



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EFFECTO DE LOS CATALIZADORES DE PLOMO, ESTAÑO Y LITIO EN LOS TIEMPOS DE REACCION DE LA ALCOHOLISIS Y DE LA ESTERIFICACION PARA LA FORMACION DE RESINAS ALQUIDALES MEDIAS A PARTIR DE ACEITE DE SOYA.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
MARIANO RODRIGUEZ BORES RAMIREZ



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Marco Antonio Uresti Maldonado
Vocal	María del Rayo Salinas Vázquez
Secretario	Rafael Herrera Nájera
1er. Suplente	Rodolfo Ruiz Trejo
2º. Suplente	Minerva Estela Téllez Ortiz

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de resinas
DuPont

Edificio E, Laboratorio L213
Facultad de Química, UNAM



Dr. Rafael Herrera Nájera
Asesor



Mariano Rodríguez Borez Ramírez
Sustentante

AGRADECIMIENTOS

Gracias Dios.

Agradezco al Dr. Rafael Herrera por ser mi guía en el presente proyecto.

Gracias a Jorge Avilés, a Fernando Reyes y a Cuauhtemoc Mera por encaminarme en mi trabajo. A Conrado y Gustavo porque sin ellos no se hubiese hecho el estudio. A mis demás compañeros de DuPont por su disposición para aconsejarme.

A mi madre, padre y hermana por su amor, apoyo y paciencia.

Gracias a todos mis amigos y a toda mi familia.

A la familia García Morales por impulsarme y por el cariño que siempre han tenido conmigo.

Un especial agradecimiento a Poly y a Karina por ayudarme con esta tesis.

Gracias a la UNAM, a CU y a los Pumas por inspirarme.

A la memoria de
Juan Rosendo Ramírez Lizaola

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS

LISTA DE FIGURAS

RESUMEN

1. INTRODUCCIÓN.....	10
2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	11
3. ANTECEDENTES.....	12
3.1 Historia de las resinas alquidales.....	12
3.2 Química de las resinas alquidales.....	15
3.3 Definiciones y fórmulas.....	22
3.4 Factores que afectan la producción de resinas alquidales.....	28
3.4.1 Materias primas.....	28
3.4.2 Condiciones de reacción.....	29
3.4.3 Proceso y equipo.....	32
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	36
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	42
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	52
BIBLIOGRAFÍA.....	54
APÉNDICE 1.....	55

LISTA DE TABLAS

Tabla	Contenido	Página
3-1	Porcentaje de longitud de aceite	23
3-2	Pesos equivalentes de ácidos alcoholes y aceites mas usados en la síntesis de resinas alquidales	23
3-3	Comparación de los métodos de preparación de resinas alquidales.	31
4-1	Fórmula y cálculos de la resina alquidal media	36
4-2	Fórmula utilizada para cargar la dispersión	37
4-3	Fórmula del esmalte	37
5-1	Propiedades finales de las resinas	46
5-2	Resultados de resistencia al amarillamiento y de retención de brillo	48
5-3	Resultados de la recuperación de brillo después de 360 horas de reposo.	51

LISTA DE FIGURAS

Figura	Contenido	Página
3-1	Estructura del anhídrido ftálico	12
3-2	Estructura de la glicerina, el trimetilolpropano y el pentaeritritol	12
3-3	Estructura general de una resina alquidal	15
3-4	Estructura química de una resina alquidal a partir de anhídrido ftálico, pentaeritritol y ácidos grasos	16
3-5	Reacción de esterificación	17
3-6	Conversión de reacción y grado de polimerización promedio en el mecanismo de polimerización por paso	18
3-7	Formación de un monoglicérido	20
3-8	Estructura de los catalizadores	22
3-9	Reacción del ácido carboxílico con el hidróxido de potasio	25
3-10	Gráfica de número ácido y viscosidad contra tiempo de reacción	34
3-11	Gráfica de número ácido contra el recíproco de la viscosidad	35
4-1	Equipo de destilación para resinas alquidales	38
5-1	Gráfica del tiempo de formación del monoglicérido	42
5-2	Gráfica de resultados de número ácido y viscosidad contra tiempo de reacción	43
5-3	Gráfica de resultados de número ácido contra el recíproco de la viscosidad	45
5-4	Efecto de la radiación ultravioleta sobre el amarillamiento del esmalte	49
5-5	Efecto de la radiación ultravioleta sobre la retención de brillo	50

RESUMEN

El estudio de las reacciones de alcoholisis y esterificación, en la formación de resinas alquidales medias de aceite de soya, mostró que la velocidad en estas reacciones, utilizando diferentes catalizadores, presenta diferencias sustanciales que deben tomarse en cuenta en términos de tiempo de manufactura y control de proceso para obtener la resina deseada.

Mediante la comparación del efecto de los catalizadores: naftenato de plomo, dibutil óxido de estaño, monobutil óxido de estaño, hidróxido de litio y Fascat®4350 de Atofina, utilizados en la síntesis de las resinas alquidales medias, se observaron los cambios en las propiedades finales de pinturas tales como la retención de brillo y el amarillamiento.

Para ello, se comparó el efecto de los catalizadores sintetizando las resinas con los mismos ingredientes, utilizando el mismo equipo y siguiendo las mismas condiciones de reacción, cambiando el catalizador en la misma proporción en cada una de las síntesis. Las resinas obtenidas fueron utilizadas por separado para dispersar dióxido de titanio con el fin de obtener un esmalte blanco y pintarlo sobre paneles que fueron expuestos a intemperismo acelerado en una cámara de luz ultravioleta.

El Fascat®4350, permitió obtener la alcoholisis en el menor tiempo, verificando el resultado con la compatibilidad de 2.5 partes de metanol por 1 del medio de reacción lo cual indica un alto porcentaje de monoglicérido en la muestra, esto permite tener una sola fase. A su vez, este catalizador propició la esterificación con mayor rapidez. El dibutil óxido de estaño logró obtener una resina con la mejor estructura de polímero y un comportamiento más estable de acuerdo con la gráfica de número ácido contra viscosidad.

Por lo que se refiere a las resistencias de la pintura, preparada con las resinas obtenidas, se observó que el dibutil óxido de estaño y el naftenato de plomo permiten la mejor retención de brillo en el esmalte. El esmalte obtenido a partir de la resina que se sintetizó con hidróxido de litio mostró la mejor resistencia al amarillamiento.

El naftenato de plomo, utilizado ampliamente en la manufactura de resinas alquidales a partir de aceites, puede ser sustituido por el dibutil óxido de estaño debido a la similitud de sus efectos sobre los tiempos de reacción y sobre las propiedades finales en la pintura.

1. INTRODUCCIÓN

Tras los estudios realizados por W.H. Carothers en los años '30 sobre la polimerización por paso, las resinas alquidales se han convertido en las resinas sintéticas más usadas en la industria de recubrimientos. Dentro de la industria de pinturas, las resinas son un elemento indispensable, pues de ellas dependen propiedades de la pintura como son el brillo, la adherencia y la resistencia al intemperismo.

Por lo que se refiere a su producción, un aspecto relevante de las resinas radica en el tiempo de reacción para su formación, pues a partir de este, pueden regularse tanto las características deseadas del producto, como el consumo de energía requerido para su fabricación, todo ello en función del catalizador que se seleccione.

Ante el desafío de desarrollar resinas alquidales a partir de aceite de soya con el mínimo de energía y con buenas propiedades de desempeño, se presenta este estudio comparativo de catalizadores, que además de reportar un interés general para el químico de resinas, proporcionará información para reemplazar uno de los catalizadores más utilizados en la industria de resinas que sin embargo presenta algunos aspectos nocivos.

Dada la importancia de la producción de resinas, la información contenida en este estudio beneficiará a los químicos de resinas para la elección de los catalizadores.

2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

Por lo antes expuesto en este trabajo, se han establecido los siguientes objetivos:

1. Comparar el efecto de los diferentes catalizadores en los tiempos de reacción para la formación del monoglicérido en la alcoholólisis. Los catalizadores que se utilizarán son los siguientes: hidróxido de litio, dibutil óxido de estaño, monobutil óxido de estaño, naftenato de plomo, Fascat®4350 de Atofina el cual contiene estaño.
2. Realizar el estudio para la reacción de esterificación mediante gráficas que permitan observar el comportamiento del polímero y el avance de la reacción.
3. Determinar el mejor catalizador de acuerdo a los tiempos de reacción y a las propiedades de desempeño del recubrimiento final.
4. Encontrar un catalizador que sustituya el naftenato de plomo debido a sus efectos negativos en la salud del ser humano ya que se ha documentado la presencia de retraso en el desarrollo, problemas de aprendizaje, alteraciones del lenguaje y anemia cuando el plomo es absorbido en la sangre.

Tomando en cuenta el efecto determinante de los catalizadores en las reacciones de alcoholólisis y esterificación para la síntesis de resinas alquidales de aceite de soya, se asume como hecho ineludible que los tiempos de reacción, las propiedades finales y el control de proceso, son las características indispensables para la obtención de un producto final que se adecue a las necesidades del desarrollo. Por lo tanto, el interés de este trabajo está centrado en analizar el efecto de los catalizadores sobre el control de proceso, principalmente el tiempo de reacción, y las propiedades de las resinas alquidales.

3. ANTECEDENTES

3.1 Historia de las resinas alquidales

Las resinas alquidales se consideran polímeros en solución que resultan de la policondensación de polialcoholes tales como la glicerina, el pentaeritritol o el trimetilolpropano, con poliácidos como el anhídrido ftálico y con ácidos grasos o aceites de origen natural o sintéticos. Las estructuras se muestran en las figuras 3-1 y 3-2.

