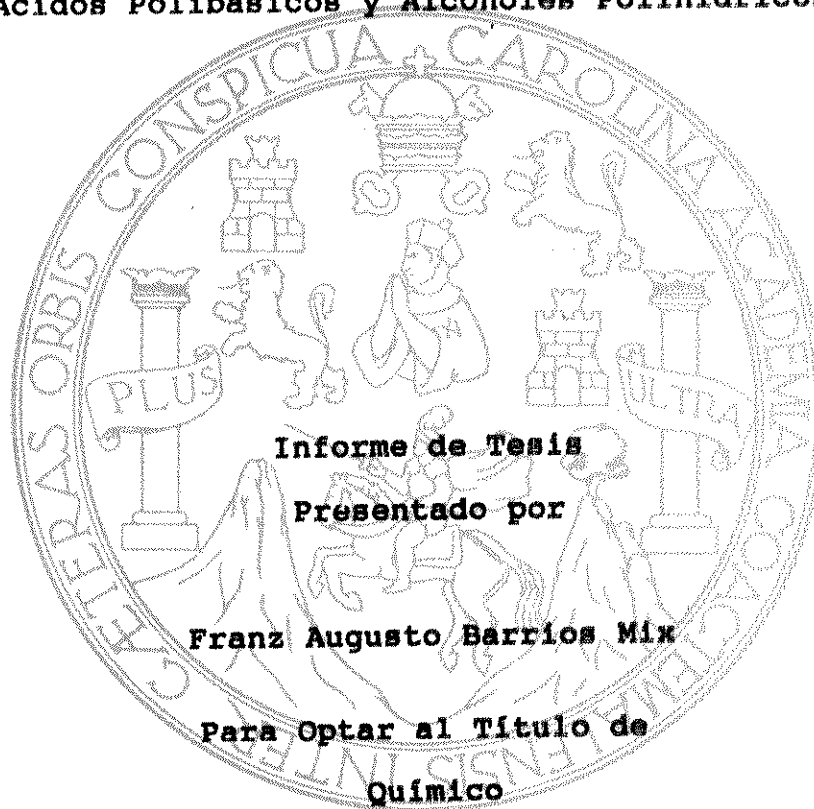


UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

Síntesis de Esteres Polimericos a Partir de: Acidos Grasos,
Acidos Polibásicos y Alcoholes Polihidricos.



PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

Guatemala junio 1997

06
T(1819)
C.4

**JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA**

DECANO	LIC. JORGE RODOLFO PEREZ FOLGAR
SECRETARIO	LIC. OSCAR FEDERICO NAVE HERRERA
VOCAL I	LIC. MIGUEL ANGEL HERRERA GALVEZ
VOCAL II	LIC. GERARDO LEONEL ARROYO CATALAN
VOCAL III	LIC. RODRIGO HERRERA SAN JOSE
VOCAL IV	BR. ANA MARIA RODAS CARDONA
VOCAL V	BR. HAYRO OSWALDO GARCIA GARCIA

DEDICATORIA

A DIOS Y A MI PAIS GUATEMALA

A LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA

A mis papas

Augusto Barrios M.
Irma S. Mix de Barrios

A mi esposa

Karla Elgueta de Barrios

A mis Hermanos

Juan, Fernando e Ilka

A mi otra familia

Dr. Roberto Elgueta
Walkyria de Elgueta
Gustavo Elgueta

A mis queridos abuelitos

Graciela de Barrios
Franz Mix

Con imborrable memoria

Martinita

AGRADECIMIENTOS

A MIS PROFESORES

"Hueso y médula" de esta Regia Institución Universitaria y verdaderos pilares de nuestra formación. Especialmente a Licda. Jeannete Wyler, Licda. María del Carmen Bran, Licda. Diana Pinágel, Adolfo León Gross, Miguel Angel Herrera. Ojalá el tiempo me permita devolverle a mi país aunque sea un poco de todo lo que me han dado.

A MI ASESOR DE TESIS

Licda. Diana Pinágel

A FULLER Y CIA DE C. A. , especialmente al Ing. Rafa Godoy por el apoyo de siempre.

A todos mis compañeros del Departamento de Química Orgánica.

INDICE

I	RESUMEN.....	pag	3
II	INTRODUCCION.....	pag	4
III	ANTECEDENTES.....	pag	6
IV	JUSTIFICACION.....	pag	58
V	OBJETIVOS.....	pag	59
VI	HIPOTESIS.....	pag	60
VII	MATERIALES Y METODOS.....	pag	61
VIII	RESULTADOS.....	pag	71
IX	DISCUSION.....	pag	77
X	CONCLUSIONES.....	pag	85
XI	RECOMENDACIONES.....	pag	88
XII	REFERENCIAS.....	pag	91
XIII	ANEXOS.....	pag	96

I RESUMEN.

El interés final en realizar este trabajo de síntesis esta enfocado a fomentar y dirigir la producción de materias primas para la industria de recubrimientos orgánicos en Guatemala. Adecuado es el establecimiento de un laboratorio de formulación y control de calidad de materias primas dentro del esquema organizacional de una planta productora de estos polímeros.

Al iniciar este trabajo se recopilaron los fundamentos teóricos sobre la química y las fases del procedimiento en la producción de poliésteres derivados de ácidos grasos, ácidos dibásicos y alcoholes polihídricos, diseminados en varias fuentes de información, para aplicarlos posteriormente a su síntesis a nivel de laboratorio. En forma específica se planteó un proceso de formulación y síntesis, y se aplicó a la preparación de una resina alquídica mediana en aceite a partir de aceite de soya, aceite de castor deshidratado (higuerillo), anhídrido ftálico como ácido dibásico y glicerol como alcohol polihídrico. Los aceites y el glicerol pudieron obtenerse como productos nacionales. La formulación inicial se planteó con un exceso de grupos OH (R) de 1.24 y se determinó experimentalmente el No ácido en el punto de gelación del sistema. En base a lo anterior se obtuvo el valor real de la constante de funcionalidad promedio del sistema y una segunda formulación para un posterior cocinamiento que fue realizado tres veces. Los productos se llevaron hasta una especificación de No ácido de 10 y bajo las mismas condiciones de reacción del primer cocinamiento fueron cortados finalmente en solvente mineral a un 50 % de sólidos. El procedimiento de síntesis fue validado mediante la reproducibilidad en las propiedades finales del polímero, obtenida en las tres preparaciones finales.

II. INTRODUCCION.

Los ésteres poliméricos obtenidos de la reacción de ácidos monobásicos, ácidos dibásicos y polioles han sido utilizados ampliamente en la fabricación de pinturas alquídicas, llamadas también pinturas de aceite (el término "resinas alquídicas" se aplica también a esta clase de polímeros).

La naturaleza de este trabajo es introductorio porque recopila los fundamentos teóricos desarrollados en relación a la naturaleza química y preparación de estos polímeros. Al mismo tiempo se presenta una metodología y una técnica de síntesis de laboratorio que puedan ser aplicadas a la investigación de nuevas resinas alquídicas y al análisis de sus materias primas.

El alcance de la información obtenida es importante para la producción de alquídicos, porque el trabajo inicial de laboratorio dentro de una operación a gran escala permite: Analizar las materias primas utilizadas para la fabricación de estos productos, realizar los ajustes convenientes en las formulaciones ya establecidas cuando cambian las fuentes de materias primas, crear nuevas formulaciones y nuevos productos, y ajustar convenientemente las condiciones de reacción.

El propósito y a la vez la importancia de un trabajo introductorio de este tipo es informar que la síntesis química tanto a nivel académico como a nivel productivo es importante. Primero porque los estudios de síntesis orgánica a nivel universitario deben encaminarse hacia la preparación de productos que presenten algún beneficio (en este caso a una actividad industrial que se ha desarrollado ampliamente en Guatemala, como lo es la fabricación de pinturas); segundo porque Guatemala importa casi la totalidad de estas resinas de países como México y Estados Unidos cuando ahora tiene una floreciente industria de producción de aceites vegetales (fuentes de ácidos grasos); y por último,

porque es muy importante si no indispensable que una planta de producción de resinas alquídicas (de hecho de cualquier producto químico) cuente con un departamento de investigación y desarrollo y con otro de control de calidad. La información obtenida de este trabajo debe ser medular en el establecimiento y desenvolvimiento de tales departamentos.

III. ANTECEDENTES.

III.1. Resinas Alquídicas.

El término "alquídico" fue utilizado originalmente por Kienle en 1927 para describir los productos de la reacción de alcoholes polihídricos y ácidos polibásicos. Sin embargo, dentro de los ésteres poliméricos, según la definición de Kienle, están los poliésteres polimerizados con estireno, los poliésteres saturados reaccionados con isocianatos, y los llamados "super poliésteres" de ácido tereftálico. Esto ha urgido a una definición más limitada del término alquídico, el cual ahora tiende a especificar los productos poliésteres derivados de alcoholes polihídricos, ácidos polibásicos, y ácidos grasos monobásicos (1,2,3).

El término "alquídico modificado" está asociado con modificaciones químicas que son llevadas a cabo durante la preparación de estas resinas, y que incorporan agentes químicos distintos a los incluidos en la última definición del párrafo anterior (4).

Este tipo de ésteres poliméricos es usado principalmente en la industria de recubrimientos. En esta industria, los términos "alquídico", "resina alquídica", y "solución alquídica", son usados intercambiabilmente a pesar de que en la mayoría de los casos son manejados como soluciones en solventes hidrocarburos (30-70 % por peso de la resina alquídica) (1, 2, 3, 4).

III.2. Clasificación de Resinas Alquídicas.

La siguiente clasificación se usa ampliamente y está relacionada principalmente con la clase de ácido graso monobásico presente en la estructura del poliéster:

a)Secantes: En ellas, el ácido graso monobásico tiene una estructura insaturada y está presente en suficiente cantidad como para provocar que una película de un grosor delgado (1-3 mils, mils=milesima de pulgada)de la resina, pueda polimerizar en la presencia de oxígeno a temperatura ambiente.

b)No secantes: En ellas, la cantidad de la estructura insaturada en el ácido monobásico es tan pequeña que ninguna polimerización ocurre con presencia de oxígeno.

(4)

Los alquídicos secantes a menudo se utilizan solos para fabricar vehículos para recubrimientos; los alquídicos no secantes son mezclados con otros materiales para dar productos finales diferentes a los primeros (1, 2).

El contenido de ácido graso monobásico dentro de una resina alquídica puede ser agregado como tal, o puede ser agregado en la forma de triglicéridos, también llamados comúnmente aceites (4). Los alquídicos se clasifican también de acuerdo a la cantidad de aceite y anhídrido ftálico presente. La clasificación se somete a los siguientes rangos de composición (Tabla No 1) (5):

Tabla No 1: Tipos de Resinas Alquídicas, Según el Contenido de Aceite y Anhídrido Ftálico.

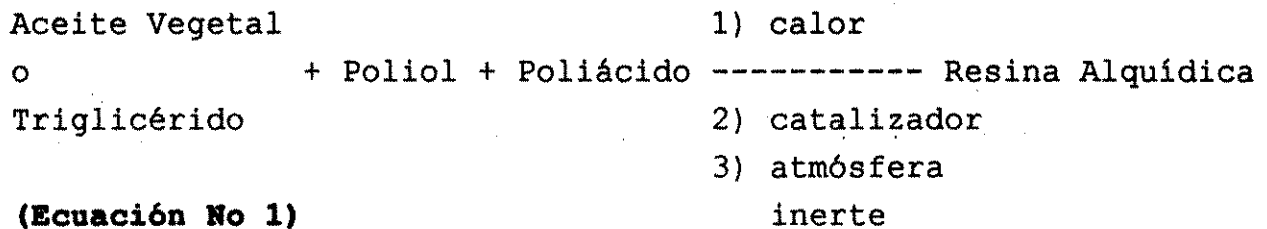
Tipos de Resinas alquídicas	% de aceite	% de anhídrido ftálico
cortas	35-45	>35
medianas	46-55	30-35
largas	56-70	20-30
muy largas	<71	>20

La más seria deficiencia en este sistema de clasificación aparece si se usan ácidos monobásicos de muy diferente peso molecular. Por ejemplo, para los mismos radios molares de pentaeritritol, anhídrido ftálico y ácidos grasos monobásicos, ambas definiciones, "60 % en ácidos grasos de aceite de talo" y "45 % en ácido pelargónico", son posibles. La última, sin embargo, será clasificada como un alquídico corto en aceite y no secante; y el primero como un alquídico largo en aceite y secante (4).

III.3. Reacciones Químicas Involucradas en la Preparación de Resinas Alquídicas.

Como se ha mencionado, lo que distingue a las resinas alquídicas de otros poliésteres, es la presencia de un monoácido como parte importante de su composición. La reacción básica de la preparación de cualquier alquídico es la esterificación. Por ello la unión que caracteriza a las resinas alquídicas es la unión éster. Esta se obtiene por la reacción de un grupo carboxilo (COOH) con un grupo hidroxilo (-OH) con la consiguiente formación de un éster (-COOC-) y liberación de agua. El proceso puede interpretarse como una reacción de condensación y al producto final como un polímero de condensación (4).

Basicamente una reacción alquídica puede expresarse de la forma siguiente (ecuación No 1) (4):

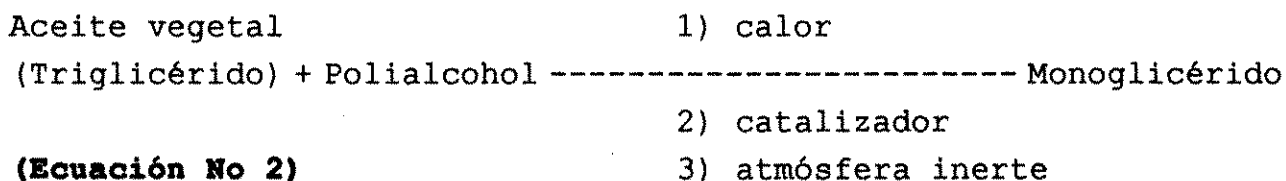


Cuando la resina alquídica se obtiene a partir de ácidos

grasos directamente, la reacción química esta dada por la ecuación No 1. Cuando la resina alquídica se obtiene a partir de aceites vegetales o triglicéridos, la ecuación No. 1 puede dividirse en dos reacciones independientes; esto es, una reacción Monoglicérida, también llamada de alcoholísis y una reacción de esterificación (4).

III.3.1. Reacción Monoglicérida (o de Alcoholísis).

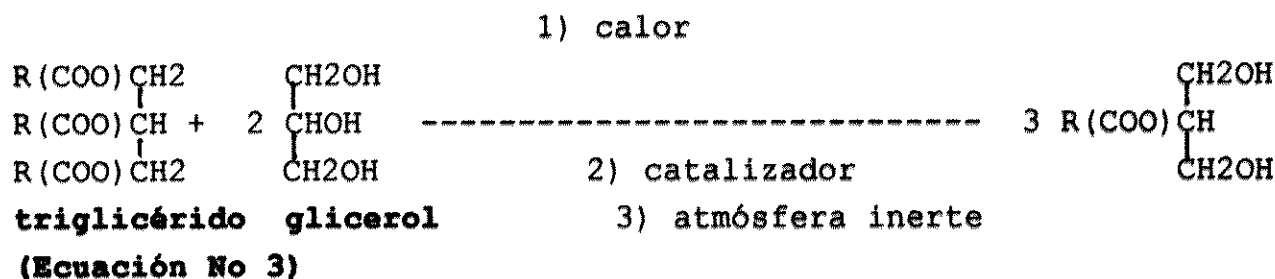
La reacción monoglicérida es una alcoholísis parcial de un triglicérido y constituye en si un caso especial de esterificación (lo cual es importante mencionar para no contradecir en alguna forma lo expuesto en la página anterior en relación a que la reacción de esterificación es la reacción básica de la síntesis de alquídicos) (6). La reacción monoglicerida puede esquematizarse de la siguiente forma (ecuación No 2) (4):



La reacción monoglicérida es la primera etapa de la síntesis de alquídicos a base de triglicéridos y tiene varios propósitos. Uno de ellos es hacer que la resina alquídica final sea más uniforme en su estructura molecular; es decir, que las moléculas de ácidos grasos sean consistentes en su unión al polialcohol. Otro es que si por ejemplo, un polioliol y anhídrido ftálico (utilizado comunmente en esta síntesis como un poliácido) se agregan al aceite simultaneamente, se forman cantidades substanciales del compuesto polioliol-ftalato, el cual es insoluble. Esto afectaría el subsecuente desarrollo de la síntesis. Por otro lado, también existe una razón

de tipo técnico; si la reacción monoglicérida no se llevara a cabo de primero, tendrían lugar una serie de estallidos de naturaleza violenta derivados de la reacción directa entre un triglicérido y un poliácido, en lugar de la reacción no violenta entre el polialcohol y el monoglicérido. Estos estallidos pueden tener una influencia en el control termostático de la reacción química en si (4, 6).

A manera de ejemplo, la reacción monoglicérida entre un aceite vegetal y glicerol, puede escribirse de la siguiente forma (ecuación No 3):

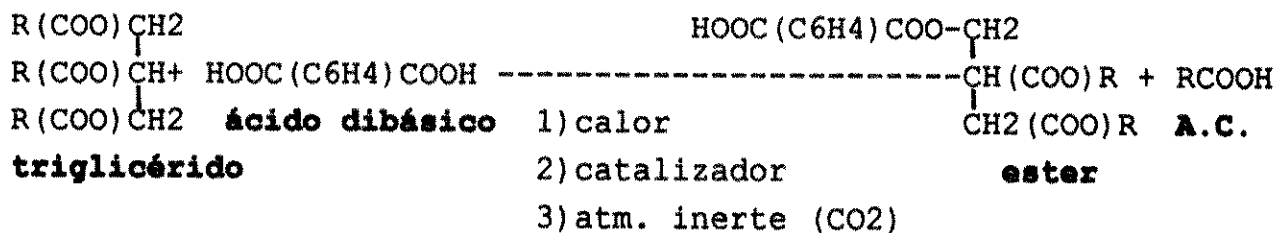


Nótese en la ecuación anterior que el radical RCOO- está unido a un carbono secundario y no a alguno de los dos primarios. Esto se debe a que el carbono secundario del glicerol es más activo que el primario y por tanto su unión es más fuerte (7). Cuando se usa glicerol en la alcoholólisis, dos moles de este son usados por cada mol de aceite para obtener el monoglicérido. Cuando se usa pentaeritritol, el producto que se obtiene de su reacción con el triglicérido es un diglicérido y la relación molar entre el poliol y el aceite debe ser 1:1 (8). Una comparación de los resultados de su estudio con los resultados esperados (teóricos, probabilísticos) se muestra en la siguiente tabla (Tabla No 2):

Tabla No 2: % Molares de la mezcla reaccionante a tiempo infinito de la reacción entre aceite de linaza y glicerol (enfoque experimental vrs enfoque probabilístico).

compuesto	% molar experimental	% molar calculado
glicerol	25	30
monoglicérido	47	44
diglicérido	25	22
triglicérido	3	4

La acidólisis es una reacción similar a la alcoholisis en donde el poliácido reacciona con el triglicérido. Esta reacción se usa con menor extensibilidad en la preparación de este tipo de poliésteres (6). La siguiente ecuación sirve para ilustrar esta reacción (Ecuación No 4) (4):

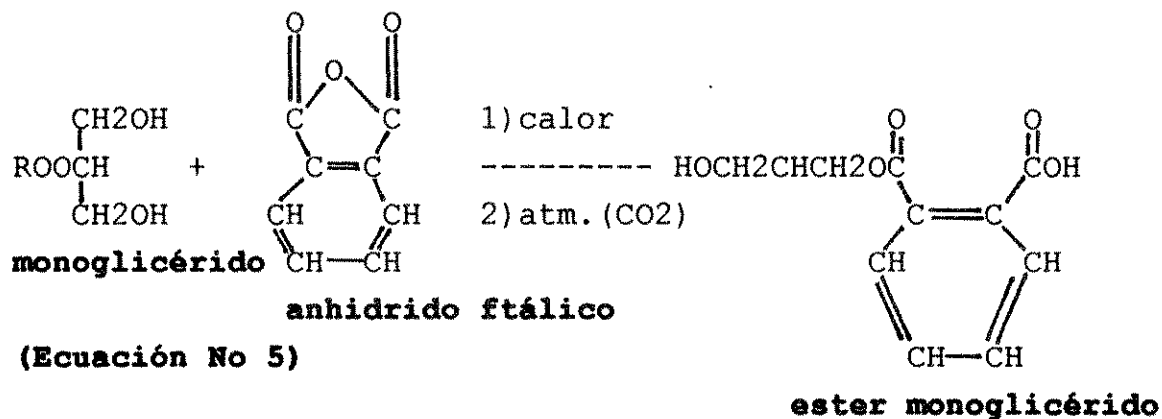


(Ecuación No 4)

III.3.2. Reacción de Esterificación (o Alquílica).

Esta reacción se lleva a cabo después de la reacción monoglicérida. Podría decirse desde un punto de vista puramente técnico pero también químico que es la reacción monoglicérida la que sirve de preparación para la subsiguiente reacción de

esterificación, durante la cual se forma finalmente el polímero. Por esta razón, esta reacción podría también denominarse reacción alquímica o de polimerización (9). La reacción entre un monoglicérido (sintetizado en la reacción monoglicérida o de alcoholísis) y un poliácido o su derivado anhídrido puede ejemplificarse de la siguiente manera (ecuación No 5) (4):



Cabe mencionar en este punto que aún cuando se ha hablado con anterioridad de que uno de los reaccionantes es un poliácido, se usa como ejemplo el anhídrido ftálico en lugar del ácido ftálico en sí. Esto se debe a la facilidad de transporte del anhídrido ftálico (sólido) por encima del ácido ftálico (líquido). Además, aún cuando para los fines de la reacción es indiferente el usar el uno o el otro, desde un enfoque fisicoquímico, la reacción con el anhídrido resulta más económica que la reacción con el ácido en términos de calor; es decir, se necesita una mayor cantidad de calor para la liberación de la molécula de agua del ácido (9).

Pero el producto obtenido de la ecuación No 5 es un monómero y no un polímero. Sin embargo si se hacen reaccionar entre sí dos moléculas de las obtenidas a través de la ecuación No 5 se obtiene (ecuación No 6):

cadena con ambos extremos no reactivos y que por lo tanto no puede seguir uniéndose para formar polímeros de cadena mucho más larga. En este caso, la formación del dímero con extremos no reactivos es el producto final de condensación y la resina así obtenida no tiene las propiedades adecuadas para su uso en la industria de las pinturas debido a que la ausencia de ramificación de cadenas evita la gelación después de que la pintura o el vehículo ha sido aplicado al sustrato. Contrariamente, los polímeros no lineales, producto de la reacción de un monomero con una funcionalidad mayor a 2 (cross-linker) con otro monomero que puede ser difuncional (ácido dibásico) son moléculas tridimensionales que gelan y pueden por ello ser utilizadas como formadores de película en pinturas (9).

III.3.3. Reacciones Laterales.

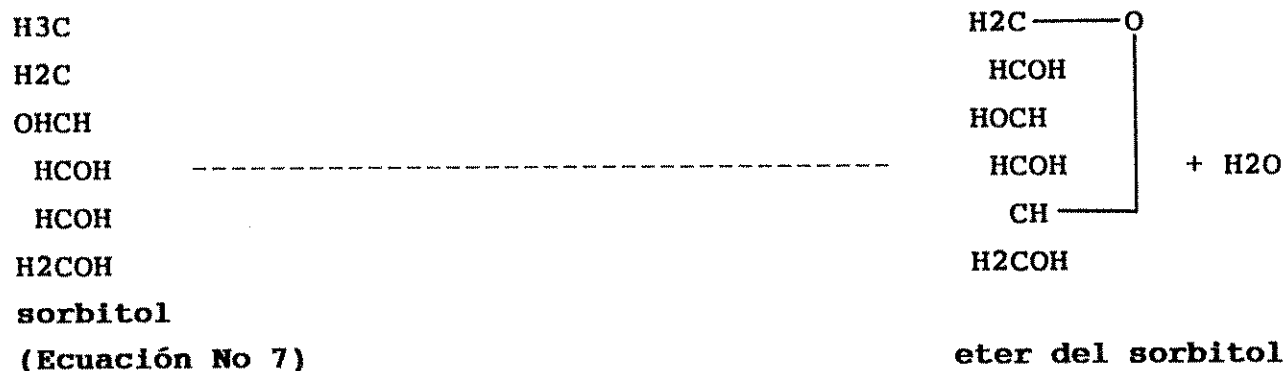
Se ha mencionado que la reacción fundamental en la preparación de resinas alquídicas es la de esterificación, sin embargo también ocurren otras durante el proceso. Las otras reacciones químicas que ocurren durante el proceso de preparación de resinas alquídicas son: (4)

- 1) Reacciones de condensación entre los ingredientes alquídicos o sus modificantes, incluyendo intercambios de éster, alcohol o ácidos, esterificación y eterificación.
- 2) Reacciones de adición de las porciones hidrocarbonadas insaturadas en los ácidos grasos monobásicos, incluyendo reacciones de radicales libres o reacciones de Diels-Alder en otros ingredientes alquídicos, modificadores y oxígeno.
- 3) Reacciones de adición, especialmente del tipo de radicales libres con otros ingredientes alquídicos insaturados.

4) Reacciones colaterales como la descarboxilación.

III.3.3.1. Eterificación.

A las temperaturas del procesamiento de estos poliésteres (típicamente 210-250°C) otras reacciones diferentes a la esterificación pueden ocurrir con relativa facilidad, la eterificación del poliol empleado es una de ellas (6). A 280°C Brett (4) encontró 27 % de eterificación con glicerol, pero solamente durante la alcoholólisis cuando un exceso de glicerol y un catalizador alcalino estaban presentes. A una temperatura más convencional (240° C) encontró menos eterificación (8 % con glicerol). Brett reportó poca eterificación con pentaeritritol a 240° C. El sorbitol tiende más a eterificarse que el glicerol debido a la eterificación intramolecular (6). La siguiente ecuación representa la eterificación del sorbitol (ecuación No 7):



III.3.3.2. Reacciones de Adición de Acidos Grasos Monobásicos Insaturados.

Las reacciones en las cuales hay dobles enlaces aislados y pares conjugados pueden ocurrir por medio de dos mecanismos: Por radicales libres o por la reacción de Diels-Alder (10).

