

**Universidad Nacional Autónoma de México**

**FACULTAD DE QUIMICA**

---



**POLIMEROS ACRILICOS EN SOLUCION  
APLICABLES EN LA INDUSTRIA DE  
LAS PINTURAS**

**T E S I S**

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

**AMBROSIO ALMANZA LARIOS**

**México, D. F.**

**1979**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. TESIS 1979.

ADQ. Ut. B.

FECHA \_\_\_\_\_

PROC. \_\_\_\_\_



A mis maestros

con profundo agradecimiento.

A mis padres

con cariño y respeto.

A mi esposa Dora Alicia y

mis hijos Zeida y José Antonio.

A mis hermanos por sus consejos  
y ayuda y en especial a mi her-  
mano Pedro a quién le debo gran  
parte de lo que tengo.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA.

TITULO DEL TEMA:

"POLIMEROS ACRILICOS EN SOLUCION APPLICABLES  
EN LA INDUSTRIA DE LAS PINTURAS".

SUSTENTANTE:

AMBROSIO ALMANZA LARIOS.

CARRERA:

INGENIERO QUIMICO.

1979.

PRESIDENTE:Prof.Julio Terán Zavaleta.

VOCAL:Prof.Héctor Sobol Zaslav.

Jurado asignado originalmente  
según el tema.

SECRETARIO:Prof.Antonio Reyes Chumacero.

1er.SUPLENTE:Prof.Fernando Iturbe Hermann.

2do.SUPLENTE:Prof.Rolando Barrón Ruiz.

Sitio donde se desarrolló el tema:PETROLEOS MEXICANOS.

Nombre completo y firma del sustentante:AMBROSIO ALMANZA IARICS.

Nombre completo y firma del asesor del tema:QUIM.JULIO TERAN ZAVALETA.

## S U M A R I O .

- CAPITULO I. GENERALIDADES.
- CAPITULO II. MATERIA PRIMA. TOXICOLOGIA DE  
LOS MONOMEROS ACRILICOS.
- CAPITULO III. POLIMERIZACION:
- A). CONSIDERACIONES GENERALES.
  - B). METODOS DE POLIMERIZACION.
  - C). FACTORES QUE INFLUYEN EN  
LA POLIMERIZACION.
  - D). HOMOPOLIMEROS Y COPOLIME-  
ROS ACRILICOS. PROPIEDADES.
- CAPITULO IV. CONCEPTOS DE DISEÑO. PARTE EX-  
PERIMENTAL.
- CAPITULO V. APLICACIONES Y PROPIEDADES DE  
LOS POLIMEROS ACRILICOS.
- CAPITULO VI. CONCLUSIONES.
- CAPITULO VII. BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I.  
GENERALIDADES.

Los polímeros acrílicos se han usado ampliamente debido a sus excelentes propiedades de transparencia y su alta resistencia tanto a agentes químicos como en exposición a la intemperie. En la industria de los recubrimientos han tenido un gran auge, tanto en forma termoplástica como termofija.

Su rápida expansión se ha debido no únicamente a sus características inherentes, sino también al mejor entendimiento logrado por los formuladores en el uso de los conceptos físicos y químicos necesarios para el diseño óptimo del polímero requerido.

Aunque el ácido acrílico fué preparado por primera vez hace más de 100 años y el polímero del acrilato de metilo fué reportado en 1880 por Kahlbaum, no fué sino hasta el trabajo del Dr. Otto Rohm, que los polímeros acrílicos fueron explotados a escala industrial. En 1901, el Dr. Rohm publicó los resultados de su estudio de los productos obtenidos por la acción de alkóxidos metálicos sobre el metil y etil acrilato.

Los polímeros de ésteres acrílicos puros (derivados del ácido acrílico) no proporcionan plásticos rígidos; así que, no fué sino hasta la introducción de los metacrilatos, específicamente metacrilato de metilo, para poder obtener la dureza requerida, ya que cuando el acrilato de metilo se polimerizaba entre placas de vidrio, se obtenía una lámina elástica y transparente, pero con el metacrilato de metilo se obtenía una placa dura, clara y altamente resistente, superior al poliacrilato de metilo y al poliestireno.

Un defecto que presentaban los polímeros acrílicos era su baja temperatura de servicio. Siendo tales polímeros de carácter termoplástico, eran suaves y fluían a temperaturas elevadas, además que, eran atacados por solventes fuertes.

Este defecto fué superado con la aparición de los polímeros acrílicos termofijos, lograda por STRAIN (1939), quien introdujo sitios reactivos laterales en la cadena de polímeros susceptibles de reaccionar posteriormente bajo ciertas condiciones y con determinados grupos reactivos.

Actualmente, los polímeros acrílicos termofijos tienen -  
variedad de usos y aplicaciones. Son duros, durables, resis-  
tentes a las manchas, grasa, tienen excelente retención de co-  
lor y un alto brillo.

La química de los polímeros acrílicos debe ser conocida-  
y manejada en su mejor forma para seleccionar los monómeros -  
requeridos que cumplan con un fin específico; Las bases de -  
la arquitectura molecular, tales como composición química, --  
polaridad relativa, tipo y grado de polimerización deben to--  
marse en cuenta en el diseño de los vehículos para recubri---  
mientos.

El presente trabajo pretende dar un entendimiento de los  
principios básicos y aspectos prácticos de la polimerización-  
de monómeros acrílicos en sistemas con solvente.

## CAPITULO II.

### MATERIA PRIMA.

En la fabricación de polímeros acrílicos en solución, se requieren básicamente 3 tipos de materiales, los cuales se -- pueden dividir de la siguiente manera.

1. Monómeros.
2. Iniciadores.
3. Disolventes.

#### I. Monómeros.

Los monómeros acrílicos son una clase especial de monómeros vinílicos. La unidad estructural, que es común a todos -- los monómeros vinílicos y que es responsable de la habilidad -- para formar polímeros, es el grupo vinílico  $CH_2=C-$ .

El término genérico "polímeros acrílicos", industrialmen -- te significa la polimerización de monómeros no siendo necesari -- mente acrílicos puros, sino que, se introducen monómeros -- vinílicos de otro tipo tales como estireno, vinil tolueno, etc. Para obtener cierta propiedad deseada y/o bajar el costo de -- producción.

Los monómeros acrílicos puros, son inestables y tienden a polimerizar aún a temperatura ambiente con evolución de ca -- lor y algunas veces explosivamente.

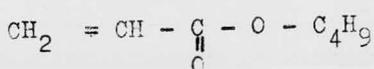
Para prevenir una polimerización prematura, se añaden -- cantidades pequeñas de inhibidores tales como fenoles, hidro -- quinona (HQ), monometil éter de hidroquinona (MEHQ) y 2,6-di -- terbutil 4 metil fenol (BHT).

Estos inhibidores se pueden remover lavando con sosa --- caústica, o si sus niveles son suficientemente bajos, con un -- poco mas de iniciador se puede lograr la polimerización desea -- da en la práctica.

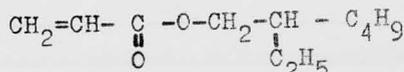
Los Monómeros usados para producir polímeros acrílicos, -- pueden dividirse en:

- a). Acrilatos.
- b). Metacrilatos.
- c). Monómeros funcionales.
- d). Modificantes ó Abaratadores.

Los acrilatos son los ésteres derivados del ácido acrílico, entre los cuales se citan el metil acrilato, etil acrilato, butil acrilato y 2-etil hexil acrilato.

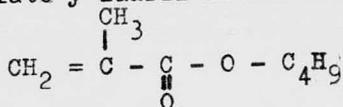


Butil Acrilato

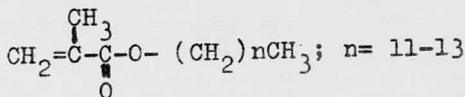


2. Etil Hexil Acrilato.

Por metacrilatos se entienden los ésteres derivados del ácido metacrílico, los más usados en la industria de recubrimientos son el metil metacrilato, etil metacrilato, butil metacrilato y lauril metacrilato.



Butil Metacrilato

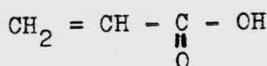


Lauril Metacrilato.

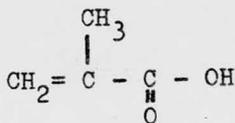
Los monómeros funcionales se caracterizan por contener un grupo funcional reactivo en unión al grupo vinilo (doble unión) que es básico para la polimerización. Estos a su vez se subdividen en 3 secciones, de acuerdo al tipo de grupo funcional que contienen y son:

- Monómeros con grupo carboxilo ó anhídrido.
- Monómeros con grupo de nitrógeno.
- Monómeros con grupo hidroxilo y glicidilo.

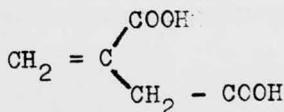
Entre los monómeros con grupo carboxilo o anhídrido se encuentran a los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico y además al anhídrido maleico.



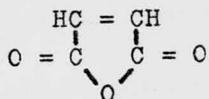
Acido Acrílico



Acido Metacrílico

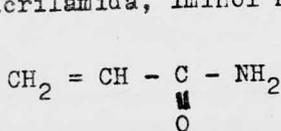


Acido Itacónico

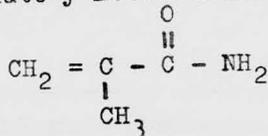


Anhídrido Maleico.

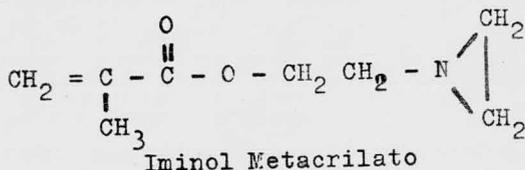
Entre los monómeros con grupo de nitrógeno se citan a la acrilamida, iminol metacrilato y metacrilamida.



Acrilamida

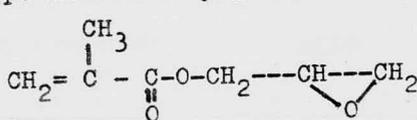


Metacrilamida

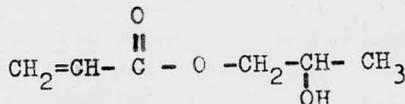


Iminol Metacrilato

En el tercer grupo se encuentran los monómeros con grupo hidroxilo y glicídilo y se nombran los siguientes.

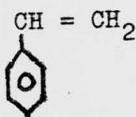


Glicidil Metacrilato

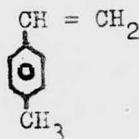


Hidroxi Propil Acrilato

Los monómeros modificantes o abarataadores son usados para bajar el costo u obtener alguna propiedad deseable en el polímero final, entre estos se pueden citar al estireno, vinil tolueno, metil estireno, etc.



-Estireno



Vinil Tolueno

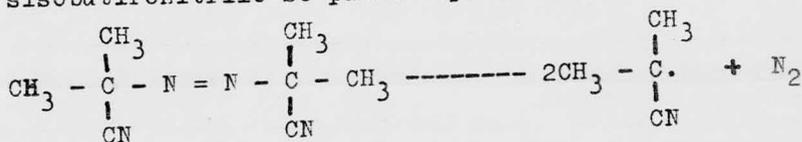
## 2. Iniciadores.

Comunmente se les da el nombre de catalizadores, aunque en realidad no lo son; se comportan como tales e intervienen formando parte en la cadena inicial del polímero y por lo tanto no pueden regenerarse.

Son materiales que se pueden descomponer fácilmente por luz o calor dando radicales libres que inician la reacción de polimerización, normalmente son peróxidos o compuestos Azo

deben por supuesto ser solubles en el solvente empleado.

La descomposición del peróxido de benzoilo y del azobisisobutironitrilo se puede representar de la siguiente forma.



Cada uno de estos compuestos se caracterizan por una temperatura crítica la cual se define como la temperatura a la cual los radicales libres se producen por disociación térmica y por un período de vida media bajo condiciones específicas.

Es necesario seleccionar estos compuestos, para que se descompongan a una velocidad apropiada bajo las condiciones de polimerización y también tener en consideración que los radicales libres generados varían en actividad y eficiencia con respecto a su ataque a los monómeros y a la exclusión de otras reacciones no deseadas. Por ejemplo, se ha demostrado que los radicales derivados del peróxido de benzoilo tienden a atacar las moléculas del polímero en formación, sacando un átomo de hidrógeno de ellas, en mayor proporción que los radicales derivados del azobisisobutironitrilo, por lo que es de esperarse que el peróxido de benzoilo de lugar a la formación de cadenas laterales que influyen en el comportamiento final del polímero.

En la tabla VII se enumeran una serie de iniciadores junto con su temperatura crítica y su tiempo de vida media a diferentes temperaturas.

### 3.4. Disolventes.

La selección del disolvente como seno de polimerización se puede lograr atendiendo ciertos aspectos, tales como reactividad, transferencia de cadena, temperatura de ebullición, punto de inflamación, solubilidad monómero-polímero y costo.

La reactividad, es un factor a considerar de importancia

debido a que de esto depende en gran parte, que las propiedades esperadas del polímero estén o no de acuerdo a la selección de los monómeros pues en caso de que el solvente polimerizara también se obtendría una gran afectación en la estructura molecular final del polímero.

La transferencia de cadena del disolvente sirve en cierto grado, para controlar el peso molecular del polímero, siendo necesario encontrar el disolvente que permita mantener el grado de polimerización deseado.

La temperatura de ebullición del disolvente debe ser superior a la temperatura de polimerización o cocinamiento, esto es para obtener reflujos suaves durante el proceso de reacción y evitar proyecciones.

La solubilidad del monómero en el disolvente debe ser total, así como la del polímero formado, dado que su utilización posterior es a partir del producto tal cual obtenido de la reacción.

Por motivos de seguridad se debe tener conocimiento y prevención contra incendios y explosiones durante la reacción. El punto de inflamación de los disolventes nos da la pauta a seguir.

El costo juega un papel decisivo para procesos en escala industrial; teniendo en cuenta que el disolvente es únicamente un medio que hace posible el manejo de los polímeros, ya que éste se perderá en la aplicación final del recubrimiento (por evaporación), es pues mantenida la idea de utilizar disolventes de bajo costo que permitan cumplir con las especificaciones y requerimientos.

Los disolventes son sustancias que se pueden clasificar de muy diversas formas, ya sea de acuerdo a propiedades, comportamiento, composición química, obtención, velocidad de evaporación, parámetro de solubilidad, rango de destilación, etc.

