



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN
PARA LA PRODUCCIÓN DE TRIACRILATO DE
GLICEROL PARA LA FORMULACIÓN DE BARNICES DE
CURADO ULTRAVIOLETA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

KARINA FABIOLA CORRAL GUZMÁN



MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO.

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: GENOVEVO SILVA PICHARDO
VOCAL: MARÍA RAFAELA GUTIERREZ LARA
SECRETARIO: MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ
1er. SUPLENTE: MARCO ANTONIO ALMARÁZ GIRÓN
2° SUPLENTE: NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Néstor Noé López Castillo

SUSTENTANTE:

Karina Fabiola Corral Guzmán

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM con clave IT102016, titulado Desarrollo y Síntesis de monómeros acrilados y de resinas epóxicas acriladas para ser utilizados en la formulación de barnices que curan con luz ultravioleta.

ÍNDICE

RESUMEN	1
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	2
1.1 OBJETIVOS	4
1.1.1 OBJETIVO GENERAL	4
1.1.2 OBJETIVOS PARTICULARES	4
1.2 HIPÓTESIS	5
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	6
2.1 TECNOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS	6
2.1.1 TIPOS DE RECUBRIMIENTOS	6
2.1.2 TECNOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS UV	9
2.1.2.1 RADIACIÓN ULTRAVIOLETA	10
2.1.3 APLICACIONES DEL CURADO UV	11
2.1.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL CURADO UV	12
2.2 PROCESO DE CURADO UV	16
2.2.1 QUÍMICA DEL CURADO FOTOINDUCIDO	16
2.2.1.1 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES	17
2.2.2 EQUIPO EMPLEADO PARA EL PROCESO DE CURADO UV	18
2.3 FORMULACIONES DE RECUBRIMIENTOS UV	19
2.3.1 OLIGÓMEROS	22
2.3.2 MONÓMEROS ACRILADOS	24
2.3.3 FOTOINICIADORES	27
2.3.4 ADITIVOS	28
2.4 SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS	28
2.4.1 LA GLICERINA	29
2.4.2 REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN	30
2.4.2.1 GENERALIDADES	30
2.4.2.2 SÍNTESIS DEL TAGOL POR ESTERIFICACIÓN	32
2.4.3 CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS	33
2.4.4 INHIBICIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN EN LA SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS	34
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	35
3.1 SISTEMA DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DEL TAGOL	35
3.1.1 DESCRIPCIÓN DEL ARREGLO DEL SISTEMA DE REACCIÓN	36
3.1.2 PREVISIONES AL OPERAR EL SISTEMA DE REACCIÓN	38

3.2 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA SÍNTESIS DEL TAGOL	39
3.3 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA FORMULACIÓN DEL RECUBRIMIENTO UV	42
3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
3.4.1 IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA GLICERINA	45
3.4.2 PROPIEDADES DEL TRIACRILATO DE TRIMETILOLPROPANO	47
3.4.3 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ADECUADAS DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DEL TAGOL	49
3.4.3.1 DETERMINACIÓN DE LA RUTA DE SÍNTESIS DEL TAGOL	50
3.4.3.2 RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA RELACIÓN MOLAR	55
3.4.3.3 RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR	59
3.4.3.4 RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE INHIBIDOR	62
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	68
4.1 SUGERENCIAS	69
BIBLIOGRAFÍA	71
ANEXO A. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	74
ANEXO B. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	79
ANEXO C. ESPECTROS INFRARROJOS Y CROMATOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Proceso de polimerización inducida por luz UV.	9
Figura 2.2. Espectro electromagnético.	10
Figura 2.3. Polimerización por radiación UV.	16
Figura 2.4. Proceso de polimerización de radicales libres.	18
Figura 2.5. Equipo empleado en el proceso de curado.	19
Figura 2.6. Estructuras de oligómeros acrilados.	23
Figura 2.7. Estructuras de monómeros usados en recubrimientos UV.	25
Figura 2.8. Estructura de la glicerina.	29
Figura 2.9. Reacción general de esterificación.	30
Figura 2.10. Mecanismo de reacción de esterificación ácida.	31
Figura 2.11. Reacción de esterificación para la obtención de TAGOL.	32
Figura 3.1. Sistema de reacción A para la síntesis del TAGOL.	37
Figura 3.2. Procedimiento experimental.	44
Figura 3.3. Cromatograma de la glicerina pura.	46
Figura 3.4. Espectro Infrarrojo de la glicerina pura.	47
Figura 3.5. Espectro Infrarrojo del monómero TMPTA.	49
Figura 3.6. Espectro infrarrojo del monómero de la reacción 1.	52
Figura 3.7. Cromatograma del monómero de la reacción 1.	53
Figura 3.8. Cromatograma de reacción 11.	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas de los distintos tipos de recubrimientos.	8
Tabla 2.2. División por sectores del consumo mundial de recubrimientos UV.	13
Tabla 2.3. Fracciones por componente para formulaciones de curado UV.	20
Tabla 2.4. Composición de BSI y función de los componentes.	22
Tabla 2.5. Tipos de oligómeros acrilados y efectos en el desempeño de curado.	24
Tabla 2.6. Efectos de desempeño en cada tipo de monómero.	26
Tabla 3.1. Material y equipo empleado para la síntesis del TAGOL.	38
Tabla 3.2. Propiedades de la glicerina utilizada.	45
Tabla 3.3. Propiedades del monómero y del recubrimiento UV de referencia.	48
Tabla 3.4. Condiciones de la reacción de esterificación 1.	51
Tabla 3.5. Condiciones de la reacción de esterificación 2, 3 y 4.	54
Tabla 3.6. Características del monómero acrilado variando la relación molar.	55
Tabla 3.7. Características del recubrimiento UV variando la relación molar.	56
Tabla 3.8. Reacción 7, escalamiento con relación molar 1/3.5 y 6 h de reacción.	57
Tabla 3.9. Características del monómero acrilado en reacción de escalamiento.	58
Tabla 3.10. Características del recubrimiento UV de la reacción de escalamiento.	59
Tabla 3.11. Características del monómero acrilado variando la cantidad de catalizador.	60
Tabla 3.12. Características del recubrimiento UV variando la cantidad de catalizador.	62
Tabla 3.13. Características del monómero acrilado variando la cantidad de inhibidor.	63
Tabla 3.14. Características del recubrimiento UV variando cantidad de inhibidor de polimerización.	64
Tabla 3.15. Conversión y viscosidad de productos obtenidos en cada reacción.	66
Tabla 3.16. Propiedades de formulaciones realizadas con TAGOL.	67

ABREVIATURAS

AA	Ácido acrílico
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
cm	Centímetro, unidad de longitud
cP	Centipoise, unidad de viscosidad
BSI	Barnices de sobreimpresión
DAGOL	Diacrilato de glicerol
FT-IR	“Infrared spectroscopy”. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
GC-MS	“Gas chromatography-mass spectrometry”. Cromatografía de gases-espectrometría de masas
GLI	Glicerina
h	Hora, unidad de tiempo
MAGOL	Monoacrilato de glicerol
MEHQ	Monometil éter de hidroquinona
mL	Mililitro, unidad de volumen
MPa	Megapascal, unidad de presión
nm	Nanómetro, unidad de longitud de onda
rpm	Revoluciones por minuto
s	Segundos, unidad de tiempo
TAGOL	Triacrilato de glicerol
TMPTA	Triacrilato de trimetilolpropano
UV	Ultravioleta
UV/EB	“Ultraviolet/Electron Beam”. Energía ultravioleta y energía por haz de electrones
V	Volts, unidad de potencial eléctrico
% p/p	Porcentaje peso/peso

RESUMEN

El presente trabajo muestra las actividades realizadas en la investigación básica para llevar a cabo el estudio de las reacciones de esterificación de glicerina (GLI) con ácido acrílico (AA) para la producción de triacrilato de glicerol (TAGOL) a nivel laboratorio, el cual es un monómero empleado en la industria de los recubrimientos de curado ultravioleta (UV).

Son múltiples las aplicaciones de los monómeros acrilados, su uso en sistemas de curado UV es de gran importancia ya que se emplea típicamente en barnices para papel, tarjetas de sobreimpresión, tintas litográficas, revestimientos desprendibles, empaques, libros, revistas, publicidad, etc.

En México, la importación de materias primas para este tipo de trabajos es muy frecuente y debido al alto costo que estas tienen, la presente investigación se centró en determinar las condiciones de reacción para el desarrollo de un proceso de producción a nivel laboratorio de TAGOL a partir de una reacción entre la glicerina (GLI) y el ácido acrílico (AA).

Los resultados del estudio hecho muestran que el control de las variables de reacción, tales como, temperatura, flujo de aire, agitación, relación molar, cantidad de inhibidor y la selección adecuada del catalizador son indispensables para la síntesis de los monómeros acrilados.

Al término de este proyecto se logró la producción a nivel laboratorio del triacrilato de glicerol (TAGOL) mediante una reacción de esterificación. Este producto cumple con las características adecuadas para la formulación de un recubrimiento que cura con luz ultravioleta (UV). Las condiciones óptimas para la síntesis de este monómero acrilado son: temperatura de 100 °C, relación molar GLI/AA 1/3.5, empleando Amberlyst-15 como catalizador en una proporción 3% p/p respecto al total de la mezcla reaccionante, además de 0.18% p/p de inhibidor y seis horas de reacción. La conversión alcanzada para este monómero trifuncional fue de 99.5%.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

En la industria, la tecnología de curado ultravioleta ha sido empleada desde 1940, sin embargo, su aplicación comercial empezó a evolucionar y fue hasta principios de los años 70 que se introdujo en el sector de las artes gráficas. Una de las causas principales por las que se comienza a optar por este tipo de técnica es la preocupación ambiental con respecto a contaminantes derivados de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) contenidos en barnices, tintas, adhesivos, etc., lo que constituye un riesgo ambiental y de salud pública; además de problemas derivados por la disposición y reciclaje de polímeros convencionales.

El término curado hace referencia al proceso de polimerización de una película de recubrimiento aplicada sobre una superficie, si este proceso se realiza por medio del suministro de radiación ultravioleta a la película, se denomina curado UV.

Debido a los inconvenientes hallados en los métodos de curado tradicionales, se han desarrollado formulaciones que sustituyen los disolventes orgánicos por nuevos compuestos que curan con radiación ultravioleta, siendo los monómeros acrilados los actores principales en este tipo de tecnología, la cual es considerada como uno de los sistemas de recubrimiento con menor impacto en el ambiente.

El proceso de curado ultravioleta tiene como ventajas un menor consumo de energía, menor contaminación ambiental, bajos costos de proceso, alta estabilidad química y rápido curado a temperatura ambiente.

Los recubrimientos UV contienen cuatro componentes principales: oligómeros, monómeros, iniciador y aditivos, donde los monómeros son de los componentes más importantes de un recubrimiento UV, ya que actúan como solventes reactivos que disminuyen la viscosidad de la formulación y esto a su vez, determina las propiedades finales del recubrimiento, como son la rapidez de curado, adhesión, resistencia química, flexibilidad, brillo, etc.

La síntesis de monómeros acrilados mono y multifuncionales para curado UV implica la reacción de esterificación o transesterificación, homogénea o heterogéneamente catalizada, entre un alcohol y un compuesto acrilado, llevado a cabo, generalmente, en presencia de un disolvente y combinaciones adecuadas de inhibidores de la polimerización. [5]

Entre los monómeros más utilizados en las formulaciones UV se encuentran: el diacrilato de hexanodiol (DAHD), el diacrilato de tripropilenglicol (DATPG) y el triacrilato de trimetilolpropano (TATMP).

Los acrilatos son ésteres que contienen grupos vinílicos, es decir, dos átomos de carbono unidos por una doble ligadura directamente enlazados al carbono del carbonilo.

Hay dos tipos de reacciones para obtener monómeros acrilados, la primera es la transesterificación que se lleva a cabo mediante un éster y un grupo acrílico; la segunda es la esterificación en la que se hace reaccionar el alcohol con ácido acrílico.

En México, la mayor parte de los monómeros utilizados dentro de la industria gráfica, son importados principalmente de Estados Unidos y China, lo que señala la escasez de productores mexicanos de estas materias primas.

De esta manera es como surge el presente proyecto por parte de Grupo Sánchez S. A. de C. V., empresa dedicada a la fabricación de recubrimientos UV, la cual busca producir sus propios monómeros con un costo de producción más bajo, donde el reto principal es sintetizar un monómero acrilado que asemeje o supere las propiedades físicas del triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), monómero que usa actualmente en la formulación de sus barnices UV.

El trabajo de investigación propone el uso de glicerina para la producción del triacrilato de glicerol (TAGOL), un monómero acrilado trifuncional al igual que el TMPTA, el cual pueda contar con características físicas similares y que de igual manera sea empleado en la formulación de recubrimientos UV.

Este proyecto es una propuesta en la que se pretende determinar las condiciones de reacción para la síntesis de un monómero acrilado trifuncional (triacrilato de glicerol) y que, evaluando su rendimiento en la formulación de un recubrimiento UV se obtengan características similares o superiores a las de un recubrimiento UV comercial.

En la primera parte del trabajo correspondiente al capítulo dos, se describe y explica la información técnica necesaria para comprender e interpretar los fenómenos acontecidos dentro de la investigación. En el capítulo tres, se presenta la metodología empleada para realizar las reacciones y lograr los objetivos planteados, también se muestran los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental, así como el análisis de estos. Finalmente, en el capítulo cuatro, se presentan las conclusiones a las cuales se llegó en este trabajo, así como algunas sugerencias para posteriores investigaciones.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar las condiciones de reacción para la obtención del triacrilato de glicerol (TAGOL) a nivel laboratorio, con las características adecuadas para ser utilizado como materia prima en la formulación de barnices que se utilizan en recubrimientos que curan con luz ultravioleta.

1.1.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Llevar a cabo la síntesis del TAGOL a nivel laboratorio mediante una reacción de esterificación entre glicerina y ácido acrílico.
- Establecer las condiciones más adecuadas de reacción (tipo y cantidad de catalizador, tipo y cantidad inhibidor, relación molar de reactivos, temperatura y tiempo de reacción) que permitan una conversión adecuada.

- Determinar las propiedades físicas del monómero acrilado, TAGOL, obtenido en cada reacción y compararlo con el TMPTA.
- Caracterizar los productos obtenidos de cada reacción mediante cromatografía de gases (GC-MS) y espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) observando la conversión lograda en cada caso e identificando el producto.
- Determinar las propiedades físicas (viscosidad, color y olor) de los monómeros sintetizados en el laboratorio.
- Evaluar el desempeño de los monómeros en la formulación de un recubrimiento UV; así como determinar las propiedades físicas de la película (curado, prueba de brillo, de luz negra y resistencia al rasguño) y compararlas con las propiedades de un recubrimiento UV comercial de referencia formulado con el TMPTA .

1.2 HIPÓTESIS

Si se determinan las condiciones de reacción (cantidad de catalizador, inhibidor, relación molar de los reactivos, temperatura de reacción y tiempo de reacción) para la síntesis del triacrilato de glicerol mediante la esterificación de la glicerina, alcanzando una alta conversión y propiedades físicas adecuadas, se obtendrá un producto que podrá ser empleado en la formulación de recubrimientos UV con un buen desempeño.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

Este capítulo expone la información conceptual para delimitar el problema que se plantea, además de describir, explicar y dar un fundamento a los fenómenos físicos y químicos presentes en este trabajo con la finalidad de proporcionar resultados satisfactorios para la aplicación que se desea del monómero.

2.1 TECNOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS

Un recubrimiento es un material que es aplicado en alguna superficie llamada sustrato, estos son utilizados con una finalidad decorativa o como barrera protectora. Las funciones principales de un revestimiento o recubrimiento es asegurar la apariencia adecuada para el sustrato, como el color y la más importante, otorgar protección ante la corrosión, resistencia al desgaste, golpes, rasguños, abrasión o ataque químico en muebles, pisos, paredes, equipos electrónicos, automóviles, empaques, revistas, etc. [1]

2.1.1 TIPOS DE RECUBRIMIENTOS

De acuerdo a las propiedades que poseen los recubrimientos, estos se clasifican de la siguiente manera:

- I. *Recubrimientos 100% sólidos UV*: los revestimientos en polvo curados con UV/EB comienzan como partículas sólidas que se aplican a un sustrato, posteriormente son sometidas a energía radiante infrarroja para fundirlas y se exponen a energía radiante UV/EB para polimerizar el revestimiento. Estos se aplican principalmente en piezas metálicas como aluminio, acero o acero galvanizado.
- II. *Recubrimientos base agua*: No contienen solventes orgánicos, estos se aplican sobre la impresión para aumentar el índice de brillo (gloss) o

para proteger el material impreso de la abrasión y los daños por el frotamiento con otra superficie.

- III. *Recubrimientos base solvente*: Estos revestimientos usan disolventes que contienen principalmente compuestos orgánicos, provocando que sean muy inflamables, tóxicos y contaminantes, sin embargo, tienen gran capacidad de disolver sustancias y su producción es relativamente económica ya que en su mayoría son obtenidos a partir de destilados de petróleo.
- IV. *Recubrimientos por haz de electrones (Electron Beam, EB)*: Proporcionan un alto brillo de película, son durables, son resistentes al agua y a los solventes. Este tipo de tecnología se usa para recubrimientos de empaques y en la industria gráfica en general.
- V. *Recubrimientos ultravioleta (UV)*: Son recubrimientos que se polimerizan al ser expuestos a la luz ultravioleta, tienen una alta propiedad óptica, es decir, tienen un alto índice de brillo, son resistentes a la abrasión y al rozamiento. Estos no contienen compuestos orgánicos volátiles (COV).

Es importante identificar el tipo de tecnología requerida para seleccionar la más adecuada de acuerdo al tipo de superficie (metal, madera, plástico, etc.); así mismo, se deben conocer las ventajas y desventajas que cada tecnología brinda; en la tabla 2.1 se muestran de manera general las ventajas y desventajas de cada tipo de recubrimiento.

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas de los distintos tipos de recubrimientos.^[2]

Tipo de recubrimiento	Ventajas	Desventajas
100% Sólidos UV	<p>No contienen COV.</p> <p>Buenas propiedades de protección contra corrosión.</p>	<p>Tiempo largo de curado.</p> <p>Costos muy elevados.</p> <p>Película puede parecer agrietada.</p>
Base agua	<p>Bajo contenido de COV.</p> <p>Buena adhesión.</p> <p>Gama amplia de propiedades químicas y técnicas de aplicación.</p>	<p>Resistencia química débil.</p> <p>Se requiere más energía para el secado del sustrato.</p> <p>Forman espuma.</p>
Base solvente	<p>Fácil manejo.</p> <p>Son los más utilizados en el mercado.</p> <p>Buenas propiedades de resistencia y brillo de la película.</p>	<p>Largo tiempo de curado.</p> <p>Contienen disolventes.</p> <p>Son inflamables.</p>
UV/EB	<p>Bajo consumo de energía.</p> <p>Baja inversión de capital.</p> <p>100% líquidos.</p> <p>No emisiones de COV.</p> <p>Equipos usados requieren poco espacio.</p>	<p>Difícil curado en recubrimientos pigmentados.</p> <p>Curado superficial es difícil (debido a la inhibición de la polimerización provocada por el oxígeno).</p>

2.1.2 TECNOLOGÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS UV

Esta técnica ofrece como método alternativo al endurecimiento térmico, los materiales curan cuando se exponen a energía ultravioleta, lo que provoca que todos los componentes de la formulación UV se conjunten en un recubrimiento sólido. A diferencia de los mecanismos convencionales, se requiere un uso menor de energía y evita la emisión de sustancias tóxicas hacia el ambiente.

El término curado, hace referencia a la interacción de moléculas líquidas como monómeros, oligómeros, aditivos y fotoiniciadores, que al momento de ser pasados por energía UV, polimerizan, es decir, se forman cadenas moleculares que se entrecruzan entre sí para formar la red del polímero, con lo que se garantiza que el sustrato tenga en la superficie un sólido en su totalidad.