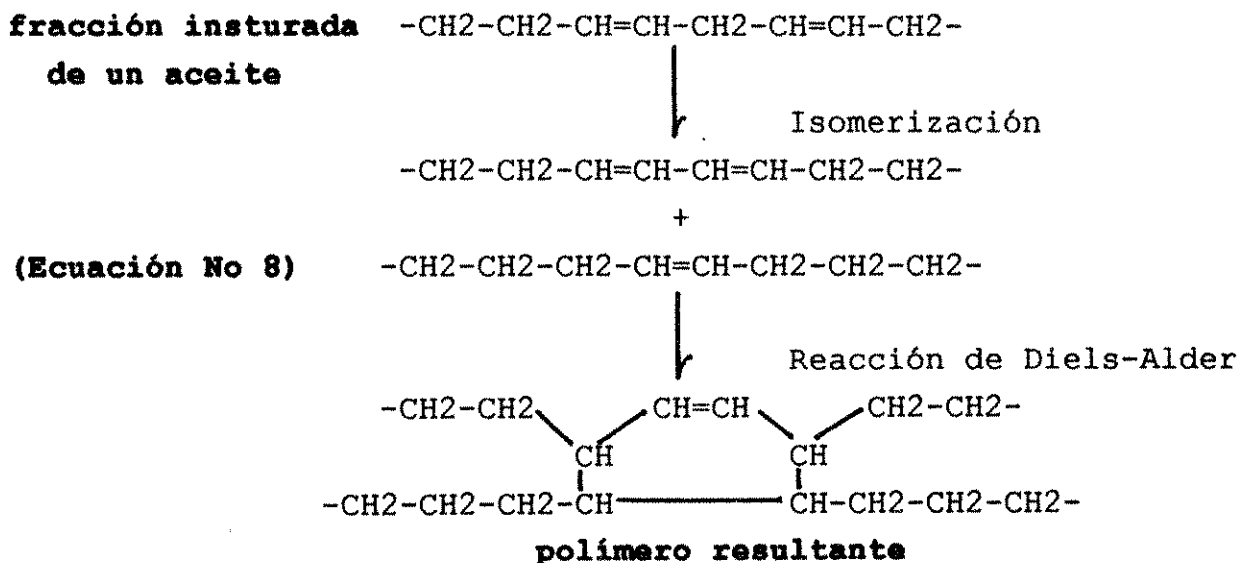
El mecanismo específico de la reacción depende del tipo de insaturación del ácido graso (10) y del reactivo que intervenga (4). Las reacciones con oxígeno, por ejemplo, son reacciones de radicales libres sin importar el tipo de ácido. Durante la preparación de este tipo de poliésteres, la reacción con oxígeno es generalmente una reacción colateral poco deseable. El resultado es generalmente una extensiva polimerización (11) iniciada por el oxígeno en el medio. Por ello, la preparación de alquídicos se hace en atmósfera inerte (2, 4, 6), generalmente una atmósfera de dióxido de carbono (4).

Si el alquídico que se desea sintetizar está modificado con compuestos de tipo vinílico como el estireno, isómeros de vinil-tolueno, ésteres metílicos y otros del ácido metacrílico y acrilonitrilo; estos pueden reaccionar por medio de procesos de radicales libres (6). Con estireno, las reacciones de radicales libres pueden ocurrir con mayor facilidad con ácidos grasos no conjugados (10). Los ácidos grasos conjugados aparentemente reaccionan con estireno via Diels-Alder.

Otra reacción Diels-Alder importante durante la preparación de Alquídicos es la polimerización térmica de ácidos grasos insaturados (6). La polimerización térmica envuelve al menos un ácido graso conjugado, el cual puede ser formado por isomerización de dobles enlaces. Esta reacción es llamada algunas veces de "engrosamiento en caliente" por las mayores viscosidades que se obtienen al final del proceso.

Los aceites como el de Tung y el de Oiticica se "engruesan" muy rápidamente y consecuentemente son poco usados como la única fuente de ácidos grasos en los alquídicos. El aceite de linaza es más moderado en su "engrosamiento" excepto a altas temperaturas (11). Brett (4), ha reportado un 25 % de polimerización térmica de ácidos grasos después de 7 horas a 280° C, pero solamente un 6 % después de 30 horas a 240° C. Los ácidos grasos de aceite de soya

y de talo muestran muy poca polimerización térmica a 240° C (11). En la siguiente ecuación (Ecuación No 8) se ilustra el mecanismo de esta reacción (4):



III.3.3.3. Reacciones de Adición con Otros Ingredientes Alquídicos Insaturados.

Los ingredientes alquídicos insaturados, diferentes a los ácidos grasos monobásicos también sirven como puntos para modificar alquídicos por medio de reacciones de adición del tipo de Diels-Alder y de radicales libres. Frecuentemente los ácidos dibásicos insaturados como el maleíco y el fumárico, proveen la insaturación reactiva ya sea para la adición de radicales libres de monómeros de tipo vinílico o la reacción con dienos como el ácido abiático (4).

III.4. Alcoholes Polihídricos, Acidos Polibásicos y Acidos Grasos Monobásicos (Aceites), como Ingredientes de las Resinas Alquídicas-Algunas Características y las Propiedades que imparten al Polímero Final.

III.4.1. Alcoholes Polihídricos.

Los dos alcoholes polihídricos predominantes en la preparación de alquídicos son el pentaeritritol y el glicerol. La alta funcionalidad del primero lo hace el de mayor interés en alquídicos que contienen 60% o más de ácidos grasos. Debido a su alta funcionalidad, el pentaeritritol es mezclado ya sea con glicerol o con glicoles en alquídicos que contienen menos del 60 % en ácidos grasos (4, 6).

Los alquídicos que contienen pentaeritritol tienden a tener viscosidades más altas y pesos moleculares mayores, secan más rápido, y proporcionan recubrimientos de mayor dureza, con menor flexibilidad, mejor brillo y retención de brillo, mejor resistencia al calor, amarillamiento, rancidéz, mejor resistencia química, y una mejor durabilidad al exterior que los alquídicos de glicerol de igual contenido en aceite. Las pinturas alquídicas de pentaeritritol además proporcionan mayor resistencia al chorreo (saging). El pentaeritritol se usa especialmente con ácidos grasos de secado lento como los de aceite de tofa y de semillas de algodón. El mayor grado de funcionalidad del pentaeritritol (cuatro grupos OH) sobre el glicerol (tres grupos OH) es la principal razón para muchas de estas ventajas mencionadas (2, 4, 6, 26).

Muchos otros alcoholes polihídricos han sido recomendados para su uso en alquídicos modificados con aceites, pero las cantidades usadas comercialmente son muy pequeñas en comparación con las cantidades de los dos alcoholes ya mencionados. El sorbitol, por ejemplo, un alcohol hexahídrico, experimenta deshidratación intramolecular a las temperaturas de la esterificación alquídica de 210-260°C y es raramente usado excepto en pequeñas cantidades con pentaeritritol (4).

Sobre la base de la funcionalidad, una mezcla equimolar de pentaeritritol y etilenglicol (tres grupos OH promedio) es equivalente al glicerol, sin embargo debido a la distribución del peso molecular (anexo No 2), ramificación y otras consideraciones, las dos composiciones alquídicas no pueden ser idénticas (4).

Los glicoles de alto peso molecular con mayor distancia entre los grupos hidroxilo conducen a la obtención de alquídicos con mayor flexibilidad, solubilidad y compatibilidad con otros formadores de película (4).

III.4.2. Acidos Polibásicos.

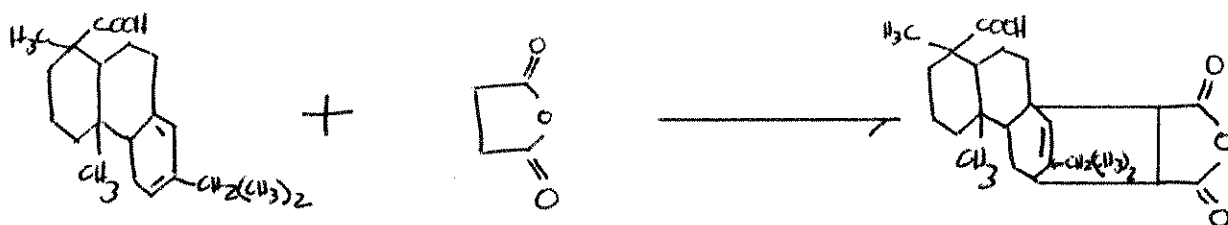
El anhídrido ftálico es el producto más usado en la síntesis de resinas alquídicas debido a su bajo costo y a las propiedades excelentes que imparte en las mismas. Hoy día, el ácido isoftálico (isómero meta del ácido ftálico) ha sido empleado más extensivamente para suplementar y en algunos casos para sustituir al anhídrido ortoftálico. Los alquídicos de ácido isoftálico tienen mayores pesos moleculares y viscosidades más altas, mejores características de secado, y proporcionan películas más duras y más duraderas con mejor estabilidad química al calor que sus homólogos sintetizados con anhídrido ortoftálico (4).

Para producir alquídicos isoftálicos largos en aceite con la misma viscosidad a una concentración de sólidos dada e igual a la de un alquídico con anhídrido ftálico, el alquídico isoftálico debe tener un contenido de aceite 5-10 % mayor que su isómero ftálico. Los alquídicos isoftálicos se gelan más rápidamente que los alquídicos ortoftálicos de igual composición (4). El caso es que ambos tienen la misma funcionalidad pero la ciclación intramolecular ha sido postulada como la razón de este comportamiento (17). Por otro lado Brown y Levine (27) han atribuido este resultado a la eterificación del poliol en la

presencia del ácido isoftálico.

El isómero "para-" del ácido ftálico, el ácido tereftálico, tiene una solubilidad muy pobre en los ingredientes alquídicos. Su éster dimetílico es soluble en ellos y posee un punto de fusión más bajo, además puede ser procesado fácilmente, pero solamente se utiliza en aplicaciones muy específicas como en la fabricación de varnices protectores para motores en donde las altas temperaturas de operación justifican su uso (2).

Los ácidos maleíco y fumarico se usan a menudo para remplazar parte del anhídrido ftálico en la composición del alquídico (hasta 10 % sobre la base molar). Debido a que estos ácidos reaccionan con la insaturación de los ácidos grasos, su efecto es incrementar la funcionalidad del sistema alquídico reaccionante. De esta forma la alta viscosidad y peso molecular del polímero final, pueden ser alcanzados (28). Cuando los ácidos maleíco y fumarico son usados en pequeñas cantidades en los alquídicos de anhídrido ftálico, estos secan más rápidamente y dan películas más duras, con mayor resistencia al calor y al álcali, y mejor durabilidad al exterior debido a la mayor resistencia al agua y a su mejor adherencia a los sustratos (26). Estos ácidos a menudo se combinan con ácido abiático a través de la reacción de Diels-Alder. Algunos aductos tribásicos como el que se muestra en la ecuación No 12 son formados en esta reacción (4) (Ecuación No 9):



Acido abiático

anhídrido maleico

aducto tribásico

Ecuación No 9

Los alquídicos con aductos ya sea de ácido abiático-ácido maleíco, ácido abiático-anhídrido maleíco o ácido abiático-ácido

Los alquídicos con aductos ya sea de ácido abiatíco-ácido maleíco, ácido abiatíco-anhídrido maleíco o ácido abiatíco-ácido fumarico son usados en muchos recubrimientos de bajo costo, pero las películas que forman no tienen la retención del color, dureza y adherencia, retención de brillo ni la durabilidad al exterior que tienen los alquídicos de anhídrido ftálico (25, 28).

Los ésteres de glicerol de anhídrido ftálico y anhídrido maleíco son resinas duras y quebradizas, pero los ésteres correspondientes a los ácidos sebáico, succínico, adípico, y azelaíco son más suaves debido a sus diferencias estructurales de tipo lineal. Estos ácidos dibásicos lineares a menudo son usados como plastificantes o como resinas no secantes que son mezcladas con diversos tipos de formadores de película para obtener propiedades deseables en el recubrimiento (4).

III.4.3. Ácidos Grasos y Aceites.

La extensión y clase de insaturación en los ácidos grasos secantes tiene una fuerte influencia sobre las propiedades del alquídico final. En general los trienos contribuyen más en propiedades como la velocidad de secado, propiedades de color y dureza de película que los dienos. Los sistemas conjugados son ligeramente mejores que los sistemas no conjugados en el desarrollo del secado inicial. En realidad las porciones mono insaturadas y saturadas tienen poca tendencia hacia el secado. Los ácidos saturados inhiben las propiedades de secado en el alquídico (23, 24).

Si un aceite tiene un valor de yodo entre 125-135 o mayor, lo cual indica que tiene aproximadamente 1.5 dobles enlaces por ácido graso, confiere propiedades de secado satisfactorias en el polímero. Debajo de estos valores de yodo, los aceites o no secan,

o toman un tiempo extremadamente largo para formar una película seca (4, 6, 23, 25).

Los aceites de soya y de castor deshidratado, proporcionan las mejores velocidades de secado en alquídicos, esto es porque en ellos los ácidos grasos con grupos de insaturación múltiple predominan sobre otros (10, 11, 23, 29). De una forma similar el aceite de cártamo es mejor que el aceite de semilla de algodón segregada, la cual en turno, es ligeramente mejor que el de soya (10). Los aceites y ácidos grasos con altos valores de yodo, no sólo muestran propiedades de secado más rápido sino que también proporcionan recubrimientos de mayor dureza y mejor brillo (23). Los valores de yodo de los ácidos del aceite de talo requieren una interpretación especial debido a la presencia de ácidos resinosos que absorben el yodo en sitios reactivos que no participan en las reacciones ordinarias del secado de una película (10).

Para obtener productos de velocidades de secado moderadas y de buena retención de color, los alquídicos standard fabricados en E. E. U. U. han estado basados en aceite de soya por muchos años (1, 3, 4, 5, 12), sin embargo la incursión de los derivados del aceite de talo, que son más baratos que el aceite de soya todavía, ha permitido obtener resinas con mejor retención de color y secado más satisfactorio (4, 9, 12). Para obtener alquídicos con mayor velocidad de secado se utiliza el aceite de linaza, pero estos así obtenidos tienen menor retención de color (8). El aceite de castor deshidratado se usa para alquídicos horneables que deben tener buena retención de color, los alquídicos de soya también son usados para este propósito pero no son beneficiosos para la retención del color, adherencia, ó dureza. El aceite de madera de china (china wood) experimenta por si solo un proceso de gelación muy facilmente y por ello es usado en combinación con otros aceites para producir alquídicos que secan rápido y que dan películas de alta dureza y resistencia química, relativamente (4, 12).

Al remplazar un ácido graso secante en un alquídico dado, se debe tomar en cuenta de que no existe mucha diferencia entre las velocidades de secado en los alquídicos como si los hay en los aceites como tales. Por ejemplo, un alquídico de soya-pentaeritritol-ftalato con un contenido de aceite de 65 % y 24 % de anhídrido ftálico y su análogo de aceite de linaza, secan ambos en 6 y 10 horas; sin embargo el aceite de linaza como tal requiere aproximadamente de 10 a 24 horas para secar, mientras que el aceite de soya toma más de 48 horas para alcanzar el mismo estado seco (4).

Los alquídicos no secantes o no oxidables están usualmente basados en aceite de coco o de castor, o en ácidos grasos de cadena corta y tienen grandes contenidos de anhídrido ftálico. Algunos ácidos de cadena corta como el pelargónico y el isodecanoico son ahora fácilmente adquiribles comercialmente. Los alquídicos de estos ácidos proporcionan películas con mejor retención de color y de brillo que los alquídicos a base de aceite de coco y castor. Este tipo de alquídicos no polimeriza en reacción con oxígeno pero polimerizan después con la interacción de otros materiales y posterior calentamiento. Tales alquídicos son a menudo combinados con amino resinas, nitrocelulosa, o caucho clorado, en donde contribuyen con la plastificación y adherencia a las superficies (4, 8).

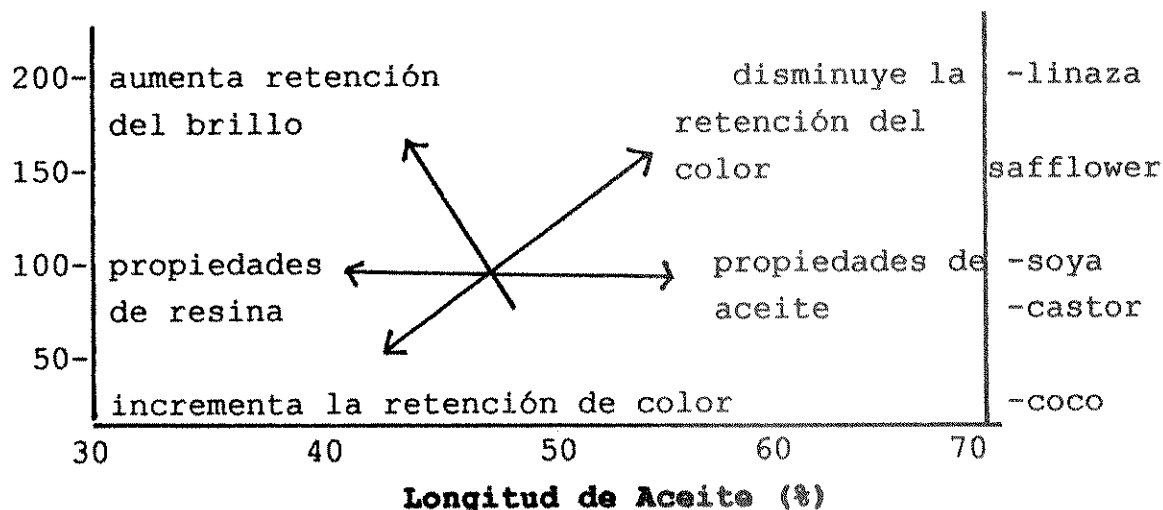
Las resinas alquídicas con un contenido de aceite entre 30 y 48 % son diluidas con hidrocarburos aromáticos como xileno debido a su pobre solubilidad en solvente mineral y otros solventes alifáticos; los alquídicos con un contenido de aceite mayor a 48 % son usualmente diluidos en hidrocarburos alifáticos como el solvente mineral y otras naftas (4). Oldring y Hayward (30) sugieren que las resinas oxidables contienen aceites o ácidos grasos secantes o semiseccantes (insaturados) y una longitud de aceite en exceso por encima de 45 %, por el otro lado, también explican que las resinas no oxidables contienen aceites o ácidos

grasos no secantes (saturados) y que usualmente tienen una longitud de aceite por debajo de 45 %. Las tablas, tomadas de Oldring y Hayward (30) resumen lo anterior en forma más esquemática y específica (Ver anexo No 3).

La siguiente gráfica tomada de Oldring y Hayward (30) muestra las diferentes tendencias en cuanto a las propiedades que producen algunos aceites, su grado de insaturación y su porcentaje en la resina alquídica final (Gráfica No 1):

Gráfica No 1: Insaturación, Tipo de Aceite y % presente.

Indice de yodo



De acuerdo a Erhart (4) los efectos cualitativos generales del contenido de aceite sobre las soluciones de resinas alquídicas, pintura y el recubrimiento total son las que siguen:

- a) A medida que la cantidad de aceite aumenta, hay un mejoramiento en el flujo de la pintura y la estabilidad dentro del envase.

También hay un mejoramiento en la brochabilidad y molienda del pigmento, pero por otro lado se incrementa el escurrimiento o tendencia a escurrirse al ser aplicada.

b) Cuando disminuye la cantidad de aceite, existe un incremento en la viscosidad de la solución y la dureza de la película, en el brillo inicial, y en la retención de brillo y de color. El color inicial también se ve mejorado.

c) A un nivel de 50 % de contenido en aceite, las propiedades de secado, resistencia al agua y durabilidad exterior son óptimas.

III.5. Métodos Básicos en la Preparación o Síntesis de Alquídicos.

Como se ha mencionado antes, la preparación de resinas alquídicas es esencialmente un proceso de esterificación en el cual un ácido polibásico y los alcoholes polihídricos se hacen reaccionar con varios aceites o ácidos grasos y a veces con algunos otros modificadores dentro de un reactor. Cuando se usan ácidos grasos, el proceso envuelve solamente la esterificación directa. Cuando un aceite es la fuente de ácidos grasos, la alcoholólisis o reacción de intercambio de grupo éster entre el aceite y el poliol es usualmente llevada a cabo antes del paso de esterificación. Existen cuatro métodos básicos para la preparación de la mayor parte de alquídicos, entre ellos el orden de adición de los reaccionantes es el principal factor de diferenciamiento. Los cuatro métodos son: Método del ácido graso, del ácido graso-aceite, de dilución con aceite y el alcoholólisis. Actualmente los métodos del ácido graso y el de la alcoholólisis son los más importantes. Los otros dos métodos son usados cuando se requiere alcanzar propiedades inusuales en el alquídico final, como cuando se consideran algunas propiedades físicas y químicas de los

modificadores o cuando existen variables en el equipo de procesamiento convencional (4, 6).

III.5.1. Método del Acido Graso.

La carga entera de ácidos grasos, alcoholes polihídricos, y ácidos dibásicos es calentada a la temperatura de reacción usualmente 210-250° C, pero a veces tan alta como 280° C también. En estas temperaturas se mantiene la reacción hasta que el alquídico alcanza las especificaciones deseadas (6).

Una variación en la cual el alcohol polihídrico se hace reaccionar con el poliácido antes de la adición de los ácidos grasos da un incremento muy rápido en la viscosidad, una distribución del peso molecular muy amplia (anexo No 2), estabilidad desmejorada de la resina con secantes, una tendencia hacia alcanzar sólo secado superficial y muy a menudo formación excesiva de microgels (4, 6).

III.5.2. Método del Acido Graso-Aceite.

La carga entera de ácidos grasos, aceite, alcohol polihídrico y ácido dibásico es agregada al reactor, y la temperatura se eleva a 210-280°C. Allí se mantienen las condiciones hasta que las especificaciones de la resina son alcanzadas. Los alquídicos sintetizados por este método proporcionan recubrimientos de secado más rápido en la superficie de la película, y secado general más lento que aquellas producidas por el método de la alcoholísis (4, 6).

III.5.3. Método de Dilución con Aceite.

El alquídico base se prepara por cualquier método de los mencionados arriba. Este alquídico se diluye con aceite a elevadas temperaturas hasta alcanzar la concentración deseada. Los alquídicos preparados por este método usualmente exhiben mejores características de brochabilidad, pero producen recubrimientos más suaves y con pobres cualidades de retención de color y durabilidad que los alquídicos sintetizados por los métodos del ácido graso y el de alcoholísis.

III.5.4. Método de la Alcoholísis.

Una gran proporción de los alquídicos son hechos mediante la alcoholización de aceites triglicéridos. Después de la redistribución de los grupos de ácidos grasos, los ésteres parciales, los cuales tienen grupos OH libres son esterificados con ácidos dibásicos como el anhídrido ftálico (6).

En comparación con el método del ácido graso, el método de la alcoholísis proporciona las siguientes diferencias en el alquídico: Viscosidades más altas y más rápidamente obtenibles, gelación a grados bajos de esterificación, y películas más suaves y de secado más lento (4, 6).

La reacción de alcoholísis no catalizada toma lugar eficientemente sólo a 280° C o por encima de esta temperatura (6, 8). La conversión de aceites a glicéridos por medio de la alcoholísis puede ser llevada a cabo sin el uso de un catalizador a 525-550° F (12). Sin embargo a esta temperatura es necesario utilizar un condensador apropiado para evitar la pérdida de ingredientes (31). Los materiales ácidos son relativamente inefectivos como catalizadores de esta reacción (12). La alcoholísis de aceites triglicéridos es catalizada usualmente con

álcali u otros compuestos metálicos de carácter básico (4, 8, 12, 31). Los hidróxidos metálicos son catalizadores efectivos para esta reacción pero tienden por otro lado a dar alquídicos de color más obscuro y más sensibles al deterioro causado por la humedad (12, 31, 32). Más adelante se discute con más detalle el efecto de los catalizadores que se emplean comúnmente en las reacciones de preparación de los polímeros alquídicos.

Para que la alcoholólisis proceda a un buen ritmo y produzca buenos rendimientos, el equipo de procesamiento debe estar limpio y libre de materiales que contengan grupos carboxilos como anhídrido ftálico residual de preparaciones alquídicas previas, o aceites altamente acídicos (4, 6, 8, 12).

El método general de la alcoholólisis procede de la siguiente forma: El aceite se calienta de 230-250°C, el litargirio sublimado (u otro catalizador) y el poliol son agregados posteriormente. La mezcla resultante se calienta a 230-250° C (4). Una forma de seguir el curso de la reacción es ensayar la solubilidad de la mezcla reaccionante en alcohol metílico anhidro. Los aceites triglicéridos son insolubles en metanol anhidro, mientras que los mono ésteres son solubles (6, 8, 12, 24). Cuando al menos 2 volúmenes de metanol por volumen de la mezcla reaccionante dan una solución clara, el anhídrido ftálico se agrega y el alquídico se completa a una temperatura de reacción entre 210-250° C, dependiendo de cual de los dos métodos generales de esterificación, los cuales se describen más adelante, sea utilizado. La reacción se prolonga hasta alcanzar las especificaciones deseadas (4).

Se ha dicho que cuando la fuente de ácidos grasos es un aceite triglicérido, es conveniente llevar a cabo la alcoholólisis previo a la esterificación, esto es cierto para todos los aceites vegetales excepto para el aceite de castor crudo debido a que éste es soluble en anhídrido ftálico (12).

Muchos problemas de calidad en el producto final pueden ser evitados teniendo cuidado al llevar a cabo la reacción de alcoholólisis. La cantidad de catalizador empleado debe ser calculado como el contenido metálico del catalítico basado en la cantidad de glicerina existente (4, 12). Una cantidad satisfactoria está dentro del rango de 0.10-0.15 % (8).

La cantidad de equivalentes OH en exceso debe ser aproximadamente 25 % (del peso del aceite) para mejores resultados en un alquídico de longitud de aceite media (12).

La velocidad de agitación, profundidad del agitador dentro del reactor, velocidad de entrada o de flujo del gas inerte, temperatura de procesamiento, y actividad del catalizador, son todos factores importantes que afectan el tiempo de conversión y la calidad del producto de la alcoholólisis (12). Más adelante se discute brevemente y por separado el efecto de todos estos factores sobre las reacciones de preparación de los polímeros alquídicos.

III.5.5. Métodos Generales de la Reacción de Esterificación (Proceso de Fusión y de Solvente).

Cualquiera de los cuatro métodos descritos arriba, los cuales varían solamente en el orden de adición o fuente de los ingredientes, puede ser después modificada en un punto de la técnica durante el ciclo de esterificación. Si cualquiera de los métodos se llevan a cabo tal y como se describe, el proceso se llama de fusión, un término que presumiblemente significa que la fluidez de la masa reaccionante se desarrolla con el calor proporcionado (4).