Atendiendo a su composición química, se clasifican los disolventes de la siguiente manera:

- a). Esteres.
- b). Cetonas.
- c). Alcoholes.

d).hidrocarburos.

e).Eteres del Glicol.

Los ésteres de mayor uso industrial en recubrimientos - son los acetatos de metilo, etilo, isopropilo y butilo normal.

Entre las cetonas se cuentan, la dimetil cetona (acetona) metil etil cetona (MEK) y la metil isobutil cetona (MIBK).

En el grupo de los alcoholes están el metanol, etanol, iso propanol y butanol.

Los disolventes de mayor uso entre los hidrocarburos son los aromáticos destacando el benceno (aunque tóxico, se usa como removedor), tolueno, xileno y las arominas.

Entre los éteres del glicol se citan el éter monometílico del etilen glicol (nombre comercial: Metil Cellosolve), éter monoetílico del etilen glicol (nombre comercial: Cellosolve), éter monobutílico del etilen glicol (Butil Cellosolve), etc.

TABLA VIII.  
PROPIEDADES DE LOS SOLVENTES.

(HIDROCARBUROS AROMATICOS).

	PESO ESPECIFICO	PUNTO DE INFLAMACION		INTERVALO DE DESTILACION °C
		COFA ABIERTA	COFA CERRADA	
BENCENO	0.880	-11	-	79.5- 80.2
TOLUENO	0.871	4	-	110.2-111.0
XILENO	0.867	-	27	137.8-141.1

(ESTERES)

	PESO ESPECIFICO	PUNTO DE INFLAMACION		VELOCIDAD DE EVAPO- RACION.
		°C	COFA ABIERTA	
ACETATO DE METILO	0.907	-1.1		11.8
ACETATO DE ETILO	0.897		4.4	4.1
ACETATO DE ISOPROPILLO	0.868		12.2	5.0
ACETATO DE BUTILO	0.875		32.0	1.0

(ALCOHOLES)

	PESO ESPECIFICO	PUNTO DE INFLAMACION °C COPA ABIERTA	VELOCIDAD DE EVAPO- RACION.
METANOL	0.7924	11.1	6.10
ETANOL			
a)Desnaturalizado	0.8038	18.3	2.38
b)Patente	0.7905	7.2	2.30
PROPANOL	0.8065	32.2	1.100
ISOPROPANOL	0.7910	20.6	2.30
BUTANOL	0.8109	43.9	0.5

(CETONAS)

	PESO ESPECIFICO	PUNTO DE INFLAMACION °C COPA ABIERTA	VELOCIDAD DE EVAPO- RACION.
CETONA DIMETILICA	0.800	15.5	11.6
CETONA METIL ETILICA	0.805	5.5	5.7
CETONA METIL ISOBUTILICA	0.802	27.2	1.6

## TOXICOLOGIA DE LOS MONOMEROS ACRILICOS.

1.- OBSERVACIONES TOXICOLÓGICAS: La toxicidad de los monómeros acrílicos varía de moderada a leve, pueden ser manejados con seguridad y sin dificultad por personal entrenado en el manejo del equipo siguiendo reglas de seguridad establecidas.

El metil y etil acrilato líquidos son moderadamente tóxicos cuando se llegan a ingerir ó cuando se ponen en contacto con los ojos y membranas mucosas o son absorbidos a través de la piel. La córnea es particularmente sensible de dañarse. El más tóxico de los ésteres acrílicos comunes, el acrilato de metilo, tiene una toxicidad comparable a la de la hidroquinona u óxido de etileno. La toxicidad del acrilato de etilo es similar a la del ácido succínico, N-metiletanolamina, ó ciclohexanol. Los acrilatos mayores tienen efectos similares aunque poco más moderados, mientras que el metacrilato de metilo, considerado menos tóxico, es reportado como fuertemente sensible a la piel. Conforme aumenta el peso molecular de los metacrilatos, la toxicidad tiende a valores bajos.

Los vapores de metil y etil acrilato son lacrimógenos e irritantes de las membranas respiratorias, y aún a bajas concentraciones (50-75 ppm en el aire) pueden conducir a serias consecuencias por exposición prolongada. Esta toxicidad se puede manifestar como adormecimiento, dolor de cabeza, y náuseas. Las reacciones alérgicas para individuos sensibles se manifiestan como ardor en los ojos, dolor de cabeza y erupción de la piel. La Conferencia Americana de Higienistas Industriales del Gobierno, ha recomendado como concentración máxima permisible durante 8 horas al día 10ppm y 25ppm de metil y etil acrilato respectivamente. Debido a que éstas cantidades son cercanas al límite más bajo de olor detectable, una buena regla es de que a cualquier rastro de olor o persistencia del mismo son potencialmente peligrosos.

Los vapores de los acrilatos mayores y los metacrilatos son considerablemente menos irritantes. El límite recomendado para el metacrilato de metilo es a una concentración de 100-400ppm en aire; el umbral de olor del metacrilato de metilo es de 32-62ppm en aire.

Entre los ésteres funcionales, como los derivados hidroxialkil se semejan en su relativa baja toxicidad a los grandes metacrilatos, pero los amino-alkil ésteres son del orden del metil y etil acrilato. El t-butilaminoetil y dimetilaminoetil metacrilato son irritantes de la piel lo cual causa enrojecimiento (eritema) puestos en contacto por períodos de 0.5 a 24 horas y leve inflamación (edema), después de 2 horas o más. La destrucción de los tejidos de la piel (necrosis) ocurre y se forman costras las cual al separarse dejan la piel intacta sobre la cual el pelo que la cubría aparecerá posteriormente. No se disponen de datos de los efectos de estos vapores por lo que se deberán tomar precauciones para evitar una exposición indebida, hasta que los resultados específicos sean reportados.

Los ácidos acrílicos y metacrílicos son fuertemente corrosivos a los ojos y la piel. Cuando se ingieren se clasifican como moderadamente tóxicos, del orden del acrilato de metilo, pero pueden causar también quemaduras intestinales severas y daños al tracto gástrico. Son también moderadamente tóxicos en "test" de absorción en la piel y puede ocurrir destrucción de tejidos. Los vapores del ácido acrílico son muy irritantes a los ojos, piel y membranas mucosas, mientras que los del ácido metacrílico son medianamente irritantes a los ojos y tienen poco efecto sobre la piel excepto cierto enrojecimiento (eritema) alrededor de los ojos.

2.- PROTECCION DEL PERSONAL: El personal debe ser rigurosamente adiestrado en el manejo de los procedimientos a seguir. La higiene personal y simples pero efectivas medidas de seguridad se deben de cumplir para evitar intoxicaciones. Debido a la gran sensibilidad de los ojos para los acrilatos pequeños se deberán usar "gafas" para trabajar en sistemas cerrados. Si hubiera peligro de derrames o proyecciones serán necesarias botas protectoras, guantes, delantal, etc.

La ropa sucia y llena de monómero deberá lavarse perfectamente antes de volverse a usar.

Al haber contacto con monómeros acrílicos, los ojos, la piel deben ser lavados inmediatamente con abundante agua y posteriormente una ducha jabonosa. Se debe tener atención médica lo más rápido posible sobre todo si se ha ingerido algún monó-

mero o ha caído en los ojos. El personal que presentase síntomas tóxicos de vapores se deberá llevar a un área no contaminada, manteniéndole arropado y quieto, atendido por un médico. - Los afectados usualmente se recuperan rápido y no existe evidencia de que los efectos tóxicos sean acumulativos.

TABLA I.

ESPECIFICACIONES DE ACRILATOS.

METIL-ACRILATO 6 ETIL-ACRILATO. BUTIL-ACRILATO. 2. ETIL-HEXIL-ACRILATO .

FORMULA	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$
ACIDEZ (como ácido acrílico)	0.009% Max.	0.009% Max.	0.002% Max.	0.02% Max.
AGUA (Método Karl Fischer)	0.15% Max.	0.15% Max.	0.10% Max.	0.15% Max.
INHIBIDOR (MEHQ)	10-20 p.p.m.	10-20 p.p.m.	45-60 p.p.m.	50-70 p.p.m.
COLOR (APHA )	20 Max.	20 Max.	20 Max.	30 Max.
PESO ESPECIFICO(25°C)	0.950	0.917	0.894	0.880
INDICE DE REFRACCION ( a 25°C )	1.4003	1.4034	1.4160	1.4332
PUNTO DE INFLAMACION				
COFA CERRADA	26.6°F	48.2°F	105°F	106°F
COFA ABIERTA	50°F	50°F	120°F	195°F

(51)

TABLA II.

ESPECIFICACIONES DE METACRILATOS.

	<u>METIL</u>	<u>ETIL</u>	<u>BUTIL</u>	<u>ISOBUTIL</u>	<u>LAURIL</u>	<u>ESTEARIL</u>
	<u>METACRILATO.</u>	<u>METACRILATO.</u>	<u>METACRILATO.</u>	<u>METACRILATO.</u>	<u>METACRILATO.</u>	<u>METACRILATO.</u>
ACIDEZ	0.005% Max.	0.02% Max.	0.02% Max.	0.02% Max.	0.02% Max.	0.02% Max.
(Como ác.metacrílico)						
AGUA	0.05% Max.	0.15% Max.	0.10% Max.	0.10% Max.	0.20% Max.	0.20% Max.
(Método K.F.)						
INHIBIDOR	45-65	22-28	22-28	22-28	90-110	90-120
(MEHQ en p.p.m.)						
COLOR	10 Max.	10 Max.	30 Max.	30 Max.	200 Max.	200 Max.
PESO ESPECIFICO	0.939	0.909	0.889	0.882	0.866	0.858
INDICE DE						
REFRACCION	1.4120	1.4116	1.4220	1.4172	1.4440	1.4502
PUNTO DE INFLAMACION						
COPA ABIERTA	55°F	95°F	106°F	120°F	270°F	<300°F

TABLA III.  
ESPECIFICACIONES DE MONOMEROS FUNCIONALES.

INDICE DE REFRACCION (25°C).	DIMETILAMINOETIL METACRILATO.	T-BUTIL AMINOETIL METACRILATO.
COLOR (AFHA).	1.4372-1.4382	1.4395-1.4405
INHIBIDOR (MEHQ).	50 Max.	50 Max.
PUNTO DE EBULLICION (10 m.m.)	2000 p.p.m.	1000 p.p.m.
	68.5°C	100-105°C
HIDROXI-ALKIL-METACRILATO.	2-HIDROXIETIL METACRILATO.	HIDROXIPROFIL METACRILATO.
ACIDO METACRILICO.	96% Min.	96% Min.
INHIBIDOR. (HQ)	3% Max.	3% Max.
COLOR.	180-220 p.p.m.	180-220 p.p.m.
APARIENCIA.	ROSADO.	ROSADO.
	CIARO.	CIARO.

TABLA IV.  
ESPECIFICACIONES DE MONOMEROS CON GRUPO CARBOXILICO.

	<u>ACIDO METACRILICO.</u>	<u>ACIDO ACRILICO.</u>
FORMULA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$
AGUA (K.F.)	0.30% Max.	0.20% Max.
INHIBIDOR (MEHQ)	90-110 p.p.m.	180-220 p.p.m.
COLOR (APHA)	25 Max.	25 Max.
PUNTO DE FUSION	15°C	13.5°C
PESO ESPECIFICO	1.015	1.045
INDICE DE REFRACCION.	1.4280-1.4295	1.4183-1.4198
PUNTO DE INFLAMACION	170°F	155°F

<u>TEMPERATURA</u> ( °C )	<u>PRESION DE VAPOR EN MM.</u>				
	<u>METIL</u>	<u>ETIL</u>	<u>BUTIL</u>	<u>2-ETILEXIL METIL</u>	
	<u>ACRILATO.</u>	<u>ACRILATO.</u>	<u>ACRILATO.</u>	<u>ACRILATO.</u>	<u>METACRILATO.</u>
-20	6.4	2.3	-	-	2.0
-10	12.9	4.6	-	-	4.3
0	23.4	8.7	1.1	-	8.5
10	40.5	16.5	2.1	-	16.0
20	68.2	29.5	4.0	-	29.0
30	109.0	50.5	7.3	-	50.0
210	-	-	-	640	-

PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

	<u>METIL</u>	<u>ETIL</u>	<u>BUTIL</u>	<u>2-ETILEXIL METIL</u>	<u>ETIL</u>
	<u>ACRILATO.</u>	<u>ACRILATO.</u>	<u>ACRILATO.</u>	<u>ACRILATO.</u>	<u>METACRILATO. METACRILATO.</u>
CALOR LATENTE DE EVAPO- RACION (KCAL/MOL)	7.9	8.3	9.1	10.3	8.6 9.5
CALOR DE SUBLIMACION (KCAL/MOL)	-	-	-	-	14.5 -
CALOR DE POLIMERIZACION (KCAL/MOL)	18.8	18.6	18.5	14.5	13.8 13.8
CALOR ESPECIFICO (KCAL/g mol °C)	0.48	0.47	0.46	0.46	0.45 0.45

(20)

TABLA VI.  
SOLUBILIDAD DE MONOMERO Y AGUA A VARIAS TEMPERATURAS.

TEMPERATURA (°C)	SOLUBILIDAD (g./100 g.)					
	METIL ACRILATO		METIL METACRILATO.		ETIL ACRILATO.	
	MONOMERO EN AGUA.	AGUA EN MONOMERO.	MONOMERO EN AGUA.	AGUA EN MONOMERO.	MONOMERO EN AGUA.	AGUA EN MONOMERO.
0	-	1.57	1.85	0.85	-	-
10	-	1.94	1.72	0.99	-	-
20	-	2.32	1.59	1.15	1.51	1.51
30	5.2	2.72	1.50	1.34	1.51	1.51
40	5.2	3.18	1.43	1.56	-	-
50	5.2	3.70	1.43	1.80	-	-
60	5.2	4.39	1.49	2.07	-	-
70	5.2	5.2	1.60	2.38	-	-
80	-	-	1.80	2.74	-	-

TABLA VII.

PERIODOS DE VIDA MEDIA Y TEMPERATURAS CRITICAS DE COMPUESTOS

ORGANICOS TERMICAMENTE INESTABLES.