En la figura 2.1 se muestra el proceso de aplicación de un recubrimiento UV, en el cual el sustrato es recubierto con la formulación y se desliza en un sistema transportador hasta la lámpara de curado, donde se expone con energía ultravioleta y en fracciones de segundo la masa de líquido sobre la superficie polimeriza gracias a radicales que fueron fotoinducidos. [1]

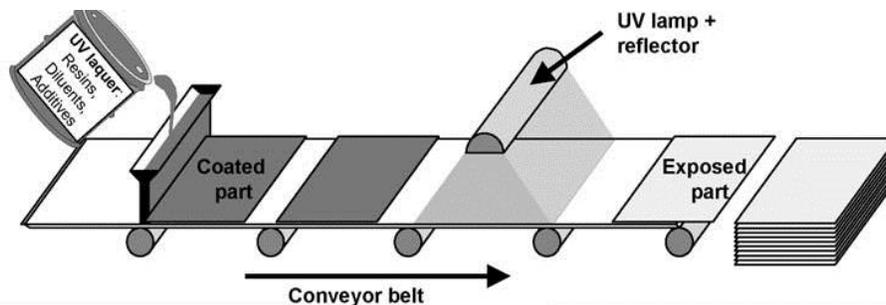


Figura 2.1. Proceso de polimerización inducida por luz UV.

Esta tecnología alternativa usa la energía de los fotones de fuentes de radiación en la región de longitud de onda corta del espectro electromagnético con el fin de formar especies reactivas que desencadenan una reacción de polimerización rápida.

2.1.2.1 RADIACIÓN ULTRAVIOLETA

La radiación ultravioleta se refiere a la energía electromagnética que se encuentra entre una longitud de onda desde los 100 hasta los 400 nm, en la región de longitud de onda de 300 a 400 nm esta energía debería ser capaz de romper enlaces C-C, sin embargo, los fotoiniciadores se utilizan normalmente debido a que los procesos de rompimiento directo no son suficientemente eficientes con la radiación.

La energía radiante UV es absorbida por pigmentos, monómeros, oligómeros y fotoiniciadores sensibles a dicha longitud de onda para romper los enlaces moleculares.

Debido a que la radiación UV alcanza poca profundidad, este método es utilizado en aplicaciones donde sólo se requiere una película delgada tal como tintas de impresión, adhesivos permanentes o algunas pinturas.

El espectro electromagnético se muestra en la figura 2.2, donde se observa el rango desde el infrarrojo cercano (IR), la luz visible, la luz ultravioleta (UV), los rayos X y los haces de electrones; de los cuales, la región ultravioleta que es empleada para esta tecnología, se clasifica en radiación UV-A, UV-B, y UV-C, sin embargo, esta última se utiliza de una manera más amplia.

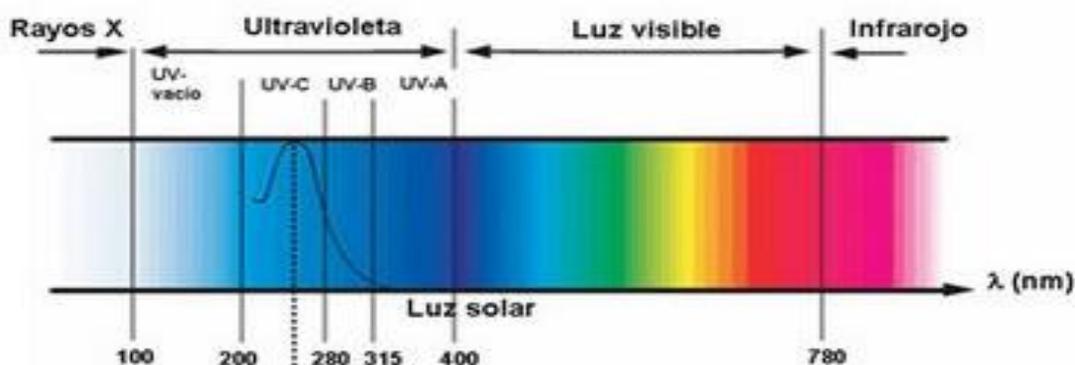


Figura 2.2. Espectro electromagnético.

Como se mencionó anteriormente, el espectro ultravioleta se extiende desde los 100 hasta 400 nm de longitud de onda y se encuentra dividido en cuatro regiones, de las cuales tres de ellas tienen un papel determinante para el proceso de curado de la película:

- **UV-A (315-400 nm):** radiación que representa la causa del curado de la parte más profunda de la película del recubrimiento.
- **UV-B (280-315 nm):** esta radiación permite la penetración más profunda en la película y a su vez previene reacciones de ruptura de la cadena del polímero.
- **UV-C (200-280 nm):** este tipo de radiación es esencial para el curado UV, ya que garantiza una reacción rápida completa, favoreciendo la polimerización superficial de la película.
- **UV-V (100-200 nm):** radiación absorbida por el aire, no presenta daño en seres humanos ni el ambiente.

2.1.3 APLICACIONES DEL CURADO UV

El curado ultravioleta se desarrolla principalmente en dos dimensiones utilizando sustratos sólidos, principalmente en aplicaciones industriales donde el curado térmico no es posible u objetos en los cuales sólo una parte es la que debe polimerizar.

La calidad del proceso de curado depende de las propiedades deseadas para el recubrimiento, así como el sistema de exposición a la radiación. La optimización y el diseño de los procesos dependen del ajuste de las características de absorción del fotoiniciador y los tipos del espectro emisión de la lámpara. [2]

Dentro del mercado de recubrimientos por curado UV, se han encontrado gran cantidad de aplicaciones, entre las cuales destacan las siguientes:

- Adhesivos
- Bases de pintura

- CD's y DVD's
- Cuero
- Dispositivos electrónicos
- Estructuras de metal y concreto
- Equipo médico
- Impresión, offset
- Latas de bebidas y alimentos
- Madera
- Piezas automotrices
- Plásticos flexibles
- Revestimientos de fibra óptica
- Revistas
- Tuberías

2.1.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL CURADO UV

Los recubrimientos de curado UV siempre están en competencia con los sistemas que curan de manera térmica, por lo que es importante especificar cuáles son las ventajas y desventajas de utilizar este tipo de tecnología con la finalidad de elegir de manera correcta qué tipo de proceso se utilizará para otorgar mejores propiedades al sustrato.^[4] Las ventajas primordiales son:

Ventajas económicas:

- Ahorro de energía.
- Alta rapidez de producción.
- Requieren de poco espacio para los equipos de curado.
- El material puede transportarse justo después de la aplicación.

Ventajas ecológicas:

- Formulaciones sin disolventes, lo que significa que no hay emisiones de COV.
- Posibilidad de reciclaje.

- Reducción de residuos.
- Ventaja normativa.
- Mayor seguridad.

Ventajas en cuanto a propiedades:

- Mejor adherencia.
- Alta durabilidad del producto.
- Resistencia a abrasión y manchado.

Entre las desventajas de la tecnología del curado UV, se encuentran las siguientes:

- Costo de materiales es más alto.
- Sensibilidad a la humedad (sistema de curado catiónico).
- Difícil curado profundo de los recubrimientos pigmentados (en espesores >5 micras).
- Material sin curar persiste en el sustrato hasta que se limpie.

2.1.3 MERCADO DE RECUBRIMIENTOS UV

El porcentaje de productos curables por radiación UV es muy pequeña (< 5%), sin embargo, una estimación de la división de los sectores más importantes del mercado industrial se ilustra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. División por sectores del consumo mundial de recubrimientos UV.^[2]

Industria	1995 (Ton)	2000 (Ton)	2004 (Ton)	2008 (Ton)	2015 (Ton)	Crecimiento (1995-2004)	Crecimiento (2004-2015)
Madera	30,000	38,000	47,000	58,000	102,000	5%	7%
Artes gráficas	32,000	56,000	81,000	96,000	153,000	11%	6%
Industria	19,000	33,000	48,000	73,000	182,000	11%	12%
Automotriz	-	-	-	2,000	26,000	-	-
Total	81,000	127,000	177,000	230,000	463,000	9%	9%

Las artes gráficas representan casi la mitad del mercado que utiliza la tecnología UV en Norteamérica. La industria de pinturas y recubrimientos en México ha tenido un incremento promedio de 4.46% anual, desde 2006 hasta el año 2015. Según datos del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), el volumen de producción de esta industria alcanzó 443 millones de litros en el periodo enero-agosto de 2014, lo que significó un aumento de 5.7% y la variación más alta en los últimos cuatro años.^[3]

A pesar de que este tipo de tecnología es un área de oportunidad muy alta para México, la información acerca de importaciones de recubrimientos UV o materias primas en México es prácticamente nula. Sin embargo, se tiene conocimiento de que insumos como resinas epóxicas y monómeros acrilados se importan a través de diversos fabricantes tales como BASF AG, Bayer AG, Byk, Ciba, Cognis, Cray Valley, Beijing Insight, High Tech, Eternal, Rahn AG y Tego.

2.1.4 SEGURIDAD Y MEDIO AMBIENTE

Los compuestos orgánicos volátiles comprenden una amplia gama de sustancias entre las que figuran los hidrocarburos (alcanos, alquenos y aromáticos), los halocarburos (tricloroetileno) y los oxigenatos (alcoholes, aldehídos y cetonas); todos ellos son componentes orgánicos suficientemente volátiles que se liberan a la atmósfera mediante su evaporación.

Ha quedado demostrado que varios COV provocan enfermedades como cáncer en seres humanos, además de que los hidrocarburos contribuyen a la formación de contaminantes secundarios, como el ozono a nivel del suelo, al agotamiento del ozono estratosférico e indirectamente, a la formación de acidez atmosférica.

En general, los barnices que curan por radiación UV emiten solo del 1 al 5% de COV^[5] aunado a ello, la energía requerida para el curado es menor al emplear esta tecnología que al emplear los procesos de curado comunes, es por tal motivo que este tipo de tecnología es atractiva para el cuidado del medio ambiente.

En México hay normas que establecen el contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico, como la NOM-123-ECOL-1998; incluso en la Ciudad de México existe una norma que establece los límites máximos permisibles de emisiones de compuestos orgánicos volátiles en fuentes fijas de jurisdicción del Distrito Federal que utilizan solventes orgánicos o productos que los contienen, NADF-011-AMBT-2007. ^[6, 7] Ambas normas poseen métodos y procedimientos para el cálculo de las emisiones de COV, sin embargo, no hay información acerca de normas que regulen emisión de compuestos orgánicos volátiles que involucre a las tintas y barnices de curado UV.

La seguridad es un tema de alta prioridad para este proyecto, pues mantener la integridad de las personas que se encuentran dentro del laboratorio es incuestionable, por este motivo las medidas de seguridad tomadas durante este proceso son importantes. A pesar de que este tipo de tecnología es la más amigable con el medio ambiente, los compuestos acrilados pueden llegar a ser muy irritantes; la exposición a la luz UV directa puede dar lugar a irritación de los ojos, así como provocar efectos nocivos sobre la piel. ^[1,7] Por otro lado, la radiación UV puede ionizar el oxígeno atmosférico y generar ozono (O₃), el cual es un gas irritante. ^[7]

Los equipos para curado de UV están conectados a extractores, pero el ozono producido por la radiación de onda corta UV-C, puede conducirse a los ojos, nariz y garganta y la exposición a la luz UV directa puede dar lugar a irritación de los ojos y piel, por lo que algunos principios tomados en cuenta para esta parte de la investigación fueron las siguientes:

- Elaborar manuales de operación.
- Equipo con ventilación apropiada y extractores.
- Limitar la exposición en términos de cantidad y tiempo.
- Utilizar equipo de seguridad personal: Guantes de protección, bata, mascarillas, etc.

2.2 PROCESO DE CURADO UV

El proceso de curado UV típicamente se describe como el uso de radiación ultravioleta para polimerizar una combinación de monómeros y oligómeros desde el estado líquido al estado sólido en la superficie de un sustrato. El material UV se puede formular en una tinta, recubrimiento, adhesivo u otro producto. Las fuentes de energía para la curación UV son típicamente lámparas de mercurio de presión media, lámparas de xenón pulsadas, LED o láser, que poseen la capacidad de penetrar a través del sustrato.^[8]

En esencia, el curado es el secado químico de un material, mediante una reacción compuesta por procesos de polimerización y entrecruzamiento producidos en toda la película. La figura 2.3 ilustra de manera sencilla cómo se da el proceso de polimerización en el sustrato cuando la radiación UV induce esta reacción.

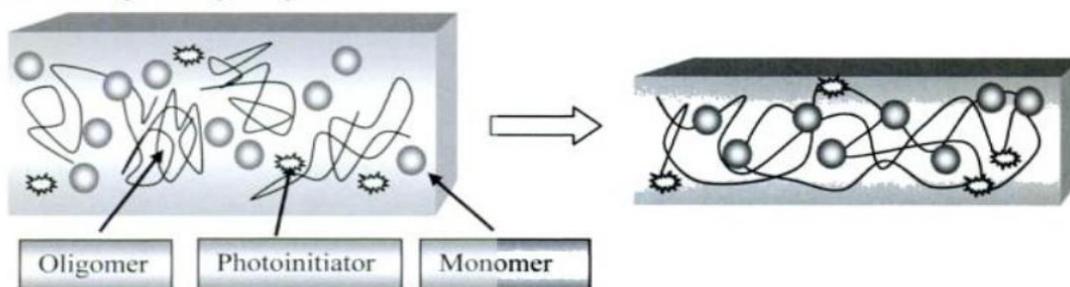


Figura 2.3. Polimerización por radiación UV.

2.2.1 QUÍMICA DEL CURADO FOTOINDUCIDO

El término fotopolimerización hace referencia a un proceso en el que se transforma un monómero en una macromolécula mediante radiación que provoca una reacción en cadena. Esta energía radiante ultravioleta sirve para generar radicales o especies catiónicas capaces de iniciar el proceso de polimerización, siendo la polimerización por radicales libres la forma más empleada para el curado

UV; un material curado por este mecanismo debe ser muy delgado a fin de permitir que penetren cantidades suficientes de energía radiante a través de todo el material.

2.2.1.1 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES

Este mecanismo se emplea para sintetizar polímeros a partir de monómeros vinílicos, es decir, moléculas pequeñas que contienen dobles enlaces C=C.

Un radical libre es un átomo o grupo de átomos que tiene un número impar de electrones y aunque no tiene carga positiva o negativa, constituye una especie altamente reactiva a causa del electrón no apareado. Un radical libre se encuentra, por lo general, como un intermediario de reacción de alta energía, no estable.

El proceso de polimerización por radicales libres se presenta en la figura 2.4, donde el fotoiniciador (I) absorbe la luz UV formando un radical libre (I•). Este reacciona con un material funcional acrilado (R) formando un radical libre más grande, esta es la etapa de iniciación. En la fase de propagación, las especies reactivas o de polímero en crecimiento (IR•) reaccionan con materiales funcionales acrilados adicionales (R').

La propagación continúa hasta que en algún punto en el proceso, la movilidad del polímero en crecimiento (IRR'•) estará limitada por la viscosidad generada en el sistema (causada por el aumento en el peso molecular y la reticulación del polímero). Esta falta de movilidad limitará su capacidad de encontrar materiales funcionales acrilados, y la reacción de propagación se detendrá.

Otra forma de terminar la reacción es por una transferencia de cadena, que ocurre cuando una cadena de polímero y otra molécula reaccionan por transferencia de un átomo de hidrógeno, entonces se detiene la polimerización.

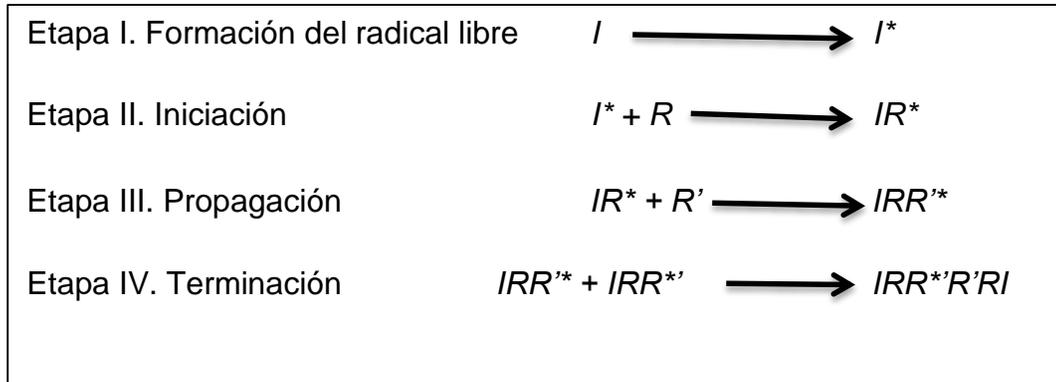


Figura 2.4. Proceso de polimerización de radicales libres.

Las moléculas de monómero y oligómeros son inicialmente lo suficientemente cortas como para ser móviles y, por lo tanto, se encuentran en estado líquido. A medida que progresa la polimerización, las cadenas de polímero crecen, resultan menos móviles y forman un gel. En el estado de gel, un polímero se solidifica, pero no tiene una resistencia mecánica significativa.^[9]

2.2.2 EQUIPO EMPLEADO PARA EL PROCESO DE CURADO UV

Las unidades de curado ultravioleta permiten de un 75 a 90% de ahorro en energía, de un 50 a 75% de ahorro en espacio en el suelo, y tasas de producción más altas.

Las tasas de procesamiento del material curado difieren significativamente, por ejemplo, revestimientos para aluminio pueden ser curados con una rapidez de 5-7 m/min, mientras que recubrimiento para papel se puede curar con una rapidez de 50-100 m/min.^[10]

Las unidades de curado convencional consiste en:

- Una o más lámparas UV.
- Cajas de luz y reflectores.
- Fuente de alimentación y control eléctrico o electrónico.
- Blindaje (para proteger a las personas contra exposición a la radiación UV).

- Refrigeración (Medio de disipar el calor de las lámparas).
- Unidades transportadoras.

Casi todas las lámparas utilizadas en unidades de curado por luz ultravioleta disponibles en el mercado están fabricadas con mercurio, ya que aproximadamente el 35% de la radiación emitida por éstas se encuentra en el rango UV. Las lámparas utilizadas son de arco de vapor de mercurio de presión media, operados aproximadamente a 1 bar y alrededor de 80 W/cm.

Una lámpara UV emite energía en todas las direcciones, por lo tanto, un reflector se utiliza en estos casos para dirigirla solo hacia la superficie del recubrimiento; la radiación UV es enfocada para lograr la mayor intensidad posible, y lograr un curado completo en tiempos de procesamiento. En la figura 2.5. se muestra el equipo empleado en este trabajo de investigación para realizar las pruebas de curado.



Figura 2.5. Equipo empleado en el proceso de curado.

2.3 FORMULACIONES DE RECUBRIMIENTOS UV

Las formulaciones de recubrimientos ultravioleta tiene como componentes principales los oligómeros y monómeros reactivos; sin embargo, los sistemas

curables por radiación dependen de los requisitos de rendimiento de recursos específicos de uso (alto brillo, acabado, etc.) y tienen que ser ajustadas a las técnicas de aplicación. Por lo general, las formulaciones contienen 25-90% de resinas oligoméricas, 15-60% diluyentes reactivos, 0.5-8% fotoiniciadores, 1-5% de aditivos, como agentes de nivelación, antiespumantes, y, opcionalmente, pigmentos, cargas y agentes de mateado. En la tabla 2.3 se presenta la constitución del componente por cada 100 partes de recubrimiento de cada elemento que conforma un recubrimiento para curado UV.

Tabla 2.3. Fracciones por componente para formulaciones de curado UV.^[11]

	Componente	Fracción del componente	Función
Monómeros	Doble enlace sencillo	0-0.8	Disminuir viscosidad
	Doble enlace múltiples	0-0.45	Incrementar densidad
Otras Resinas	No reactiva	0-0.15	Plastificar
	Reactiva	0-0.15	Mejorar adhesión
Fotoiniciadores	Forma radicales libres	0.0025-0.05	Incrementa rapidez de curado y tiempo de vida
	Tipo catiónico	0.02-0.05	
Estabilizadores	Para materia prima	20-200 ppm	Incrementa duración
	Estabilizador de viscosidad	0-0.01	Mejora viscosidad
	Para formulación	Tanto como se requiera	Inhibe precurado
	Estabilizador para luz UV		Modifica propiedades de pigmentación
	Antioxidantes		Inhibe oxidación

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

Surfactantes	Dispersantes	0-0.01	Dispersar pigmentos
	Modificadores de flujo	0-0.05	Nivelar flujo
	Emulsificantes	0-0.01	Dispersa oligómeros y monómeros en agua
Otros	Colorantes	0-0.05	Color en el curado
	Promotor de adhesión	0-0.05	Mejora adhesión
	Agentes de acoplamiento	0-0.005	Adhesión, ayuda en pigmentación

Los campos de aplicación son muy amplios y por tanto, los requerimientos sobre el revestimiento de las propiedades difieren mucho, aplicaciones clásicas en barnices para madera y papel requieren revestimientos altamente reticulados para la resistencia al rayado, abrasión y superficies resistentes a productos químicos.