La técnica de agregar un líquido a otro como medio para remover el agua durante las reacciones simples de esterificación puede también ser usada en el procesamiento de alquídicos. Cuando

esto se hace, la técnica toma el nombre de proceso de solvente o proceso azeótropico (4). Preferentemente se selecciona un solvente que tenga un rango de punto de ebullición de 25 a 37°C menor a la temperatura a la cual se efectúa el reflujo. El uso de solventes con puntos de ebullición mayores dificulta el alcance de la temperatura de esterificación. Al solvente del proceso se le atribuyen las siguientes funciones: La remoción de agua, pero también de otros contaminantes gaseosos introducidos en el reactor por el reflujo de la mezcla reaccionante, proporcionar un mejor control de la temperatura y la viscosidad final del alquídico debido a una mejor movilidad de la mezcla reaccionante dentro del reactor (más homogeneidad de la mezcla reaccionante), lo cual se traduce en pocas factibilidades de que se produzcan fases de gel sobrepolimerizadas y natas sobre su superficie (6).

En el proceso de fusión, el agua que se produce en la esterificación se ventila a la atmósfera o se colecta en un sistema especial de colección de vapores. En el proceso de solvente, la cantidad y el tipo de solvente presente (los tipos aromáticos son preferidos), usualmente 3-10% de la carga completa, se va ajustando a medida que se va logrando un reflujo vigoroso a una temperatura de reacción deseada. Los vapores son condensados y recolectados en un decantador automático que remueve el agua y hace retornar el solvente al recipiente que sirve de reactor. Los solventes alifáticos no se usan en el procesamiento de alquídicos debido a que son pobres diluyentes del anhídrido ftálico que tapa los tubos de reflujo del condensador del equipo de procesamiento (12). En el proceso de solvente, la temperatura se puede controlar mejor, mediante la adición o eliminación de solvente, ya que es mucho más difícil hacerlo incrementando o disminuyendo la cantidad de calor inyectada al sistema (31).

En el procesamiento por solvente utilizando el método de ácidos grasos, el procedimiento usual es cargar todos los ingredientes y el solvente. En la alcoholísis, el solvente se

guarda hasta que esta haya sido completada. Entonces se agrega el solvente después del ácido dibásico (31).

En ambos, el método de fusión y el método del solvente, la reacción se detiene, haciendo descansar la mezcla reaccionante dentro de otro recipiente acondicionado con un condensador y que contiene el solvente deseado para la dilución del producto alquídico final. La resina así enfriada, se ajusta al contenido de sólidos deseado, se filtra y se almacena finalmente (31, 32).

El proceso de solvente tiene las siguientes ventajas sobre el proceso de fusión (4, 12, 24): Se obtienen alquídicos de mejor color y de mayor uniformidad estructural, se obtienen mayores rendimientos debido a menores pérdidas de anhídrido ftálico o de poliol a través del condensador, se puede trabajar a menores temperaturas de esterificación, se logran ciclos de esterificación más rápidos, se regula la temperatura más fácilmente, se obtiene mayor facilidad en la limpieza del reactor y por lo tanto se logran alcoholisis más eficientes en cargas posteriores. Sin embargo algunas desventajas del proceso tienen carácter económico: La inversión de montaje de una planta de este tipo es más costosa que la instalación del equipo para el proceso de fusión y es más cara de operar porque se necesita extra energía para hacer reflujar el solvente usado en el proceso (6), al mismo tiempo los requerimientos de seguridad son menos exigentes y costosos para el procesamiento por fusión que para el procesamiento de solvente (4). Una sola característica técnica apunta en esta misma dirección; algunos alquídicos, como los tipos isoftálicos, son más fácilmente preparados por el método de fusión (6). Sin embargo la tendencia actual es a usar el método por solvente, sobre todo porque la industria de alquídicos se ha perfeccionado al máximo previendo la alta competitividad de los productos de látex.

III.6. Efecto de la Temperatura, Gas Inerte, Agitación, y Uso de Catalizadores en el Procesamiento de Resinas Alquídicas.

El punto final de una reacción alquídica se determina usualmente por la viscosidad y el valor ácido deseado. Dependiendo de las condiciones de reacción, tales como la temperatura, gas inerte, agitación y otros, el tiempo requerido para alcanzar una cierta viscosidad y/o valor ácido varía considerablemente (12).

III.6.1. Efecto de la Temperatura de Reacción.

Al seleccionar la temperatura de reacción usualmente se efectúa un compromiso entre una temperatura que es suficientemente alta para permitir que la reacción sea llevada a cabo dentro de un período razonable de tiempo y otra que no sea tan elevada que pueda causar una descomposición destructiva, decoloración y una pérdida excesiva de material volátil a través del condensador (6). Por ejemplo, una temperatura normal de esterificación para preparar un alquídico de soya es de 232° C (450°F). Incrementando la temperatura de esterificación de 232° C a 254° C se reduce el tiempo de procesamiento a la mitad, pero entonces la pérdida de material volátil se vuelve excesiva. Disminuyendo la temperatura de esterificación en 22° C se dobla el tiempo de procesamiento, lo cual provoca que el cocinamiento se vuelva económicamente desfavorable desde un punto de vista general (6).

La temperatura de la reacción a diferentes etapas puede también ser influenciada y posiblemente controlada por factores tales como el punto de fusión o la volatilidad de uno de los materiales del alquídico (6). La tabla del anexo No 4 muestra una comparación de propiedades y las condiciones de reacción apropiadas entre un alquídico de anhídrido ftálico y otro de ácido isoftálico.

III.6.2. Efecto del Gas Inerte.

El uso de gas inerte, como dióxido de carbono, es esencial para la producción satisfactoria de resinas alquídicas. A través del empleo de gas inerte por sí solo se puede obtener una resina que tendrá propiedades como valor ácido adecuado, buen color, rápido secado al aire y resistencia al agua y al álcali (6, 12). Los estudios (12) han mostrado que tanto el nitrógeno como el dióxido de carbono dan resultados satisfactorios. Ya sea con uno o con otro de estos gases, la efectividad del burbujeo en la mezcla reaccionante es dependiente de la velocidad de flujo en las líneas de alimentación (velocidad de entrada) y la finura con que el gas sea dispersado mientras atraviesa hacia arriba la mezcla reaccionante (6). Para la alcoholólisis, una velocidad de flujo entre 0.01 y 0.02 pies cúbicos por min por galón es satisfactorio. El burbujeo de nitrógeno o de gas carbónico se continúa a través de toda la reacción incluyendo las últimas etapas de calentamiento y la dilución. Para la esterificación, una velocidad de flujo de 0.01 a 0.04 pies cúbicos por minuto por galón es satisfactoria, con una mayor velocidad aplicada al inicio y una menor hacia el final de la reacción y la etapa de dilución (6). Mediante algunos estudios (6) se ha comprobado que el burbujeo de CO₂ en la mezcla reaccionante tiene mayor efecto sobre el tiempo de procesamiento y otras propiedades finales del alquídico que la agitación mecánica. La ausencia de ambos, agitación mecánica y CO₂, resulta en tiempos de proceso más largos y propiedades muy pobres en la película del alquídico. Sin tomar en cuenta la temperatura, los mejores resultados se obtienen cuando se usa una velocidad periférica de agitación de 620 pies por minuto y una velocidad de CO₂ de 0.04 pies cúbicos por minuto por galón.

III.6.3. Efecto de la Agitación.

La agitación es un factor altamente importante en la

alcohólisis y el procesamiento de resinas alquídicas. Una agitación completa y controlada es necesaria debido a la inmiscibilidad de varios ingredientes y debido a que la velocidad de la reacción química depende del movimiento de todas las moléculas. La agitación puede ser llevada a cabo mediante el uso de una paleta o una turbina. Se ha encontrado, sin embargo, que los agitadores de tipo turbina proporcionan los mejores resultados en la alcohólisis y el procesamiento completo de las resinas alquídicas (12).

La agitación debe iniciarse tan pronto como los constituyentes se vuelvan líquidos y debe mantenerse hasta que el producto esté listo para diluirse a la cantidad de sólidos requerida. Para óptimas condiciones de mezclado, el diámetro de la turbina no debería ser menor a un tercio del diámetro del reactor, y la velocidad periférica de la turbina debería estar cerca de los 600-620 pies por minuto. Los siguientes resultados fueron obtenidos con una formulación de resina alquídica práctica en un reactor cerrado de dos galones de capacidad con una turbina de 4". La velocidad de agitación fue la única variable. La experiencia con cargas más grandes verificaron los resultados del laboratorio (Tabla No 3) (12):

Tabla No 3: Efecto de la Agitación sobre el Tiempo de Proceso y Otras Propiedades de la Resina.

velocidad de agitación velocidad periférica p/min .	velocidad de CO2 pies cubicos por min por gal.	tiempo de proceso a 127°C (min.)	color 50 % en Xileno ASTM D-1544	Viscosidad 50 % en Xileno ASTM D-1545	Valor ácido	pérdida de peso %
ninguna	0.04	385	6-7	D	8	8.5
200	0.04	258	6-7	c	10	8.5
590	0.04	135	6-7	c	10	8.5
1200	0.04	124	6-7	c	10	8.5

Para estudios de laboratorio, una varilla de vidrio doblada puede ser usada como agitador. Esta se introduce en un balón de 3 cuellos (3 bocas) y se conecta a un motor pequeño sostenido por pinzas de laboratorio a una estructura metálica que sirva de soporte. El anexo No 5 muestra el sketch del tamaño y la forma de un agitador para un balón de 3 bocas de 500 ml. El perímetro del círculo a través del cual la porción doblada rota, es aproximadamente de 8 pulgadas para una sola revolución. Una velocidad de 900 r.p.m. es una velocidad periférica de 600 pies por min (10 pies/seg). Junto a la velocidad periférica, la profundidad del agitador en el balón también es importante para la alcoholisis. La glicerina es más pesada que el aceite y se sedimenta rápidamente en el fondo del reactor. Si el agitador se encuentra muy arriba en el interior del reactor, no puede mover la glicerina lo suficiente como para hacer una buena mezcla de este polirol con el aceite. Por

esto el extremo del agitador debe llegar hasta la capa de glicerina (12).

La falta de agitación conlleva a cocinamientos anormalmente largos y a resinas de inferior calidad. Como se dijo, la agitación puede ser llevada a cabo por medios mecánicos, pero también a través de la inyección de gases (burbujeo de un gas inerte a través de la mezcla de reacción). Como ya se dijo, el burbujeo ayuda a liberar subproductos de la reacción (agua) y algunos contaminantes como el aire, los cuales promueven el desarrollo de color en las resinas alquídicas debido a oxidaciones laterales (12).

III.6.4. Efecto y Selección del Catalizador.

En orden de convertir aceites (triglicéridos) a mono- y diglicéridos, un catalizador es deseable. Los siguientes materiales son satisfactorios para varias formulaciones: Óxidos de plomo, calcio, bario y cinc; hidróxidos de calcio, bario y sodio; naftenatos de plomo, calcio, sodio, cinc, bario, litio y cerio; resinatos de plomo, cinc, calcio y bario. En un estudio realizado con una resina compuesta de 80 % de aceite de linaza o de aceite de soya y 20 % de glicerina (el aceite y la glicerina fueron calentadas a 107°C, el catalizador fue agregado y la mezcla se calentó seguidamente a 232°C, temperatura que fue sostenida hasta que se obtuvo la máxima solubilidad en alcohol metílico. También se proporcionó una agitación continua de 590 pies/ min de velocidad periférica con una turbina de 4" y CO₂ a una velocidad de 0.04 pies cúbicos por minuto por galón) se ensayaron los catalizadores siguientes: Óxido de plomo, bario cinc, magnesio, hidróxido de calcio, y de bario; naftenato de calcio y zinc. También se usaron blancos sin ninguna cantidad de catalizador. Un estudio de los resultados indica que el hidróxido de calcio es el catalizador más efectivo en cuanto al factor tiempo se refiere. El óxido de plomo es también muy eficiente, mientras que el óxido de bario y el

hidróxido de bario son contrariamente muy lentos en su efecto catalizador. El hidróxido de sodio, mientras que es bastante efectivo en relación al factor tiempo, le imparte malas propiedades al aceite, las cuales son perjudiciales para su uso en resinas de este tipo. Los naftenatos producen efectos aceptables en aceite de linaza únicamente (6).

El tipo de catalizador empleado así como la cantidad del mismo tienen un efecto importante en la velocidad de conversión de monoglicéridos. La cantidad de catalizador a usar está usualmente basado en la cantidad de polialcohol (algunas veces también se calcula en términos del porcentaje metálico sobre el peso de aceite cargado al reactor). En un estudio del efecto de la concentración del catalizador, 80 % de aceite de linaza reaccionó con 20 % de glicerina. El aceite y la glicerina fueron calentados a 107°C, la cantidad de catalizador indicada fue agregada y la reacción se continuó a 232°C hasta que se alcanzó la máxima solubilidad en metanol. Los resultados indicaron que el hidróxido de calcio y el óxido de plomo (litargirio) son catalizadores comunes a la alcoholisis, los cuales son efectivos a niveles de 0.05 a 0.10 % sobre la base del peso del aceite. El recinolato de litio está alcanzando mucho uso gracias a su excelente actividad catalizadora, la poca peligrosidad de envenenamiento con él, y a la claridad del producto formado. El hidróxido calcio y el litargirio causan precipitación como ftalatos metálicos (6).

III.7. Algunas Consideraciones Prácticas en la Formulación y Síntesis de Resinas Alquídicas.

III.7.1. Orden de Adición de los Reaccionantes.

Puede ser argumentado teóricamente que cualquier composición dada de un alquídico debería eventualmente alcanzar la misma

estructura final de equilibrio sin importar el orden en que los reaccionantes sean cargados. Desde un punto de vista práctico, sin embargo, el orden de adición es vitalmente importante. Por ejemplo, en la preparación de alquídicos a partir de aceites glicéridos, la primera etapa de la reacción consiste siempre en formar una estructura monoglicérida mediante la alcoholísis del aceite con el poliol agregado. Este es un primer paso necesario porque la alcoholísis convierte las fases insolubles de poliol y glicérido en una sola fase homogénea y además el monoglicérido, en turno, provee el solvente para el anhídrido ftálico que se agrega en el siguiente paso. En la preparación de alquídicos a partir de ácidos grasos, el orden de adición de los reaccionantes puede ser otra vez de importancia. Por ejemplo, ha sido reconocido que se obtienen propiedades físicas mejoradas cuando la estructura del polímero es lineal y de alto peso molecular. Para alcanzar esto, un método propuesto sugiere la esterificación de ácidos grasos paso por paso. En este procedimiento el cocinamiento se efectúa con sólo una cantidad de los ácidos grasos presente (de 40 a 90 %). Al retener una parte de este ingrediente terminador de cadenas, una estructura lineal es forzada durante la primera etapa de la reacción, más tarde los ácidos grasos restantes son agregados para completar la preparación. Los alquídicos sintetizados a través de esta técnica de alto polímero, se dice que son más viscosos y de un color más tenue que los preparados por métodos convencionales que agregan la cantidad total de ácidos grasos el inicio del cocinamiento. Es más, las películas de alquídicos sintetizados por la técnica de alto polímero tienen un secado más rápido, mayor flexibilidad, mejor adherencia y una resistencia mejorada a las soluciones de detergente y alcalinas.

Algunas diferencias significantes son observadas entre alquídicos que son idénticos en composición pero que difieren en propiedades y comportamiento, dependiendo de si estos han sido sintetizados por alcoholísis o por el procedimiento de ácidos grasos. Una explicación para esta diferencia puede ser aportada si

se consideran las diferentes velocidades de reacción entre los grupos -COOH de los ácidos grasos y los grupos -COOH del ácido dibásico. Dependiendo de su localización específica en la molécula madre, en el método de preparación de ácidos grasos, donde hay una libre competición entre los grupos -COOH totales (todos son agregados al principio), los grupos -COOH de los ácidos grasos compiten por igual en su unión a grupos -OH primarios y debido a esto algunos deben esperar para conectarse a grupos -OH secundarios. En el método monoglicérido, donde la competición es regulada, los grupos de ácidos grasos -COOH reaccionan deliberadamente con los grupos secundarios del glicerol antes de que el anhídrido ftálico sea agregado, y los grupos diácidos son colocados en una desventaja competitiva y son forzados a esperar una reacción con los grupos -OH que quedan sin reaccionar; esto resulta en estructuras que son ligeramente distintas a las obtenidas por el método de ácidos grasos. Esta y otras diferencias observadas entre los dos procedimientos se enumeran abajo:

Para el procedimiento de Alcohólisis:

- a-La velocidad de esterificación disminuye a valores ácidos más altos.
- b-Espesamiento y gelación ocurren a valores ácidos ligeramente más altos.
- c-Los alquídicos tienden a ser marginalmente más suaves y más pegajosos.
- d-Los alquídicos toleran más diluyente hidrocarbonado alifático.

Para el procedimiento de ácidos grasos:

- a-Valores ácidos bajos son más fácilmente obtenibles.
- b-Espesamiento y gelación ocurren a valores ácidos más bajos.
- c-Los alquídicos tienden a ser más duros en alguna forma y menos pegajosos.
- d-Los alquídicos toleran menor cantidad de diluyente hidrocarbonado alifático.

III.7.2. Triglicéridos vrs Acidos Grasos Monobásicos.

Cuando el precio se sobrepone a la calidad de una resina alquídica, se seleccionan aceites enteros como materias primas, especialmente para resinas largas en aceite para pinturas de uso doméstico. Sin embargo, cuando la calidad es todo lo que importa, ácidos monograsos son los preferidos porque proporcionan al químico formulador una latitud mucho más grande en el diseño de alquídicos con una probabilidad significativamente más alta de lograr los requerimientos de una especificación concreta y rígida. Los ácidos grasos se usan más en resinas cortas a medias en aceite para la preparación de pinturas de aplicación industrial. Para calcular una formulación teórica de alquídicos, todos los ingredientes se rompen en su forma no combinada antes de que cualquier computación de la formulación sea intentada.

III.7.3. Elección del Solvente para la Reducción de alquídicos.

Los alquídicos largos en aceite son generalmente reducidos hasta una consistencia de almacenaje y de aplicación con solventes alifáticos, mientras que los cortos en aceites requieren solventes aromáticos con o sin cosolventes polares como los alcoholes para formar el sistema de dilución. Las propiedades y la viscosidad de dos resinas típicas, una larga y otra corta en aceite, y reducidas con solventes apropiados son dadas en la siguiente tabla (Tabla No 4):

Tabla No 4: Viscosidades y Solventes Típicos para Resinas Largas y Cortas en Aceite.

Aplicación	larga en aceite	corta en aceite
	arquitectural	industrial
Longitud de aceite %	64	40
% de Solidos	70	60
Solvente	solvente mineral	Xileno
Viscosidad Gardner	Y-21	Z3-Z5

III.8. Cálculos y Términos Usados en la Formulación de Resinas Alquídicas.

III.8.1. Generalidades.

Como se ha dicho, una resina alquídica es un polímero producido mediante la combinación de un ácido difuncional, un alcohol polifuncional, y un ácido graso o aceite. Las proporciones de los materiales y las condiciones del proceso deben ser correctas o de lo contrario el polímero resultante se gelará durante el proceso de cocinamiento.

III.8.2. Exceso de Grupos -OH.

Cuando se tiene igual número de equivalentes de ácido (ácido dibásico y ácidos grasos) y alcohol, el exceso de grupos -OH es cero por ciento. Muchas veces los alquídicos son formulados con un exceso de grupos -OH sobre la cantidad total de grupos -COOH para que la resina, al completarse totalmente la esterificación, no se gele. En otras palabras, debido a que una composición con una funcionalidad muy por encima de 2 se gelará mucho antes de que la reacción de esterificación haya sido completada, es necesario en el caso de las resinas más cortas en aceite, reducir la funcionalidad total promedio de la composición, incrementando la cantidad de polirol presente (6, 33) (lo relacionado con la funcionalidad normal y la funcionalidad reducida de los componentes de una resina alquídica se expone en el inciso siguiente). El porcentaje en exceso de equivalentes -OH (Ecuación 10-A) está relacionado con el término R cuya relación entre los equivalentes -OH y -COOH está definida por la ecuación No 10-B (12):

$$\% \text{ de equivalentes OH} = \frac{(\text{eq. OH} - \text{eq. tot COOH})}{\text{eq. tot COOH}} \times 100$$

(Exceso de hidroxilo)

Ecuación No 10-A

$$R = \frac{\text{equivalentes -OH}}{\text{equivalentes -COOH}}$$

Ecuación No 10-B

De esa forma que un exceso de -OH de 0 % indique un valor de R igual a 1; un exceso de 10 %, un R de 1.1; un exceso de 20 %, un R de 1.2, etc.

Mientras que los valores de R están basados en el radio de equivalentes -OH totales a equivalentes -COOH totales, los valores "r" hacen caso omiso de los equivalentes -OH y de -COOH consumidos en la esterificación de ácidos grasos y están basados en su lugar en el radio de equivalentes -OH a -COOH que quedan (sin combinar) después de la esterificación del anhídrido ftálico (6, 33). En el anexo No 6 puede encontrarse una tabla que indica el número de equivalentes de grupos -OH en exceso a varios contenidos de aceites en resinas alquídicas comerciales.

III.8.3. Funcionalidad Total Promedio del Sistema.

Las teorías de la polimerización por condensación planteadas por Carothers y Kienle concluyen que la funcionalidad total promedio para una resina alquídica eficaz en la formación de película debería estar muy cerca de 2. La combinación de un ácido difuncional y un poliol difuncional dará una composición final de

2. La proporción correcta de un ácido difuncional, un alcohol tri o tetrafuncional, y un ácido monobásico, como un ácido graso, también dará una composición con una funcionalidad total promedio de 2. En el anexo No 7 se proporcionan dos ejemplos que sirven para ilustrar el caso.

Cuando un alquídico se formula sobre la base de equivalentes molares, a medida que la longitud de aceite aumenta, la funcionalidad total del sistema disminuye debido al aumento de la cantidad de material monofuncional. Debido a que un sistema con una funcionalidad por encima de 2, se gelaría mucho antes de que la reacción de esterificación se complete, es necesario en el caso de alquídicas más cortas en aceite, como ya se mencionó, reducir la funcionalidad total promedio del sistema incrementando la cantidad de poliol presente. Por ejemplo, si la glicerina tiene una funcionalidad normal de 3, un exceso de 50 % (sobre el anhídrido ftálico) puede ser usado para reducir la funcionalidad a 2. Si una serie de resinas de gliceril ftalato es calculada sobre un rango de longitudes de aceite distintas, el porcentaje de hidroxilos en exceso puede variar desde 0 a 50 %. Debido a la alta funcionalidad del pentaeritritol, raramente es usado como el único poliol en alquídicos de baja longitud de aceite (6, 20).

III.8.4. Algunos Términos Y Cálculos Varios Usados en la Formulación de Resinas Alquídicas.

Existen ciertos términos usados para comparar o describir la composición de resinas alquídicas. Estos son el contenido de anhídrido ftálico, el contenido de gliceril-ftalato, porcentaje de ácidos grasos, porcentaje de aceite, etc.

El contenido mínimo de anhídrido ftálico se incorpora en muchas especificaciones, se calcula de la siguiente manera (Ecuación No 11) (33):

$$\text{Anhídrido ftálico teórico} = \frac{100 \times (\text{carga de anhídrido ftálico})}{\text{total de la carga} - \text{pérdida de agua}}$$

(Ecuación No 11)

El porcentaje real de anhídrido ftálico encontrado en los análisis es usualmente 1 o 2 % menor que el teórico.

El porcentaje de ácidos grasos y de aceite puede calcularse de la siguiente forma (33) (Ecuación No 12 y 13):

$$\% \text{ de ácidos grasos} = \frac{\text{carga de ácidos grasos}}{\text{total de la carga} - \text{agua}} \quad \text{(Ecuación No 12)}$$

$$\% \text{ de aceite} = 1.04 \times (\% \text{ de ácidos grasos}) \quad \text{(Ecuación No 13)}$$

Desde el punto de vista de los materiales, el peso del alquídico producido debe igualar al peso de todos los materiales cargados en el reactor menos todas las pérdidas ocurridas durante el procesamiento (sólo se considera para fines prácticos, la pérdida química de agua durante la esterificación). Para 100 unidades de peso de un alquídico terminado a base de aceite de soya, anhídrido ftálico y glicerol, el balance de materiales siguiente es válido (Ecuación No 14):

$$(L + A + B) - W = 100 \quad \text{(Ecuación No 14)}$$

Donde L = peso de aceite cargado al reactor.

A = peso de anhídrido ftálico cargado al reactor.

B = peso de glicerol cargado al reactor.

W = peso del agua liberada en la esterificación.

En este caso, el aceite de soya ya está esterificado, el agua se libera únicamente como resultado de la esterificación del anhídrido ftálico con el poliol, por ello W se convierte en $9A/74$, donde 9 son las unidades de peso de agua liberadas por un equivalente de anhídrido ftálico (se debe recordar que el peso equivalente del anhídrido ftálico es su peso molecular partido 2, por ello de un mol del mismo se liberan 18 unidades de peso de agua-peso molecular del agua = 18 UPA-pero de 1 equivalente del mismo (1/2 mol) se liberan sólo 9 unidades de peso, lo cual es la mitad) y 74 es el peso equivalente del mismo (en el anexo No 8 se encuentra una lista de los pesos equivalentes de varios materiales usados en la preparación de resinas alquídicas). De esta forma la ecuación No 14 se transforma en la ecuación No 15:

$$(L + A + B) - (9A/74) = 100 \quad \text{(Ecuación No 15)}$$

Cuando en cambio, un alquídico se cocina a partir de ácidos grasos en lugar de un aceite vegetal, el agua liberada es una contribución de ambos, la esterificación del ácido graso (18 unidades de peso de agua por equivalente de ácido graso) y la esterificación del anhídrido ftálico (9 unidades de peso de agua por equivalente de anhídrido ftálico) (6, 33).

Utilizando las relaciones anteriores es posible calcular las cargas totales de los materiales de una resina alquídica formulada a partir de ácidos grasos, anhídrido ftálico y glicerol, con sólo conocer el porcentaje en peso del contenido de ácidos grasos y el porcentaje de exceso de grupos -OH. La siguiente tabla (Tabla No 5) ilustra el inicio del planteamiento:

Tabla No 5

Materiales	Peso	E	e
Acidos Grasos	S	280	S/280
Anhidrido Ftálico	(100-S-B)	74	(100-S-B)/74
Glicerol	B	30.7	B/30.7

Donde E = peso equivalente y e = No de equivalentes

$$\text{Como } R = \frac{\text{equivalentes } -\text{OH}}{\text{equivalentes } -\text{COOH}}$$

R, puede ser expresada de la siguiente forma (Ecuación No 16):

$$R = \frac{B/30.7}{(S/280) + [(100-S-B)/74]} \quad (\text{Ecuación No 16})$$

Resolviendo para B (Ecuación No 17):

$$B = (100 - 0.735S) / [1 + (2.4/R)] \quad (\text{Ecuación No 17})$$

Mediante la ecuación No 20 y la Tabla No 5, los pesos de carga de todos los materiales pueden ser directamente calculados (33).

