



# Universidad Nacional Autónoma de México

## Facultad de Estudios Superiores “Zaragoza”

Determinación de las condiciones de reacción para la  
síntesis de la resina epóxica acrilada líquida para su  
uso en la formulación de recubrimientos de curado UV.

T E S I S

Que para obtener el título de  
INGENIERO QUÍMICO

Presenta:

Juárez Flores Jesús Enrique

Director de tesis: Dr. M. Javier Cruz Gómez



CUIDAD DE MÉXICO.

AÑO 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México






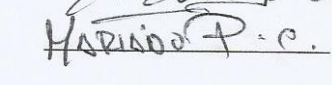

**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**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	DRA. ELOISA ANLEU AVILA	
VOCAL	DR. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ	
SECRETARIO	M. EN I. ESTEBAN MINOR PÉREZ	
SUPLENTE	M. EN I. CRESENCIANO ECHAVARRIETA ALBITER	
SUPLENTE	DR. MARIANO PÉREZ CAMACHO	

SITIO DE DESARROLLO DEL TEMA: Laboratorio E-212, Departamento de Ingeniería Química  
Conjunto E, Facultad de Química, Ciudad Universitaria.

ASESOR DEL TEMA: Dr. M. Javier Cruz Gómez

SUSTENTANTE: Jesús Enrique Juárez Flores

A mis padres con todo mi amor y respeto  
Por siempre estar apoyándome  
Y ser un ejemplo para mí.

## **Agradecimientos**

A mis hermanos José y Viridiana que aunque no lo parezca, los quiero y aprecio mucho. Muchas gracias por estar ahí para mí y aguantar todos mis desplantes de furia y locura que me dan.

A mis abuelitos, por siempre estar pendientes de mis estudios, y darme su amor.

A mis amigos Fernando, Pepe y Rafa por estar ahí para mí y brindarme su amistad. Carnales son lo máximo, gracias a ustedes el bacho fue de mis mejores épocas y siempre se los voy a agradecer.

A Jenny, Ivonne, Haide, Rubio y demás compañeros de la universidad. Gracias por estar ahí para apoyarme en los momentos buenos y malos, y soportar todas y cada una de mis tonterías, por haberme dado su tiempo. Y aunque sé que algunos de ustedes no verán esto, siempre los llevaré en la mente.

A la Facultad de estudios superiores Zaragoza que me vio crecer como ingeniero, y me dio las herramientas para poder ejercer mi profesión de la mejor manera posible.

Al Dr. Javier Cruz por darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio y pertenecer a ese gran equipo de trabajo.

A la ingeniera Ema Gladiola que me apoyo y me brindo su amistad durante el desarrollo de este proyecto.

A Grupo Sánchez por darme la oportunidad de realizar las pruebas de mis resinas en sus instalaciones.

A mis compañeros del laboratorio que hicieron de mi más amena y divertida mi estancia en el labo. Muchas gracias.

## **Dedicatoria**

Esta tesis es un trabajo que no hice yo solo, es un trabajo que fue gracias al apoyo de muchas personas muchas personas que aportaron cosas buenas, cosas malas y mucho conocimiento a esta cabezota loca que tengo.

A las primeras personas que les quiero dedicar este trabajo es a mis padres Joel y Elvira. Porque este logro es principalmente suyo.

A Joel Juárez porque no solo eres mi padre, sino también eres mi mejor amigo y un gran ejemplo de vida. Padre siempre te estaré agradecido por todo el apoyo y amor que me has brindado.

A Elvira Flores que eres mi madre y la mujer más valiente y amorosa que conozco. Madre gracias por enseñarme a confiar en mí mismo y que puedo lograr todo lo que me propongo.

Al Dr. Néstor Noé López Castillo (QEPD) por ser un gran profesor y un buen amigo. Néstor siempre te voy a agradecer todo lo que me enseñaste en el tiempo que pude conocerte. Porque a pesar lo difícil era tu día siempre te mostrabas optimista, y me enseñaste a enfocar mis ideas de la manera correcta. Gracias por cada una de las pláticas y consejos.

Esta investigación fue posible gracias al apoyo del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM con clave IT102016, titulado Determinación de las condiciones de reacción para la síntesis de la resina epóxica acrilada líquida para su uso en la formulación de recubrimientos de curado UV.

# Índice

Abreviaturas .....	ix
Resumen.....	xi
<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Objetivo General .....</b>	<b>4</b>
<b>1.2 Objetivos particulares .....</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Hipótesis del trabajo.....</b>	<b>4</b>
<b>CAPITULO II: MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Resinas epóxicas. ....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Tipos de resinas.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.1. Resinas epóxicas líquidas.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.2 Resinas epóxicas sólidas .....</b>	<b>9</b>
<b>2.3 Resinas acrílicas.....</b>	<b>10</b>
<b>2.3.1 Catalizadores.....</b>	<b>12</b>
<b>2.3.2 Reacción de acrilación de la resina diglicidil éter de bisfenol A.....</b>	<b>13</b>
<b>2.3.3 Mecanismo de inhibición en presencia de oxígeno.....</b>	<b>14</b>
<b>2.4 Componentes de un barniz.....</b>	<b>17</b>
<b>2.4.1 Oligómeros.....</b>	<b>17</b>
<b>2.4.2 Monómeros .....</b>	<b>19</b>
<b>2.4.3 Fotoiniciador.....</b>	<b>20</b>
<b>2.4.4 Aditivos .....</b>	<b>23</b>
<b>2.5 Formulaciones de barnices convencionales .....</b>	<b>23</b>
<b>2.6 Barnices de sobreimpresión .....</b>	<b>24</b>
<b>2.7 Proceso de curado .....</b>	<b>27</b>
<b>2.7.1 Radiación UV .....</b>	<b>30</b>
<b>2.8 Equipo de curado .....</b>	<b>31</b>
<b>2.9 Tecnología de recubrimientos UV.....</b>	<b>33</b>
<b>2.9.1 Aplicaciones de los recubrimientos.....</b>	<b>35</b>
<b>2.9.2 Ventajas y desventajas .....</b>	<b>36</b>
<b>2.10 Recubrimientos UV en el mercado .....</b>	<b>37</b>



2.11 Seguridad al medio ambiente y a la salud.....	38
<b>CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL y RESULTADOS .....</b>	<b>41</b>
3.1 Descripción del sistema de reacción .....	41
3.2 Procedimiento experimental.....	45
3.2.1 El procedimiento experimental que se planteo es el siguiente:.....	45
3.2.2 Metodología empleada para la formulación de un barniz de curado UV .....	47
3.3 Resultados.....	49
3.3.1 Caracterización del producto.....	52
3.3.2 Dilución de la resina .....	52
3.3.3 Formulación del Barniz.....	53
3.4 Observaciones adicionales.....	54
<b>CAPITULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS .....</b>	<b>58</b>
4.1 Características de la resina epóxica .....	58
4.2 Experimentación para determinar las condiciones de reacción. ....	59
4.2.1 Serie de reacciones 1.....	59
4.2.2 Serie de reacciones 2 .....	63
4.2.3 Serie de reacciones 3 .....	70
4.2.4 Serie de reacciones 4.....	75
4.3 Condiciones de reacción adecuadas para la síntesis de una resina epóxica acrilada líquida.....	80
4.4 Escalamiento a nivel laboratorio.....	82
4.4.1 Serie de reacciones de escalamiento .....	82
<b>CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>87</b>
<b>Anexo A: propiedades físico químicas.....</b>	<b>93</b>
<b>Anexo B: Determinación del índice de oxirano.....</b>	<b>97</b>
<b>Anexo C: Espectros infrarrojos y cromatogramas HPLC de los productos de reacción .....</b>	<b>99</b>

## Abreviaturas

MEHQ=Monometiléter de hidroquinona

TEA=Trietilamina

DGEBA= Diglicidiléter de bisfenol A

DAMEG= diacrilato de monoetilenglicol

DADEG= diacrilato de dietilenglicol

TATMP= triacrilato de trimetilolpropano

VOC= componentes orgánicos volátiles (por sus siglas volátiles volatile organic compound)

HPLC= Cromatografía líquida de alta resolución

FT-IR= Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

UV= Ultravioleta

UV/EB= Energía ultravioleta y haces de electrones

NaOH= Hidróxido de sodio

HCl= Ácido clorhídrico

NaCl=cloruro de sodio

ECH-BPA= Epiclorhidrina-bisfenol A

LER= Resina epóxica líquida (Liquid epoxy resin)

SER= Resinas epóxicas sólidas (Solid epoxy resin)

EEW= Peso equivalente epóxico, (epoxide equivalent weight)

## Resumen

El presente trabajo describe el proceso para la obtención de una resina epóxica acrilada líquida a partir de una resina epóxica de diglicidil éter bisfenol A (líquida) y ácido acrílico mediante una reacción de adición por apertura de anillo epóxico. Para la síntesis de esta resina se determinó que el catalizador idóneo sería la Trietilamina (TEA) y como inhibidor de la polimerización el monométil éter de hidroquinona (MEHQN), la obtención de la resina se llevó seleccionando el sistema de reacción adecuado y planteando 4 series de reacciones, para ello se variaron diferentes parámetros que influyen en la reacción, como son la temperatura, la cantidad de inhibidor y catalizador, así como la relación molar entre la resina epóxica y el ácido acrílico. Las resinas acriladas fueron caracterizadas mediante espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC). El producto obtenido fue diluido con tres monómeros diferentes a distintos porcentajes en relación al peso total, el DAMEG, el DADEG y el TATMP. Estos monómeros tienen la función de agente de entrecruzamiento en el proceso de curado (endurecimiento) en la etapa final del proceso, y también reducen la viscosidad de la resina. Finalmente los productos sintetizados se evaluaron en la formulación de un barniz de curado UV, el cual se comparó con la formulación de un barniz comercial evaluando diferentes propiedades como son, viscosidad, resistencia química, brillo, flexibilidad de la película, apariencia, color, entre otros. La resina acrilada sintetizada mostro propiedades muy similares a las del barniz UV como flexibilidad de película, apariencia y color.

## CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

El uso de los revestimientos curados con energía radiante (luz UV) tiene sus orígenes en procesos creados por lo menos hace 4,000 años. Los antiguos egipcios usaban un tipo de revestimiento UV que se curaba al quedar expuesto a la luz solar al preparar las momias. Además, usaban un revestimiento aceitoso con base de asfalto que se polimerizaba al quedar expuesto a la radiación solar como sellador de sus embarcaciones. El interés científico en desarrollar sistemas curados con energía ultravioleta y haces de electrones (del inglés *Ultraviolet and electron beam UV/EB*), comenzó en la década de 1940. En ese momento, se otorgó la primera patente para una tinta de impresión de estireno de poliéster insaturado que se polimerizaba ante la exposición a radiación UV. Uno de los primeros intentos de aplicar sistemas curados con UV/EB a la fabricación se hizo a fines de la década de 1960, pero la aplicación comercial exitosa no evolucionó hasta principios de los años 70. Las fuerzas impulsoras, que dieron publicidad detrás del desarrollo de sistemas comercialmente viables, fueron la crisis energética de 1974 y las preocupaciones ambientales crecientes con respecto a las emisiones de componentes orgánicos volátiles (VOC) que surgían de los sistemas convencionales de curado térmico.

Los revestimientos, tintas y adhesivos curados con UV/EB han aumentado drásticamente a lo largo de la última década debido a que resulta más eficaz y rentable hacerlo. Resientes estudios dieron tres principales razones que sustentan lo antes mencionado: (1) un ahorro de energía del 75 al 90%; (2) un ahorro en el espacio del piso de un 50 a un 75%; y, (3) tasas de producción más altas. Las tres razones siguen siendo válidas y las ventajas podrían ser incluso mayores hoy en día. Las unidades de curado con UV/EB son significativamente más compactas y eficientes en cuanto al uso de energía que los sistemas de secado y curado térmico que se emplean con los revestimientos, tintas y adhesivos convencionales. Además, el curado con UV/EB es extremadamente rápido – es casi instantáneo o dura hasta unos pocos segundos como mucho. Dado que los sistemas UV/EB sólo

emiten muy pequeñas cantidades de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y virtualmente ninguno de los contaminantes del aire peligrosos.

Por otra parte, los procesos de curado convencionales utilizan formulaciones químicas a base de solventes orgánicos, es decir, una mezcla de resinas disueltas. Los solventes son evaporados durante un proceso de secado, generando así una gran cantidad de compuestos orgánicos volátiles y otros contaminantes peligrosos del aire, lo que constituye un riesgo ambiental y de salud pública.

Las características del recubrimiento están determinadas por su utilidad, la formulación del barniz de curado ultravioleta está en función de las propiedades necesarias para dicha utilidad, los recubrimientos UV contienen cuatro componentes principales: oligómeros, monómeros, iniciador y aditivos. El oligómero es una molécula compuesta de radicales que son distintos entre sí, y es el componente más importante de un recubrimiento UV, entre los más utilizados se encuentran las resinas epóxicas acriladas.

El gran interés de las resinas epoxi se debe a la variedad de reacciones químicas en las que pueden tomar parte, y a la gran cantidad de materiales que pueden ser utilizados como agentes de curado, lo que da lugar a diferentes propiedades en el polímero final. Dependiendo de la estructura química de las especies utilizadas, condiciones de fabricación, historia y tratamientos térmicos, es posible obtener polímeros que presentan buena resistencia mecánica, estabilidad térmica, bajo coeficiente de contracción, buenas propiedades de adhesión y fácil procesamiento. Sin embargo, cuando la resina se endurece (cura), es quebradiza y posee baja resistencia a la propagación de fracturas, lo que limita su utilización. Por tanto, la necesidad de mejorar las propiedades mecánicas y químicas de las resinas es de gran interés industrial y tecnológico.

Debido a su estructura química las resinas epóxicas no pueden polimerizar por si solas al ser expuestas a radiación UV, razón por la cual es necesario introducir en su estructura por lo menos un grupo vinilo. El grupo acrilato es el más común en las formulaciones de barnices UV, la introducción de éste a la resina epóxica puede lograrse mediante una reacción de sustitución con ácido acrílico.

El objeto de estudio del presente trabajo es desarrollar un proceso para la obtención de una resina epóxica acrilada. Esto se debe a que en México y en América Latina no se producen este tipo de resinas, las cuales son la base de recubrimientos que son ampliamente usados en la industria de artes gráficas, especialmente en mercancía enfocada a la flexografía, serigrafía, rotograbado y offset.

Dado que la empresa grupo Sánchez S.A de C.V. se dedica a la fabricación y distribución de recubrimientos de curado UV, tiene la necesidad de sintetizar su propia resina epóxica acrilada ya que actualmente solo importan este material de países como estados unidos y china. Para ello se desarrollará un método para sintetizar una resina epóxica acrilada partiendo de una resina epóxica líquida (diglicidil éter de bisfenol A EEW 182-192) y ácido acrílico, mediante la apertura del anillo epóxico, y la adición del grupo acrílico. El producto obtenido de la síntesis será utilizado en la formulación de un barniz de curado ultravioleta.

Cada capítulo contenido en el presente trabajo de investigación son: el capítulo 1 da una introducción al trabajo, además de desglosar los objetivos e hipótesis del proyecto. El capítulo 2 contiene toda la información teórica en el cual se basó este trabajo, el capítulo 3 por su parte, describe el procedimiento experimental que se siguió para realizar de manera adecuada cada una de las reacciones, así como los resultados obtenidos y las condiciones adecuadas de reacción. El capítulo 4 contiene las conclusiones a las cuales se llegaron después de realizar la experimentación.

## **1.1 Objetivo General**

Llevar a cabo la síntesis de una resina epóxica acrilada líquida a nivel laboratorio con las condiciones de reacción para ser utilizada en la formulación de un barniz de curado por UV.

## **1.2 Objetivos particulares**

- Establecer una metodología para la síntesis de la resina epóxica acrilada líquida a nivel laboratorio.
- Analizar el efecto que tiene la variación de la cantidad de catalizador, inhibidor y ácido acrílico, así como la variación de la temperatura durante las reacciones.
- Determinar las condiciones a las que se lleva a cabo la reacción.
- Caracterizar mediante técnicas analíticas el producto sintetizado.
- Analizar las características de la resina obtenida y propiedades en la formulación de un barniz curado por UV.

## **1.3 Hipótesis del trabajo**

Si se sintetiza una resina epóxica acrilada líquida tomando en cuenta cada una de las variables involucradas en el proceso de obtención como son temperatura, cantidad de catalizador, cantidad de inhibidor y relación molar, entonces se encontrarán las condiciones de reacción adecuadas, y ésta se podrá utilizar en una formulación de recubrimiento de curado por UV.



## CAPITULO II: MARCO TEÓRICO

En este capítulo se muestra el fundamento teórico de las resinas de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), su método de obtención, los diferentes tipos de estas, así como su método de acrilación. También se trata la tecnología de recubrimientos UV, la utilidad de la misma y el método de curado que se utilizará para este proyecto.

### 2.1 Resinas epóxicas.

Las resinas epóxicas son una importante clase de materiales poliméricos que son definidas como cualquier molécula que consiste de más de un grupo epoxi situado intermedia o terminal. Estos también son denominados grupos oxirano pues poseen un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono adyacentes, (también llamado anillo oxirano), tal como se muestra en la Figura 2.1 <sup>[11, 27]</sup>.

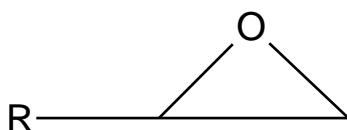


Figura 2. 1: Estructura del grupo oxirano terminal.

Estos anillos son donadores de protones dando como resultado la apertura de este anillo epóxido. Otra característica de los oligómeros de DGEBA son la gran cantidad de grupos hidroxilo que contienen situados de manera regular a lo largo de la sección media de la cadena.

Las resinas epóxicas (diglicidil éter de bisfenol A) son preparadas por la reacción del bisfenol A con epiclorhidrina, en presencia de sosa caustica (NaOH) como catalizador, la cual permite una fácil deshidrocloración <sup>[2]</sup>. La reacción se produce en 2 pasos: 1) la formación de clorhidrina como intermediario y 2) la deshidroalogenación de la clorhidrina para qué el éter de glicidilo (glicidiléter). Muchas resinas líquidas comerciales consisten esencialmente de un bajo peso

molecular de diglicidil éter de bisfenol A junto a pequeñas cantidades de polímeros de alto peso molecular. El HCl producido durante la reacción reacciona con la sosa caustica para formar cloruro de sodio (NaCl) [29].

Experimentalmente, cuando la ECH y el BPA son usados en una relación de 2:1 forman algunas especies de alto peso molecular. Por lo tanto, en la práctica se usa dos o tres veces la cantidad estequiometria de epiclorhidrina, para minimizar la polimerización de los reactivos. El efecto de la relación molar de epiclorhidrina y bisfenol A en el peso molecular promedio de una resina líquida se muestra en la tabla 2.1 La resina epoxi líquida de grado comercial tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 370 g/mol, una viscosidad de 11,000-15,000 Cp a 25 °C [16].

Tabla 2. 1: Efecto de la relación molar ECH-BPA en el peso molecular de la resina.

ECH:BPA	Peso molecular
1:1	370
2:1	450
1:4.1	791
1.57:1	900
1.22:1	1400

Mediante la variación de la relación molar entre el bisfenol A y epiclorhidrina, se pueden obtener resinas epóxicas de varios pesos moleculares, esto dependiendo de qué tan larga es la cadena que está dentro de los corchetes (figura 2.2) [27].

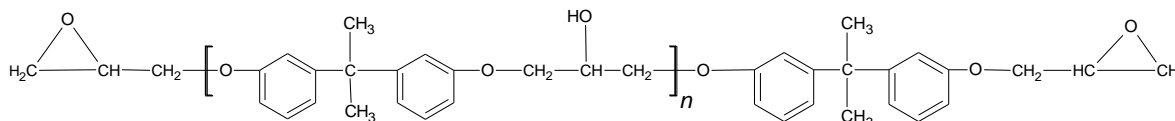


Figura 2. 2: Molécula de diglicidil éter bisfenol A (DGEBA).

En la fórmula de la resina epóxica, la letra “n” que se encuentra después de los corchetes nos dice el grado de polimerización de la resina y el estado en el que se encuentra y n puede variar de 1 hasta 12. Si  $n = 0$ , es decir, que está dentro del corchete, entonces tenemos la molécula epoxi más corta con un peso molecular de 338 g/mol. Se tiene la mayor reactividad. Si  $n = 1$ , el peso molecular es 622 g/mol, para  $n = 2$ , es 906 g/mol, etc <sup>[33]</sup>.

Aunque en la práctica, las resinas obtenidas raramente tienen un valor n entero, por el contrario al no ser nunca completas las reacciones químicas entre la epiclorhidrina y el Bisfenol A, se obtienen números fraccionarios para n. Esto quiere decir que una determinada resina no está constituida por una única fórmula con un valor de n definido, sino que se trata de una mezcla de moléculas con diferentes valores de n en distintas proporciones. Además, algunas de las moléculas no terminan con un grupo epoxi en cada extremo, sino con uno sólo, lo cual altera también su reactividad.

Las resinas epóxicas con diferentes valores de n que se hacen comercialmente son hechas por dos procesos, uno de ellos es el proceso Taffy y el otro es el proceso catalizado por avance.

## **2.2 Tipos de resinas**

### **2.2.1. Resinas epóxicas líquidas**

Las resinas epóxicas líquidas son producto de la reacción de Bisfenol A con un exceso de epiclorhidrina, con un grado de polimerización muy bajo, que es de  $n=0.2$ , este tipo de resinas líquidas en la industria son denominadas como DGEBA (Diglicidil éter de bisfenol A) o sistemas LER (Liquid Epoxy Resin), esto se debe a que son de peso molecular bajo (338 g/mol), son utilizadas como materia prima para la obtención de resinas epóxicas sólidas (de alto peso molecular), así como también se sacan otros productos derivados como los acrilatos epóxicos, esteres

de vinilo y algunas resinas modificadas<sup>[35]</sup>. En la figura 2.3 se ve la estructura de la molécula de este tipo de resinas.

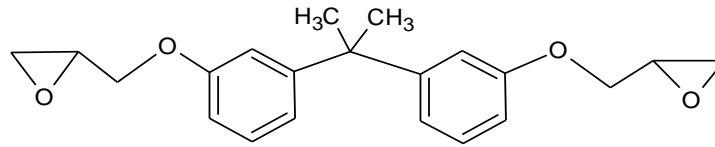


Figura 2. 3: Molécula DGEBA líquida.

Las resinas líquidas que se comercializan tienen una viscosidad que se encuentra entre 11,000 cP y 15,000 cP a una temperatura de 25 °C, son líquidos de súper enfriamiento con potencial para la cristalización, esta característica se encuentra en función de las condiciones de almacenamiento, que a su vez esta puede ser restaurada a su estado líquido por medio de calentamiento. Se les llama de esta manera, porque el proceso de cristalización es bastante lento a temperatura ambiente. Los sistemas LER de gran pureza presentan unos valores de viscosidad y polidispersidad bajos, esto los vuelve propensos a la cristalización, debido a que sus moléculas son iguales y es más fácil que lleguen a formar cristales. Por el contrario los sistemas LER de mayor peso molecular cuentan con una viscosidad y polidispersidad alta, por ello son menos propensas a cristalizarse, ya que tiene menor movilidad las moléculas de las mismas, y la gran variedad de las moléculas no es fácil la formación de cristales<sup>[35]</sup>.

Las resinas epóxicas líquidas (LER) son generalmente usadas para las formulaciones de revestimientos, debido a que su baja viscosidad facilita el procesamiento. Las no modificadas son utilizadas en adhesivos, herramientas y piezas de fundición.

## 2.2.2 Resinas epóxicas sólidas

Las resinas epóxicas sólidas tienen un alto peso molecular, y son sintetizadas a partir de una resina epóxica líquida (DGEBA) por dos métodos principales, el proceso Taffy y el proceso catalizado por avance que se caracterizan por aumentar la cadena en la molécula DGEBA (como se ve en la figura 2.4) y de esta manera tengan una unidad de repetición en la estructura que contiene un grupo hidroxilo, teniendo un grado de polimerización  $n$  con valores que varían desde 2 hasta 35.