El presente trabajo hace referencia a los barnices de sobreimpresión (BSI), es decir, barnices que se aplican para impartir alto brillo y protección a una superficie impresa, como es en el caso de tarjetas postales, empaques de cartón, libros, revistas, folletos, etc.; estos barnices se aplican con un espesor aproximado de 6-10 μm . Una formulación típica para barnices de sobreimpresión se presenta en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Composición general de barnices de sobreimpresión y función de los componentes.^[1]

Componente	%p/p	Función
Oligómeros	10-20	Formación de la película. Propiedades básicas de desempeño
Diluyente reactivo	20-30	Formación de la película. Ajuste de la viscosidad.
Diluyente altamente reactivo	30-70	Propiedades de recubrimiento.
Fotoiniciador	3-8	Inicio rápido del curado.
Fotosinergistas	2-5	Incremento del curado.
Aditivos	0-3	Surfactantes Humectantes, agentes de nivelación, agentes de deslizamiento, etc.

En la siguiente sección se describe más a detalle cada uno de estos componentes con el fin de conocer su importancia en una formulación UV.

2.3.1 OLIGÓMEROS

Las propiedades globales de cualquier revestimiento, tinta, adhesivo o aglutinante reticulado por la energía radiante se determinan principalmente por los oligómeros utilizados en la formulación. Los oligómeros son polímeros de bajo peso molecular, la mayoría de los cuales se basan en la acrilación de diferentes estructuras. La figura 2.6 muestra algunas estructuras de oligómeros comunes.

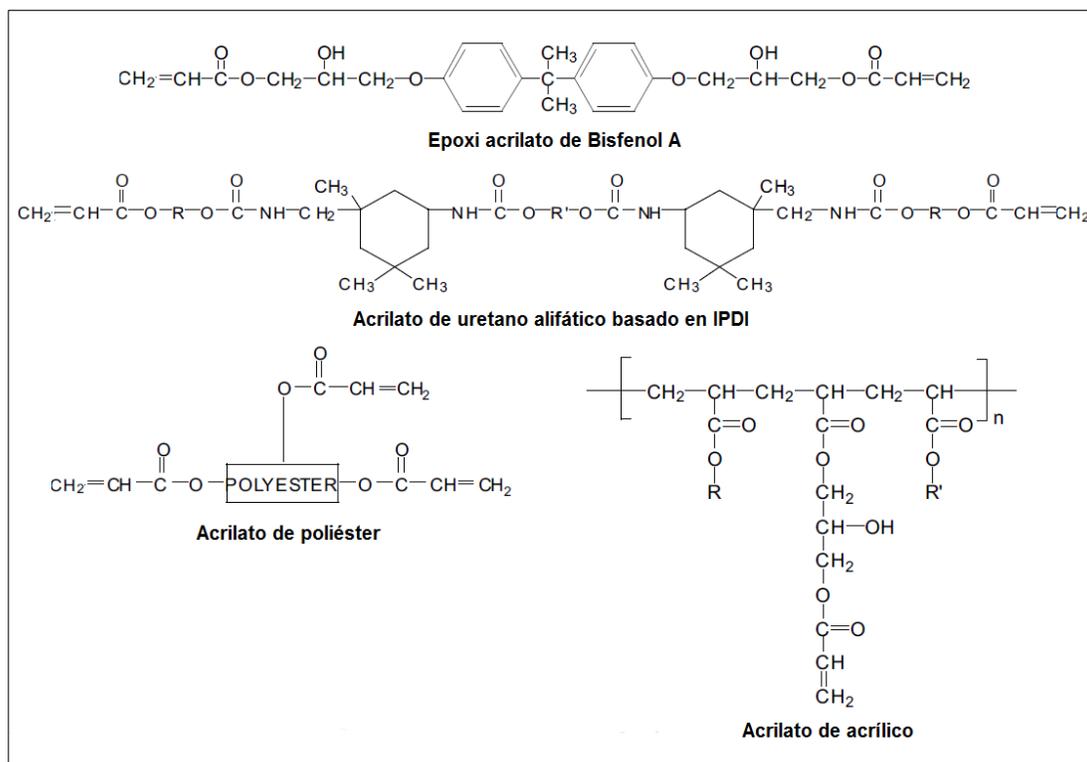


Figura 2.6. Estructuras de oligómeros acrilados.

Los oligómeros acrilados usados en la polimerización por radicales UV y EB son típicamente líquidos viscosos que van desde unos pocos miles hasta más de 1 millón de centipoises (cP) de viscosidad a 25 °C. También poseen típicamente de 2 a 6 grupos acrilato por molécula, y varían en peso molecular de aproximadamente 500 a 20,000.^[12] La tabla 2.7. enumera varios tipos de oligómeros acrilados de uso común junto con su efecto en el rendimiento del recubrimiento UV.

Tabla 2.5. Tipos de oligómeros acrilados y efectos en el desempeño de curados UV

Oligómero	Efectos en desempeño
Epoxi acrilado	Incremento en reactividad, dureza y resistencia a químicos.
Acrilato de uretano alifático	Incremento en flexibilidad, dureza, reactividad, dureza, resistencia a químicos. Disminución de color amarillento.
Acrilato de uretano aromático	Incremento en flexibilidad, dureza, reactividad, dureza, resistencia a químicos Disminución en costos.
Acrilato poliéster	Incremento en humectación. Disminución en viscosidad.
Acrilato acrílico	Incremento en adhesión. Disminución en desgaste.

Este tipo de oligómeros tienen una amplia gama de propiedades físicas. Ciertos oligómeros forman polímeros rígidos con alta resistencia a la tracción, otros en cambio, forman polímeros suaves con alta flexibilidad.

2.3.2 MONÓMEROS ACRILADOS

Los monómeros actúan como diluyentes para los oligómeros con el fin de conseguir viscosidades de recubrimiento adecuados para ser utilizados en los barnices y facilitar su aplicación. Puede ser monofuncional, es decir, que contiene una instauración o sitio reactivo, o multifuncional, con varios sitios para reaccionar.

Esta instauración les permite reaccionar e incorporarse en el material curado o terminado en lugar de volatilizarse a la atmósfera, como es común con los recubrimientos convencionales. Los monómeros multifuncionales debido a que contienen dos o más sitios reactivos, forman enlaces entre las moléculas de oligómeros y otros monómeros en la formulación. La figura 2.7 presenta las estructuras de monómeros típicos utilizados en este tipo de tecnología.

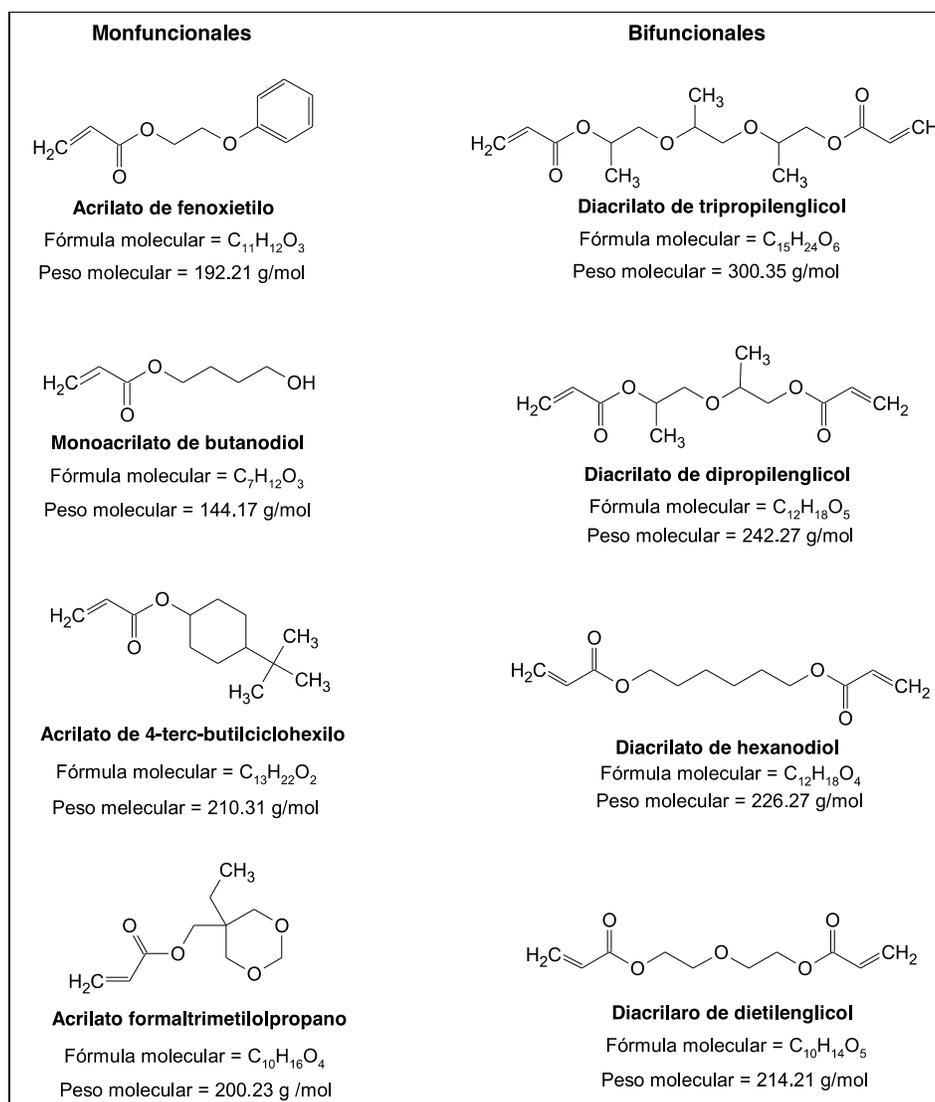


Figura 2.7. Estructuras de monómeros usados en recubrimientos UV.

Los monómeros acrilados utilizados en recubrimientos UV tienen de 1 a 4 grupos acrilato y varían en peso molecular de aproximadamente 150 a 500 g/mol. Son

comúnmente líquidos de color claro con viscosidades de 5 a 200 cP a 25 °C y con rangos de volatilidad de bajo a moderado. Algunos monómeros monofuncionales son capaces de agregar mayor dureza a un recubrimiento que otros, mientras que algunos monómeros acrilados trifuncionales proporcionan más flexibilidad en relación con otros monómeros de triacrilato.^[12] La tabla 2.6 muestra los efectos típicos de rendimiento de cada tipo de monómero.

Tabla 2.6. Efectos de desempeño en cada tipo de monómero.

Tipo de monómero	Efectos generales en el desempeño
Monofuncional	Reduce reticulación y contracción. Reduce viscosidad. Incrementa adhesión. Disminuye la resistencia a químicos y reactividad.
Bifuncional	Proporcionan buena flexibilidad a la película y dureza. Disminuyen la viscosidad, Tienen buena resistencia química y mayor reactividad.
Multifuncional	Aumenta la reticulación, reactividad, dureza, resistencia a químicos, resistencia a rasguños y contracción. Disminuye flexibilidad y adhesión. No muy efectivo en reducir viscosidad.

Con un monómero de funcionalidad superior, la rapidez en el curado de la película aumentará debido a la mayor cantidad de grupos reactivos en su estructura, mientras que con uno de menor funcionalidad, la tasa de curado será más lenta; sin embargo, estos últimos reducen mejor la viscosidad del recubrimiento debido a su menor peso molecular; por lo tanto, se debe seleccionar correctamente el monómero acrilado de acuerdo al tipo de aplicación que se requiera dar a la formulación UV.

2.3.3 FOTOINICIADORES

Los fotoiniciadores son los ingredientes químicos que absorben la radiación UV y son responsables de la producción de radicales libres que inducen la reticulación entre los sitios de instauración de monómeros, oligómeros y polímeros.

Estos compuestos varían ampliamente en composición dependiendo de los requisitos particulares: recubrimientos transparentes muy delgados ($6\mu\text{m}$ a $100\mu\text{m}$), tintas delgadas ($\leq 25\mu\text{m}$). Mientras actúa la luz, cambia la fase de líquido a sólido, la viscosidad incrementa rápidamente y hace que la polimerización se ralentice hasta llegar a pararse cuando ocurre la solidificación o endurecimiento.

Un fotoiniciador para polimerización por radicales libres debe tener una alta absorción a la exposición de una longitud de onda corta, alto rendimiento de formación de especies iniciadoras y una alta reactividad del radical hacia el monómero. Los fotoiniciadores que forman radicales libres representan el 90% de los que se usan comercialmente.

Existen dos tipos de fotoiniciadores de radicales libres, tipo I y tipo II:

- *Fotoiniciadores Tipo I:* Experimentan la escisión tras la irradiación para generar dos radicales libres. En general, sólo uno de estos radicales libres es reactivo y es el que inicia la polimerización.
- *Fotoiniciadores Tipo II:* Forman un estado excitado tras la irradiación y remueven un átomo o electrón de una molécula donante (sinergista). La molécula donante actúa entonces como la especie iniciadora para la polimerización, un sistema fotoiniciador de tipo II utiliza generalmente benzofenona.

Las lámparas de mercurio de presión media son las lámparas estándar utilizadas ya que proporcionan alta potencia y líneas de emisión donde la mayoría de los fotoiniciadores disponibles comercialmente son capaces de absorber la radiación UV.

2.3.4 ADITIVOS

Los aditivos son indispensables para la formulación de recubrimientos, tienen diferentes funciones, entre las cuales destacan:

- Estabilizadores
- Humectantes y dispersantes
- Espesantes y modificadores de viscosidad
- Antiespumantes
- Agentes de neutralización

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

La función de los humectantes y dispersantes en la formulación consiste en incorporar cargas y pigmentos en el sistema acuoso, optimizar su dispersión y estabilizarla.

Los espesantes acrílicos son dispersiones ácidas de copolímeros acrílicos con un alto porcentaje de monómeros ácidos. Al aumentar el pH y cambiar el medio ácido en un medio alcalino el polímero en la micela de la dispersión se hincha y se disuelve, desarrollando un gel con un fuerte poder de espesamiento.

Se utilizan también aditivos de control de superficie para mejorar la fluidez, la nivelación, el deslizamiento y la resistencia al rayado, estos evitan la formación de cráteres en la película. Para este caso, son empleadas las siliconas con pesos moleculares más altos.

2.4 SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS

La síntesis tradicional de monómeros acrilados de curado UV, mono y multifuncionales, consiste en la esterificación o transesterificación homogénea o

heterogéneamente catalizada entre alcoholes mono/poli funcionales y ácido acrílico/metacrílico o ésteres acrílicos correspondientes, llevada a cabo generalmente, en presencia de un disolvente apropiado para la eliminación azeotrópica del subproducto agua o alcohol, y combinaciones adecuadas de inhibidores de la polimerización. [13]

2.4.1 LA GLICERINA

El objetivo principal de este trabajo es sintetizar un monómero acrilado que asemeje las propiedades físicas del monómero comercial triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y con un costo más bajo. Por este motivo, se propuso emplear el triacrilato de glicerol (TAGOL) como sustituto del TMPTA. para obtener una formulación UV con las características físicas y de curado apropiadas.

La glicerina (figura 2.8) es un alcohol con tres grupos hidroxilos (–OH), se presenta como un líquido claro, higroscópico y olor característico. Se trata de un compuesto que no es tóxico ni irritante, es biodegradable, reciclable y presenta una serie de propiedades físicas y químicas que pueden convertirlo en un disolvente alternativo a los disolventes orgánicos convencionales. Puede utilizarse como humectante, plastificante, emoliente, espesante, medio dispersor, lubricante, endulzante y anticongelante. También se puede utilizar como ingrediente en cosmética, artículos de aseo, medicamentos y productos alimenticios; algunas de sus propiedades se muestran en el anexo A.

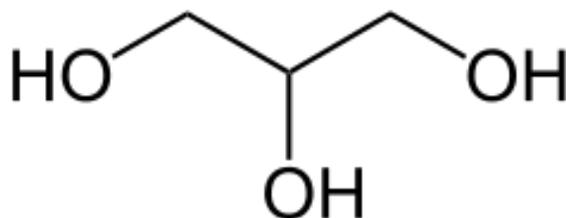


Figura 2.8. Estructura de la glicerina.

Existen varios métodos a partir de los cuáles se puede obtener la glicerina:

-
- En el proceso de producción de jabones a partir de la saponificación de ácidos grasos con sosa.
- Durante la termólisis del petróleo para la producción de propileno obteniéndose como subproducto glicerina sintética.
- Durante el proceso de la producción del biodiesel a partir del proceso de transesterificación catalítica, el cual consiste en combinar un aceite vegetal con un alcohol ligero, (normalmente metanol), generándose como residuo la glicerina. [14]

2.4.2 REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN

La esterificación es una de las reacciones más conocidas en la industria química, así como el mecanismo más utilizado para la transformación de los alcoholes en ésteres, cubre una amplia gama de reactivos y se aplica en una gran variedad de industrias: farmacéutica, cosmética, alimentaria, de plásticos y polímeros, etc.

Entre los ésteres de alcoholes y ácidos de bajo peso molecular que se fabrican en gran escala están los acetatos de etilo, de isopropilo, los butílicos y los amílicos; los cuales son disolventes importantes, sobre todo para lacas (incluyendo barnices de uñas y removedores de barniz).

2.4.2.1 GENERALIDADES

Un éster es un compuesto derivado formalmente de la reacción química entre un ácido carboxílico o un ácido inorgánico con un alcohol o fenol. Comúnmente la reacción de esterificación se da entre un ácido carboxílico ($R-COOH$) y un alcohol ($R-OH$), obteniéndose un grupo éster ($R-COO-R'$) y agua. La reacción general se muestra en la figura 2.9.

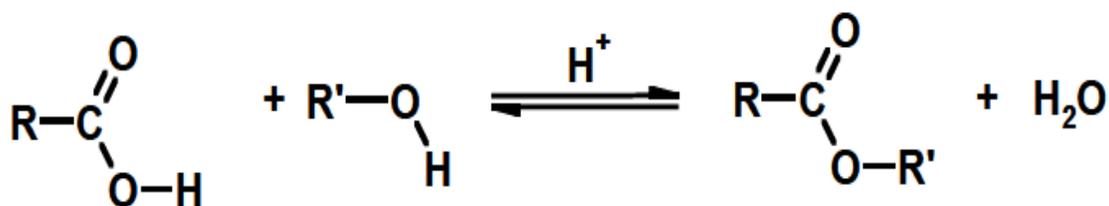
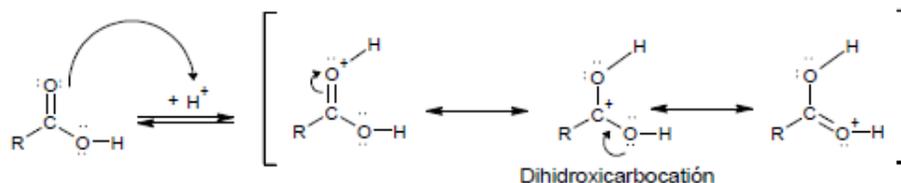


Figura 2.9. Reacción general de esterificación.

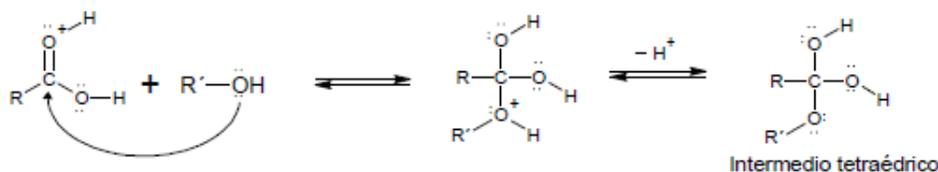
La esterificación es una reacción reversible y para favorecer el equilibrio hacia la derecha suele usarse uno de los reactivos en exceso (generalmente el alcohol) o sustraer el agua a través de destilación. [15]

El mecanismo de esta reacción (figura 2.10) se inicia con la protonación del carbonilo del ácido carboxílico lo que provoca un aumento de la electrofilia de este grupo. Posteriormente, hay un ataque nucleofílico del grupo hidroxilo del alcohol al carbonilo protonado. Finalmente, el protón migra al hidroxilo del ácido que luego es eliminado como agua.