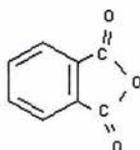
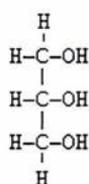
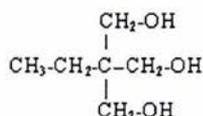


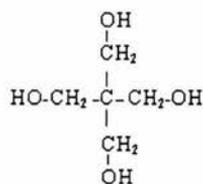
Figura 3-1: Estructura del anhídrido ftálico



Glicerina



Trimetilolpropano



Pentaeritritol

Figura 3-2: Estructura de la glicerina, el trimetilolpropano y el pentaeritritol

El término "alkyd" (alquidal) fue creado en 1927 por Kienle al contraer las palabras "alcohol" y "acid"¹. Aunque la traducción correcta del término es "alquidal" en muchos textos se refieren a estas resinas como "alcídicas", resultado de la contracción de las palabras "alcohol" y "ácido", en español.

Los primeros intentos de policondensación fueron llevados a cabo por Berzelius en 1847 al sintetizar politartrato de glicerilo². Posteriormente en 1901, Smith preparó el poliftalato de glicerol. El primer polímero entrecruzado, obtenido a partir de una reacción de polimerización por paso controlada fue desarrollado por Baekeland en 1913, gracias a la condensación de fenol y formaldehído, este polímero se comercializó bajo el nombre de "bakelita".³

La compañía estadounidense General Electric estableció la patente del poliftalato de glicerol en 1914 bajo el nombre comercial "Glyptal" disponible desde 1926. Las resinas recibieron sus nombres de acuerdo a su composición y uso, tal es el caso de "poliésteres modificados, gliceroles, gliceroftálicas" entre otros. El término gliceroftálico deriva del uso de anhídrido ftálico y glicerol para la síntesis de las primeras resinas.

"Las resinas alquidales han sido las más usadas en la industria de recubrimientos desde 1928-1930 aproximadamente."⁴ El progreso de estas resinas sintéticas se ha atribuido al trabajo realizado por Hermann Staudinger en Alemania desde 1920 y al que realizó Wallace Hume Carothers desde 1927 en Estados Unidos.

El éxito en el desarrollo de resinas alquidales para pinturas se le atribuye a los químicos que trabajaron en los laboratorios Bayer, bajo el mando de I G Farben quien en 1927 descubrió el proceso de la alcoholísis de los aceites de origen natural que permitía su uso sin tener que usar ácidos grasos. Cabe señalar que Farben realizó también

¹ Vorlesung Chemie II, página de internet 2 de 7, [http://archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(54c\).pdf](http://archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(54c).pdf)

² Deligny, P. y N. Tuck, Resins for surface coatings, p.25

³ L.H. Baekland, Ind. Eng. Chem, 5, 506 (1913)

⁴ Deligny, P. y N. Tuck, Resins for surface coatings, p. vi

experimentos de poliuretanos desde 1937 para que posteriormente, en 1940, Alemania los produjera de manera secreta durante la Segunda Guerra Mundial

En 1928, Carothers, brillante académico de la Universidad de Harvard en química teórica y analítica se une al grupo de investigación de DuPont en la Estación Experimental de Wilmington, Delaware. Fue contratado por Charles Stine, director del departamento de química de DuPont para continuar con el trabajo de Staudinger y establecer los principios de la polimerización por condensación de cadenas largas de polímeros. La teoría de Staudinger sobre los polímeros, grandes moléculas construidas cada una como una cadena, con unidades menores unidas en forma ininterrumpida una a continuación de la otra con lazos complementarios, había recibido fuertes críticas por parte de la comunidad científica que consideraba que los polímeros eran grandes agregados de moléculas pequeñas masificadas en forma sencilla y unidas por alguna fuerza química desconocida. Carothers por su parte coincidía con la teoría de Staudinger y para demostrar su veracidad se dio a la tarea de separar los complejos poliméricos desde una perspectiva diferente, uniendo o sintetizando polímeros como cadenas químicas enlazadas, de longitud y peso sin precedentes. Con estos estudios daría fin al debate teórico que había dominado por tanto tiempo el campo de estudio de los polímeros.⁵

Aunque Carothers y Staudinger no trabajaron con resinas alquidales, sus principios de la polimerización de condensación por pasos marcarían el futuro del desarrollo de estas resinas.

⁵ Kinnane, Adrian, DuPont: From the banks of the Brandywine to Miracles of Science, p.70

3.2 Química de las resinas alquidales

El término "resina" suele hacer referencia a cualquier polímero en solución. Los polímeros son moléculas en forma de cadena y de altos pesos moleculares (también llamadas macromoléculas), contienen unidades estructurales o moléculas simples llamadas monómeros, que se repiten y están unidas por enlaces covalentes.

Las resinas alquidales se forman al reaccionar ácidos orgánicos polifuncionales con alcoholes polifuncionales generando los respectivos poliésteres. Sin embargo, lo que distingue a las resinas alquidales de las resinas poliésteres es la presencia de aceites o ácidos grasos en una gran parte de su composición. También pueden contener ácidos monofuncionales como el ácido benzoico aunque ello dependerá de las características finales a las cuales se quiere llegar. Una estructura general se muestra en la Figura 3-3 donde se puede ver la cadena de ácidos grasos dentro de la estructura de la resina y el grupo correspondiente del anhídrido ftálico.

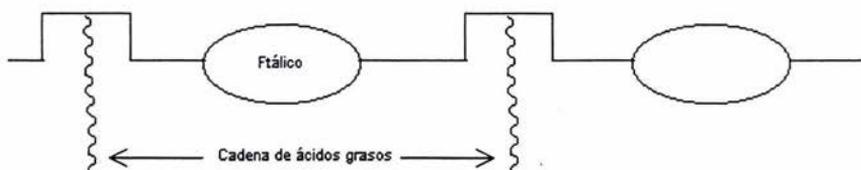


Figura 3-3: Estructura general de una resina alquidal

En la Figura 3-4 se puede apreciar la estructura química de una resina alquidial formada a partir de anhídrido ftálico, pentaeritritol y ácidos grasos.

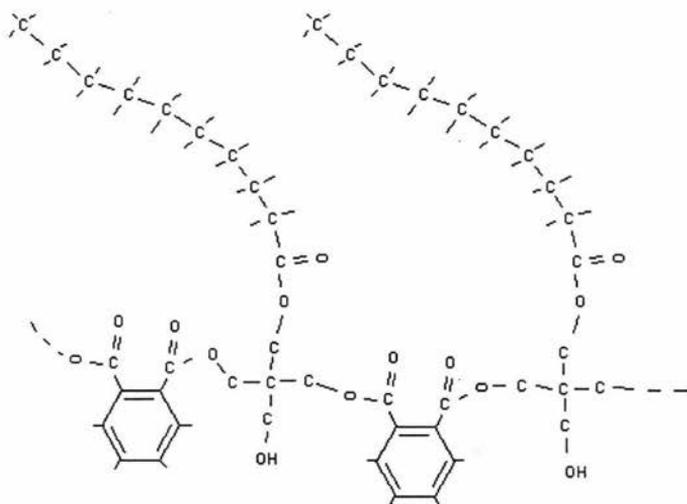


Figura 3-4: Estructura de una resina alquidial a partir de anhídrido ftálico, pentaeritritol y ácidos grasos

La reacción para formar las resinas alquidales tiene como segundo producto una molécula de agua durante la formación del poliéster. Por esta razón las resinas alquidales son consideradas polímeros de condensación, la unidad estructural que se repite contiene menos átomos que el monómero o monómeros utilizados y necesariamente, el peso molecular del polímero es menor que la suma de los pesos moleculares de todos los monómeros originales que se combinaron para formar la cadena. La reacción de condensación para la formación de ésteres se ejemplifica en la Figura 3-5.

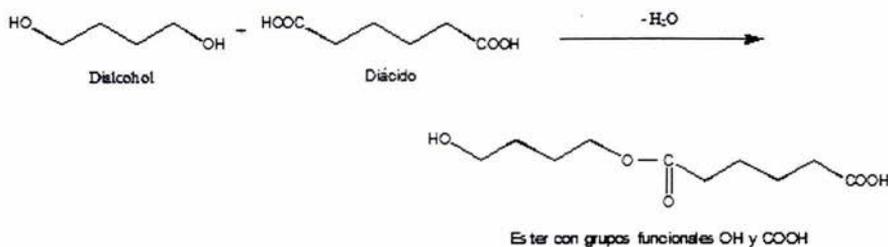


Figura 3-5: Reacción de esterificación

“El mecanismo de este tipo de reacciones consiste en la combinación aleatoria de dos unidades de monómeros para formar moléculas dimeras o dímeros. Los dímeros se combinan de nuevo, con la misma facilidad, con un monómero o con otro dímero para formar trímeros o tetrameros respectivamente”.⁶ Lenz afirma que todas las cadenas de polímeros empiezan a crecer aproximadamente al mismo tiempo y continúan creciendo a la misma velocidad relativamente lenta, un paso cada vez, de ahí que a este mecanismo se le denomine polimerización “por pasos”. En la Figura 3-6 propuesta por Lenz⁷ se muestra la representación de las reacciones que ocurren en una pequeña región de la polimerización en donde GP significa el promedio del grado de polimerización del conjunto de moléculas en cada paso de la reacción indicado por el porcentaje de conversión. El subíndice de M indica el grado de polimerización de la molécula; por ejemplo, M₁ es un monómero y M₄ es un tetramero. La conversión de la reacción es igual al porcentaje del número de moléculas restantes en esa etapa de la reacción, en donde cada molécula contiene solo dos grupos funcionales y cada reacción, indicada por la línea punteada, consume dos de estos grupos funcionales. Como se puede observar en el esquema, el crecimiento aleatorio del polímero solo

⁶ Lenz, Robert W, Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, pp. 7, 8.

permite un gradual incremento en el tamaño molecular. Cuando el 50% de los grupos funcionales han reaccionado, el grado promedio de polimerización solo tiene un valor de tres. Al llegar al 75% de la reacción este valor solo ha subido a cinco. En este caso el grado de polimerización máximo al que podemos llegar es 16 y una conversión del 93.75%. En este esquema podemos apreciar la velocidad de crecimiento tan baja para formar un polímero de alto peso molecular por una reacción de polimerización por pasos.