COMPUESTO	TIEMPO DE VIDA MEDIA		
	TEMPERATURA.		
	CRITICA °C	TEMPERATURA., °C	TIEMPO. (Hrs.)
HIDROPEROXIDO DE tert-BUTILO	110	100	165
		115	21.5
		130	3.2
HIDROPEROXIDO DE CUMENO	100	115	472
		130	113
		145	29
HIDROPEROXIDO DE PARAMENTHANO	100	130	12.5
		145	3.2
		160	0.9
PEROXIDO DE DICUMILO	100	115	12.4
		130	1.84
		145	0.28
PEROXIDO DE DITERTIARI-BUTILO	100	100	218
		115	34
		130	6.4
PEROXIDO DE LAURILO	65	50	54.2
		70	3.38
		85	0.50
PEROXIDO DE p-CLOROBENCENO	75	50	310
		85	2.9
		100	0.5
PEROXIDO DE BENZOILO	70	70	13.0
		85	2.15
		100	0.4
PEROXIDO DE ACETILO	75		
PEROXIDO DE METIL ETIL CETONA	80	85	81.2
		100	16.2
		115	3.6
PEROXIDO DE CICLOHEXANONA	90	85	20
		110	3.85
		115	1.01
		130	0.37

### CAPITULO III. POLIMERIZACION.

#### A). CONSIDERACIONES GENERALES.

Las resinas acrílicas son polímeros hechos de ésteres - monómeros acrílicos, metacrílicos y de monómeros con grupos - funcionales adyacentes (para entrecruzamiento).

Un monómero es una molécula polifuncional capaz de reaccionar consigo misma o con otras moléculas polifuncionales para producir un polímero.

Un polímero es un producto de interreacción de moléculas polifuncionales de alto peso molecular. La conversión de un monómero a un polímero es una reacción de polimerización.

La polimerización de un solo monómero da por resultado un homopolímero, y de la polimerización de diferentes tipos de monómeros resulta un copolímero.

En 1929 W.H. Carothers sugirió una clasificación de polímeros basada en dos grupos: Adición y condensación.

Los polímeros de condensación son aquellos en los cuales la fórmula molecular de la unidad repetitiva en la cadena del polímero ha perdido ciertos átomos presentes en el monómero del cual es formado. Tales átomos se combinan entre si para dar subproductos simples de la reacción como  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ , -- etc.

Los polímeros de adición son aquellos en los cuales no se presenta la pérdida de ésta pequeña molécula.

El mecanismo de polimerización más ampliamente usado en escala industrial para los monómeros acrílicos y compuestos vinílicos es el de radicales libres.

Técnicamente, todos éstos polímeros pertenecen a la familia de los polímeros de adición iniciados por radicales libres.

Estos polímeros se forman por reacciones en cadena, en las cuales los radicales obtenidos de la descomposición térmica de peróxidos, perácidos, etc, atacan al grupo vinilo de los monómeros, formando otro radical libre el cual adiciona varias unidades, formando así la cadena del polímero.

La polimerización por radicales libres consiste de tres etapas principales que son:

1). Iniciación.- Es la formación de uno ó más radicales libres, los cuales atacan a una unidad monomérica formando un intermediario reactivo.

Los radicales libres se pueden generar por luz, calor, radiación de alta energía, o por el uso de peróxidos, perácidos, etc. Los cuales se conocen como iniciadores.

Aunque usados en cantidades catalíticas, estos radicales libres no son catalizadores verdaderos, dado que vienen a formar parte de la cadena de polímero.

El método de iniciación por peróxidos es el más comúnmente empleado en la industria de los recubrimientos, y es el que se usó en el desarrollo de la parte experimental del presente trabajo.



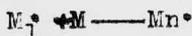
M= Monómero.

I= Iniciador.

R·= Radical libre Iniciador.

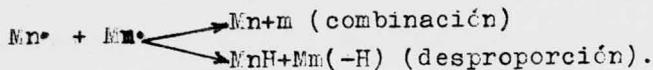
M<sub>1</sub>·= Radical libre del Monómero.

2). Propagación.- Sigue de la iniciación y es la adición de unidades de monómero al sitio reactivo formando así, la molécula de polímero.

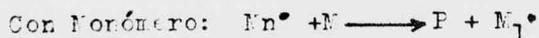


M<sub>n</sub> = Radical polímero con n unidades de monómero.

3). Terminación.- Esta toma lugar cuando los sitios reactivos en la cadena del polímero se convierten inactivos.



Otras etapas en la reacción, principalmente transferencia de cadena y formación de cadenas laterales pueden originarse provocando modificaciones en la cadena final del polímero.



Con Polímero Fuerte:  $M_n \cdot + M \longrightarrow M_n + M \cdot$

$M_n \cdot + M \longrightarrow M_{n+1} \cdot$

Con Solvente:  $M_n \cdot + S \longrightarrow P + S \cdot$

$S \cdot + M \longrightarrow M_1 \cdot$

P= polímero terminado.

S= solvente.

## B). MÉTODOS DE POLIMERIZACIÓN.

Los métodos utilizados a escala industrial para polimerizaciones se dividen en cuatro grupos:

### 1.-Polimerización en masa.

En el proceso de polimerización en masa, el monómero sin diluir se polimeriza con la ayuda de iniciadores para producir un polímero sólido. El monómero en éste caso, actúa también como solvente y los radicales libres iniciadores deben ser solubles en el monómero o mezcla de monómeros.

Conforme la reacción de polimerización se lleva a cabo, la viscosidad aumenta y la transferencia de calor se difi- culta grandemente, lo que provoca un sobrecalentamiento interno, con un pobre control de la distribución del peso molecular del polímero.

Es bastante difícil llevar a cabo este tipo de polimerización en escala comercial y obtener productos uniformes, debido a que las reacciones de polimerización vinílicas son fuertemente exotérmicas. (10-20 Kcal/g mol).

### 2.-Polimerización en solución.

En este proceso se añade un disolvente en el cual son solubles el monómero y el polímero.

La mezcla de monómeros con iniciador son agregados de una manera gradual al reactor. Esta adición depende de la composición de la mezcla de reacción, el tamaño de reactor y la eficiencia del condensador.

La polimerización en solución evita los problemas de transferencia de calor y ayuda a un mejor control de la temperatura logrado por el sistema de reflujo del disolvente.

Las desventajas que acompañan a este método son que los

disolventes retardan la polimerización y actuar como agentes de transferencia de cadena limitando el grado final de polimerización.

Esta es una desventaja si se desean productos de alto peso molecular. En general, la polimerización en solución resulta en productos de bajo o mediano peso molecular,

### 3.-Polimerización en emulsión.

En este sistema, los monómeros emulsionados son puestos a reaccionar. El calor de reacción es absorbido por la fase continua.

Las propiedades del polímero resultante de este proceso se pueden variar ampliamente por la forma de adición de los monómeros, la naturaleza y cantidad de emulsificantes, presencia de agentes transferentes de cadena, y las condiciones de reacción, incluyendo temperatura, concentración, pH y manera de agitación.

### 4.-Polimerización en suspensión.

En este caso, los monómeros polimerizan al estar suspendidos (comúnmente en agua) dando productos en forma de gránulos o perlas. La suspensión se produce por agitación vigorosa de fases. El tamaño de las gotas se determinará por la velocidad de agitación, la tensión interfacial, presencia de impurezas y constituyentes menores en el reactor.

El agua sirve como medio de dispersión y agente transferente de calor para remover el calor de polimerización.

Esta técnica es la de mayor importancia industrial, ya que proporciona un alto grado de control sobre el peso molecular y la distribución de éste en el polímero.

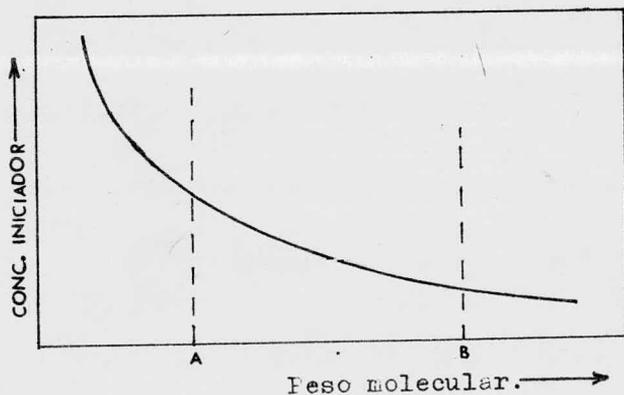
### C).FACTORES QUE INFLUYEN EN LA POLIMERIZACION.

El método usado de polimerización, tiene de hecho una gran implicación sobre las propiedades mecánicas y químicas - así como también estructurales del polímero. El peso molecular del polímero formado, es un reflejo de su forma de preparación puesto que a partir de formulaciones y condiciones de proceso seleccionadas, no es necesario seguir el curso de la reacción por procedimientos analíticos. Los factores más importantes --

que influyen sobre el peso molecular del polímero formado en solución, son los siguientes:

- 1.- Concentración de iniciador
- 2.- Temperatura de polimerización
- 3.- Concentración de monómero
- 4.- Presencia de agentes transferentes de cadena
- 5.- Tipo de disolvente.

A una concentración alta de iniciador, se obtienen polímeros de bajo peso molecular e inversamente, puesto que si en un tiempo dado se da origen a una alta formación de cadenas - estas competirán entre si para unirse con las unidades de monómero disponibles. A menudo se observa, que el peso molecular es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de iniciador. Como una regla general, concentraciones de iniciador hasta de 2% (sobre peso de monómero), son usados en polimerizaciones en solución para dar cadenas de un peso molecular hasta de 30,000.



#### Relación entre concentración de iniciador y peso molecular.

Las etapas de propagación y terminación proceden a velocidades altas o también altas temperaturas, pero la reacción de terminación aumenta más marcadamente que la propagación. - Consecuentemente, la terminación es favorecida a altas temperaturas y además dentro de ciertos límites las altas temperaturas dan polímeros de bajo peso molecular.

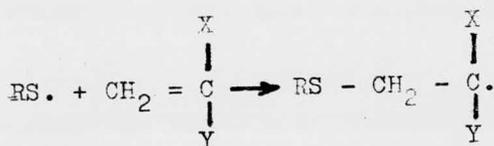
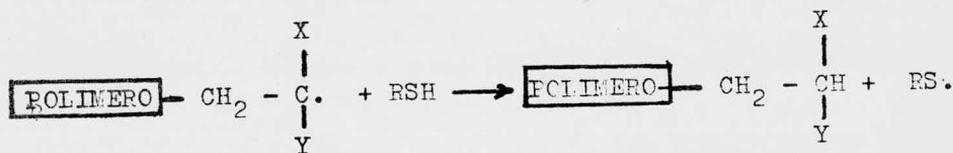
La concentración de monómero influye sobre el peso mole

cular, debido a que en un sistema con solvente, la oportunidad, de que un polímero radical nascente encuentre una unidad monomérica decrecerá con la disminución de la concentración de monómero. Por lo tanto la terminación es más fácil de que ocurra a bajas concentraciones de monómero y estas darán polímeros de bajo peso molecular.

Los polímeros preparados en solución son normalmente usados como tales. El límite inferior del polímero sólido está entre 30-40 %, debido a la necesidad de mantener una viscosidad razonable durante la manufactura.

Los agentes de transferencia de cadenas son usados para reducir además el peso molecular del polímero en formación. Usualmente se llega a un balance entre la concentración del agente de transferencia de cadena, monómero iniciador y la temperatura de polimerización. Este balance se selecciona para dar un mayor control sobre la reacción y mantener la formación a un costo mínimo.

Las funciones del agente de transferencia de cadenas son: limitar el nacimiento de una cadena y comenzar otra. Por lo tanto la velocidad de polimerización se mantiene constante ya que por cada polímero radical perdido, se inicia una nueva cadena. Los más comunes agentes de transferencia de cadena son compuestos que pierden rápidamente un átomo de hidrógeno por ejemplo; los mercaptanos.



Mecanismo de transferencia de cadena.

Los solventes también tienen efecto como agentes de transferencia de cadena. La polimerización en solventes con una alta actividad de transferencia de cadena dan polímeros con el más bajo peso molecular. La capacidad de los solventes y reguladores para funcionar como agentes de transferencia, se puede medir cuantitativamente. La constante de transferencia de cadena se define como la relación de las constantes de velocidad de la reacción de transferencia del solvente y la de la cadena naciente. La actividad de transferencia de los solventes tiene ventajas y desventajas. Los solventes se usan también para tener cierto control sobre el peso molecular, por otro lado, hay impurezas del solvente que afectan las propiedades del polímero.

D). HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS ACRILICOS. PROPIEDADES.

Cuando se formula una resina acrílica, los monómeros deben seleccionarse de tal forma que se obtenga un balance de las propiedades físicas y químicas en el polímero final. Características físicas tales como temperatura de "ablandamiento", esfuerzo de tensión, elongación, etc. De los homopolímeros se deben usar para predecir aproximadamente las propiedades físicas de los copolímeros. A continuación se hará una descripción acerca del comportamiento individual de algunos homopolímeros así como el efecto de otros monómeros vinílicos sobre un sistema acrílico básico.

Metacrilato de metilo.- Cuando éste monómero se polimeriza solo, el homopolímero obtenido es un material muy duro, tiene una alta resistencia al ataque de la gasolina y a derivados del petróleo, pero su resistencia a la humedad es baja. Su resistencia a la degradación por la luz U.V. es excelente.

Metacrilato de butilo.- Este monómero adicionado (polimerizado), con otros proporciona una excelente resistencia a la humedad, sin embargo su efecto de plastificación es limitado.

Acrilato de etilo.- Ayuda a una buena adhesión entre capas y proporciona una alta resistencia al solvente, pero tiene una pobre resistencia al agua, particularmente a bajo hervor es susceptible de quebrarse o agrietarse si se enfría.

Acrilato de butilo.- Tiene propiedades intermedias entre el acrilato de etilo y el acrilato de 2 etil hexilo.

Acrilato de 2 etil hexilo.- Proporciona una excelente re

sistencia al agua en copolímeros como también la resistencia al "agrietado" a bajas temperaturas, pero reduce la resistencia al solvente, adhesión entre capas y la retención del brillo.

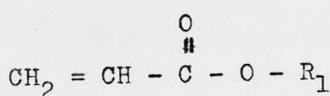
Acido acrílico y ácido metacrílico. - Sus homopolímeros son duros y brillantes, solubles en agua y se descomponen por calentamiento en masas intratables. Estos ácidos se incorporan si el polímero va a curarse con epóxidos derivados del bisfenol A y la epiclorhidrina, además sirven como catalizadores internos para acelerar el curado.