Etapa I. Protonación del grupo carboxilo



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



Etapa III. Eliminación de agua

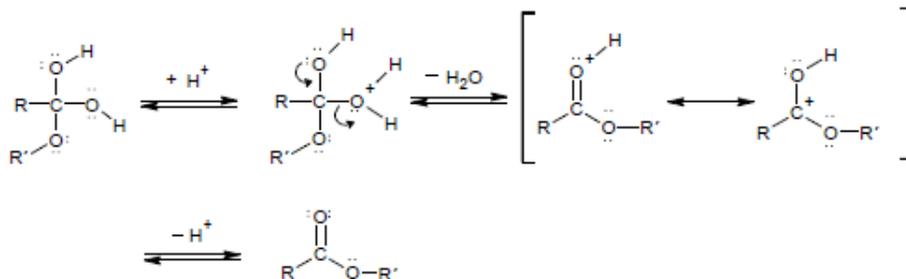


Figura 2.10. Mecanismo de reacción de esterificación ácida.

En estas reacciones, la función del catalizador es aumentar la carga parcial positiva del carbono del ácido, mediante la protonación de uno de los oxígenos del mismo. Esto se consigue con catalizadores que sean más ácidos que el propio ácido reaccionante.

Dos inconvenientes en este tipo de reacciones es que son muy lentas (de 5 a 10 h de reacción) y se producen a temperaturas mayores o iguales a 100 °C, por lo que se requiere de más energía.

2.4.2.2 SÍNTESIS DEL TAGOL POR ESTERIFICACIÓN

Este trabajo de investigación comprende el estudio de la esterificación de la glicerina con ácido acrílico para obtener un monómero acrilado multifuncional. La obtención del triacrilato de glicerol se lleva a cabo a partir de una reacción de esterificación, en este sistema se requieren tres moles del grupo acrílico por un mol de glicerina, como producto se forman tres moles de agua y una de TAGOL. La reacción en este proyecto se muestra en la figura 2.11.

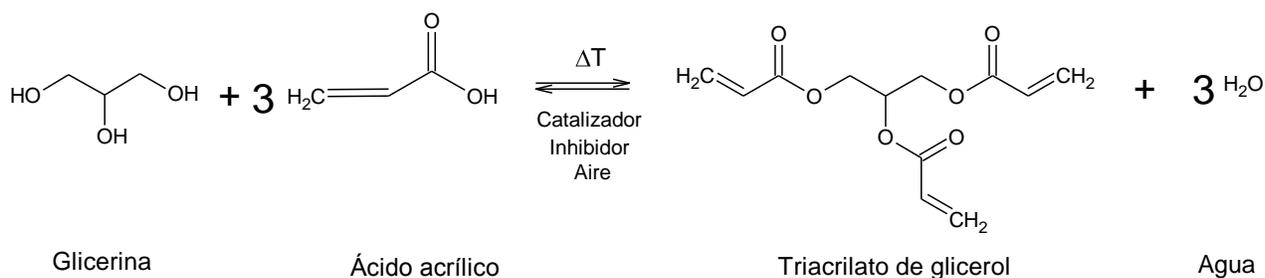


Figura 2.11. Reacción de esterificación para la obtención de triacrilato de glicerol.

La glicerina tiene tres sitios activos donde puede reaccionar, se llevan a cabo tres reacciones consecutivas antes de que el triacrilato se forme, primero se forma el monoacrilato de glicerol (MAGOL), seguido el diacrilato de glicerol (DAGOL) y finalmente el triacrilato de glicerol (TAGOL); sin embargo, si el diacrilato se forma uniendo los grupos acrílico en los extremos de la molécula de glicerina, existe un impedimento estérico para que el ion acrilato se una al grupo hidróxilo central, por

ello es de vital importancia encontrar el catalizador adecuado que eleve el rendimiento de la formación del monómero trifuncional.

Cabe mencionar que en este tipo de reacciones no siempre se forma el monómero trifuncional de interés, también una parte del alcohol puede convertirse solo en monoacrilato o diacrilato; por otra parte, durante las reacciones el monómero acrilado puede formar otros compuestos como dímeros, trímeros e incluso oligómeros de mayor peso molecular que éste.

2.4.3 CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS

Los catalizadores pueden aumentar la eficiencia de un proceso químico o disminuir el costo total del fabricante. Se han dedicado considerables investigaciones al descubrimiento de nuevos y mejores catalizadores, a pesar de ello, no se conocen bien los mecanismos de muchas reacciones catalizadas, y muchos de los catalizadores utilizados en la industria química se descubrieron mediante tanteo más que por investigación^[21].

En un estudio realizado por Pal Rammonhan et al. ^[22] se reportó la importancia en la síntesis orgánica del catalizador Amberlyst-15 debido a sus diversas aplicaciones, como reacciones de esterificación, transesterificación, acilación, halogenación, etc. La aplicación de este catalizador permite la síntesis altamente selectiva de una manera fácil y amigable con el medio ambiente.

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

2.4.4 INHIBICIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN EN LA SÍNTESIS DE MONÓMEROS ACRILADOS

En la síntesis de este tipo de monómeros, el problema principal que se presenta es la alta probabilidad de polimerización por parte de los compuestos acrilados, debido a la presencia de sus dobles enlaces altamente reactivos. Por ejemplo, un calentamiento a 142 °C del ácido acrílico provoca este fenómeno, por lo tanto, se deben utilizar combinaciones de inhibidores en cantidades de 200 a 2,000 ppm del total de la mezcla de reacción para evitar la descomposición del compuesto acrilado, las temperaturas típicas de procesamiento que varían de entre 80-130 °C.^[4] A pesar de que los inhibidores son inevitables para impedir la polimerización durante la síntesis, purificación y almacenamiento del monómero producido, éstos no deben obstaculizar la rápida polimerización una vez que sea iniciada por exposición de luz ultravioleta; por lo tanto, se debe garantizar el equilibrio adecuado entre la estabilidad y la reactividad.

Ejemplos de inhibidores incluyen la hidroquinona (HQ), el monometil éter de hidroquinona (MEHQ), el mono-terc-butil de hidroquinona, el 2,5-di-terc-butil de hidroquinona, la fenotiazina (FTZ), el catecol, la 1,4-benzoquinona, la 2,3,5,6-tetraclorobenzoquinona, etc., también se pueden usar mezclas de los mismos. Los estabilizadores fenólicos tales como MEHQ requieren la presencia de oxígeno a través del uso de aire, para una eficiente inhibición, mientras que para muchas síntesis de baja temperatura, un flujo de oxígeno por sí solo puede ser un inhibidor eficaz.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

En el presente capítulo se muestra la metodología empleada para obtener las condiciones óptimas de reacción para la producción de TAGOL a nivel laboratorio, así como los resultados obtenidos y su análisis.

La primera parte de esta sección describe los criterios que se tomaron en cuenta para establecer el sistema de reacción y llevar a cabo el desarrollo experimental, el material y equipo utilizado. También se especifican algunas precauciones que deben estar presentes durante todo el proceso de síntesis, es decir, antes, durante y después de las reacciones.

En la segunda parte se explica la metodología utilizada para la síntesis y caracterización del TAGOL, partiendo de técnicas establecidas en referencias bibliográficas, las cuales fueron cambiando conforme a los resultados obtenidos durante cada experimento. En cuanto a la caracterización del producto, se realizó de manera física: viscosidad, olor y color, además de una caracterización química mediante cromatografía de gases y por espectroscopia infrarroja.

En la tercera parte se explica el proceso utilizado para la elaboración de la formulación UV con el monómero sintetizado en cada reacción, el curado de dicha formulación junto con la del recubrimiento UV de referencia y finalmente se explica la metodología para la caracterización del recubrimiento, junto con los resultados obtenidos en cada reacción y su respectivo análisis comparativo.

3.1 SISTEMA DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DEL TAGOL

Esta fase del proyecto es una de las más trascendentes, ya que consiste en determinar el arreglo más adecuado para el sistema de reacción, que permita llevar a cabo la producción de TAGOL y maximizar la conversión de la glicerina.

Dentro de esta sección también se describen las precauciones que deben tomarse en cuenta para la prevención de accidentes en el laboratorio y velar por la integridad física de las personas que se encuentren laborando en este lugar de trabajo.

3.1.1 DESCRIPCIÓN DEL ARREGLO DEL SISTEMA DE REACCIÓN

El sistema de reacción (figura 3.1) consiste en un matraz de tres bocas donde se cargan los reactivos y es colocado sobre una mantilla de calentamiento. En la boca izquierda del reactor se introduce un termómetro para medir la temperatura de la mezcla de reacción y un tubo de vidrio que suministrará el flujo de aire; en la boca central, se coloca un agitador mecánico que consiste en una propela de metal, la agitación se lleva hasta 600 rpm. En la boca derecha se coloca un termómetro para medir la temperatura del domo; y un condensador recto, donde los vapores generados durante la reacción suben hasta este, pasan a través de él, se enfrían y se condensan; el destilado que surge de este último proceso se recupera en un matraz de bola en el que precipitan los subproductos de la reacción, agua y el ácido acrílico remanente.

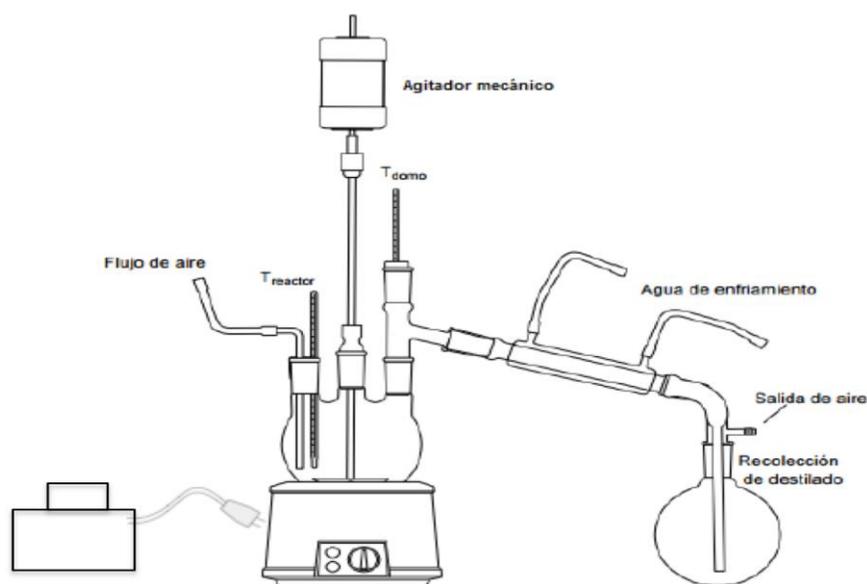


Figura 3.1. Sistema de reacción A para la síntesis del TAGOL.

En la síntesis de monómeros acrilados, el desafío más grande es impedir su polimerización, esto se presenta por altas temperaturas de proceso o por un suministro de aire inadecuado en la mezcla de reacción, por lo que es imprescindible que estos dos factores estén monitoreados de manera continua. Es muy importante resaltar que la cantidad de producto será baja si la temperatura se descontrola, ya que puede llegar a polimerizar o por el contrario, si el calentamiento es deficiente, se corre el riesgo de que no se lleve a cabo la reacción.

A continuación se describen las acciones tomadas en cuenta para determinar el arreglo del sistema de reacción:

Aire

- El suministro de aire al sistema de reacción debe ser suficiente y continuo para la activación del inhibidor y así evitar la polimerización de los compuestos acrilados.
- El aire no debe ser suministrado en exceso, el borboteo en la mezcla crea sobrepresión en el reactor y descontrol de la temperatura.

Agitación

- La agitación en la mezcla de reacción debe ser permanente con la finalidad de que los componentes se mezclen de manera homogénea y promover que la conversión de la glicerina sea alta.
- En caso de ser necesario, establecer el arreglo de un sistema en donde se puedan eliminar los subproductos de las reacciones como el agua.

La reacción de esterificación de este trabajo es reversible, pero no es necesario el uso de un agente de arrastre para eliminar los subproductos ya que estos son destilados de la reacción utilizando este sistema o posteriormente en la purificación del producto; su destilación es sencilla debido a que la temperatura del proceso está por encima del punto de ebullición del agua.

La descripción del material y equipo empleado para el sistema de reacción de esterificación se presenta en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Material y equipo empleado para la síntesis del TAGOL.

Material	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 1 matraz de tres bocas de 250 mL ▪ 1 matraz de bola de 200 mL ▪ 1 matraz Kitasato de 250 mL ▪ 1 condensador recto de 30 cm ▪ 1 embudo Büchner ▪ 2 termómetros de -10 a 150 °C ▪ 3 Trampas para condensación ▪ mangueras para agua ▪ Papel filtro ▪ Pinzas de sujeción
Equipo	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 1 bomba para agua ▪ 1 reóstato de 120 a 140 V ▪ 1 agitador mecánico
Servicios auxiliares	<ul style="list-style-type: none"> ▪ agua de enfriamiento ▪ hielo ▪ línea de aire ▪ línea de vacío ▪ corriente eléctrica

3.1.2 PREVISIONES AL OPERAR EL SISTEMA DE REACCIÓN

Previsiones antes de la reacción:

- Utilizar el equipo de seguridad adecuado para la experimentación dentro del laboratorio: bata, guantes de nitrilo, lentes de seguridad y zapatos cerrados.
- Revisar hojas de seguridad de todos los reactivos manipulados.
- Hacer la inspección física de los materiales y equipos empleados, en caso de que se encuentren en mal estado, es necesario reemplazarlos.
- Realizar las reacciones dentro de una campana de extracción.

- Sujetar todo el material de vidrio de manera apropiada para evitar rupturas.
- Sellar las conexiones del material de vidrio con parafilm y así impedir fuga de los reactivos.

Previsiones durante la reacción:

- Después de cargar los reactivos en el sistema, sellar la boca del reactor por el cual fueron suministrados.
- Verificar que no exista algún olor, de lo contrario, significa que hay una fuga en el sistema y no se debe continuar con la experimentación.
- Verificar que el suministro de aire adecuado sea constante durante toda la reacción.
- Monitorear la temperatura del reactor con la finalidad de evitar la polimerización de la mezcla.

Precisiones posteriores a la reacción:

- Al terminar la reacción, enfriar el sistema hasta temperatura ambiente sin quitar la agitación ni flujo de aire proporcionado.
- Inmediatamente después de que el reactor es retirado del sistema, tapar las bocas con tapones de goma.
- Al momento de filtrar el catalizador, es necesario que las trampas de vacío tengan hielo para evitar que los componentes volátiles se dirijan a la bomba de vacío.
- Evitar que el producto tenga contacto con la luz, ya que el riesgo de que polimerice persiste por la radiación UV.

3.2 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA SÍNTESIS DEL TAGOL

Para la realización de las reacciones de síntesis del triacrilato de glicerol se llevaron a cabo los métodos que se describen a continuación. Conforme se fueron desarrollando los experimentos, las modificaciones de las variables cambiaban

con la pretensión de hallar las condiciones óptimas de esta reacción de esterificación.

La secuencia en la que se determinaron las condiciones de reacción fue: tiempo de reacción, relación molar, variación de la cantidad de catalizador e inhibidor. Para cada uno de los experimentos la metodología se hizo de la siguiente manera:

Metodología 1 (reacciones 1, 2, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 y 17):

- Síntesis del TAGOL
 1. Se instala el sistema de reacción establecido en la figura 3.1.
 2. Se pesa la glicerina, ácido acrílico (en una campana de extracción), el inhibidor y catalizador para ser vertidos en el matraz de tres bocas.
 3. Teniendo cargado el sistema de reacción (cuidando que las conexiones no tengan fuga), se abre el flujo de aire cuidando que este sea el mínimo, es decir, que apenas se perciba un ligero burbujeo en el reactor.
 4. Se enciende el agitador mecánico hasta que alcance las 600 rpm.
 5. Se conecta la bomba de agua para que el condensador conectado al sistema funcione.
 6. Se inicia el calentamiento con el reóstato a 120 V, de la intensidad establecida de 1 a 10, se utiliza la de 5 hasta que se alcanza la temperatura de 100 °C. Es importante especificar que la temperatura dentro del reactor y de los vapores producidos son registradas cada 15 minutos con el objetivo de llevar un control y evitar que sobrepase los 105 °C, temperatura máxima a la que se permite llevar la mezcla de reacción; una vez que se ha estabilizado el sistema, el monitoreo de las temperaturas se realiza cada 30 minutos.
 7. Se mantiene la reacción en estas condiciones durante 6 horas.
 8. Transcurrido el tiempo de reacción se apaga el reóstato y se deja enfriar el sistema hasta temperatura ambiente.
 9. Se para la agitación y el flujo de aire.

- Purificación

10. Se desmonta el reactor.
11. El catalizador es removido mediante una filtración al vacío con un embudo Büchner y un matraz Kitasato.
12. Debido a que en la mezcla de reacción hay ácido acrílico remanente y subproductos, se hace una destilación a presión reducida utilizando tres trampas en las cuales se acumulará el condensado extraído. Esta destilación se realiza de 115 a 120 °C.
13. Se pesa el producto total obtenido después de la destilación.
14. Para adsorber impurezas y aclarar el color del producto, se agrega 1% p/p de carbón activado y se deja en reposo durante 48 horas.
15. El producto se filtra al vacío para quitar el carbón activado.
16. Se determinan las propiedades del monómero acrilado sintetizado (color, olor, viscosidad), se caracteriza por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) y cromatografía de gases (GC-MS). Las técnicas de caracterización se describen en el anexo B.

Metodología 2 (reacciones 3, 4, 5 y 6):

Esta metodología se empleó con el propósito de simplificar los pasos 8, 9, 10 y 11 del proceso, es decir, al término de las 6 horas de reacción, iniciar la destilación reducida sin retirar el catalizador de la mezcla y así disminuir el tiempo de la producción del TAGOL.

Esta segunda propuesta se decidió no usarse ya que todas las reacciones ejecutadas con esta metodología polimerizaron, no retirar el catalizador del resto de la mezcla significa que la reacción de esterificación continúa, por otro lado, la elevación de la temperatura hasta 115 °C para la destilación a presión reducida y la limitación de flujo de aire, impedía que el inhibidor se activara, provocando que el producto polimerizara.

3.3 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA FORMULACIÓN DEL RECUBRIMIENTO UV

La formulación de los barnices, el proceso de curado UV y las pruebas de calidad del recubrimiento se realizaron dentro del laboratorio de desarrollo de Grupo

Sánchez S. A. de C. V., empresa dedicada a la distribución de productos aplicados en la industria de artes gráficas, especializada en mercancía enfocada a la flexografía, serigrafía, rotograbado y offset, siendo este último el uso esencial para el monómero producido.

Teniendo el TAGOL sintetizado y purificado en el laboratorio, el producto se utilizó en la formulación de un recubrimiento UV, al cual se le determinan sus propiedades físicas (color, olor y viscosidad) y se compararon con las propiedades de un recubrimiento de referencia formulado con TMPTA.

Seguido de hacer la formulación del barniz UV, se realiza el proceso de curado y se establecen las propiedades físicas que posee la película curada (brillo, scratch, luz negra y viscosidad) y se comparan con los resultados obtenidos con las del curado del recubrimiento UV de referencia.

A continuación se describe el procedimiento a seguir para realizar las formulaciones, el curado de películas y las pruebas de calidad para cada recubrimiento:

1. Para el recubrimiento de referencia (UV-referencia): En un recipiente oscuro se pesan una a una las materias primas comenzando con el TMPTA.
2. Para el recubrimiento experimental (UV-GLI): En un recipiente oscuro se pesan una a una las materias primas, comenzando con el TAGOL sintetizado.
3. Se mezclan los componentes con un agitador mecánico hasta lograr una homogeneización completa, sin que haya la presencia de grumos.

4. Se determinan las propiedades de ambas formulaciones, color, olor y viscosidad.
5. Se enciende la máquina de curado UV y se determina la densidad de energía radiante que se hará incidir sobre el sustrato, esta se mide con un radiómetro. La densidad de energía radiante establecida por Grupo Sánchez para realizar las pruebas fue de 50-55 mJ/cm² con una velocidad de banda de 100 ft/min.
6. Para estas pruebas, se usa una hoja de papel con impresión en blanco y negro, que sirve como sustrato; con una espátula se toma una pequeña cantidad del recubrimiento de referencia y se coloca del lado izquierdo de la hoja, mientras que del lado derecho se pone una pequeña cantidad del recubrimiento experimental.
7. Con un rodillo del No. 4, el cual logra una película de aproximadamente 0.3 µm de espesor, se realiza el deslizamiento de ambos recubrimientos sobre la superficie de la hoja; a esta operación se le conoce como “arrastre”.
8. La película se hace pasar a través de una cama de curado mediante una banda transportadora la cual tiene lámparas de radiación UV.
9. Se realiza una inspección de las películas curadas, no se deben observar irregularidades como grumos, estrías, opacidad, etc.
10. Se realiza una prueba scratch (resistencia al rayado) con la uña, sobre ambas películas para verificar que no haya desprendimiento de la película por curado superficial.
11. Se realiza una prueba de luz con un equipo de brillo NOVO-GLOSS LITE manual 20/60°, a un ángulo de incidencia de 60° a ambas películas.
12. Finalmente, se realiza una prueba de luz negra con una lámpara de luz

negra ultravioleta, con la finalidad de conocer si la película presenta amarillamiento. Las técnicas de caracterización de los puntos 10, 11 y 12 se explican en el anexo B.