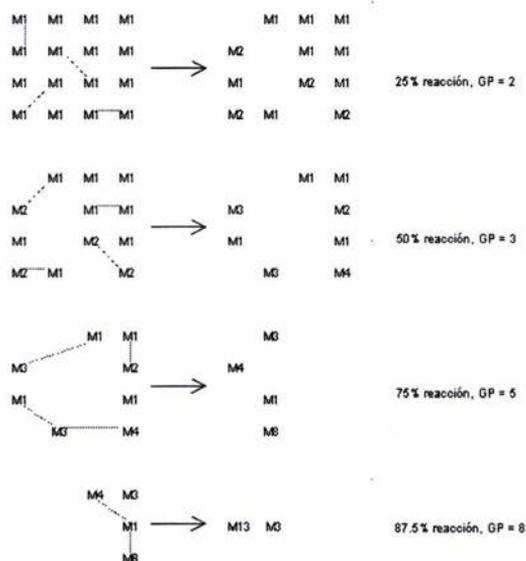


Figura 3-6: Mecanismo de polimerización por pasos

Carothers reconoció y definió las restricciones que deben conocerse en este tipo de reacción de polimerización desde el principio.⁸ Derivó una ecuación simple relacionando el grado de polimerización con el avance de la reacción la cual aplica para la formación de polímeros lineales por la auto-condensación de un monómero con dos grupos

⁷ Ibid. p. 8

funcionales reactivos o por la reacción de un par de monómeros difuncionales. La ecuación es la siguiente:

$$\overline{DP} = 1 / (1 - p)$$

donde DP es el promedio del grado de polimerización y p es la conversión de la reacción. Con esta ecuación se observa que cuando se tiene una conversión del 95%, el promedio del grado de polimerización es de 20 unidades que se repiten. Con este grado bajo de polimerización no alcanzamos a tener propiedades físicas interesantes como alto brillo y resistencia a la degradación en la película formada por el polímero. Un polímero con buenas propiedades físicas deberá tener al menos 50 unidades repetidas como mínimo y si se aplica la ecuación para este grado de polimerización, necesitamos una conversión del 98%. Este tipo de requerimiento es el que debe ser considerado en estas reacciones. Además, las reacciones secundarias pueden impedir tal conversión. En el caso de las resinas alquidales, el agua formada como producto secundario debe ser removida para tener una buena conversión; este punto será tratado en el inciso 3.4.3.

La condensación poliintermolecular requiere que los compuestos iniciales contengan al menos dos grupos funcionales presentes en la misma molécula.⁸ A la molécula que contiene tres o más grupos funcionales (trifuncional, tetrafuncional, etc) se le conoce como molécula ramificada, la reacción de moléculas lineales forma cadenas moleculares lineales muy grandes. Las moléculas ramificadas al reaccionar también forman cadenas pero en este caso, se forman conexiones en las ramificaciones que

⁸ Lenz, Robert W., Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, p. 53

⁹ W.H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 51, 2548 (1929)

unen la cadena y forman una red polimérica tridimensional. Este proceso se conoce como entrecruzamiento.¹⁰

Los polímeros de cadena lineal son normalmente termoplásticos. Como su nombre lo indica, pueden ser moldeables o forzados a tomar una nueva forma bajo el efecto del calor y/o la presión. Los polímeros de cadenas entrecruzadas son termofijos, es decir, que no pueden ser forzados a tener una nueva forma con calor o presión.

Debido a que los aceites son triglicéridos con problemas de compatibilidad con el alcohol, es necesario tener una reacción de alcoholólisis antes de formar resinas alquidales a partir de aceites, de lo contrario se tendrán dos fases insolubles del polialcohol y el aceite. Los aceites reaccionan con el poliol para formar monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos; al obtener en el medio de reacción más del 40% del monoglicérido, se tiene un medio homogéneo y se continúa con la segunda etapa de la formación de resinas alquidales la cual es la esterificación con el ácido difuncional. En caso que se utilicen ácidos grasos de aceites naturales, no será necesario contar con esta reacción pues estos son compatibles con el resto de las materias primas. En la Figura 3-7 se muestra la formación del monoglicérido.

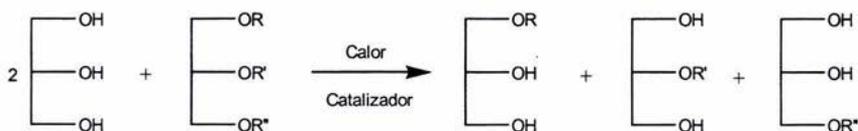


Figura 3-7: Formación de un monoglicérido

Los ácidos orgánicos polifuncionales más usados son el anhídrido ftálico, el anhídrido hexahidroftálico y el isoftálico, todos estos difuncionales. Los polialcoholes más usados son: etilen glicol (difuncional), glicerina (trifuncional) y pentaeritritol (tetrafuncional). El

¹⁰ Patton, T.C., Alkyd Resin Technology, p. 4

aceite de soya y el de linaza son los que mas se utilizan en la producción de resinas alquidales, siendo el primero el mas barato y el que modifica a la resina para un mejor desempeño en cuanto a brillo inicial, retención de color y secado, estas propiedades dependen del aceite natural seleccionado.

Los ácidos grasos contienen cadenas de átomos sin ramificaciones. Ambos contienen un valor de yodo, esto es el número de gramos de yodo que reaccionan con 100 gramos de aceite o ácido graso al abrir el doble enlace, es una medida del grado de insaturación.¹¹ El tipo de insaturación influirá en la velocidad de secado de los aceites debido a que el doble enlace acelera el proceso oxidativo de secado.

Para que una resina tenga un desempeño sobresaliente en la pintura final, debe ser procesada hasta la mayor conversión de monómeros para obtener el mayor peso molecular posible. Al mismo tiempo, este peso molecular no debe ser excesivo, de lo contrario la reacción se saldrá de control durante el proceso y se obtendrá un polímero muy grande en forma de un gel intratable que no tiene ninguna aplicación para hacer pinturas y se quedará en el recipiente. El químico de resinas siempre debe evitar el diseño de polímeros muy largos o muy cortos. En general, las resinas alquidales se formulan a un punto justo antes del punto de gel como se verá en el punto 3.4.3.

Los catalizadores para la alcoholisis y para la poliesterificación son requeridos con el fin de mantener velocidades de reacción razonables utilizando condiciones de reacción moderadas, por ejemplo una temperatura de reacción menor a 230°C, la cual es la máxima temperatura recomendada por lineamientos de seguridad. En este proyecto se utilizaron como catalizadores el hidróxido de litio (LiOH), el dibutil óxido de estaño, el

¹¹ Deligny, P. y N. Tuck, Resins for surface coatings, p. 33

monobutil óxido de estaño, el naftenato de plomo cuyas estructuras se muestran en la figura 3-8. A su vez, se utilizó el Fascat®4350 de Atofina que contiene estaño, no se sabe su estructura debido a que la compañía todavía posee la patente.

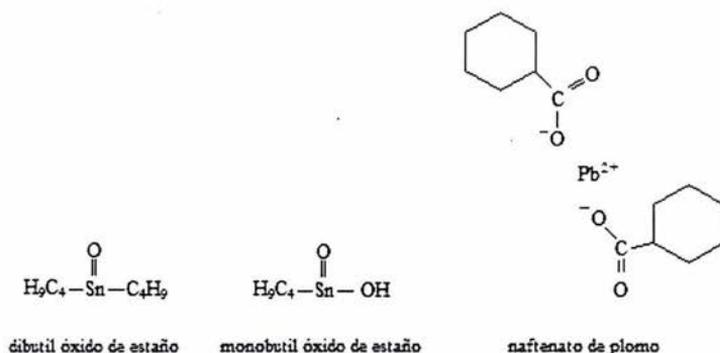


Figura 3-8: Estructura de los catalizadores

3.3 Definiciones y Fórmulas

En esta sección se verán los parámetros que se tienen que considerar para obtener una fórmula de una resina alquidal. Lo primero que se tiene que decidir es la longitud de aceite de la resina. El exceso de grupos hidroxilos depende de ese valor para la síntesis de la resina.

Durante la síntesis, se debe verificar el número ácido que indica el avance de la reacción. A la resina obtenida se le mide el peso molecular y la temperatura de transición vítrea.

El porcentaje de longitud de aceite (OL) es la porción de aceite de una resina alquidal. Es igual al peso de cualquier ácido graso o aceite dentro de la resina menos el peso del agua formada en la esterificación, expresado como porcentaje y tomando como base el contenido total de sólidos.

La terminología aceptada con respecto a la longitud de aceite se basa en la Tabla 3-2.

Tabla 3-1: Porcentaje de longitud de aceite

Longitud de Aceite	% en peso de aceite en la resina
Corta	< 45
Media	45 – 55
Larga	55 – 70
Muy larga	> 70

Los pesos equivalentes de los ácidos orgánicos polifuncionales, de polialcoholes y de aceites mas usados se muestran en la Tabla 3-1:

Tabla 3-2: Pesos equivalentes de ácidos, alcoholes y aceites

	Grupos funcionales	E (g/eq.)	Estado físico Líquido (L) o Sólido (S)
Anhídrido Ftálico (PA)	Bifuncional	74.1	S
Anhídrido Isoftálico (IPA)	Bifuncional	83.1	S
Anhídrido maléico	Bifuncional	49.0	S
Etilen glicol (EG)	Bifuncional	31.0	L
Glicerina	Trifuncional	31.0	L
Pentaeritrol (PE)	Tetrafuncional	35.5	S
Aceite de Soya		293.0	L
Aceite de Linaza		293.0	L
Ácidos grasos de Soya		280.0	L

El exceso de grupos hidroxilos (R) refiere al exceso de grupos –OH con respecto a grupos –COOH. El número total de equivalentes de –OH en la resina es e_B y el número total de equivalentes de –COOH es e_A , luego R es la proporción de e_B con e_A .

$$R = e_{B\text{ totales}} / e_{A\text{ totales}}$$

donde e_A = equivalentes de –COOH

e_B = equivalentes de –OH

El exceso de grupos –OH en porcentaje es:

$$\% \text{exceso} - OH = 100(R - 1)$$

Las resinas alquidales se formulan con el exceso de equivalentes de hidroxilo excepto en el caso de las alquidales muy largas de aceite, es decir, que contengan mas del 70% en peso de aceite en la resina. Ello con el objetivo de completar la reacción en tiempos razonables a una temperatura dada, debido a que la velocidad en este tipo de polimerización es muy lenta.