Básicamente se podría resumir que los homopolímeros de ésteres acrílicos (acrilatos), varían desde plásticos elásticos suaves hasta plásticos duros y que los homopolímeros de los ésteres metacrílicos son plásticos más duros, aumentando su flexibilidad en función de la longitud de la cadena lateral pero son apreciablemente manejables al tacto.

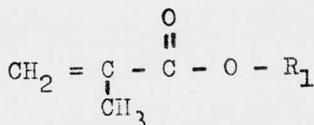
Estireno. - Es incluido muy a menudo en formulaciones acrílicas para reducir el costo. Contribuye proporcionando dureza y resistencia al agua, álcalis, detergentes, humedad, al manchado y al agua salada.

La flexibilidad, estabilidad a la luz y la retención del brillo en exposición de películas decae de acuerdo al incremento del nivel de estireno usado en la formulación.

El cambio en propiedades de los polímeros acrílicos con la naturaleza del alcohol o grupo lateral,  $R_1$ , es reflejado también en la temperatura de "ablandamiento".



Acrilato



Metacrilato

Esta temperatura de "ablandamiento" se define como la temperatura a la cual un polímero cambia del estado vidriado o vidrioso (aspecto vítreo), a un estado gomoso.

Los polímeros acrílicos amorfos a temperatura ambiente, a temperatura suficientemente baja toman las características

del vidrio incluyendo dureza, rigidez y fragilidad.

La temperatura de "ablandamiento" de polímeros y copolímeros se puede determinar calentando las composiciones y observando la temperatura a la cual el polímero cambia del estado vídrico al estado gomoso.

POLIMERO	TEMPERATURA DE ABLANDAMIENTO.
Poli(metil acrilato)	8 C
Poli(etil acrilato)	-22 C
Poli(n-propil acrilato)	-55.5 C
Poli(n-butil acrilato)	-54
Poli(metil metacrilato)	105
Poli(etil metacrilato)	65
Poli(isobutil metacrilato)	48
Poli(n-butil metacrilato)	20
Poli(estireno)	100
Poli(cloruro de vinilo)	75
Poli(acetato de vinilo)	30

Como se puede observar, un incremento en la cadena alifática lateral disminuye la temperatura de "ablandamiento".

Conociendo los valores de la temperatura de ablandamiento de los homopolímeros se puede calcular la temperatura de "ablandamiento" del copolímero aproximadamente utilizando la relación siguiente:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \frac{W_3}{T_{g3}} + \dots$$

$T_g$  = Temperatura de "ablandamiento" del copolímero en °K.  
 $W_1$  = % en peso del monómero 1 en la composición del copolímero.

$T_1$  = Temperatura de "ablandamiento" del monómero 1 en °K.  
 $W_2, T_2$  % en peso y temperatura de "ablandamiento" del monómero 2, etc.

Los valores de  $T_g$  dan información valiosa para la selección de polímeros que se requieren para un uso específico. Por ejemplo, se ha encontrado que los copolímeros que tienen una  $T_g$  de 35°C a 60°C "refluirán" suavemente y tendrán la dureza

necesaria para el proceso requerido por "acabados automotrices termofijos de reflujo", además de cumplir con las propiedades de resistencia requeridas junto con excelente durabilidad.

La temperatura de "ablandamiento" varía de acuerdo al peso molecular promedio del polímero, para el polietilacrilato, se ha estudiado este efecto y se ha observado que la temperatura de ablandamiento incrementa al aumentar también el peso molecular hasta que éste alcanza un valor de más o menos 10,000, entonces se estabiliza la temperatura de ablandamiento para propósitos prácticos.

Con un bajo peso molecular los polímeros son suaves, "pegajosos" y fácilmente solubles en benceno pero menos solubles y más consistentes conforme el peso molecular aumenta.

Es deseable en algunos casos modificar un homopolímero para obtener mejoras en ciertas propiedades tales como flexibilidad, adhesión, elongación o bajar la  $\eta_g$ . Esto se puede lograr incorporando plastificantes; aunque esto es útil en algunos casos, existen otros en los cuales el plastificante tiende a "emigrar" fuera de la película al paso del tiempo provocando que la película base se vuelva quebradiza. Para evitar esto mejor se añade un comonomero plastificante. Sin embargo, se debe tener presente que al aumentar la concentración del comonomero plastificante el esfuerzo a la tensión disminuye y la elasticidad incrementa.

El uso del comonomero plastificante es una gran ventaja en los polímeros acrílicos ya que la plastificación es interna y no se puede presentar la "emigración". Este factor es una de las mejores razones para el avance de los polímeros acrílicos. Un copolímero de metil-metacrilato con etil-acrilato o butil-metacrilato mostrará buena dureza, excelente color y resistencia de éste, un alto orden de resistencia química y durabilidad exterior. La flexibilidad del sistema podría ser mejorada aumentando las cantidades de monómero de etil ó butil. Otras propiedades pueden ser construídas dentro del sistema también, añadiendo pequeñas cantidades de ácido acrílico o metacrílico, se obtiene mejor adhesión y características de compatibilidad en el sistema. La resistencia a la grasa y al disolvente pueden mejorarse con la adición de un pequeño porcen

taje de acrilonitrilo, etc.; la introducción de monómeros éster-acrílicos y metacrílicos ha abierto un amplio campo en los sintéticos y un mayor avance en los polímeros "hechos a la medida".

Considerando la introducción de grupos químicos laterales a través de la cadena del copolímero que serán asiento reactivo para reacciones posteriores de cruzamiento, primero, antes de que se diseñe el polímero, es necesario considerar qué propiedades se requieren en el recubrimiento. Es posible construir dentro del polímero flexibilidad, adhesión, resistencia al disolvente y química, color y retención de éste y durabilidad exterior dependiendo de los monómeros y de los grupos químicos laterales usados. Es necesario considerar las siguientes cualidades que son requeridas para obtener estas propiedades:

- a).-La concentración y naturaleza del enlace químico presente en el sistema es muy importante para que una buena resistencia química pueda ser alcanzada. Los grupos que son favorecidos para obtener la óptima concentración de enlaces son el carbón-carbón ó carbón-nitrógeno, y el más fuerte será el carbón-fluor.
- b).-La estabilidad del sistema es esencial. Las adiciones extras de catalizador ó la presencia de grupos químicos que continúen reaccionando a temperaturas ordinarias, y por lo tanto traigan inestabilidad al sistema tienen que ser evitadas y, si es posible, los grupos químicos tienen que ser construídos dentro del polímero y que reaccionen solamente arriba de cierto intervalo de temperatura ó bajo condiciones que sean favorables a la aplicación particular ó uso final de la pintura.
- c).-Las propiedades de aplicación deben ser tales que una película, libre de defectos, se pueda emplear fácilmente a muchos tipos de superficie. El uso de disolventes caros y de puntos de ebullición bajos no es necesario, y es suficiente un alto contenido de sólidos al aplicarse.

En este respecto, el peso molecular del polímero es el factor más importante, ya que un peso molecular demasiado alto conduce a una muy pobre atomización; por otro lado, si tenemos el peso molecular demasiado bajo, la película tendría una pobre resistencia mecánica,

- d).-El tipo de red del polímero, esto es, la distancia entre los grupos laterales y su longitud determina la impermeabilidad de la película al agua, disolvente y grasa. Por lo tanto, el control de lo que puede ser denominado vagamente como "factor de eslabonamiento cruzado" es de gran importancia.
- e).-Uno de los factores importantes en la actualidad estriba en tener una velocidad de producción cada vez mayor; es necesario, por lo tanto, que los grupos químicos presentes muestren una velocidad de reacción de "curado" más o menos rápida bajo temperaturas razonablemente normales. Es esencial, también, que en las reacciones químicas que se efectúan no se formen grupos secundarios que puedan hacer excesivamente sensible la película.
- f).-Como los materiales que han sido considerados dan, bajo condiciones normales, muy buen color y retención de éste en la película, deben ser tomadas las precauciones contra la introducción de grupos químicos en la molécula o materiales que puedan conducir a la formación de subproductos coloreados en reacciones posteriores. Algunos de estos factores han sido logrados con buen resultado y el mejoramiento continuará según aumente el conocimiento de la química de los polímeros.

Esta nueva familia de resinas acrílicas termofijas posee dos características químicas que son comunes a todos los tipos desarrollados; la primera es que hay presente una "columna vertebral" construida por polimerización por adición de grupos vinílicos, y la segunda es que a través de esta "columna vertebral" hay grupos químicos laterales en espacios latentes que son capaces de posteriores reacciones. Estos productos caen dentro de dos clases principales:

Clase 1.- POLIMEROS ACRILICOS "AUTOCURANTES".

Esta clase de polimeros solamente requieren calentamiento, algunas veces en presencia de rastros de catalizador dentro de cierto intervalo de temperaturas, para forzar a los grupos laterales a que reaccionen. Esto produce una red de polimero, en donde los grupos laterales puedan altamente cruzados

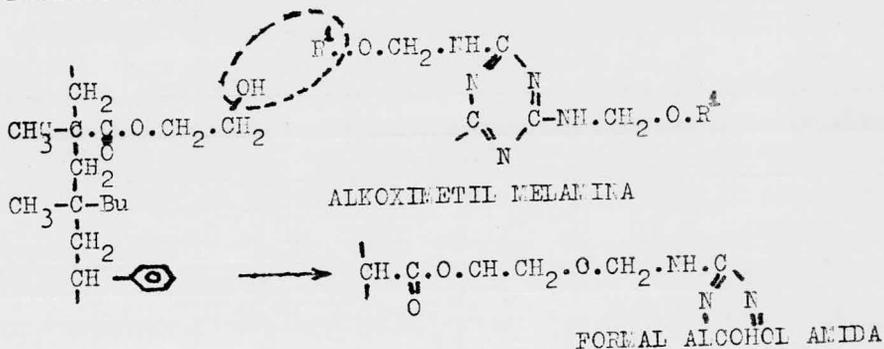
Clase 2.- POLIMEROS ACRILICOS "POTENCIALMENTE REACTIVOS".

Los polimeros de esta clase no son capaces de autoreaccionar a través de los grupos quimicos laterales, sino que necesitan la presencia de un compuesto adicional, que debe ser cuando menos di-funcional, para que el cruzamiento de los grupos quimicos laterales tenga lugar.

A continuación se muestran cuatro sistemas que han sido explotados comercialmente.

SISTEMA	GRUPO LATERAL	TIPO DE MONOMERO	PRODUCTO DE CATALIZADOR	CRUZAMIENTO
A	- CH <sub>2</sub> -OH	ALQUIL HIDROXI-METACRILATO.	ALCOXI AMINO PLAST	ACIDO
B	- CH - CH <sub>2</sub> \ / C	GLICIDIL METACRILATO.	POLIMEROS CARBOXILICOS.	ACIDO O BASICO
C	- C(=O) - OH	ACIDO ACRILICO O METACRILICO.	RESINA EPOXI	BASICO.
D	- CNHCH <sub>2</sub> OH - CNHCH <sub>2</sub> C(=O)    O	METILCI ACRILAMIDA ESTERIFICADA.	EPOXICO	ACIDO O BASICO.

SISTEMA "A".-Polímeros conteniendo hidroxilos cruzados con resinas aminoformaldehido.



La Alkoxy-metil-melamina puede ser hexafuncional en cuanto al cruzamiento de la cadena del polímero.

En el sistema "A", que es ilustrado en la tabla (pag.35), - donde hemos introducido grupos hidroxilos a través de la cadena del polímero con el uso de monómeros como el hidroxietil o hidroxipropil metacrilato, podemos obtener un cruzamiento por posteriores calentamientos de este polímero en presencia de - una resina amino-formaldehido.

La literatura publicada acerca de este sistema sugiere -- que una relación de tres moles de estireno y 1 mol. de butil metacrilato, en combinación con hidroxietil-metacrilato, da - las mejores propiedades a la película. El copolímero conte--- niendo 25% en moles de hidroxietil-metacrilato resulta en el óptimo arreglo de las propiedades de la película.

Para asegurarse de que la reacción entre el grupo carboxí lico y el grupo epoxi se lleve a cabo a una temperatura razo- nable(149°C), es necesario un catalizador básico, como el hi -- droxitrimetil-lauril-amonio ó bicarbonato-hidroxi-etil-trime- til-amonio, pero tienen que ser añadidos momentos antes de -- aplicar el esmalte porque su presencia previa da por resulta- do un sistema de estabilidad limitada. Otra nueva forma de in- troducir grupos catalíticos básicos es añadiendo pequeñas pro- porciones de vinilpiridina en el copolímero, pero esto natural- mente conducirá a una pobre retención del color en el curado.

Desde el punto de vista químico, éste sistema no es tan --

bueno como el anterior debido a que la reacción con el grupo epoxi conduce a la formación de una ligadura éster relativamente débil, que es rápidamente atacada por reactivos químicos. A niveles de solamente de 8% de grupos carboxílicos en el polímero, el factor de cruzamiento es bajo y la resistencia de la película a los disolventes no es muy alta. Esto también parece afectar la flexibilidad de éste sistema en particular; aún incrementando el contenido de etil-acrilato hasta un 50%, solamente se obtiene un ligero mejoramiento en la flexibilidad del polímero cruzado.

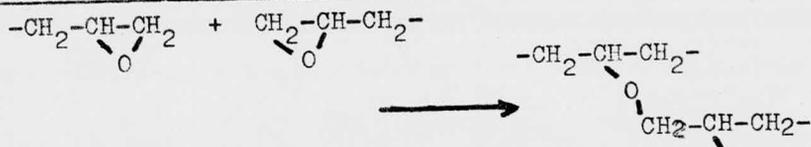
Según la literatura, y partiendo del análisis de muchos productos, comerciales, parece que muchas compañías elaboradoras de resinas acrílicas termofijas emplean el sistema de una mezcla de polímeros conteniendo grupos carboxilos y resina epoxi, aunque la posición de las patentes es muy confusa porque en muchos casos hay pequeñas modificaciones en la composición del monómero y el catalizador básico usado.

El siguiente sistema (B) está basado en el uso de un monómero que contiene grupos glicidílicos que dan por resultado grupos laterales epoxi o glicidílicos con algunos grupos hidroxilos en la cadena; posiblemente la inclusión de una pequeña cantidad de ácido acrílico o metacrílico parece ser general, y en caso particular la inclusión de una amina polimerizable dará por resultado un polímero conteniendo grupos oxiranos y grupos aminos como sitio de cruzamiento.