En la figura 3.2. se presenta a manera de resumen, un diagrama del procedimiento experimental utilizado en este proyecto.



Figura 3.2. Procedimiento experimental.

3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan de manera detallada los resultados obtenidos de las reacciones realizadas y su análisis para determinar las condiciones de reacción adecuadas para la síntesis del TAGOL. Los resultados se presentan conforme a la variable modificada en cada ensayo, siendo: temperatura, tiempo de reacción,

relación molar, cantidad de catalizador y cantidad de inhibidor.

3.4.1 IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA GLICERINA

Antes de comenzar con la experimentación, fue imprescindible la identificación y caracterización de la glicerina que se pretendía usar para las reacciones de síntesis del TAGOL, la glicerina o glicerol se trata de un compuesto líquido, con poca coloración, casi cristalino de grado industrial [3,4]. En la tabla 3.2 se muestran las características físicas de la glicerina utilizada.

Tabla 3.2. *Propiedades de la glicerina utilizada.*

Glicerina	
Propiedad	
Olor	Característico
Viscosidad (cP) @ 25 °C	639.74
Color	

Para su caracterización se utilizó la técnica de cromatografía de gases (GC-MS) y la espectroscopia infrarroja (FT-IR). Todas las muestras, incluyendo la glicerina pura, se inyectaron en disolución a 200 g/L, usando como disolvente acetona. El cromatograma de la glicerina se muestra en la figura 3.3, en donde se puede observar el pico de la glicerina pura en el minuto 2.765 hasta el minuto 6.0; por otra parte, el pico del disolvente que se encuentra durante minuto 1.358, se descartó ya que no es de interés. En cuanto se vayan mostrando los resultados, se podrá observar la aparición de los productos de reacción y la disminución del

pico de la GLI en los cromatogramas, los tiempos de retención de la GLI en cada reacción deben parecerse al de la figura 3.3.

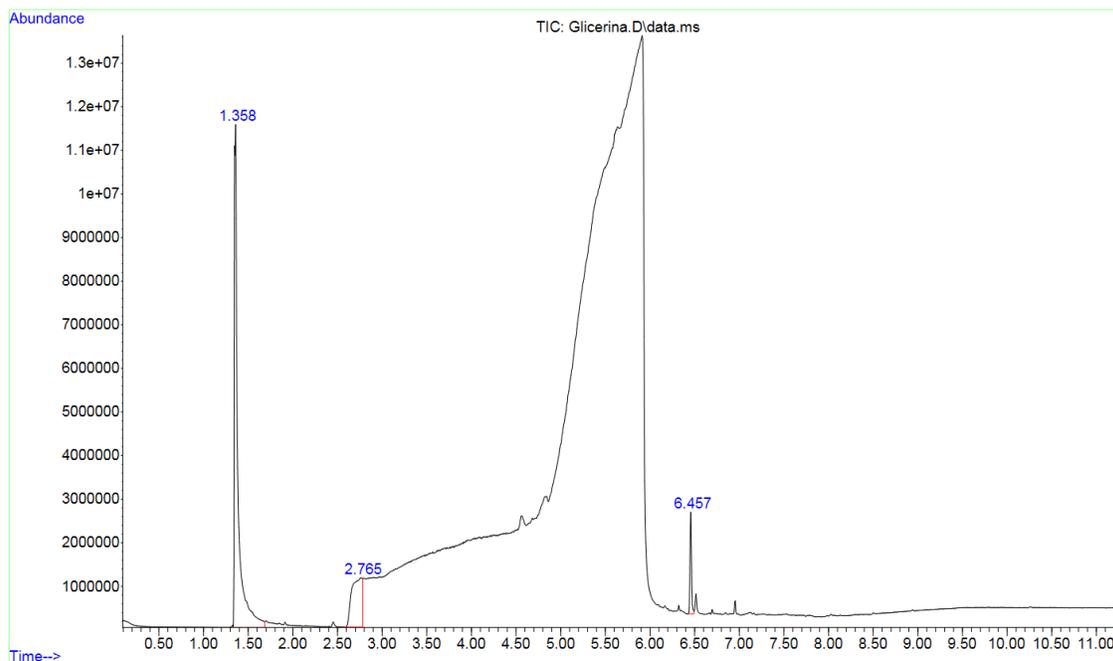


Figura 3.3. Cromatograma de la glicerina pura.

Otra manera de identificar la glicerina es mediante la espectroscopia infrarroja (FT-IR), la cual permite identificar los grupos funcionales de una estructura química, en donde cada señal dentro del espectro es característica de un grupo funcional distinto; cuando se muestren los resultados, se podrá observar la disminución del pico del grupo funcional hidroxilo (-OH) debido a la conversión de la GLI hacia el TAGOL. El espectro infrarrojo de la GLI se muestra en la figura 3.4.

El primer pico de izquierda a derecha con longitud de onda de $3,300.83\text{ cm}^{-1}$ es característico del grupo funcional hidroxilo (-OH) presente en la molécula de glicerol, también se observan las señales $2,933.06$ y $2,882.47\text{ cm}^{-1}$ los cuales representan la tensión del enlace (C-H) en los metilenos (-CH₂-) de la molécula, la señal $1,413.20$ representa la flexión de los hidroxilos (-OH), las señales $1,108.40$, $1,030.98$ y 993.74 cm^{-1} representan la tensión del enlace C-O y la señales 922.55 y 852.27 cm^{-1} representa la flexión del enlace C-H. La zona de huella dactilar

abarca desde las señales 1,413.20 hasta 480.51 cm^{-1} características de la glicerina.

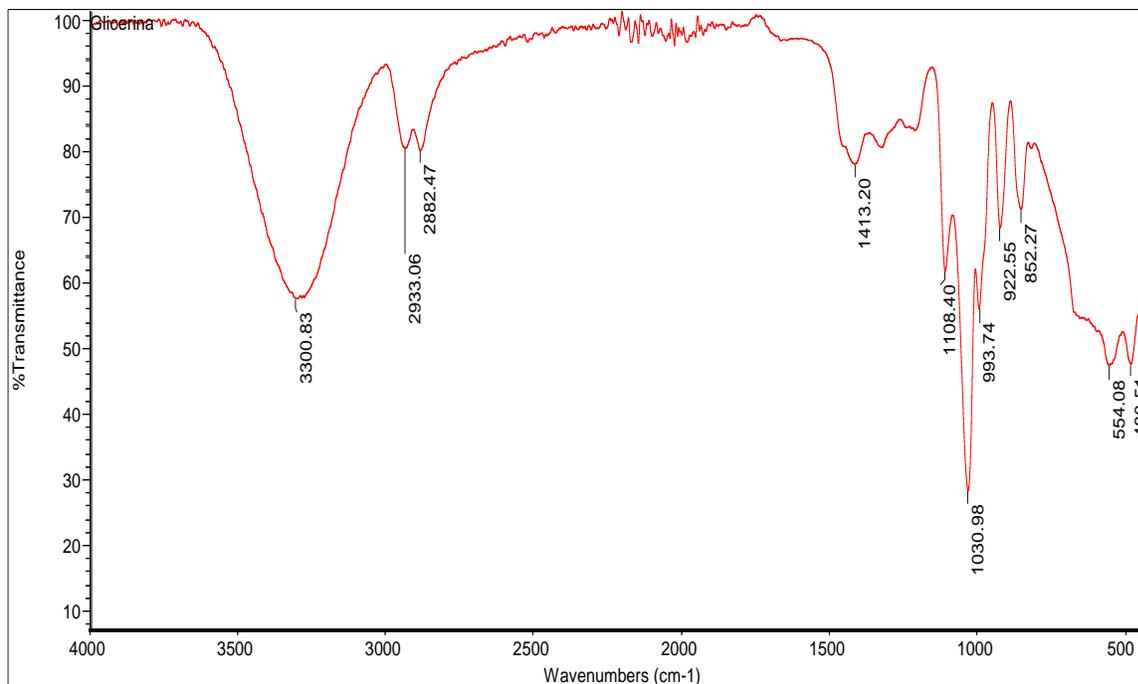
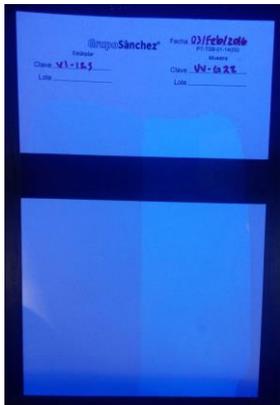


Figura 3.4. Espectro Infrarrojo de la glicerina pura.

3.4.2 PROPIEDADES DEL TRIACRILATO DE TRIMETILOLPROPANO

Antes de comenzar las reacciones de síntesis se determinaron las propiedades del TMPTA estándar y del barniz UV formulado con él, ya que este es el monómero comercial de referencia en este trabajo. En la tabla 3.3 se muestran las características físicas del monómero, del recubrimiento UV y de la caracterización de la red.

Tabla 3.3. Propiedades del monómero y del recubrimiento UV de referencia.

Monómero de referencia: Triacrilato de Trimetilolpropano (TMPTA)	
Propiedad	
Olor	Característico
Viscosidad (cP) @ 25 °C	84.68
Color	
Recubrimiento UV y película curada	
Viscosidad	261.28
Calidad de curado @ 53 mJ/cm ²	Buena
Prueba de brillo 60° Superficie negra	93.7
Prueba de brillo 60° Superficie blanca	92.4
Prueba de luz negra	

También el TMPTA se caracterizó con espectroscopia con la finalidad de analizar las señales del grupo -OH para verificar que este no se encontrará en el producto final. Cuanto menos se aprecie esta señal mayor conversión de glicerina se tendrá

y mayores deberían ser las señales del grupo éster y vinilo. Su espectro se muestra en la figura 3.5.

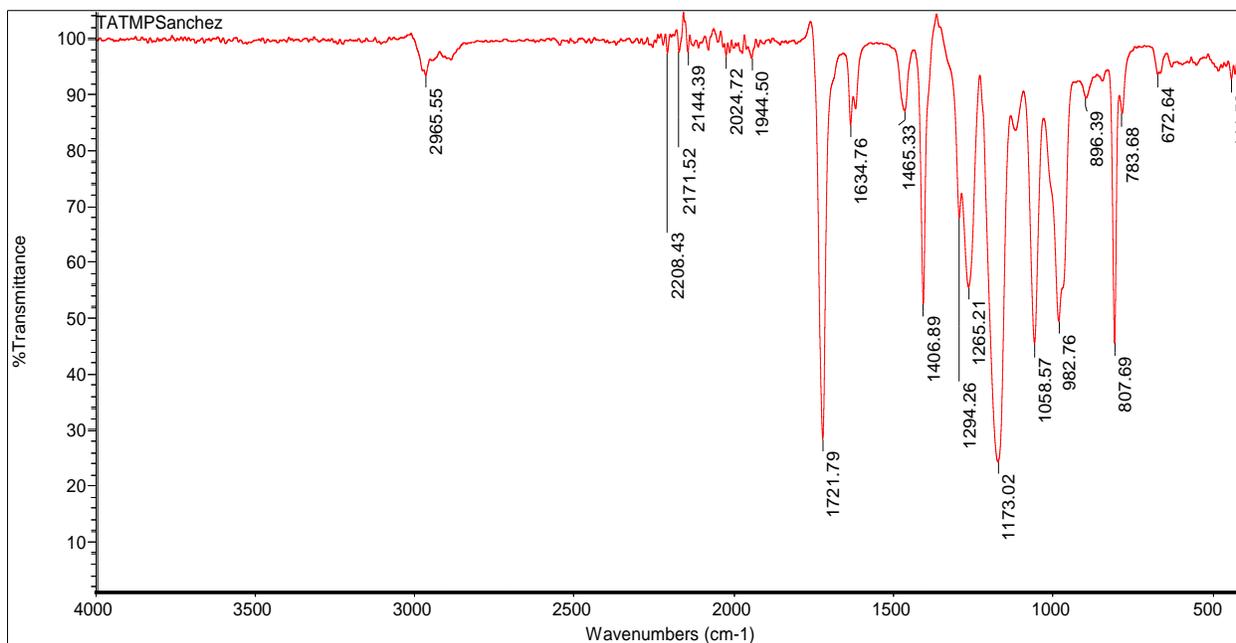


Figura 3.5. Espectro Infrarrojo del monómero TMPTA.

3.4.3 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ADECUADAS DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DEL TAGOL

Con el objetivo de establecer las condiciones de reacción adecuadas para la síntesis del TAGOL, se consideró como elemento importante la conversión de glicerina respecto a la variación de varios factores como el tiempo de reacción, relación molar, cantidad de catalizador y de inhibidor; por otro lado, garantizar que el producto obtenido posea las características apropiadas de apariencia, color, densidad y viscosidad para poder emplearse en el recubrimiento UV es aún más importante que la conversión, ya que de no alcanzarlas, la formulación UV podría tener características inadecuadas, provocando una película carente de dureza o de brillo. De esta manera se debe obtener un equilibrio adecuado entre reactividad y las propiedades del producto final.

3.4.3.1 DETERMINACIÓN DE LA RUTA DE SÍNTESIS DEL TAGOL

Se decidió realizar la síntesis del TAGOL mediante la ruta de esterificación con ácido acrílico debido a que hay poca información de síntesis de monómeros acrilados por transesterificación, la mayoría de las fuentes consultadas hacen referencia al primer mecanismo.

Se realizó una primera reacción de esterificación con el sistema de reacción expuesto en la figura 3.1 y la metodología 1, se hicieron las siguientes inferencias:

- La glicerina y el ácido acrílico se emplearon en una relación molar 1/4, es decir, se usó ácido en exceso para asegurar la formación del monómero.
- La cantidad de catalizador empleado fue de 26 g debido a que en la literatura reportan cantidades de entre 0.5–5% p/p respecto al total de la suma del alcohol y el ácido acrílico empleado en la reacción.
- El inhibidor empleado fue el MEHQ, esto debido a que es uno de los más empleados en la síntesis de monómeros acrilados y el que presenta mejor comportamiento. La cantidad empleada fue de 0.88 g (0.14% p/p respecto al total) debido a que en la literatura reportan valores de entre 0.02-0.2% p/p respecto al total de la mezcla de reacción para este tipo de reacciones.
- La temperatura de reacción se estableció de 100 °C, debido a que estas reacciones se llevan a temperaturas de entre 80-130 °C.
- El tiempo de reacción establecido fue de 5 horas ya que estas reacciones tienen tiempos de procesamiento de entre 5-10 h, por lo tanto se decidió emplear el menor tiempo posible.

En la tabla 3.4. se observan las condiciones y cantidades utilizadas con las que se realizó esta primer reacción.

Tabla 3.4. Condiciones de la reacción de esterificación 1.

Variable	Reacción 1
Glicerina (g)	150.0
Ácido acrílico (g)	472.0
MEHQ (g)	0.88
Amberlyst-15 (g)	26
Peso total de la mezcla (g)	649.18
Relación molar (GLI/AA)	¼
Temperatura de reacción (°C)	100
Tiempo de reacción (h)	5

Al término de esta reacción, el producto se filtró al vacío para remover el catalizador. Enseguida se realizó la purificación del producto, es decir, se removió el ácido acrílico en exceso y los subproductos mediante una destilación a presión reducida. Las condiciones adecuadas a las cuales se logró purificar el producto sin que existiera una reacción de polimerización, fueron a una temperatura de 120 °C, con una agitación de 600 rpm durante 2.5 h. Después de la destilación se agregó carbón activado al producto para reducir la coloración del producto sintetizado, se dejó en reposo durante 48 h y nuevamente se filtró al vacío para eliminar el carbón. Finalmente, el monómero tenía color ámbar y un ligero olor a ácido acrílico.

Al emplear el producto final en la formulación de un recubrimiento UV y realizar el curado del mismo a una intensidad de energía radiante de 53 mJ/cm², se observó notablemente que la película no curó, ya que no pasó la prueba de scratch, esto se debió probablemente a la presencia del ácido acrílico remanente en el producto, dicha situación se confirmó con el espectro infrarrojo del producto (figura 3.6); la frecuencia 3,400 cm⁻¹ indica que existe la presencia de grupos R- OH, por

lo que se reitera que aún hay grupos funcionales de la glicerina que no reaccionaron. El pico de la frecuencia $1,700\text{ cm}^{-1}$, representa $-\text{COOH}$. Finalmente, los picos que van de $1,635$ a $1,150\text{ cm}^{-1}$, presuponen que en la muestra hay ésteres $\text{R-COO-R}'$ correspondientes al MAGOL, DAGOL y TAGOL formado.

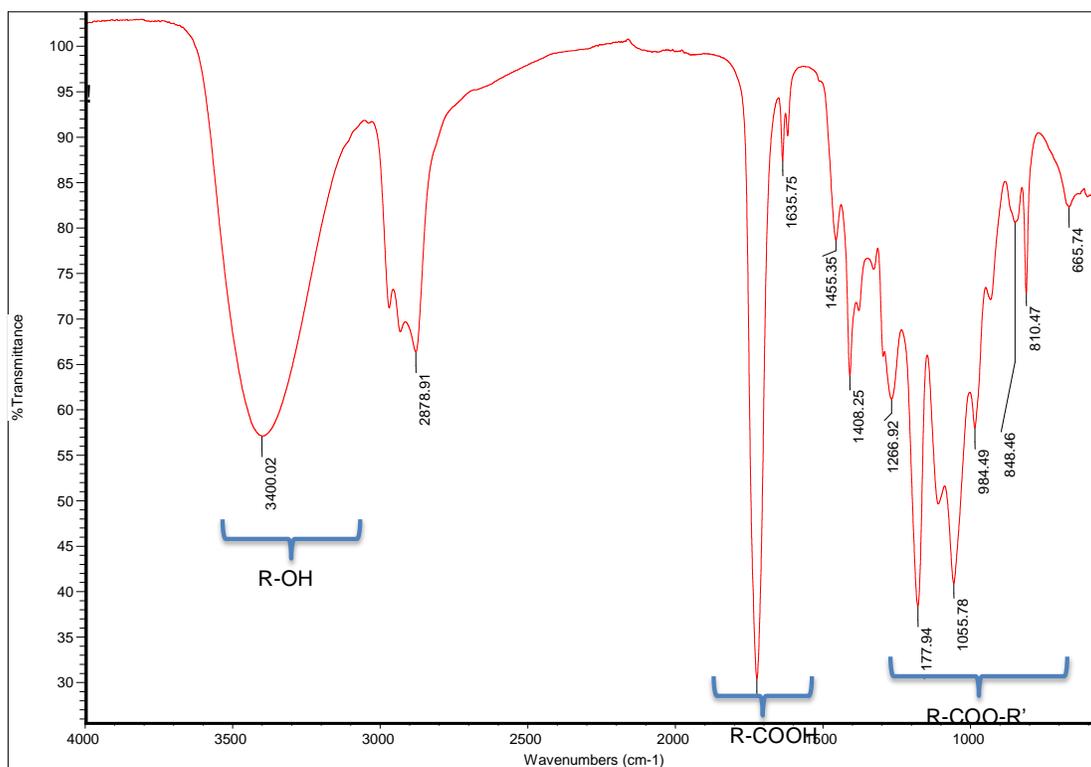


Figura 3.6. Espectro infrarrojo del monómero de la reacción 1.

En el análisis cromatográfico de esta reacción (figura 3.7) aún hay rastros de glicerina que no reaccionó con el ácido acrílico, además de presentarse un porcentaje de área mayor de DAGOL que del monómero esperado.