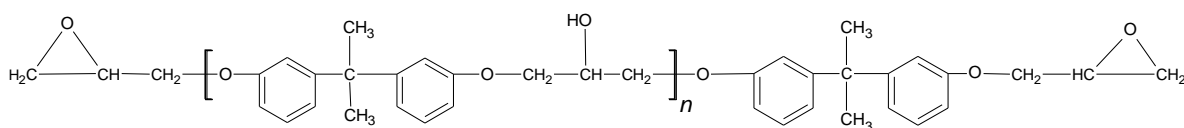


Figura 2. 4: Molécula de una resina epóxica sólida.

Las resinas epóxicas sólidas o SER al igual que las LER son ampliamente usadas en la industria de los recubrimientos; esto debido a que sus cadenas largas dan una mayor distancia entre los enlaces que reaccionan en los grupos epóxicos que son terminales, esta característica da mayor flexibilidad y dureza. La industria de las resinas epóxicas ha adoptado una nomenclatura común para identificar a las SER, en esta se les llama de tipo 1, 2, hasta el tipo 10, el tipo de resina está en función de los valores de EEW,  $n$ , Mw, y viscosidad algunas se muestran en la tabla 2.2 <sup>[14, 33]</sup>.

Tabla 2. 2: Tipos de resinas DEGBA sólidas.

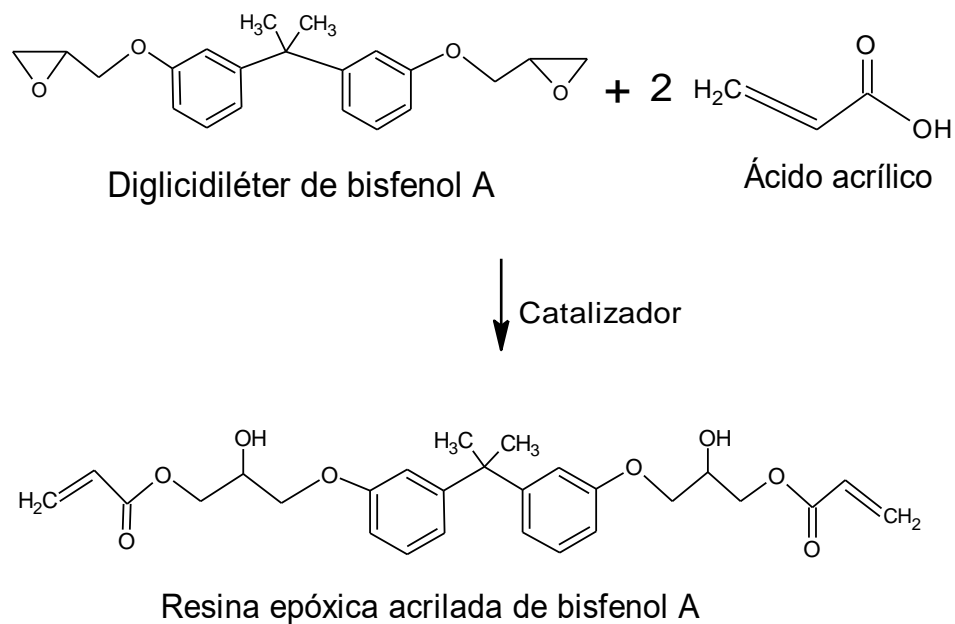
Tipo de resina	Valor de $n$	Peso molecular (Mw)
SER Tipo 1	~2	~1,500
SER Tipo 4	~5	~3,000
SER Tipo 10	~35	~35,000

Las SER sintetizadas mediante el proceso Taffy presentan valores de  $n$  de 0, 1, 2, 3, etc. mientras que las producidas por el método de catálisis por avance muestran valores de  $n$  pares, esto se debe a que un grupo fenol es adicionado a la molécula de diglicidil éter.

### **2.3 Resinas acrílicas**

El término “resinas acrílicas” se aplica a los homopolímeros y copolímeros que son derivados de ésteres del ácido acrílico y metacrílico. Debido a la gran diversidad de acrilatos de los que se puede partir, es posible obtener una gran variedad de polímeros acrílicos, ejemplo de ello son los que se producen a partir del metacrilato de metilo <sup>[13]</sup>. Unos de los acrilatos más utilizados en las formulaciones de recubrimientos UV son los acrilatos epóxicos, que se obtienen a partir de una reacción entre el ácido acrílico y una resina epóxica, estas son ampliamente utilizadas para los recubrimientos UV, debido a las buenas propiedades de la resina epóxica y el ácido acrílico <sup>[24, 39]</sup>.

La resina epóxica acrilada se obtiene a partir de una resina DGEBA que se acrila al reaccionarlo con ácido acrílico en presencia de un catalizador y un inhibidor como se ve en la figura 2.5 <sup>[10]</sup>. Los autores Habib y Bajpai definen a este proceso como la reacción entre un grupo epoxi con un grupo carboxilo iónico que da lugar a un éster hidroxil polimérico.



*Figura 2. 5: Reacción de acrilación de una resina epóxica.*

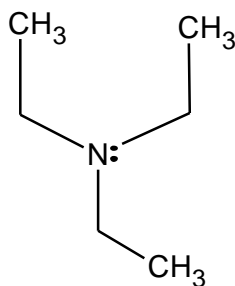
Las resinas epóxicas líquidas de DEGBA son las más comúnmente usadas para producir dichos acrilatos epóxicos, estos se distinguen por tener una alta reactividad y sus recubrimientos exhiben buena estabilidad química, tienen mejor resistencia química que las resinas baratas de poliéster, especialmente hacia el agua y otras soluciones acuosas <sup>[34, 36]</sup>, además brindan excelente aislamiento eléctrico, así como una buena flexibilidad, resistencia a la compresión y estabilidad térmica. Son principalmente usados en los barnices de sobreimpresión, recubrimientos en madera, tintas litográficas, tintas resistentes a la soldadura para circuitos impresos y recubrimientos de discos de vídeo.

Estas resinas fueron introducidas al mercado de los recubrimientos en 1965, y desde entonces se han mantenido en el mercado de rápido crecimiento debido a sus bajos requerimientos de energía y a la tecnología del curado, misma que las hace amigables con el medio ambiente.

### 2.3.1 Catalizadores

Las resinas epóxicas acriladas son producidas por una reacción entre una resina epóxica y ácido acrílico. El diglicidiléter de bisfenol A es el compuesto epóxico más importante para este tipo de reacciones. Para que la reacción de acrilación se pueda llevar a cabo es necesario implementar un catalizador, entre los compuestos más utilizados para catalizar la reacción de las resinas epóxicas se encuentran las aminas en específico las terciarias, y algunas secundarias, ya que estas reaccionan con los grupos hidroxilos ya presentes en la resina epoxi o en algunos de los reactivos presentes en la reacción. <sup>[33]</sup>.

Uno de los catalizadores que se emplean según lo reportado en la literatura es la trietilamina, la cual es una amina terciaria con un peso molecular de 101.19 gr/mol. A continuación se muestran las condiciones de reacción experimentales las que se puede llegar a trabajar utilizando este compuesto como catalizador. En la figura 2.6 se muestra su estructura.



Trietilamina

Figura 2.6: Molécula de la trietilamina.

Se hizo reaccionar una resina DGEBA sólida (peso equivalente epóxico 550) con ácido acrílico con una relación molar de 1:1.0, utilizando la trietilamina como catalizador (0.7% p/p) y monometil éter de hidroquinona como inhibidor. La reacción se llevó a cabo a 130 °C utilizando oxígeno para activar el inhibidor. Para saber el avance de la reacción se monitorea el índice de oxirano tomando muestras cada cierto tiempo <sup>[11]</sup>.



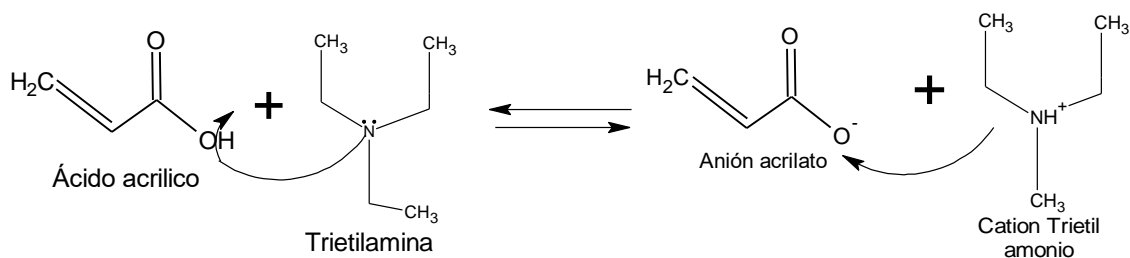
### 2.3.2 Reacción de acrilación de la resina diglicidil éter de bisfenol A

La reacción para la síntesis de la resina epóxica acrilada es llamada de muchas maneras, Habib y Bajpai la llaman reacción de esterificación, Gillis de Lange la llama reacción de adición del grupo acrílico, McMurry la nombra apertura de anillo epóxico catalizada por base, una reacción SN2.

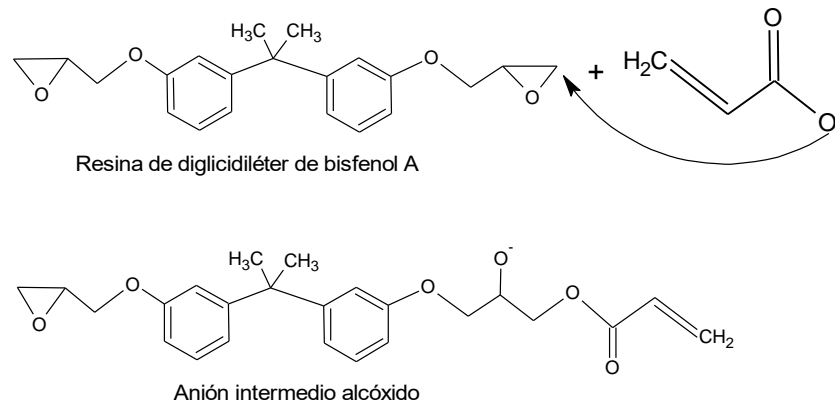
La característica principal de la resina DGEBA es el grupo funcional oxirano, el cual consta de tres miembros los cuales son dos átomos de carbono y uno de oxígeno <sup>[20]</sup>. Los epóxidos son mucho más reactivos que otros éteres debido a la tensión angular en el anillo de tres miembros <sup>[10]</sup>.

La reacción de obtención de la resina epóxica acrilada de bisfenol A se describe a partir del siguiente mecanismo <sup>[12, 17]</sup>.

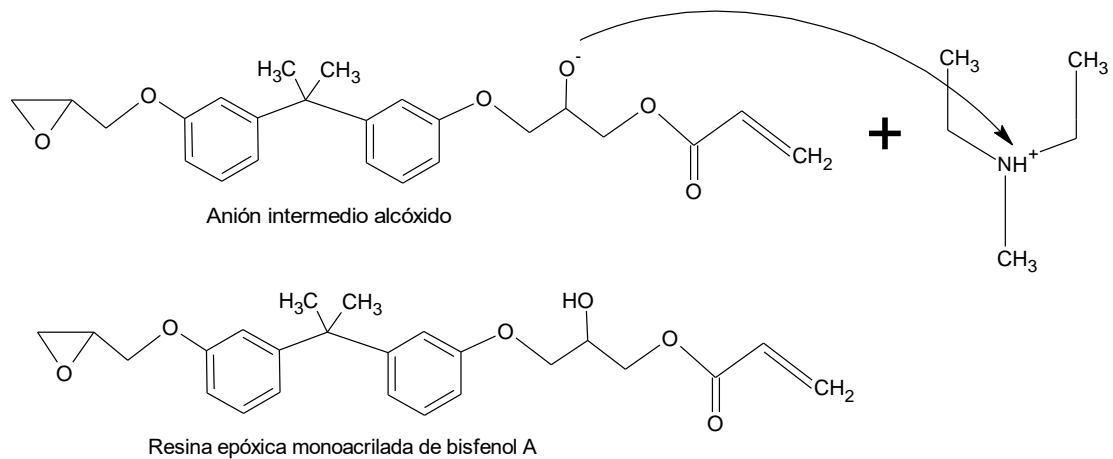
1. En la primera etapa de la reacción, se generan los intermediarios que ayudan en la reacción principal. Estos se forman cuando la amina terciaria que se usa como catalizador, que al estar en medio ácido, se protona, tomando un protón del ácido acrílico y formando el anión acrilato



2. El anión acrilato ataca la zona electrofílica del oxirano, generando una despolarización de la carga en el oxígeno y generando un anión alcóxido. A esta acción suele llamarse adición nucleófila.



3. El anión alcóxido toma un protón de la amina terciaria protonada para estabilizar la carga de las moléculas, formando la resina monoacrilada de bisfenol A y regenerando la trietilamina. A esta etapa también se le denomina terminación de la formación del éster.



### 2.3.3 Mecanismo de inhibición en presencia de oxígeno

Uno de los principales problemas que se tiene en la síntesis de acrilatos es la alta tendencia a la polimerización debido a la reactividad de sus dobles enlaces <sup>[23, 27]</sup>. Por lo que es necesario inhibir la polimerización durante su síntesis y posterior almacenamiento, sin embargo, los inhibidores a utilizar no deben interferir en la polimerización por radicales libres, ya que al inhibirla no se podría dar el curado por luz UV. Y de no seleccionarse adecuadamente estos pueden formar productos

de impurezas que pueden contribuir a la decoloración, de no elegirse correctamente

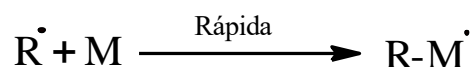
La inhibición de la polimerización de acrilatos se debe a que durante la síntesis de estos en presencia de aire se forman radicales peróxidos menos reactivos, estos radicales pueden ser formados por la acción del calor, por la exposición a la luz, estos serán desactivados más adelante por la acción del inhibidor que reacciona con el radical centrado en el oxígeno <sup>[27]</sup>. Cabe mencionar que el oxígeno es de vital importancia para la estabilidad de los monómeros de vinilo que fácilmente pueden formar peróxidos cuando son expuestos al aire <sup>[7]</sup>.

Uno de los inhibidores más utilizados para este propósito es el MEHQ, que es un antioxidante fenólico que inhibe la polimerización de manera efectiva <sup>[36]</sup>.

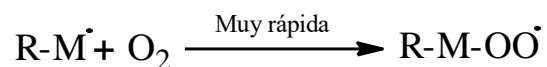
El MEHQ a diferencia de los demás compuestos que se utilizan principalmente para inhibir la polimerización durante el almacenamiento, puede ser utilizado durante síntesis, ejemplo de ello es en la esterificación con ácido acrílico, debido a su alta volatilidad contribuye a la estabilización de la fase de vapor, también es un inhibidor que puede trabajar a altas temperaturas aproximadamente 142 °C. Es importante mencionar que el MEHQ en ausencia de oxígeno no inhibe la polimerización en absoluto.

El mecanismo de inhibición del MEHQ en presencia de oxígeno <sup>[36]</sup> se muestra a continuación.

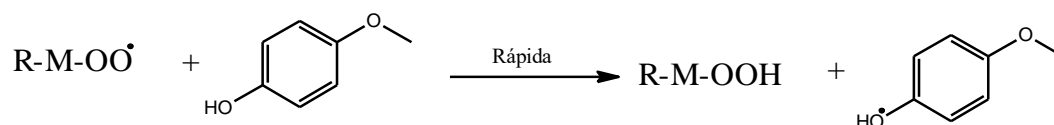
1. El radical central de él carbono formado por el calor o por la exposición a la luz reacciona con otra unidad monomérica.



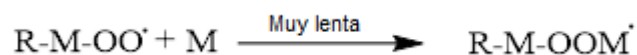
2. El radical generado en la etapa anterior tiene una reacción muy rápida en presencia de oxígeno, formando un radical hidroperóxido.



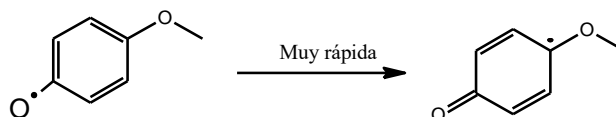
3. Cuando los radicales hidroperóxidos no son capturados por el inhibidor, reaccionan obteniéndose hidroperóxidos de hidrógeno y forman radicales fenólicos.



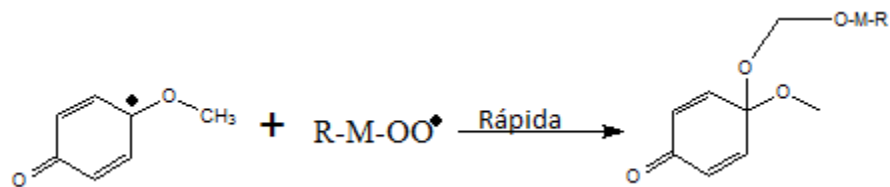
4. La adición de más de una unidad monomérica es muy lenta, por lo tanto ésta es una forma muy efectiva para la estabilización de los monómeros contra la polimerización.



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



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



## 2.4 Componentes de un barniz

### 2.4.1 Oligómeros

El término oligómero se utiliza especialmente para designar a aquellos polímeros que a menudo se pueden hacer reaccionar mediante adición para formar una gran combinación de polímeros de diversos tamaños y pesos moleculares. Y son aquellos que dan las propiedades a cualquier revestimiento, tinta, adhesivo o aglutinante reticulado por la energía radiante <sup>[28]</sup>.

Los oligómeros son los componentes más importantes en la formulación de un recubrimiento, y muy a menudo la selección de este resulta ser crítica para el buen funcionamiento final del sistema <sup>[8]</sup>. Ya que son compuestos de peso molecular moderadamente bajo (300 a 5000 g/mol), y son la base de los recubrimientos de curado UV, los más comúnmente usados son los acrilatos epóxicos, estos se caracterizan por tener una alta reactividad, exhibiendo una buena estabilidad en los recubrimientos donde son utilizados. Tiene una alta resistencia química, especialmente a las soluciones acuosas, y son conocidos por sus propiedades adhesivas, flexibilidad, alto brillo y resistencia química <sup>[11]</sup>. Otros oligómeros que también suelen ser usados en la formulación de recubrimientos UV, se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3: Propiedades de los oligómeros.

Oligómero	Propiedades de la película
<b>Acrilato de uretano alifático</b>	Incrementa la flexibilidad, la dureza. Así mismo le da mayor reactividad y resistencia química. Disminuyendo el color amarillento.
<b>Acrilato de uretano aromático</b>	Incrementa la flexibilidad, la dureza. Así mismo le da mayor reactividad y resistencia química. Disminuyendo costos en comparación con los alifáticos.
<b>Acrilato de poliéster</b>	Incrementa la humectación y disminuye la viscosidad.
<b>Acrilato acrílico</b>	Incrementa la adhesión y disminuye el desgaste.

Las cadenas principales del grupo epóxico brindan flexibilidad a las películas curadas, mientras que el enlace carbono-carbono y enlaces éter mejoran la resistencia química <sup>[31]</sup>. La buena adherencia es debido a la presencia del grupo hidroxilo y grupos éter <sup>[36]</sup>. Estos suelen tener una alta viscosidad que puede llegar a ser miles de centipoises (cP) a 25 °C, esto se debe a la presencia de puentes de hidrógeno que es resultado de la alta concentración de grupos hidroxilo secundarios. También poseen de 2 a 6 grupos acrilato por molécula y son de peso molecular variado.

Las resinas epóxicas líquidas son los oligómeros que se usan más comúnmente para producir acrilatos epóxicos que tienen buen lugar en el mercado de la industria de revestimientos, debido a la gran cantidad de propiedades que brindan al recubrimiento.

## 2.4.2 Monómeros

Los primeros monómeros para recubrimientos curables por radiación se empezaron a desarrollar a finales de los años 60 [22, 36]. Y se empezaron a utilizar debido a que los oligómeros cuentan con una viscosidad muy alta y es necesario implementar estos monómeros como diluyentes reactivos para reducir su viscosidad. Éstos además de ser diluyentes reactivos, también son utilizados para alcanzar una variedad de características deseadas como, mejorar adherencia, reactividad, resistencia química, resistencia al rasguño, etc. [8]

Los monómeros acrilados utilizados en los recubrimientos UV tienen de 1 a 4 grupos acrilato y varían en peso molecular de aproximadamente 150 a 500 g/mol. Comúnmente son líquidos de color claro con viscosidades bajas de 5 a 200 cP a 25 °C [2,11]. Algunos de los monómeros (diluyentes reactivos) monofuncionales, difuncionales y multifuncionales más utilizados se muestran en la figura 2.7

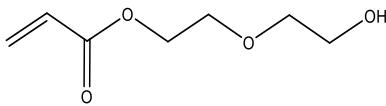
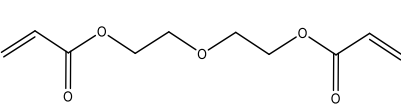
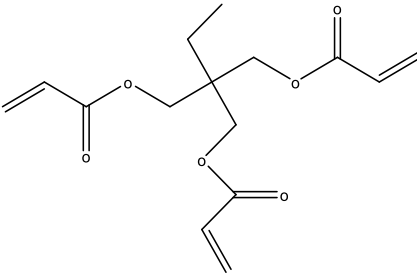
Monómero monofuncional	Monómero difuncional	Monómero multi-funcional
 <p>Monoacrilato de dietilenglicol</p>	 <p>Diacrilato de dietilenglicol</p>	 <p>Triacrilato de trimetilolpropano</p>

Figura 2.7: Tipos de monómeros.

La selección del diluyente reactivo debe hacerse con mucho cuidado, tomando en cuenta las propiedades que se desean para el recubrimiento final, y que las propiedades del oligómero no se vean comprometidas. La estructura, longitud así como la funcionalidad de los monómeros pueden afectar las reacciones de

entrecruzamiento y su vez a las propiedades físicas y mecánicas de las películas de curado <sup>[11, 21]</sup>.

Monómeros como el monoacrilato de dietilenglicol, y el diacrilato de dietilenglicol se usan para reducir la viscosidad de la resina epóxica y favorecerá el entrecruzamiento en la película de curada y mejora la adhesión y resistencia al rasgado dar un buen balance entre la flexibilidad, dureza, reducción de viscosidad, resistencia química y reactividad <sup>[2, 36]</sup>. Mientras que el triacrilato de trimetilolpropano Aumenta la resistencia química y a los rasguños, también aumentan la velocidad de curado y la flexibilidad, aunque no son buenos reduciendo la viscosidad de los oligómeros <sup>[2, 19]</sup>. Estos también mejoran la resistencia a los solventes, aumentando la dureza de la película <sup>[41]</sup>.

### **2.4.3 Fotoiniciador**

Los fotoiniciadores son moléculas que absorben fotones tras ser expuestas a la luz y forman especies reactivas en su estado excitado, que inician reacciones consecutivas. Estas especies iniciadoras pueden ser radicales, cationes o aniones <sup>[36]</sup>.

Los fotoiniciadores son compuestos aromáticos insaturados, que son más sensibles a la energía ultravioleta que los monómeros y los oligómeros. Son ingredientes esenciales en los recubrimientos y tintas, ya que son necesarios para alcanzar la polimerización. La mayor cantidad de energía ultravioleta emitida es absorbida por el fotoiniciador quien inicia una polimerización por radicales libres, por ello la selección del fotoiniciador debe ser cuidadosa <sup>[8]</sup>. Un factor importante para que el fotoiniciador funcione es la fuente de radiación ultravioleta, debe ser suficientemente intensa para poder activar el fotoiniciador y formar radicales libres.



Los fotoiniciadores pueden ser de 2 tipos principalmente, los de tipo 1 son aquellos compuestos que experimentan una ruptura tras la radiación para generar dos radicales libres. Mientras que los de tipo 2 son aquellos que entran en un estado excitado tras la exposición a la radiación, y luego absorben un átomo o electrón de una molécula donante, la cual posteriormente actuara como iniciadora de la polimerización.

Los fotoiniciadores normalmente se diferencian por sus perfiles de absorción, que se caracteriza por la longitud de onda de absorción. Las cargas más comunes de fotoiniciadores se encuentran en el intervalo de 1-5%, en ocasiones de 2-3% son razonables. Estas concentraciones son a menudo necesarias con el fin de superar los efectos del inhibidor <sup>[36]</sup>.