El número ácido (NA) se define como los miligramos de hidróxido de potasio ($M = 56.1$ g/mol) necesarios para neutralizar 1 gramo del contenido no-volátil de resina alquidal. Es importante recalcar que este número se basa en el 100% de sólidos de la resina, no en la solución de la resina. Por lo tanto este valor no depende de la dilución y no cambia con la cantidad de solvente que diluya a la resina. La reacción de neutralización del KOH con los grupos libres de ácidos carboxílicos en el gramo de la resina se muestra en la figura 3-9.

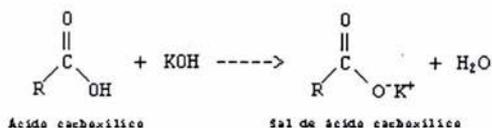


Figura 3-9: Reacción del ácido carboxílico con el hidróxido de potasio

La fórmula para calcular el número ácido es la siguiente:

$$NA = \frac{56.1 \times N \times V}{m_R \times \%NV}$$

donde N = normalidad de la solución de KOH

V = ml gastados de solución

m_R = masa de la muestra (\cong 1g)

%NV = porcentaje de no volátiles

Las unidades se dan de acuerdo a la definición de número ácido en miligramos de hidróxido de potasio por gramo de resina (mgKOH / g)

La justificación de unidades se presenta en la siguiente fórmula:

$$NA(\text{mgKOH} / \text{g}) = \frac{56.1 \left(\frac{\text{gKOH}}{\text{molKOH}} \right) \times N \left(\frac{\text{eqKOH}}{\text{L}} \right) \times V (\text{ml}) \left(\frac{1 \text{molKOH}}{1 \text{eqKOH}} \right) \left(\frac{1 \text{L}}{1000 \text{ml}} \right) \left(\frac{1000 \text{mg}}{1 \text{g}} \right)}{m_R (\text{g}) \times \%NV} \cdot 1$$

La masa molar o antes referida como el peso molecular de los polímeros es de gran importancia por su considerable efecto en propiedades como solubilidad, reología,

tiempo de secado y desempeño. Teóricamente el peso molecular de un polímero lineal se define simplemente como:

$$MW(\text{polímero}) = DP \times MW(\text{monómero})$$

donde MW = masa molar o peso molecular

DP = grado de polimerización, es decir el número de unidades de monómeros que formaron la cadena

Como las resinas alquidales son polímeros de condensación, la relación es mas compleja y depende de la funcionalidad de los monómeros y el grado de polimerización. Debido a los métodos de manufactura empleados en la industria de recubrimientos, generalmente se utiliza una mezcla de polímeros de diferentes MW. Dependiendo del método de medición usado, un número de MW promedios son determinados y citados en la literatura. Las dos medidas mas importantes de MW promedios son::

\bar{M}_n = MW número promedio

\bar{M}_w = MW peso promedio

La relación \bar{M}_w/\bar{M}_n indica la distribución de especies de MW en el polímero.

El MW número promedio cuenta el número de moléculas de un peso particular y promedia sobre el número total de moléculas.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

donde M_i = MW de la especie i

N_i = número de moléculas de la especie i

El MW peso promedio promedia los pesos de cada una de las diferentes especies o segmentos de MW distribuidos en el polímero.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

donde w_i = peso de las moléculas de la especie i

Como $w_i = N_i \times M_i$ la ecuación puede ser escrita de la siguiente manera:

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

De donde se puede observar que cada molécula contribuye al \bar{M}_w en proporción directa al cuadrado de su masa. Como moléculas pesadas afectan \bar{M}_w en mayor proporción que las ligeras, \bar{M}_w es siempre mayor a \bar{M}_n , con excepción de polímeros monodispersos extraños donde cada molécula tiene el mismo MW por lo tanto $\bar{M}_w = \bar{M}_n$.

La temperatura de transición vítrea, T_g , identifica una transición bien definida de segundo orden característica de todos los altos polímeros. Indica la transición de un estado plástico o resinoso al estado cristalino cuando disminuye la temperatura.¹² En este punto, T_g , donde ocurre un cambio de fase, los polímeros muestran cambios bruscos en muchas propiedades físicas. La densidad, calor específico e índice de refracción no dependen de la velocidad en la que ocurre el cambio; la flexibilidad, la viscosidad, el módulo elástico y las propiedades dieléctricas dependen de esta velocidad. Uno de los métodos más simples y más usados para medir la T_g es la determinación dilatométrica de densidad; este método muestra normalmente resultados precisos.

¹² Prane, Joseph A., Introduction to polymers and resins, p. 32

3.4 Factores que afectan la producción de resinas alquidales

3.4.1 Materia Prima

Es muy importante que las materias primas sean de alta pureza ya que cantidades muy pequeñas de contaminantes pueden afectar la reacción. Por ejemplo el ácido ftálico como impureza del anhídrido ftálico o el dipentaeritrol contenido en el pentaeritrol afectan la velocidad de reacción. Dependiendo de las propiedades deseadas, incluyendo costo, se pueden utilizar ácidos grasos y agregarlos directamente al reactor para empezar la reacción de esterificación. Cuando se usan aceites, se deben convertir en monoglicéridos en una primera parte que es la reacción de alcoholisis.

Una de las principales ventajas que proporciona el uso de ácidos grasos consiste en la libertad que se tiene al formular, por ejemplo, se puede usar cualquier polialcohol o mezcla de polialcoholes; se pueden utilizar mezclas de ácidos grasos ya sea para satisfacer demandas económicas o alcanzar alguna especificación. Las propiedades de desempeño que se obtienen al sintetizar la resina con ácidos grasos son sobresalientes debido a que se puede controlar con precisión el orden de adición de los ingredientes permitiendo una formación predeterminada del polímero y la obtención de una resina resistente con secado rápido, alto brillo y durabilidad mejorada. Por lo que se refiere a las desventajas del uso de ácidos grasos, se puede mencionar su costo alto, los problemas en su manejo ya que su naturaleza corrosiva hace necesario el uso de equipo resistente a la corrosión, así como el uso de calentadores que permitan mantener los ácidos grasos en estado líquido en caso de que la temperatura sea baja. Finalmente, cabe señalar su sensibilidad a la descoloración durante su almacenamiento.

3.4.2 Condiciones de reacción

Teóricamente podría afirmarse que cualquier composición de una resina alquidal debe llegar eventualmente a la estructura final en equilibrio sin importar el orden en que los reactantes fueron agregados al reactor. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, el orden de adición es de vital importancia. Los químicos de resinas reconocen la importancia de la secuencia de adición de ingredientes y es una herramienta poderosa para construir las estructuras que se deseen. Por ejemplo, en la preparación de resinas alquidales a partir de aceites, la primera parte es una reacción que consiste siempre en formar el monoglicérido a partir de la alcoholisis de los aceites con el polialcohol de la resina. Este paso es necesariamente el primero, la alcoholisis convierte las dos fases separadas de aceite y polialcohol en una fase homogénea. El segundo paso consiste en agregar el ácido difuncional para obtener la esterificación y finalmente la resina alquidal.

El orden de adición en la preparación de resinas alquidales a partir de ácidos grasos es también importante. Por ejemplo, las mejores propiedades físicas se obtienen cuando la estructura polimérica es predominantemente lineal y de un alto peso molecular. Para llegar a esto, se conoce un método que propone una esterificación paso por paso del ácido graso. En este procedimiento, la resina puede sintetizarse con una sola porción del ácido graso total presente (del 50 al 90 por ciento). Reteniendo una parte de este ingrediente se induce a una estructura lineal en la primera parte de la reacción. Posteriormente el ácido graso restante se agrega para completar la preparación. Las resinas alquidales sintetizadas con esta técnica llamada "high polymer technique" (técnica de alta polimerización) tienen mayor viscosidad, menor color, mejor secado que aquellas cocinadas de manera convencional.

También se pueden observar diferencias significativas en resinas alquidales que tienen composición química idéntica pero que difieren en propiedades y desempeño dependiendo del procedimiento que se use, mediante ácidos grasos o con la reacción de alcoholisis al inicio. Esto se debe a las diferentes velocidades de reacción entre grupos $-OH$ y $-COOH$ que dependen de su ubicación específica sobre la molécula madre. En el método de preparación con ácidos grasos se presenta una libre competencia entre grupos $-COOH$, todos estos agregados al inicio, el $-COOH$ del ácido graso se tarda en reaccionar con un grupo $-OH$ primario por lo que se tiene que conformar con conexiones con grupos $-OH$ secundarios; en el método de preparación con alcoholisis, los grupos $-COOH$ reaccionan deliberadamente con grupos $-OH$ primarios antes que cualquier ácido difuncional haya sido añadido, y los grupos $-COOH$ del ácido están situados en una desventaja competitiva y son forzados a quedarse con grupos $-OH$ restantes. En la Tabla 3-3 tenemos las diferencias entre los dos métodos.

Tabla 3-3: Comparación de los métodos de preparación de resinas alquidales

	Preparación con alcoholisis	Preparación con ácidos grasos
Velocidad de esterificación	Disminuye en números ácidos altos.	Disminuye en números ácidos bajos. ¹³
Conversión en gel	Ocurre en números ácidos ligeramente altos	Ocurre en números ácidos mas bajos
Dureza	Son mas suaves y pegajosas	Son mas duras
Compatibilidad	Toleran mas hidrocarburos alifáticos	Toleran menos hidrocarburos alifáticos

En el caso de la preparación de resinas a partir de aceites, es necesario dividir la síntesis en dos etapas, debido al problema de compatibilidad que se presentaría entre las materias primas, particularmente con los aceites. Las dos etapas son:

- a) Alcoholisis del aceite con una parte del polialcohol que se va a utilizar.
- b) Esterificación con un poliácido y el resto del polialcohol.