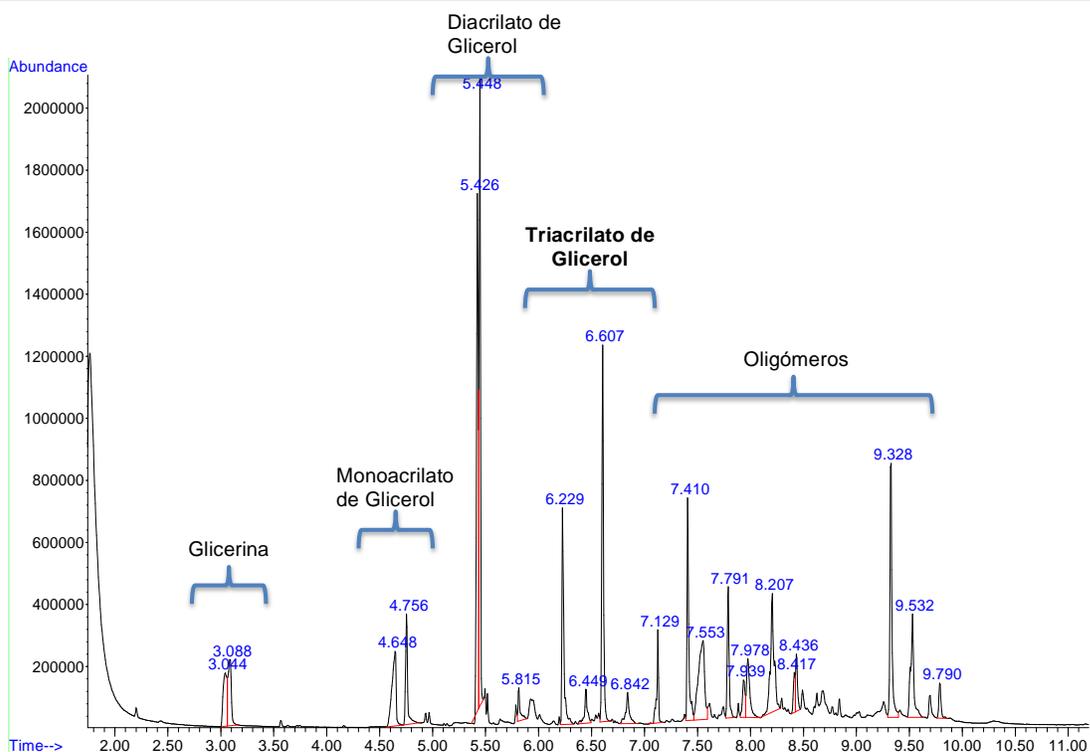


Figura 3.7. Cromatograma del monómero de la reacción 1.

Con la ayuda de estos dos análisis se explica el porqué la película de esta formulación no curó, la reacción no se llevó a cabo por completo debido a la presencia de ácido y glicerina en el monómero, además de la predominancia de DAGOL, que impidieron que el producto curara de manera adecuada.

De esta manera se prosiguió a realizar la segunda reacción utilizando la metodología 2, que consiste en llevar a cabo la destilación a vacío sin retirar el catalizador de la mezcla reaccionante con la finalidad de reducir el tiempo de producción del monómero al no desmontar el equipo para hacer cargas y descargas en el reactor, y de manera implícita dar un mayor tiempo de reacción para asegurar que los experimentos siguientes alcanzaran una mayor conversión. Este segundo experimento se llevó a cabo con las mismas cantidades de reactivos y tiempo efectivo de reacción de 5 horas, por lo que no hubo problema en la síntesis del monómero, pero en la parte de purificación el sistema polimerizó durante la primer hora de la destilación a vacío a una temperatura de 120 °C.

De esta manera, se decidió realizar una tercer reacción con la misma metodología, pero aumentando la cantidad de inhibidor MEHQ para observar el comportamiento de los reactivos durante el proceso de producción y tratar de evitar que la mezcla reaccionante polimerizara de nuevo. Esta medida no fue suficiente, el monómero polimerizó en la segunda hora de destilación.

Observando los resultados obtenidos en la reacción dos, se acordó que en la siguiente sólo se disminuiría la temperatura para la purificación a 110 °C con un tiempo de 2.5 h, lo que trajo como consecuencia la presencia de trazas de ácido acrílico remanente en la mezcla de reacción. Por esta razón, se decidió hacer una segunda destilación al vacío empleando un rotavapor, equipo empleado con el fin de evitar la polimerización (por altas temperaturas) del producto, pero nuevamente polimerizó a una temperatura de 70 °C.

En la tabla 3.5 se muestran a manera de resumen las condiciones de las reacciones 2, 3 y 4 con las respectivas modificaciones a las que se sometieron para la síntesis del TAGOL mediante la metodología 2.

Tabla 3.5. Condiciones de la reacción de esterificación 2, 3 y 4.

Variable	Reacción 2	Reacción 3	Reacción 4
Glicerina (g)	60.0	60.0	60.0
Ácido acrílico (g)	165.0	165.0	165.0
MEHQ (g)	0.75	1.0	1.0
Amberlyst-15 (g)	11	11	11
Relación molar (PETP/AA)	1/4	1/4	1/4
Temperatura de reacción (°C)	100	100	100
Tiempo de reacción (h)	5	5	5
Temperatura purificación (°C)	120 °C	120 °C	110 °C

En ninguna de las tres reacciones reportadas anteriormente se obtuvo el monómero esperado puesto que todas polimerizaron en la etapa de la destilación a presión reducida, por esta razón se descarta la metodología dos y se continúa con la técnica uno. Con estos resultados se concluye que es necesario remover el catalizador de la mezcla, de lo contrario, la reacción continúa y sin flujo de aire el inhibidor no se activa, lo que provoca la polimerización del producto.

3.4.3.2 RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA RELACIÓN MOLAR

Teniendo claro que la metodología 1 es la apropiada para la síntesis del TAGOL, el paso siguiente es hallar la relación molar adecuada de glicerina y ácido para crear un proceso más económico al minimizar la cantidad de ácido acrílico empleado, además de favorecer los resultados de las pruebas de curado, ya que, como se mostró en la primer reacción, si este reactivo se encuentra presente en el producto final, el curado no se lleva a cabo.

Tomando los resultados de la reacción 1, se decidió aumentar el tiempo de reacción a 6 h en los experimentos siguientes con la finalidad de incrementar la conversión de la glicerina y así lograr un mejor curado. En la tabla 3.6 se presentan las características del TAGOL sintetizado con diferentes relaciones molares GLI/AA.

Tabla 3.6. Características del monómero acrilado variando la relación molar.

Parámetro	Reacción 1	Reacción 5	Reacción 6
Relación Molar GLI/AA	1/4.5	1/4.0	1/3.5
Tiempo de reacción (h)	5	6	6
Viscosidad (cP), 25 °C	2,505.36	2,993.78	2,872.28
Olor	Ácido acrílico	Ligeramente a ácido	Ligeramente a ácido



Con una relación de 1/4.5 se observa un color ámbar, mientras que con las relaciones 1/4.0 y 1/3.5, el TAGOL es prácticamente incoloro. En cuanto a los valores de viscosidad, estas van disminuyendo de manera proporcional a la relación molar usada en el ensayo, esto se debe a que hay una mayor cantidad de monómero formado y no de otros productos de mayor peso molecular, como es el caso de oligómeros.

Se realizó la formulación del recubrimiento UV y las pruebas de curado para cada uno de los productos con una intensidad radiante de 52 mJ/cm², como se había mencionado anteriormente, la película de la reacción 1 no curó en el papel de impresión, mientras que las correspondientes a las reacciones 6 y 7 curaron de manera adecuada, lo cual se reflejó en la prueba de scratch. En la tabla 3.7 se presentan las características de los recubrimientos UV con variación en la relación molar.

Tabla 3.7. Características del recubrimiento UV variando la relación molar.

Parámetro	UV-G01	UV-G05	UV-G06
Relación molar GLI/AA	1/4.5	1/4.0	1/3.5
Viscosidad (cP), 25 °C	3,316.03	3,593.78	3,391.47
Calidad de curado	No curó	Buena	Buena
Brillo a 60° Superficie negra	88.3	91.9	92.2
Brillo a 60° Superficie blanca	87.4	90.5	91.4

De acuerdo con los resultados de la tabla 3.7, el recubrimiento UV que obtuvo mejor respuesta en las pruebas de curado fue el TAGOL de la reacción cuya relación molar fue de 1/3.5, por lo que para los siguientes experimentos se tomó esta referencia.

Debido a que se obtuvieron muy buenos resultados en las pruebas de curado, se decidió realizar un experimento en un reactor de 5 litros para observar el comportamiento del sistema en una escala mayor. Se tomó como referencia la reacción 6 con relación molar 1/3.5 y 6 horas de reacción. En la tabla 3.8 se presenta con más detalle las condiciones para este sistema escalado.

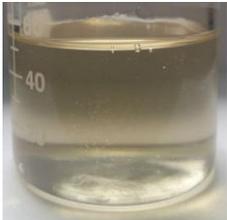
Tabla 3.8. Reacción 7, escalamiento con relación molar 1/3.5 y 6 h de reacción.

Variable	Reacción 7 (escalamiento)
Glicerina (g)	500.0
Ácido acrílico (g)	1,370.0
MEHQ (g)	5.0
Amberlyst-15 (g)	58
Peso total de la mezcla (g)	1,933.0
Relación molar (GLI/AA)	1/3.5
Temperatura de reacción (°C)	100
Tiempo de reacción (h)	6
Tiempo de purificación (h)	5

Este ensayo tomó alrededor de dos horas para alcanzar la temperatura de reacción de 100 °C, el control del flujo de aire fue más complicado, pues la cantidad de reactivos en el reactor no dejaba apreciar de manera adecuada cuánto aire era suministrado. Para la purificación se colocaron cuatro trampas para contener el ácido acrílico remanente y no perjudicar la bomba de vacío, este

proceso duró alrededor de 5 horas, pero el monómero continuaba con olor a ácido acrílico, con el propósito de que el TAGOL sintetizado de esta reacción funcionara de manera correcta en el proceso de curado, se decidió utilizar el rotavapor para eliminar las últimas trazas de AA, este tratamiento duró 30 minutos a una temperatura de 90 °C; el cromatograma y espectro infrarrojo de la reacción de escalamiento se encuentran en el anexo C. En la tabla 3.9 se muestran las características del producto final de la reacción de escalamiento.

Tabla 3.9. Características del monómero acrilado en reacción de escalamiento.

Parámetro	Reacción 7 (escalamiento)
Relación Molar GLI/AA	1/3.5
Tiempo de reacción (h)	6
Viscosidad (cP), 25 °C	2126.43
Olor	Ligeramente a ácido acrílico
Color	

Se obtuvo el monómero con color un poco amarillento y viscosidad relativamente baja en comparación de los productos sintetizados anteriormente. Se elaboró la formulación del recubrimiento UV y las pruebas de curado para este producto con una intensidad radiante de 52 mJ/cm², las propiedades del curado se presentan en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Características del recubrimiento UV de la reacción de escalamiento.

Parámetro	UV-G07
Relación molar GLI/AA	1/3.5
Viscosidad (cP), 25 °C	3099.96
Calidad de curado	Regular
Brillo a 60° Superficie negra	91.3
Brillo a 60° Superficie blanca	90.6

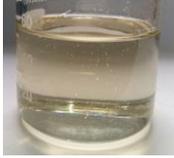
Los resultados para esta película no fueron del todo buenos, el recubrimiento no fue muy eficiente en la prueba de rasguño, logró desprenderse con cierta facilidad, pero tuvo buenos valores en cuanto al brillo. Para que tuviera un mejor resultado, Grupo Sánchez decidió modificar las cantidades de los componentes de la formulación original con el propósito de que tuviera un mejor desempeño en el curado.

Con los resultados obtenidos en este experimento a escala, se continuó la línea de trabajo en la modificación de otras variables para mejorar el proceso.

3.4.3.3 RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR

Después de haber determinado la temperatura de reacción de 6 horas y la relación molar apropiada de 1/3.5, se prosiguió a determinar la cantidad de catalizador necesaria para la síntesis del TAGOL. En la tabla 3.11. se presentan las características de los monómeros correspondientes a las reacciones realizadas en el laboratorio con diferentes cantidades de catalizador Amberlyst-15.

Tabla 3.11 Características del monómero acrilado variando la cantidad de catalizador.

Parámetro	Reacción 8	Reacción 9	Reacción 10	Reacción 11	Reacción 12
Relación Molar GLI/AA	1/3.5	1/3.5	1/3.5	1/3.5	1/3.5
Amberlyst-15 (g)	11	9	7	5	3
Viscosidad (cP) @25 °C	2,865.7	3,007.06	2,542.41	2,854.1	3,333.09
Olor	Inodoro	Ligeramente a ácido	Ligeramente a ácido	Inodoro	Inodoro
Color					

En esta serie de reacciones se obtuvieron resultados prácticamente iguales en cuanto a la conversión de glicerina, en la figura 3.8 se muestra el cromatograma de la reacción 11, la cual presentó una conversión ligeramente más alta en comparación de las demás.

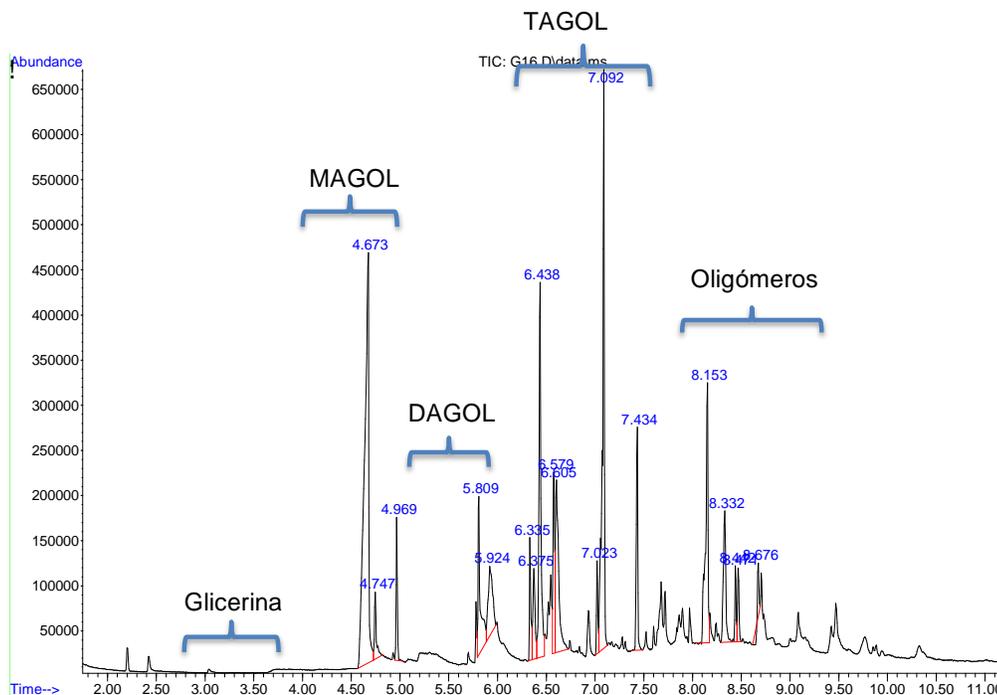


Figura 3.8. Cromatograma de reacción 11.

Como se puede observar en la figura 3.8, las fracciones corresponden al producto de la síntesis del TAGOL. En el minuto 4.673 aparece el espectro del monoacrilato de glicerol, al minuto 5.809 aparece el diacrilato de glicerol, del minuto 6.438 al 7.092 aparece el espectro del triacrilato de glicerol, que se encuentra en cantidad mayor a los demás compuestos; finalmente, a partir del minuto 8.153 se presentan los oligómeros formados durante la reacción.

De igual manera, estos productos fueron utilizados en la formulación de recubrimientos UV, en la Tabla 3.12 se presentan las características de los recubrimientos UV con variación en la cantidad de catalizador.

Tabla 3.12. Características del recubrimiento UV variando la cantidad de catalizador.

Parámetro	UV-G08	UV-G09	UV-G10	UV-G11	UV-G12
Relación molar GLI/AA	1/3.5	1/3.5	1/3.5	1/3.5	1/3.5
Amberlyst-15 (g)	11	9	7	5	3
Viscosidad (cP), 25 °C	33216.03	3537.90	2821.22	2945.6	2652.12
Calidad de curado	Regular	Regular	Buena	Buena	Buena
Brillo a 60° Superficie negra	91.9	88.6	90.3	92.2	90.9
Brillo a 60° Superficie blanca	90.5	90.4	90.7	91.4	90.6

En esta serie de reacciones en las que se modificó la cantidad de catalizador, se concluye que la que obtuvo los mejores resultados fue la formulación UV-G11, la cual utilizó 5 g para la síntesis de TAGOL, pasó la prueba de rasguño en la hoja de impresión y tuvo valores mayores de brillo tanto en superficie negra y blanca en comparación de las formulaciones restantes.

3.4.3.4 RESULTADOS EN LA VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE INHIBIDOR

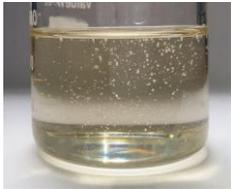
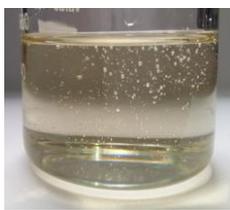
De acuerdo a los resultados en las pruebas de curado, la metodología 1, la relación molar 1/3.5 y seis horas de reacción son apropiadas para la síntesis del TAGOL; en cuanto al catalizador, 5 y 3 g funcionan adecuadamente para lograr un buen curado, por lo que el siguiente paso es definir la cantidad de inhibidor MEHQ de tal manera que sea mínima para reducir costos de materia prima y tratar de que

el monómero sintetizado se colorea lo menos posible y obtener una película incolora y más uniforme.

A pesar de que se tuvieron mejores resultados con 5 g de Amberlyst-15 en comparación con la reacción en la que sólo se añadieron 3 g, se plantea trabajar con estas dos cantidades, ya que para los fines que Grupo Sánchez utiliza el monómero, el producto obtenido en la reacción con 3 g de Amberlyst-15 tiene una buena funcionalidad, la película en el recubrimiento posee las características adecuadas para competir contra el TMPTA comercial empleado actualmente.

En la tabla 3.13 se presentan los resultados obtenidos en la modificación de cantidad de inhibidor.

Tabla 3.13. Características del monómero acrilado variando la cantidad de inhibidor.

Parámetro	Reacción 13	Reacción 14	Reacción 15
Relación Molar GLI/AA	1/3.5	1/3.5	1/3.5
Amberlyst-15 (g)	5	5	3
MEHQ (g)	0.65	0.55	0.50
Viscosidad (cP), 25 °C	2993.15	2678.72	2784.38
Olor	Inodoro	Ligeramente a ácido	Inodoro
Color			

De acuerdo con el análisis realizado por cromatografía de gases, los resultados en cuanto a la conversión de glicerina a TAGOL y oligómeros fueron más favorables para las que contenían 5 g de catalizador, mientras que la de 3 g benefició a la formación de DAGOL, por lo que se confirma que 5 g de Amberlyst-15 son los adecuados. Por otro lado, se puede trabajar con 0.55 g de MEHQ en la reacción; no se redujo más esta cantidad ya que el riesgo de que la polimerización se induzca en estas condiciones sería muy alto y no es favorable. Los cromatogramas y espectros de infrarrojo de estas reacciones G14 y G15 se presentan en el anexo C.

En la tabla 3.14 se muestran las características de las películas en las muestras de curado de las reacciones 13, 14 y 15.

Tabla 3.14. Características del recubrimiento UV variando cantidad de inhibidor de polimerización.

Parámetro	UV-G13	UV-G14	UV-G15
Relación molar GLI/AA	1/3.5	1/3.5	1/3.5
Amberlyst-15 (g)	5	5	3
MEHQ (g)	0.65	0.55	0.50
Viscosidad (cP), 25 °C	2756.3	2851.5	3011.09
Calidad de curado	Buena	Buena	Regular
Brillo a 60° Superficie negra	90.3	90.8	88.7
Brillo a 60° Superficie blanca	90.6	90.1	88.6

Las películas de los recubrimientos UV-G13 y UV-G14 fueron curadas con una intensidad de energía radiante de 52 mJ/cm², se observó que la película no curó y

no pasó la prueba de resistencia al rasguño, pero al dejar en reposo el sustrato durante unos minutos, la película ya no se desprende, con lo cual se dedujo que se requería de un tiempo de curado más amplio o de una intensidad de energía UV más alta para lograr un curado de película profundo, fue entonces que se aumentó la energía radiante a 62 mJ/cm^2 y fue así como la película logró curar y pasar la prueba de scratch. El revestimiento del barniz UV-G15, obtuvo una película con calidad de curado regular, en comparación a las dos formulaciones anteriores, UV-G15 posee una viscosidad considerablemente mayor, mientras que el brillo en las superficies negra y blanca se encontró con un nivel más bajo.