#### **2.4.3.1 Polimerización por radicales libres**

Antes de explicar el proceso de polimerización por radicales libres, se debe empezar por definir que es un radical libre, éste es un fragmento molecular que tiene un solo electrón libre, ellos siempre buscan un electrón libre que pertenece a otro radical libre. Los radicales libres son formados por el rompimiento de enlace tipo homolítico, esto ocurre cuando suficiente energía radiante es absorbida por el fotoiniciador provocando una fisura en sus moléculas, dando como resultado radicales libres que existen durante un tiempo limitado dentro del cual deben encontrar algún monómero u oligómero para poder reaccionar con él dentro de su vida útil <sup>[5]</sup>.

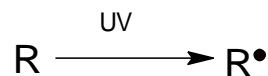
La polimerización por radicales libres comienza con una molécula llamada iniciadora que se fragmenta y genera radicales libres. Éstos tratarán de aparearse de modo tal, que su configuración sea más estable, y por ello buscan a las moléculas monoméricas. Las moléculas iniciadoras son moléculas que forman radicales libres muy fácilmente. Los electrones valentes no son reactivos cuando

están apareados; sin embargo, un electrón desapareado siempre busca un segundo electrón <sup>[8]</sup>.

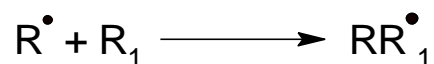
Cuando un radical libre se une a un electrón de un monómero u oligómero, la molécula resultante se convierte en un radical libre y se enlaza a otra hasta formar un polímero; a este mecanismo se le denomina como reacción en cadena. De este modo monómeros y oligómeros forman polímeros que contienen largas cadenas de unidades repetitivas. <sup>[8]</sup>

El proceso de polimerización o reticulación por radicales libres está formado por las siguientes etapas; iniciación, propagación, transferencia de cadena y terminación. Cada uno de los cuales se explicará a continuación.

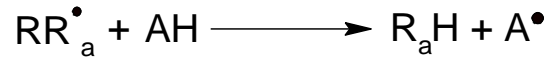
En la etapa de iniciación el fotoiniciador absorbe la luz y forma las especies radicales, las cuales reaccionarán con los acrilatos.



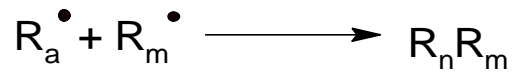
En la etapa propagación la especie reactiva  $R^{\bullet}$  reacciona con muchas más moléculas de monómero ( $R_1$ ) que se añaden sucesivamente para propagar continuamente el centro reactivo, es decir, la cadena crece por efecto de la adición de nuevos monómeros <sup>[12, 30]</sup>. Cabe mencionar que en esta etapa es donde aumenta el peso molecular y se da el entrecruzamiento del polímero <sup>[11]</sup>.



La etapa de terminación se divide en 2, transferencia y crecimiento. En la transferencia la cadena juega un papel importante durante el proceso ya que se detiene la polimerización del sistema en crecimiento debido a que el radical creciente no añade otra unidad monomérica, pero si atrae un átomo de hidrogeno de alguna molécula donadora y se inicia la formación de un nuevo polímero.



La etapa de crecimiento del polímero toma lugar cuando se da una colisión entre dos radicales libres de igual o diferente tamaño, estos pueden ser dos cadenas en crecimiento, o de una cadena en crecimiento <sup>[29]</sup>.



#### 2.4.4 Aditivos

Son productos que se utilizan en pequeñas cantidades y se encargan de darle una calidad aceptable al recubrimiento, ya que las resinas, monómeros y fotoiniciadores por sí solos no pueden aportar unas características concretas a la película. Generalmente son transparentes y proporcionan una buena estabilidad durante el almacenamiento <sup>[1, 8]</sup>. Algunos ejemplos de aditivos son pigmentos, colorantes, antioxidantes, gelificantes, etc., estos evitan que se formen cráteres en la película y mejoran la fluidez, la nivelación, el deslizamiento y la resistencia al rayado <sup>[1,6]</sup>.

#### 2.5 Formulaciones de barnices convencionales

Todos los revestimientos, tintas y adhesivos independientemente del método de curado, utilizan básicamente las mismas resinas. No obstante algunas de las resinas usadas para los materiales de curados por UV han sido modificadas para agregarles grupos funcionales usando materiales acrílicos, metacrílicos, epóxicos, poliésteres, polioles, glicoles, siliconas, uretanos, éteres vinílicos, y combinaciones de éstos que facilitan la polimerización durante el proceso de curado. Estos se pueden mezclar con monómeros los cuales actúan como diluyentes reactivos que ayudan estructuralmente a las propiedades finales del polímero <sup>[5, 6]</sup>.

Debido a que la composición de una formulación por lo general se considera patentada y, por tanto, se les conoce solo por un nombre comercial a éstas, los principales factores que deben tenerse en cuenta al desarrollar un recubrimiento son la cantidad de energía UV, la estructura química de los monómeros y oligómeros, así como la concentración de iniciador. De todos los monómeros y oligómeros existentes los acrílicos son los que proporcionan mejores propiedades al revestimiento después del curado. En el caso de las resinas epóxicas acriladas los grupos hidroxilos libres son los que ayudan a reducir su viscosidad <sup>[5, 6, 11]</sup>.

En el caso de las viscosidades estas dependen del método de aplicación de los barnices, ya que para una aplicación por rodillos estos deben tener una viscosidad que oscila entre los 3000 y 5000 cP, mientras que para aplicaciones por roció debe ser de entre 100 a 200 cP. Debido a la limitada penetración de la luz UV en la película (200-280 nm), esta tecnología se enfoca a películas delgadas de hasta 200  $\mu\text{m}$  <sup>[11]</sup>.

## **2.6 Barnices de sobreimpresión**

Una de las aplicaciones más importantes que se les da hoy en día a las formulaciones de curado UV son los barnices de sobreimpresión, las cuales son una mezcla de baja viscosidad 100% líquidas <sup>[11]</sup>, que son preparadas dependiendo de los requisitos específicos de uso (alto brillo, acabado mate, etc.), estos por lo general son utilizados para: cubiertas de revistas, catálogos o libros, cajas de cosméticos, etiquetas de CD o DVD, impresiones artísticas, fotos, etc <sup>[36]</sup>. En la figura 2.8 se puede observar una clasificación general de los recubrimientos UV.



*Figura 2.8: Clasificación de los recubrimientos.*

El proceso de exposición de estos recubrimientos se observa en la figura 2.9, comienza cuando el barniz es aplicado a un sustrato el cual es transportado por una banda, después este sustrato se hace pasar bajo una lámpara UV, donde es expuesto a radiación de  $55 \text{ mJ/cm}^2$ , la cual en fracción de segundos transforma el líquido de bajo peso molecular en una red sólida reticulada. Una vez terminado el proceso de curado, al final de la línea el sustrato puede ser apilado y empaquetado listo para su distribución o procesado, según sea el caso <sup>[36]</sup>.

Este tipo de aplicaciones son usados en procesos automatizados, como son los recubrimientos de panel plano, proceso en el cual se utilizan rodillos recubridores; para recubrir objetos tridimensionales suelen utilizarse pistolas convencionales <sup>[36]</sup>.

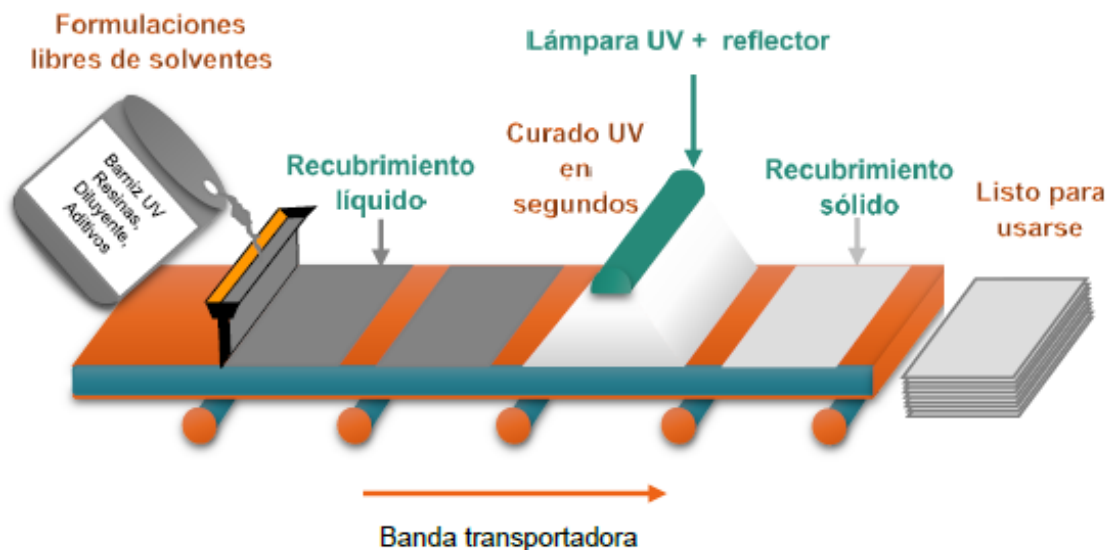


Figura 2.9: Proceso de exposición.

Estos se aplican a una superficie con un espesor aproximado de 6–10  $\mu\text{m}$  ( $\text{g}/\text{m}^2$ ), y son aplicados en línea, esto quiere decir que se aplican a la superficie deseada justo después de haber pasado por el equipo de impresión. Estos en comparación con los barnices preparados a base de solventes, presentan una mayor protección y un mejor efecto óptico, ya que puede ser extremadamente brillante o muy mate. Otra característica de estos es la textura ya que son muy lisas y resbaladizas <sup>[13]</sup>.

Los requisitos básicos de rendimiento que debe cumplir un barniz de sobreimpresión son: alta reactividad, buen brillo y protección a la superficie impresa. Para que estos requisitos puedan ser cumplidos la formulación de este debe tener un buen balance de todas las sustancias que lo componen, esto se puede apreciar en la tabla 2.4. Las primeras formulaciones constaban de un alto contenido de monómeros multifuncionales, resinas oligoméricas (epoxi, acrilatos de poliéter poliéster o modificadas con amina), diluyentes reactivos, fotoiniciador y aditivos. Por otro lado las formulaciones de barnices de sobreimpresión contienen un alto contenido de resinas oligoméricas, diluyente reactivo, fotoiniciador, y aditivos <sup>[13]</sup>.

Tabla 2. 4: Formulación de barnices de sobreimpresión.

Componente	Barnices de sobreimpresión (%)		Tipo
	Estándar	Inerte	
Resina oligomérica	52	52	Epóxica acrilada (por su alta reactividad y resistencia química)
Diluyente reactivo	35	35	Ajusta la viscosidad (TATMP, DADEG, DAMEG)
Fotoiniciador	8	-	Benzofenona
	-	1	Óxido de acilfosfina (TPO)
Aditivos	0.4	0.4	Surfactantes y aditivos de deslizamiento

## 2.7 Proceso de curado

El fenómeno de curado se define como el conjunto de cambios físicos y químicos que transforman el material de su estado termoplástico original (líquido o sólido, soluble) a una condición final termoestable (sólido, insoluble, infusible y de peso molecular infinito). Este proceso puede llevarse a cabo mediante dos métodos diferentes determinados predominantemente por la finalidad del recubrimiento, estos son heteropolimerización y homopolimerización <sup>[16]</sup>.

Para el desarrollo de una reacción de heteropolimerización se emplean agentes de curado o endurecedores, en diferentes condiciones de temperatura; además, pueden intervenir catalizadores. En lo referente al curado en una reacción de homopolimerización, para llevarse a cabo requiere de un aporte de energía externa ya sea en forma de calor, radiación UV, etc. y además, debe ser promovida por agentes catalizadores. Este debe tener muchos grupos funcionales dado que favorecen el entrecruzamiento de las cadenas <sup>[16]</sup>.

De los métodos mencionados anteriormente el curado por radiación es el método más eficiente para transformar un líquido en un material sólido teniendo buenas propiedades, para aplicaciones como recubrimientos, tintas, adhesivos y material dental. El curado por luz (visible o UV) es conocido como fotopolimerización <sup>[16]</sup>. El cual comparado con los mecanismos de curado tradicionales, presenta tiempos de curado que son extremadamente rápidos (que van desde minutos o incluso segundos, comparado con horas o días para sistemas convencionales); otras características de este tipo de tecnología son el bajo consumo de energía, por lo que es amigable con el medio ambiente debido a que este no usa solventes que son emitidos a la atmosfera. <sup>[16]</sup>

El producto final que se pretende domina al sustrato a recubrir, esto puede ser una capa transparente resistente a la abrasión, un barniz de sobreimpresión para tarjetas de papel, una capa base de color y una capa transparente para recubrir piezas automotrices, así como una capa de protección flexible para marcos de ventana. <sup>[6]</sup>

Los recubrimientos UV están compuestos de cuatro sustancias principales: oligómeros, monómeros, fotoiniciador y aditivos. La selección de cada uno de estos componentes debe de hacerse con mucho cuidado con el objetivo de que se lleve a cabo un buen curado. Los monómeros tienen la función de diluyentes reactivos y ayudan al entrecruzamiento en las formulaciones, estos también son usados para alcanzar una variedad de características en la película final, como mejorar adherencia, reactividad, resistencia química, resistencia al rasguño, entre otras.

El oligómero es el responsable de dar las propiedades de rendimiento de la película. Los acrilatos epóxicos se caracterizan por tener una alta reactividad, exhibiendo una buena estabilidad en los recubrimientos donde son utilizados. Tiene una alta resistencia química, especialmente a las soluciones acuosas, y son



conocidos por sus propiedades adhesivas, flexibilidad, alto brillo y resistencia química <sup>[11]</sup>.

Los aditivos son transparentes y proporcionan una mayor resistencia a los rasguños, y se utilizan según sea la finalidad del revestimiento, y son los que producen un revestimiento de una calidad adecuada.

Los fotoiniciadores por otra parte son químicos que forman radicales libres cuando quedan expuestos a luz ultravioleta, ya que experimenta excitación por la absorción de energía, éste se descompone en radicales, y la especie excitada interacciona con un segundo compuesto para formar radicales libres a partir del último y/o el primer compuesto <sup>[16]</sup>. Estos son esenciales para un revestimiento de curado UV, ya que son los responsables de iniciar la polimerización, y por lo mismo el proceso de curado.

En general el proceso de curado es una polimerización por radicales libres que resulta en la formación de redes tridimensionales. Esta se ilustra en la figura 2.10, donde la polimerización es iniciada por la descomposición del fotoiniciador, el cual reacciona (reticula) con los monómeros y oligómeros, mediante la apertura de los dobles enlaces C=C o bien por la sustitución del hidrógeno de la molécula donante del mismo.

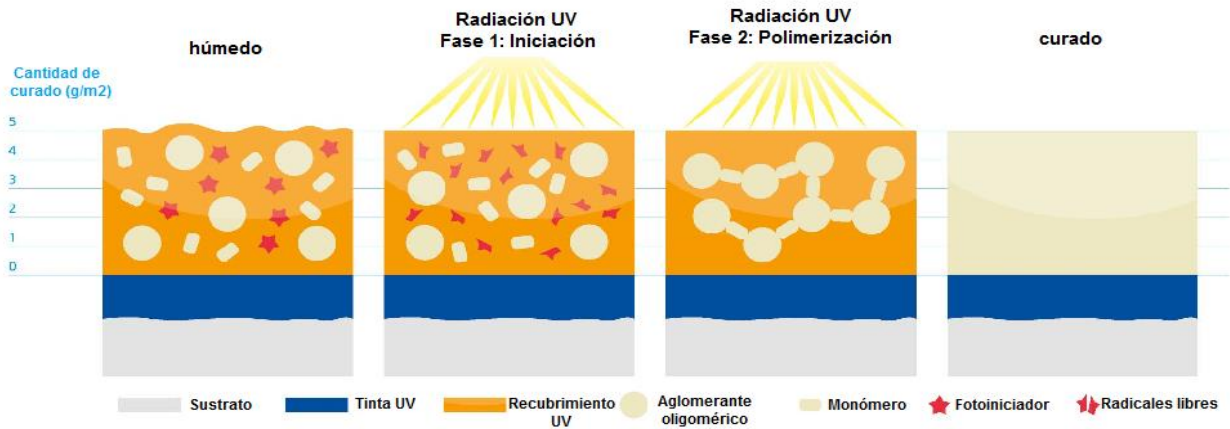


Figura 2.10: Proceso de curado por radiación UV.

### 2.7.1 Radiación UV

Debido al creciente problema de contaminación que se vive en nuestros días, el método de curado por UV se ha establecido como un método alternativo de endurecimiento térmico. Este se diferencia de él curado convencional porque, solo se aplicaba a superficies sensibles a la temperatura como lo son metal, madera y plástico. El curado por luz UV utiliza la energía de los fotones de la fuente luminosa en la región de longitud de onda corta del espectro electromagnético con el fin de formar especies reactivas, que desencadenan una reacción de curado rápido.

La radiación ultravioleta se refiere a la energía electromagnética cuya longitud de onda se encuentra entre los 100 nm hasta 400 nm aproximadamente. Es tan energética, que su absorción por parte de átomos y moléculas produce rupturas de uniones y formación de iones (reacciones fotoquímicas).

Esta energía se encuentra dividida en 4 regiones, como se aprecia en la figura 2.11, de estas 4 regiones solo 3 juegan un importante papel en el proceso de curado por UV. Se denominan UV-A, UV-B y UV-C, y de las cuales solamente la tercera es la que se usa para curado superficial y completo a tintas y barnices de sobreimpresión.

Dado que la radiación UV es ampliamente utilizada en la industria de los recubrimientos donde sólo se requiere una película delgada tal como tintas de impresión, adhesivos permanentes o algunas pinturas. Ya que es absorbida por pigmentos, monómeros, oligómeros y fotoiniciadores sensibles a dicha longitud de onda para romper los enlaces moleculares.

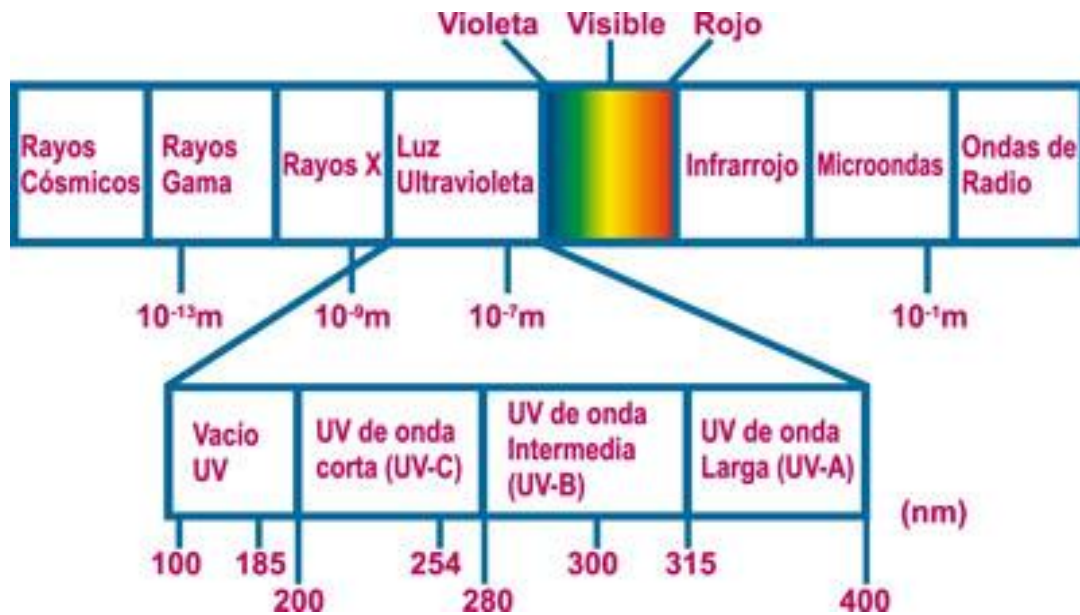


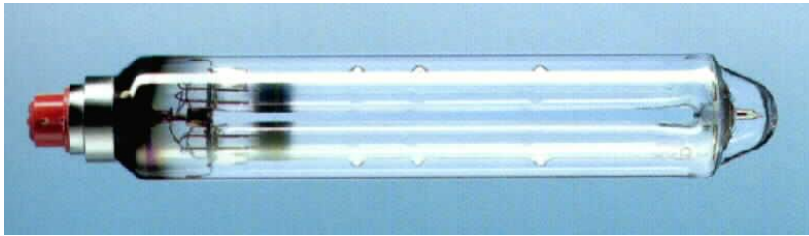
Figura 2. 11: Espectro electromagnético.

## 2.8 Equipo de curado

Los equipos de curado por luz UV contienen una o más lámparas que operan con radiación electromagnética que está en la región UV-Vis de 400 y 700 nm, permitiendo un ahorro de energía de un 75 a 90%. Cada unidad además de la lámpara cuenta con un reflector y un medio para dispersar el calor que emite cada una de ellas.

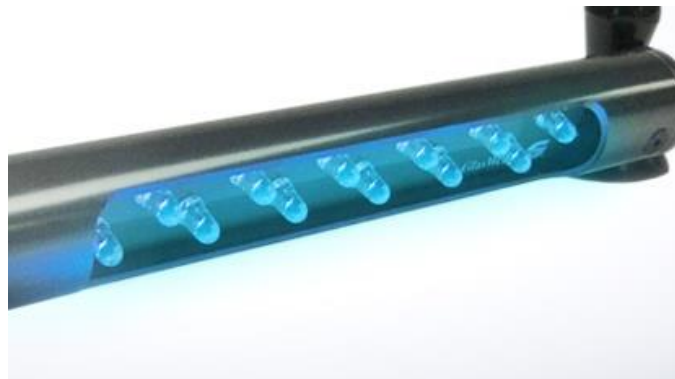
La mayoría de las lámparas comerciales que se utilizan en las unidades UV se basan en tubos de mercurio de media presión <sup>[36]</sup>, este tipo de lámparas se han utilizado desde hace 20 años aproximadamente una de ellas se ve en la figura

2.12, y son tubos de cuarzo a los cuales se le suministra energía mediante electrodos, ubicados a los extremos del tubo, que calientan el mercurio formando una especie de plasma que emite radiación UV, visible e infrarroja. Para esto se recomienda un tiempo de calentamiento previo de 10 a 15 min para un adecuado funcionamiento <sup>[41]</sup>.



*Figura 2. 12: Lámpara de mercurio de media presión.*

Otro tipo de fuente luminosa que se suele utilizar son los diodos emisores de luz (LED, por sus siglas en inglés (Light Emitting Diodes) estos son atractivos como fuentes de luz de curado debido a que emiten en la región UV, por la baja producción de calor y bajo consumo de energía (en la figura 2.13 se ve una lámpara de focos LED). Sin embargo los dispositivos LED actuales están limitados a una longitud de onda por encima de los 380 nm. Lo cual causa algunos problemas en el curado de ciertos materiales, especialmente en la polimerización catiónica, ya que varios fotoiniciadores catiónicos tienen bandas de absorción por debajo de 300 nm <sup>[36]</sup>.



*Figura 2. 13: Lámpara de focos LED.*

Una lámpara emite energía en todas las direcciones, por esta razón el reflector las dirige hacia la superficie del recubrimiento; la radiación UV es enfocada al sustrato para lograr la mayor intensidad posible, y lograr un curado completo en el tiempo mínimo de procesamiento [6]. En la figura 2.14 se observa un equipo de curado UV.



*Figura 2. 14: Equipo de curado UV.*

## **2.9 Tecnología de recubrimientos UV**

Esta técnica se ofrece como alternativa para el endurecimiento térmico, ya que los materiales usados para este tipo de proceso curan (se endurecen) cuando son expuestos a luz UV, esto hace que todos los componentes se conjunten en una película sólida. Gracias a esto las emisiones de sustancias tóxicas al medio ambiente son muy pequeñas.

En años recientes, el uso de recubrimientos curables con UV se ha incrementado considerablemente, debido a que la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC) de este tipo de recubrimientos es muy baja (casi cero) y el consumo de energía es relativamente poco para el curado. Por lo que suele llamársele un proceso de curado rápido.