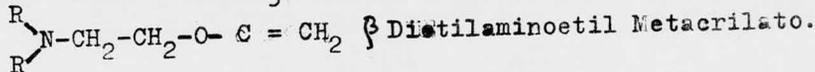
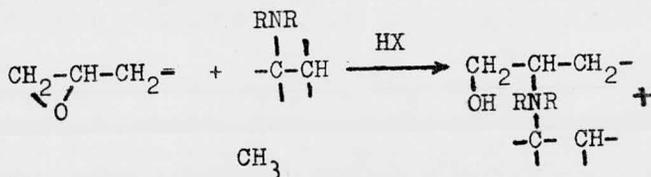
La diferencia importante de éste sistema y el "D" también es que el polímero mismo es autopolimerizable, es decir, no requiere otros materiales conteniendo grupos funcionales particulares. En muchos casos, sin embargo, resinas epoxi o resinas amino-formaldehído son recomendadas para mejorar ciertas propiedades, tales como flexibilidad, adhesión ó resistencia a la corrosión.

SISTEMA "B", - Polímeros conteniendo grupos glicidílicos como material potencial de cruzamiento.

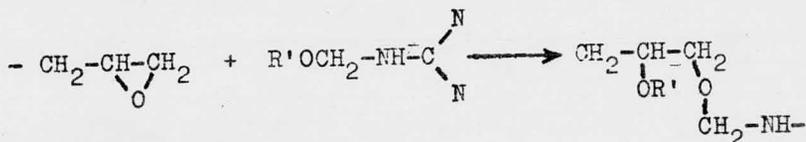
CON GRUPOS GLICIDILICOS O EPOXI:



CON GRUPOS AMINOS:

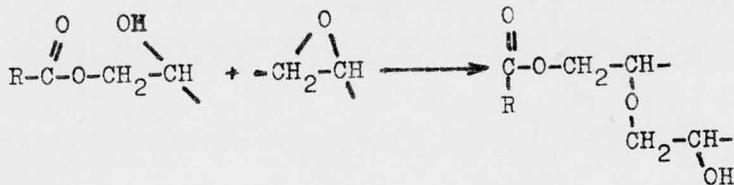
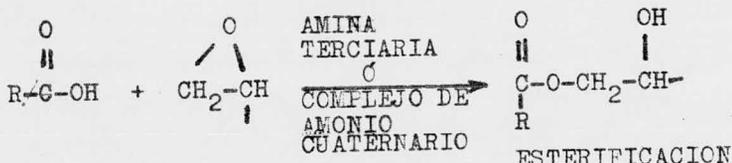


CON RESINA AMINO-FORMALDEHIDO:



El producto, en combinación con 20% de una resina amino-formaldehído butilada, horneada a 149° C por 30 min, da mayor dureza, retención de color, retención de brillo, flexibilidad y resistencia a los álcalis, que un sistema alquidal-melamina de buena calidad.

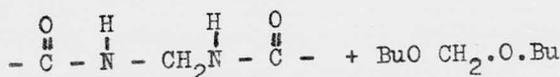
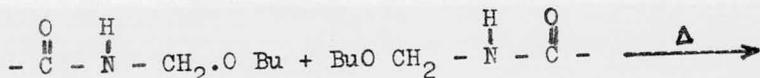
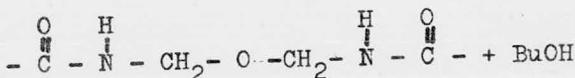
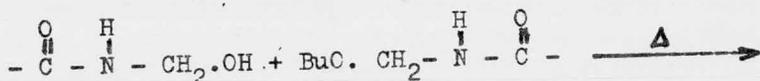
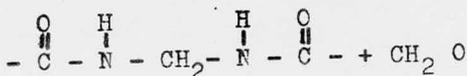
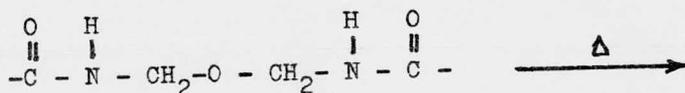
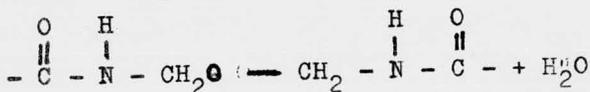
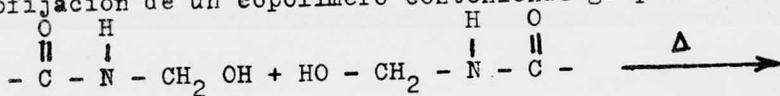
SISTEMA "C".- Reacción entre un polímero conteniendo grupos carboxilos y una resina epoxi.



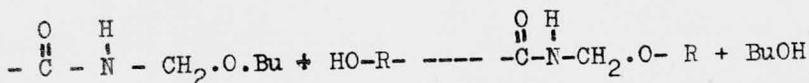
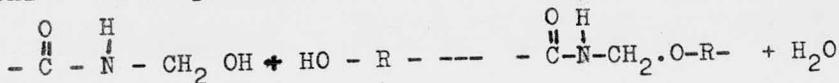
Este sistema muestra ventajas en comparación con los mencionados anteriormente respecto al número de reacciones que necesita para formar una estructura altamente cruzada. Desafortunadamente este factor, su reactividad, también es un punto crítico, debido a que los grupos glicidílicos tienden a reaccionar a temperaturas normales en presencia de ácido, grupos aminos u otros materiales.

Consecuentemente este sistema mostrará muy a menudo pobre estabilidad, a menos que sean seguidas precauciones adecuadas. El punto más crítico es el costo del monómero glicídico.

SISTEMA "D".- Reacciones típicas que se efectúan en la termofijación de un copolímero conteniendo grupos metilol.



Con resinas que contienen hidróxidos, como alquidálicas, epoxi ó varios polioles resinosos, la correacción es posible.

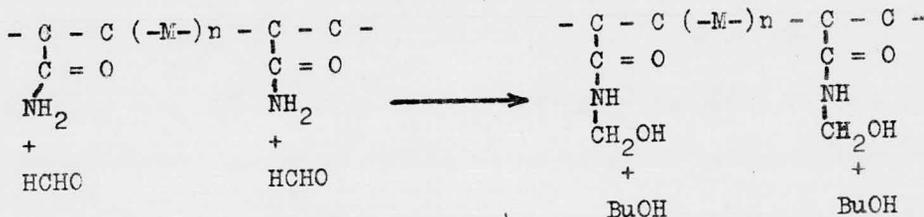


Las ecuaciones anteriores pueden ser la corrección de resinas de melamina, amídicas, amínicas, fenólicas, y de urea.

La gran variedad de reacciones químicas que éste sistema puede sufrir y la fuerte naturaleza de las ligaduras formadas sitúa este particular sistema de la familia de polímeros acrílicos termofijos. Se puede decir que es un sistema similar al ya bien establecido amino-formaldehído, solamente que en éste

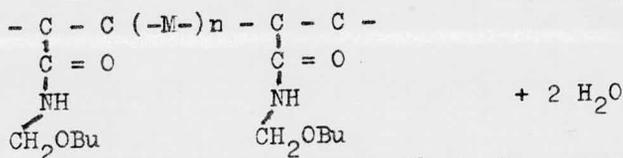
caso una gran variedad de polímeros sintéticos conteniendo grupos aminos puede ser preparado para dar productos con una amplia diferencia de propiedades físicas y químicas.

SISTEMA "E".- Estos productos resultan de la reacción de una cadena larga de interpolímeros que contienen grupos laterales amídicos con formaldehído, que darán por resultado productos conteniendo grupos laterales butoximetil y metilol. Los grupos amídicos son introducidos en el polímero por el uso de monómero de acrilamida o metacrilamida. La formación y naturaleza química de estos productos es:



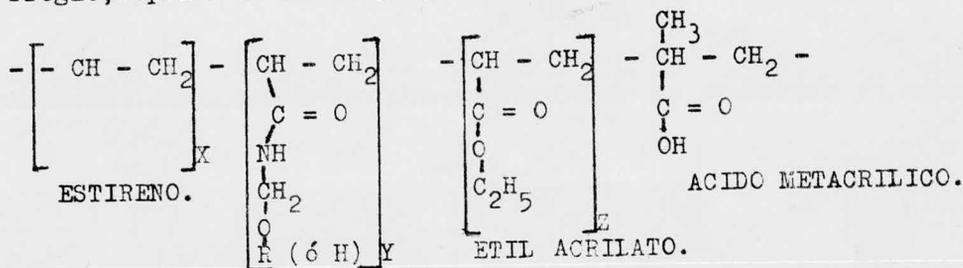
REACCION CON FORMALDEHIDO

ETERIFICACION CON BUTANOL



Según la eterificación de los grupos metilol con alcohol butílico avanza bajo condiciones ácidas, así también avanza el curado final de la resina, una pequeña proporción de grupos carboxílicos son introducidos dentro del polímero por el uso de ácido metacrílico.

Los grupos funcionales que están presentes en un típico interpolímero de estireno, etil-acrilato y acrilamida son mostradas más adelante. El número de unidades de monómero y su arreglo, depende de la carga y del curso de la polimerización.



ALCOXIMETILACRILAMIDA.

Los productos son soluciones claras en xilol-butanol con excelente estabilidad, como los grupos químicos presentes son reactivos solamente dentro de cierto intervalo de temperatura. Al Aplicar sobre una superficie y hornear a una temperatura -- aproximada de 160-170°C por 20-30 min., el curado se efectúa y se obtiene una película químicamente resistente debido a un alto cruzamiento. Como las resinas son también bastante compati -- bles y además es factible cruzar las cadenas con otros siste -- mas, se presenta un amplio margen de formulación para el fabri -- cante de pinturas.

TABLA IX

COMPARACION DE LOS METODOS DE POLIMERIZACION.

METODO DE POLIMERIZACION

CARACTERISTICAS DE LA TECNICA.

Polimerización en masa.

La disipación de calor es difícil. El polímero es obtenido como un sólido que se debe disolver o dispersar antes de usar.

No es usada en general, para preparar polímeros para recubrimientos.

Polimerización en solución.

La temperatura de polimerización se controla por reflujo del solvente. El polímero se obtiene en forma de solución que se puede usar como tal y el método es ampliamente usado para preparar polímeros vinílicos y acrílicos.

Polimerización en suspensión.

El calor de polimerización es controlado fácilmente. El polímero es aislado por coagulación y se contamina con estabilizantes, etc.

Polimerización en emulsión.

a). Fase continua acuosa

La polimerización es rápida, con un peso molecular mayor del que es posible por la técnica en solución. La distribución del peso molecular es menos amplia en este caso que en el de solución. La emulsión se puede usar directamente en algunos sistemas de pinturas.

Son posibles ciertos copolímeros que presentan dificultad en solución.

b). Fase continúa no acuosa

El polímero se obtiene en forma hidrofóbica.

La técnica se puede aplicar para la preparación de soluciones de polímeros, por la adición de disolventes, después de que la polimerización se ha completado.

Este método da las siguientes ventajas sobre la técnica de solución: mejor control y dispersión de calor, distribución del peso molecular menos amplia, y control de la tendencia de copolimerización de los monómeros por el uso de surfactantes monoméricos o poliméricos.

TABLA X

COMPARACION ENTRE PLASTIFICACION INTERNA Y EXTERNA DE UN  
POLIMERO.

PLASTIFICACION INTERNA

El componente plastificante está unido químicamente en la película y por lo tanto no se pierde en exposición, etc.

El comonomero plastificante es algunas veces más caro que un simple plastificante externo.

Las propiedades mecánicas a menudo fallan a altas concentraciones de comonomero.

PLASTIFICACION EXTERNA.

El plastificante puede emigrar de la película causando pérdida de brillo conforme pasa el tiempo y/o pobre adhesión al sustrato. Por otro lado un plastificante temporal o fugitivo seleccionado se volatizará después de formada la película, esto puede ser ventajoso, por ejemplo, en Sistemas de Látex.

La modificación a una formulación es lograda fácilmente usando diferentes cantidades de plastificante o por una combinación de éstos.

La eliminación de solvente se favorece debido a que el plastificante mantiene la superficie de la película en movimiento y alivia tensiones durante el secado.

El plastificante externo es efectivo sobre un amplio rango de temperaturas.

Se requiere usualmente menos plastificante externo (en peso) y las propiedades deseables del polímero original no se pierden tanto como con la plastificación interna.

TABLA XI

VENTAJAS DEL USO DE ESTERES ACRILICOS EN COPOLIMEROS.

<u>PROPIEDAD</u>	<u>MONOMEROS APLICABLES</u>
Incrementa la velocidad de polimerización.	Butadieno Cloruro de vinilo Ftalato de dialilo
Mejora la estabilidad a la luz U.V. y calor.	Cloruro de vinilideno Estireno Cloruro de vinilo Acetato de vinilo
Mejora la solubilidad	Acrilo nitrilo Cloruro de vinilideno
Mejora la compatibilidad con otras resinas, plastificantes, etc.	Aerilonitrilo Butadieno Estireno
Aumenta la adhesión	Butadieno Cloruro de vinilideno Estireno
Aumenta la resistencia a la abrasión	Butadieno
Produce conversiones más altas	Dienos
Mejoran la copolimerización de dos monómeros que solos tardan en reaccionar.	Acetato de vinilo: Butadieno. Acetato de vinilo: Cloruro. Acetato de vinilo: Aceites secantes. Acetato de vinilo: Estireno. Acetato de vinilo: Benzozato de vinilo. Estireno: Cloruro de vinilo. Cloruro de vinilideno: Isobutileno. Acrilonitrilo: Esteres maleicos.