Como parte final del presente trabajo, se muestra la tabla 3.15 en donde se presenta la conversión lograda en cada reacción y la viscosidad del TAGOL sintetizado de cada experimento y la tabla 3.16 en donde se dan las propiedades de cada formulación hecha con el producto de cada reacción, lo anterior es con el objetivo de realizar una comparación global entre las reacciones realizadas en el trabajo de investigación y su semejanza con el producto comercial empleado por Grupo Sánchez.

Tabla 3.15. Conversión y viscosidad de los productos obtenidos en cada reacción.

Reacción	Área de pico de TAGOL en producto	Conversión (%)	Viscosidad (cP)
1	8,183,969	89.9	2505.36
2	-	-	-
3	-	-	-
4	-	-	-
5	5,335,279	96.3	2,993.78
6	5,875,329	96.2	2,872.28
7	8,958,572	96.0	2,126.43
8	6,735,267	94.7	2,865.7
9	9,476,631	96.6	3,007.06
10	7,693,969	97.7	2,542.41
11	4,869,600	96.1	2,854.1
12	7,594,689	98.3	3,333.09
13	5,758,992	96.6	2,993.15
14	8,635,724	98.3	2,678.72
15	3,748,291	97.1	2,784.38

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Tabla 3.16 Propiedades de formulaciones realizadas con TAGOL.

Reacción	Viscosidad @ 25 °C (cP)	Calidad del curado	Densidad de energía radiante (mJ/ cm ²)	Brillo a 60 °			
				Superficie negra		Superficie blanca	
				Referencia	Producto	Referencia	Producto
TMPTA	261.28	Buena	53	93.7		92.4	
TAGOL							
1	33216.03	No curó	52	93.7	88.3	92.4	87.4
5	3593.78	Buena	52	93.7	91.9	92.4	90.5
6	3391.47	Buena	52	93.7	92.2	92.4	91.4
7 Escala	3099.96	Buena	52	96.2	91.3	92.5	90.
8	33216.03	Regular	53	94.9	91.9	93.0	90.5
9	3537.90	Regular	53	94.9	88.6	93.0	90.4
10	2821.22	Buena	53	94.9	90.3	93.0	90.7
11	2945.6	Buena	53	93.5	92.2	92.7	91.4
12	2652.12	Buena	53	93.5	90.9	92.7	90.6
13	2756.3	Buena	62	93.5	90.3	92.7	90.6
14	2851.5	Buena	62	92.1	90.8	94.4	90.1
15	3011.09	Regular	62	92.1	88.7	94.4	88.6

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones a las que se llegó una vez completada la investigación, además de algunas sugerencias para trabajos posteriores relacionados a la síntesis del triacrilato de glicerol (TAGOL).

Las conclusiones de la presente investigación son las siguientes:

1. Se logró sintetizar un monómero acrilado trifuncional (TAGOL) que puede ser empleado en la industria de recubrimientos, este logró obtener un buen rendimiento al emplearlo en la formulación de un recubrimiento UV; este monómero contiene glicerina, materia prima que es económica.
2. Los sistemas de reacción y las metodologías propuestas para la síntesis del triacrilato de glicerol, permitieron realizar las reacciones de esterificación de forma segura.
3. Se determinaron las condiciones de reacción que permiten la mayor conversión de la glicerina a triacrilato de glicerol, las cuales son:
 - ✓ El tiempo de reacción es de 6 horas, un tiempo de reacción menor provoca conversiones más bajas.
 - ✓ La temperatura de reacción adecuada es de 100 °C. Una temperatura más alta provoca la polimerización del producto, ya sea mientras se lleva a cabo la reacción o durante su almacenamiento.
 - ✓ La relación molar GLI/AA es de 1/3.5 ya que logró conversiones altas. Usar una relación molar más alta provoca que en la purificación no se elimine por completo el ácido acrílico remanente, lo que a su vez puede causar que el producto tenga un olor desagradable y que la formulación UV no cure de manera adecuada.

- ✓ La cantidad de catalizador (Amberlyst-15) suficiente es de 5 gramos para una carga de 60 g de glicerina en el reactor, lo que representa 0.55% mol del total de la mezcla de reacción.
 - ✓ La cantidad de inhibidor (MEHQ) para esta reacción con una base de 60 g de glicerina es de 0.50 g, es decir, 0.18% mol del total de la carga total.
4. Al determinar las condiciones de reacción se logró obtener un producto con las condiciones adecuadas de color y brillo, a pesar de que la viscosidad es alta en comparación del monómero comercial.
 5. Al realizar la formulación UV con el producto de la reacción 14 se obtuvo un color similar a la formulación comercial. Al realizar el curado de la película, esta pasó la prueba de scratch, la prueba de brillo y la prueba de luz negra con resultados muy similares a la formulación UV de referencia.
 6. Debido al bajo costo de la glicerina, se logró sintetizar un monómero acrilado más económico, y por lo tanto, se obtuvo una formulación UV que no contiene COV.
 7. Con los resultados obtenidos, se logró demostrar la hipótesis de la cual partió el presente trabajo de investigación.

4.1 SUGERENCIAS

Los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación muestran que el proceso de esterificación de la glicerina es viable desde el punto de vista técnico, sin embargo, es importante realizar mejoras a este trabajo para que en futuras investigaciones se tomen en cuenta y permitan mejorar el proceso.

1. Para evitar que el producto tenga coloración por la activación del inhibidor de la polimerización, el flujo de aire suministrado durante la reacción debe ser mínimo.
2. Para mejorar la purificación se debe usar más vacío o un gas de arrastre como nitrógeno para retirar todo el ácido acrílico, puesto que en la mayoría de las reacciones se obtuvo un producto con un poco de olor a ácido acrílico.
3. Es importante continuar realizando pruebas para lograr que el proceso se vuelva lo más viable tanto técnica y económicamente, por lo tanto, se sugiere realizar un estudio económico en investigaciones posteriores.
4. Se sugiere la realización de la síntesis de TAGOL a escalas mayores, así como en planta piloto con la finalidad de establecer si el proceso es viable y se puede llevar a nivel industrial.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Schwalm, Reinold., “UV Coatings. Basic, recent developments and new applications”, Amsterdam, Elsevier Science, 2006.
- [2] Schwalm, Reinhold., “Radiation-Curing Polymer Systems”, Elsevier B.V., Polymer Science: A Comprehensive Reference, Vol. 10, 2012,
- [3] Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). *Censos económicos 2009*. Consultado el 19 de marzo de 2016.
- [4] Don Duncan, *Value, Savings and Profit in UV/EB Printing*. RadTech North America, 2011. Consultado el 16 de marzo de 2016.
- [5] Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Norma Oficial Mexicana NOM-123-ECOL-1998, que establece el Contenido Máximo Permisible de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), en la fabricación de pinturas de secado al aire libre base disolvente para su uso doméstico y sus procedimientos para la determinación del contenido de los mismos pinturas y recubrimientos. México, Distrito Federal, Gaceta Diario Oficial de la Federación, 2003.
- [6] Secretaría del Medio Ambiente. Norma Ambiental para el Distrito Federal NADF-011- AMBT-2013, que establece los Límites Máximos Permisibles de Emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles., México, Distrito Federal, Gaceta Diario Oficial de la Federación, 2013.
- [7] Ronald Golden, UCB Chemicals Corporation (2010). *Safety And Handling Of UV/EB Curing Materials*. RadTech, Health and Safety. Consultado 23 de marzo de 2016.
- [8] Shukla, V. and Bajpai, M., *Review of basic chemistry of UV-curing technology*, Pigment & Resin Technology, Vol. 33, No. 5, 2004.

[9] Fouassier, J. P. and Rabek, J. F., Radiation curing in polymer science and technology, Vol. III Polymerization Mechanisms, Inglaterra, Elsevier Applied Science, 1993.

[10] Fouassier, J. P. and Rabek, J. F., Radiation curing in polymer science and technology, Vol. IV Practical Aspects and Applications, Inglaterra, Elsevier Applied Science, 1993.

[11] Organization for Economic Cooperation and Development, Emission Scenario Documents on the Formulation of Radiation Curable Coating, Inks and Adhesives, Paris, IOMC, 2009.

[12] Ann, Jo and Willard, Kurt., *UV & EB Chemistry and Technology*, Cytec, RadTech printer's guide

[13] Kulkarni, R. D., Chaudhari, M. E. and Mishra, S., UV cure acrylate monomers: synthesis, analysis and storage, *Pigment & Resin Technology*, Vol. 42, No. 1, 2013.

[14] Nora Aimaretti, Luciana Intilángelo, et. al., Aprovechamiento de la glicerina obtenida durante la producción de biodiesel *Invenio: Revista de investigación académica*, ISSN-e 0329-3475, No. 20, 2008.

[15] Otera, J., Nishikido, J. Esterification. Methods, reactiona and aplicaciones. Alemania, Wiley-VCH, 2010.

[16] McMurry, John., *Química orgánica*, México, International Thomson Editores S.A. de C.V., 2001.

[17] Fessenden, Ralph J. y Fessenden, Joan S., *Química orgánica*, Boston EE. UU., Grupo Editorial Iberoamericana, 1982.

[18] J. Steinfeld, *Molecules and radiation: An introduction to modern molecular spectroscopy*, 2^a ed., MIT Press, Londres, 1989.

[19] Storch de García y Asensio, J. M., *Fundamentos de la cromatografía de gases*, Madrid, Alhambra, S. A., 1975.

[20] Díaz Gómez, Mauricio y Saboyá Callejas, César Augusto., *Desarrollo de un barniz de secado por luz ultravioleta para el sector de las artes graficas en Colombia*, Colombia, Universidad Nacional de Colombia, Noviembre de 2013.

[21] Avery, H.E., *Cinética química básica y mecanismos de reacción*, Barcelona, Editorial Reverté S. A., 2002.

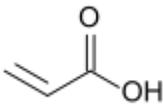
[22] Rammohan, Pal, Sarkar, Taradas and Khasnobis, Shampa., *Amberlyst-15 in organic synthesis*, India, Department of Chemistry, Archarya Jagadish Chandra Bose College, 2012.

ANEXO A. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

A.1. ÁCIDO ACRÍLICO

Es el ácido carboxílico insaturado más simple, se trata de un líquido corrosivo, incoloro y de olor penetrante. Es miscible con agua, alcoholes, éteres y cloroformo. Se produce a partir del propileno, un subproducto gaseoso de la refinación del petróleo. Por encima de los 54 °C pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire. La sustancia se polimeriza fácilmente debido al calentamiento intenso, bajo la influencia de la luz, oxígeno, agentes oxidantes tales como peróxidos u otros activadores (ácidos, sales de hierro). La polimerización descontrolada es rápida y puede ser muy violenta, generando grandes cantidades de calor que aumentarán la presión. Este aumento de presión causa el escape de vapor caliente y de polímero que puede auto incendiarse. Se han causado explosiones por polimerización descontrolada de ácido acrílico. Algunas de sus propiedades se muestran en la tabla A1.

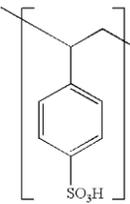
Tabla A1. *Propiedades del ácido acrílico*

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	C ₃ H ₄ O ₂
Estructura	
Peso molecular (g/mol)	72.06
Densidad a 25 °C (g/mL)	1.051
Viscosidad a 20 °C (cP)	1.3
Punto de ebullición (°C)	139
Punto de fusión (°C)	13
Punto de flama (°C)	83.77
Precio (\$/kg)	37.60

A.2. AMBERLYST-15

Catalizador en forma de gránulos de color amarillento, fuertemente ácido para reacciones catalíticas heterogéneas que incluyen un gran rango de reacciones orgánicas tales como alquilación, condensación, esterificación, eterificación, hidratación e hidrogenación. Los poros del Amberlyst-15 permiten el acceso de los reactantes líquidos o gaseosos a los iones de hidrógeno situados sobre la superficie. Sus principales propiedades se muestran en la tabla A2.

Tabla A2. *Propiedades del Amberlyst-15.*

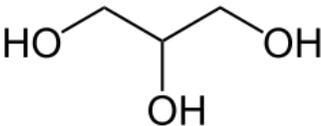
Propiedad	Valor
Fórmula molecular	$(C_{10}H_{10})_n.(C_8H_8O_3S)_m$
Estructura	
Peso molecular (g/mol)	314.39
Densidad a 20 °C (g/mL)	1.2
Viscosidad a 25 °C (cP)	No aplica
Punto de ebullición (°C)	No aplica
Punto de fusión (°C)	No aplica
Punto de ignición (°C)	427
Temperatura máxima de operación (°C)	120
Precio (\$/kg)	4,656

A.3 GLICERINA

Es un alcohol con tres grupos hidroxilos. Se trata de un líquido inodoro e incoloro, oleoso y viscoso. Se utiliza principalmente en aplicaciones farmacéuticas, pero también es adecuado para productos alimenticios y bebidas, suplementos nutricionales, productos para el cuidado personal, productos para el cuidado oral,

y en determinados usos industriales o de laboratorio. Sus principales propiedades se muestran en la Tabla A3.

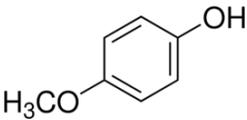
Tabla A3. Propiedades de la glicerina.

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	$C_3H_8O_3$
Estructura	
Peso molecular (g/mol)	92.09
Densidad a 20 °C (g/mL)	1.261
Viscosidad a 25 °C (cP)	1490
Punto de ebullición (°C)	290
Punto de fusión (°C)	18
Punto de ignición (°C)	350
Temperatura máxima de operación (°C)	120
Precio (\$/kg)	29.0

A.4. MONOMETIL ÉTER DE HIDROQUINONA (MEHQ)

Es un inhibidor de polimerización utilizado comúnmente en la fabricación de acrílicos. Es también un intermediario en la organosíntesis de productos agroquímicos y farmacéuticos. Puede aplicarse como estabilizador de materiales celulósicos, particularmente en la fabricación de papel y cartón que están en contacto con productos alimenticios, así como en detergentes líquidos. Estabiliza a los monómeros reactivos y previene la polimerización espontánea. El MEHQ es soluble en alcohol, éter, acetona, benceno y acetato de etilo, ligeramente soluble en agua. Sus principales propiedades se muestran en la tabla A4.

Tabla A4. Propiedades del monometil éter de hidroquinona (MEHQ).

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	C ₇ H ₈ O ₂
Estructura	
Peso molecular (g/mol)	124.14
Densidad a 20 °C (g/ml)	1.55
Viscosidad a 20 °C (Cp)	No aplica
Punto de ebullición (°C)	243
Punto de fusión (°C)	55-57
Punto de flama (°C)	110
Precio (\$/kg)	1,576

A.5. TRIACRILATO DE TRIMETILOLPROPANO (TMPTA)

Es un monómero trifuncional en estado líquido sin color usado en la manufactura de plásticos, adhesivos, pegamento acrílico, selladores anaeróbicos, recubrimientos y tintas. Es útil debido a su baja volatilidad y respuesta de curado rápido. Tiene la propiedad de ser resistente a los efectos climáticos, químicos, agua y abrasiones. Los productos finales incluyen revestimientos, discos compactos, pisos laminados, polímeros de hormigón, polímeros dentales, litografía, tipografía, serigrafía, elastómeros, faros de automóviles, acrílicos y componentes de plástico para la industria médica. Sus propiedades principales se muestran en la Tabla A5.

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

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	C ₁₅ H ₂₀ O ₆
Estructura	
Peso molecular (g/mol)	296.32
Densidad a 20 °C (g/mL)	1.06
Viscosidad a 20 °C (cP)	105
Punto de ebullición (°C)	390
Punto de fusión (°C)	No encontrada
Punto de flama (°C)	194
Precio (\$/kg)	52.41

ANEXO B. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

B1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS Y DE LAS FORMULACIONES

Para recabar la información acerca de la composición química de materias primas, monómeros acrilados y formulaciones, se lleva a cabo una caracterización química, la cual sólo arroja resultados cualitativos acerca de las estructuras presentes en los compuestos anteriormente mencionados.

Con el propósito de caracterizar los productos de reacción de los ensayos realizados durante esta investigación, se empleó la cromatografía de gases acoplada a masas y la espectroscopia infrarroja, con la finalidad de conocer la conversión lograda en cada experimento y así encontrar las condiciones de reacción más eficientes para sintetizar triacrilato de glicerol. A continuación se describe cada una de las técnicas de caracterización adoptadas en este trabajo:

B1.1. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

La espectroscopia es el estudio de las interacciones entre la energía radiante y la materia. Las longitudes de onda a las cuales un compuesto orgánico absorbe energía radiante dependen de la estructura del compuesto ^[17].

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta espectroscopia son las siguientes:

1. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.

2. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos
3. A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares.
4. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varios componentes.
5. Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva. [18]

Esta técnica es la mejor manera de identificar grupos funcionales en una molécula. Mide la absorción por una sustancia de la radiación en la región de 4,000 a 400 cm^{-1} , es decir, radiación infrarroja desde los 2.5 a 16 μm (1 μm = 10^{-4}cm).

El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de longitud de onda o de frecuencia, contra el por ciento de transmitancia (%T) o absorbancia (%A). Cuando una muestra no absorbe radiación a una longitud de onda en particular, se registra como un 100 %T (idealmente). La absorción de radiación a una longitud de onda dada origina un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción.

Los compuestos presentes en la muestra tiene una diferente afinidad hacia la fase estacionaria, lo que permite su separación: los componentes fuertemente retenidos por esta fase se moverán lentamente en la fase móvil, mientras que los débilmente retenidos lo harán rápidamente. Un factor clave en este equilibrio es la presión de vapor de los compuestos (en general, a mayor presión de vapor, menor tiempo de retención en la columna). Como

consecuencia de esta diferencia de movilidad, los diversos componentes de la muestra se separan en bandas que pueden analizarse tanto cualitativa como cuantitativamente mediante el empleo de los detectores seleccionados. El equipo utilizado para este análisis fue el espectrofotómetro Nicolet IR200 FT-IR Thermo Scientific (Figura B.1), el cual tiene un rango espectral de 7800 a 375 cm^{-1}

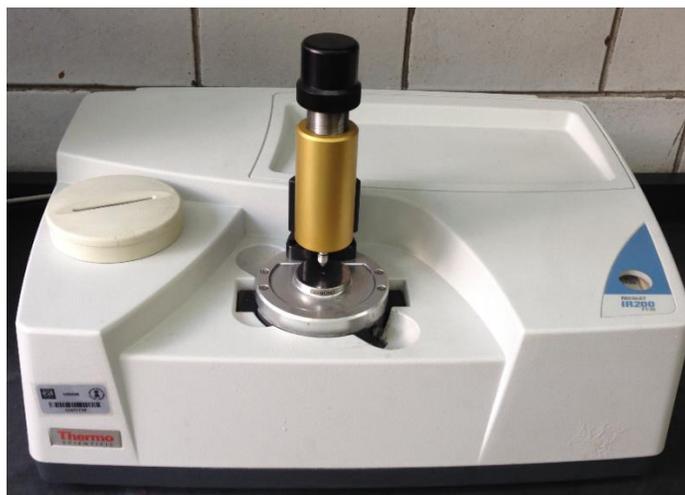


Figura B.1. Espectrofotómetro NICOLET IR200 FT-IR Thermo Scientific.

B1.2. Cromatografía de gases

Esta técnica se emplea para confirmar la presencia o ausencia de un compuesto en una muestra determinada. Esto se lleva a cabo por comparación del cromatograma de la sustancia pura con el de la muestra, siempre que las condiciones para la obtención de ambos sean idénticas. También se utiliza la cromatografía de gases para establecer la cantidad de componentes presentes en una muestra, empleando curvas de calibración de los correspondientes patrones.

En cromatografía de gases, la muestra se inyecta en la fase móvil, (generalmente helio o nitrógeno). El gas portador arrastra a los componentes a lo largo de la fase

estacionaria que se encuentra en una columna, donde los procesos de retención y liberación de los componentes a distintas velocidades se producen de forma paulatina y sucesiva.^[19]

B1.3. Espectroscopia de masas

La Espectrometría de Masas es una poderosa técnica microanalítica usada para identificar compuestos desconocidos, cuantificar compuestos conocidos, y para elucidar la estructura y propiedades químicas de moléculas. La detección de compuestos puede ser llevada a cabo con cantidades pequeñas de muestra y obtener información característica como el peso y algunas veces la estructura del analito. En la técnica clásica de impacto electrónico (*electron ionization EI*), algunas de las moléculas ionizadas del analito “explotan” en una variedad de fragmentos ionizados, el patrón de fragmentación resultante así como los iones residuales constituyen el *espectro de masas*.