Si los ácidos grasos del caso anterior son obtenidos indirectamente del aceite de soya, las relaciones planteadas en la tabla No 8 y las ecuaciones No 19 y 20 varían un poco: El primer paso para la conversión sería determinar el No de equivalentes (e) de todos los componentes, dividiendo el peso de cada uno por su peso equivalente. Lo segundo sería recordar que por cada equivalente de aceite de soya cargado al reactor, hay una

contribución de un equivalente de glicerol, debido a esto el glicerol agregado en el ejemplo anterior puede ser reducido en una cantidad que corresponde a la del número de equivalentes de aceite de soya cargados al reactor. Así por ejemplo, en el caso anterior con ácidos grasos y glicerol, el número de equivalentes cargados de ácidos grasos era 0.222 y de glicerol 0.520 equivalentes, ahora al agregar 0.222 equivalentes de aceite de soya, la cantidad de equivalentes de glicerol cargados debe ser: $0.520 - 0.222 = 0.298$. Multiplicando el peso equivalente "E" por el número de equivalentes e es posible obtener el nuevo peso de la composición para cada uno de los materiales cargados al reactor (33).

En el anexo No 9 se presentan dos ejemplos de los cálculos de composición para un alquídico sintetizado por el método de ácidos grasos y para otro sintetizado mediante la alcoholólisis del aceite de linaza con glicerol. De forma similar, en el anexo No 10 se proporciona un ejemplo que sirve para ilustrar el cálculo del volumen ocupado por un peso dado de ingredientes alquídicos.

III.9. Formulación de Alquídicos a Partir de Principios Teóricos.

Existen alrededor de cuatro sistemas de formulación de resinas alquídicas que son los más utilizados y otros más han sido desarrollados (6). Algunos parámetros comunmente utilizados para el desarrollo de estas teorías incluyen los siguientes:

a-Fav, la funcionalidad total promedio de la composición alquídica (6).

b-p, la probabilidad de una conexión entre ramificaciones entre moléculas reaccionantes en la gelación (9).

c-AN, el número ácido (siglas en inglés) de la composición alquídica en el punto de gelación, se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio (PM=56.1) necesarios para neutralizar la acidez de 1 g de contenido alquídico no volátil. Por esto el número ácido, AN, debe relacionarse con el alquídico no volátil, Pnv, y los equivalentes, ea, que no han reaccionado, según la siguiente ecuación (Ecuación No 18) (9):

$$AN = 56,100(ea)/pnv \quad \text{(Ecuación No 18)}$$

d-Mav, el peso molecular promedio del alquídico en el punto de gelación (9, 33).

Debido a que todo el trabajo alquídico tiene que ver con enlaces químicos a través de la esterificación, dos especies moleculares arbitrariamente designadas con A para un ácido o un grupo carboxilo -COOH y B para un grupo básico o hidroxilo -OH participan en la estequiometría de la reacción. De esta forma A2 es un grupo que pertenece a una molécula A difuncional (una molécula con dos sitios A reactivos). O B4 es un grupo B que pertenece a una molécula B tetrafuncional (una molécula con cuatro grupos B reactivos). Dos ecuaciones básicas son usadas en casi todos los sistemas de formulación conocidos. La primera sugiere que la suma de todos los equivalentes que toman parte en la reacción alquídica igualan a la unidad (Ecuación No 19) (6):

$$1.00 = A1+A2+A3+\dots+B1+B2+B3+B4+\dots \quad \text{(Ecuación No 19)}$$

La segunda, ya mencionada antes cuando se describió el exceso de grupos -OH, determina que el radio de todos los grupos B a todos los grupos A es igual a R (Ecuación No 10-B):

$$R = (B1+B2+B3+B4+\dots)/(A1+A2+A3+\dots) \quad \text{(Ecuación No 10-B)}$$

De la ecuación No 13-B puede ser demostrado que el exceso fraccional de grupos B sobre los grupos A es igual a $(R-1)$. También de las ecuaciones No 22 y No 13-B se derivan otras dos ecuaciones secundarias que son frecuentemente usadas (Ecuaciones No 20 y 21 (6):

$$R/(1+R) = B_1+B_2+B_3+B_4+\dots \quad \text{(Ecuación No 20)}$$

$$1/(1+R) = A_1+A_2+A_3+\dots \quad \text{(Ecuación No 21)}$$

De todos los sistemas de formulación desarrollados, se utiliza unicamente en este trabajo el que se basa en la funcionalidad promedio total del sistema, debido a esto, es el único sistema que se expone. De todas formas el desarrollo de los otros tres sistemas comunmente utilizados (el que se basa en la probabilidad "p" de una unión de cadena con cadena, en el valor ácido del sistema en el punto de gelación y en el peso molecular promedio en el punto de gelación) puede ser encontrado en las referencias bibliograficas 6, 9, 20 y 21.

III.9.1. Formulación Alquídica Basada en la Funcionalidad Promedio.

Ya se describió antes la funcionalidad promedio total de un sistema alquídico, ahora se sugiere que:

m_0 = número total de moléculas A y B presentes al inicio de la reacción de condensación entre grupos A y B (6).

e_0 = número de equivalentes totales A y B presentes al inicio de la misma reacción de condensación (6, 9).

m_p = número de moléculas presentes cuando P por ciento de la reacción ha sido completada (6, 9).

F_{av} = funcionalidad total promedio inicial del sistema (grupos funcionales por molécula, un promedio de todas las moléculas que participan en el sistema = e_o/m_o) (6).

P = Porcentaje completado de la reacción (igual al porcentaje de los grupos funcionales que han reaccionado) (6).

x = grado de polimerización a un P % de la reacción (= m_o/m_p) (6).

Si se asume ahora que K grupos funcionales reaccionan por cada molécula que desaparece (a través de la reacción con otra molécula), normalmente K es 2 (mejor dicho, puede asumirse 2 como primera aproximación) pero en sistemas altamente funcionales más de 2 grupos funcionales pueden reaccionar por molécula para dar moléculas mutuamente multiconectadas, a P % de la reacción, $m_o - m_p$ moléculas se han perdido, por ello el número correspondiente de grupos funcionales que han reaccionado está dado por la ecuación No 22 (6, 9, 20, 21):

$$\text{Grupos funcionales reaccionados} = K(m_o - m_p) \quad \text{(Ecuación No 22)}$$

La extensión de la reacción (extensión de la polimerización por condensación) P puede ser expresada en términos de m_o , m_p , y F_{av} , mediante la ecuación No 23. Hay que notar que el producto $F_{av}x_{m_o}$ en esta ecuación iguala el número total de grupos inicialmente disponibles para la reacción de condensación (6, 9, 20, 21):

$$P = K(m_o - m_p) / m_o F_{av} = (K / F_{av}) - (K m_p / m_o F_{av}) \quad \text{(Ecuación No 23)}$$

El porcentaje P en la ecuación No 23 es considerado como una fracción (Por ejemplo, 60 % = $60/100 = 0.60$). Sustituyendo x por m_o/m_p (grado de polimerización) la ecuación No 26 se transforma en (ecuación No 24) (6, 9, 20, 21):

$$P = (K/F_{av}) - (K/x_{fav}) \quad \text{(Ecuación No 24)}$$

Mientras la reacción procede, x aumenta de 1 a infinito, es decir que los productos pasan de ser unidades independientes o monómeros a ser dímeros, luego trímeros, después tetrameros, y posteriormente, después de alcanzar etapas de polimerización más altas se convierte en un eventual gel polimerizado. Debido a esto, en el punto de gelación, el segundo término de la ecuación No 27 desaparece (debido a que $K/(\text{infinito} \times F_{av}) = 0$) y la extensión de la reacción en el punto de gelación se convierte en (Ecuación No 25) (6, 9, 20, 21):

$$P = (K/F_{av}) = K_{mo}/e_o \quad \text{(Ecuación No 25)}$$

Debido a que K es usualmente 2 (y puede asumirse como 2 en una primera aproximación), la ecuación No 28 se convierte en (Ecuación No 26) (6, 9, 20, 21):

$$P \text{ (en el punto de gelación)} = 2/F_{av} = 2m_o/e_o \quad \text{(Ecuación No 26)}$$

Estas dos ecuaciones son expresiones bellamente simples de las condiciones de formación de gel cuando los reaccionantes están presentes en proporciones estequiométricas. Se debe recordar que con anterioridad se mencionó que los sistemas con una funcionalidad de 2 o más, pueden alcanzar el estado de gel a extensiones de reacción relativamente cortas en relación a sistemas con funcionalidades totales promedio menores y que por esto, una de las técnicas para alcanzar el mayor grado de polimerización sin llegar al punto de gelación del sistema, era disminuir la funcionalidad promedio del mismo agregando un exceso de grupos $-OH$ o aumentando la cantidad de material monofuncional. El ejemplo clásico de un material monofuncional es el de los ácidos grasos monofuncionales de talo (subproducto del proceso de sulfato en la obtención del papel) que han alcanzado una gran popularidad en resinas cortas y medianas en aceite para la aplicación industrial. Para ilustrar lo

anterior se sugiere el presente ejemplo: Si ambas moléculas A y B son difuncionales y si están en proporciones exactamente estequiométricas, la funcionalidad total promedio del sistema es 2 y la extensión de la reacción en el punto de gelación procede hasta la completación ($P = 2/2 = 1 = 100 \%$), a esta extensión de la reacción existe un gran número de moléculas tremendamente lineares, las cuales están tan internamente ligadas que forman una composición de gel. Sin embargo si el grupo A o B está presente en exceso (lo cual es el caso usualmente), un ajuste en la funcionalidad debe ser hecha para este grupo, dicho ajuste corresponde a su exceso.

A continuación se presentan algunos cálculos de tipo práctico utilizando los principios de la teoría de la funcionalidad promedio total del sistema alquídico (6):

Cálculo A: Un alquídico experimental tiene la presente composición y se desea comprobar la factibilidad de su preparación.

	fXm	f	m
Ac. grasos de aceite de castor deshidratado	1.00	1	1.00
Anhidrido ftálico	4.36	2	2.18
Glicerol	<u>6.75</u>	3	<u>2.25</u>
	12.11		5.43

Si el exceso de uno de los reaccionantes es ignorado, $F_{av} = 2.23$, sin embargo este no es el caso porque $R = 1.26$. El exceso de grupos OH es equivalente a disminuir su funcionalidad efectiva a 2.38, por lo que la funcionalidad total promedio del sistema se convierte en 1.98. Sustituyendo este valor por F_{av} en la expresión para la incipiente gelación, se tiene que $P = 2/F_{av} = 2/1.98 = 101\%$. Este valor de 101 indica que la reacción puede ser llevada a cabo con seguridad (sin que la mezcla reaccionante se gele antes de la completación de la reacción) (existe un margen de seguridad de 1 %). Sin embargo, la actual preparación por el método de solvente resultó en un gel a un valor ácido de 12. Esta gelación prematura

puede ser atribuída indudablemente a la dimerización de los ácidos grasos utilizados (una reacción lateral que toma lugar junto a la reacción principal alquídica), la cual contribuye efectivamente a la polimerización total (6).

Cálculo B: Este cálculo ilustra como la información obtenida de un cocinamiento alquídico inicial que se gela prematuramente puede ser usado para ajustar la formulación para un siguiente cocinamiento:

El valor ácido para la carga inicial del cálculo A es:

$AN = 56,100 (5.36)/810 = 372$, donde 810 es el peso total de la carga según el número de moles de cada ingrediente en la composición.

La extensión de la reacción que realmente se alcanza en el cocinamiento de la resina ejemplo del cálculo A, según la ecuación No 31 es 96.7% (Los valores ácidos de la ecuación No 27 corresponden al punto de gelación del sistema):

$$P \text{ real} = AN \text{ teórico} - AN \text{ real} / AN \text{ teórico}$$

(Ecuación No 27)

Por lo que puede verse que existe una discrepancia entre la extensión de reacción en el punto de gelación calculada (101) y la real (96.7), lo cual llama a un ajuste de K en la ecuación No 26 según los datos reales obtenidos del cocinamiento inicial. El cálculo se realiza sustituyendo el valor real de P en la ecuación No 26:

$$K = PFav = 0.967(1.98) = 1.91$$

Conviene recalcar que los datos obtenidos del cocinamiento inicial señalan que 1.91 grupos funcionales se enlazan por cada molécula que reacciona en el sistema (Se debe recordar que K=2 era solamente

una primera aproximación a manera de facilitar el desarrollo teórico planteado, aún así los valores de K son casi siempre muy cercanos a 2). Ahora los futuros cálculos deben basarse en el valor de K experimental que es 1.91. Antes se mencionó que una forma de evitar la prematura formación de gel (o dicho de otra forma, de alcanzar la mayor extensión de la reacción sin que el sistema se gele) era disminuir la funcionalidad total promedio del sistema, lo cual puede lograrse aumentando el exceso de grupos -OH. Por ello, en forma arbitraria se incrementa el contenido de glicerol de 2.25 a 2.38 moles, lo cual se espera que permita que la reacción vaya más lejos antes de tocar el punto de gelación, a continuación se procede a calcular un nuevo valor de P para ver si esto es posible: El exceso de grupos -OH es 0.33, $R=1.33$, lo cual disminuye la funcionalidad efectiva del glicerol de 3.00 a 2.25 y esto a su vez disminuye la funcionalidad promedio de todo el sistema a 1.93. El nuevo valor de P antes de la gelación, usando el valor experimental de 1.91 para K es:

$$P \text{ en el punto de gelación} = K/F_{av} = 1.91/1.93 = 99.3 \%$$

Este alquídico fue preparado exitosamente a 232°C y llevado hasta un valor ácido de 8 (lo cual corresponde a un valor de P de 97.7 %) sin que ocurriera gelación. La resina tuvo una viscosidad de Z2-Z3 a 50 % de sólidos en xileno. Algo muy importante de carácter práctico es el hecho de que al cocinar una resina debe dejarse un cierto margen de seguridad entre el valor P calculado y el P final del cocinamiento, en este ejemplo P final es 97.7 %, 1.6 % de margen de seguridad (aparte de la pérdida del material cuando una resina se gela, deben tenerse en cuenta las largas horas que se invierten en la limpieza del reactor. Algunas veces es preferible descartar el reactor que intentar despegar el gel de sus paredes).

Hasta ahora los cálculos efectuados han lidiado con la revisión de la posibilidad de la preparación de una formulación alquídica dada, sin embargo el objetivo principal es desarrollar

una formulación a partir de consideraciones teóricas. Para esto es conveniente primero desarrollar un método corto de computar el valor P, para poder darle al sistema de formulación alquídico basada en la funcionalidad promedio, una mayor agilidad.

III.9.2. Método Corto para Calcular el Valor P en el Punto de Gelación de un Cocinamiento Alquídico, Basado en la Funcionalidad Promedio del Sistema.

Para desarrollar este método, se introduce el término e_d para denotar la suma de los equivalentes de aquel grupo que no está presente en exceso (que es deficiente en cantidad para una reacción estequiométrica) al inicio de una polimerización por condensación. En los cálculos A y B tratados en el inciso anterior, en orden de compensar un exceso de uno de los grupos y así poder obtener una funcionalidad F_{av} efectiva menor, se calculó un factor de exceso. Este factor de exceso (de grupos $-OH$, en el caso de los ejemplos propuestos) sirve para ajustar la funcionalidad del componente en exceso que a su vez disminuye F_{av} y permite que la reacción vaya más lejos sin alcanzar el punto de gelación. Si este procedimiento se examina con detenimiento, se puede demostrar que el efecto neto de esto es meramente hacer que el número efectivo de equivalentes del grupo en exceso iguale el número actual de equivalentes del grupo deficiente, e_d . Una vez que esta relación de 1:1 entre los equivalentes efectivos del grupo en exceso (grupos $-OH$ en los ejemplos planteados) y los equivalentes actuales del grupo deficiente ($-COOH$ en los ejemplos) se establece como válida, se vuelve aparente que $2e_d$ puede usarse como remplazo para e_o al calcular la F_{av} efectiva del sistema (Ecuación No 28) (6):

$$F_{av} \text{ (efectiva)} = 2e_d/m_o \quad \text{(Ecuación No 28)}$$

En turno, esto significa que al calcular los valores de P, las ecuaciones No 25 y 26, pueden ser escritas de nuevo y adoptar la

forma de las ecuaciones No 29 y 30 (6):

$$P \text{ (punto de gel.)} = K/F_{av} = K m_o / 2 e_d \quad \text{(Ecuación No 29)}$$

$$P \text{ (Punto de gel.)} = 2/F_{av} = m_o / e_d \quad \text{(Ecuación No 30)}$$

La ecuación No 25 puede ser usada antes para dar un valor P aproximado para cocinamientos iniciales. La ecuación No 29 debe ser usada para cocinamientos subsecuentes, en ella K debe ser ajustada desde un valor de 2 a un valor real y calculado a través de los valores P encontrados experimentalmente en cocinamientos iniciales mediante el uso de los valores de número ácido teóricos y reales en el punto de gelación.

III.9.3. Diseño Teórico de Alquídicos.

Considérese el diseño de una composición alquídica que tiene un exceso de grupos -OH en relación a A1 equivalentes de monoácido y A2 equivalentes de diácido. Bx son los equivalentes de poliol con una funcionalidad de x. A partir de esta información, se pueden derivar expresiones para e_d , m_o y para la composición molar (6):

Tabla No 6: Composición Alquídica General.

	e_d	e_b	F	m_o
Monoácido	A1		1	A1
Diácido	A2		2	A2/2
Poliol	—	x	X	Bx/X
	A1+A2			A1+ (A2/2) + (Bx/X)

Sustituyendo estos valores de m_o y e_d en la ecuación No 32 se obtiene otra ecuación para P en términos de K, A1, A2 y Bx (Ecuación No 31):

$$P = K m_o / 2 e_d = K [A1 + (A2/2) + (Bx/X)] / 2 (A1 + A2) \quad \text{(Ecuación No 31)}$$

De las ecuaciones 19 y 10-B, dos ecuaciones más pueden ser establecidas. De la ecuación No 20:

$$1 = A1+A2+Bx \quad (\text{Ecuación No 32})$$

y de la ecuación 10-B:

$$R = Bx/(A1+A2) \quad (\text{Ecuación No 33})$$

Estas tres ecuaciones independientes pueden ahora ser resueltas explícitamente para A1, A2 y Bx en términos de P, R, K y x (Ecuaciones No 34, 35 y 36):

$$A1 = [(4P/K) - (2R/x) - 1] / (1+R) \quad (\text{Ecuación No 34})$$

$$A2 = [(-4P/K) + (2R/x) + 2] / (1+R) \quad (\text{Ecuación No 35})$$

$$Bx = R / (1+R) \quad (\text{Ecuación No 36})$$

Así que para formular un alquídico sólo es necesario decidir que valores se les asigna a P, R, K y x. La funcionalidad del polioliol x puede ser obtenida de la literatura química, el valor K puede asumirse 2 como primera aproximación y puede ajustarse en subsecuentes cocinamientos, y el porcentaje de la reacción (% de la extensión de la reacción) P en el punto de la incipiente gelación debería normalmente ser igual a 1.00, lo cual corresponde al 100 % de la reacción. El factor R puede ser colocado seguramente entre 1.0 y 1.3 (0 y 30 % de exceso en grupos -OH) para cocinamientos iniciales (6, 9). En el anexo No 11 se ilustra el cálculo de una formulación de un alquídico de aceite de soya, anhídrido isoftálico y glicerol, que utiliza un exceso de 18 % en grupos OH. Se asume P=1.0 (100 %) y K=2 para el cocinamiento inicial.

IV. JUSTIFICACION.

Se considera importante y necesario aplicar el trabajo de síntesis orgánica a la producción de materias primas en Guatemala debido a que actualmente estas deben importarse casi totalmente. La actividad económica principal de Guatemala sigue siendo la exportación de productos agrícolas y en vista de que la industria petro-química es una industria poco desarrollada aquí, deben considerarse los recursos agrícolas como fuentes potenciales de materias primas para la industria.

Guatemala consume una gran cantidad de resinas alquídicas. Actualmente importa estas materias primas de Europa, Sur América, México y Estados Unidos. Sin embargo en Guatemala se producen algunas materias primas que podrían ser utilizadas para la fabricación de estas resinas. Por ejemplo, ha crecido en forma silvestre el higuierillo y desde 1975 se ha empezado a desarrollar su cultivo en forma más sistemática como una manera de dar sombra para el cultivo del café (9). El aceite de higuierillo, conocido también como aceite de castor, es útil como fuente de ácidos grasos en la fabricación de resinas alquídicas (1, 4, 9, 12). Desde hace algún tiempo (1975) se dieron los primeros pasos para la explotación comercial del aceite de higuierillo y se estima que en 1975 se procesaban 10,000 galones anuales con la posibilidad de aumentar rápidamente en caso de incrementar también su demanda (9). Se cultiva también en Centro América el frijol de soya, cuyo aceite es fuente de ácidos grasos y que además imparte excelentes propiedades al producto final alquídico (4, 9). Guatemala tiene semillas y nueces nativas cuyos aceites podrían analizarse como posibles fuentes de materias primas (38, 39). La glicerina, un poliálcool, puede obtenerse actualmente en el área Centroamericana como subproducto de la fabricación de jabón (9).

La recopilación de los fundamentos teóricos y el establecimiento de técnicas adecuadas en la síntesis de polímeros alquídicos con recursos nacionales pueden ser los primeros pasos en un esfuerzo organizado para la producción de materia prima necesaria para el desarrollo de la industria de Pintura en Guatemala.

V.OBJETIVOS.

IV.1. Objetivo General.

Establecer los fundamentos teórico-prácticos de la conversión química de aceites y glicerol nacionales en polímeros alquídicos para que la industria de pinturas se provea de materia prima esencial utilizando los recursos naturales disponibles en el país.

IV.2. Objetivos Específicos.

Utilizando como punto de partida los fundamentos teóricos de la composición de alquídicos, establecer una metodología que permita la síntesis de los ésteres poliméricos a partir de ácidos grasos, ácidos polibásicos y alcoholes polihídricos a nivel laboratorio.

VI. HIPOTESIS.

Es posible a partir de los fundamentos teóricos recopilados sobre ésteres poliméricos implementar técnicas estereotipadas para su síntesis a partir de materias primas nacionales como lo son: El aceite de soya, de higuierillo y glicerol al transformarlos en resinas de tipo alquídico, cuya efectividad como tales puede ser demostrada mediante el análisis de sus propiedades finales según patrones o especificaciones de calidad en la industria de pinturas.

VII. MATERIALES y METODOS.

VI.1. Universo y Muestra de la Investigación.

El universo de la investigación es la implementación de una técnica de síntesis de resinas alquídicas a nivel de laboratorio.

La muestra de la investigación es la descripción de la metodología y realización de la síntesis de una resina mediana en aceite de soya, aceite de castor deshidratado, glicerol al 98 % y anhídrido ftálico (aproximadamente 49-50 % ácidos grasos y 33-34 % en anhídrido ftálico).

VI.2. Materiales.

Equipo:

- Reactor de tres bocas
- Motor de agitación de velocidad de agitación periférica variable (300-900 pies por minuto).
- Propela de agitación de acero inoxidable (Ver anexo No 5) aproximadamente 60 cm de largo)
- Termómetro (350 °C)
- Condensador de Friedrichs
- Trampa Separatoria de agua (Decantador)(Anexo No 12)
- Manta Eléctrica con regulador de temperatura
- Cilindro de Gas Carbónico para el dióxido de carbono
- Medidor de flujo para gases
- Bureta (25 ml TD)
- Cristalería de uso común en el laboratorio
- Balanza semianalítica
- Balanza Analítica
- Viscosímetro Stormer 45-110 UK
- Viscosímetro Brookfield 30-400,000 centipoises
- Juego de lápices de distintas durezas (rango HB-3H)

- Cronómetro
- Medidor de brillo especular (ángulo de incidencia=60°)

Reactivos:

- Aceite de soya industrial (refinado alcalinamente)
- Aceite de Castor industrial (deshidratado)
- Anhídrido Ftálico industrial al 90-95 %
- Glicerina industrial 98 % producida por Colgate Palmolive de guatemala
- Litargirio (óxido de Plomo (II)) grado síntesis (99 %)
- Metanol Anhidro grado analítico (% de agua max 0.01)
- Solución de KOH (0.5 N etanólica)
- Solución Fenolftaleína (1 % etanólica)
- Tolueno industrial (neutralizado con fenolftaleína)
- Diacetona alcohol industrial (neutralizado con fenolftaleína)
- mezcla de alcohol absoluto-benceno (1:3)
- Benceno analítico (para análisis)
- Eter analítico (para análisis)
- Acido Clorhídrico 0.1 N
- Solución Alcohólica de Hidróxido de Potasio (66 gramos de hidróxido de potasio grado analítico en un litro de alcohol absoluto)
- Acido Clorhídrico concentrado (37 %) grado analítico
- Sulfato de sodio anhidro grado síntesis
- Papel indicador (tipo universal)
- Solución de Hidróxido de Sodio (0.02 N)
- Solución de Hidroxido de Sodio (50 %) (el NaOH debe ser en lentejas, grado analítico, con un contenido acidimétrico mínimo de 99 %)

VI.3. Métodos.

La metodología de formulación y síntesis de una resina alquídica mediana a partir de aceite de soya y/o de castor

deshidratado, utilizando anhídrido ftálico y glicerol como ácido dibásico y alcohol polihídrico, respectivamente, está organizada en dos etapas: (El anexo No 24 muestra el diagrama de flujo de los pasos a seguir en el procedimiento propuesto)

Una en la cual se formula la composición de una reacción inicial utilizando el sistema de formulación basado en la funcionalidad promedio F_{av} y una segunda de uno o más reacciones en donde se corrige la composición inicial en base al valor experimental del número ácido en el punto de gelación de la reacción inicial. Los valores experimentales que proporciona el primer cocinamiento pueden calcularse como ya se dijo a partir de la medición del número ácido en el punto de gelación del sistema (Ver página No 53). Dichos valores son el de P (la extensión real de la reacción en el punto de gelación) y el de K (número de grupos funcionales por molécula reaccionante), el cual se asume 2 en una primera aproximación. Adoptando un nuevo valor para K (el experimental) y aplicando de nuevo las ecuaciones de la teoría de formulación en base a la funcionalidad promedio, se pueden calcular y modificar los valores para A_1 (número de equivalentes de ácidos grasos), A_2 (número de equivalentes de ácido dibásico) y B_3 (número de equivalentes de poliol). Si es necesario también puede modificarse el valor R en el cálculo de una mejor composición alquídica para subsiguientes cocinamientos ya que esto disminuye la funcionalidad promedio del sistema y permite que la reacción vaya más lejos sin que ocurra una gelación muy temprana.