El aceite y la parte de polialcohol son mezclados y calentados a 230 – 270°C en presencia de un catalizador. La reacción de alcoholisis se considera suficientemente avanzada cuando 2.5 partes de metanol se vuelven miscibles con 1 parte del monoglicérido formado.

En este estudio se verán los resultados del efecto de los catalizadores en la parte de la alcoholisis al volverse completamente miscibles las dos partes. El monoglicérido obtenido en el proceso es una mezcla de monoéster, diéster y triéster. Las resinas alquidales contienen en promedio 40% del monoglicérido, con esta proporción es

¹³ Por lo tanto se llega más rápido a valores bajos de número ácido.

suficiente para homogenizar el medio de reacción y continuar con la etapa de esterificación.

La etapa de esterificación inicia al verificarse la compatibilidad del monoglicérido formado con el metanol, se baja la temperatura a 180 – 190°C para agregar el resto del polioli y el poliácido (normalmente anhídrido ftálico). La reacción continúa a 200 – 230°C y es monitoreada por la reducción de número ácido y el incremento de viscosidad.

3.4.3 Proceso y equipo

Para producir resinas alquidales se requiere de reactores de acero inoxidable, con capacidad de 2,000 a 40,000 litros. Estos deben estar equipados con una columna vertical empacada que se conecta al reactor, un condensador horizontal y un tanque separador para coleccionar el agua formada en la esterificación y regresar el disolvente al reactor. La columna vertical empacada puede ser sustituida por un “scrubber”, columna con tres platos que sirve para retener los sólidos que arrastran los vapores; aunque no es eficiente para separación de solventes sirve para retener partículas. También debe contar con una línea de gas inerte (nitrógeno) que entre al reactor.

El reactor es calentado con electricidad o con fluidos térmicos, normalmente aceite sintético que circula en chaquetas alrededor del reactor. Para enfriar la resina se utiliza agua que circula en chaquetas o a través de un serpentín introducido en el reactor en contacto directo con la resina. Otra forma de enfriar consiste en el uso de aceite sintético, este se enfría en un intercambiador por separado y posteriormente se introduce en las chaquetas. La ventaja de este procedimiento consiste en que solo se utiliza una línea de chaquetas.

La agitación es una parte importante del proceso ya que promueve el contacto de las moléculas reactantes, acelera la alcoholólisis y la polimerización. La agitación debe ser provista por elementos mecánicos (propelas, turbinas) y por burbujeo de gas inerte directo a la resina.

El diámetro de la propela es generalmente un tercio del diámetro del reactor y debe estar en el fondo del reactor. Las revoluciones por minuto del agitador deben ser ajustadas para que la velocidad periférica sea de 3 metros por segundo.

La agitación, por burbujeo de gas inerte, se logra al introducir el gas a la mezcla de reacción a través un anillo tubular extendido en el fondo del reactor provisto con orificios pequeños para tener una buena dispersión del gas. La efectividad de este tipo de agitación depende de la velocidad de introducción del gas y de la finura de la burbuja. Para la alcoholólisis es necesaria una proporción de 0.07 a 0.14 L/min / L., mientras que para la esterificación una proporción de 0.07 a 0.28 L/min / L es satisfactoria¹⁴. La agitación por burbujeo ayudará a remover productos secundarios como el agua en la etapa de esterificación para que avance la reacción. En la etapa de la alcoholólisis ayudará a remover el oxígeno del ambiente que amarillea el monoglicérido formado debido a la oxidación.

La reacción se debe seguir, verificando el número ácido y la viscosidad periódicamente. El número ácido indica el avance de la reacción y la viscosidad da una idea del tamaño del polímero que se forma. Existen dos tipos de gráficas que facilitan el seguimiento de la reacción:

¹⁴ Patton, T.C., Alkyd resin technology, p. 21

1. La gráfica de número ácido y viscosidad contra el tiempo de reacción, la cual permite entender el comportamiento de la resina dentro del reactor y verificar si la reacción va por buen camino. Por ejemplo, si la viscosidad se eleva súbitamente, la reacción se va fuera de control y existe el riesgo de que la resina se convierta en gel. En caso que la viscosidad no presente una curva ascendente constante, ello indicará que no se está formando de manera adecuada la estructura del polímero. (Figura 3-10)

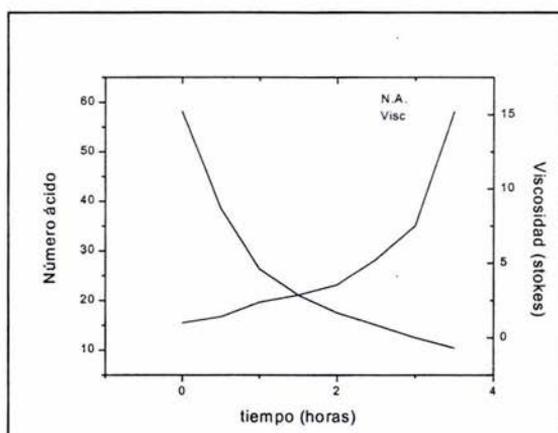


Figura 3-10: Gráfica de número ácido y viscosidad contra tiempo de reacción

2. En la gráfica de número ácido contra el recíproco de la viscosidad en Stokes se puede estimar el punto de gel de la resina extrapolando la línea recta al eje donde está la escala de número ácido y ese valor corresponderá al punto de gel de la resina. La resina debe cortarse 5 unidades de número ácido por encima de su punto

de gel para evitar complicaciones al final de la reacción. Si el número ácido en el punto de gel es demasiado grande, se debe a que la reacción no se va a completar, por lo tanto se debe reformular la resina. Por otro lado, si el número ácido en el punto de gel es negativo, se tendrá una estructura del polímero inaceptable pues nunca se llegará al punto de gel aunque se cocine la resina por tiempo indefinido, en este caso deberá reformularse la resina. (Figura 3-11)

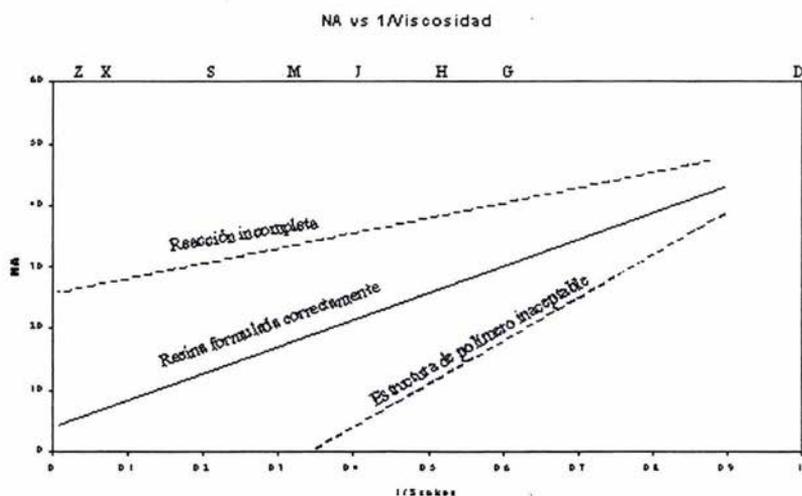


Figura 3-11: Gráfica de número ácido contra el recíproco de la viscosidad

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Materiales

Para la síntesis de las resinas se utilizó aceite de soya comercial de Aceites y Vegetales S.A. de C.V., pentaeritritol grado técnico de Celanese, anhídrido ftálico de Síntesis Orgánicas. El dibutil óxido de estaño (Fascat®4201), monobutil óxido de estaño (Fascat®4100) y el Fascat®4350 fueron amablemente provistos por Atofina. Se usó hidróxido de litio de Lithium Co of America, el naftenato de plomo se utilizó en disolución de "mineral spirits" o naftas pesadas al 24% provisto por Hulls.

Para la preparación de las dispersiones y los esmaltes se usó dióxido de titanio de DuPont Ti-Pure® R706 como pigmento, Disperbyk 110 de Byk Chemie como dispersante para la molienda del pigmento en la resina, octoato de calcio (6% de calcio), octoato de circonio (18% de circonio) y octoato de cobalto (12% de cobalto) de OMG America como secantes para el esmalte. Los solventes fueron provistos por Petróleos Mexicanos: tolueno, xileno y aromina 100.

La Tabla 4-1 muestra los cálculos de los valores teóricos de la resina propuesta al 100% de no volátiles:

Tabla 4-1: Fórmula y cálculos de la resina alquidial media

	%	E (g/eq)	Equivalentes	
			COOH	OH
Aceite de Soya	51.28	293	0.175	0.175
Anhídrido ftálico	29.36	74.1	0.396	
Pentaeritritol	19.36	35.5		0.545
Totales	100.00		0.571	0.720
H ₂ O de esterificación	-3.57			
Rendimiento teórico:	96.43			
R:	1.26			

En este caso, únicamente los equivalentes del ácido contribuyeron a la formación de agua en la esterificación. Se trata de un ácido difuncional, por lo tanto el anhídrido contribuye con la mitad del número de equivalentes.

Las resinas obtenidas se utilizaron para hacer las dispersiones del dióxido de titanio para posteriormente hacer el esmalte. Los materiales utilizados en las dispersiones de dióxido de titanio se muestran en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2: Fórmula de la dispersión

Dispersión	
Dióxido de titanio	48
Resina alquidial media	38
Disperbyk® 110	0.5
Xilol	13.5
Total:	100

El esmalte se cargó de acuerdo a la siguiente fórmula:

Tabla 4-3: Fórmula del esmalte

Esmalte	
Dispersión	40
Resina alquidial media	42
Octoato de calcio 6%	0.2
Octoato de zirconio 18%	0.2
Octoato de cobalto 12%	0.08
Aromina 100	10.52
Tolueno	7
Total:	100

Síntesis de la resina.