Hoy en día los recubrimientos se encuentran involucrados en gran parte de nuestra vida diaria, ya que ellos le dan las propiedades finales como son el color y brillo, así como también brindan protección a la superficie contra rayones, maltratos ataques químicos corrosión. Algunos ejemplos de los usos de estos recubrimientos es en cajas de cereales, portadas de revistas, latas de refrescos recubrimientos para automóviles y bicicletas, etc.

Los recubrimientos se clasifican de acuerdo a los sólidos y líquidos presentes en ellos, haciendo referencia a la cantidad de materia presente en la formulación que realmente formara parte de la película al término del proceso de curado, la clasificación de los recubrimientos es de acuerdo a sus propiedades como se muestra a continuación:

- **Recubrimientos base agua:** Este tipo de recubrimientos no contienen solventes orgánicos, por lo mismo suelen aplicarse sobre la impresión para aumentar el índice de brillo o para proteger el material impreso de la abrasión y los daños por el frotamiento con otra superficie.
- **Recubrimientos base solvente:** Estos recubrimientos usan disolventes formados principalmente de compuestos orgánicos, esto hace que sean muy inflamables, tóxicos, además de 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.
- **Recubrimientos por haz de electrones:** Estos recubrimientos proporcionan un alto brillo a la película, son durables, son resistentes al agua y a los solventes. Este tipo de tecnología se usa principalmente para recubrimientos de empaques y en la industria gráfica en general.
- **Recubrimientos 100% sólidos UV:** Los revestimientos en polvo curados con UV/EB comienzan como partículas sólidas que se aplican a un sustrato, son sometidas a energía radiante infrarroja para fundirlas, y luego se exponen a energía radiante UV/EB para polimerizar el revestimiento, y se

aplican principalmente en piezas metálicas como aluminio, acero o acero galvanizado.

- **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) y se pueden aplicar a superficies de revistas, libros, madera, piezas de automóviles, etc.

La tecnología de recubrimientos curados con UV se ha conocido desde hace mucho tiempo y se encontraron resultados de los años 1960. Pero no fue sino hasta principios de 1970 cuando la regulación empezó a exigir que las emisiones de los disolventes y recubrimientos debían ser disminuidos y regulados. Debido que hasta ese momento en más del 80% de los recubrimientos eran a base solvente, los cuales al curar el recubrimiento se emitían al medio ambiente, por lo que se tuvo la necesidad de implementar otro tipo de tecnología. Los materiales curados con UV se polimerizan cuando son expuestos a una fuente de radiación, la cual actúa sobre las moléculas de los componentes del recubrimiento para formar un polímero. Otras alternativas implementadas fueron los revestimientos en polvo y optar por el alto contenido de sólidos.

### **2.9.1 Aplicaciones de los recubrimientos**

El mercado de los recubrimientos de curado UV ha ido creciendo muy rápido en los últimos años, estos no solo se emplean a sustratos sensibles a altas temperaturas, también se aplican a metales.

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

El tipo de formulación y proceso de curado dependen de las propiedades finales que se desea que tengan el recubrimiento. La optimización y el diseño de los procesos dependen del ajuste de las características absorción del fotoiniciador y el intervalo de longitud de onda.

Para los recubrimientos de curado UV se han encontrado un gran número de aplicaciones que estos tienen en el mercado, algunos de ellos se mencionan en la tabla 2.5.

*Tabla 2. 5: Tipos de recubrimientos.*

<b>Tipos de recubrimientos</b>	<b>Aplicaciones</b>
<b>Madera</b>	Muebles y pisos.
<b>Plástico</b>	Cascos, placas, tapas y botellas.
<b>Sobre impresión</b>	Carteles, portadas de libros, catálogos, cajas de cosméticos, revistas, tarjetas, etiquetas de CD y DVD.
<b>Metales</b>	Piezas de automóviles y bicicletas.
<b>Electrodomésticos</b>	Refrigeradores y lavadoras.
<b>Componentes electrónicos</b>	Chips de ordenador, tableros de circuito impreso y recubrimientos de fibra óptica.

### **2.9.2 Ventajas y desventajas**

Los recubrimientos de curado UV cuentan con muchas ventajas las cuales son principalmente económicas y ecológicas, algunas de las cuales son un ahorro de energía, alta rapidez de producción, versatilidad de aplicaciones, y que no emiten COV'S. Por otro lado las desventajas que tienen éste tipo de materiales es que el desarrollo de equipos apenas está iniciando, se debe mejorar el olor de las formulaciones y la adherencia a metal y plástico.



## 2.10 Recubrimientos UV en el mercado

La presencia de los recubrimientos curados por luz UV en el mercado es muy pequeña debido a que ocupan menos del 5% del mercado mundial, ya que es un área en crecimiento. Los principales productores de este tipo de recubrimientos UV se pueden ver en la tabla 2.6, la cual es una estimación de la producción regional del mercado mundial anual para este tipo de productos.

*Tabla 2. 6: Principales países productores de recubrimientos.*

<b>País</b>	<b>1995</b>	<b>2000</b>	<b>2004</b>	<b>2008</b>	<b>2015</b>	<b>Crecimiento</b>	<b>Crecimiento</b>
	(Ton)	(Ton)	(Ton)	(Ton)	(Ton)	(1994-2004)	(2004-2015)
<b>Europa</b>	32,000	46,000	63,200	77,400	138,000	8%	7%
<b>Norteamérica</b>	35,000	51,000	64,700	81,500	147,000	7%	8%
<b>Asía</b>	13,000	26,000	40,000	56,200	132,000	13%	12%
<b>Sudamérica</b>	-----	-----	4,400	5,700	11,500	----	9%
<b>Otros</b>	1,000	4,000	7,000	10,900	34,500	24%	16%
<b>Total</b>	81,000	127,000	177,000	230,000	463,000	9%	9%

Donde se puede apreciar que en Norteamérica es donde se produce la mayor cantidad de recubrimientos, y Asía es una región que mayor crecimiento ha tenido a lo largo de los años en la producción de este tipo de recubrimientos, de los cuales el área de las artes gráficas es la que representa más de la mitad del mercado de recubrimientos UV como se muestra en la tabla 2.7. Por su parte México según datos del INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía) ha incrementado un 4.46% en promedio anual desde 2006 hasta 2015 <sup>[25]</sup>.

Tabla 2. 7: Producción mundial de recubrimientos entre los años 1995-2015.

Industria	1995	2000	2004	2008	2015	Crecimiento	Crecimiento
	(Ton)	(Ton)	(Ton)	(Ton)	(Ton)	(1994-2004)	(2004-2015)
<b>Madera</b>	30,000	38,000	47,000	58,000	102,000	5%	7%
<b>Artes Graficas</b>	32,000	56,000	81,000	96,000	153,000	11%	6%
<b>Industria</b>	19,000	33,000	48,000	73,000	182,000	11%	12%
<b>Automotriz</b>	-----	-----	-----	2,000	26,000	----	----
<b>Total</b>	81,000	127,000	177,000	230,000	463,000	9%	9%

A pesar que los recubrimientos UV es área de oportunidad muy grande para el crecimiento del mercado mexicano esto no se ha podido dar debido a la poca o escasa información con la que se puede contar acerca de los mismos recubrimientos o de las materias primas. Esto ocasiona que todo lo referente al consumo de recubrimientos de curado UV sea con materiales importados de otros países, ya que grandes empresas extranjeras como Cytec, Sartomer, HUPC, Chemical Limited, Bayer A, Beijing Insight, High Tech, Eternal, Rahn AG y Tego. Son las principales empresas que importan materiales como resinas epóxicas acriladas, monómeros acrilados así como las mismas resinas acrílicas. Por su parte las empresas encargadas de proveer al país de recubrimientos son: Arets de México, TIL MEX, Henkel México, Sun Chemical y Grupo Sánchez S.A. de C.V. [6, 26].

## 2.11 Seguridad al medio ambiente y a la salud

Los compuestos orgánicos volátiles (VOC) son contaminantes del aire y cuando se mezclan con óxidos de nitrógeno, reaccionan para formar ozono (a nivel de suelo o troposférico). Este compuesto en concentraciones altas en el aire que respiramos llega a ser muy peligroso para el medio ambiente y la salud humana, dado que provoca irritación de ojos y vías respiratorias, astenia, alergias disminución de la función pulmonar y lesiones al hígado, riñones, sistema nervioso

central y en casos más extremos cáncer. El efecto que tiene el ozono sobre el medio ambiente es en la formación de smog fotoquímico, ayuda al efecto invernadero y en la alteración de las funciones fotosintéticas de las plantas.

Los compuestos se pueden clasificar en 3 grupos según su peligrosidad como se ve en la tabla 2.8, y los extremadamente peligrosos son aquellos que dañan más a la salud humana, por otra parte los de clase A causan un daño significativo al medio ambiente, mientras que los de clase B le causan un menor daño.

*Tabla 2. 8: Clasificación de los compuestos peligrosos.*

<b>Clase</b>	<b>Compuestos</b>
<b>Compuestos extremadamente peligrosos</b>	Benceno, cloruro de vinilo, 1,2 dicloroetano y azufre.
<b>Compuestos clase A</b>	Acetaldehído, anilina, tetracloruro de carbono, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno,
<b>Compuestos clase B</b>	Acetona, etanol y combustibles fósiles.

Todos ellos son componentes lo suficientemente volátiles como para liberarse a la atmosfera cuando son utilizados en las formulaciones de pinturas en los procesos industriales de desengrase <sup>[6]</sup>.

Los materiales curados con luz UV tienen la reputación de ser libre de VOC, pero en realidad si llegan algunos compuestos volátiles de curado podría emitir cantidades extremadamente pequeñas, que por lo general se encuentran en el rango de 1 al 5% p/p. No obstante existen algunas aplicaciones en donde las emisiones de VOC llegan a alcanzar el 10% del peso de la película aplicada. Pero incluso ese 10% de emisiones no se llega a comparar con aquellas que desprende una formulación convencional <sup>[5]</sup>.

A causa del problema que significan los VOC, en México existen normas decretadas por la SEMARNAT que regulan las emisiones de este tipo de compuestos, una de ellas es la NOM-123-ECOL-1998; la cual regula el contenido

máximo permisible de este tipo de compuestos en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico. Otra norma es la NADF-011-AMBT-2007 esta dictamina los límites máximos permisibles de emisiones de compuestos orgánicos volátiles en fuentes fijas de jurisdicción de la Ciudad de México (CDMX) que utilizan solventes orgánicos o productos que los contienen [25,28]. Ambas normas poseen métodos y procedimientos para el cálculo de las emisiones de VOC. Sin embargo, existe poca información sobre normas que regulen emisión de VOC involucre a las tintas y barnices de curado UV.

El otro punto importante y prioridad es la seguridad del personal, puesto que se debe mantener la integridad física de todas y cada una de las personas que laboran en el laboratorio o planta industrial. Para esto se deben tomar en cuenta algunas cuestiones importantes para asegurar la salud e integridad física de los trabajadores como son: 1) exposición potencial a radiación UV; 2) exposición potencial a componentes peligrosos que forman parte de los materiales curados con UV; y 3) higiene para proteger a los trabajadores [5].

Dado que la energía radiante UV se trata de la misma luz UV que recibimos del sol esta puede causar quemaduras de sol y tostado de la capa superior de piel, o puede causar irritación ocular. Por lo que el operador de la maquina no debe estar expuesto por tiempos prolongados a este tipo de radiación, y debe contar con los aditamentos básicos de seguridad como bata de algodón, lentes de seguridad, guantes de latex [5].

Si bien los materiales de curado por UV que hoy en día se usan, no han estado en uso lo suficiente como para demostrar efectos tóxicos a largo plazo, algunos materiales curados con UV/EB más antiguos los han demostrado a corto plazo. Estos efectos a corto plazo han disminuido en cierta medida gracias al desarrollo de materiales menos tóxicos con el pasar de los años.

## **CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS**

En este capítulo se describe el procedimiento que se llevó a cabo para la síntesis de una resina epóxica acrilada líquida partiendo de la resina de diglicidiléter de bisfenol A, a nivel laboratorio.

En primer lugar se explicará el procedimiento realizado para la obtención del sistema de reacción, que se utilizó en todas y cada una de las reacciones.

Como segundo punto y más importante de este capítulo se describirá la metodología empleada para la síntesis de obtención de una resina epóxica acrilada líquida, explicando todas las reacciones realizadas durante este proceso, así como las variables modificadas en cada una de ellas, y los métodos utilizados para caracterizar la resina sintetizada.

En el tercer punto se explicará el proceso para implementar la resina epóxica acrilada sintetizada en cada reacción en la formulación de un barniz de curado UV, el cual será comparado con un estándar proporcionado por la empresa Sánchez S.A. de C.V, para determinar la efectividad de la resina sintetizada. Con el fin de sustituir el producto sintetizado a largo plazo en la formulación de un barniz comercial.

### **3.1 Descripción del sistema de reacción**

Para realizar una correcta síntesis del producto de la resina epóxica acrilada líquida es necesario seleccionar correctamente el sistema de reacción, que se utilizará durante todas las reacciones, puesto que de él depende un buen desarrollo de la experimentación, y para esto hay algunos puntos importantes que se tienen que tomar en cuenta para este fin y estos son:

1. La agitación mecánica debe de ser uniforme dentro del sistema, con el fin de que no se formen zonas muertas y no se tenga una desigualdad de temperaturas, ya que esto propicia a la polimerización dentro del sistema.
2. La reacción requiere un suministro de aire controlado para activar el inhibidor, ya que demasiado aire puede causar sobrepresión en el sistema y esto un descontrol en la temperatura, y una cantidad de aire muy pequeña evita la activación del inhibidor provocando la polimerización del sistema.
3. Debido a que se debe mantener la temperatura del sistema estable, es necesario realizar un arreglo de los equipos que nos permita controlar el calentamiento del sistema, para poder enfriar el sistema en caso de que sea necesario. Ya que un aumento excesivo de temperatura (mayor a 130°C) favorece la polimerización.

Gómez Tania (2015), en su tesis de licenciatura reporta el sistema de reacción utilizado durante sus experimentos, donde utilizó un matraz de 3 bocas en paralelo abierto a la atmósfera, pero esto no tuvo un resultado exitoso, ya que el refrigerante chocaba con el agitador mecánico (cáframo) causando una inclinación en el matraz provocando un mezclado no uniforme que con el pasar del tiempo iniciaba la polimerización.

Por lo que, vio la posibilidad de implementar una cabeza de destilación como se muestra en la figura 3.1. Y aunque eso resolvió la parte del cáframo y el refrigerante, pero al utilizar el adaptador de tres vías Claisen provocaba pérdidas de vapores, otro inconveniente es que el peso del refrigerante abierto a la atmósfera, el cual provoca que se incline el matraz.



*Figura 3. 1: Sistema de reacción alternativo.*

Por esta razón se decidió cambiar el matraz de 3 bocas en paralelo, a uno de 3 bocas en posición V, el cual resuelve los problemas de inclinación del matraz. Puesto que así al estar las bocas en posición en V ayuda a que el reflujo vuelva a la reacción de manera más directa, y esté tampoco choque con el caframo.

La agitación a la que se trabajó fueron 500 RPM el cual permite tener un mezclado homogéneo de los componentes dentro del sistema. Por lo que al trabaja a más RPM provoca una agitación brusca, que en ocasiones forma vórtice en el sistema.

Tomando en cuenta la información anterior, se determinó que el sistema de reacción para el desarrollo de la resina acrílica sintetizada, consta de un matraz de 3 bocas en posición V de 250 ml, el cual tiene en la boca de la izquierda un condensador en espiral abierto a la atmosfera, en la boca central tiene un agitador mecánico marca caframo BDC3030 y en la boca restante cuenta con un tapón de hule el cual tiene un termómetro y un tubo de vidrio que permitirá la entrada de aire controlada al sistema. Matraz (reactor) es calentado por una mantilla, la cual está conectada a un reóstato Staco Energy 3PN1010 como se muestra en la figura 3.2.

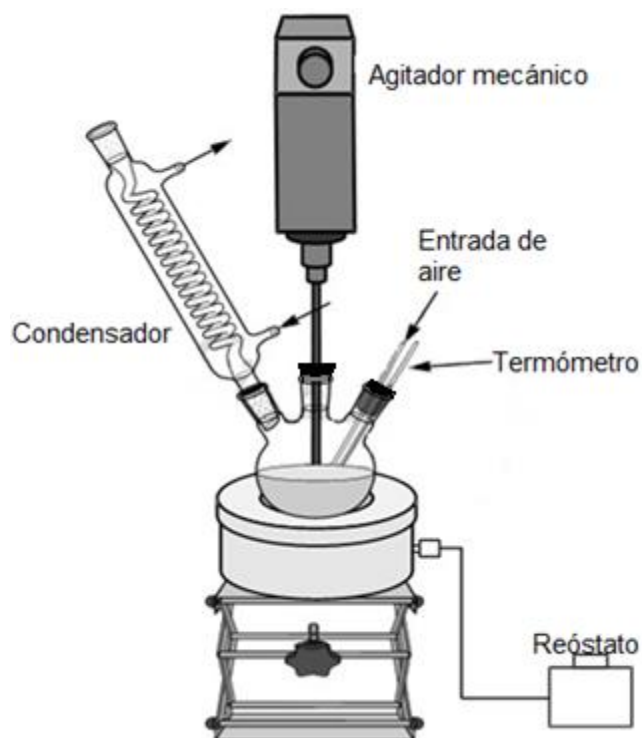


Figura 3. 2: Esquema de sistema de reacción.

Precauciones que se debe tomar al realizar la reacción:

- Al cargar los materiales al reactor (matraz) y haber montado todos y cada uno de los componentes del sistema, se debe revisar que las conexiones entre ellos estén bien selladas grasa.
- Se debe trabajar en la campana del laboratorio ya que los vapores que desprenden algunos reactivos pueden llegar a dañar la salud humana.
- Colocar la propela a una altura y posición adecuada, de tal manera que no choque en el fondo del matraz, con el tubo de vidrio y el termómetro.
- El flujo de aire al sistema debe ser moderado y constante.



### 3.2 Procedimiento experimental.

En el siguiente procedimiento experimental se desarrolló una reacción de acrilación entre la resina epóxica DEGBA y el ácido acrílico, como inhibidor MEHQ y como catalizador TEA. Con ello se realizaron 16 reacciones divididas en 4 series, las cuales tuvieron como objetivo ver la influencia de las variables involucradas en el proceso como son cantidad de inhibidor, cantidad de catalizador, temperatura y relación molar. La serie uno consto de 3 reacciones que tuvieron el objetivo de establecer una base de trabajo mediante la repetitividad de los resultados. En la serie de reacciones 2 se hicieron 5 reacciones y se vio la influencia de la cantidad de inhibidor en la resina final. Mientras que en la serie 3 se hicieron 4 reacciones modificando la cantidad de catalizador y la temperatura. En la última serie se modificó la relación molar entre la resina epóxica y el ácido acrílico. Se partió de una relación molar de 1:1.1 (con las cantidades que se muestran en la tabla 3.1). El avance de la reacción se siguió mediante la determinación del índice de oxirano, conforme se establece en la norma ASTM D-1652 04.

*Tabla 3. 1: Condiciones de reacción.*

<b>Cantidad de resina epóxica DEGBA</b>	133.2 g
<b>Cantidad de Ac. Acrílico</b>	54.5 g
<b>Relación molar DGEBA: Ác. acrílico</b>	1:1.1
<b>Monometil éter de hidroquinona</b>	5.01 g
<b>Trietilamina</b>	3.79 g
<b>Temperatura</b>	100 °C

#### 3.2.1 El procedimiento experimental que se planteo es el siguiente:

1. Colocar en el matraz de 250 ml la resina epóxica líquida, el ácido acrílico y el inhibidor MEHQ.
2. Se monta el sistema de reacción como se ve en la figura 3.3, y se abre el flujo de aire en 0.5 ml/s

3. Se inicia la agitación mecánica subiendo poco a poco las rpm hasta llegar a 500 rpm.
4. Se inicia el calentamiento posicionando el reóstato en 120 V y con una intensidad de 38.
5. Una vez alcanzados los 45 °C se agrega el catalizador TEA poco a poco evitando la formación de vapores.
6. Alcanzados los 80 °C se baja la intensidad del reóstato a 30, y se modificará poco a poco con tal de que no se alcance una temperatura superior a los 100 °C.
7. Una vez alcanzados los 100 °C se retira una primera muestra para proceder a medir el índice de oxirano. (procedimiento visto en el anexo B). Esta medición se repite cada hora hasta alcanzar un índice de oxirano cercano o menor a 0.1
8. Una vez alcanzado el menor índice de oxirano se baja la posición del reóstato poco a poco hasta alcanzar una temperatura de 85 °C para poder extraer la resina del matraz.

Cabe mencionar que cuando se extrae la muestra para medir el índice de oxirano, se debe tener cuidado con el aumento de temperatura que se da por la exotermia de la reacción, ya que incrementa hasta 10 °C. Por lo que se tiene que bajar la mantilla para evitar el calentamiento.



*Figura 3. 3: Sistema de reacción.*

Después de 3 horas de la primera extracción, la temperatura disminuye, por lo que se sube la posición del reóstato de 30 a 32 y verificar la temperatura, hasta que esta sea estable en 100 °C. Este procedimiento se repite cada hora, procurando que la temperatura se mantenga en 100 °C.

Una vez alcanzado el índice de oxirano lo más cercano a cero, se extrae la resina a temperatura aún caliente hacia un recipiente de vidrio, debido a que conforme se va enfriando la viscosidad aumenta y esto genera pérdidas del producto.

### **3.2.2 Metodología empleada para la formulación de un barniz de curado UV**

Una vez sintetizada la resina epóxica acrilada líquida, fue empleada en la formulación de un barniz de curado por UV, a él se le hicieron pruebas de calidad como son color, olor, viscosidad y resistencia química. Y se comparó con un barniz de referencia formulado con una resina epóxica acrilada comercial.

Para hacer la formulación del barniz de referencia y experimental, así como el proceso de curado UV, las pruebas de calidad a los recubrimientos, el laboratorio de desarrollo de Grupo Sánchez S. A. de C. V., empresa que nos proporcionó todas las materias primas, y las cantidades utilizadas para realizar la formulación UV-111, no pueden ser reportadas, debido a la confidencialidad de la empresa.

Una vez aclarados los puntos mencionados. A continuación se describe el procedimiento que se utilizó para realizar las formulaciones del barniz y del proceso de curado.

1. Se pesan en 2 recipientes oscuros las sustancias que componen la formula empezando por la resina acrílica (la comercial y experimental).

2. Una vez pesadas todas las sustancias, estas se mezclan con ayuda de un agitador mecánico, hasta que la mezcla sea homogénea y no presente grumos.
3. Una vez mezclado, el barniz, se le determinan las propiedades de ambos como son olor, color y viscosidad.
4. Posteriormente se enciende el equipo de curado, y se ajusta a la densidad de energía radiante establecida por Grupo Sánchez S. A. de C. V. para realizar las pruebas de 50-55 mJ/cm<sup>2</sup>.
5. Para hacer las pruebas de curado se utiliza una hoja blanca con una franja horizontal negra, la cual es especial para este tipo de pruebas. 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.
6. Con un rodillo del N°4 se realiza el deslizamiento (arrastre) de ambos barnices sobre la hoja de papel, hasta lograr un espesor de película de 0.3 μm
7. La hoja de papel con la película se hace pasar por la cámara de curado con ayuda de una banda transportadora.
8. Una vez realizado el proceso de curado, se inspecciona la película, observándose si se realizó el curado, no debe presentar irregularidades como grumos o estrías.

### 3.3 Resultados

A continuación se explicará de manera más detallada cada una de las series de reacciones que se llevaron a cabo. Cabe mencionar que la denominación que se utilizó para nombrar las reacciones fue RL, que significa “reacción líquida”.