Así para el primer cocinamiento se selecciona un valor de 1.24 para R (24 % de exceso en grupos $-OH$), un exceso aproximado de grupos OH entre 20-25 % proporciona resinas con contenido de aceite entre 40 y 50 % (ver tabla en el anexo No 4), K se asume 2, X es 3 (la funcionalidad normal del glicerol es 3) y P se considera 1.00 (100%) como primera aproximación. Se introducen estos valores en las ecuaciones No 38, 39 y 40 desarrolladas en la teoría de formulación de resinas en base a la funcionalidad promedio del sistema alquídico:

$$A1 = [4P/K - (2R/X) - 1] / (1+R) \quad (\text{Ecuación No 37})$$

$$A1 = [(4 \cdot 1.00/2) - (2 \cdot 1.24/3) - 1] / (1+1.24)$$

$$A1 = 0.0759$$

$$A2 = [(-4P/K) + (2R/X) + 2] / (1+R) \quad (\text{Ecuación No 38})$$

$$A2 = [(-4 \cdot 1.00/2) + (2 \cdot 1.24/3) + 2] / (1+1.24)$$

$$A2 = 0.3705$$

$$B3 = R / (1+R) \quad (\text{Ecuación No 39})$$

$$B3 = 1.24 / (1+1.24)$$

$$B3 = 0.5536$$

La suma de equivalentes totales de la composición alquídica no debe exceder la cantidad de 1.0000:

$$A1 = 0.0759$$

$$A2 = 0.3705$$

$$B3 = \underline{0.5536}$$

$$1.0000$$

A partir de estos valores pueden construirse las tablas que contienen la composición alquídica para el primer cocinamiento:

	carga	desdoblamiento	
	eo	ea	eb
Aceite (triglicérido)	0.0759	0.0759	
Anhidrido Ftálico	0.3705	0.3705	
Glicerol	0.4777		0.5536
		<hr/>	<hr/>
		0.4464	0.5536

La tabla anterior proporciona la composición en equivalentes para

el total de ácidos grasos, glicerol y anhídrido ftálico. Los aceites que se desean utilizar son el de soya y el de higuierillo deshidratado (de castor), ya que estos pueden obtenerse como materias primas nacionales. El aceite de soya proporciona una excelente retención de color y brillo inicial en las pinturas fabricadas a base de sus alquídicos, pero proporciona períodos un tanto largos de secado, el aceite de castor deshidratado proporciona excelentes propiedades de secado y curado final pero proporciona además cualidades ópticas deplorables. Se establece en base a las propiedades que imparten éstos a la resina alquídica final que la relación porcentual de estos dos aceites debiera ser del 78 % en aceite de soya y del 22 % en aceite de castor deshidratado (esta es una estimación aproximada, hasta cierto punto arbitraria, ya que sólo el análisis de las propiedades finales del alquídico podría dar una composición experimental óptima). Fijados estos parámetros, la carga del reactor se calcula en base a los equivalentes totales reportados en la tabla anterior:

	eo	E	Peso	(% en peso)
Aceite de Soya	0.0592	293	17.35	26.91
Aceite de Castor	0.0167	293	4.89	7.59
Anhídrido Ftálico	0.3705	74	27.42	42.53
Glicerol	0.4777	31	<u>14.81</u>	<u>22.97</u>
			64.47	100.00

El volumen de esta composición (si se asume que las cantidades de la tabla anterior están dadas en gramos) se calcula de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 \text{Volumen de anhídrido ftálico} &= 27.42/\text{p.e.} \\
 &= 27.42/1.527 = 17.96 \text{ cc} \\
 \text{Volumen de Glicerol} &= 14.81/\text{p.e.} \\
 &= 14.81/1.26 = 11.75 \text{ cc} \\
 \text{Volumen ac. de soya} &= 17.35/\text{p.e.} \\
 &= 17.35/0.912 = 19.02 \text{ cc} \\
 \text{Volumen ac. de castor} &= 4.89/\text{p.e.} \\
 &= 4.89/0.925 = \underline{5.29 \text{ cc}}
 \end{aligned}$$

p.e=peso específico

54.02 cc

El agua perdida es el resultado de la esterificación del anhídrido ftálico únicamente porque los ácidos grasos en los aceites vegetales ya están esterificados. Se pierden 9 unidades de peso por cada equivalente de anhídrido ftálico esterificado:

$$9(0.3705)=3.33 \text{ gramos de agua}$$

Si el p.e. del agua se aproxima a 1.000 el volumen de agua perdida es de 3.33 cc, y el volumen de la carga alquídica es de:

$$\text{Volumen Total} = 54.02 - 3.33 = 50.69 \text{ cc}$$

Para la síntesis se utiliza un balón de 3 bocas con una capacidad de 500 ml, por lo que un volumen adecuado de la carga alquídica sería de unos 350 ml. Para obtener este volumen final en el reactor las cantidades cargadas al mismo deben ser modificadas a:

189.33 gramos de anhídrido ftálico	42.52 %
102.25 gramos de glicerol	23.00 %
119.80 gramos de aceite de soya	26.90 %
<u>33.76</u> gramos de aceite de castor deshidratado	<u>7.58 %</u>
445.22	100.00 %

Conocida la formulación, el primer cocinamiento debe realizarse de la manera siguiente: Se calienta la cantidad total del aceite, con agitación (600 pies/minuto) e inyección de dióxido de carbono (0.01-0.02 pies cúbicos por minuto por galón), hasta alcanzar una temperatura de 240°C. A esta temperatura se agrega al reactor el litargirio (0.17 gramos, 0.05-0.10 % de metal sobre el peso total de aceite) y 59.13 gramos de glicerol y la temperatura se eleva hasta 240°C hasta obtener un resultado positivo con la prueba de la alcoholisis con metanol anhidro. Luego se agregan 43.12 de glicerol, el anhidro ftálico y 21.1 gramos de xileno (25 cc) y se

procede con el cocinamiento usando el método de solvente a una temperatura de 225°C (en este punto de la síntesis es conveniente incrementar el flujo de dióxido de carbono a 0.04 pies cúbicos por minuto por galón), hasta obtener el punto de gelación del sistema. Después debe determinarse el número ácido de la resina y efectuar como ya se dijo un segundo cocinamiento con una carga modificada de materiales y calculada a partir de los valores experimentales del primer cocinamiento. Para el segundo cocinamiento es posible calcular la extensión real de la reacción en el punto de gelación porque se conoce el valor real de K, por lo que es conveniente detener la reacción antes de alcanzar dicho punto, a manera de establecer un margen de seguridad que garantice que la resina no va a gelarse de nuevo (en la práctica se ha establecido que un margen de seguridad suficiente se encuentra entre un 1.5 y 2.0 % debajo de la extensión de la reacción real en el punto de gelación (6)). Después de que la formulación del alquídico sea ajustada convenientemente; la síntesis se repite dos veces más usando la misma proporción de los reactivos, las mismas condiciones y cortando la reacción en el mismo valor de número ácido. Después se analizan las propiedades de los tres polímeros obtenidos de esta forma para validar la reproducibilidad en la calidad de los mismos y en el método de síntesis por el cual se obtienen (Para evaluar las propiedades de los polímeros se utilizan los análisis y pruebas que se describen más adelante).

El equipo de laboratorio para realizar los cocinamientos descritos tiene un reactor (balón) de tres bocas montado sobre una manta eléctrica para calentar la mezcla reaccionante. En la boca central del reactor debe entrar el eje de la propela de agitación que esta conectado a un motor. En una de las bocas laterales se encuentra el termómetro y la entrada de dióxido de carbono por medio de una varilla de vidrio de diámetro apropiado (la varilla de vidrio que conduce el dióxido de carbono debe llegar hasta el fondo del reactor pero sin tocarlo propiamente, esto es para que la inyección del gas sea desde el fondo de la mezcla reaccionante).

En la otra boca lateral se conecta un condensador (un condensador de Friedrichs preferentemente) con trampa separatoria de agua (decantador). Los anexos No 12 y 13 muestran respectivamente un diagrama y una fotografía del equipo descrito aquí.

VI.3.1. Prueba de la Alcohólisis.

Cuando al menos dos volúmenes de metanol por volumen de la mezcla de alcohólisis dan una solución clara, el anhídrido ftálico se agrega y el proceso puede continuar (4).

Otra versión de la prueba de la alcohólisis dicta que se debe hacer una solución de tres partes de metanol por una de la mezcla de reaccionantes(9, 34). Si la reacción ha llegado en verdad a su fin, se obtendrá una solución completamente transparente, mientras que si la reacción monoglicérida no ha sido completada, se obtendrá una solución turbia. En ese caso la reacción monoglicérida debe ser continuada hasta obtener un resultado positivo para esta prueba.

VI.3.2. Número Acido de una Resina Alquídica.

Este método se usa para determinar la acidéz, expresada como miligramos de KOH por gramo de resina alquídica.

Se pesa un erlenmeyer a una exactitud de 0.01 gramos, se introduce en él una muestra de 3 gramos de muestra extraída del reactor, también pesada a 0.01 gramos de exactitud. Si la muestra ha sido diluída (método de solvente), se pesa una cantidad cuyo porcentaje de sólidos sea de 3 ± 0.01 gramos. Después se disuelve la muestra en aproximadamente 50 ml de una mezcla neutralizada de tolueno/2-hidroxi-2-metilbutanoato de metilo (2:1) y se agregan 2 o 3 gotas de indicador de fenolftaleína al 1 % en etanol (la solución

debe enfriarse hasta temperatura ambiente antes de agregar la solución del indicador). Seguidamente se valora la muestra con una solución 0.5 N de KOH etanólico, agitando bien la solución hasta percibir un punto final de color rosado. El volumen vertido por la bureta hasta alcanzar el punto final de la valoración debe leerse con una exactitud de 0.1 ml.

VI.3.3. Otros Análisis.

Además de la prueba de la alcoholólisis y del número ácido, que se efectúan para monitorear el proceso de síntesis, los métodos más usados para el análisis de las propiedades de las resinas alquídicas según la ASTM (36) son:

D 93 Flash Point (Pensky-Martens: Vaso Cerrado)

D 563 Prueba para Contenido de Anhídrido Ftálico de Resinas Alquídicas y Soluciones Resinosas.

D 1259 Prueba para Materia Insaponificable.

D 1398 Prueba de Contenido de Acidos Grasos de Resinas Alquídicas y Soluciones Resinosas.

D 1475 Prueba de Densidad de Pinturas, Barnices, Lacas y Productos Relacionados.

D 1545 Viscosidad de Líquidos Transparentes por el Método de la Burbuja.

Los procedimientos para dichas técnicas se encuentran claramente descritos en el manual correspondiente de pruebas de la ASTM (36).

viscosidad haciendo mediciones de viscosidad (con un viscosímetro Brookfield) a varias diluciones de la resina con solvente mineral y Xileno (Por lo general las mediciones de viscosidad se efectúan a 25°C o de lo contrario se especifica en los resultados que otra temperatura se utilizó). La información que arroja un perfil de viscosidad es medular en la formulación de pinturas alquídicas.

Finalmente es importante examinar algunas propiedades que la resina imparte al producto final. Para esto se formula un esmalte industrial que tenga un contenido de sólidos de aproximadamente 50 %, con una concentración en volumen de pigmento de aproximadamente 35-40 % (fórmula tipo). El proceso de molienda del producto debe efectuarse en un molino de arena y la completación en un mezclador a una velocidad periférica de unos 1000 pies por minuto. Las pruebas de la ASTM que deben efectuarse sobre la pintura así procesada son (37):

D 1640 Tiempos de Secado de Recubrimientos Orgánicos a Temperatura Ambiente.

D 562 Consistencia de Pinturas Usando el viscosímetro Stormer.

D 3359 Adherencia por el Método del Tape.

D 3363 Dureza de Película por el Método del Lápiz.

D 523 Brillo Especular.

D 2248 Resistencia de Acabados Orgánicos al Detergente.

Los procedimientos de estas pruebas se encuentran claramente descritos en el manual respectivo de pruebas de la ASTM (37).

VIII RESULTADOS.

VIII.1 Primera Reacción

Se hizo el cálculo de la carga de la composición alquídica para la primera reacción (Ver Anexo No 20).

La relación porcentual entre los aceites de soya y de castor deshidratado fue planteada arbitrariamente en:

78 % aceite de soya

22 % aceite de castor deshidratado

(Ver en el Anexo No 20 la carga dentro del reactor de estos dos aceites)

La pérdida química de agua para esta composición se calculó en 3.30 ml por lo que el volumen del alquídico final hubiese sido $54.02\text{ml} - 3.30\text{ml} = 50.69\text{ml}$. El volumen apropiado para el reactor de 2000 ml fue modificado (conservando la relación estequiométrica inicial) para dar un volumen final de aproximadamente 1300 ml (Ver Anexo No 20).

La pérdida química de agua se calculó esta vez en 85.50 ml, por lo que el volumen final del alquídico concuerda con lo estimado arriba: $1299.94\text{ ml} \sim 1300.00\text{ ml}$.

VIII.1.1 Fase Monoglicérida de la Primera Reacción.

El tiempo total de la fase monoglicérida fue de 1.5 horas (1 hora-30 minutos).

VIII.1.2 Fase de Polimerización del Primer Cocinamiento

El número ácido (No. Ac.) de los sólidos de la resina alquídica determinado en el punto de gelación fue 19.42 (adimensional).

La extensión real de la reacción en el punto de gelación del sistema se calculó de la siguiente forma:

$$P = \text{No. Ac. teóric} - \text{No. Ac. real o experimental} / \text{No. Ac. teóric}$$

$$P = 388.44 - 19.42 / 388.44$$

$$P = 0.95 \text{ (95 \%)}$$

VIII.2 Segunda Reacción

En vista que la extensión de la reacción P en el punto de gelación del sistema del primer cocinamiento es 95 %, fue posible calcular un valor real para K (inicialmente asumida con un valor de 2):

$$K = 2P = (2)(0.95) = 1.9$$

Utilizando K real, se calculó la composición alquídica para una segunda reacción, esta aparece en el anexo No 21.

Los siguientes valores siguieron siendo constantes en relación al primer cocinamiento:

Se asumió nuevamente $P=100 \%$

$X = 3$ (funcionalidad normal del glicerol)

$R = 1.24$ (exceso de grupos OH, fijado en el primer cocinamiento)

La relación porcentual de triglicéridos debió permanecer constante

también:

78 % aceite de soya

22 % aceite de castor deshidratado

La composición alquídica para este cocinamiento quedo anotada entonces, tal y como aparece en el anexo No 21.

El volumen apropiado para el reactor de 2000 ml fue modificado (conservando la relación estequiométrica inicial) para dar un volumen final de aproximadamente 1300 ml (Anexo No 21).

Ahora la pérdida química de agua fue calculada en 59.70 ml, razón por la cual se estimó que el volumen final del alquídico podría ser $1359.85 - 59.70 = 1300.19$ ml.

El número ácido teórico para esta composición se calculo en 340.20. Se evaluó si la reacción podría llevarse en forma segura (evitando la gelación del sistema) a un número ácido de 8, utilizando la siguiente relación:

P (ext. de la reacción) = $\frac{AN \text{ teórico} - AN \text{ real}}{AN \text{ teórico}}$

$$P = \frac{340.20 - 8}{340.20} = 0.98$$

VIII.2.1 Fase Monoglicérida del Segundo Cocinamiento.

El tiempo total de la fase monoglicérida fue de 1.75 minutos (1 hora-45 minutos).

VIII.2.2 Fase de Polimerización del Segundo Cocinamiento

Los sólidos de resina fueron llevados hasta una especificación de número ácido de 10.26 después de 3.83 horas (3 horas-50 minutos) del inicio de la polimerización y la mezcla fue cortada inicialmente en 600 ml de solvente mineral. Posteriormente la mezcla fue vertida en un recipiente que contenía 1142.96 ml de solvente mineral a manera de obtener una dilución teórica de 50 % de los sólidos alquídicos en solvente mineral.

La tabla del Anexo No 22 contiene los resultados de las pruebas efectuadas sobre la resina alquídica obtenida.

Anexo No 22 en pag. 126

Para evaluar las características que la resina alquídica proporciona al producto final, se fabricó un esmalte alquídico utilizando como formador de película una mezcla de la resina alquídica obtenida con el polisacarido JK-250 de Llorama Chemicals (Fórmula A-anexo No 16).

Las propiedades del producto final fueron medidas de acuerdo a los procedimientos del manual ASTM volumen 6.03 (ver Anexo No 23).

Anexo No 23 en pag. 127

VIII.3 Validación del Procedimiento de Síntesis.

Para dar validez al procedimiento de síntesis se realizaron dos cocinamientos posteriores utilizando el procedimiento y la composición alquídica calculada para el segundo cocinamiento (Resina A). Las resinas obtenidas a través del tercero y cuarto

cocinamiento fueron designadas como resina B y resina C respectivamente. Las condiciones de reacción son idénticas también a las utilizadas en el segundo reacción (Ver Anexo No 24).

Anexo No
24 en pag. 128

La tabla en el Anexo No 25 contiene los resultados de los análisis efectuados sobre las resinas B y C.

Anexo
No 25
en pag. 129

De igual forma se utilizó la fórmula A de esmalte alquídico (Anexo No 16) para evaluar las propiedades que la resinas alquídicas B y C imparten al producto final. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla del Anexo No 26.

Anexo No
26 en
pag. 130

Se determinaron los valores de No ácido a intervalos de 10 min después de 2 horas de reacción de polimerización para las resinas A, B y C. Estos valores aparecen tabulados en el Anexo No 27.

Anexo No 27 en
pag. 131

En los Anexos 28, 29, 30 y 31, se muestran estos resultados en forma gráfica.

Posteriormente se hicieron diluciones de la resina obtenida a diferentes concentraciones con solvente mineral. La viscosidad de la solución fue determinada con un viscosímetro rotacional (Brookfield). Estos valores aparecen tabulados en el Anexo No 32 y en forma gráfica en el Anexo No 33.

Anexo No 32 y
33 en pag. 136 y 137

No existe diferencia significativa entre las medias de los valores obtenidos en el análisis de las propiedades físico-químicas de las resinas A, B y C (ANDEVA a un nivel de significancia de 0.95).

IX DISCUSION.

La composición alquídica para el primer cocinamiento fue calculada utilizando el modelo matemático de la Funcionalidad Promedio del Sistema Alquídico. En estos cálculos, el valor de X (funcionalidad del alcohol utilizado) es 3; P (% de completación de la reacción) fue asumido 1 debido a que este debería tener ese valor normalmente en el punto de la incipiente gelación. A pesar de que en sistemas altamente funcionales, más de dos grupos funcionales pueden reaccionar por molécula; K se asumió igual a 2 como primera aproximación para luego ser ajustada a su valor real. El exceso de grupos OH sobre los grupos ácidos puede asignarse seguramente hasta 30 % para cocinamientos iniciales. Al consultar la tabla del anexo No 6, se decidió asignar inicialmente un exceso de 24 % ($R=1.24$) debido a que la resina a sintetizar era una resina mediana en aceite (Ver anexo No 6). La tabla del anexo No 6 muestra los valores establecidos empíricamente de R a diferentes longitudes de aceite.

Varios procedimientos sintéticos son usados para producir resinas alquídicas. Los alquídicos pueden ser hechos directamente a partir de aceites o utilizando ácidos grasos libres como materiales de partida. El procedimiento que se propone en este trabajo utiliza aceites para producir un alquídico y por ende la reacción se lleva a cabo en dos fases; una monoglicérida (trans esterificación) y otra de esterificación. Debido a que el anhídrido ftálico no es soluble en aceites pero es soluble en glicerol, la trans esterificación de aceite con glicerol debe ser llevada a cabo como un paso separado antes de que el anhídrido ftálico sea agregado. De otra forma las partículas de gel de gliceril ftalato se formarían tempranamente en el proceso. Un factor crítico envuelto en la selección de aceites es que estos son productos agrícolas cuya producción está adquiriendo un auge particular en nuestro país. La relación porcentual entre los triglicéridos utilizados fue establecida arbitrariamente. Se sabe que los aceites de soya

y de castor deshidratado proporcionan velocidades adecuadas de secado a la resina (10, 11, 23, 29) y que la retención de color se ve favorecida por la incursión de un porcentaje de aceite de castor deshidratado sobre una base de aceite de soya (4, 12), sin embargo puede ser que esta relación utilizada (78-22 %) este muy lejos de ser óptima. Por otro lado no es un objetivo del presente trabajo establecer estas relaciones de composición sino proponer un procedimiento de síntesis que pueda usarse para cualquier composición dada.

No es de extrañar que los volúmenes finales de la composición calculada hayan tenido que ser modificadas para proporcionar un mayor volumen ya que esto se prefiere dado lo difícil que resulta mantener las condiciones de reacción como la temperatura, constantes durante largos transcurso de tiempo de reacción.

Finalmente se escogió Hidróxido de Calcio como catalítico de la reacción monoglicérida por razones de costo y en deterioro de algunas propiedades finales de la resina como la falta de transparencia o claridad.

La atmósfera de dióxido de carbono se empleo para minimizar la descoloración y la dimerización de aceites. La dimerización y oligomerización de ácidos grasos insaturados ocurren en el mismo rango de temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de esterificación. La dimerización de ácidos grasos con dobles enlaces conjugados ocurre más rápidamente que la dimerización de ácidos grasos con dobles enlaces no conjugados y la velocidad de dimerización aumenta con el nivel de insaturación (43). Para la misma relación porcentual de anhídrido ftálico/poliol/ácidos grasos, los alquílicos de igual número ácido y concentración aumentan en viscosidad en el orden soya < linaza < tung (11). De alguna forma, el cocinamiento de resinas con algún contenido de aceite de soya exige un adecuado control en la inyección de una atmósfera inerte para evitar al máximo estas reacciones colaterales

indeseables como la adición entre las porciones insaturadas de los ácidos grasos por vía radicalar o bien de Diels Alder.

Más aún, las reacciones colaterales descritas en la sección de Antecedentes pueden afectar la relación entre las viscosidades y el número ácido de sucesivos cocinamientos (Resinas A, B y C). El glicerol puede formar éteres durante la reacción. También puede formar acroleína debido a sucesivas deshidrataciones. Mientras se suceden estas reacciones el radio molar ácido/poliol aumenta; de manera que al mismo número ácido, el peso molecular puede ser más alto porque el número de grupos -OH disminuye. Una viscosidad excesivamente alta y aún la gelación puede resultar en el sistema. Como la formación de éteres es catalizada por ácidos protónicos fuertes (44), es deseable evitar el uso de catalíticos ácidos en la reacción. Por esto se utilizó hidróxido de calcio como un buen catalítico en la trans esterificación (fase monoglicérida), aunque en contraparte el hidróxido de calcio aporte características no muy deseables como turbidez en la solución alquídica final. De la misma manera un grupo hidroxilo en un extremo de la cadena poliéster puede reaccionar con un grupo carbóxico en el otro extremo de la misma molécula. Esto conduce a la formación de ciclos. Debido a que la ciclación reduce la longitud de una cadena polimérica, su efecto neto es reducir la viscosidad del alquídico. El mantenimiento de las condiciones de reacción (temperatura, agitación, atmósfera inerte y composición) fue vital para obtener alquídicos de igual viscosidad (resinas A, B y C) ya que ha sido demostrado (43) que aún los cambios más leves en las condiciones de reacción pueden causar grandes diferencias en la distribución del peso molecular, lo que puede tener implicaciones significativas en las propiedades finales de la película formada por el alquídico pigmentado (dureza, flexibilidad, adherencia, resistencia a los detergentes, etc).

La esterificación es una reacción reversible, de esa forma que un factor muy importante que afecta la velocidad de reacción es la

velocidad a la cual se remueve el agua formada por condensación en el reactor. Debido a esto, en este trabajo se planteó un procedimiento de síntesis usando un solvente de reflujo (proceso con disolvente o azeotrópico). Específicamente se utilizó Xileno para promover la remoción de agua en una forma azeotrópica. La reacción se efectuó a una temperatura (225°C) muy por encima del punto de ebullición de la mezcla isómerica del xileno, y por ello se utilizó sólo un 5 % sobre el rendimiento teórico del alquídico. La cantidad de Xileno que se utiliza depende del reactor y se fija empíricamente de manera que haya suficiente Xileno refluendo vigorosamente, pero no tanto que pueda causar la saturación del condensador. Algo del Xileno se destila junto al agua. El agua se separa por decantación y el Xileno se devuelve al reactor por rebalse. Pero el uso del proceso de solvente también se prefiere por otras razones: El vapor de Xileno sirve como una atmósfera inerte y reduce la cantidad de bióxido de carbono que debe ser utilizado y el disolvente refluendo por el condensador sirve para prevenir la acumulación de monómeros sólidos que se acumulan en el condensador (principalmente el anhídrido ftálico se sublima a la temperatura de reacción y se acumula en las paredes superiores del reactor y sus conexiones).

Las sustancias reaccionantes y solventes utilizados en la síntesis de la resina alquídica fueron utilizados sin ninguna purificación previa debido a que interesa particularmente efectuar la síntesis con los materiales que pueden ser usados en el proceso a gran escala y así poder hacer predicciones acertadas sobre el mismo. Los proveedores de materias primas de la industria de alquídicos y otras resinas reconocen la necesidad de uniformidad y proveen productos que conforman especificaciones cercanamente controladas. En cuanto a las materias primas que pueden obtenerse en Guatemala, el glicerol, obtenido como un subproducto de la industria de saponificación de triglicéridos vegetales y animales, se provee con relativa pureza; y los aceites producidos en la costa sur del país son sometidos a varios procesos de refinamiento que

aseguran una buena calidad en conformidad con los estandares extranjeros.