TABLA XII  
EFEECTO DE CIERTOS MONOMEROS EN LOS RECUBRIMIENTOS

<u>Propiedad de la película</u>	<u>Monómeros que ayudan.</u>
Durabilidad exterior.	Acrilatos y metacrilatos.
Dureza	Metacrilato de metilo. Estireno. Acrilamida y metacrilamida. Acidos acrílico y metacrílico.
Resistencia al ensuciamiento	Acrilonitrilo. Metacrilamida.
Brillo	Estireno. Constituyentes aromáticos.
Retención de color	Acrilatos y metacrilatos.
Claridad	Acidos acrílicos y metacrílico Acrilatos y metacrilatos de <u>ca</u> <u>dena larga.</u>
Flexibilidad	Acrilato de etilo. Acrilato de Butilo. Acrilato de 2.etilhexilo.
Resistencia al solvente y a la grasa	Acrilonitrilo. Acrilamida y metacrilamida. Acido metacrílico. Acido acrílico.
Resistencia al agua	Estireno. Metacrilato de metilo. Acrilatos y metacrilatos de <u>ca</u> <u>dena larga.</u>
Resistencia al detergente y a la cámara salina (salt spray).	Estireno. Vinil-tolueno.
Resistencia al manchado	Acrilatos de cadena corta. Metacrilatos de cadena corta.

TABLA XIII

PROPIEDADES DE POLIMETACRILATOS Y POLIACRILATOS .

<u>POLIMETACRILATOS</u>	<u>ESFUERZO A LA TENSION</u>	<u>ELONGACION (%)</u>
Metil	9000 lb/in <sup>2</sup>	4
Etil	5000 "	7
Butil	1000 "	230

---

<u>POLIACRILATOS.</u>		
Metil	1000 lb/in <sup>2</sup>	750
Etil	33 "	1800
Butil	3 "	2000

TABLA XIV

DURABILIDAD EXTERIOR DE LOS POLIMEROS ACRILICOS.

<u>ESTER</u>	<u>METACRILATO</u>	<u>ACRILATO</u>
Metil	Muy bien	Pobre
Etil	Excelente	Regular
i-Butil	Excelente	Bueno
n-Butil	Excelente	Excelente
2-Etil-Hexil	-	Muy bien

TABLA XV

COMPARACION DE PROPIEDADES DE ESTIRENO Y METACRILATO  
DE METILO.

<u>PROPIEDADES</u>	<u>ESTIRENO</u>	<u>METACRILATO DE METILO</u>
Dureza	Alta	Muy alta
Resistencia a la humedad	Buena	Baja
Resistencia al manchado	Buena	Regular
Estabilidad a la luz	Baja	Excelente
Retención de brillo	Regular	Excelente

## CAPITULO IV.

### CONCEPTOS DE DISEÑO.

La gran mayoría de las resinas obtenidas en la industria de los recubrimientos se preparan a partir de diferentes tipos de monómeros, donde cada uno proporciona una propiedad deseable al polímero final. Los mismos procesos generales de polimerización citados en el capítulo III son aplicables a la mezcla de monómeros, sin embargo existen ciertas complicaciones y desviaciones en las cuales el formulador de recubrimientos debe poner especial atención para lograr un producto acorde con las necesidades.

La velocidad total de polimerización depende de la velocidad a la cual los radicales reaccionan con los monómeros y de la concentración de radicales, los cuales a su vez depende de la velocidad de formación y destrucción de tales radicales. Por lo tanto el peso molecular depende de, tanto la velocidad de formación de radicales así como de la interrupción de la cadena polímero-radical ya sea por destrucción del radical o por "transferencia de cadena". En una polimerización típica, la vida de un radical es del orden de segundos durante los cuales, varios cientos de unidades monoméricas se suman a la cadena del polímero. La concentración de radicales es de alrededor de  $10^{-8}$  ó  $10^{-9}$  molar.

Es lógico pensar que diferentes tipos de monómeros tendrán distintas velocidades de reacción con varias especies iniciadoras y del mismo modo los radicales formados tendrán también, distintas reactividades con los monómeros involucrados. Así, por ejemplo si se polimerizan el cloruro de vinilo y un éster acrílico, el acrilato con su mayor velocidad de reacción formará un polímero mucho más rápido que el cloruro de vinilo y por lo tanto en la etapa primera de polimerización se formarán cadenas ricas en unidades de éster, en cambio en la etapa final las cadenas serán ricas en unidades de cloruro de vinilo. En el caso de ésteres maleicos, se encuentra el problema de una muy difícil homopolimerización, sin embargo si se añade un segundo monómero tal como cloruro de vinilo el copolímero se forma rápidamente.

Es por lo tanto, necesario entender y controlar éstas selectividades para poder preparar polímeros satisfactorios.

La reactividad de varios monómeros y su habilidad potencial para formar copolímeros se ha establecido de una manera cuantitativa usando dos tipos de convenciones.

Se supone que la conducta de un centro activo depende solamente del grupo terminal, esto es, de la última unidad de monómero adicionada a la cadena, y es independiente de la longitud de la cadena y de la composición total del polímero.

Bajo estas condiciones, únicamente dos tipos de centros activos existirán en la copolimerización de dos monómeros, y procederán cuatro reacciones a distintas velocidades.

REACCION	VELOCIDAD
1). $M_1^\bullet + M_1 \rightarrow M_1^\bullet$	$K_{11} [M_1^\bullet] [M_1]$
2). $M_1^\bullet + M_2 \rightarrow M_2^\bullet$	$K_{12} [M_1^\bullet] [M_2]$
3). $M_2^\bullet + M_2 \rightarrow M_2^\bullet$	$K_{22} [M_2^\bullet] [M_2]$
4). $M_2^\bullet + M_1 \rightarrow M_1^\bullet$	$K_{21} [M_2^\bullet] [M_1]$

( A )

Donde:  $M_1$  y  $M_2$  son los monómeros 1 y 2.

$M_1^\bullet$  y  $M_2^\bullet$  grupo radical final en la cadena del polímero. Las velocidades de desaparición de los dos tipos de monómeros son dadas por:

$$- \frac{d[M_1]}{dt} = K_{11} [M_1^\bullet] [M_1] + K_{21} [M_2^\bullet] [M_1] \quad \text{---(B)}$$

$$- \frac{d[M_2]}{dt} = K_{12} [M_1^\bullet] [M_2] + K_{22} [M_2^\bullet] [M_2]$$

Si suponemos que la concentración de radicales  $M_1^\bullet$  y  $M_2^\bullet$  permanece constante, es decir, que la velocidad de conversión de un radical  $M_1^\bullet$  a uno  $M_2^\bullet$  es igual a la velocidad de conversión de un radical  $M_2^\bullet$  a uno  $M_1^\bullet$ , tenemos que:

$$K_{21} [M_2^\bullet] [M_1] = K_{12} [M_1^\bullet] [M_2] \quad \text{---(C)}$$

Y si definimos  $r_1 = K_{11}/K_{12}$  y  $r_2 = K_{22}/K_{21}$ .

Obtenemos la conocida "ecuación del copolímero", por combinación de las ecuaciones (B) con (C), y es:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] [M_1] + r_2 [M_2]} \quad \text{---(D)}$$

Valores de  $r_1$  y  $r_2$  han sido calculados para una gran cantidad de pares de monómeros, por diversos autores. En la tabla siguiente se dan valores para ciertos pares de monómeros de acuerdo a Frank y Walling (Chem. Rev. 192, 1950).

Una lista completa de valores de  $r_1$  y  $r_2$  se puede encontrar en la colocación siguiente, Young, L. J., J. Polymer Science, 54, 411-455 (1961).

MONOMERO	MONOMERO	$r_1$	$r_2$	T°C
$M_1$	$M_2$			
Acrilato de Butilo	Estireno	0.15	0.48	25
"	Estireno	0.19	0.76	60
"	Acrilo Nitrilo	1.005	1.003	60
"	Dimetil-Itaco-			
	nato	0.40	0.94	-
"	Cloruru de Vi-			
	nilo	4.4	0.07	45
Acrilato de Etilo	Estireno	0.19	0.79	50
"	Estireno	0.20	0.80	70
"	Estireno	0.48	0.80	80
"	Acrilo Nitrilo	0.95	0.44	80
Metaacrilato de -				
Metilo	Estireno	0.5	0.5	60
"	Estireno	0.49	0.54	99
"	Acrilo Nitrilo	0.05	6.0	-
"	Metacrilamida	1.65	0.49	70
"	Ac. Metacrílico	0.3	1.5	-
"	Cloruro de Vini			
	lo	0.60	1.8	-
"	Acetato de Vi-			
	nilo	20.0	0.015	-
"	Anhidrido Ma-			
	leico	6.7	0.020	-
Acrilamida	Ac. Acrílico	0.60	1.43	25
"	Ac. Acrílico	1.38	0.36	60
"	Acrilo Nitrilo	1.357	0.875	30
Estireno	Acetato de Vi-			
	nilo	55.0	0.01	-
"	Butadieno	0.7	1.40	-
Acrilo Nitrilo	Acetato de Vi-			
	nilo	4.0	0.060	-

La ecuación (D) relaciona la composición del copolímero formado a cualquier instante,  $d[M_1]/d[M_2]$ , de una mezcla polimerizante de dos monómeros a concentraciones  $[M_1]$  y  $[M_2]$ , por medio de dos parámetros  $r_1$  y  $r_2$ . Estos parámetros se evalúan experimentalmente usando al menos dos alimentaciones conocidas y con la ecuación (D). Las relaciones de reactividad relativa  $r_1$  y  $r_2$  son simplemente la razón de dos constantes de velocidad de la reacción de una cadena con una unidad monomérica dada ya sea de su propio tipo o con su comonómero

Es de notarse que un valor de  $r_1 = K_{11}/K_{12} > 1$  indica que un radical reacciona más rápidamente con el monómero de su propio tipo que con el otro, y un valor de  $r_1 < 1$  indica que tal radical reacciona con el monómero de su propio tipo más lentamente que con el otro monómero. Así si tenemos la mezcla del estireno ( $M_1$ ) con el metacrilato de metilo ( $M_2$ ) ( $r_1 = 0.52$  y  $r_2 = 0.46$ ), cada radical reaccionará alrededor de dos veces más rápido con el monómero opuesto.

Si tomamos valores de  $r_1$  y  $r_2$  de la tabla anterior de  $M_1 = \text{Estireno}$  ( $r_1 = 55.0$ ) y  $M_2 = \text{Acetato de Vinilo}$  ( $r_2 = 0.01$ ).  $M_1$  reaccionará alrededor de 55 veces más rápido con  $M_1$  que con  $M_2$  y  $M_2$  reaccionará 100 veces más lento consigo mismo que con el estireno ( $M_1$ ).

En el caso donde la velocidad reactiva de las cuatro constantes es igual, es decir  $K_{11}/K_{12} = K_{21}/K_{22}$  ó  $r_1 = 1/r_2$  ó  $r_1 r_2 = 1$ , la adición de unidades monoméricas  $M_1$  ó  $M_2$  depende de la concentración de los monómeros en la mezcla de alimentación y la misma relación se mantiene en el copolímero formado. Esto sería una copolimerización ideal, y la "ecuación del copolímero" se reduciría a  $d[M_1]/d[M_2] = r_1[M_1]/[M_2]$ .

Si cada radical reaccionara exclusivamente con el monómero contrario del cual se formó, se formaría una cadena alterna de monómeros independientemente de la composición de la alimentación, y la ecuación del copolímero se simplificaría a  $d[M_1]/d[M_2] = 1$ .

La gran mayoría de los casos tratados caen entre el sistema ideal y el alterno,  $0 < r_1 r_2 < 1$ . Existiría una tercera posibilidad, si cada radical se uniera exclusivamente a su propio monómero, por lo que se formaría una mezcla de dos homopolímeros, esto implicaría que  $r_1$  y  $r_2$  fueran mayores que la

unidad. Tal caso no es conocido.

Debido a que las constantes de velocidad para las etapas de iniciación y terminación no aparecen en la ecuación (D), esto nos indica la no dependencia de la composición del polímero sobre la velocidad total de polimerización y también sobre la fuente de radicales libres iniciantes de la polimerización.

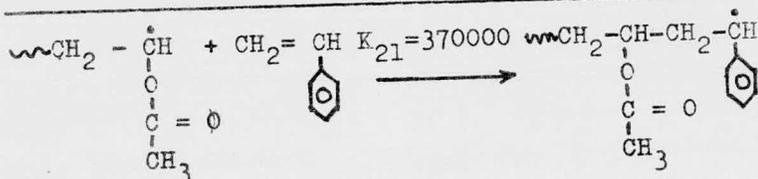
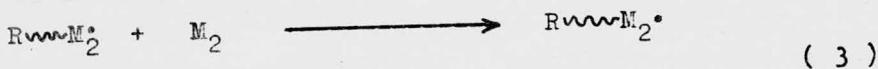
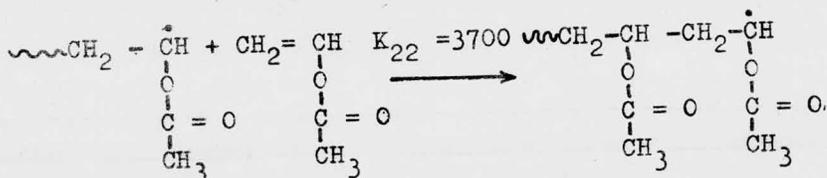
También, debido a que dichas constantes de velocidad se refieren a un medio de reacción específico se ha puesto atención sobre el efecto que ocasionaría un cambio de tal medio sobre las relaciones de reactividad relativas. Se han hecho experimentos exhaustivos con el sistema estireno-metacrilato de metilo adicionando pequeñas cantidades de agua, etilbenceno, dodecil mercaptano o hidroquinona o ya sea cambiando el medio de reacción de monómeros puros a soluciones de tales monómeros en acetato de etilo, benceno o acetonitrilo, o en metanol, un solvente en el cual el polímero precipita tan pronto como es formado; el hecho de que la ecuación (D) sea aplicable en todos estos casos es una demostración de la insensibilidad al cambio de medio.

La conclusión general, de que un simple par de "relaciones de reactividad relativas" es suficiente para describir la copolimerización de dos monómeros bajo todas las condiciones a una temperatura particular quizás no es sorprendente. El cambio de medio ejerce un enorme efecto sobre las reacciones polares a través de los fenómenos de solvatación y de la constante dieléctrica sobre las fuerzas electrostáticas entre iones. En contraste, los radicales orgánicos usuales excepto cuando reaccionan químicamente por "transferencia de cadena", muestran poca interacción con el solvente y las velocidades de reacción que siguen la vía de radicales libres tienen poca sensibilidad a los cambios del medio.