La serie 1 consistió en 3 reacciones las cuales se trabajaron a las condiciones mostradas en la tabla de 3.1, por el hecho de ser las primeras reacciones se observó solo el avance de la reacción con respecto al tiempo, ya que cada una vario en cuanto a este parámetro. El único inconveniente que se tuvo fue el control de la temperatura, ya que al retirar una muestra cada determinado tiempo para determinar el índice de oxirano, por cada extracción de muestra la temperatura aumentaba de 5 a hasta 10 °C, este inconveniente hizo que la RL2 polimerizará a un tiempo de dos horas y media. Por otra parte las reacciones RL1 y RL3 tuvieron un mejor control de temperatura llegándose a obtener una resina acrilada en un tiempo de 4 horas y 6 horas respectivamente.

Por su parte la serie 2, se realizaron 5 reacciones, las cuales se le respetó la relación molar de 1:1.1 pero en esta ocasión las variables que se modificaron fueron la cantidad de inhibidor y la temperatura en algunos casos. La reacción RL4 se realizó con menor cantidad de materiales, adaptando la cantidad a 114.5 g de resina epóxica. La reacción RL5 inicio trabajando con 3.01 g de inhibidor, pero los resultados no fueron los esperados, a medida que la reacción avanzaba el inhibidor se fue acabando, prueba de esto fue que el índice de oxirano de las reacciones se mantuvo constante hasta que la variación entre uno y otro fue mínima, por lo que se optó por agregar 0.5 g más de inhibidor. Para la reacción RL6 se decidió trabajar con la cantidad de inhibidor de 4.01g pero a 110 °C, pero se observó que, el índice de oxirano bajo de una manera rápida en las primeras 3 horas, pero después el índice de oxirano permaneció constante, por lo que se procedió a agregarle 0.5 g de inhibidor. En la reacción RL7 se inició con una mayor cantidad de inhibidor (5.02 g) a 110 °C, esperando que el tiempo de

reacción disminuyera, pero se observó que una mayor temperatura hizo que el inhibidor se acabara al tiempo de 4 horas y se le tuviera que agregar 0.6 gr más de inhibidor, para que el índice de oxirano sea lo más cercano posible a 0.1. Por otra parte la reacción RL8 se llevó a cabo con 5.74 g de inhibidor y con una temperatura de 110 °C. Llevándose a cabo en 8 horas.

Mientras que en la serie 3 se modificó la cantidad de catalizador para ver la influencia de este parámetro en el tiempo de reacción, respetando la misma relación molar. Tomando como referencia las reacciones RL3 y RL5; para variar la cantidad del catalizador, en la reacción RL9, por lo cual se utilizaron 4.065 g de TEA, obteniéndose el punto deseado en un tiempo de 7 horas. Para la reacción RL10 se utilizó una cantidad de 3.5264 g de inhibidor solo aumentando la cantidad de catalizador a 4.065 g dejando la reacción por un tiempo de 9 horas, mostrándose una menor coloración en el producto final, en comparación con las muestras anteriores; para la reacción RL11 se inició con una cantidad de catalizador de 4.065 g y 3.02 g de inhibidor, pero esta permaneció constante durante 3 horas, para ello se decidió agregarle una mayor cantidad de inhibidor 0.5 g para que la reacción lograra avanzar hasta el punto deseado. Gracias a lo obtenido en las reacciones anteriores se observó el efecto que tiene el catalizador sobre la reacción es el mismo, que aumentar la temperatura ya que la reacción avanza bien en las primeras 3 horas y después de eso se mantiene constante. Esto se observó en el índice de oxirano ya que la variación en este es mínima, y en ocasiones casi nula. Por consiguiente en la reacción RL12 se tomó la decisión de trabajar con una temperatura de 110 °C y con la mayor cantidad de catalizador. Lo cual se observó en las primeras 2 horas, ya que el índice de oxirano pasó de 3.503 hasta 0.6163 bajó de una manera rápida, sin embargo esta variación fue disminuyendo hasta ser poco menos de la unidad, dando como resultado final 0.2709.

Para la serie 4 se decidió aumentar la relación molar entre la resina epóxica y ácido acrílico a 1.1:5, esperando que esto ayudará en la disminución del índice de

oxirano. En esta ocasión para la reacción RL13 se tomó como referencia las cantidades de DGEBA, TEA, y MEHQ usadas en la RL3, que fue la que mejores resultados había tenido hasta el momento para aumentarle la cantidad de ácido acrílico. Esta reacción tuvo un mejor avance ya que en las primera 3 hora el índice de oxirano bajo de 3.3603 a 0.6913. Pero después de esto, en las horas siguientes la variación del índice de oxirano fue disminuyendo hasta ser menos de la unidad. La mayor cantidad de ácido acrílico se vio reflejada en la resina final, dado que esta presentó un ligero olor a acido acrílico y una menor viscosidad, otra característica que mostró fue un color amarillento en diferencia con las anteriores que solo presentaban turbidez. Dado los resultados anteriores, para la reacción RL14 se decidió aumentar la cantidad de catalizador, esperando un mejor avance de reacción, pero sucedió lo mismo que en las reacciones anteriores, ya que en las primeras horas el índice de oxirano decreció rápidamente, pero después se fue disminuyendo hasta ser constante, por lo que se optó por agregarle más inhibidor, obteniéndose un mejor avance y aunque se llegó a un índice de oxirano más aceptable que la reacción anterior el producto final siguió teniendo el mismo olor a acido acrílico, el mismo color amarillento, pero esta vez se llegó a distinguir un olor a TEA, el cual se hizo más intenso al aplicarlo en la formulación de un barniz. Para la reacción RL15 se modificó un paso del procedimiento experimental, agregando el catalizador antes de iniciar el calentamiento, esperando que la reacción avanzara de mejor manera y que se pudiera ver la influencia del catalizador en ambos casos, pero presento el mismo avance que la reacción anterior, pero en esta ocasión por cuestiones de tiempo, se llegó solo a un índice de oxirano mayor que la anterior, y de la misma forma que la anterior presento el mismo olor a ácido acrílico, con color amarillo así como olor a TEA.

Con los resultados obtenidos con el aumento de relación molar, y en vista que se planeaba hacer el escalamiento, la reacción RL16, se decidió bajar la relación molar utilizada a solo 1:1.15 esperando que se quitara ese olor a ácido acrílico que presentaba la resina final. Esta resina a diferencia de las anteriores presento olor más a resina, pero aun presentaba un ligero olor a ácido acrílico. Pero el

parámetro que se vio más afectado por este cambio de la relación molar fue la viscosidad, ya que dentro del matraz se lograba observar una consistencia más viscosa del producto.

### **3.3.1 Caracterización del producto**

Para la caracterización del producto se utilizaron los métodos de análisis de cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC por sus siglas en inglés), el cual es un método cualitativo que permite distinguir si se ha llevado a cabo la reacción, y la espectroscopia infrarroja (FT-IR) que da una aproximación cualitativa de los principales grupos funcionales que caracterizan a la estructura molecular del producto, de tal manera que se puede precisar si se ha obtenido el producto deseado. Así mismo la nomenclatura utilizada para la dilución de las resinas con los monómeros es la siguiente: RL1-25T; siendo RL1 “reacción líquida 1” y letra finales son la cantidad de dilución y la inicial del monómero con el que fue diluida dicha resina. De esta manera se tendrán tres letras M (DAMEG), D(DAPEG) y T (TATMP)

### **3.3.2 Dilución de la resina**

En vista de que las resinas acriladas obtenidas de la reacción tienen una viscosidad muy alta, se decidió cortarlas (diluir las) con 3 monómeros diferentes, los cuales son DAMEG, DAPEG y TATMP, y se utilizaron como diluyentes reactivos que ayudarían a bajar la viscosidad y le darían propiedades específicas a la película. Para cortar la resina con los 3 monómeros, esta se calentaba en el horno a una temperatura de 90 °C. Esto debido a que a temperatura ambiente es muy viscosa con una consistencia de gel e impide que se pueda mezclar con el monómero, así que a 90 °C la resina es menos viscosa y esto ayuda a que se incorpore bien con el monómero.

Los porcentajes en los que se diluyó cada una de las resinas se hicieron tomando en cuenta una resina comercial de referencia para el caso del TATMP, la cual está



cortada al 20 % p/p. Pero en los casos de DAMEG y DADEG se hicieron tomando en cuenta las características fisicoquímicas del producto, más específicamente la viscosidad de ambos dado es de 13 y 22 cP, y es mucho menor que la de las resinas sintetizadas

Las resinas RL1, RL3, RL4 y RL5 se cortaron con TATMP, mientras que las resinas obtenidas de la RL6 a RL16 se dividieron y una parte de ellas se mezcló con TATMP, mientras que la otra mitad se mezcló con DADEG. La insistencia de usar TATMP en todas y cada una de las resinas es porque es el monómero usado en las resinas acriladas comerciales y el punto de esta investigación es recrear las propiedades de este monómero comercial para poder sustituirlo con lo que se está sintetizando.

En las resinas obtenidas de la serie de reacciones 3 se empezó a usar el monómero DADEG aparte de los monómeros ya usados (TATMP y DAMEG), observándose que se necesitaba menos cantidades de estos al diluir la resina y alcanzar la viscosidad de la resina comercial, también se observó que tienen mejor brillo y blancura en la película curada que en las pruebas anteriores. Para esto en las resinas RL9 y RL10 se aplicó el mismo proceso de dilución que las anteriores, pero dándole prioridad a las partes en las que se usó el DADEG. Pero para las últimas dos reacciones se planteó diluir la resina RL11 solo con TATMP, para tomarlo como referencia, ya que la resina RL12, se dividió en dos partes, y la primera mitad se mezcló con DAMEG mientras que la otra parte se mezcló con DADEG.

### **3.3.3 Pruebas de la resina en un barniz.**

Se utilizaron 15 de las 16 resinas obtenidas en las formulaciones de barnices de curado UV y se compararon con una comercial denominada UV-111, utilizando la nomenclatura UV-RL1-25T, donde es UV “ultavioleta”. Para realizar las pruebas de brillo, se utilizó un medidor de brillo NOVO-GLOSS LITE manual 20°/60°

RHOPOINT INSTRUMENTS, el cual mide que tanta luz refleja una superficie blanca y negra, para poder observar la limpieza y blancura de la película se utilizó luz ultravioleta, pruebas de rasgado las cuales se hacen pasando la uña sobre ambos recubrimientos para verificar el buen curado de la película y la resistencia que esta tiene, y por último la resistencia química.

De todos los productos analizados los que mostraron mejores resultados fueron los barnices UV-RL7-15D y RL8-20T, debido a que eran los que mejor olor presentaban dentro de la formulación del barniz y los que tenían mejor resistencia al rasgado.

A estos barnices se les aplicó una prueba de resistencia química con metiletil cetona con un cotonete el cual se mojó en dicha sustancia y se frotó en ambas sustancias, en la película curada del barniz UV-RL7-15D se obtuvo menor resistencia química que en el barniz estándar, mientras que el UV-RL8-20T tuvo una resistencia similar al estándar.

Otros de los barnices que presentaron buenos resultados fueron los UV-RL10-20T y UV-RL9-8D, debido que presentaron una mejor viscosidad y un mejor olor en la formulación del barniz, así como una resistencia química igual a la resina estándar, ya que ambos recubrimientos tuvieron un total de 15 ciclos, y en las pruebas de brillo los resultados obtenidos fueron satisfactorios, llegando a resultados similares a los de la resina estándar. En cuanto al color y limpieza de los recubrimientos que contenían las resinas acrílicas sintetizadas, estos fueron más opacos.

### **3.4 Observaciones adicionales**

A lo largo de todo el proceso de experimentación, y con todos los datos que se obtuvieron, se pudo observar que las variables que más influyen sobre el producto final eran la viscosidad, temperatura, tiempo y el índice de oxirano. Ya que una

vez agregados todos los reactivos al matraz e iniciado el calentamiento con forme avanza la temperatura la viscosidad va disminuyendo, de manera considerable, hasta que en algún punto, físicamente no se nota la influencia de este parámetro en la agitación. Pero con el pasar del tiempo y con la continua disminución del índice de oxirano de manera gradual la viscosidad de la mezcla de reacción va aumentando.

Esto provoca que el mezclado dentro del matraz no sea homogéneo, dando como resultado zonas muertas, estas son partes que se quedan sin ser removidas en las paredes o fondo del reactor, recibiendo de manera continua el calor proporcionado por la mantilla e iniciando poco a poco la polimerización, esto se ve reflejado después de 4 horas de reacción, y se observa aún más en la disminución de la temperatura dentro del matraz. Ya que se le tuvo que suministrar más calor a la mantilla y más agitación para que se pudiera minimizar lo más posible.

Otra variable que influye en la viscosidad del producto sintetizado es la relación molar. Al trabajar con una relación estequiométrica de ácido acrílico y grupos epóxicos (1.1:1), dio como resultado un producto con una viscosidad muy alta, con una consistencia de gel, el cual resultaba muy difícil medirle la viscosidad. Sin embargo, al trabajar con un exceso de ácido acrílico (relación molar 1:1.5), la viscosidad de la mezcla es considerablemente menor, lo cual no provoca zonas muertas y no se tiene que monitorear para aumentar agitación y temperatura, pero este exceso de ácido acrílico presenta otras características al producto que no son buenas, como el olor y color amarillento, principalmente.

La temperatura es otra variable que se debe tratar con sumo cuidado, dado que esta llega a ser un factor determinante al trabajar con una sustancia que es propensa a la polimerización. Existen varias formas de que esto se pueda dar, una de ellas es un descontrol en la temperatura, lo que provoca la exotermia de la reacción debido a la adición del catalizador, ya que se agrega a los 45 °C, por lo que genera un aumento de la temperatura, y si a esto le sumamos el

calentamiento que se le está suministrando, puede llegar a aumentar hasta el punto de no retorno, dando como resultado la polimerización del producto.

Otra forma de polimerización es debido a un aumento en la viscosidad, ya que el calentamiento deja de ser uniforme, provocando que la temperatura pueda disminuir gradualmente, y si esto no se trata a tiempo, al querer corregirlo se puede dar un descontrol de temperatura, provocando la polimerización.

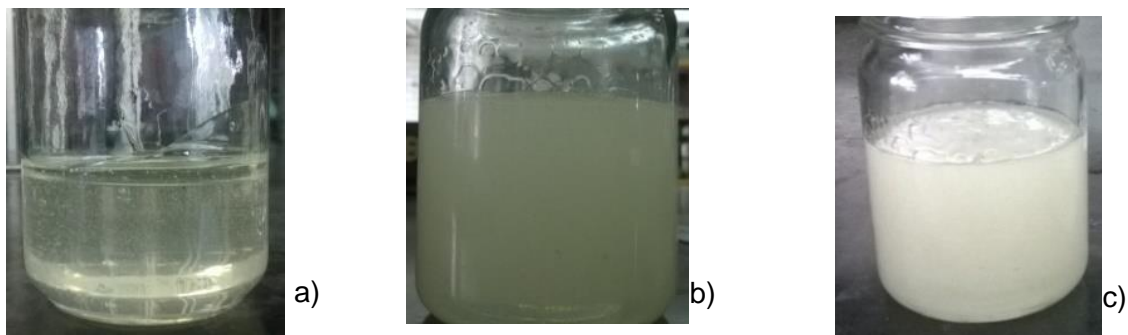
Así también otra característica que se observó durante la reacción fue el cambio de coloración de la mezcla de reacción, cuando llega a una temperatura de 70 °C el inhibidor se mezcla completamente, se observa una mezcla turbia como se aprecia en la figura 3.4 a), cuando la reacción llega a 90 °C se observa una mezcla menos viscosa y menos turbia pero con un color amarillento como se ve en las figura 3.3 b) y cuando la reacción alcanza los 100 °C se conserva el color amarillento pero ya más traslucido figura 3.3 c). También se observó que cuando la reacción llega a 120°C tiene una consistencia completamente líquida y un color amarillo muy claro.



*Figura 3. 4: Colores dentro del matraz reacción RL5*

También otro punto que se observó en la coloración del producto final es la cantidad de inhibidor, ya que las reacciones RL6 y RL7 que contenían una cantidad de inhibidor arriba de 4 g presentaban una turbidez al finalizar la reacción como se observa en la figura 3.5 b) y c), mientras que la reacción RL5 que se trabajó con 3.02 g de inhibidor presentó una transparencia más notable en

comparación con las otras, evidencia de esto se observa en la figura 3.4 a), ya que al ser usada una cantidad mínima de inhibidor aunado al tiempo de reacción largo provoca que se consuma casi en su totalidad, y quede transparente.



*Figura 3. 5: Coloración de las reacciones RL5, RL6 y RL7.*

En conclusión se puede decir, que la viscosidad está en función de la temperatura, pero al tratarse de una sustancia propensa a la polimerización, conviene trabajar a temperaturas no tan altas, que eliminen este riesgo que trae consigo la viscosidad, y a su vez permitan la obtención de una resina acrilada con las condiciones óptimas en el menor tiempo posible. Pero cuando se logra eliminar la viscosidad como impedimento, el tiempo de reacción es ahora el limitante, ya que este se encuentra en función del índice de oxirano, que permite determinar el avance de la reacción.


## CAPITULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta parte del capítulo se describe y analizan los resultados obtenidos durante el procedimiento experimental. En total se realizaron 16 reacciones, las cuales como se dividieron en 4 series. Explicando el efecto que tuvo cada uno de los parámetros que fueron movidos sobre el producto final, así como los efectos de cada uno de los diluyentes reactivos sobre la viscosidad final de la resina finalizando con la formulación del barniz.

### 4.1 Características de la resina epóxica

Antes de iniciar con la experimentación fue necesario hacer una identificación y caracterización la resina epóxica líquida, la cual es un compuesto líquido cristalino con una viscosidad alta, lo cual se reporta en la tabla 4.1, junto con otros parámetros indispensables.

Tabla 4. 1: Características de la resina epóxica.

<b>Resina</b>	<b>Diglicidil Éter de Bisfenol A</b>
<b>Tipo de resina</b>	LER grado estándar
<b>Estado físico</b>	Líquida 
<b>Grado de polimerización</b>	~0.2
<b>M<sub>w</sub> (g/mol)</b>	380
<b>Índice de oxirano (% p/p)</b>	7.357
<b>Viscosidad (cP)</b>	29,240
<b>Norma ASTM D-1652-04</b>	
<b>EEw (g/eq)</b>	182-192
<b>Porcentaje epóxico (% p/p)</b>	22.4- 23.6
<b>Índice de oxirano (% p/p)</b>	8.3-8.8

Para la caracterización se plantearon dos o más métodos de análisis, ya que de esta manera se puede identificar mejor el grado de polimerización de la misma y cada uno de los enlaces que componen la resina epóxica. En este caso se utilizó la cromatografía de líquida de alta precisión (HPLC) y la espectroscopía infrarroja (FT-IR).

## **4.2 Experimentación para determinar las condiciones de reacción.**

A continuación se explicará más a detalle cada una de las series mostrando los perfiles de temperatura que se obtuvieron, así como el índice de oxirano al que se logró llegar. También se mostraran los resultados obtenidos en la formulación de cada uno de los barnices.

### **4.2.1 Serie de reacciones 1.**

Para esta serie de reacciones se utilizaron las cantidades mostradas en la tabla 3.3. Con la finalidad de ver el comportamiento de la reacción con respecto al tiempo. Este tipo de reacciones son muy propensas a la polimerización y se probó si la cantidad de inhibidor adecuada para esta reacción, así mismo, si el índice de oxirano era capaz de alcanzarse con la cantidad estequiometria de resina epóxica y ácido acrílico.

#### **4.2.1.1 Condiciones de reacción.**

En la tabla 4.2 se muestran las cantidades de materia prima que se utilizaron en las primeras 3 reacciones las cuales se trabajaron a una temperatura de 100 °C.

Tabla 4. 2: Condiciones de reacción serie 1.

Serie 1	Resina		Ácido		Trietilamina		Monometil éter de		Relación mol
	Epóxica Epon 828		acrílico				hidroquinona		
	g	%p/p	G	%p/p	g	%p/p	g	%p/p	
RL1	133.2	67.82	54.5	27.75	3.69	1.88	5.01	2.55	1:1.1
RL2	133.3	67.79	54.6	27.77	3.72	1.89	5.01	2.55	1:1.1
RL3	133.2	67.80	54.5	27.74	3.75	1.91	5.01	2.55	1:1.1

Como se puede observar en el seguimiento que se le dio al índice de oxirano en la figura 4.1, las 3 reacciones en los primeros 70 minutos después de agregado el catalizador, tuvieron una disminución considerable el índice de oxirano, pasando de 7.35 hasta 0.88. Pero después de esto la variación fue disminuyendo ser casi nula, esto podría deberse a que 3 diferentes factores; la cantidad de catalizador no era suficiente, la cantidad de inhibidor era poca o la relación molar no era la correcta.

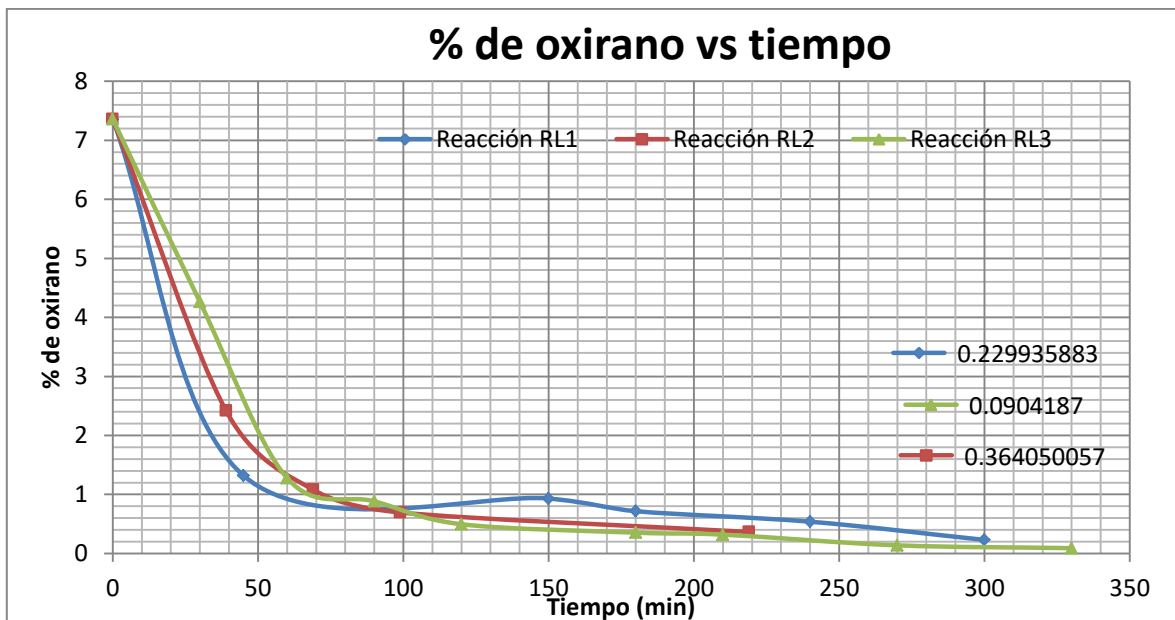


Figura 4. 1: Índice de oxirano serie 1.



Una vez terminada la reacción, la resina acrilada se dejó enfriar hasta 80 °C y se guardó en recipientes de vidrio para su almacenamiento y posterior caracterización. La resina obtenida es una sustancia sumamente viscosa con consistencia de un gel duro de color blanquecino turbio, y un olor característico a resina.

#### 4.2.1.2 Control de temperatura.

La temperatura juega un papel importante dentro de este tipo de reacciones, por lo que la temperatura de reacción se monitorea cada cierto tiempo para ver cómo se comportaba la reacción y que no se produzca un descontrol que lleve a la polimerización del producto. En la figura 4.2 se muestra el comportamiento de las temperaturas de las reacciones RL1, RL 2 y RL3.