La resina se sintetizó en un reactor de acero inoxidable de 3 litros. Se acopló un equipo de destilación para resinas alquidales en la tapa del reactor como se muestra en la

Figura 4-1. El reactor se calentó a través de una mantilla eléctrica. Las reacciones fueron llevadas en presencia de nitrógeno.

Se agregaron al reactor 628.85g de aceite de soya, 237.39g. de pentaeritritol y 1.02 g del catalizador¹⁵. Se calentó la resina a 230°C. La formación del monoglicérido se siguió tomando muestra cada 15 minutos, se hizo la mezcla de 2.5 partes de metanol a 1 parte de resina y se dejó en reposo. Se registró el tiempo de la compatibilidad total de la mezcla, no quedaban restos de aceite en la mezcla.

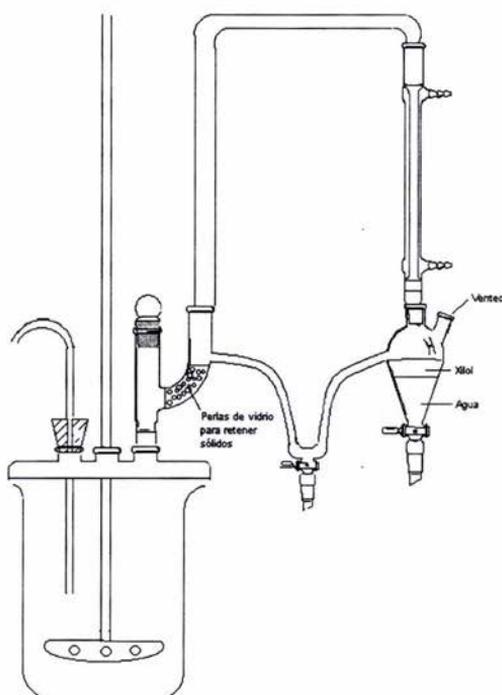


Figura 4-1: Equipo de destilación para resinas alquidales

¹⁵La relación utilizada fue de 0.1% del catalizador sobre el % de aceite en la resina sólida

Se bajó la temperatura a 180°C, se agregaron 360.01 g. de anhídrido ftálico y 40 g. de xileno para ayudar a remover el agua generada en la reacción; al terminar la adición se subió la temperatura a 230°C. Al llegar a esta temperatura se tomó muestra cada media hora para verificar el avance de la reacción y el tamaño del polímero calculando el número ácido y analizando la viscosidad de la resina hasta obtener número ácido de 12.5 mgKOH/g y de X a Y de viscosidad Gardner. Al obtener estos valores, se baja la temperatura a 200° y se agrega el xileno necesario para alcanzar 60% de no volátiles. Este xileno se agrega lentamente para evitar tener mucho vapor en el sistema.

Preparación de las dispersiones y el esmalte

Las dispersiones del dióxido de titanio se cargaron en un vaso de medio litro para molino attritor de acuerdo a la fórmula de la Tabla 4-2; se prepararon 5 dispersiones utilizando las 5 resinas con los diferentes catalizadores. El medio de molienda fue perla de circonio de 0.8 milímetros, ¼ de litro o la mitad de la capacidad del vaso en volumen. Tras 1.5 horas de molienda se verificó la finura y la viscosidad de las 5 dispersiones. Todas las dispersiones tuvieron 0.2 milésimas de pulgada de finura y viscosidad de 70 a 80 unidades Krebb.

Para la carga de los esmaltes se aplicó la fórmula de la Tabla 4-3 a las 5 dispersiones. Los cinco esmaltes tuvieron una viscosidad final de 59 a 64 KU's (Krebb units).

Métodos de caracterización

Para medir el número ácido de acuerdo al ASTM D 1639, se colocó un gramo de la resina en una mezcla de isopropanol y tolueno uno a uno, se tituló con disolución de KOH 0.01 N utilizando fenofaleína como indicador y se aplicó la fórmula del inciso 3.3.

La viscosidad de las resinas se verificó llevando la resina al 60% de no volátiles y se midió la viscosidad Gardner-Holdt de acuerdo al ASTM D 1545. La viscosidad se mide en unidades Stokes y se comparan con las letras de la tabla del ASTM mencionado. (Apéndice 1)

El porcentaje de no volátiles se midió de acuerdo al ASTM D 2369, se agregó 1 gramo de muestra a una charola, se dejó 1 hora y media a 150°C en una estufa. Se calculó el porcentaje de no volátiles usando la diferencia en peso de la charola antes y después de calentarse.

La densidad se verificó con una copa de densidad de 8.33 ml con tapa siguiendo el ASTM D 1475.

El color se midió usando el comprador de color Gardner-Delta en la escala de color Gardner. El método estandarizado es el ASTM D 1544.

Para medir la turbidez se empleó el turbidímetro Hach modelo 18900 y el método de prueba interno de DuPont (TM-0055C).

El brillo se obtuvo utilizando un brillómetro BYK modelo micro-tri-gloss. El amarillamiento se midió con un espectrofotómetro X-Rite modelo MA-100.

La viscosidad de las dispersiones, reportada en unidades Krieb (KU), se obtuvo con un viscosímetro Stormer equipado con una aguja que cumple con los requerimientos del ASTM D 562.

La finura de molienda se midió con el Gauge 5252 de acuerdo al ASTM D 1210.

Preparación de páneles

El esmalte se diluyó 2 partes en volumen por 1 parte de la mezcla de nafta, tolueno y acetona hasta obtener una viscosidad de aplicación de 16 segundos en copa Ford 4. La viscosidad óptima para aplicación con pistola es de 14 a 20 segundos en la copa mencionada.

El esmalte se aplicó con una pistola DeVilbiss JGA502 boquilla 80, tobera EX-1.8, todo el flujo abierto, abanico 70% abierto, presión 4 kg/cm² a 20 cm de distancia. Se utilizaron páneles de acero al carbón de 3x9 pulgadas pintados con 5 manos dobles dejando 1 minuto de oreo entre manos a cubriente, es decir, cuando el esmalte cubrió completamente el papel blanco y negro de Lenetta, el espesor final fue de aproximadamente 3.6 milésimas de pulgada para cada esmalte.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Formación de monoglicérido

La formación del monoglicérido se verificó para las resinas sintetizadas con los diferentes catalizadores. En la Figura 5-1 se observa que la compatibilidad total de 2.5 partes de la resina con 1 parte de metanol se alcanzó con mayor rapidez en la resina hecha a partir del catalizador Fascat® 4350 a los 45 minutos.

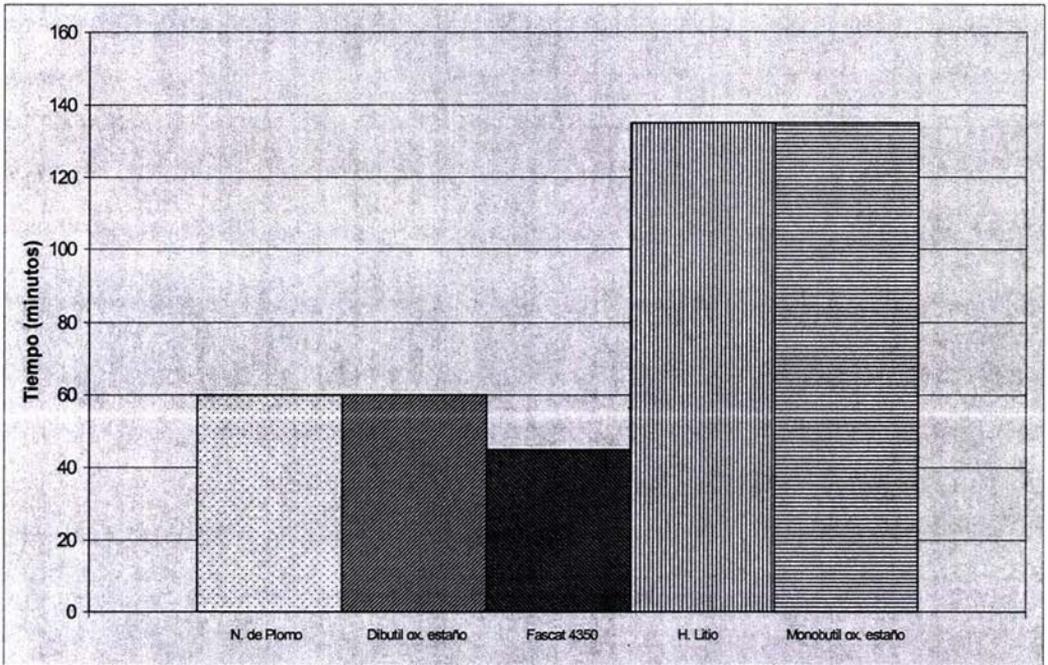


Figura 5-1: Gráfica de tiempo de formación del monoglicérido

El hidróxido de litio y el monobutil óxido de estaño hicieron la alcoholisis más lenta. La formación del monoglicérido se obtuvo a los 135 minutos de reacción a 230°C en los dos casos. Si se utiliza el Fascat®4350 se tiene una etapa de alcoholisis tres veces más

rápida que con el hidróxido de litio o con el monobutil óxido de estaño lo cual reduce la energía gastada en tiempo de proceso del reactor.

Esterificación

La Figura 5-2 muestra el tiempo en que la reacción de esterificación de cada una de las resinas se llevó hasta un número ácido objetivo de 11.5. Se puede ver que el catalizador que lleva la esterificación con mayor rapidez es el Fascat®4350. Por el contrario, el naftenato de plomo y el dibutil óxido de estaño hacen la esterificación más lenta.