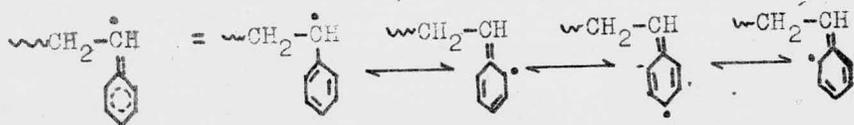
Esta conclusión permite la simplificación del tratamiento extendiendo la utilidad de la ecuación de copolimerización. Además indica la discusión del significado de las "relaciones de reactividad relativas" solamente en función de las estructuras de los monómeros y radicales.



de acetato de vinilo ( reacción ( 4 ) ):



El radical de estireno (como un sistema conjugado) puede existir en varias formas mesoméricas:

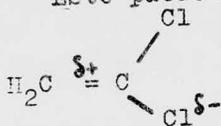


y es, por lo tanto estabilizado fuertemente por resonancia -- éste caso no se da con el acetato de vinilo. Esto explica el efecto donante de electrones del anillo aromático en el estireno y el efecto absorbedor de electrones del grupo acetato en el acetato de vinilo.

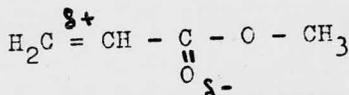
Los valores de  $e$  están relacionados a los factores eléctricos debidos a cargas inducidas de los grupos sustituyentes en los carbonos de la doble unión.

Los sustituyentes que son deficientes en electrones (electrófilos) tales como  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{NO}_2$ , y  $-\text{CN}$  tienden a aceptar electrones e inducen una carga positiva a la doble unión del monómero.

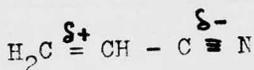
Esto puede representarse de la siguiente manera:



Cloruro de vinilideno



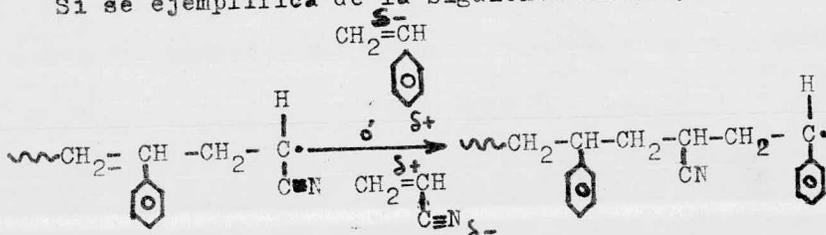
Acrilato de metilo



Acrilo nitrilo

Los sustituyentes que son ricos en electrones como,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_3$ , y  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  tienden a donarlos y dar justamente el efecto contrario.

Si se ejemplifica de la siguiente manera,



se ve que el radical aceptador de electrones añade para si mismo una molécula de estireno más bien que una de acrilonitrilo si tiene que seleccionar entre las dos.

En resumen, se puede decir que los sustituyentes ricos en electrones tienden a donarlos y dar valores de  $e$  negativos. Por otro lado los sustituyentes deficientes en electrones tienden a aceptarlos y dar valores de  $e$  positivos.

La copolimerización procede más rápidamente entre monómeros con una diferencia grande de los valores de  $e$ . Una gran diferencia en valores de  $Q$  y similares valores de  $e$  provocan una copolimerización difícil.

La adición de un monómero con un valor pequeño de  $Q$  en una cadena-radical y con una alta resonancia de estabilización dará de una baja a una alta forma de energía o de un estado estable a uno inestable, lo cual por razones termodinámicas es indeseable. Este es el porqué el cloruro de vinilo o

el acetato de vinilo no copolimeriza con el estireno.

El estireno-butadieno, cloruro de vinilo-acetato de vinilo, cloruro de vinilideno-éster acrílico son pares de monómeros los cuales tienen valores idénticos de  $Q$  y  $e$  y forman copolímeros casi ideales.

A continuación se da una tabla de valores de  $Q$  y  $e$  y según Price y Alfrey.

Acrilatos y otros	$Q$	$e$
Acido Acrílico	1.08	1.09
Acrilato de metilo	0.43	0.73
Acrilato de etilo	0.34	0.58
Acrilato de n-butilo	0.43	0.53
Acrilato de 2.etil hexilo	0.36	0.74
Estireno	1.00	-0.80
Acetato de vinilo	0.03	-0.30

Metacrilatos y otros	$Q$	$e$
Acido metacrílico	2.37	0.83
Metacrilato de metilo	0.74	0.40
Metacrilato de etilo	0.64	0.50
Metacrilato de n-butilo	0.74	0.39
Metacrilato de t-butilo	0.71	0.32
Metaerilato de hexilo	0.91	0.31
Metacrilato de laurilo	0.74	0.20
Metacrilato de hidroxietilo	0.80	0.20
Metacrilato de hidroxipropilo	0.79	0.20
Metacrilato de isobutilo	0.77	-0.04
Acrilonitrilo	0.13	1.19
Acril-amida	1.18	1.30
Metacrilamida	1.46	1.24

## PARTE EXPERIMENTAL.

La polimerización de compuestos acrílicos es altamente exotérmica. El calor de polimerización de los ésteres del ácido acrílico es del orden de 18-20 Kcal/mol; y de los ésteres del ácido metacrílico es de 12-13 Kcal/mol., de aquí que la temperatura y la polimerización se acelere al llegar a cierto intervalo de temperaturas, por lo que es esencial remover el calor rápidamente. Además la reacción puede violentarse cuando grandes volúmenes de monómero de concentración elevada están presentes.

El método más conveniente de controlar la polimerización acelerada debida a la reacción inicial, es añadir solo una porción de los monómeros con disolvente al comienzo de la reacción y después que la polimerización de la carga inicial ha disminuido, el resto de los monómeros y disolventes se añade a un gasto tal que permita un fácil control de la reacción.

El tamaño de la carga inicial varía con la composición de la mezcla de monómeros, el tamaño del reactor y la eficiencia del condensador y de la chaqueta de enfriamiento.

Generalmente, la carga inicial no es menor de 1/10 de la mezcla total de monómeros y no mayor de 1/3 de ésta. El tiempo requerido para llevar a cabo la polimerización varía de 15 minutos a 1 hora, dependiendo del sistema de monómeros que va a ser usado. La adición del resto de monómeros se empieza tan pronto como la reacción inicial de polimerización ha terminado o disminuido, y puede llevarse a cabo a gasto constante de 1 a 3 horas. Usualmente, sin embargo, 2 horas son suficientes. Los disolventes de polimerización se pueden añadir en varias formas. Para la preparación de polímeros de bajo peso molecular, es preferible añadir todo el disolvente en el reactor con la carga inicial de los monómeros. Comúnmente, el disolvente total se mezcla con los monómeros totales y ésta mezcla se divide en carga inicial y carga de adición. Para muy altas viscosidades, resultado de altas concentraciones de polímero ó polímeros de alto peso molecular, es a menudo aconsejable retener una parte del disolvente hasta el final de la reacción.

La cantidad de catalizador usado varía de 1-2% basado en los monómeros. La cantidad exacta depende de un número de factores vistos anteriormente. El catalizador es generalmente, aunque no necesariamente, disuelto en los monómeros para asegurar una relación constante de catalizador-monomero en las primeras etapas de la polimerización.

El peróxido de benzoilo, que es el que empleamos en el laboratorio, se descompone rápidamente a temperaturas superiores a 90°C. Por lo tanto, cuando las polimerizaciones en solución se llevan a temperaturas superiores a los 90°C, el catalizador quedará completamente destrozado después de varias horas y consecuentemente perderá sus efectos de iniciador antes de que la conversión de monómero a polímero haya alcanzado un valor práctico. Por ésta razón, es común añadir catalizador adicional a la mezcla polimerizable durante el curso de la polimerización; la cantidad de catalizador en cada adición subsecuente puede ser de 1/4-1/2 de la cantidad usada en la carga inicial.

Para polimerización en disolventes con punto de ebullición superior a los 100°C, la primera adición de catalizador debe ser hecha de 2-3 horas después que se haya completado la adición de los monómeros y después cada 2 horas, hasta que la polimerización haya alcanzado el valor deseado de peso molecular.

## EQUIPO EMPLEADO PARA LAS REACCIONES:

- A). Un matraz de tres bocas.
- B). Una mantilla eléctrica con regulador de corriente.
- C). Una bureta graduada.
- D). Un termómetro de mercurio.
- E). Un agitador eléctrico de velocidad variable.
- F). Un condensador de vidrio de reflujo.
- G). Una línea de gas inerte ( $\text{CO}_2$ ).

Se elaboraron en el laboratorio 3 tipos de interpolímeros que ejemplifican, dos de ellos, el cambio en propiedades al variar la composición de los monómeros así como el entrecruzamiento, (Cross-Linking), que se lleva a cabo de dicho polímero terminado con los agentes "curantes" por ejemplo, resinas Melamina-formaldehído, Urea-formaldehído, epóxicas, etc. El tercer interpolímero nos muestra la ausencia de grupos reactivos dentro de su estructura por lo cual no puede reaccionar con otros grupos reactivos ni "auto-reaccionar" por lo que dicho polímero se utiliza como un recubrimiento de tipo termoplástico.

### ELABORACION DEL POLIMERO A.

Consta de los siguientes monómeros junto con sus concentraciones.

	<u>Partes</u>
Estireno	30
Acrilato de hidroxí Etilo	10
Acrilato de 2.Etil Hexilo	30
Metacrilato de Metilo	16
Metacrilato de Butilo	12
Acido Metacrílico	2
Peróxido de benzoilo	1.2
Xileno	62
Butanol	10

### PROCEDIMIENTO:

- A). Se instala el equipo de reacción y sus accesorios de acuerdo a la figura #I.
- B). Se carga el xileno al matraz y se mantiene a reflujo hasta alcanzar una temperatura de  $110 \pm 5^{\circ}$  aproximadamente.
- C). Se mezclan los monómeros junto con el peróxido de benzoilo, cuidando que éste se disuelva perfectamente.
- D). Se empieza a añadir la mezcla de monómeros al matraz con agitación sobre un período de 2 horas.
- E). Se continúa reaccionando la mezcla por un tiempo adicional de 5 horas para lograr que la conversión sea lo mejor posible.
- F). Se reduce con el butanol sobrante de la fórmula, se enfría y se filtra.

LAS PROPIEDADES DE ESTE POLIMERO SON:

Aspecto transparente.

Viscosidad (tubos Gardner): U

Sólidos : 58.2 %.

Color (colorímetro Gardner): 1.

No. Acido: 6.6 ml de KOH/g de resina.

ELABORACION DEL POLIMERO B.

Consta de los siguientes monómeros junto con sus concentraciones.

	<u>Partes</u>
Estireno	40
Acrilato de 2.Etil Hexilo	30
Metacrilato de Metilo	15
Metacrilato de Butilo	7
Acido Metacrílico	10
Peróxido de Benzoilo	1.2
Xileno	83
Butanol	10

Se procedió de la misma forma que en el caso anterior (A) y la resina tiene las siguientes propiedades:

Aspecto transparente.

Viscosidad (Gardner): N.

Sólidos: 51.5 %.

Color (Gardner): 1

No. Acido: 7.5 mg de KOH/g resina.

#### ELABORACION DEL POLIMERO C.

Este polímero se elaboró con los siguientes monómeros y -  
concentraciones.

	<u>Partes.</u>
Metaacrilato de Metilo	90.0
Metaacrilato de Laurilo	10.0
Peroxido de Benzoilo	0.35
Tolueno	200.0
Metil Etil Cetona	86

#### PROCEDIMIENTO.

- A). Se instala el equipo empleado al igual que en los anteriores casos.
- B). Se mezclan los monómeros junto con 0.15 partes de peróxido de benzoilo y 170 partes de tolueno únicamente como disolvente guardando las 30 partes restantes, así como también las 0.20 partes restantes de peróxido de benzoilo., Se debe cuidar la disolución completa del iniciador.
- C). Se carga el matraz con la mezcla anterior y se procede a calentar lentamente a reflujo por un tiempo de una hora, hasta llegar a una temperatura de 97°C, manteniendola ahí por 1/2 hora más.
- D). Se disuelve la parte restante de peróxido de benzoilo en el tolueno también sobrante y se empieza a adicionar muy lentamente, de tal forma que la adición completa dure un tiempo de 4 horas y la temperatura no pase de 100°C.

E). Se refluja 1 hora adicional, se reduce con Metil etil Cetona y se filtra.

Las propiedades obtenidas al analizar esta resina son:

Aspecto transparente.

Viscosidad (Gardner): U.

Sólidos: 35%

Color (Gardner): 1

No. Acido: 0.1mg. de KOH/g resina.

Las resinas (A) y (B) se probaron con una resina de Melamina-Formaldehído Butilada (MF) (agente cruzante) a una relación de 70/30.

En el caso del polímero (A) los grupos reactivos laterales de la cadena son en su mayor parte los hidroxilos (OH) derivados del acrilato de hidroxietilo.

En el caso del polímero (B) los grupos reactivos laterales de la cadena son los carboxilos (-COOH) derivados del ácido metacrílico.

Después de ser horneadas las películas respectivas a 140° C por 20 minutos se les checó lo siguiente:

PROPIEDADES DE LA PÉLICULA HORNEADA.

POLIMERO	AGENTE CRUZANTE	DUREZA SWARD	ADHESION S/PRIMER	IMPACTO AL CONTRARIO (In/lb)
A (70 partes)	30(partes) MF	34	Bien	5
B (70 partes)	30(partes) MF	42	Excelente	< 1

El aumento en contenido de estireno en el polímero (B) provoca que al ser aplicado dé un recubrimiento con mayor dureza (SWARD) pero sea una película menos flexible que el polímero (A), lo cual se refleja en la prueba de Impacto y dureza.

En el caso del polímero (C), éste carece de grupos potencialmente reactivos laterales por lo cual dicha resina es incapaz de reaccionar con otros agentes o autorreaccionar.

Normalmente éste tipo de polímeros (termoplásticos) son mezclados con porciones adicionales de plastificante (externos) tal como Butil Bencil Ftalato o Dioctil Ftalato y algún derivado de la celulosa por ejemplo: Acetato Butirato de Celulosa -- (CAB) para darle resistencia al agrietamiento a la película.

Comparativamente éste tipo de lacas con las de Nitrocelulosa son mejores, pero esencialmente en la retención de color -- después de larga exposición a la intemperie y brillo.