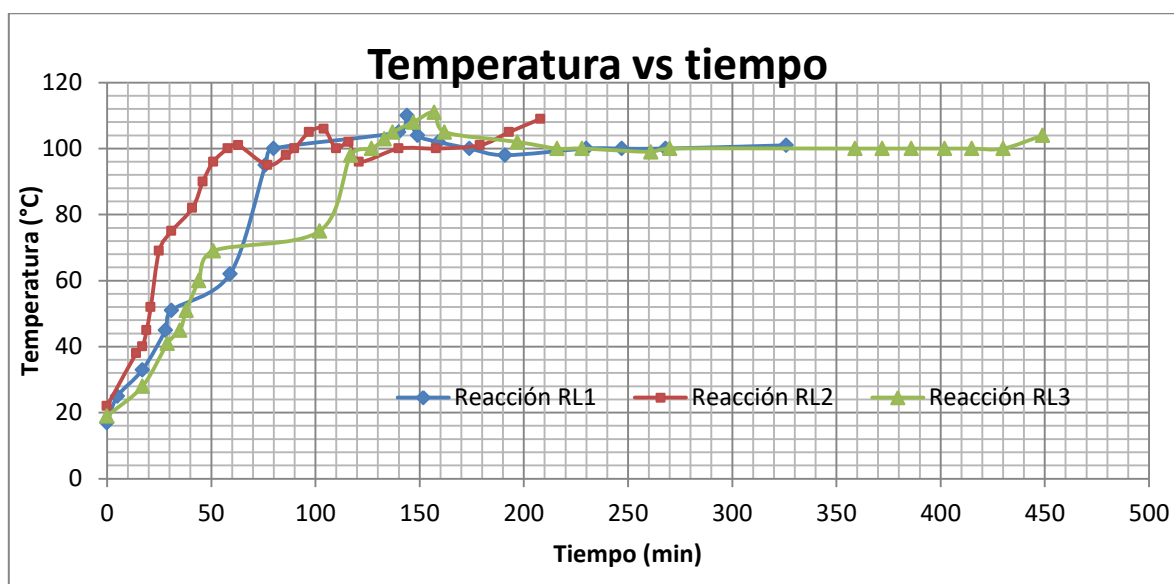


Figura 4. 2: Perfil de temperaturas de reacción de la serie 1.

#### 4.2.1.3 Dilución de la resina.

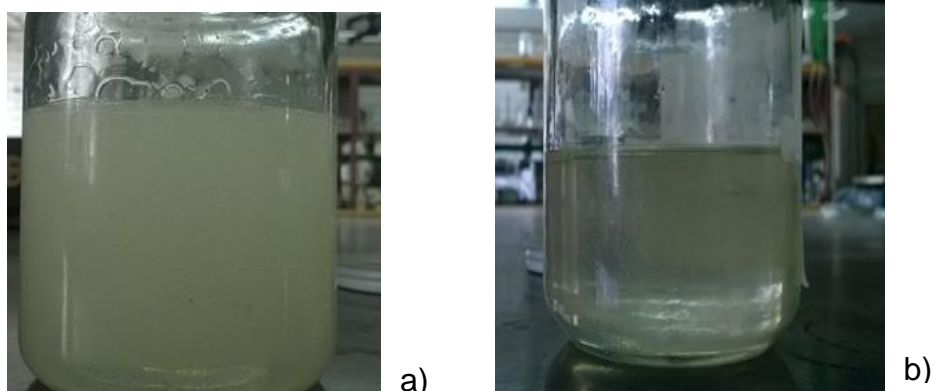
Las resinas obtenidas RL1 y RL2 se diluyeron solo con TATMP al 25 % p/p, aunque para poder realizar esta dilución se tuvo que calentar la resina acrilada en el horno a una temperatura de 80 °C puesto que la hace más manejable y se puede incorporar mejor con el monómero. Una vez que se logró mezclar de

manera homogénea la resina y el monómero, se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente, para poder medir su viscosidad y poder compararla con una muestra estándar proporcionada por la empresa Sánchez S.A. de C.V. Utilizando el viscosímetro de Brookfield con aguja del número 6 se obtuvieron los resultados reportados en la tabla 4.3 a una temperatura de 23 °C.

*Tabla 4. 3: Viscosidad de las resinas diluidas serie 1.*

Reacción	% de dilución	Monómero utilizado	Viscosidad de la muestra (cP)	Viscosidad de STD (cP)
RL1	25	TATMP	18360	26352
RL2	-	-	-	-
RL3	25	TATMP	4920	26452

Las resinas después de la dilución cambiaron un poco su color, ya que la RL1-25T se tornó casi transparente como se muestra en la figura 4.3 b), mientras que la RL3-25T adquirió un tono más blanco mostrado en la figura 4.3 a).



*Figura 4. 3: Color de la resina epóxica diluida a) RL3-25T b)RL1-25T.*

#### **4.2.1.4 Evaluación de la resina en el barniz.**

Una vez realizada la formulación del barniz se evaluaron las propiedades físicas del barniz y se compararon con un barniz comercial observando buenos resultados como buen color, y llegándose a obtener una viscosidad menor que la del barniz comercial en el caso de la formulación UV-RL1-25T como se muestra en la tabla 4.4. Una vez realizado el arrastre los barnices se sometieron a una

prueba visual de curado mostrando que ambos barnices curaron. Por lo que se les aplico la prueba de brillo mostrando mejores resultados en el barniz UV-RL1-25T ya que sus brillos en área negra y blanca fueron cercanos a los del barniz estándar mostrados en la tabla 4.5. Por otro lado ambas películas presentaron desprendimiento en la prueba del rasgado lo que denota que a pesar de que la película curó, este a su vez era deficiente.

*Tabla 4. 4: Viscosidad de los barnices serie 1.*

<b>Barniz</b>	<b>Viscosidad</b>
<b>UV-111</b>	1,376 cP
<b>UV-RL1-25T</b>	1,278 cP
<b>UV-RL3-25T</b>	1,695 cP

*Tabla 4. 5: Brillo en área blanca y área negra de los barnices.*

<b>Pruebas de brillo de los barnices</b>		
<b>Barniz</b>	<b>Área negra</b>	<b>Área blanca</b>
<b>UV-RL1-25T</b>	93.4	92.9
<b>UV-111</b>	92.3	93.7
<b>UV-RL3-25T</b>	92	86.5
<b>UV-111</b>	90.3	85

#### **4.2.2 Serie de reacciones 2**

Para esta segunda serie de reacciones se modificó la cantidad de inhibidor como parámetro principal y la temperatura como parámetro secundario en algunos casos, ya que moviendo solo la cantidad de inhibidor no se llegó a obtener los resultados deseados. A continuación se describen más a detalle estas reacciones

que se realizaron respetando la cantidad estequiométrica de resina epóxica y ácido acrílico.

#### 4.2.2.1 Condiciones de reacción

La reacción RL4 se llevó a cabo con menor cantidad de materia prima, como se muestra en la tabla 4.6, ya que se quería probar cual era el comportamiento de la reacción si se trabajaba con menor cantidad de materia prima a una temperatura de 100 °C.

Tabla 4. 6: Condiciones de reacción serie 2.

Serie 2	Resina				Monometil				Relación molar
	Epóxica Epon 828		Ácido acrílico		Trietilamina		éter de hidroquinona		
	g	%p/p	g	%p/p	g	%p/p	g	%p/p	
RL4	78.4	68.46	32.1	28.03	2.25	1.96	1.773	1.55	1:1.1
RL5	133.4	68.52	54.5	27.99	3.7941	1.93	3.0231	1.55	1:1.1
RL6	133.2	67.95	54.4	27.75	3.7912	1.92	4.6521	2.37	1:1.1
RL7	133.5	67.63	54.5	27.61	3.7923	1.91	5.634	2.85	1:1.1
RL8	133.3	67.53	54.6	27.66	3.7960	1.90	5.742	2.91	1:1.1

La reacción RL5 se realizó con la menor cantidad de inhibidor que fue 3.0231g. Esta reacción se llevó a cabo en 5.6 horas viéndose un avance similar al de las primeras 3 reacciones aunque no llegando a un índice de oxirano adecuado. Pero la diferencia más notable se vio al final de la reacción, ya que la resina final no presentaba la característica turbidez que las anteriores.

Para la reacción RL6 se decidió trabajar con una cantidad inicial de inhibidor de 4.02g y se decidió aumentar la temperatura a 110 °C. En esta ocasión se notó un avance de reacción muy rápido en las primeras 2 horas de reacción, pero como se observa en la figura 4.7 después fue disminuyendo hasta ser mucho menor que la

unidad, y se empezó a notar una viscosidad mucho mayor que la habitual, muestra de que podría empezar a polimerizar en cualquier momento, por lo que se decidió agregar 0.6321 g de inhibidor esperando disminuir la viscosidad y también mejorará el avance de reacción. Llegándose a un índice de oxirano de solo 0.1570, como se muestra en la figura 4.7.

Para las reacciones RL7 y RL8 se tomaron las cantidades utilizadas en la reacción RL3, modificando la cantidad de inhibidor y trabajando a 110 °C de temperatura. La reacción RL7 se inició con 5.02 g de inhibidor y después de se le adicionaron 0.614 g. Mientras que la RL8 se inició con 5.742. Ambas reacciones tuvieron un avance muy similar durante los 533 minutos y 381 minutos que duraron ambas reacciones. Mostrando solamente una menor disminución en la reacción RL8 apenas transcurridos 75 minutos, como se muestra en la figura 4,7.

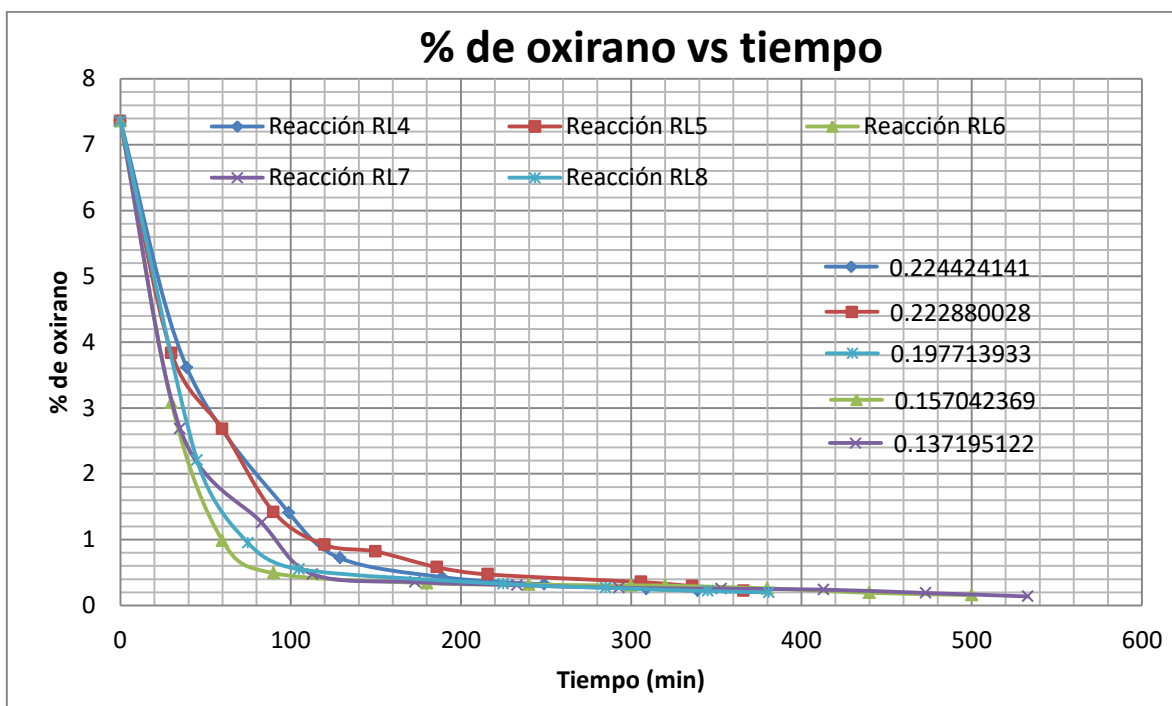


Figura 4. 4: Índice de oxirano serie 2.

#### 4.2.2.2 Control de temperatura.

En esta ocasión se pudo controlar mejor la temperatura durante la reacción. Como se puede observar en la figura 4.8, las reacciones RL7 y RL8 presentaron un comportamiento similar desde el inicio de la reacción y hasta alcanzar su punto máximo de temperatura, mientras que la reacción RL6 mostro descontrol de temperatura debido a un mal manejo del reóstato.

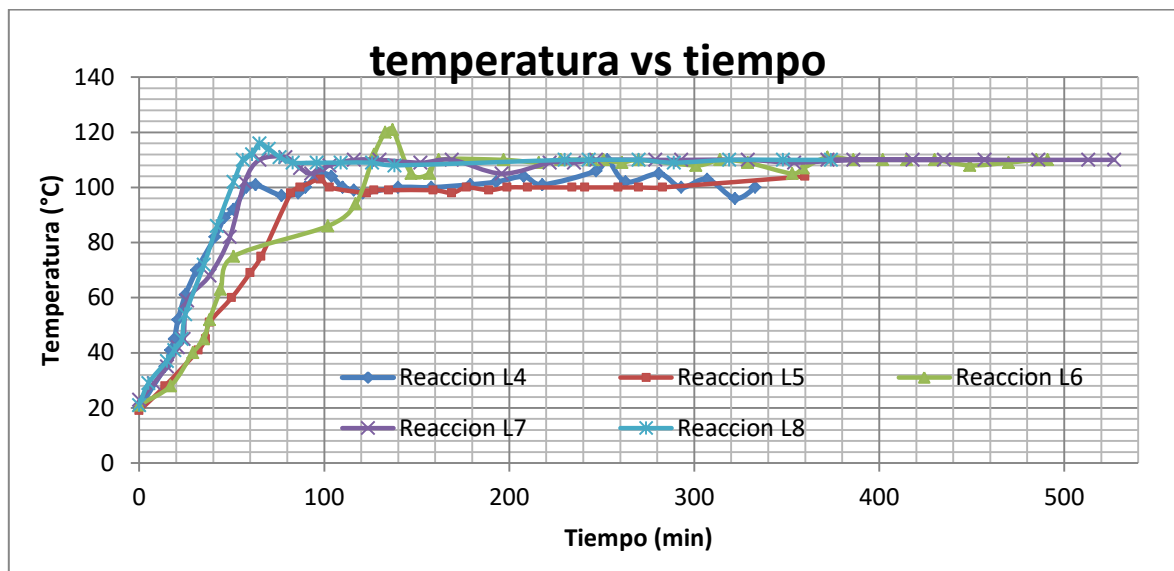


Figura 4. 5: Perfil de temperaturas serie 2.

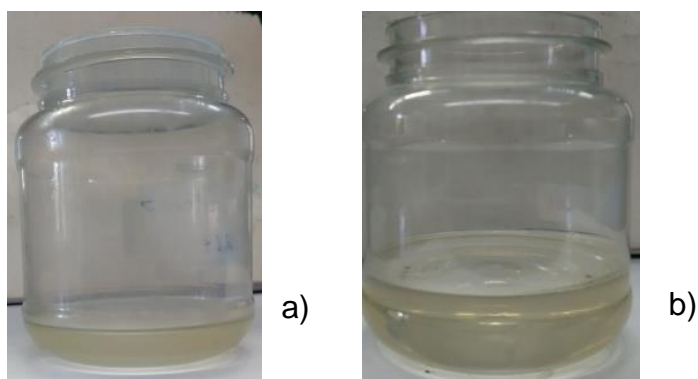
#### 4.2.2.3 Dilución de la resina.

Las resinas RL4 y RL5 se diluyeron al 20% p/p con TATMP llegándose a obtener una viscosidad menor que la estándar, dato que se puede ver en la tabla 4.7. Mientras que la resina RL6 se divido a la mitad, la primera mitad se diluyo al 20% p/p con TATMP y la otra se diluyo al 20% p/p con DAMEG, llegándose a obtener una viscosidad menor en ambos casos. La resina RL7 también se dividió en 2 partes, y la primera mitad se diluyo al 22% p/p con TATMP obteniéndose un color como el que se muestra en la figura 4.9 a), mientras que a mitad se diluyo al 15% p/p con DAMEG mostrándose el color que obtuvo en la figura 4.9 b), y viéndose en este caso una gran diferencia entre las viscosidades de ambas resinas, ya que la mitad diluida con TATMP tuvo una viscosidad de 77,300 cP mientras que la estándar presento 77,533 cP, por otro lado la mitad diluida con DAMEG viscosidad

de 54,000 cP y la estándar presento 77,533 cP. En la resina RL8 se le aplicó el mismo procedimiento que las resinas anteriores, y la primer mitad se diluyó al 20% p/p con TATMP, mientras que la otra mitad se diluyo al 11% p/p con DADEG, llegándose a obtener una viscosidad idéntica a la muestra estándar, en ambos casos, como se muestra en la tabla 4.7, las viscosidades mostradas en la tabla fueron tomadas a temperatura ambiente (16 a 22 °C).

*Tabla 4. 7: % de dilución de las resinas y su viscosidad serie 2.*

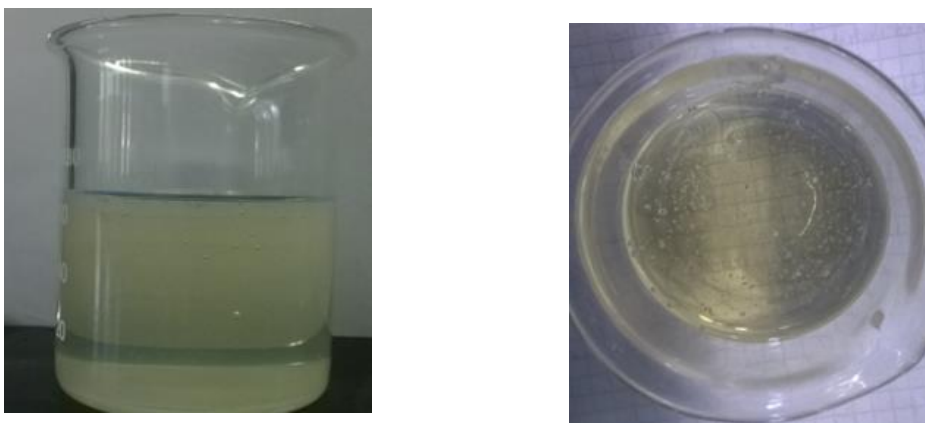
Reacción	% de dilución	Monómero utilizado	Viscosidad de la muestra (cP)	Viscosidad de STD (cP)
RL4	20	TATMP	19130	26352
RL5	20	TATMP	14750	26352
RL6	20	DAMEG	18761	26352
RL6	20	TATMP	19080	26352
RL7	15	DAMEG	54500	77533
RL7	22	TATMP	77300	77533
RL8	11	DADEG	26352	26352
RL8	20	TATMP	26356	26352



*Figura 4. 6: Resinas diluidas serie 2.*

#### 4.2.2.4 Evaluación de la resina en un barniz.

Los barnices formulados presentaron características muy variadas con el estándar al ser utilizados en la formulación de los barnices, las resinas diluidas con DADEG y DAMEG presentaban una mayor viscosidad con respecto a la estándar, datos que se pueden apreciar en la tabla 4.8, así mismo estas fueron las que presentaron un mejor color, muestra de ello se ve en la figura 4.7. Mientras que las formulaciones UV-RL8-20T y UV-RL7-22T presentaban un olor diferente a la formulación estándar, algo amargo. Mientras que las resinas UV-RL4 20T, UV-RL5-20T y UV-RL6-20T fueron los que presentaron las características más pobres a la película curada, presentaron una película muy sucia por lo que presentaron los peores valores de brillo (mostrado en la tabla 4.9 curados a una intensidad de  $55\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) llegando a variar por casi 7 unidades en uno de los casos. Por otro lado los barnices UV-RL7-15M y UV-RL8-11D fueron los que presentaron mejores características de curado, pasaron la prueba del rasgado, y en brillo tuvieron una pequeña variación, estos tenían una coloración parecida a la película estándar, por lo que se decidió aplicarles la prueba de resistencia química, con metiletil cetona y un cotonete, el cual se froto sobre ambas películas, obteniéndose que el barniz RL7-15D obtuvo un total de 12 ciclos contra 16 del barniz estándar, mientras que el RL8-20T tuvo un total de 14 ciclos similar al barniz estándar.



*Figura 4. 7: Color de los barnice UV-RL7-15M serie 2.*



Tabla 4. 8: Viscosidad de los barnices serie 2.

<b>Comparación de viscosidades de los barnices</b>		
<b>Muestra</b>	<b>Viscosidad (cP)</b>	<b>Viscosidad STD (cP)</b>
<b>UV-RL4-20T</b>	1913	1476
<b>UV-RL5-25T</b>	1480	1476
<b>UV-RL6-20M</b>	2770	1476
<b>UV-RL6-20T</b>	1907	1476
<b>UV-RL7-15M</b>	3156	1476
<b>UV-RL7-22T</b>	1876	1476
<b>UV-RL8-11D</b>	3340	1476
<b>UV-RL8-20T</b>	1788	1476

Tabla 4. 9: Brillo en área blanca y negra serie 2.

<b>Comparación del brillo de los barnices</b>		
<b>Barniz</b>	<b>Área negra</b>	<b>Área blanca</b>
<b>UV-RL4-20T</b>	94.3	95.3
<b>STD</b>	96.5	96.6
<b>UV-RL5-25T</b>	94.8	90.6
<b>STD</b>	96.5	96.6
<b>UV-RL6-20M</b>	89.4	95.5
<b>STD</b>	96.5	96.5
<b>UV-RL6-20T</b>	94.6	95.5
<b>STD</b>	96.5	96.6
<b>UV-RL7-15M</b>	92	94.9
<b>STD</b>	95.1	93.5
<b>UV-RL7-22T</b>	94.6	93.4
<b>STD</b>	94	92.1
<b>UV-RL8-11D</b>	94.2	94.7
<b>STD</b>	94.6	91.8
<b>UV-RL8-20T</b>	94.3	94.1
<b>STD</b>	95.1	93.1

### 4.2.3 Serie de reacciones 3

Para esta serie de reacciones el parámetro modificado fue la cantidad de catalizador y la temperatura como parámetro secundario.

#### 4.2.3.1 Condiciones de reacción.

Esta serie consto de 4 reacciones, las cuales tomaron como referencia lo realizado en las reacciones RL3 y RL5, solo aumentando la cantidad de catalizador de 3.79 a 4.015, como se puede apreciar en la tabla 4.10.

Tabla 4. 10: Condiciones de reacción serie 3.

Serie 3	Resina Epóxica Epon 828		Ácido acrílico		Trietilamina		Monometil éter de hidroquinona		Relación mol
	g	%p/p	g	%p/p	g	%p/p	G	%p/p	
	<b>RL9</b>	133.3	67.71	54.5	27.68	4.065	2.06	5.01	
<b>RL10</b>	133.3	68.18	54.6	27.92	4.065	2.08	3.56	1.82	1:1.1
<b>RL11</b>	133.2	68.19	54.5	27.90	4.065	2.08	3.57	1.83	1:1.1
<b>RL12</b>	133.2	67.67	54.6	27.74	4.034	2.05	5.01	2.55	1:1.1

Gracias a los resultados obtenidos en las reacciones RL9, RL10 y RL11, se pudo ver que el aumento de la cantidad de catalizador tenía el mismo efecto que cuando se trabajaba una temperatura de 110 °C. Esto se observó durante las primeras 2 horas de reacción se tenía un avance de reacción considerable, esto pudo observarse en el índice de oxirano que bajo de manera considerable como se puede observar en la figura 4.11. Un ejemplo de esto es la reacción RL10 que se inició con los 4.065 g de TEA y 3.02 g de MEHQ y cuando alcanzó los 100°C se tenía un índice de oxirano de 2.1461 y después de 61 minutos transcurridos este bajó hasta 0.6896. y después de casi 7 horas de reacción esta se mantuvo

estable, por lo que se le tuvo que agregar 0.54 g más de MEHQ para que se alcanzara un menor índice de oxirano.

Tomando en cuenta lo anterior, la reacción RL12 se decidió trabajar con 4.034 g de catalizador a 110 °C de temperatura, pero solo se alcanzó un índice de oxirano de 0.3376, y un avance de reacción similar al de las reacciones anteriores realizadas en esta serie, en la figura 4.11 se puede observar este avance.