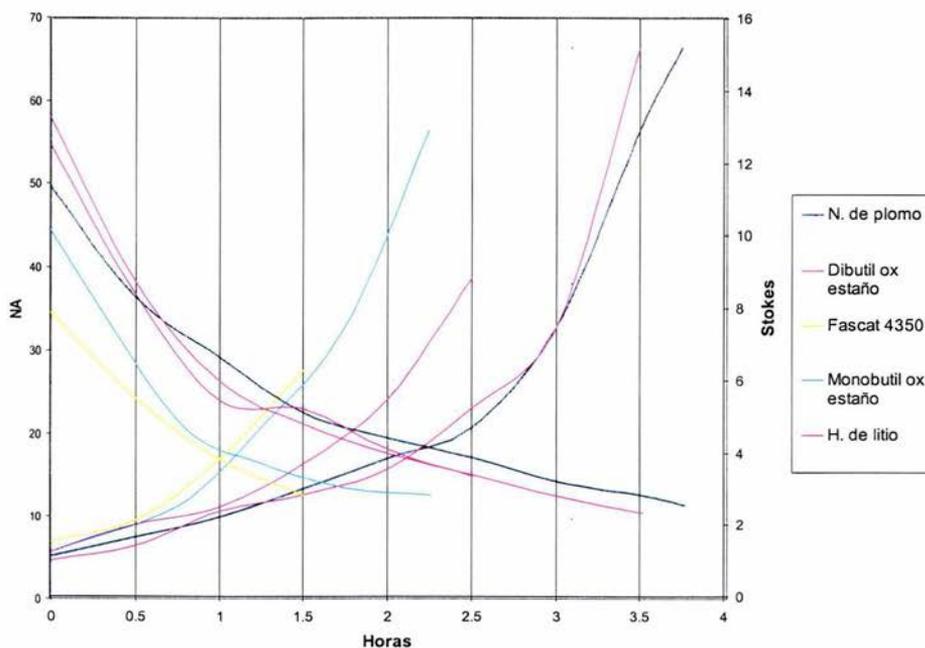


Figura 5-2: Gráfica de número ácido y viscosidad contra tiempo

Como se puede observar en la Tabla 5-1, el número ácido al cual se quería llegar, varía con respecto al resultado final debido a que en el control de proceso el tiempo de la finalización de la reacción de las 5 síntesis es diferente. El fin de la reacción de la resina consiste en suspender el suministro de calor y agregar el solvente final para bajar la temperatura, en este caso el solvente al entrar en contacto con el reactor se evapora produciendo un reflujo fuerte que acelera la recuperación de agua obtenida por la reacción de esterificación; ello favorece el avance de la reacción al final del proceso. Finalmente se agrega el solvente lentamente para evitar la formación de espuma que produce la evaporación brusca del solvente.

Al observar el comportamiento del Fascat®4350, se nota que el último valor de viscosidad durante la reacción es de aproximadamente 6 stokes y aunque el comportamiento en cuanto al avance del polímero fue similar al monobutil óxido de estaño, el número ácido descendió rápidamente y en consecuencia se tuvo que finalizar la reacción al obtener número ácido de 12.5. Si se compara este valor con el resultado final vemos que avanzó la reacción hasta llegar a un número ácido de 11 debido al tiempo que tarda en enfriarse el reactor sin enfriamiento forzado. Cabe mencionar que el solvente agregado para terminar la reacción se agregó con mayor rapidez que en las otras resinas.

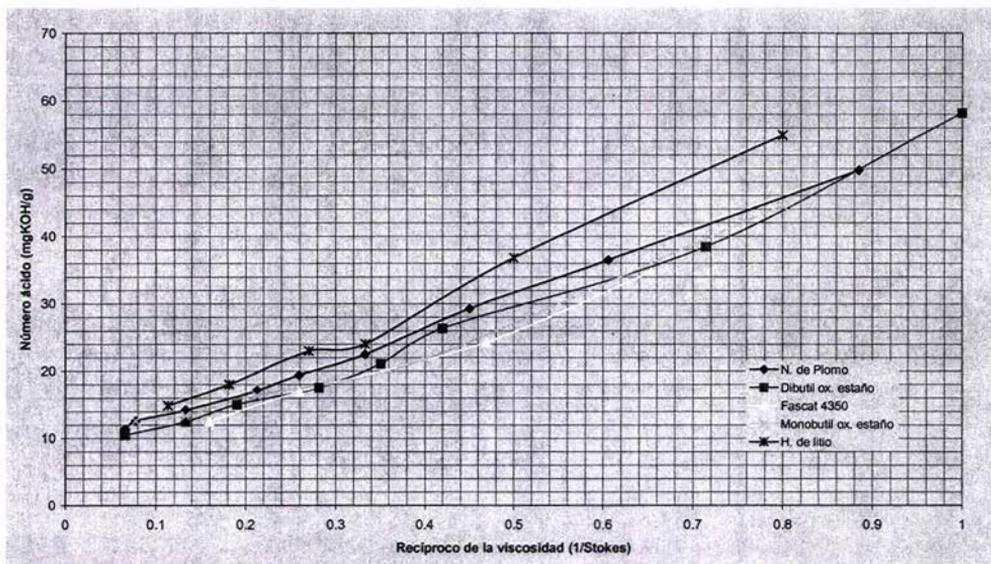


Figura 5-3: Gráfica de número ácido contra el recíproco de la viscosidad

Si se extrapolan las gráficas al eje del número ácido, el punto de gel de las resinas está en el intervalo de 6 a 10 de número ácido. El número ácido propuesto para el final de la reacción coincide para aquellas resinas cuyo punto de gel tiende a 6 de número ácido, tal es el caso del dibutil óxido de estaño y el Fascat®4350.

La Figura 5-3 muestra que la reacción se completó y se obtuvo una estructura de polímero aceptable en las 5 resinas. Se puede ver también que el punto de gel es diferente en las 5 síntesis. El dibutil óxido de estaño es el catalizador que permitió tener el punto de gel con el menor número ácido. Al seguir la tendencia de la resina sintetizada con hidróxido de litio, se notó que fue el catalizador con el punto de gel mas alto.

Tabla 5-1: Propiedades finales de las resinas

Propiedades Finales	Catalizador utilizado				
	Naftenato de Plomo	Dibutil óxido de estaño	Hidróxido de Litio	Monobutil óxido de estaño	Fascat®
Viscosidad Gardner	Z1-	Z3	Y-	Z1+	Y+
Viscosidad (Stokes)	24.8	46.3	15.2	31.6	20.1
% Sólidos en peso	58.18	59.53	58.96	60.66	59.63
Número ácido	11.66	9.96	13.05	11.89	10.98
Densidad (kg/l)	0.989	0.990	0.988	0.995	0.993
Turbidez (NTU)	33	25	3.4	5	7
Color Gardner	4	4	5	3	4

La cantidad de solvente de corte se calcula de acuerdo al porcentaje de sólidos que se necesite, las resinas se obtuvieron con un porcentaje de sólidos de 58 a 61. Esta diferencia es aceptable pues las especificaciones de productos en el área de pinturas tienen un intervalo de tres puntos porcentuales.

Al analizar la turbidez de las resinas en las propiedades finales se encontró que el dibutil óxido de estaño está en el límite aceptable para evitar una inversión en la tendencia de color al llevar la resina a un esmalte final principalmente con colores saturados, el naftenato de plomo presenta una turbidez alta mientras que los otros tres catalizadores tienen valores bajos de turbidez. Cabe señalar que la turbidez puede ser eliminada en un proceso utilizando filtros de cartucho y agregando arenas diatomáceas para promover el filtrado. A este proceso se le conoce con el nombre de "precapa".

Con respecto al color, se observan valores aceptables en los cinco casos; la síntesis con el hidróxido de litio desarrolló mayor color, por otra parte, la que utilizó el monobutil

óxido de estaño presentó el menor valor de color. Valores bajos de color Gardner son importantes para obtener pinturas de colores claros sin que las resinas interfieran con el tono. El color, como propiedad final en una resina, se atribuye a la oxidación que presenta el catalizador durante la síntesis, por esto se debe utilizar gas inerte al sintetizar resinas alquidales para desplazar todo el oxígeno.

La viscosidad da una idea del tamaño del polímero en la solución; la síntesis con hidróxido de litio es la que presenta el polímero de menor tamaño con una viscosidad de medio ligero de Y. El catalizador dibutil óxido de estaño logró el polímero con mayor tamaño. Estos resultados coinciden con los obtenidos en la gráfica de número ácido contra viscosidad.

Después de haber obtenido las resinas y siguiendo las fórmulas básicas para dispersiones y esmaltes mencionadas en el capítulo anterior, se cargaron las dispersiones y los esmaltes utilizando cada una de las resinas por separado.

En la Tabla 5-2 se pueden observar los resultados de resistencia al amarillamiento y los de retención de brillo de los paneles.

Tabla 5-2: Resultados de resistencia al amarillamiento y de retención de brillo

	Inicio	24 horas a 40°C	Diferencia	QUV 4x4	Diferencia	Propiedad
Naftenato de Plomo	2.48	2.48	0	3.26	0.78	b
	89.5	89.7	0.2	86.9	-2.8	Brillo a 60°
Dibutil óxido de estaño	2.56	2.56	0	3.46	0.9	b
	90.5	90.6	0.1	87.8	-2.8	Brillo a 60°
Hidróxido de litio	2.53	3.23	0.7	3.43	0.2	b
	92.2	92.3	0.1	88.8	-3.5	Brillo a 60°
Monobutil óxido de estaño	2.43	2.51	0.08	3.28	0.77	b
	86.9	87.4	0.5	71.9	-15.5	Brillo a 60°
Fascat®4350	2.07	2.72	0.65	3.21	0.49	b
	90.6	92	1.4	63	-29	Brillo a 60°

En la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) formada en Francia en 1976, se acordó elaborar una esfera cromática que tuviera todos los colores posibles enunciados como vectores; el eje de las x's -a- va de verde en el lado negativo a rojo en el lado positivo, el eje de las y's -b- va de azul en valores negativos a amarillo en valores positivos, por último el eje z -L- va de negro en el lado negativo a blanco en el lado positivo. El espectrofotómetro mide la curva de reflectancia¹⁶ del color utilizando luz blanca semejante a la del sol, cuyo espectro de luz va de los 400 a los 700 nanómetros de longitud de onda. Este aparato transforma la curva de reflectancia a un vector de la esfera cromática. En el análisis del amarillamiento la diferencia en la posición b mide la diferencia entre los valores del componente del eje de las y's de los dos vectores

¹⁶ La curva de reflectancia es también conocida como curva espectral.

comparados; en tanto que el color amarillo es representado por valores positivos del eje de las y's, mientras mas grande sea el valor, el color es "más" amarillo, por ello, la diferencia entre la medición del panel al final de la prueba menos la medición del panel al inicio de la prueba es positiva cuando el panel presenta amarillamiento.