El número ácido, que se define como el número de miligramos de Hidróxido de Potasio requerido para neutralizar 1 g de material sólido alquídico, es una medida del grado de esterificación del polímero. Pero independientemente de lo que dicha determinación implica químicamente, también tiene un propósito práctico; determinar la completación de la reacción. De esta forma la desaparición de ácido carboxílico se monitorea por titulación y el incremento de peso molecular en el polímero se sigue mediante la medición de la viscosidad del mismo. La determinación del número ácido y/o la viscosidad toman tiempo, mientras esto se hace, la reacción sigue su curso (en este trabajo no se hicieron determinaciones de viscosidad durante el transcurso de la reacción porque no se contaba con el equipo necesario para ello). Después de que se ha decidido que la extensión de la reacción es suficiente, la mezcla reaccionante debe ser "cortada" en alguna cantidad de solvente y después vertida dentro de un tanque más grande que contenga solvente. Mientras que estas operaciones pueden ser hechas casi simultaneamente y con mucha rapidez con cargas pequeñas en el laboratorio; cuando se procesa una carga de 40 000 L de alquídico se requiere un tiempo más significativo para bombear la resina a un tanque de dilución y durante ese tiempo, la reacción continua. La decisión de iniciar la descarga del alquídico hacia el tanque de dilución debe ser hecha de manera que el número ácido y la viscosidad de la carga representen las propiedades de la resina entre el tiempo de muestreo, la determinación del número ácido y la descarga del reactor. Por el contrario de lo que ocurre en la síntesis de alquídicos a nivel laboratorio, a nivel industrial el tiempo para esta determinaciones se convierte en el paso que controla la velocidad de la producción. La fase de esterificación en el procedimiento descrito en este trabajo se lleva a cabo a una temperatura entre 225°-230° C, sin embargo para un procedimiento a gran escala se recomienda una

temperatura menor sobre todo si las pruebas control no pueden ser hechas con rapidez (en el anexo No 15 se presenta una gráfica tomada de la referencia 43 que muestra el efecto de la temperatura y el tiempo de proceso sobre el valor ácido de una resina media en aceite típica). Para una misma composición alquídica las gráficas de No ácido VRS tiempo de reacción elaboradas en este trabajo mediante la información obtenida de la síntesis de laboratorio se convierten en una herramienta importantísima para el Ingeniero de procesos alquídicos a gran escala.

La calidad de la resina se controló durante el transcurso de la síntesis mediante la toma de muestras en proceso para determinar el progreso de la reacción. Especial cuidado debió tomarse cuando la resina se aproximaba a 2 unidades del No ácido especificado (valor ácido especificado = 10). Estas muestras deben ser representativas de la masa reaccionante en el tiempo en que son tomadas (agitación efectiva). Se requiere además un rápido enfriamiento de la muestra para evitar que la reacción siga su curso y arroje falsos resultados.

El formulador de alquídicos generalmente procura obtener un producto con un número ácido tan bajo como sea posible. Un blanco de 2-5 unidades de número ácido arriba del número ácido en el punto de gelación, dará generalmente un alquídico que no solamente se comporta satisfactoriamente durante el almacenaje (no experimenta ninguna reacción posterior para formar partículas de gel) y en el recubrimiento (producto final), sino que puede ser procesado sin peligro de gelación en el reactor. Por otro lado, normalmente el número ácido final debe ser también relativamente bajo para evitar propiedades inferiores en el recubrimiento. La mayoría de alquídicos fabricados tienen un número ácido final menor a 15.

Los valores de número ácido fueron ploteados contra el tiempo de la reacción transcurrido. Estas curvas pueden ser extrapoladas para determinar el punto final antes de la actual

completación de la reacción. El muestreo y la determinación del número ácido de la mezcla reaccionante debe ser rápida y exacta. La diferencia entre un alquídico satisfactorio y una masa gelada puede ser el tiempo requerido para estas determinaciones. Es por eso que tal determinación fue realizada varias veces antes de la completación de la reacción y a intervalos de 10 minutos.

El valor de No ácido final para el primer cocinamiento no representa exactamente el No ácido en el punto de gelación completo del sistema. Se prefiere estimar en la práctica un punto final ligeramente previo a la gelificación total de la mezcla reaccionante porque de otra forma sería muy difícil limpiar el reactor para poder utilizarlo en un posterior cocinamiento. Además algunos investigadores (19, 17, 20, 21) apreciaron la existencia de una fase de micro gel dispersa en el sistema de reacción antes de alcanzar el punto de gelación más típico (cuando se forma una gelatina), lo cual hace que la mezcla reaccionante en las cercanías del punto de gelación se comporte de alguna forma como un gel sin ser un gel propiamente dicho. La diferencia apreciable entre estos dos estados es que mientras el primero puede cortarse perfectamente con un disolvente apropiado y recobrar las propiedades de un fluido, el segundo es totalmente insoluble a cualquier proporción. De más está decir que en las cercanías del punto de gelación, la mezcla debe muestrearse con mayor periodicidad para evitar la gelificación completa de la masa reaccionante.

La extensión real de la reacción para el primer cocinamiento en el punto de gelación es 95 % y no 100 % como se había estimado inicialmente

Las muestras procesadas en los tres últimos cocinamientos (Resinas A, B y C) fueron evaluadas en lo siguiente: Número ácido, viscosidad de sus soluciones a concentración conocida en solvente mineral, tiempo de curado y propiedades que imparten al producto final (esmalte alquídico); para asegurar que se han obtenido

X CONCLUSIONES.

1

Pudo verse efectivamente que a un número ácido de 8 la reacción puede transcurrir sólo un 98 % quedando un 2 % de margen de seguridad para evitar la gelación completa del sistema.

2

Si es posible a partir de los fundamentos teóricos recopilados en varias fuentes implementar una serie de técnicas efectivas y estereotipadas de síntesis con materias primas nacionales de ésteres polimericos a partir de ácidos grasos o de triglicéridos, ácidos polibásicos y alcoholes polihídricos (resinas alquídicas). Se pudo comprobar la efectividad de lo anterior debido a que si fue posible preparar una resina de este tipo a base de aceite de soya e higerillo, glicerol y anhídrido ftálico y reproducir sus propiedades finales a lo largo de sucesivos cocinamientos.

3

Además de cumplir con la hipótesis planteada, también se pudo alcanzar la serie de objetivos de este trabajo: Implementar algunos aspectos metodologicos o de procedimiento para la transformación de productos nacionales en materiales que la industria nacional debe importar casi en su totalidad en este caso de aceite de materiales, en este caso el glicerol (subproducto de la producción de jabones naturales) y los aceites de soya e higerillo en resinas poliester para la fabricación de pinturas (En el anexo No 22 se encuentra un glosario de algunos de los nombres comerciales de las resinas medianas en aceite de soya/higerillo importadas en Guatemala y en el anexo No 23 se presentan las propiedades de algunas de estas resinas).

4

La información útil que puede proporcionar la síntesis de resinas alquídicas a nivel de laboratorio esta compuesta por:

productos de calidad constante utilizando el mismo procedimiento de síntesis (Aquí se quiere hacer entender que el término "calidad" define al conjunto de todas las propiedades físicas y químicas evaluadas en el polímero sintetizado). Los productos obtenidos en los tres últimos cocinamientos poseen, con alguna variación no significativa, las mismas propiedades; por lo que esto sirve para dictaminar que el procedimiento de síntesis propuesto es efectivo ya que proporciona polímeros de calidad reproducible.

4.1

Datos sobre formulación: Porcentaje de exceso en grupos OH (R), radios ácidos grasos/poliol/ácido dibásico adecuados, y relación porcentual entre ácidos grasos y aceites (si se requiere el uso de dos o más aceites en la formulación).

4.2

Datos sobre el proceso: Temperatura adecuada de reacción, velocidad de agitación, velocidad de flujo del gas empleado para proporcionar una atmósfera inerte, tiempo adecuado de reacción una vez planteadas las condiciones generales de proceso e información importante sobre el efecto de la temperatura y el tiempo de reacción sobre el valor ácido y la viscosidad del alquídico.

4.3

Otros datos: Calidad de las materias primas empleadas.

El equipo descrito y los procesos utilizados en este trabajo son efectivos para la determinación del punto de gelación de la resina alquídica sintetizada, una etapa de reacción ligeramente más allá del punto deseado de completación de la reacción. Con este punto conocido y el procedimiento practicado en este trabajo se pueden hacer predicciones efectivas del comportamiento de la reacción de polimerización en procesos a gran escala.

Las técnicas descritas para la síntesis de alquídicos en el laboratorio son simulatorias del proceso de fabricación en una planta de resinas a gran escala y algunos procesos que pueden ser efectuados con mucha rapidez en el laboratorio toman muchísimo más tiempo cuando se procesan en planta grandes cantidades de componentes alquídicos. Especial cuidado debe tomarse al interpretar datos obtenidos de la síntesis de laboratorio cuando se deseen aplicar al proceso a gran escala. Un ejemplo de esto es la toma de decisión de cuando parar la reacción de esterificación a un determinado número ácido basado en el valor de número ácido

proporcionado por el laboratorio, ya que mientras la operación de descarga en el laboratorio suele tomar varios segundos y es una operación muy sencilla, en planta puede tomar inclusive tiempos cercanos a la hora y media debido a los grandes volúmenes que se manejan, a la viscosidad de la resina y al tipo de sistemas de bombeo que se utilice. Una planta de resinas alquídicas ordinariamente obtiene guías para su producción del procesamiento anterior de cargas de resinas similares. Sin embargo cuando el fabricante cambia su alquídico, la fórmula puede ser calculada y verificada experimentalmente a través de la síntesis de laboratorio, utilizando como reaccionantes muestras de las materias primas de las bodegas de la planta.

de sólidos en la resina alquídica. Un acercamiento para la resolución de este problema puede ser el cambio de solventes utilizado en la fase de dilución del alquídico. Los solventes hidrocarbonados alifáticos (y a un menor grado los aromáticos) promueven el enlazamiento de hidrógeno intermolecular especialmente entre ácidos carboxílicos pero también entre grupos hidroxilo, y por lo tanto incrementan la viscosidad de la solución. El uso de al menos un solvente aceptor de enlaces hidrógeno como una cetona o un solvente aceptor-donador de enlace de hidrógeno como un alcohol dará una significativa reducción en la viscosidad a la misma concentración de sólidos. Una opción más elegante y más responsable en relación al cuidado del medio ambiente es reducir en el polímero su peso molecular. Lo anterior puede lograrse fácilmente disminuyendo el radio de ácido dibásico/poliol y aumentando las longitudes de aceite en el alquídico final. Este procedimiento, sin embargo, proporcionaría alquídicos con menor funcionalidad para la formación de película (cross-linking) y con radios menores de cadenas aromáticas/cadenas alifáticas lo cual tendría un impactante efecto sobre el tiempo de secado y la dureza de la película final de pintura. Otro acercamiento a la obtención de alquídicos de altos sólidos puede ser el uso de "diluyentes reactivos" en lugar de una buena parte de solventes. La idea es tener un componente de menor peso molecular y viscosidad mucho más baja que la de la porción de resina, que reaccione con el alquídico durante el secado, de manera que no forme parte de las emisiones de VOC. Algunos acrilatos polifuncionales como el trimetacrilato de trimetilpropano y el metacrilato de dicitlopentadieniloxiletilo pueden usarse como diluyentes reactivos. Otra clase de compuestos que pueden utilizarse con este propósito son los ésteres oligomeros de trimetilolpropano dialil eter con anhídrido trimelítico. Los éteres alílicos que tienen grupos metilenos entre un doble enlace y átomos de oxígeno etereos coreaccionan con los alquídicos durante el secado.

La reacción del anhídrido ftálico con los monoglicéridos

formados en la trans esterificación de los triglicéridos con glicerol es violenta y debe agregarse en forma muy pausada y en porciones muy pequeñas para evitar derrames en el reactor.

Puede resultar interesante introducirse en la formulación de alquídicos modificados. Estos poseen propiedades mejoradas en relación a los alquídicos no modificados. Los alquídicos oxidables pueden ser modificados mediante la reacción con monomeros vinilicos como estireno, vinil tolueno, y metilmetacrilato.

XII REFERENCIAS.

- 1-Rohm & Haas Company, The Resinous Products Division. Synthetic Resins for Coatings. Philadelphia, Penn: Rohm & Haas Company, Doc. Tec., 1949. 100p.
- 2-Wampler R. Modern Organic Finishes; Their Application to Industrial Products. Nueva York: Chemical Publishing Company Inc. 1946. XII+452p.
- 3-Matiello J. Ed. Raw Materials for Varnishes and Vehicles. Nueva York: John Willey & Sons, Inc. Vols. 5, Vol. I, 1941. XII+819p.
- 4-Mraz R. Silver R. Alkyd Resins. E. E. U. U.: Hercules Powder Company, Doc. Tec., 1964. 734p.
- 5-Bayer. Productos Bayer Para la Industria de Barnices y Esmaltes; Alquidal. 1.1 ed. Alemania: Bayer Leverkusen, Doc. Tec., Vols. 3, Vol. 1, 1974. 64p.
- 6-Patton T. Alkyd Resin Technology. Nueva York: Interscience Publisher Inc. y John Wiley & Sons, Inc., 1962. 356p.
- 7-Wicks Z. The Chemistry of Alkyd Resins. Interchem. Ref. 6:6, 1947.
- 8-Payne H. Organic Coating Technology. Nueva York: John Wiley & Sons, Inc., Vols. 3, Vol. 1, 1954. 456p.
- 9-Cofiño M. Formulación de Resinas Alquídicas y Estudio de la Posibilidad de Utilización de Materias Primas Nacionales en su Fabricación. Guatemala: Tesis de Ingeniero Químico de la Universidad de San Carlos de Guatemala. 1975. 69p.

- 10-Morrel R. Wood H. The Chemistry of Drying Oils. Nueva York: D. Van Nostrand Company, 1925. 224p.
- 11-Ralston A. Fatty Acids and Their Derivatives. E.E.U.U.: John Wiley & Sons, Inc., 1948. IX+986p.
- 12-Monsanto Chemical Company. The Chemistry and Processing of Alkyd Resins. E.E.U.U.: Monsanto, 1962. 376p.
- 13-Dalelio A. Experimental Plastics and Synthetic Resins. Nueva York: John Wiley & Sons, Inc. 1942. IX+185p.
- 14-Burk R. et all. Polymerization and its Applications in the Field of Rubber, Synthethic Resins, and Petroleum. Nueva York: Reinhold Publishing Corporation, 1937. 311p.
- 15-Flory P. Extention of Polycondensation. Chem. Rev. 39:184, 1946.
- 16-Stockmayer W. J. Polymer Sci. 9: 69, 1952.
- 17-20-Jonason M. J. Appl. Polymer Science. 1, 129-140 (1960).
- 18-Case L. Polymer Science 26: 333-350. 1957.
- 19-Lilley H. J. Appl. Polymer Science. 5(16), 516-518, 1961.
- 20-Moore E. Significance of the Gel Point to Design of Alkyd Polymers. E.E.U.U.: Tesis Doctoral del Instituto Case de Tecnología. 1962.
- 21-Chiang M. Sintheses and Propoerties of Alkyds of More Complex Functionality. E.E.U.U.: Tesis Doctoral del Instituto Case de Tecnología, 1962.

- 22-Wiederhorn N. Am. Paint J. 40: 106-124, 1956.
- 23-Jamieson G. Vegetable Fats and Oils; The Chemistry Products and Utilization of Vegetable Fats and Oils for Edible, Medicinal, and Technical Purposes. Nueva York: The Chemical Catalog Company, 1943. 444p.
- 24-Krubhaar W. The Chemistry of Synthetic Surface Coatings. Nueva York: Reinhold Publishing Corporation, 1937. 200p.
- 25-Scheiber J. Sändig K. Artificial Resins. London: Sir Isaac Pitman & Sons, 1967. VII+447p.
- 26-Bernhardt E. ed. Processing of Thermoplastic Materials. Nueva York: Reinhold Publishing Corporation, 1960. XV+690p.
- 27-Brown R. Ashjian H. Levine W. Offic. Dig. Federation Soc. Paint Technol. 33, 539-547 (1961).
- 28-Wampler R. Modern Organic Finishes; Their Application to Industrial Products. Nueva York: Chemical Publishing Co. 1946. XII+452p.
- 29-Ennis W. Linseed Oil and Another Seed Oils. An Industrial Manual. Nueva York: D Van Nostrand Company, 1909. XIV+316p.
- 30-Oldring B, Hayward G. ed. A Manual for Resins for Surface Coatings. 2 ed. London: SITA, Vols. 3, Vol. I, 1987. IV+222p.
- 31-Pearce E., Wright C., Bordoloi B. Laboratory Experiments in Polymer Synthesis & Characterization. Penn: Pennsylvania State University. 1982. 310p.
- 32-Mc Caffery E. , Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry. E.E.U.U.: Mc Graw Hill Book Company 1970. 400p.

33-Martens C. Alkyd Resins. Nueva York: Reinhold Co. 1961. IX-156p.

34-Glicerine Producer's Association. Glicerine: Properties, Reactions, Performance. The Glicerine Producer's Association, 1960. XI+221p.

35-Synrex International BV. Synrex Manual Coating Resins. 3 ed. Holanda: El Departamento de Mercadeo de Synrex International BV. 1980.

36-Lukens R. 1982 Annual Book of ASTM Standards. E. E. U. U.: American Society for Testing and Materials. Vols 48, Vol 28. 1982. XXIX+611p.

37-Fazio P, et all. 1993 Annual Book of ASTM Standards. E. E. U. U.: American Society for Testing and Materials. Vols. 15, Vol 6.01. 1993. XV+1176p.

38-Iriarte F. Análisis Fitoquímico (Hoja, Tallo, Raíz y Semilla) de Swetenia Humilis (Cobano). Guatemala: Tesis de Químico de la Universidad de San Carlos de Guatemala. 1992.

39-Calderón A. Uso del Aceite de Algodón para la Obtención de Resinas Alquídicas Modificadas y su Aplicación en la Fabricación de Pinturas. Guatemala: Tesis de Ingeniero Químico de la Universidad de San Carlos de Guatemala. 1968. 70p.

40-Kline G. ed. Analytical Chemistry of Polymers. E.E.U.U.: Interscience Publishers. Vols. 11, Vol. 11 parte II. 1962. XIII+619p.

41-Meyer K. Natural and Synthetic High Polymers. Picken L. Trad. Nueva York: Interscience Publishers Inc. Vols. 11, Vol 4. 1942. XVIII+690p.

42-Battista O. Fundamentals of High Polymers. Nueva York: Reinhold Publishing Corporation. 1958. 140p.

43-Wicks Z. Jones F. Pappas P. Organic Coatings. Science & Technology. E.E.U.U. John Wiley & Sons. Vols. 2, Vol. 1. 1992. XXI+343p.

44-Reichold. General Resins Catalog. Reichold Chemicals Inc. North Carolina: 1992. 75p.

45-Resinas Sintéticas S. A. Información Técnica. Resinas Sintéticas S. A. Mexico: 1965. 17.3 p.

XIII. ANEXOS.

ANEXO NO 1: PESO MOLECULAR.....	PAG 98
ANEXO NO 2: DISTRIBUCION DEL PESO MOLECULAR.....	PAG 100
ANEXO NO 3: ALQUIDICOS OXIDABLES Y NO OXIDABLES.....	PAG 101
ANEXO NO 4: PROPIEDADES Y CONDICIONES DE REACCION ENTRE EL ANHIDRIDO FTALICO Y EL ACIDO ISOFTALICO....	PAG 102
ANEXO NO 5: SKETCH DE UN AGITADOR DE VIDRIO.....	PAG 105
ANEXO NO 6: EXCESO DE EQUIVALENTES HIDROXILO.....	PAG 106
ANEXO NO 7: CALCULO DE LA FUNCIONALIDAD PROMEDIO.....	PAG 107
ANEXO NO 8: TABLA DE PESOS EQUIVALENTES.....	PAG 108
ANEXO NO 9: COMPOSICION DE RESINAS.....	PAG 109
ANEXO NO 10: RELACIONES DE MASA Y VOLUMEN EN LA COMPOSICION ALQUIDICA.....	PAG 112
ANEXO NO 11: EJEMPLO DE FORMULACION DE RESINAS ALQUIDICAS.	PAG 113
ANEXO NO 12: EQUIPO DE LABORATORIO PARA SINTESIS DE ALQUIDICOS.....	PAG 116
ANEXO NO 13: FOTOGRAFIA DEL EQUIPO DE LABORATORIO PARA SINTESIS DE ALQUIDICOS.....	PAG 117
ANEXO NO 14: CALCULO DEL NUMERO ACIDO DE UN ALQUIDICO....	PAG 118
ANEXO NO 15: TEMPERATURA Y TIEMPO VRS NO ACIDO.....	PAG 119
ANEXO NO 16: FORMULA DE PINTURA A.....	PAG 120
ANEXO NO 17: PROPIEDADES DE ALGUNAS RESINAS IMPORTADAS....	PAG 121
ANEXO NO 18: GLOSARIO DE NOMBRES COMERCIALES DE RESINAS...	PAG 122
ANEXO NO 19: DIAGRAMA DE FLUJO DE LAS ETAPAS DE SINTESIS..	PAG 123
ANEXO NO 20: COMPOSICION ALQUIDICA PARA LA PRIMERA REACCION.....	PAG 124
ANEXO NO 21: COMPOSICION ALQUIDICA PARA LA SEGUNDA REACCION.....	PAG 125
ANEXO NO 22: PRUEBAS EFECTUADAS SOBRE LA RESINA A.....	PAG 126
ANEXO NO 23: PROPIEDADES QUE LA RESINA A IMPARTE AL PRODUCTO FINAL.....	PAG 127
ANEXO NO 24: CONDICIONES DE REACCION EN LA PREPARACION DE LAS RESINAS A, B Y C.....	PAG 128
ANEXO NO 25: PRUEBAS EFECTUADAS SOBRE LAS RESINAS B Y C...	PAG 129

ANEXO NO 26: PROPIEDADES QUE LAS RESINAS B Y C IMPARTEN AL PRODUCTO FINAL.....	PAG 130
ANEXO NO 27: NO ACIDO-TIEMPO DE REACCION DE RESINAS A, B Y C.....	PAG 131
ANEXO NO 28: GRAFICA NO ACIDO-TIEMPO DE REACCION DE RESINA A.....	PAG 132
ANEXO NO 29: GRAFICA NO ACIDO-TIEMPO DE REACCION DE RESINA B.....	PAG 133
ANEXO NO 30: GRAFICA NO ACIDO-TIEMPO DE REACCION DE RESINA C.....	PAG 134
ANEXO NO 31: GRAFICA NO ACIDO-TIEMPO DE REACCION DE RESINAS A, B Y C.....	PAG 135
ANEXO NO 32: VISCOSIDAD-% SOLIDOS DE RESINAS A, B Y C.....	PAG 136
ANEXO NO 33: GRAFICA VISCOSIDAD-% SOLIDOS DE RESINAS A, B Y C.....	PAG 137

Anexo No 1: Peso Molecular.

La media o el número promedio de peso molecular se define como:

$$\bar{M}_n = \frac{\text{peso de las moléculas}}{\text{número de moléculas}} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \bar{M}_n$$

donde $n_i = N_i / \sum N_i$ es la fracción de moléculas de peso molecular M_i .

El peso molecular promedio se obtiene de medidas donde la contribución de cada clase de peso molecular es proporcional al peso de las moléculas en esa clase, esto es:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum W_i M_i$$

donde $W_i = M_i / \sum N_i M_i$ es la fracción del peso de las moléculas en la clase M_i .

Por otro lado el promedio Z, que puede ser obtenido de mediciones de la distribución radial del gradiente del índice de refracción al equilibrio en una ultracentrífuga es:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

Un ejemplo numérico ilustra lo anterior: Si un polímero está compuesto de dos especies de moléculas con pesos 10,000 y 100,000 y hay un número igual de moléculas de las dos especies, el número promedio de la distribución es 55,000, el peso promedio es 91,818

y el promedio Z es 99,109

El peso promedio se obtiene por ejemplo de mediciones de dispersión de luz, viscosidad, sedimentación en el equilibrio dentro de una ultracentrífuga, etc. La contribución a estas propiedades (como se mencionó antes) por parte de las moléculas de cada clase es proporcional al peso de estas moléculas.

(40, 41)

Anexo No 2: Distribución del Peso Molecular.

La distribución del peso molecular se define como:

$$W_x = \sum_{i=1}^x W_i$$

donde W_i es la fracción del peso de moléculas de longitud de cadena i . W_x es entonces la fracción del peso total de las moléculas de longitud de cadena x y menos.

La función de la distribución del peso molecular es:

$$W_x = dW_x/dN_x$$

El número de la distribución es:

$$N_x = dW_x/dM_x$$

Si esto se requiere, entonces el peso molecular promedio M_n de las fracciones debe ser determinado. Para propósitos muy prácticos, una escala de viscosidad se sustituye por la escala de peso molecular.

(40, 41, 42)

Anexo No 3: Alquídicos Oxidables y no Oxidables.

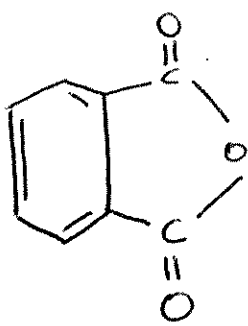
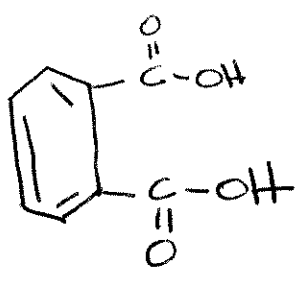
Alquídicos Oxidables.

Longitud de Aceite (%)	Aceite Típico o Acido Graso	Sistema de Curado	Uso
45 a 60	linaza, soya, cártamo, castor deshidratado, cártamo, ácidos de aceite de talo y aceite de tung	secado al aire	Pinturas decorativas y tintas de impresión
menos de 45	idem	esmaltes al horno y sistemas de co-curado con amino resinas y resinas fenólicas	Recubrimientos industriales

Alquídicos No Oxidables.

Longitud de Aceite (%)	Aceite Típico o ácido graso	Sistema de Curado	Uso
40 a 60	Coco, castor y ácidos grasos de cadena corta. Se usan a menudo mezclas comerciales de ácidos no secantes	No curan Co-curadas con aminoresinas y resinas fenólicas	Plastificantes para otros sistemas de resinas. Plastificantes reactivos en recubrimientos industriales y metálicos (esmaltes al horno)

Anexo No 4 : Comparación de Propiedades y Condiciones de Reacción Alquílica entre el Anhídrido Ftálico y el Acido Isoftálico.