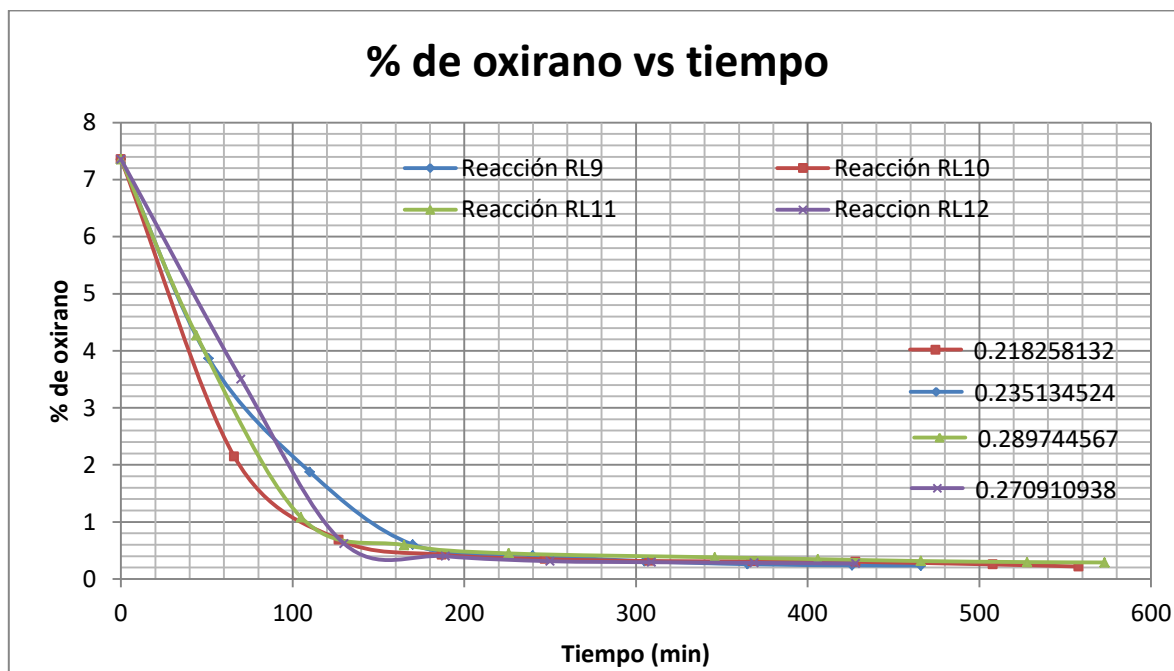


Figura 4. 8: Índice de oxirano serie 3.

#### 4.2.3.2 Control de temperatura

En la figura 4.12 se puede observar que las reacciones RL9, RL10, y RL11 tuvieron una tendencia a permanecer constantes después de la hora y media. Otro punto que se puede observar es que en las reacciones RL 10 y RL11 se tuvo el problema de aumento de temperatura hasta 110 °C después de la extracción de la primera muestra, esto podría interpretarse como un mal control de la exotermia.

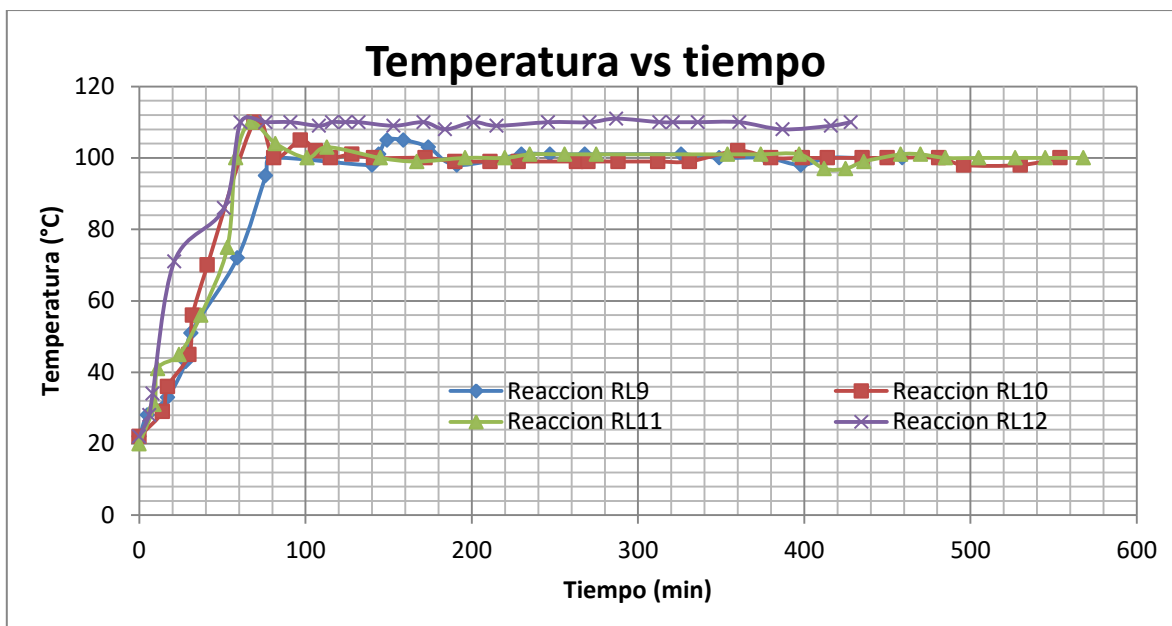


Figura 4. 9: Perfil de temperaturas serie 3.

#### 4.2.3.3 Dilución de la resina

En esta ocasión se calentaron en el horno a 90°C la resina y los monómeros que son los diluyentes reactivos, debido a que en las series anteriores se observó que al utilizar en monómero frío se forma una pequeña masa en la resina que es difícil remover, cosa que indica el inicio de una prepolimerización, y resultaba más fácil diluirla y de esta manera se evitaba la formación de burbujas que llegan a dificultar la medición de la viscosidad en el viscosímetro de Brookfield.

Todas las resinas de esta serie se dividieron en dos partes, y se diluyeron con dos monómeros. Las reacciones RL9, RL10 y RL11 se diluyeron con TATMP y DADEG en los porcentajes mostrados en la tabla 4.11, mientras que la reacción RL12 se diluyó al 10% p/p con DADEG y al 11% p/p con DAMEG. Obteniéndose valores de viscosidad mostradas en la tabla 3.12, los cuales fueron tomados a temperatura ambiente (16 a 22 °C).

Tabla 4. 11: % de dilución y viscosidad de la resina serie 3.

Reacción	% de dilución	Monómero utilizado	Viscosidad de la muestra (cP)	Viscosidad de STD (cP)
RL9	8	DADEG	88800	90900
RL9	20	TATMP	14780	14780
RL10	18	TATMP	25177	25177
RL10	8	DADEG	32450	32450
RL11	8	DADEG	32450	32450
RL11	18	TATMP	32450	32450
RL12	10	DADEG	39266	39266
RL12	11	DAMEG	39266	39267

#### 4.2.3.4 Evaluación de la resina en un barniz.

Los barnices preparados en esta serie mostraron una mayor viscosidad que la muestra estándar, en específico las formulaciones que contenían la resina diluida con DADEG fueron las que llegaron a duplicar la viscosidad de la estándar, como se observa en la tabla 4.12. En cuestión de color, los barnices experimentales presentaron una coloración similar al estándar como se muestra en la figura 4.10 a) el vaso derecho contiene el barniz estándar, por otra parte los brillos en área negra y blanca fueron parecidos como se ve en la tabla 4.13, pero la película al ser sometida a una lámpara de luz negra se veía más opaca que la muestra estándar como se ve en la figura 4.10 b).

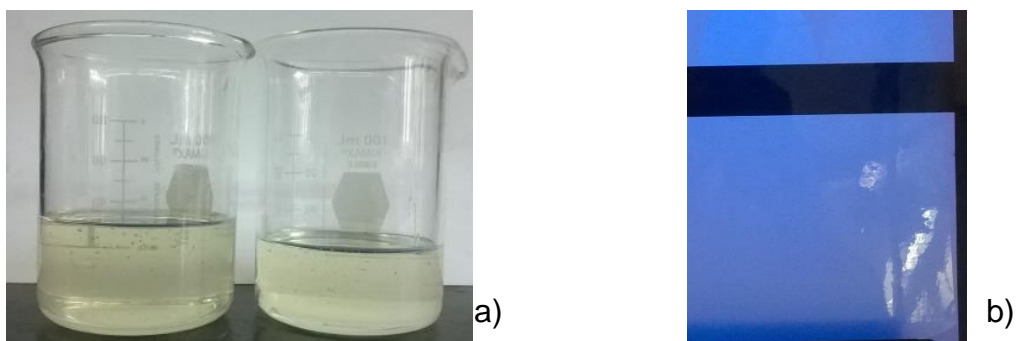


Figura 4. 10: Color y brillo de la película del barniz UV-RL10-8D serie 3.

Tabla 4. 12: Viscosidad de los barnices serie 3.

<b>Comparación de viscosidades de los barnices</b>		
<b>Muestra</b>	<b>Viscosidad (cP)</b>	<b>Viscosidad STD (cP)</b>
<b>UV-RL9-8D</b>	2270	1460
<b>UV-RL9-20T</b>	1976	1460
<b>UV-RL10-18T</b>	1900	1460
<b>UV-RL10-11D</b>	2925	1460
<b>UV-RL11-18T</b>	2335	1460
<b>UV-RL12-10D</b>	1960	1460
<b>UV-RL12-11M</b>	2570	1460

Tabla 4. 13: Brillo en área blanca y negra de los barnices serie 3.

<b>Comparación del brillo de los barnices</b>		
<b>Barniz</b>	<b>Área negra</b>	<b>Área blanca</b>
<b>UV-RL9-8D</b>	94.1	92.9
<b>STD</b>	94.2	94.5
<b>UV-RL9-20T</b>	93.4	92.7
<b>STD</b>	93.6	93.1
<b>UV-RL10-18T</b>	92.7	93.4
<b>STD</b>	94.8	94.3
<b>UV-RL10-11D</b>	89.9	90.2
<b>STD</b>	90.2	90.4
<b>UV-RL11-18T</b>	91.2	92.3
<b>STD</b>	93.4	92.7
<b>UV-RL12-10D</b>	93.1	93.9
<b>STD</b>	92.5	93.2
<b>UV-RL12-11M</b>	91.8	92.9
<b>STD</b>	92.9	93

#### 4.2.4 Serie de reacciones 4.

En estas reacciones se aumentó la relación molar, lo cual se hizo tomando en cuenta el peso molecular epóxico, ya que al no alcanzarse el índice de oxirano, en las reacciones anteriores, se llegó a la conclusión de que la cantidad de ácido acrílico no era la suficiente para abrir los anillos de oxirano de la resina epóxica y llegar a lo recomendado por la norma ASTM.

##### 4.2.4.1 Condiciones de reacción

En esta ocasión se trabajó con una mayor relación molar de 1:1.5, que equivale a trabajar con 74.3 g de ácido acrílico, por 133.2 g de resina epóxica líquida. En esta serie se vio el efecto del aumento de la cantidad de ácido acrílico en las reacciones anteriores. En la tabla 4.14 se muestran las cantidades utilizadas durante cada una de las reacciones.

Tabla 4. 14: Condiciones de reacción serie 4.

Serie 4	Resina Epóxica Epon 828		Ácido acrílico		Trietilamina		Monometil éter de hidroquinona		Relación mol
	g	%p/p	g	%p/p	g	%p/p	g	%p/p	
	<b>RL13</b>	133.3	61.60	74.31	34.34	3.78	1.75	5.01	
<b>RL14</b>	133.3	61.53	74.3	34.30	4.017	1.85	5.01	2.31	1:1.5
<b>RL15</b>	133.2	61.52	74.3	34.31	4.017	1.86	5.01	2.31	1:1.5
<b>RL16</b>	133.2	67.16	56.1	28.29	4.017	2.03	5.01	2.53	1:1.15

Las reacciones RL13, RL14 y RL15 presentaron un comportamiento parecido en el índice de oxirano, dado que cuando llegaron a 100 °C estas presentaron un índice de oxirano entre 3.8-3.3, y después de dos horas de encontrarse a 100 °C se llegaba a un índice de oxirano de 0.6, como se muestra en la figura 4.14. Y después de dos horas de encontrarse a 100 °C se llegaba a un índice de oxirano

de 0.6, como se muestra en la figura 4.11. Mientras que la RL16 presento avance de reacción más lento mayormente en los primeros 200 minutos, esto pudo deberse a que la relación molar fue menor que las trabajadas en esta serie. Aunque la relación molar se aumentó en esta serie, no se llegó a obtener el índice de oxirano deseado, porque un tiempo de 8 horas de reacción no era suficiente.

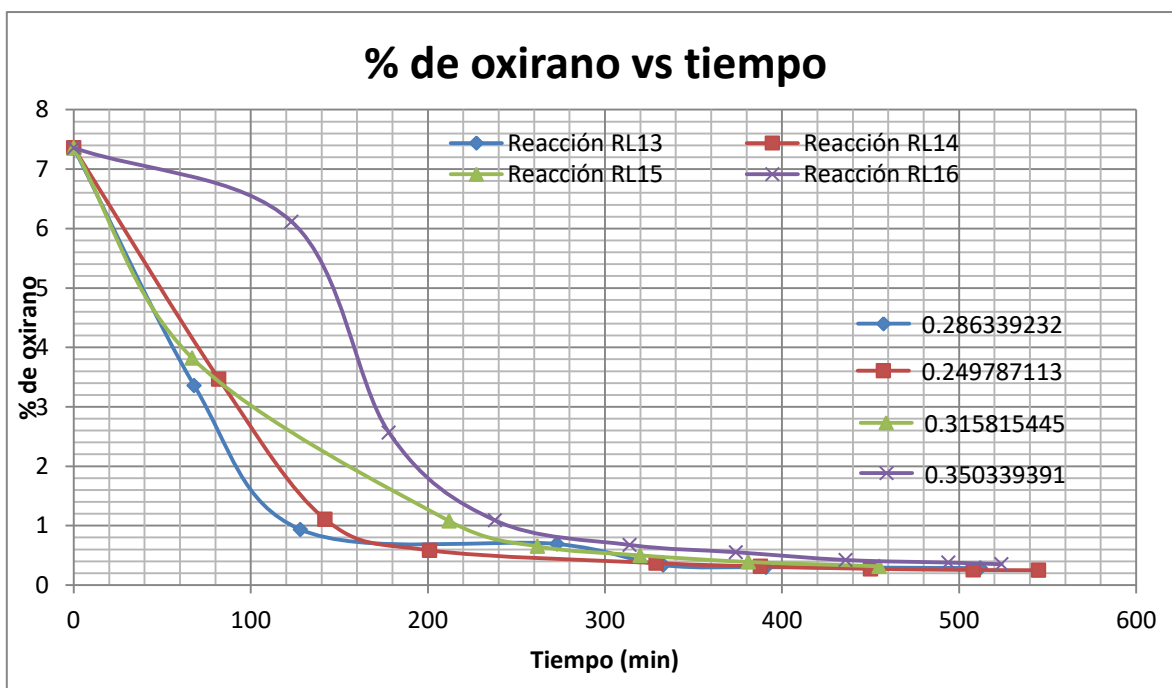


Figura 4. 11: Índice de oxirano serie 4.

Otra característica importante que hay que recalcar, fue que el producto final se retiró del matraz a 95 °C, puesto que a esta temperatura aumentaba menos la viscosidad y se tenían menos pérdidas de producto. El producto de la reacción RL14 presentaba un olor a ácido acrílico, mientras que los productos de las reacciones RL15 y RL16 aparte de presentar un pequeño olor a ácido acrílico, presentaban igual un olor a TEA. Esto hace referencia del reactivo en exceso que no había reaccionado. Otra característica notoria en el producto final tenía una coloración amarillenta y no blanquecina, o turbia como en las reacciones anteriores.



#### 4.2.4.2 Control de temperatura.

En la figura 4.12 se puede observar el seguimiento que se le dio a la temperatura de las tres reacciones que conformaron esta serie. En esta figura se puede observar que las temperaturas no fueron un factor determinante en la obtención del producto final, dado que se mantuvieron los más estables en 100 °C. Mostrando una pequeña variación de 2 °C.

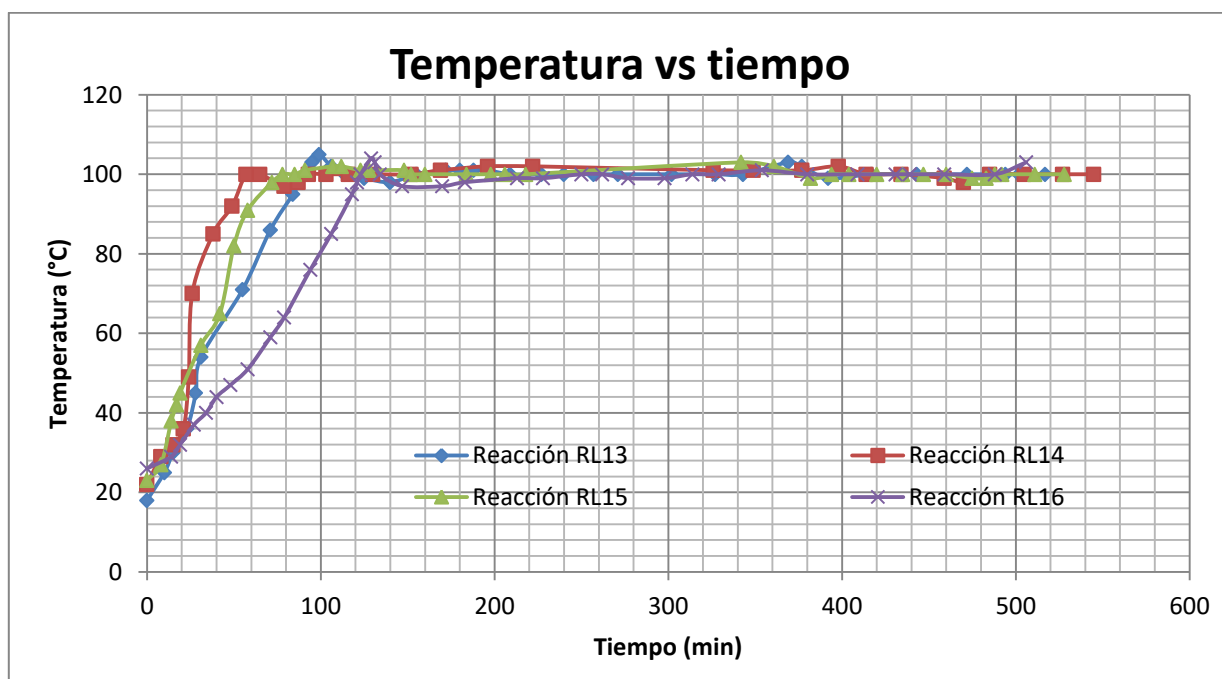


Figura 4. 12: Perfil de temperaturas serie 4.

#### 4.2.4.3 Dilución de la resina.

En esta ocasión se diluyeron 3 resinas, para las cuales se requirió menos cantidad de TATMP para alcanzar y en algunos casos rebasar a la viscosidad estándar, como se observa en la tabla 4.15. Esto pudo deberse a que aún quedo ácido acrílico que no reaccionó, y éste se unía al TATMP en lugar de la resina acrilada. Por otro lado se requirió casi la misma cantidad de DADEG que en las series anteriores. En la figura 4.13 a, b y c se ven los colores finales que tuvieron las resinas diluidas

Tabla 4. 15: % de dilución de la resina y su viscosidad serie 4.

<b>Viscosidad de la muestra con monómero</b>				
<b>Reacción</b>	<b>% de dilución</b>	<b>Monómero utilizado</b>	<b>Viscosidad de la muestra (cP)</b>	<b>Viscosidad de STD (cP)</b>
<b>RL13</b>	10.2	DADEG	12097	12097
<b>RL13</b>	20.5	TATMP	12078	12097
<b>RL14</b>	10	DADEG	75755	91539
<b>RL14</b>	13.5	TATMP	91539	91539
<b>RL15</b>	10	DADEG	44166	96866
<b>RL15</b>	15	TATMP	65016	96866
<b>RL 16</b>	20	TATMP	172560	450135

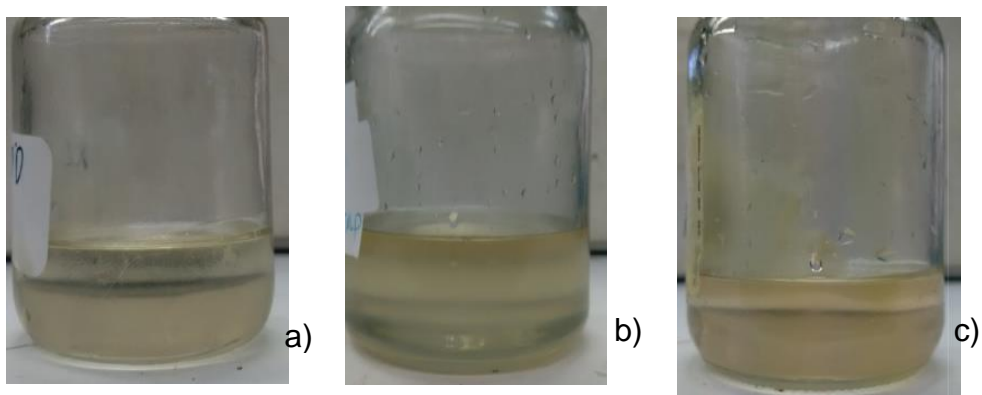


Figura 4. 13: Color de las resinas a)RL13, b)RL14 y c)RL15.

#### 4.2.4.4 Evaluación de la resina en un barniz.

El barniz UV-RL14-20.5 y UV-RL14-10D presentaron un olor a ácido acrílico, mientras que los otros dos barnices presentaron un olor más fuerte a TEA. Por otro lado las viscosidades de estos barnices siguieron siendo superiores al estándar, datos que se pueden ver en la tabla 4.16. Una vez realizado el curado de los barnices, se observó que las películas fueron más opacas que la estándar, llegándose a mostrar un poco amarillenta en el barniz UV-RL15-10D y UV-RL15-13.5D. A pesar de lo anterior las películas presentaron buen brillos llegando a

variar muy poco en comparación con la estándar como se observa en la tabla 4.17.

*Tabla 4. 16: Viscosidad de los barnices serie 4.*

<b>Comparación de viscosidades de los barnices</b>		
<b>Muestra</b>	<b>Viscosidad (cP)</b>	<b>Viscosidad STD (cP)</b>
<b>UV-RL13-10.2D</b>	4305	1460
<b>UV-RL13-20.5T</b>	3547	1460
<b>UV-RL14-10D</b>	2700	1460
<b>UV-RL14-13.5T</b>	3116	1460
<b>UV-RL15-15T</b>	2084	1558
<b>UV-RL15-10D</b>	2237	1558
<b>UV-RL16-20T</b>	2084	1558

*Tabla 4. 17: Brillo en área negra y blanca serie 4.*

<b>Comparación del brillo de los barnices</b>		
<b>Barniz</b>	<b>Área negra</b>	<b>Área blanca</b>
<b>UV-RL13-10.2D</b>	95.7	95
<b>STD</b>	95	93.2
<b>UV-RL13-20.5T</b>	95.5	96.5
<b>STD</b>	95.6	93.4
<b>UV-RL14-10D</b>	94	94
<b>STD</b>	95.9	95.1
<b>UV-RL14-13.5T</b>	93.5	94.9
<b>STD</b>	94	94.8
<b>UV-RL15-10D</b>	92.8	92.9
<b>STD</b>	93.1	93.2
<b>UV-RL15-15T</b>	93.4	93.3
<b>STD</b>	92.3	93.9
<b>RL16-20T</b>	93.4	93.3
<b>STD</b>	92.3	93.9

### 4.3 Condiciones de reacción adecuadas para la síntesis de una resina epóxica acrilada líquida.

Tomando en cuenta todos los resultados anteriores, y considerando las exigencias que debe tener una resina epóxica acrilada comercial, las cuales establecen que no debe poseer ningún olor a ácido acrílico ni a TEA, así mismo, esta debe poseer un índice de oxirano cercano o menor a 0.1. Se llegó a la conclusión de que las condiciones adecuadas para la obtener una resina epóxica acrilada que no contenga ningún color ni olor a ácido acrílico ni a TEA, se debe trabajar a 100 °C con las cantidades reportadas en la tabla 4.18. Por cada mol de resina epóxica.

