, recent developments and new applications*. Amsterdam: Elseiver Science.

Sendón, R.; Paseiro, P.; Pérez, C. (2003). Determination of compounds from epoxy resins in food simulants by HPLC-fluorescence. *Chromatographia*. 58: 337-342.

Sharma, A.; Agarwal, D.; Singh, J. (2008). Study of curing kinetics and thermal degradation of UV curable epoxy acrylate resin. *E-Journal of Chemistry*. 5(4): 904-913.

The Dow Chemical Company. 2007. *La cristalización de la resina epoxy líquida*. US: The Down Chemical Company.

Thermo Scientific. 2014. *Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR spectrometer*. Thermo Scientific.

Tracton, A. A. 2007. *Coatings Materials and Surface Coatings*. New York: Taylor & Francis Group, LLC.

Welty, J. R.; Wicks, C. E.; Wilson, R. E. 1994. *Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa*. México D.F.: Editorial Limusa.