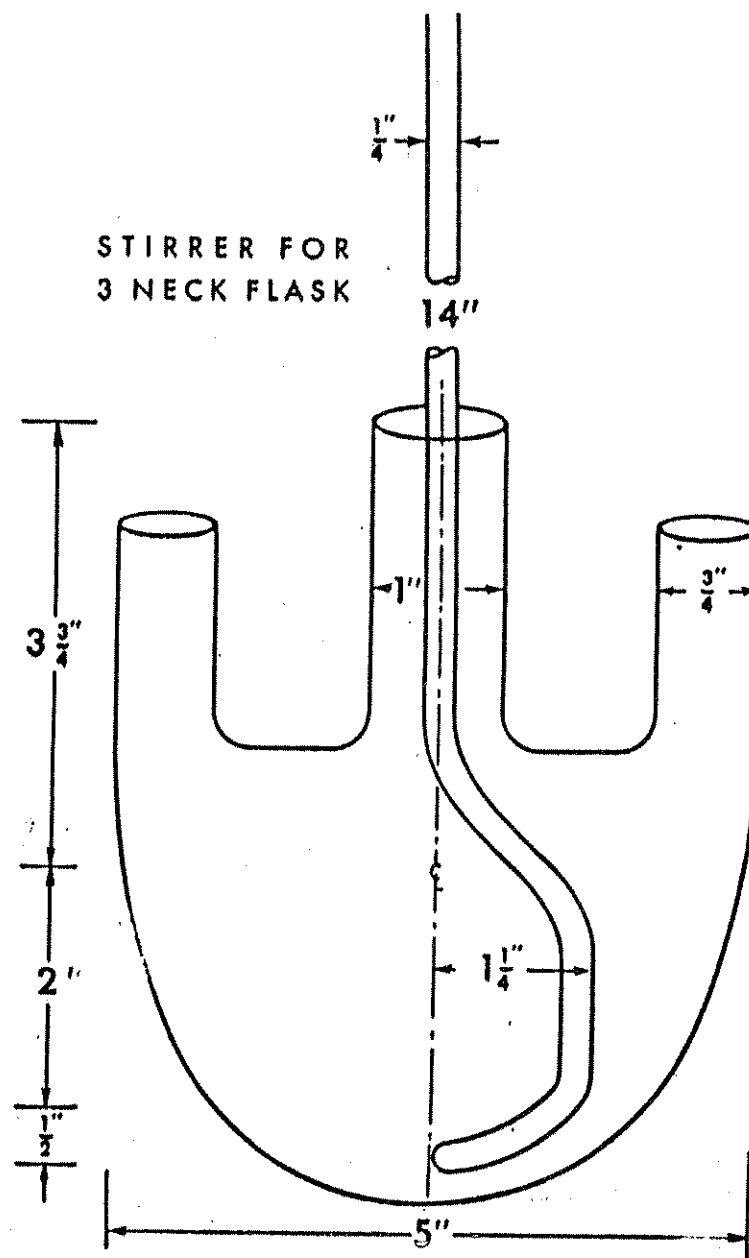
Propiedades	Anhídrido Ftálico	Acido Isoftálico
Descripción	Hojuelas blancas	Polvo blanco Cristalino
Estructura Química		
Peso Molecular	148	166
Punto de Fusión	131°C	354°C
Punto de Ebullición	285°C	Se sublima
Densidad g/cc	1.53	1.54
Funcionalidad Efectiva	< 2	2
Longitud Comparada de Aceite %	60-65	70-75

Cont. Propiedades Solubilidad	Anhídrido Ftálico			Acido Isoftálico		
		177°C	232°C		177°C	232°C
S=soluble	Xileno	S		Xileno	I	
I=insoluble	Solv.			Solv.		
PS=poco soluble	Mineral	I		Mineral	I	
	Acidos			Acidos		
	Grasos	PS	S	Grasos	I	PS
	Aceites	PS	S	Aceites	I	PS
	Monoglicé- ridos	S	S	Monoglicé- ridos	I	S

Esterificación (A la mitad de la reacción)	Anhídrido Ftálico		Acido Isoftálico	
Temperaturas típicas	232-249 °C		149 inicio	260 al final (°C)
Velocidades relativas	Rápido		Lento	
Evolución de agua	No		Si	
Claridad obtenida	Al principio		Al final	
Componentes volátiles	Solamente el Anhídrido ftálico		Solamente el Poliol	

Esterificación Completa	Anhidrido Ftálico	Acido Isoftálico
Temperaturas típicas	232-249 °C	232-288 °C
Velocidad relativa	Lenta	Rápida
Evolución de agua	Si	Si
Componentes volátiles	Anhidriro Ftálico	Ninguno
Comentarios de Coccción	Anhidrido Ftálico	Acido Isoftálico
Fusión	La sublimación del Anhidrido Ftálico es un problema	Método preferido, se usa baja temperaura al inicio y alta al final (usar un condensador)
Por solvente	El Anhidrido Ftálico regresa con el solvente condensado	El solvente para la dilución final de la resina se agrega hasta que la mezcla se aclara

Anexo No 5: Sketch de una Agitador de Vidrio para un Balón de 3 Bocas de 500 ml, como el Usado para los Estudios de Resinas Alquídicas en el Laboratorio



Anexo No 6: Exceso de equivalentes hidroxilo a varios contenidos de aceite.

% de contenido de ácido graso del alquídico	% de Contenido de aceite correspondiente	% de equivalentes de hidroxilos en exceso del poliol nesecitado para esterificar el anhídrido ftálico usado	% aproximado de equivalentes de hidroxilo en exceso en el alquidico final
62	65	0	0
59-62	62-65	5	0-5
57-59	60-62	10	5-10
52.5-57	55-65	18	10-15
48-52.5	50-55	25	15-20
38-48	40-50	30	20-25
29-38	30-40	32	25-30

(4)

Anexo No 7

Resina Alquídica de 60 % en aceite. (Tabla No 7)

	moles	funcionalidad	fXm
Anhidrido Ftálico	1.0	2.0	2.0
Glicerina	1.0	3.0	3.0
Acidos grasos de soya	<u>1.0</u>	1.0	<u>1.0</u>
	3.0		6.0

Hidroxil en exceso: 0%. Se asume que existen equivalentes iguales de ácido y alcohol, por eso el exceso de contenido hidroxilo es 0 %.

Funcionalidad total promedio del sistema: $f = 6/3 = 2.0$

Resina Alquídica de 43 % en aceite. (Tabla No 8)

	moles	funcionalidad	fXm
Anhidrido Ftálico	1.0	2.0	2.0
Glicerina	1.0	2.5*	2.5
Acidos grasos de soya	<u>0.5</u>	1.0	<u>0.5</u>
	2.5		5.0

Hidroxil en exceso: 20 %

Funcionalidad total promedio del sistema: $f = 5/2.5 = 2.0$

*Funcionalidad de la glicerina: $f = 3/(1+0.20) = 2.5$

Conviene en este punto aclarar un poco porque la funcionalidad normal de la glicerina, que es 3, se ve reducida a 2.5. Resulta más fácil hacerlo mediante otro ejemplo. Se tiene un exceso de equivalentes hidroxilo de 20 %, lo cual significa que $R = 1.2$. Si se asume en forma arbitraria que el número de equivalentes de $-COOH$ es 1, el valor de R sugiere que el número de equivalentes de $-OH$ tendra que ser 1.2. Si esos 1.2 equivalentes de $-OH$ reaccionaran, el 100 % de esos equivalentes estarían reaccionando, en cambio sólo reacciona 1 equivalente lo que equivale al 83.33 % de su total presente en la formulación. La funcionalidad de la glicerina (fuente única de equivalentes $-OH$) sería de 3 si el 100 % de sus equivalentes reaccionara, pero como sólo reacciona el 83.33 %, la funcionalidad de la misma se ve reducida a 2.499, que es 2.5 aproximadamente (33).

Anexo No 8: Pesos Equivalentes de Algunos Materiales Usados en la Síntesis de Resinas Alquídicas.

Acidos Polibásicos y Anhídridos.

Sustancia	Peso Equivalente
Acido Adipico	73
Acido Fumarico	58
Acido Isoftálico	83
Anhidrido Maleíco	49
Anhidrido Ftálico	74

Alcoholes Polihídricos

Sustancia	Peso Equivalente
Etilen Glicol	31
Diétilen glicol	53
Glicerina (99%)	31
Pentaeritritol	34
Dipentaeritritol	43
Trimetiloletano	40
Trimetilolpropano	45

Acidos Grasos y Aceites

Sustancia	Peso Equivalente
AG de coco	215
AG de algodón	282
AG de Castor deshidratado	285
AG de Linaza	280
AG de Soya	280
AG de Talo	285
Aceite de castor	310
Aceite de Coco	229
Aceite de Algodón	293
Aceite de Castor Deshidratado	293
Aceite de Linaza	293
Aceite de Safflower	293
Aceite de Soya	293
Aceite de Tung	293

Los equivalentes de ácidos grasos son calculados de sus valores ácidos analíticos y varían según sus diferentes fuentes de obtención.

(Datos tomados de la referencia No 33: Martens C. Alkyd Resins Nueva York: Reinhold Publishing Co. 1961. IX-156p.)

Anexo No 9

Composición de una Resina a Base de Acidos Grasos de Soya-Método de Acidos Grasos (Esterificación Directa).

Componentes	equivalentes -COOH	equivalentes -OH	gramos	% en el alquídico final
ácidos grasos de soya	1.200	-----	336	58.0
pentaeritritol	-----	3.84	131	23.0
Componentes (cont...)	equivalentes -COOH	equivalentes -OH	gramos	% en el alquídico final
anhidrido ftálico	2.00	-----	148	26.0
total	3.20	3.84	615	107.0
pérdida de agua			40	-7.0
total menos agua			575	100.0

$$\text{a-Exceso Hidroxilo} = \frac{100 (3.84 - 3.20)}{3.20} = 20 \%$$

$$\text{b-Anhidrido Ftálico Teórico} = \frac{(148)}{615 - 40} \times 100 = 26$$

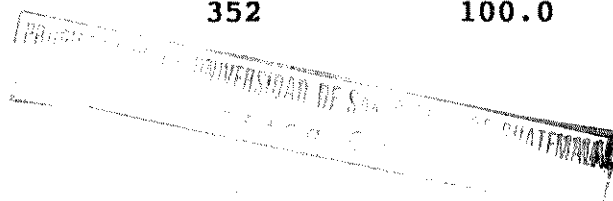
$$\text{c-Acidos Grasos} = \frac{336}{615-40} \times 100 = 58\%$$

$$\text{d-Aceite (Longitud de Aceite)} = (1.04) (58\%) = 60 \%$$

Composición de una Resina Alquídica de Aceite de Linaza -Método de Alcohólisis.

Componentes	equivalentes -COOH	equivalentes -OH	gramos	% en el alquídico final
aceite de linaza	0.50	0.50	148	42.0
glicerol	-----	2.40	74	21.0
anhidrido ftálico	2.00	-----	148	42.0
total	2.50	2.90	370	105.0
pérdida de agua			18	-5.0
total menos agua			352	100.0

$$\text{a-Exceso hidroxilo} = \frac{100 (2.90-2.50)}{2.50} = 16 \%$$



$$\text{b-Aceite} = \frac{148}{370-18} \times 100 = 42 \%$$

Anexo No 10: Relaciones de Masa y volumen en la composición química.

Anhidrido ftálico	+	glicerina	=	resina	+	agua
3 moles		2 moles				3 moles
(3X148)		(2X92)				(3X18)
444 lb		184 lb				54 lb

Las relaciones de masa y volumen para los ingredientes de la ecuación anterior son:

	Glicerina	Anhidrido Ftálico
Gravedad específica	1.26	1.527
Libras por galón	10.5	12.74
Galones por libra	0.0952	0.0785

Si se produce 1 mol de resina de peso molecular 574 y se toman como base para el calculo 77.4 libras de anhidrido ftálico, el volumen total se calcula de la siguiente forma:
 77.4 libras de anhidrido ftálico X 0.0785 = 6.08 galones
 32 libras de glicerina X 0.0952 = 3.05 galones
 Total de galones = 9.13

Anexo No 11

Para el cocinamiento inicial, los siguientes valores para P, R, K, y x son seleccionados de manera que sean razonablemente aplicables:

$$P=1.0 \text{ (100\%)}$$

$$R=1.18$$

$$K=2$$

$$x=3$$

Sustituyendo estos valores en las ecuaciones No 38, 39 y 40 se obtienen los equivalentes para A1, A2 y B3:

$$A1=[(4/2)-(2.36/3)-1]/2.18 = 0.0976$$

$$A2=[(-4/2)-(2.36/3)+2]/2.18= 0.3604$$

$$B3=1.18/2.18 = \underline{0.5420}$$

$$1.0000$$

A partir de esta composición de equivalentes, la composición en peso del alquídico se computa para el primer cocinamiento (Tabla No 9):

Tabla No 9: Composición en peso de un Alquídico (Primer Cocinamiento).

	carga			desdoblamiento	
	W	E	eo	eA	eB
aceite de soya	28.7	293	0.098	0.098	
AIF	29.9	83	0.360	0.360	
Glicerol	<u>13.7</u>	30.7	0.444	<u> </u>	0.542
	72.3			0.458	

Es importante hacer mención que la cantidad de glicerol cargada es ligeramente menor a la calculada debido a que el aceite de soya contribuye a la cantidad total de glicerol (1 equivalente de triglicérido proporciona 1 equivalente de glicerol, de otra forma en el caso de este ejemplo 0.542 eq de glicerol-0.098 eq de aceite de soya=0.444 eq de glicerol que deben ser cargados al reactor).

Al procesar este alquídico a 250°C, la gelación ocurrió prematuramente cuando el número ácido de 14 fue alcanzado, esto corresponde a un 96 % de completación de la reacción según la siguiente relación (6):

$$ANo = 0.458(56,100)/72.3 = 356$$

$$P \text{ (punto de gelación experimental)} = 356 - 14/356 = 0.96 = 96\%$$

Esta extensión de la reacción experimental puede ser usado para calcular un valor real de K según la siguiente relación:

$$P \text{ an la gelación} = K/Fav = Kmo/2ed \quad (\text{Ecuación No 32})$$

Para simplificar la operación y no tener que calcular el número total de moles presentes al inicio de la reacción mo, puede ser demostrado que este valor de K determinado experimentalmente es simplemente 2 veces el valor de P gel. experimental. Esta relación aplica siempre y cuando en el cocinamiento inicial se asuma $K=2.00$ y $P=1.00$ (6):

$$K \text{ experimental} = 2P_{\text{experimental}} = 2(0.96) = 1.92$$

Con este valor de K experimental, se procede a calcular un nuevo set de valores de equivalentes para A1, A2 y B3, utilizando las ecuaciones No 37, 38 y 39:

$$A1 = 0.136$$

$$A2 = 0.322$$

$$B3 = 0.542$$

$$ed = 0.458$$

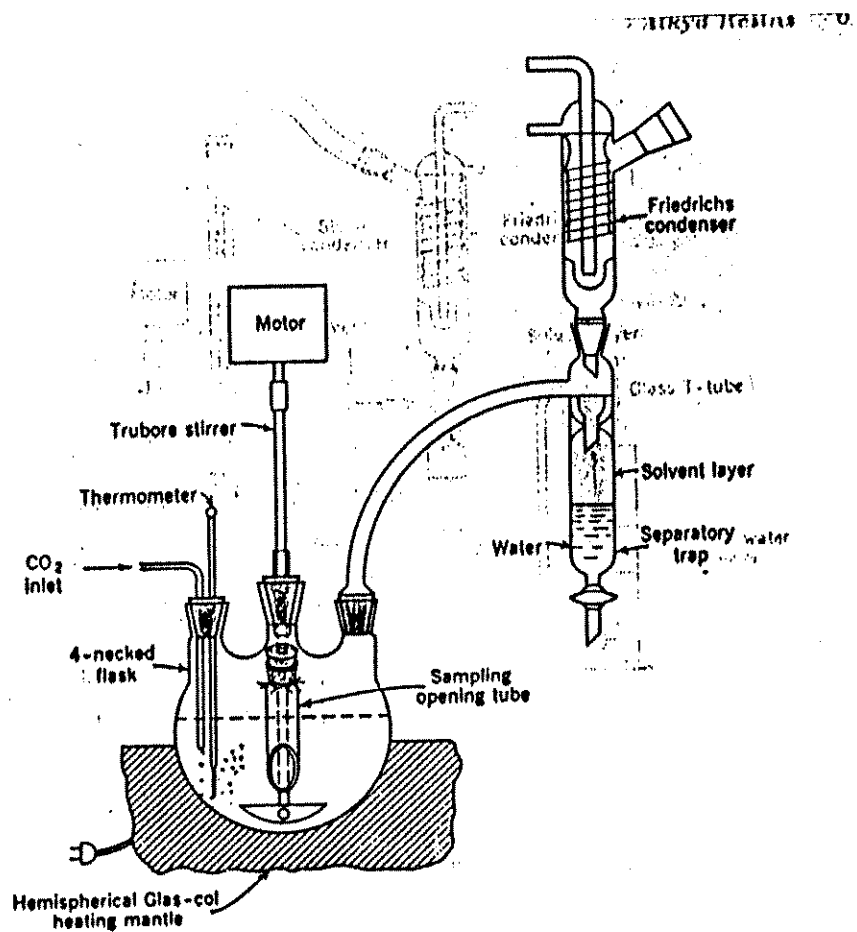
Con esta nueva composición de equivalentes se procede a calcular una nueva composición de pesos cargados al reactor para un segundo cocinamiento, recordando siempre que 1 equivalente de aceite aporta también 1 equivalente de glicerol (Tabla No 10):

Tabla No 10: Composición en Peso para un Alquídico (Segundo Cocinamiento).

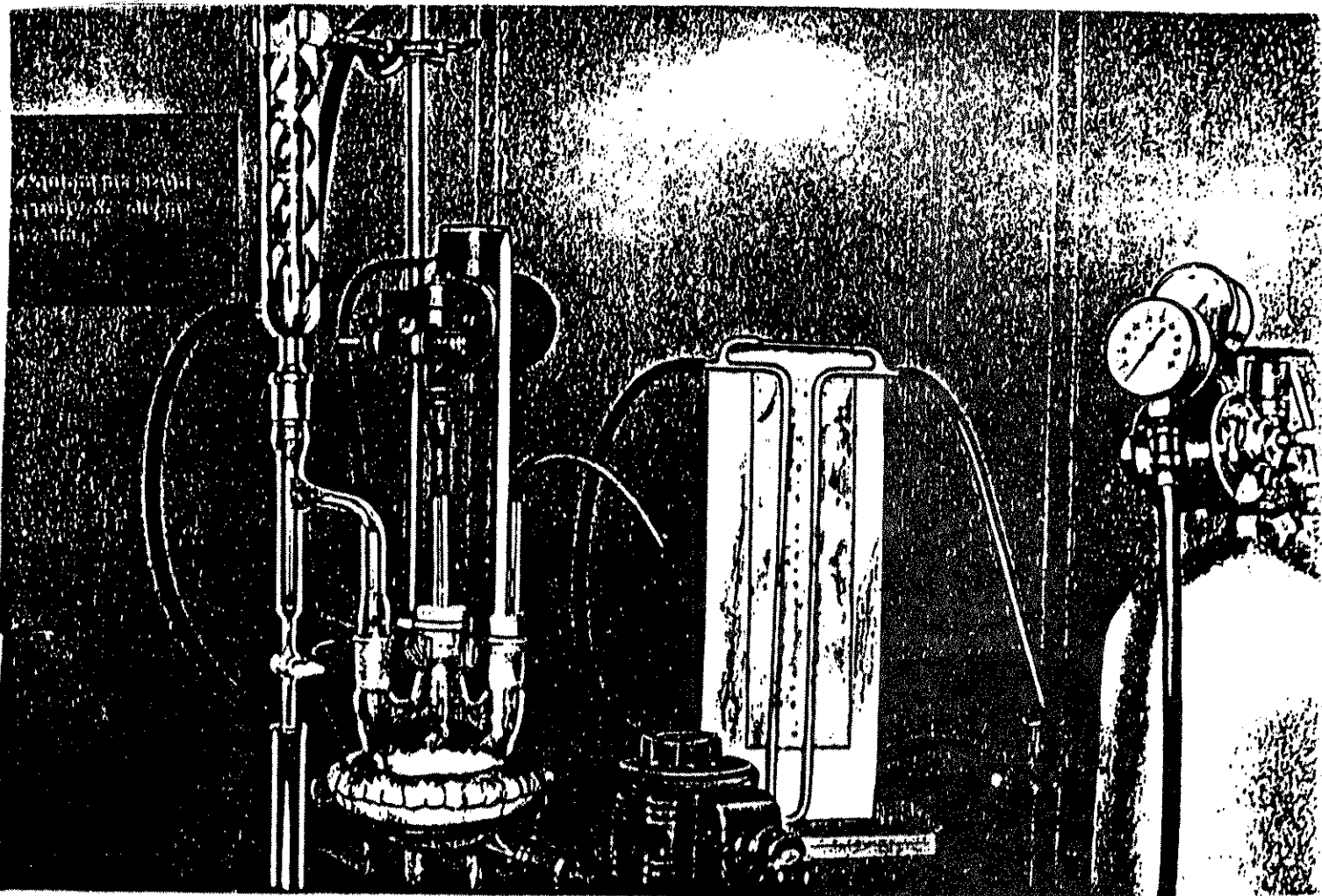
	carga			desdoblamiento	
	W	E	eo	ea	eb
Aceite de Soya	39.8	293	0.136	0.136	
AIF	26.8	83	0.322	0.322	
Glicerol	12.5	30.7	0.406		0.542

Esta composición alquídica fue preparada y seguramente llevada hasta un número de ácido de 3.5. La viscosidad del alquídico obtenido a una concentración de sólidos del 50 % en solvente mineral fue Z-3 a 25° C (6).

Anexo No 12: Esquema del Equipo de Laboratorio para la Síntesis de Resinas Alquídicas (Proceso de Solvente).



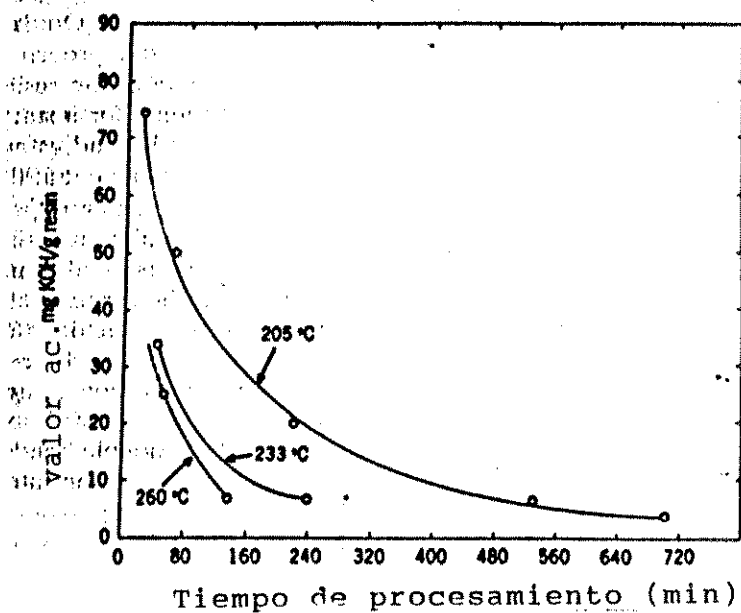
Anexo No 13: Fotografía de un equipo típico de laboratorio para la Síntesis de Resinas alquídicas (Método de Solvente).



Anexo No 14: Cálculo del Número Acido de una Resina Alquídica.

$$\text{Número ácido} = \frac{\text{No de mililitros X Normalidad de KOH X 56}}{\text{Peso de la muestra (sólidos) en gramos}}$$

Anexo No 15: Efecto de la Temperatura y el Tiempo de
Procesamiento sobre el Valor de Número Acido de una
Resina Media en Aceite Típica.



Anexo No 16: Fórmula A

Componentes	LBS	GALS
Polisacarido JK-250	60.00	6.00
Resina Alquídica	102.30	11.00
Solvente Mineral	33.15	5.00
Lecitin de Soya	4.35	0.50
Naftenato de Calcio 4 %	1.81	0.25
Dióxido de Titanio	140.00	
Carbonato de Calcio	25.00	

MOLIENDA EN UN MOLINO DE ARENA

Solvente Mineral	46.41	7.00
Resina Alquídica	186.00	20.00
Naftenato de Zirconio 12 %	0.74	0.093
Naftenato de Cobalto 6%	1.86	0.25
Agente antinactante	1.91	0.25
Solvente Mineral	106.08	16.00

AGITANDO MIENTRAS SE AGREGA

Agua	<u>255.00</u>	<u>30.00</u>
TOTAL	964.61	101.45
Rendimiento Real		100.00

% Sólidos por peso: 35.00
 % Sólidos por Volumen: 17.10
 PVC: 30 % (Pigment Volume Concentration)
 VOC: 1.86 lbs/gal (volátil Organic Content)
 Rendimiento Teórico: 273 pies cuadrados por gal. a 1 mils seco

Anexo No 17: Propiedades de Algunas Resinas Comerciales Medianas en Aceite de Soya/Aceite de Higuerrillo.

REICHOLD/EEUU.

Producto	% sólidos	viscosidad	% Anhidrido ftálico	% aceite	No Ac.	solvente*
BECKOSOL 11-035	50	Y-Z2	35	52	12	M
BECKOSOL 11-045	50	X-Z	34	51	12	M
BECKOSOL 11-081	50	Z-Z2	35	52	8	V
BECKOSOL 11-112	50	Z4-Z6	34	53	10	M

*Solvente M: Solvente mineral. V: VM & P Nafta.

Tomado de REICHOLD RESINS CATALOG (Ref. No 44)

RESINAS SINTETICAS S. A./Mexico.

Producto	% sólidos	viscosidad	% Anhidrido ftálico	% aceite	No Acido	Solvente
RESAL- KYD D48R60X	60	Z-Z2	36	46	10	xileno
RESAL- KYD D5150WS	50	Z1-Z3	30	51	10	Gas Nafta

Tomado del Libro de Información Técnica de Resinas Sintéticas S. A. (Ref. No 45)

Anexo No 18: Glosario de Nombres Comerciales de Resinas Medias en
Aceite de Soya/Higuerillo Importadas en Guatemala.

RESINAS DE REICHOLD CHEMICALS INC.

BECKOSOL 11-035
BECKOSOL 11-045
BECKOSOL 11-070
BECKOSOL 11-081
BECKOSOL 11-112
CELLOKYD 30-65-V
CELLOKYD 3378 HFN
CELLOKYD 3378T

RESINAS DE DSM (HOLANDA)

URAMEX N 300
URAMEX N 301
SYNRESATE 2500

RESINAS DE RESINAS SINTETICAS S. A.

RESALKYD D-48R60-X
RESALKYD D-5150-WS
RESALKYD D-5160-X
RESALKYD D-5660-T

Anexo No 19: Diagrama de Flujo del Procedimiento de Síntesis.