El proceso de análisis por espectrometría de masas comienza en llevar el compuesto a analizar a fase gaseosa. Ya que las moléculas neutras difunden en forma aleatoria por la fuente de ionización, solo una porción es ionizada.

En el proceso de ionización se transfiere energía a la molécula neutra en estado de vapor, dándole suficiente energía para expulsar uno de sus electrones y de ese modo tener una carga residual positiva. Este proceso produce un ion con carga positiva y un electrón suelto. El rompimiento de varios enlaces químicos permite la producción de fragmentos de ion cuya masa es igual a la suma de las masas atómicas de un grupo de átomos que retienen la carga positiva durante el proceso de fragmentación.

Después de producir los iones, el siguiente paso es su análisis en el analizador de iones de acuerdo a su relación masa/carga (m/z). Los iones tienen una carga eléctrica que les permite ser controlados por campos eléctricos; son separados por su valor m/z en el analizador de masas de acuerdo a su abundancia. Existen diferentes tipos de analizadores de masas: magnéticos, de cuadrupolo, trampa de iones cuadrupolo, trampa de iones magnética, o tiempo de vuelo (*time-of-flight*).

B1.4. Cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS)

La asociación de las dos técnicas, GC (“Gas Chromatography”) y MS (“Mass Spectrometry”) da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación e identificación de mezclas complejas. En resumen, una mezcla de compuestos inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados, que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas.

En este proceso, el espectrómetro de masas, además de proporcionar los espectros, actúa como detector cromatográfico al registrar la corriente iónica total generada en la fuente iónica, cuya representación gráfica constituye el cromatograma; la corriente iónica generada por todos los iones da lugar a un pico de área proporcional a la concentración del compuesto detectado. El equipo utilizado para este análisis se presenta en la figura B.2, el cual se trata de un cromatógrafo Agilent 6890 N.



Figura B.2. Cromatógrafo Agilent 6890 Thermo Scientific

CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA CURADA

La caracterización de la película curada se limita al análisis de las propiedades físicas y mecánicas y su respuesta a los efectos de los productos químicos o impactos físicos, sobre la superficie del revestimiento. A continuación se enlistan las técnicas para realizar el estudio de funcionamiento para cada recubrimiento.

B.2.1 Resistencia al rayado o “scratch”

Esta prueba es de tipo mecánica, consiste en pasar de manera vertical con las uñas de una persona con el propósito de simular las condiciones a las que se enfrentará el revestimiento, el cual puede recibir rasguños, golpes o contacto con superficies filosas.

Cuando una superficie no está curada por completo, el rayado es notable y se dice que la película está tierna o blanda debido a que la luz UV no logró penetrar en toda la película y no se pudo activar el proceso de polimerización por radicales libres, también puede ocurrir que los compuestos acrilados no son lo suficientemente reactivos como para activar el entrecruzamiento.

B.2.2 Prueba de brillo óptico

El brillo es la cantidad de flujo de luz que emite un determinado cuerpo sin dispersarla. En este sentido, el flujo luminoso está sujeto a cuántas partículas que se hallan en determinada cantidad de espacio (superficie) y, en relación al tiempo, son capaces de emitir luz.

La intensidad de la luz reflejada depende del material y del ángulo de iluminación. En los objetos no metálicos (pinturas, plásticos), la cantidad de luz reflejada aumenta con el incremento del ángulo de iluminación. El resto de la luz iluminada penetra en el material y es absorbida o ligeramente difuminada dependiendo del color.

Para poder diferenciar claramente las superficies desde altamente brillantes hasta mates, se normalizaron 3 geometrías, es decir, se definieron 3 rangos y 3 ángulos

de medida descritos en la tabla B1:

Tabla B.1. Geometrías para determinación de cantidad de brillo

Brillo	Valor de 60°	Se mide con
Medio	10 hasta 70	Geometría 60°
Alto	>70	Geometría 20°
Mate	<10	Geometría 85°

Esta prueba verifica que la superficie curada refleje el brillo de la luz que incide sobre ella, es decir, mide la capacidad de una superficie para reflejar la luz (brillo). La medida de un brillo aceptable se estima en 60° como mínimo y puede llegar hasta 90° en excelentes casos. En este trabajo de investigación se utilizó un equipo de brillo manual NOVO-GLOSS LITE 20/60°. Normalmente las mediciones se hacen a un ángulo de incidencia de 60° sobre la superficie del sustrato tal como se muestra en la figura B.3. De esta manera cuando una película es opaca o está muy rayada presenta valores de brillo muy bajos.

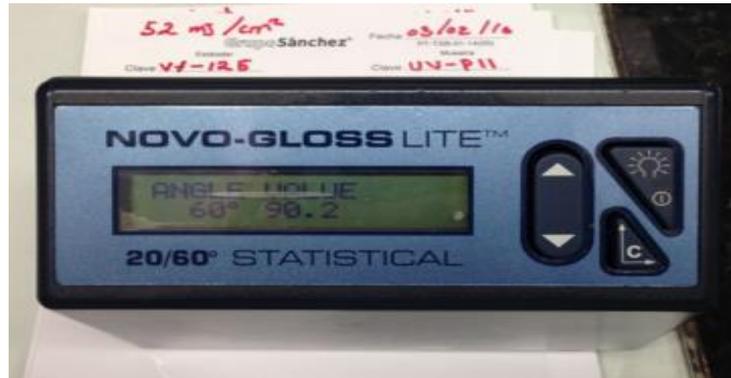


Figura B.3. Brillómetro empleado para la medición de brillo.

Esta prueba se realiza en un cuarto oscuro para observar la superficie del sustrato bajo el efecto de la luz negra ultravioleta, la cual da un aspecto fluorescente. Esta prueba nos da información sobre el envejecimiento de la película, es decir que tan amarillenta se encuentra la superficie. Mientras menos

brillo tenga la película bajo la luz negra, más amarillenta se encuentra. En la figura B.4 se muestra el equipo empleado

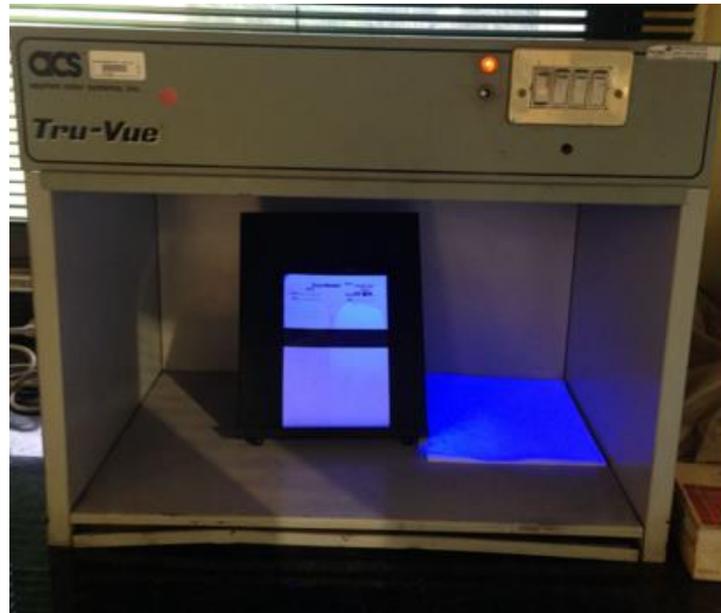
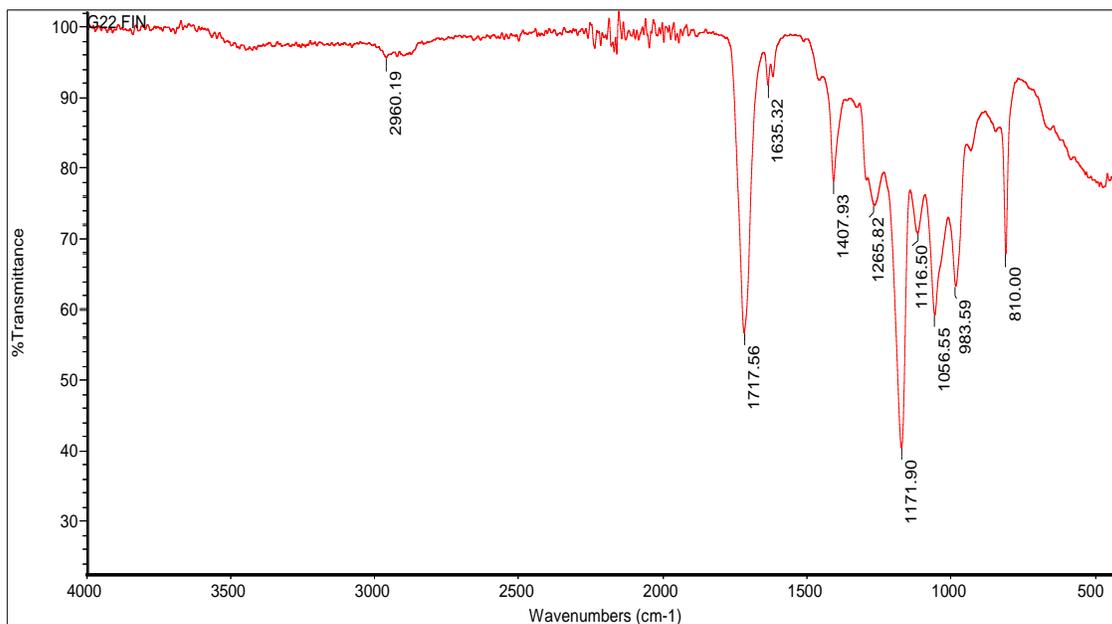


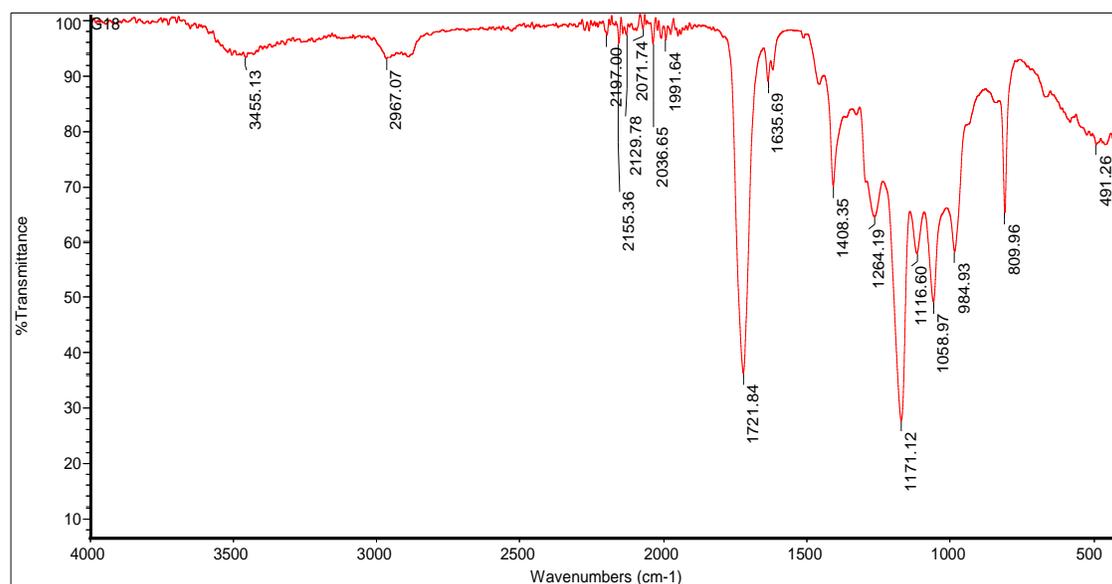
Figura B.4. Equipo empleado para la inspección visual en luz negra

ANEXO C. ESPECTROS INFRARROJOS Y CROMATOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

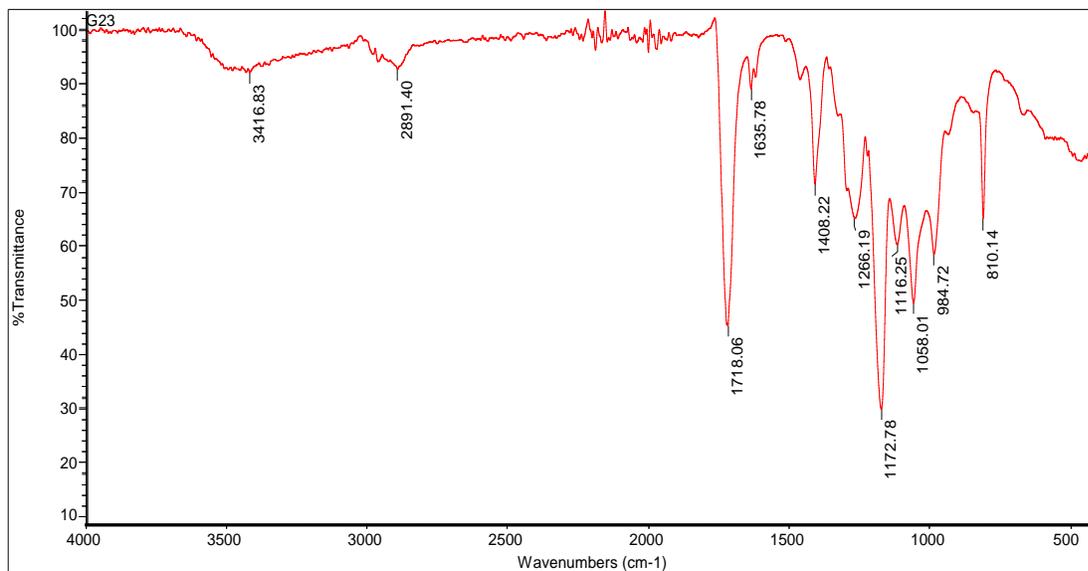
ESPECTRO INFRARROJO DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN 7



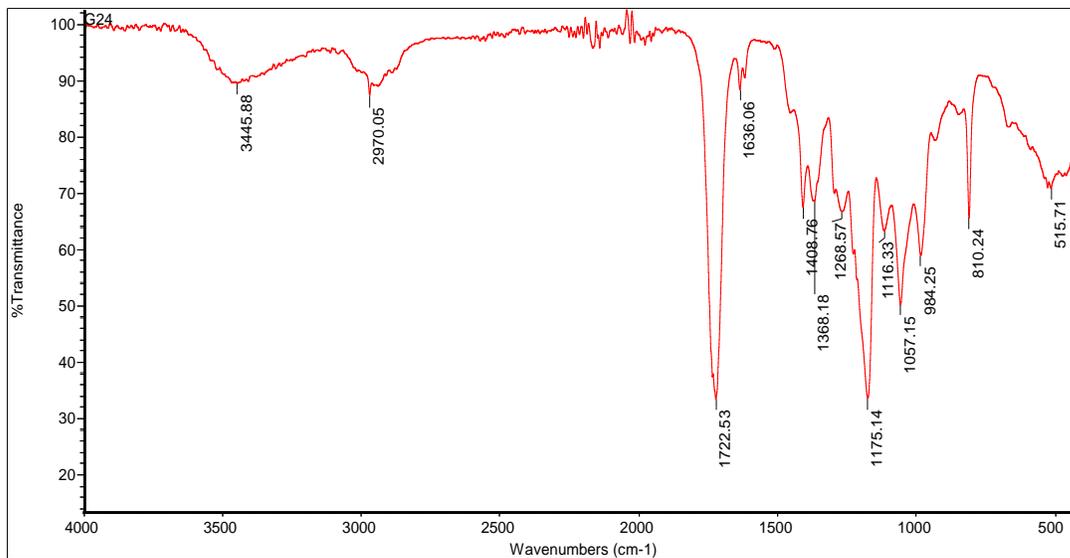
ESPECTRO INFRARROJO DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN 9



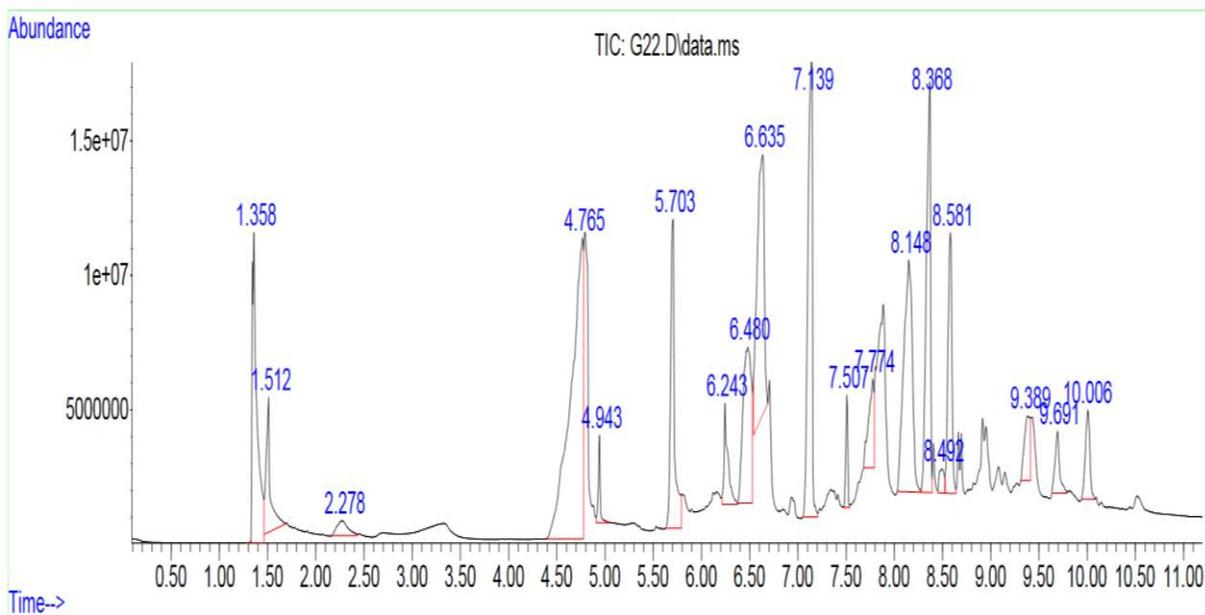
ESPECTRO INFRARROJO DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN 14



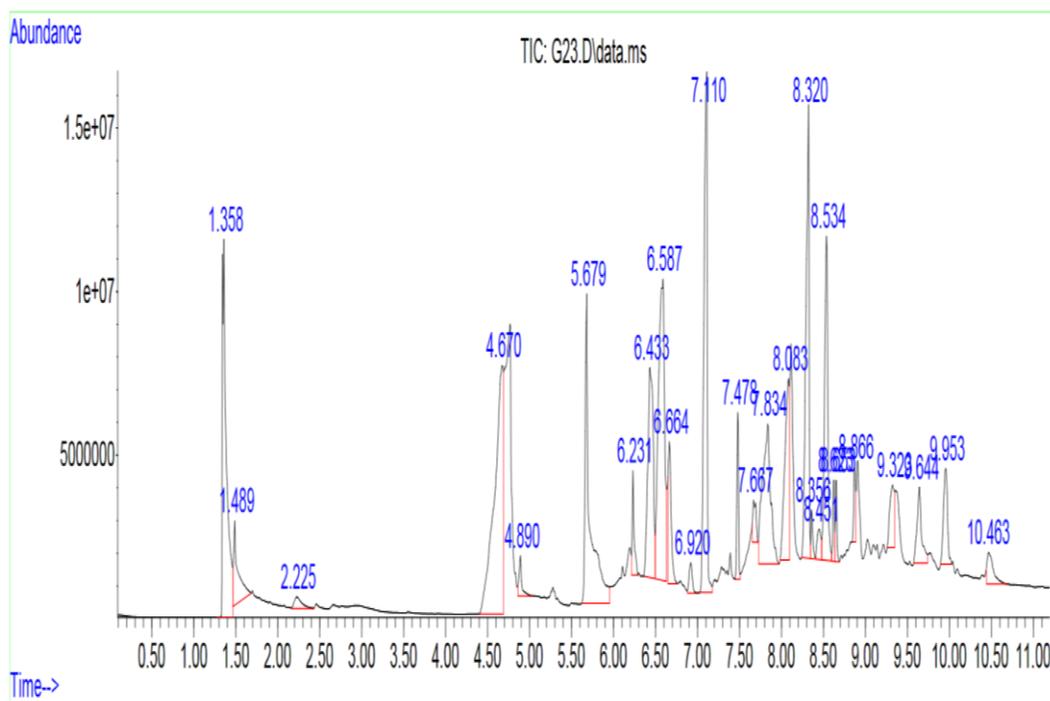
ESPECTRO INFRARROJO DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN 15



CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN G7



CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN G14



CROMATOGRAMA DEL PRODUCTO DE LA REACCIÓN G15