Se preparó un "panel de prueba" con el polímero (C). Se horneó a 140°C por 30 minutos dando las siguientes propiedades:

<u>POLIMERO</u>	<u>DUREZA</u>	<u>ADHESION</u>	<u>BRILLO (20°)</u>		
			<u>SIN PULIR</u>	<u>PULIDA</u>	<u>APARIENCIA</u>
C	H	Excelente	70	90	Espejo

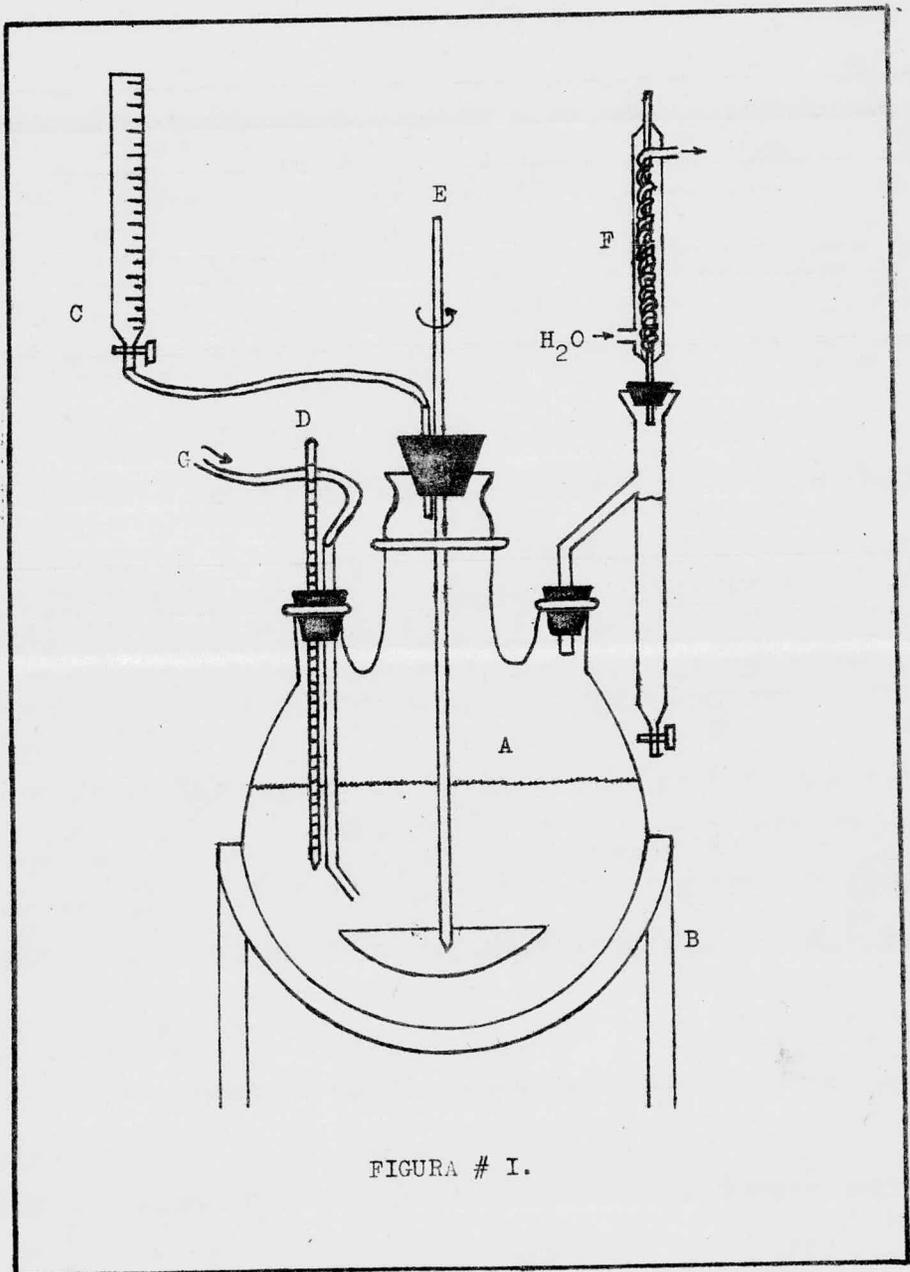


FIGURA # I.

FIGURA # I

- A.- Matraz de tres bocas.
- B.- Mantilla eléctrica.
- C.- Bureta graduada.
- D.- Termómetro de mercurio.
- E.- Agitador eléctrico.
- F.- Condensador de vidrio.
- G.- Línea de CO<sub>2</sub>.

## CAPITULO V.

### APLICACIONES Y PROPIEDADES DE LOS POLIMEROS ACRILICOS.

Los polimeros acrílicos tienen un amplio campo de aplicación tanto en forma de polímero termoplástico como termofijo.

Los polímeros acrílicos termoplásticos se usan como acabados protectores para metales pulidos tales como latón, plata y aluminio. Debido también a su escasa reactividad se pueden dispersar en dicho polímero una gran variedad de pigmentos para dar acabados coloridos.

Uno de los primeros grandes usos, desde el advenimiento de éste tipo de polímero (termoplástico) a escala industrial es en la fabricación de "lacas automotrices de reflujo" las cuales reemplazaron satisfactoriamente a las "lacas de nitrocelulosa" empleadas con anterioridad.

Esencialmente todas las lacas usadas actualmente en acabados originales están basadas en un polímero duro de metacrilato de metilo con un plastificante externo, aunque en ciertos casos se prefiere un plastificante interno que polimeriza junto con el metacrilato de metilo. La incorporación del plastificante previene el agrietamiento de la película durante el ciclo de enfriamiento. Este polímero (polimetacrilato de metilo) tiene una buena resistencia a la gasolina y a las manchas de aceite.

Comparativamente tratadas las lacas de nitrocelulosa con las acrílicas, éstas tienen una mejor retención de color y brillo después de exposición al exterior.

La laca acrílica tiene la tendencia de dar un bajo brillo y mala apariencia al ser aplicada (por "spray"), por lo que en la industria automotriz se ha recurrido al método de "bake-sand-bake", el cual consiste en:

- A). Aplicar la laca y forzar su secado a baja temperatura (aproximadamente 80°C).
- B). Eliminar con lija muy fina todas las imperfecciones de apariencia, así como también partículas de polvo o tierra sobre la película de laca.
- C). Someter la película a un rehorneo a temperatura más alta (alrededor de 150°C) durante el cual la laca "refluja" a un acabado suave y altamente brillante.

Este nuevo método ha resultado muy uniforme además de ser altamente durable ya que la superficie se encuentra libre de microfracturas.

Los polímeros termoplásticos del tipo metacrilato, solos o en combinación con resinas de silicón producen recubrimientos resistentes a las altas temperaturas.

Los polímeros acrílicos mederadamente duros, solos o en combinación con nitrocelulosa y plastificantes se usan en pinturas en aerosol.

La maquinaria y equipo el cual es expuesto a vapores químicos u otras atmósferas corrosivas son frecuentemente recubiertos con lacas termoplásticas en combinación con gomas cloradas.

Los polímeros acrílicos termofijos mantienen además de las propiedades de los termoplásticos, otras adicionales como son:

- A). Aplicación a un mayor contenido de sólidos.
- B). Mejor compatibilidad con otras resinas, especialmente las de grupos reactivos tales como melamina, triazina y epóxicas.
- C). Mejor tenacidad de la película.
- D). Mejor resistencia a los agentes químicos tales como ácidos, álcalis y solventes.
- E). Buena resistencia al ensuciamiento de la película en exposición al exterior.
- F). Mejor apariencia después de aplicación y horneado.

Debido a que éste tipo de polímeros tienen grupos funcionales reactivos se debe tener cuidado en seleccionar los pigmentos y extendedores usados, así como también chequear su "estabilidad en envase" para prevenir geles prematuros los cuales son irreversibles.

Algunas de éstas resinas tienen un alto contenido ácido y son particularmente no estables con extendedores básicos tales como cromatos o con pigmentos de óxido de zinc.

Actualmente el mecanismo de "curado" hidroxil-melamina es el aceptado en la industria automotriz debido a que la temperatura necesaria para el entrecruzamiento de los grupos es

baja relativamente (130°C aproximadamente), además de que la mezcla melamino-acrílico da una mayor durabilidad.

En recubrimientos metálicos la pigmentación usual establece la adición de un % de aluminio en polvo (hojuelas) dependiendo el tono del color del tamaño de la hojuela. Para un control de la distribución del aluminio en la película se requiere un balance de solventes de poca polaridad.

Una de las demandas más nuevas y mayores de los polímeros acrílicos termofijos es la aplicación en láminas u hojas metálicas. En esta aplicación el metal es recubierto y después tratado hasta darle su forma final. Los requerimientos necesarios de este recubrimiento son muchos y severos, por ejemplo, la aplicación del material líquido es por líneas continuas o semi continuas, seguidas de un horneado que varía de 10 minutos entre 175°C a 205°C y a veces solamente segundos a temperaturas de 260°C a 275°C. Después de este breve horneado las láminas son enrolladas hasta darles su forma final aún estando calientes. Durante este proceso el recubrimiento debe resistir impactos y no debe sufrir agrietamientos al enrollarse. Finalmente el recubrimiento debe poseer buenas propiedades de resistencia y buena durabilidad al exterior.

Para aplicaciones donde la durabilidad exterior no es un factor primordial (por ejemplo: envases, juguetes, etc.) los acrílicos que contienen grupos carboxilos son entrecruzados con diepóxidos del tipo Bisfenol-A. Estos recubrimientos proporcionan una tenacidad similar a los acrílicos termofijos. Sin embargo la presencia de residuos del Bisfenol-A que tienen alta sensibilidad a la luz ultra-violeta provocan el "calleo" de dicho recubrimiento.

## CAPITULO VI.

### CONCIUSIONES.

El diseño de un sistema de polímeros para uso en una aplicación específica requiere el conocimiento de los conceptos teóricos y prácticos de la química de los polímeros. Cada componente en el sistema contribuirá para producir el material deseado. Sin embargo, como en la mayoría de los productos comerciales es usualmente necesario cumplir ciertos requisitos, se buscará entonces, la mejor combinación de todas las propiedades que cumplan satisfactoriamente con éstos.

Haciendo uso de los principios desarrollados en los capítulos anteriores es ahora posible hacer un diseño directo de los polímeros acrílicos a usarse como recubrimientos en base solvente, evitando al máximo el sistema de "Trial and error".

Los varios componentes del sistema de polimerización -- deberán ser considerados y varios sistemas específicos de polímeros deberán revisarse y compararse.

Los componentes, propiedades y condiciones descritas a continuación son las más encontradas comunmente y son por lo tanto de primera importancia por su efecto en el acabado del polímero.

A). COMPONENTES: Tipos de monómeros y sus concentraciones, solventes, agentes transferentes de cadena e iniciadores.

B). PROPIEDADES: Resistencia química, flexibilidad, dureza, compatibilidad y relación sólidos-viscosidad.

C). CONDICIONES: Temperatura de reacción, contenido de no volátiles y relación y manera de adición de los monómeros.

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

1. "ACRYLICS AND ACRYLONITRILE". Polymers Paint and Colour Journal. Abril 7, 1976. Pag. 295-298.
2. ALFREY, T., Jr., BOHRER, J.R., y MARK, H. "COPOLYMERIZATION", Intersci. Publishers, New York, -- 1952.
3. "APPLICATION OF THERMOPLASTIC AND THERMOSETTING ACRYLICS", Official Digest, Agosto 1964. Pag. 134-151.
4. AYREY, G., Chem. Rev., 13, 6, 645. Diciembre 1963.
5. BILLMEYER, F.W., "TEXTBOOK OF POLYMER CHEMISTRY", Intersci. Publishers, N.Y. 1957.
6. "CHEMISTRY OF ACRYLIC SOLUTION POLYMERS". Official Digest, Agosto 1964. Pag. 92-134.
7. CHRISTENSON, R.M. y HART, D. Official Digest, 33 No. 437, 684 (1961).
8. "CONCEPTS INVOLVED IN DESIGNING ACRYLIC COPOLYMERS IN SOLUTION", J. Paint Technology Vol. 42, No. 545, Junio de 1970. Pag. 335-351.
9. D'ALELIO, G.F. "FUNDAMENTAL PRINCIPLES OF POLYMERIZATION", John Wiley & Sons, N.Y. 1952.
10. FLORY, P.J., "PRINCIPLES OF POLYMER CHEMISTRY", Cornell Univ. Press, (1953).

11. "FUNDAMENTAL OF ACRYLIC POLYMERS", Paint and --  
Varnish Production, Julio de 1973, pag.19-27.
12. GOLDING, B., "POLYMERS AND RESINS", D. Van Nostran  
Co., Princeton, N.Y., pag.448 (1959).
13. MAYO, F.R. y WALLING, C., Chem. Rev. Pags. 192----  
287 (1950).
14. O'BRIEN, J.I. and GORNICH, F., Journal of the Am.  
Chem. Soc. 77, 4757 (1955).
15. PROUT, F., Official Digest, 36, No.475 (1964).
16. RIDDLE, E.H., "MONOMERIC ACRYLIC ESTERS", Rein-  
hold Publishing, Co., New York. (1954).
17. SCHILDKNECHT, C.E., "VINYL AND RELATED POLYMERS"  
John Willey and Sons, New York. Pag.297 (1952).
18. SHERWOOD, P.W., Industrial And Engineering Chem.  
Vol.54, No.10, Octubre, 1962, pag.37-42.
19. STORAGE AND HANDLING OF ACRYLIC AND METHACRY--  
LIC ESTERS AND ACIDS". Rohm & Hass Company, Spe-  
cial Products Dept., Marzo de 1966.
20. STRAIN, D.E., U.S. 2,173,005 (sept.12,1939) to  
E.I. Dupont de Nemours & Co.
21. "THERMOSETTING ACRYLICS FOR METAL FINISHING"  
Metal Finishing, Mayo de 1976, pag.79-82.

22. VOGEL, H.A., BITTLE, H.G., U.S. 2, 870, 116 -  
(Enero 20, 1959). To Pittsburgh Plate Glass -  
Co.
23. VOGEL, H.A., BITTLE, H.G., And CHRISTENSON, R.  
M., U.S. 2, 870, 117 (Enero 20, 1959). To Pitts  
burgh Plate Glass Co.
24. WYNSTRA, J., KURKJY, P., And REINKINS, H.N. -  
Ind. Eng. Chem. 52, 325 (1960).
25. YOUNG, L.J., J. Polymer Sci., 54, 411-455 (1961).