Formulación de la composición de partida

Primer cocinamiento y determinación del punto de gelación del sistema

Formulación de una segunda composición basada en los valores experimentales del primer cocinamiento (Extensión real de la reacción, No ácido en el punto de gelación)

Segundo cocinamiento (pueden ser varios más hasta ajustar convenientemente la composición del alquídico)

Determinación de las propiedades finales del polímero obtenido mediante el último cocinamiento

Realización de dos cocinamientos extra utilizando la misma formulación y condiciones de reacción del último cocinamiento

Análisis y comparación de las propiedades finales de los alquídicos obtenidos de los últimos tres cocinamientos

Anexo No 20: Composición alquídica para la primera reacción.

Composición General

	eo	e carga	g
Triglicéridos	0.0759	0.0759	22.24
Anhidrido Ftálico	0.3705	0.3705	27.42
Glicerol	0.5536	0.4777	14.81

Composición Específica

	g	volumen	% peso
Aceite de soya	17.35	(19.02 ml)	26.91 %
Aceite de Castor D.	4.89	(5.29 ml)	7.59 %
Anhidrido ftálico	27.42	(17.96 ml)	42.53 %
Glicerol	<u>14.81</u>	<u>(11.75 ml)</u>	<u>22.97 %</u>
Total	64.47	(54.02 ml)	100.00%

78 % aceite de soya

22 % aceite de castor deshidratado

Composición Específica para un reactor de 2000 ml

	g	volumen	% peso
Aceite de soya	444.96	(487.90 ml)	26.91 %
Aceite de Castor D.	125.41	(135.58 ml)	7.59 %
Anhidrido ftálico	703.22	(460.52 ml)	42.53 %
Glicerol	379.82	(301.44 ml)	22.97 %
Total	1653.41	(1385.44ml)	100.00%

Anexo No 21: Composición Alquílica para la Segunda Reacción

Composición General

	eo	e carga	E	g
Triglicéridos	0.1244	0.1244	293	36.4492
Anhidrido Ftálico	0.3220	0.3220	74	23.8280
Glicerol	0.5536	0.4292	31	13.3052
Total	1.0000			73.5824

Composición Específica

	g	volumen	% peso
Aceite de Soya	28.4304	31.17 ml	38.64 %
Aceite de Castor D.	8.0188	8.67 ml	10.90 %
Anhidrido Ftálico	23.8280	15.60 ml	32.38 %
Glicerol	<u>13.3052</u>	<u>10.56 ml</u>	<u>18.08 %</u>
Total	73.5824	66.00 ml	100.00%

Composición Específica para un Reactor de 2000 ml.

Aceite de Soya	585.7293	642.25 ml	38.64 %
Aceite de Castor D.	165.2050	178.60 ml	10.90 %
Anhidrido Ftálico	490.9096	321.49 ml	32.38 %
Glicerol	<u>274.1166</u>	<u>217.55 ml</u>	<u>18.08 %</u>
Total	1512.9607	1359.85ml	100.00%

**Anexo No 22: Pruebas Efectuadas sobre la Resina Obtenida en la
Segunda Reacción (RESINA A).**

ASTM D-563	% anhídrido ftálico	33 %
ASTM D-1398	Contenido de ácidos grasos	49.53 %
ASTM D-1259	Contenido no volátil	52.14 %
ASTM D-1475	Densidad	9.30 lb/gal
ASTM D-1545	Viscosidad	Z-2
-----	Número ácido	10.26
ASTM D-93	Flash Point Pensky-Martens (copa cerrada)	39°C
-----	Color/Apariencia	amarillo/ligeramente turbia.

Anexo No 23: Propiedades que la Resina Alquídica Obtenida en la segunda Reacción (Resina A) imparte al Producto Final (Formulación A-Anexo No 16).

ASTM D-1640 TIEMPOS DE SECADO	4 horas tacto 5 horas libre de polvo 12 horas tack free 24 horas completo
ASTM D-562 VISCOSIDAD	73 UK 25 ₇₇ C
ASTM D-3359 ADHERENCIA	5B-1 mils película seca
ASTM D-3363 DUREZA	H-1 mils película seca
ASTM D-523 BRILLO ESPECULAR	80 % a 60 -1 mils película seca
ASTM D-2248 RESISTENCIA A DETERGENTES	Ningun deterioro apreciable después de 24 horas de inmersión

Anexo No 24: Condiciones de Reacción en la Preparación de las Resinas A, B y C.

	Tiempo	Agitación	Flujo de CO2 *	°T **
Fase Mono-Glicérida	1.75 horas	constante	0.01-0.02	240° C
Fase de Polimerización	3.83 horas	constante	0.04	225° C

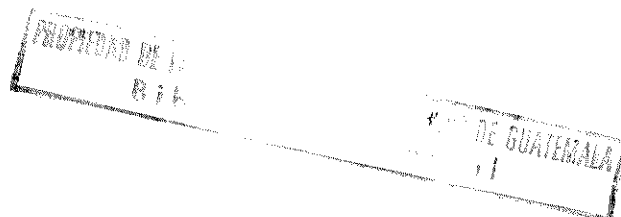
* pies cúbicos por minuto por galón.

** $\pm 5^{\circ}\text{C}$

Anexo No 25: Pruebas Efectuadas sobre las Resinas B y C.

	FP*	No Acido	% Anhi- drido Ftálic o	% Acidos Grasos	Densi- dad	Vis- cosida d	Apa- rienc ia/Co lor
Resina B	3 C	10.00	32.73	49.47	9.27	Z-2	Tur- bia/A - maril lo
Resina C	3 C	10.11	32.96	49.36	9.34	Z1-Z2	Tur- bia/A - maril lo

* Flash Point Pensky-Martens (Copa Cerrada)



**Anexo No 26: Propiedades que Las Resinas B y C Imparten al
Producto Final-Formulación A-Anexo No 16).**

	ASTM D-1640 Secado	ASTM D-3359 Adheren- cia (1)	ASTM D-3363 Dureza (1)	ASTM D-523 Brillo Especcular (1) (2)	ASTM D-2248 Resis- tencia a los deter- gentes
Con resina A	4 tacto 5 libre de polvo 12 tack free 24 com- pleto	5B	H	80 %	Ningun deterio- ro apre- ciable después de 24 hrs de inmer- sión
Con resina B	4 tacto 5 libre de polvo 12 tack free 24 com- pleto	5B	H	83 %	Ningun deterio- ro apre- ciable después de 24 hrs de inmer- sión

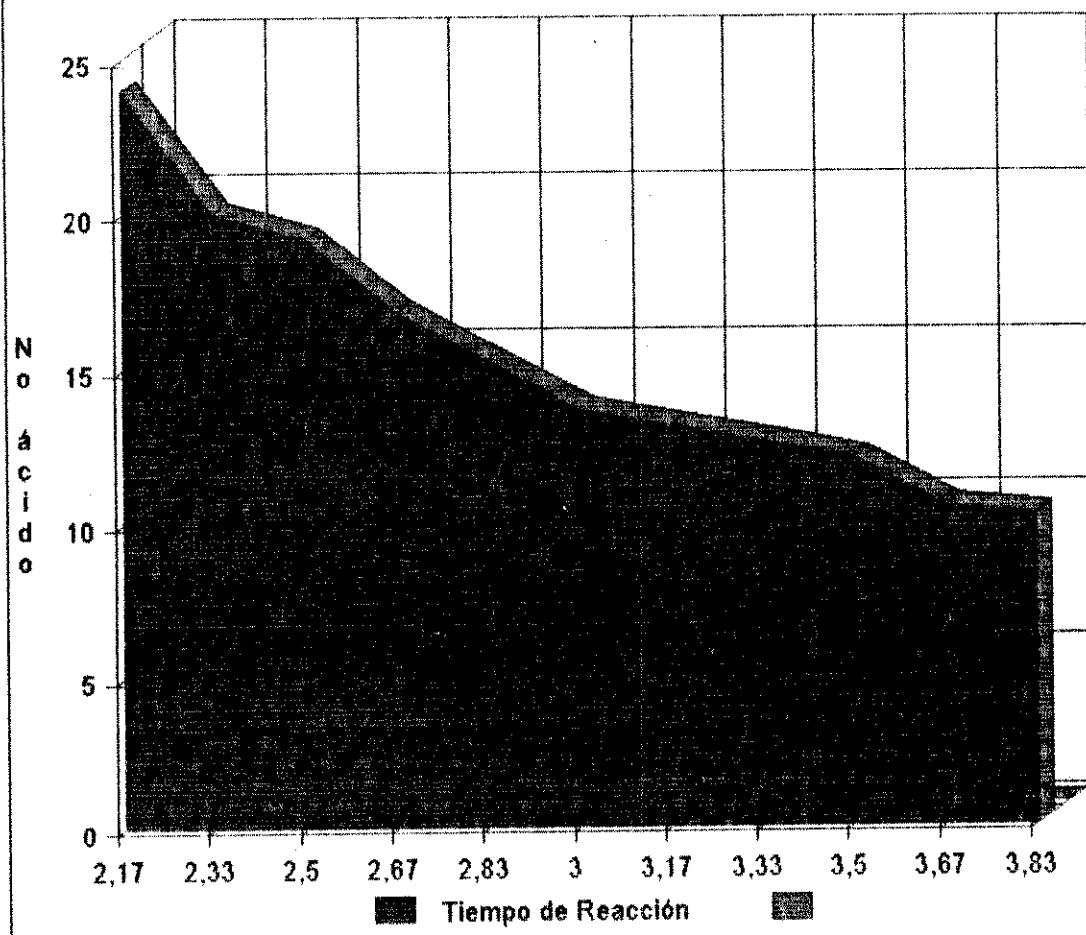
(1) a 1 mils de película seca

(2) a 60° de incidencia

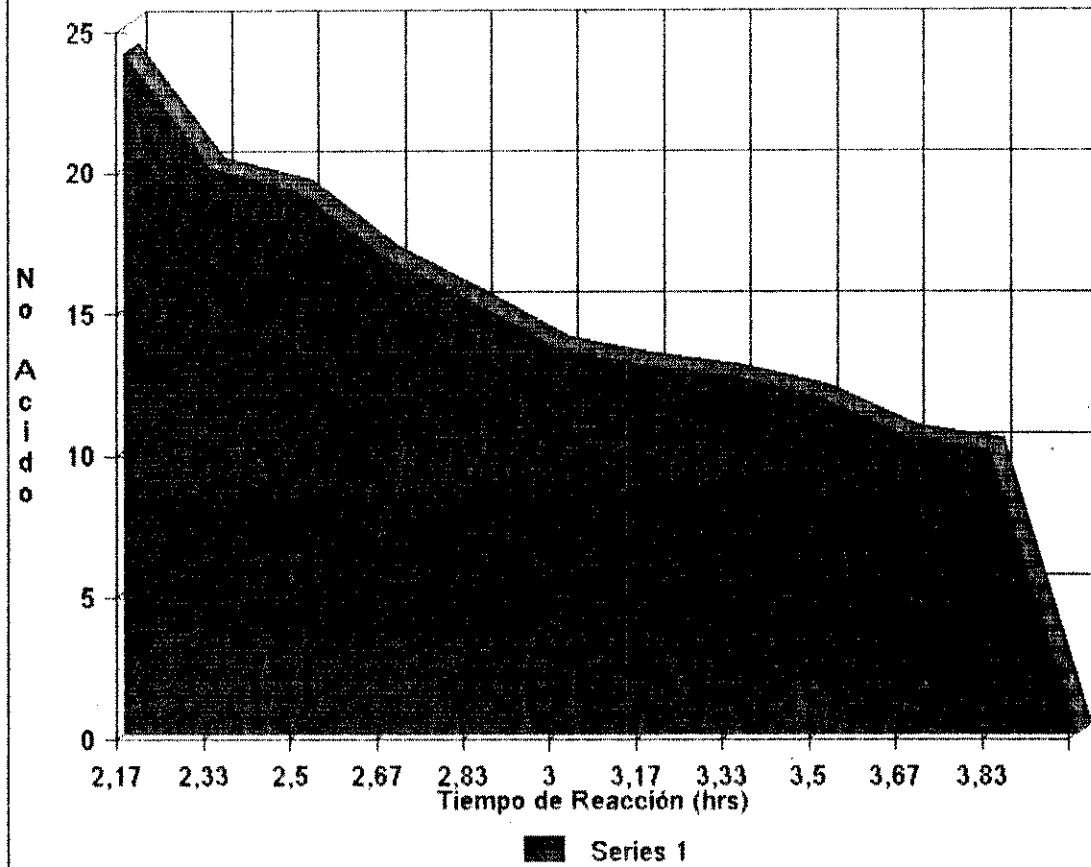
Anexo No 27: Valores de No Acido Determinados a Intervalos de 10 minutos Transcurridas 2 horas de Reacción Durante la Fase de Polimerización.

Tiempo (hrs)	Resina A	Resina B	Resina C
2.17	24.00	24.06	23.97
2.33	20.00	19.97	20.00
2.50	19.20	19.16	19.16
2.67	16.84	16.82	16.78
2.83	15.26	12.23	15.05
3.00	13.68	13.59	13.70
3.17	13.15	13.00	13.21
3.33	12.63	12.60	12.58
3.50	12.10	11.89	12.07
3.67	10.52	10.48	10.46
3.83	10.26	10.00	10.11

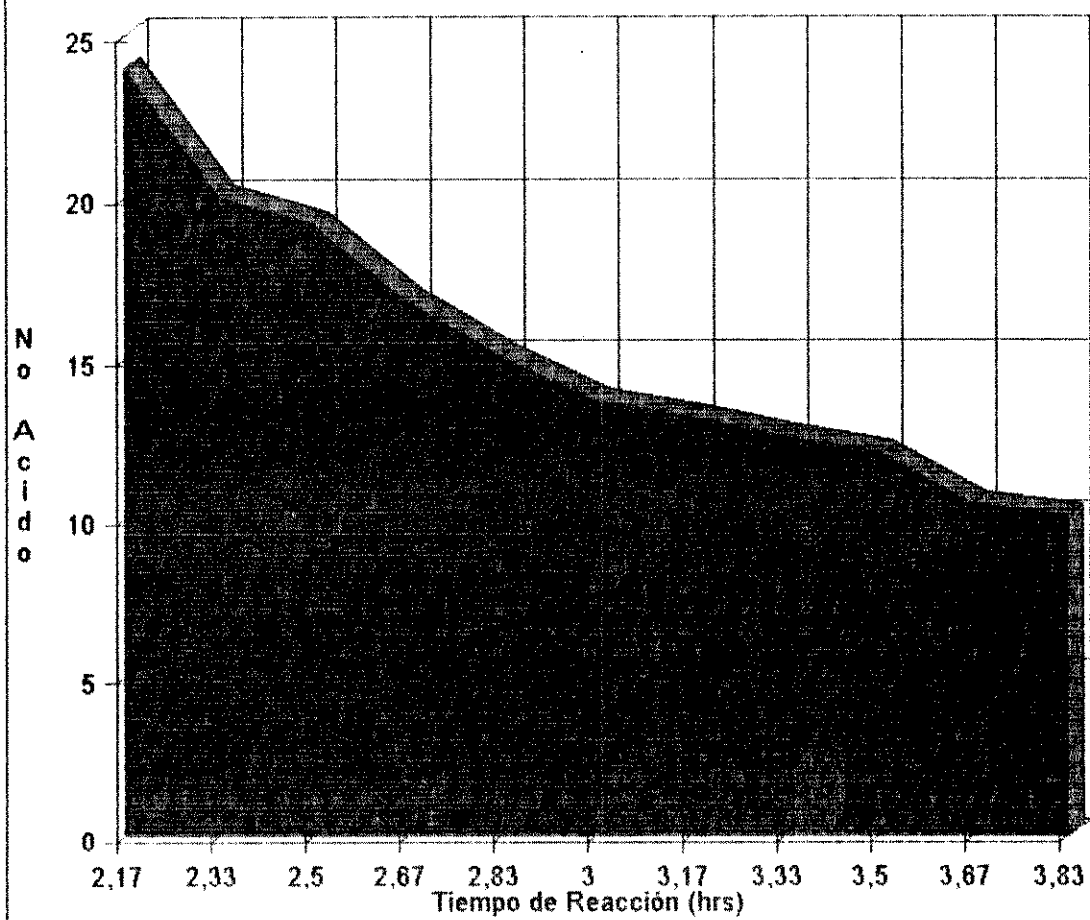
No Acido-Tiempo de Reacción Resina A



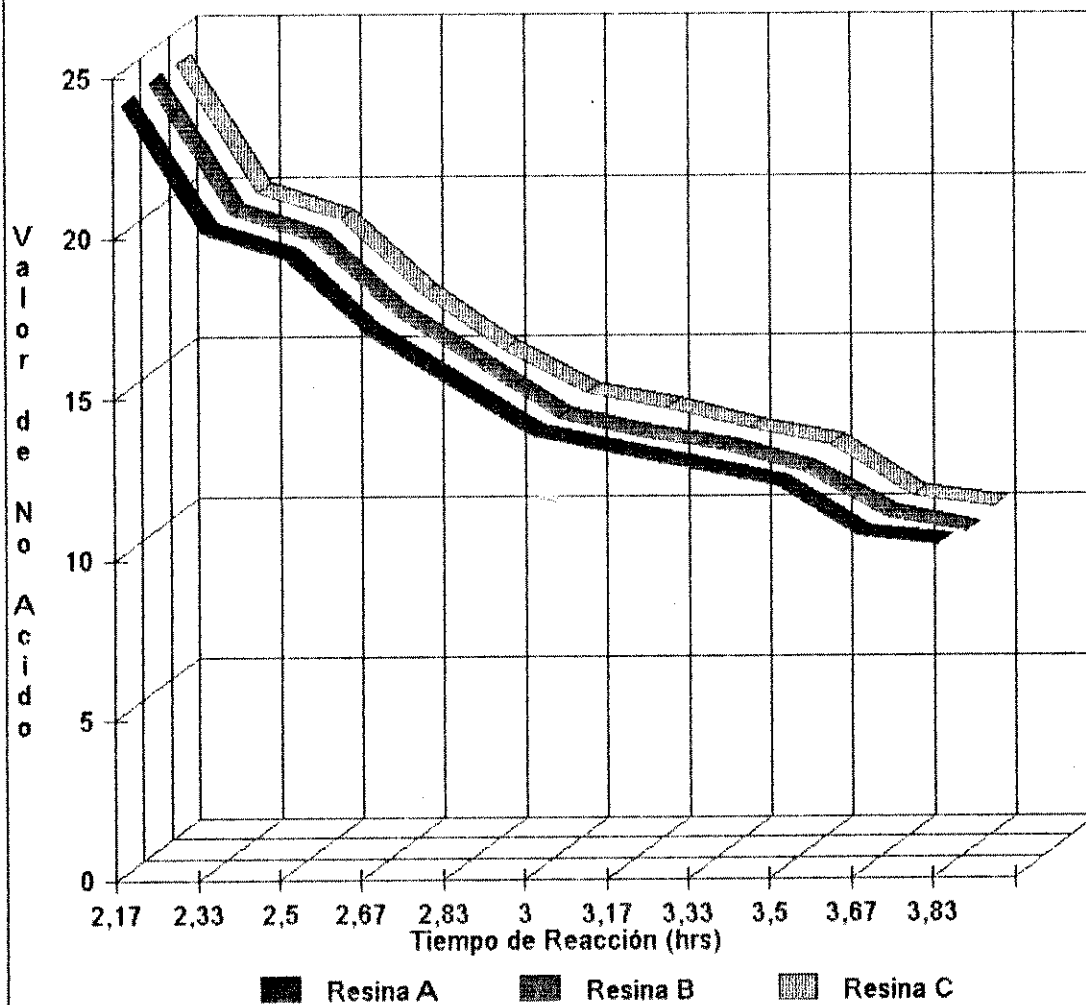
No Acido-Tiempo de Reacción
Resina B



No Ácido-Tiempo de Reacción
Resina C



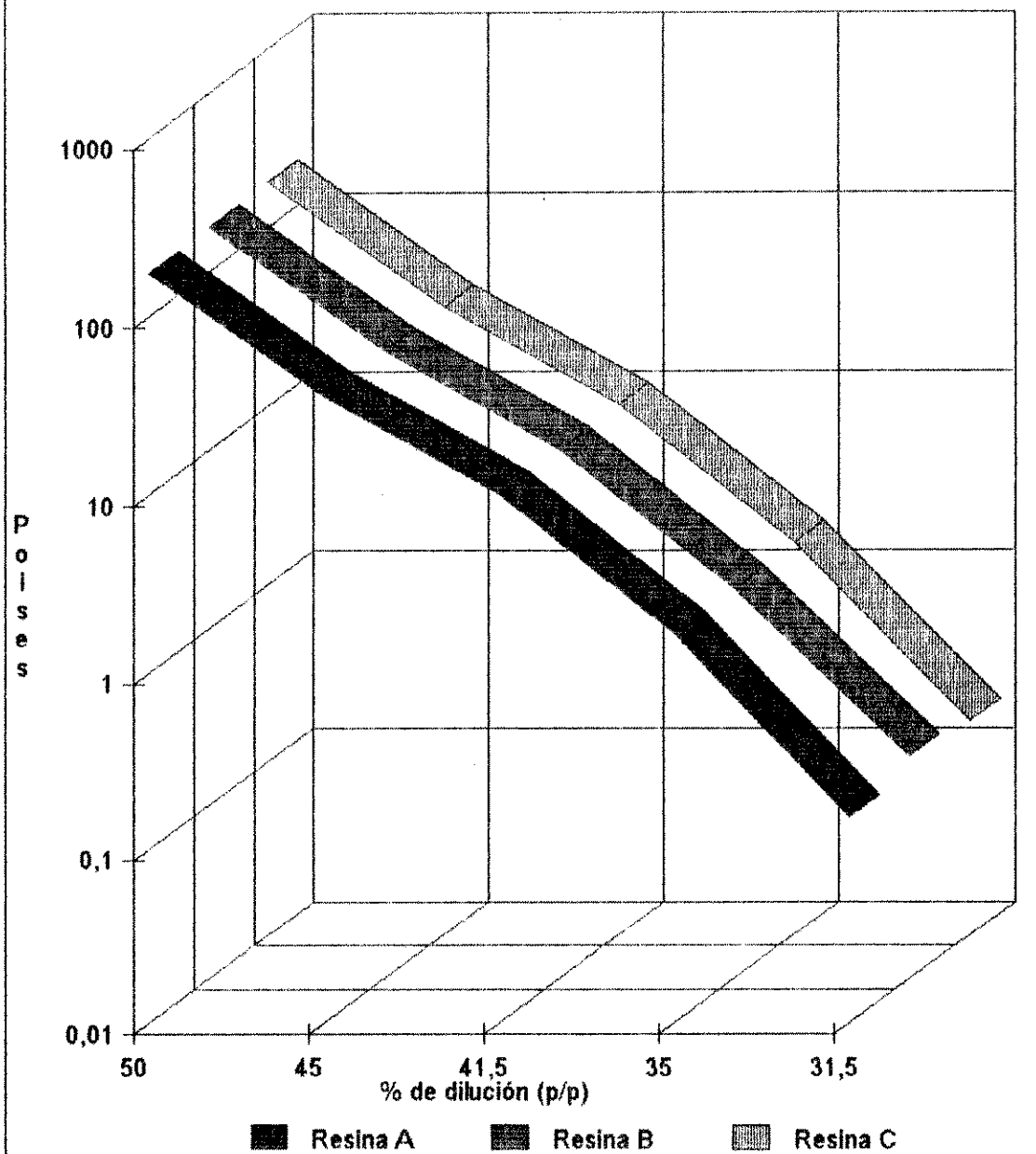
No Acido-Tiempo de Reacción Resinas A, B y C

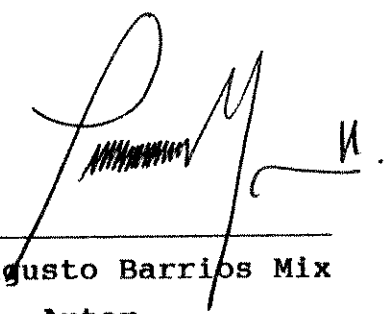


**Anexo No 32: Viscosidad de las Resinas A, B y C a Diferentes
Concentraciones en Solvente Mineral.**

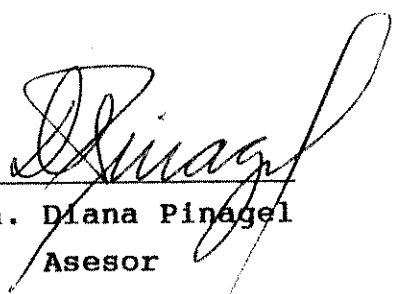
Concentración (%)	Resina A poises 25°C	Resina B poises 25°C	Resina C poises 25°C
50.00 %	177.00	180.00	178.30
45.00 %	35.40	36.00	35.86
41.50 %	10.00	10.06	10.12
35.00 %	1.67	1.67	1.70
31.50 %	0.15	0.19	0.17

Viscosidad-% Dilución
Solvente: Solvente Mineral

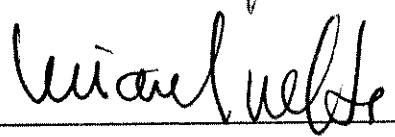




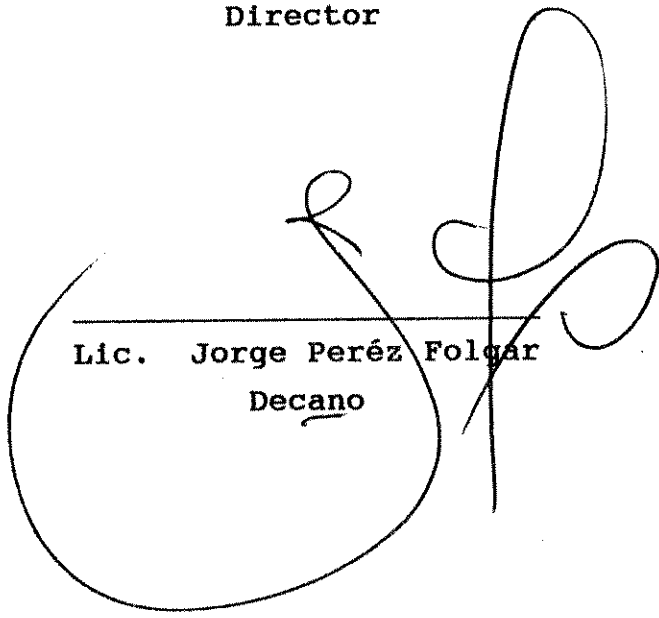
Franz Augusto Barrios Mix
Autor



Licda. Diana Pinagel
Asesor



Lic. Miguel Angel Herrera
Director



Lic. Jorge Pérez Folgar
Decano