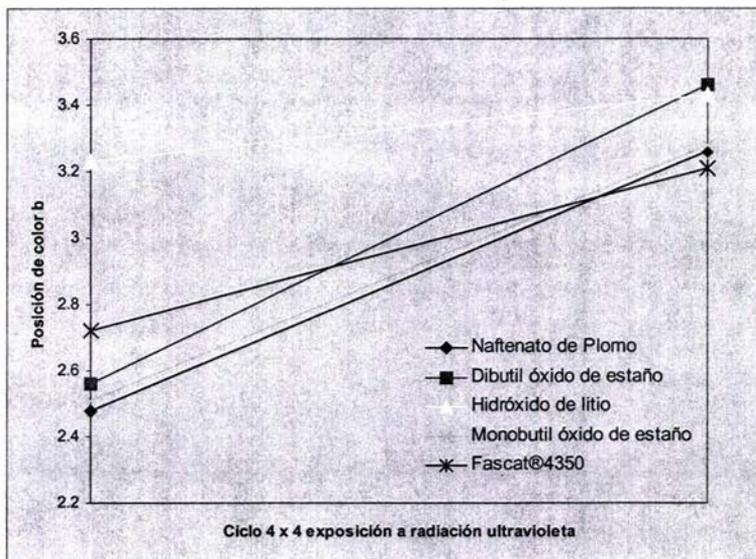


Figura 5-4: Efecto de la radiación ultravioleta sobre el amarillamiento del esmalte

En la Tabla 5-2 se observa que al exponer los paneles a 40°C, los esmaltes que presentaron amarillamiento son los que se prepararon con las resinas que contenían hidróxido de litio y Fascat®4350 respectivamente. Los otros tres esmaltes no presentaron amarillamiento al ser expuestos 24 horas a 40°C.

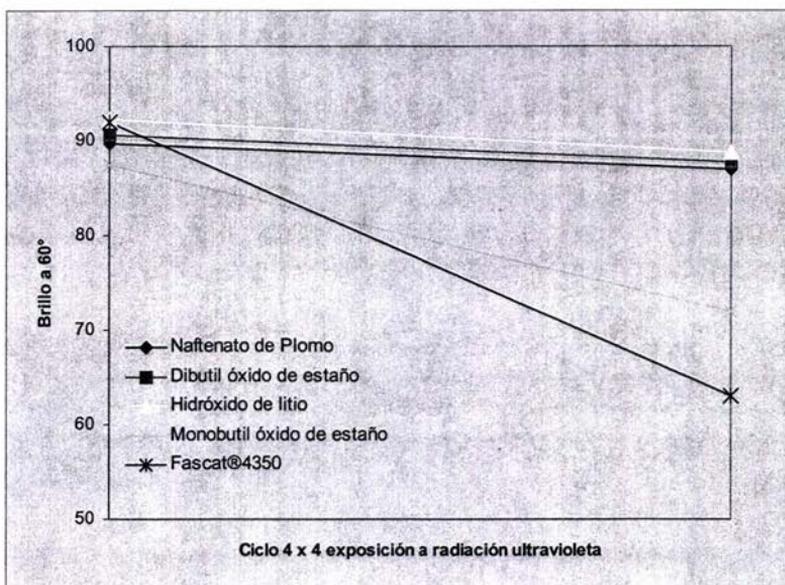


Figura 5-5: Efecto de la radiación ultravioleta sobre la retención de brillo

Posteriormente se aplicó a los paneles "el ciclo de Ford" que consiste en exponerlos a luz ultravioleta, en una cámara con lámparas FS-40 durante un ciclo de 4 horas de exposición por 4 horas de condensado. Al término de este ciclo se tomaron las lecturas reportadas en la Tabla 5-2 y se observó que el esmalte que tuvo menor resistencia al amarillamiento fue el que se hizo a partir de la resina con dibutil óxido de estaño; mientras que con el catalizador de hidróxido de litio se obtuvo un esmalte con alta resistencia al amarillamiento en la exposición a la luz ultravioleta. Véase Figura 5-4.

En cuanto a la retención de brillo, ningún panel mostró una baja de brillo al ser expuesto 24 horas a 40°C. Por otra parte, la exposición de un "ciclo Ford" a la luz ultravioleta muestra que con el Fascat@4350 se obtiene un esmalte con una deficiente retención de

brillo, mientras que el naftenato de plomo y el dibutil óxido de estaño permiten una mejor retención de brillo. Figura 5-5

Cabe mencionar que se presentó un problema de ligero corrugamiento al final de la prueba de luz ultravioleta en los paneles que se hicieron con el monobutil óxido de estaño y el Fascat®4350. El corrugamiento es una falla en la formación de la red del esmalte y ello indica una falta de curado en los paneles.

Al término de estas pruebas, los paneles se dejaron reposar 360 horas para medir la recuperación del brillo, los resultados se muestran en la Tabla 5-3.

Tabla 5-3: Resultados de la recuperación de brillo después de 360 horas de reposo

360 horas de recuperación:		
Catalizador	Brillo a 60°	Diferencia
Naftenato de Plomo	88.2	1.3
Dibutil óxido de estaño	90.9	3.1
Hidróxido de litio	89.3	0.5
Monobutil óxido de estaño	66.3	-5.6
Fascat®4350	76.9	13.9

Tal como lo muestra la Tabla 5-3, el monobutil óxido de estaño no permite la recuperación de brillo después de 360 horas, el Fascat®4350 permite la mejor recuperación pero no alcanza el valor inicial y el dibutil óxido de estaño es el catalizador que permite la recuperación hasta el valor inicial de brillo.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base en la discusión anterior se concluye que la selección de un catalizador para la síntesis de una resina alquídica a partir de aceite de soja depende de:

- El tiempo de reacción en la alcoholisis para la formación del monoglicérido, en este sentido, se encontró que el Fascat®4350 ayudó a obtener la compatibilidad de las fases en el menor tiempo.
- El tiempo de reacción y comportamiento del polímero en la esterificación, en este caso, el Fascat®4350 propició la esterificación con mayor rapidez. Por lo que se refiere al dibutil óxido de estaño es el catalizador con el que se logró el polímero de mayor tamaño y un comportamiento más estable.
- Las propiedades finales del recubrimiento obtenido a partir de las resinas; se observó que el dibutil óxido de estaño y el naftenato de plomo permiten la mejor retención de brillo en el esmalte. El esmalte obtenido a partir de la resina que contenía hidróxido de litio mostró la mejor resistencia al amarillamiento.

El naftenato de plomo deberá ser sustituido por el dibutil óxido de estaño. Los resultados obtenidos en el estudio indican que estos dos catalizadores tienen un comportamiento similar en los tiempos de reacción al sintetizar las resinas; asimismo, se corroboró la similitud en los resultados de resistencias al amarillamiento y en la pérdida de brillo en los esmaltes obtenidos a partir de estos dos catalizadores. La importancia de esta sustitución radica en el hecho que el naftenato de plomo tiene efectos tóxicos en muchos órganos, sistemas y procesos fisiológicos del ser humano, siendo el más peligroso la neurotoxicidad que ocasiona en niños durante el período de crecimiento.

Se puede afirmar que los objetivos propuestos en el presente proyecto se cumplieron, cabe señalar, que existe la posibilidad de ampliar dicho estudio mediante la simulación de las reacciones con algún método semiempírico (ej. AM1) para establecer el mecanismo y las coordenadas de reacción. O bien, comparar el efecto de los catalizadores utilizados en una resina corta y en una resina larga de aceite de soya que ocuparán diferentes relaciones OH-COOH.

BIBLIOGRAFÍA

Baekland, L H, *Ind. Eng. Chem.*, 5, 506 (1913)

Carothers, W H, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2548 (1929)

Prane, Joseph A, "Introduction to polymers and resins", en *Federation series on coatings technology*, Filadelfia, FSCT, julio de 1986.

Patton, T C, *Alkyd resin technology*, EUA, John Wiley and Sons, 1962.

Deligny, P y N Tuck, *Resins for surface coatings Vol II*, Reino Unido, John Wiley and Sons, 2000.

Lenz, Robert W, *Organic chemistry of synthetic high polymers*, EUA, John Wiley and Sons, 1967.

Kinnane, Adrian, *DuPont: From the banks of the Brandywine to miracles of science*, EUA, 2002.

Gracida Juárez, Ysabel y Pedro Olea Franco, *Investigación documental*, México, Édere, 2001.

Apéndice 1

Tabla de conversión de viscosidad Gardner-Holdt
contra Stokes y el recíproco de Stokes

G.H.	Stokes	1/Stokes
A5	0.005	200.000
A2	0.22	4.545
A	0.50	2.000
B	0.65	1.538
C	0.85	1.176
D	1.00	1.000
E	1.25	0.800
F	1.40	0.714
G	1.65	0.606
H	2.00	0.500
I	2.22	0.450
J	2.50	0.400
K	2.70	0.370
L	3.00	0.333
M	3.25	0.308
N	3.40	0.294
O	3.70	0.270
P	4.00	0.250
Q	4.35	0.230
R	4.70	0.213
S	5.00	0.200
T	5.50	0.182
U	6.27	0.159
V	8.84	0.113
W	10.70	0.093
X	12.90	0.078
Y	17.60	0.057
Z	22.70	0.044
Z1	27.00	0.037
Z2	36.20	0.028
Z3	46.30	0.022
Z4	63.40	0.016
Z7	200.00	0.005