Se precisa trabajar a temperaturas bajas dado que se quiere evitar la polimerización del producto, también se recomienda agregar el catalizador en frío, dado que la exotermia que genera el agregar este a los 45 °C resulta difícil de controlar, y puede propiciar a la polimerización del producto. El tiempo de reacción debe ser el adecuado para que el índice de oxirano baje lo más posible, ya que de no hacerlo podría verse afectada la formulación del barniz.

Dados los puntos explicados anteriormente, en la tabla 4.18 se muestran las cantidades de los reactivos usados en porcentaje.

*Tabla 4. 18: Cantidades reactivos usados.*

<b>Resina DEGBA (EEW de 182-192)</b>	67.92 % p/p
<b>Ácido Acrílico</b>	27.79 % p/p
<b>Relación molar</b>	1.1:1
<b>Monometil éter de hidroquinona</b>	2.35 % p/p
<b>Trietilamina</b>	1.93 % p/p
<b>Temperatura</b>	100 °C

El flujo de aire usado varía conforme avanza la reacción, debido a que la viscosidad de la mezcla dentro del matraz va aumentando conforme pasa el tiempo dificultando que el aire salga del tubo. Al iniciar la reacción se usó un flujo

de aire de 0.5 ml/s, pero después de 4 horas de reacción se debe aumentar el flujo de aire a 1ml/s.

Una vez explicado lo anterior, el método experimental es el siguiente:

1. Se monta el sistema de reacción y se verifica que el agitador mecánico no este inclinado, ni choque con las paredes del matraz.
2. Colocar en el matraz de 250 ml la resina epóxica líquida, el ácido acrílico y el inhibidor MEHQ.
3. Se inicia la agitación subiendo poco a poco la rampa de agitación, hasta llegar a 500 rpm.
4. Una vez que estén bien incorporados todos componentes dentro del matraz, se agrega el catalizador TEA poco a poco evitando la formación de vapores.
5. Se inicia el calentamiento posicionando el reóstato en 120 V y con una intensidad de 38 y se verifica constantemente la temperatura.
6. Alcanzados los 80 °C se baja la intensidad del reóstato a 30, de tal manera que no se alcance una temperatura superior a los 100 °C.
7. Una vez alcanzados los 100 °C se procede a retirar la primera muestra para proceder a medir el índice de oxirano. (procedimiento visto en el anexo A1), este paso se repite cada hora.
8. Una vez transcurridas 8 horas y media y alcanzando el índice de oxirano mínimo, se baja la posición del reóstato poco a poco hasta alcanzar 85 °C.
9. Se pesa el TATMP en un 20 % p/p con respecto a lo contenido en el matraz y se pone a calentar en el horno a 75 °C.
10. Cuando las dos sustancias hayan alcanzado los 85 °C y 75 °C respectivamente, se agrega el TATMP lentamente y se deja mezclar por unos 10 minutos a 500 RPM.

11. Después de transcurridos los 10 minutos se detiene la agitación y se retira la resina acrilada del matraz en un frasco de vidrio y se deja enfriar.

Una vez fría la resina se procede a caracterizar por HPLC y RT-IR la resina acrilada para poder observar que tanto de resina acrílica se logró obtener y si habían quedado trazas de reactivo obteniéndose los cromatogramas mostrados en los anexo C.

#### **4.4 Escalamiento a nivel laboratorio.**

Se acoplaron las condiciones de reacción óptimas para la síntesis de una resina epóxica acrilada líquida, para un escalamiento de 1 y 1.5 Kg, observando el comportamiento de la reacción frente a este aumento de tamaño, con el fin de observar su reproducibilidad. El procedimiento experimental que se siguió fue el mismo que se utilizó durante las reacciones anteriores.

##### **4.4.1 Serie de reacciones de escalamiento**

En esta serie se realizaron 3 reacciones en las cuales se utilizó la relación molar de 1:1.1 utilizando las cantidades reportadas en la tabla 4.19. Inicialmente se trabajó a 100 °C pero la primera reacción de esta serie polimerizo, por lo que se decidió trabajar a 90 °C por dos razones, la primera prevenir la polimerización del producto, y ver que avance de reacción se tenía al trabajar a menor temperatura. Estas reacciones serán denominadas RE que significan reacción escalada.

Tabla 4. 19: Condiciones de reacción de escalamiento.

Escalamiento	Resina		Ácido		Trietilamina		Monometil		Relación mol
	Epóxica		acrílico				éter de		
	g	%p/p	g	%p/p	g	%p/p	g	%p/p	
<b>RE1</b>	1015.6	67.71	415.2	27.68	31	2.07	38.2	2.55	1:1.1
<b>RE2</b>	1015.6	67.71	415.2	27.68	31	2.07	38.2	2.55	1:1.1
<b>RE3</b>	677	67.70	276.8	27.68	20.7	2.07	25.5	2.55	1:1.1

Para la RE1 se siguió el método experimental establecido con las condiciones de reacción, pero al agregar el catalizador, se tuvo un aumento muy rápido de temperatura, debido a la exotermia de la reacción, lo que causó que se alcanzara una temperatura de 140 °C, esto hizo que se polimerizara. Por lo en la RE2 se decidió primero mezclar en frío la resina epóxica, el ácido acrílico y el MEHQ, una vez incorporados estos reactivos se agregó la TEA y se dejó mezclar bien por 10 minutos y después se inició el calentamiento incrementando poco a poco la posición del reóstato iniciando en una posición de 10 y cada cierto tiempo se fue subiendo hasta que llegó a una posición de 28. Aunque se trató de trabajar a 90 °C, se produjo un aumento de la temperatura hasta 110 °C pudiéndose controlar. Esta reacción alcanzó un índice de oxirano muy alto de tan solo 0.6634. La RE3 fue de 1 Kg y se trabajó a 95 °C siguiéndose el mismo procedimiento que la reacción anterior, en esta ocasión se tuvo un índice de oxirano 0.3381. Esta reacción fue más controlada, que la anterior, dado que el aumento de la temperatura fue mejor controlado, eso a pesar del pequeño aumento de 3°C que se presentó durante el calentamiento inicial.

#### 4.4.1.1 Observaciones.

En estas reacciones se pudo observar que el parámetro que más importancia tiene sobre la reacción es el catalizador, ya que su adición genera una exotermia que es de suma importancia controlar, y de no hacerlo, puede causar la

polimerización del producto. La temperatura por su parte tiene influencia en el índice de oxirano, como se observa en la figura 4.14, la RE2 que se trabajó a 90 °C y tiene un mayor el índice de oxirano en un mayor tiempo comparado con la RE3 en la primer medición.

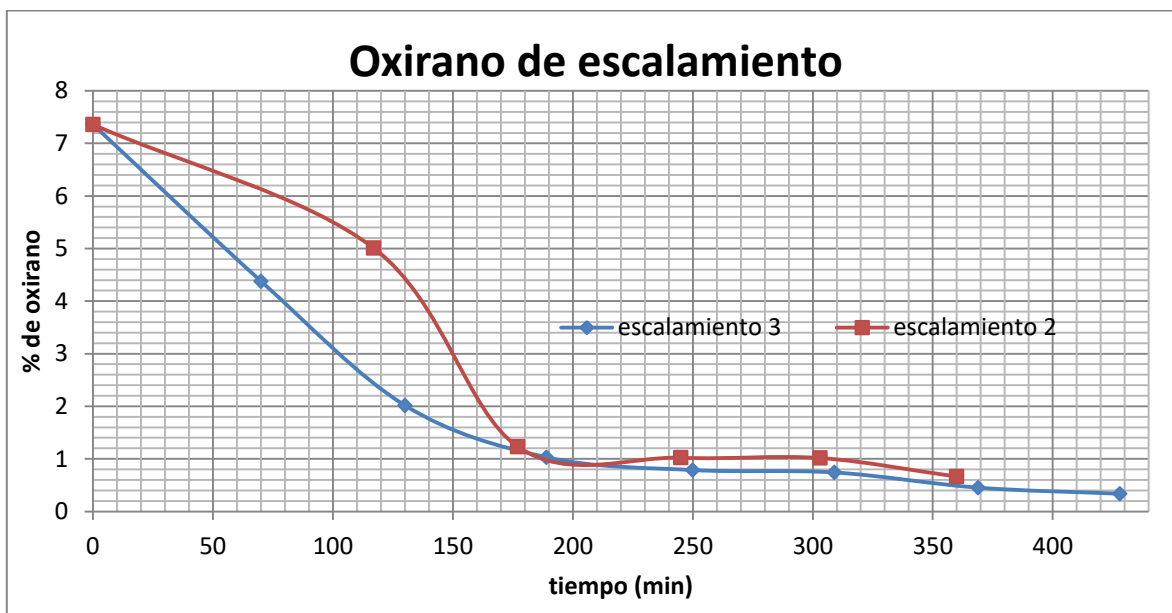


Figura 4. 14: Índice de oxirano de la reacción de escalamiento.

#### 4.4.1.2 Control de temperatura.

En la figura 4.15, se pueden ver los perfiles de temperaturas de las reacciones de escalamiento, la cual confirma lo anteriormente mencionado como el aumento que se tuvo debido al descontrol, de temperatura. Así como el tiempo en el que se llevaron a cabo las reacciones RE2 y RE3.



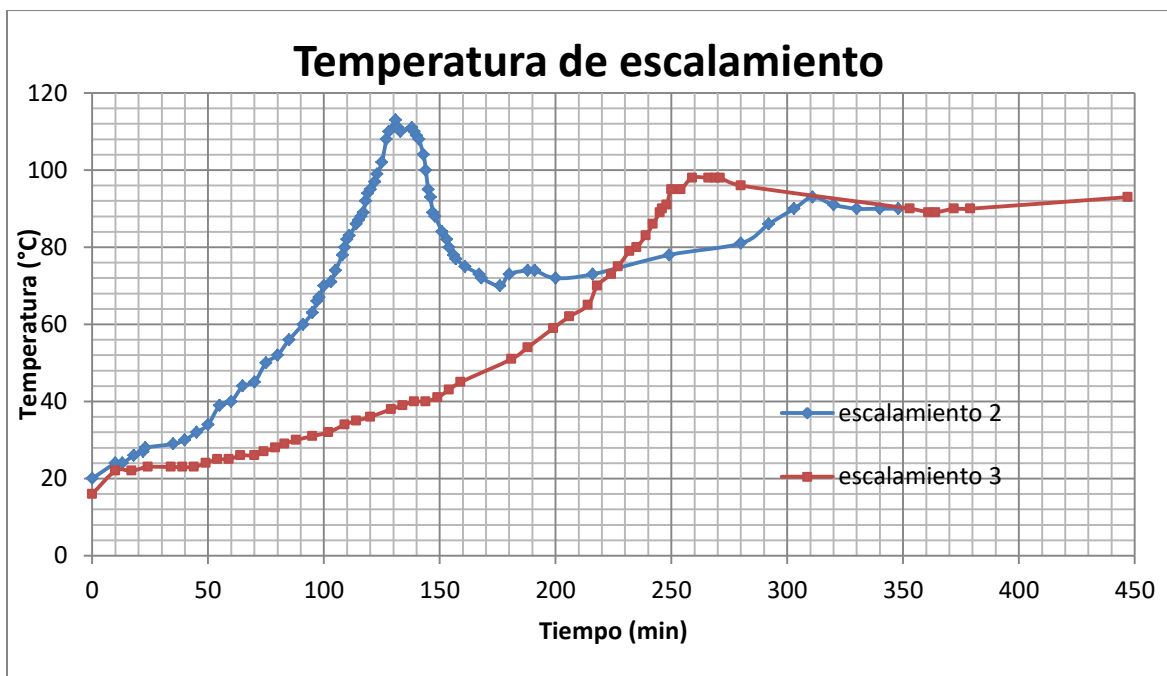


Figura 4. 15: Perfil de temperaturas de escalamiento.

#### 4.4.1.3 Dilución de la resina.

Para el caso de estas reacciones, la dilución con TATMP al 20 % se hizo dentro del matraz, esto fue, después de haber alcanzado el índice de oxirano mínimo, se dejó enfriar la reacción hasta 80 °C, mientras, se pesó la cantidad de TATMP y se calentó hasta 70 °C dentro del horno. Una vez alcanzadas las temperaturas se agregó el TATMP al matraz y se dejó mezclar por 15 minutos a 500 RPM. Obteniéndose una resina con un color amarillo transparente como se aprecia en la figura 4.16. Mientras que las viscosidades que se obtuvieron de las resinas están reportadas en la tabla 4.20.

Tabla 4. 20: Viscosidad de la resina diluida.

Viscosidad de la muestra con monómero				
Reacción	% de dilución	Monómero utilizado	Viscosidad de la muestra	Viscosidad de STD
RE2	20	TATMP	20,800 cP	20,800 cP
RE3	20	TATMP	183,000 cP	104,966 cP



Figura 4. 16: Color de la resina escalada.

#### 4.4.1.4 Evaluación de la resina en un barniz

Los barnices UV-RES-02 y UV-RES-03 presentaron unos valores de brillo, dado que los resultados obtenidos en la tabla 4.22 son muy cercanos. Por otra parte el barniz presento un color y olor parecido al estándar, pero la viscosidad de las muestras experimentales fue mayor que la estándar, como se ve en la tabla 4.21.

Tabla 4. 21: Comparación de las viscosidades de los barnices escalamiento.

comparación de viscosidades de los barnices		
muestra	viscosidad	viscosidad STD
UV-RES2-20T	2450 cP	1460 cP
UV-RES3-20T	2145 cP	1460 cP

Tabla 4. 22: Brillo en área negra y blanca de escalamiento.

comparación del brillo de los barnices		
barniz	Área negra	Área blanca
UV-RES2-20T	91.4	93.7
STD	90.1	92.2
UV-RES3-20T	93.2	93
STD	94	93.5

## CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se logró sintetizar una resina epóxica acrilada a partir de una resina epóxica DGEBA líquida y ácido acrílico con las propiedades adecuadas (brillo, color, grosor, textura y resistencia química) para su utilización en la formulación de un barniz de curado UV, analizando el efecto que tiene la temperatura, cantidad de catalizado y de inhibidor sobre ésta.

Las condiciones de reacción para la síntesis de la resina epóxica acrilada son las utilizadas en la reacción RL7, que consisten en hacer reaccionar la cantidad estequiométrica de ácido acrílico y los grupos oxiranos presentes en una resina DGEBA líquida (EEW 182-192) con 3.79 g de TEA y 4.75 g de MEQH por cada mol de grupo epóxico dentro del matraz, a una temperatura de 100 °C, por un tiempo de reacción de 8 horas y media.

Durante el proceso experimental se observó que la temperatura y el catalizador tenían un efecto directamente proporcional sobre el avance de la reacción, ya que ambas variables presentaron un rápido avance durante las primeras 3 horas de reacción, pero después éste disminuyó hasta ser nulo. Por otra parte el efecto que el aumento o disminución de la cantidad de inhibidor, se veía mayormente en el color final de la reacción, ya que trabajar con una cantidad de 3.5 g inhibidor hacia que la resina final fuera incolora, mientras que trabajar 5 g daba una resina con un color blanquecino.

El efecto que tiene el cambio en la relación molar se ve reflejado en el color y olor de la resina final y el barniz, dado que la resina final presento un olor a ácido acrílico y a TEA, mientras que el barniz tenía un olor a TEA.

Dado que la resina obtenida presentaba una alta viscosidad se determinó que diluirla con 20% en p/p con TATMP el cual, reduce la viscosidad hasta igualarla con la de una resina comercial, así mismo esta le da unas propiedades específicas

que serán de utilidad para su utilización en una formulación de un barniz de curado UV

## **RECOMENDACIONES.**

Dado que esta resina epóxica acrilada es un producto que no se sintetiza en toda América latina se le deben seguir haciendo estudios para hacer más eficiente el proceso de síntesis como reducir más el índice de oxirano lo más cercano a 0.1, ya que de esta manera se podrían solucionarse algunos problemas que se presentan en la formulación del barniz como son la opacidad que presenta la película, así como la alta viscosidad que tienen todas las formulaciones.

Para la dilución de la resina acrilada se necesitan hacer más pruebas con los monómeros monofuncionales y difuncionales como son DAMEG y DADEG, dado que pueden representar una buena alternativa porque se necesita menos cantidad de monómero para diluir la resina acrilada, puesto que presentaron buenas propiedades de brillo, pero la viscosidad de las formulaciones era mucho mayor que la comercial, lo que se reflejaba en una película más gruesa y un mayor gasto de material.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alonso. F. Jose. V. (2013). "Pinturas, barnices y afines: composición, formulación y caracterización". (Tesis de maestría). Escuela superior de ingenieros industriales. Universidad politécnica de Madrid. España.
2. Arceneaux, J.A., Willard, C. (2003). UV&EB Chemistry and Technology. RadTech Printer's Guide. Earth City: RadTech.
3. ASTM International. (2004). Standard test method for epoxy content of epoxy resins, En: ASTM International Eds. Annual Book of ASTM Standards. Washington: ASTM, D1652-04.
4. Boyle, M.A., Martin, C.J., Neuner, J.D. (2001). "Epoxy resins", En: Boyle, M.A., Martin, C.J., Neuner, J.D eds. Constituent Materials. Hexcel Corporation.
5. Clean Air Technology Center. (2004). "Revestimientos, tintas y adhesivos curados con ultraviolet y haz de electrones". EUA.
6. Corral. G. Karina. F. (2016). "Determinaciones de las condiciones de reacción para la producción de triacrilato de glicerol para la formulación de barnices de curado ultravioleta" (tesis de licenciatura). Facultad de química UNAM. México.
7. Cutié, S.S., Henton, D.E., Powell, C., Reim, R.E., Smith, P.B. Staples, T.L. (1996). The effects of MEHQ on the polymerization of acrylic acid in the preparation of superabsorbent gels. Journal of Applied Polymer Science.
8. Díaz G. Mauricio. (2013). "Desarrollo de un barniz de secado por luz ultravioleta para el sector de las artes gráficas" Facultad de ingeniería y arquitectura. Universidad nacional de Colombia.
9. Esquivel, E. E.; Leal, L. I. (2004). Métodos fisicoquímicos en biotecnología: cromatografía en fase reversa. Cuernavaca, Morelos: Instituto de Biotecnología, UNAM.
10. Flores Borrell J. Carlos. (2012). "Estudio cinético del proceso de curado asociado a la reacción de un complejo de inclusión DGEBA y una anina" (Tesis de licenciatura) departamento de ciencia e ingeniería de materiales e ingeniería química. Universidad Carlos III de Madrid.

11. Gámez G. Tania R. (2016). "Determinación de las condiciones de reacción para la acrilación de una resina epóxica" (Tesis de licenciatura). Facultad de química UNAM. México
12. Gillis de Lange, P. (2004). "Powder coatings chemistry and technology". 2nd edition. Hanover: Vincentz Network.
13. Glöckner, Patrick. Et. al. (2008). "Radiation coatings and printing inks" Hanover: Vincentz Network.
14. González Elena L. (2009). "Cristales líquidos termoestables: propiedades mecánicas" 1a edición. Madrid. España.
15. González, M., Cabanelas, J.C., Baselga, J. (2012). "Applications of FTIR on epoxy resins: identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake". En: Theophile, T. Ed. Infrared Spectroscopy: Materials Science, Engineering and Technology. Croatia: Intech.
16. Gutiérrez. L. Victoria. (2013). "Síntesis y caracterización de resinas de curado rápido para la elaboración de componentes herméticos de iluminación automotriz" (Tesis de maestría). Facultad de ingeniería mecánica y eléctrica. Universidad autónoma de nuevo león.
17. Habib, F., Bajpai, M. (2010). "UV curable heat resistant epoxy acrylate coatings". Chemistry and Chemical Technology.
18. Harper, C. A. "Handbook of plastics, elastomers and composites" 1a edición, 3rd edition. New York: McGraw Hill.
19. Idacavage, M.J. (2012). Introduction to the basics of UV/EB chemistry and formulations. Essington: ESSTECH.
20. Institute of chemical technology. (2008). "Formulation and process design for UV curable resin coatings" [archivo PDF]. recuperado de <http://udel.edu/~kharkar/wood%20coating.html>
21. Kardar, P., Ebrahimi, M., Bastani, S., Jalili, M. (2009). Using mixture experimental design to study the effect of multifunctional acrylate monomers on UV cured epoxy acrylate resins. Progress in Organic Coatings.

22. Karder, P., Ebrahimi, M., Bastani, S., Ranjbar, Z., Moradi, K. (2007). Study the effect of type and concentration of multifunctional acrylate monomers on UV cured epoxy acrylate resins. RadTech Europe.
23. Kulkarni, R.D., Chaudhari, M.E., Mishra, S. (2013). "UV cure acrylate monomers: synthesis, analysis and storage". Pigment and Resin Technology.
24. Martinez Edgar. (2007). "Cinética de cura del sistema diglicidil éter de bisfenol A y dietilenotriamina: Estudio Comparativo de Diferentes Análisis Cinéticos y Efecto de la Adición de Nanopartículas de Sílica en la Cinética de Cura". Bucaramanga, Brasil.
25. Martínez. G. Yaret. M. (2015). "Determinación de las condiciones de reacción para la síntesis de diacrilato de dietilenglicol, monómero utilizado en la formulación de recubrimientos UV". (tesis de licenciatura). Facultad de química UNAM. México.
26. Maya. L. Mayela. (2015). "Determinación de las condiciones de reacción para acrilación de biodiesel epoxidado de soya y ser utilizado en tintas y recubrimientos de curado ultravioleta". (Tesis de licenciatura). Facultad de química UNAM. México.
27. Morancho. José. (1996). "Estudio del curado de materiales compuestos por un sistema epoxi y partículas elastoméricas" (Tesis de doctorado) universidad politécnica de Catalunya.
28. Narváez. M. Alicia. P. (2016). "Determinación de las condiciones de reacción para la síntesis del tetracrilato de pentaeritritol para su uso en la formulación de recubrimientos de curado UV" (Tesis de licenciatura). Facultad de química UNAM. México
29. Navarro.M. Arsenio. (2007). "Influencia del ciclo de curado en las características a cizalladura de composites de alto gramaje con resinas vinil-uretano" (tesis de maestría). Universidad politécnica de Valencia.
30. Odian, G. (2004). Principles of polymerization. New York: John Wiley & Sons, Inc.

31. Oprea, S., Vlad, S., Stanciu, A., Macoveanu, M. (1998). Epoxy urethane acrylate. *European Polymer Journal*.
32. Pham, H. Q.; Marks, M. J. (2004). Epoxy resins; *Encyclopedia of polymer science and technology*. New Jersey: ED. John Wiley & Sons.
33. Pla, G. Rosa. (2009). "Aplicación de polímeros conductores en pinturas de imprimación" [Archivo PDF]. Recuperado de <http://hdl.handle.net/2099.1/3156>
34. Salamone, J. C. (1998). *Concise polymeric materials encyclopedia*. Florida: CRC Press.
35. Saleh, A.B.A.B. (2005). "Toughening of epoxy resin with modified liquid natural rubber and acrylonitrile-butadiene liquid rubbers". Malaysia: School of Chemical Science, Universiti Sains Malaysia.
36. Schwalm, R. (2006). "UV coatings: basic, recent developments and new applications". Amsterdam: Elsevier Science.
37. Sendón, R., Paseiro, P., Pérez, C. (2003). Determination of compounds from epoxy resins in food simulants by HPLC-fluorescence. *Chromatographia*.
38. Sharma, A., Agarwal, D., Singh, J. (2008). "Study of curing kinetics and thermal degradation of UV curable epoxy acrylate resin". *E-Journal of Chemistry*.
39. Spyrou, Emmanouil. (2012) "Power Coatings chemistry and technology" 3rd edición. Alemania
40. Thermo Scientific. (2014). Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR spectrometer. Thermo Scientific.
41. Tracton, A.A. (2007). *Coatings Materials and Surface Coatings*. New York: Taylor & Francis Group, LLC.

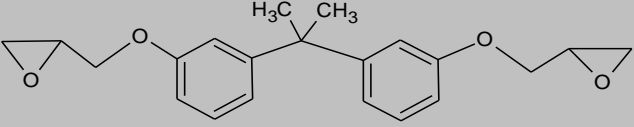



## Anexo A: propiedades físico químicas

### A.1. Resina epóxica

Una resina epoxi o pliepódo es un polímero termoestable producto de la reacción de Epiclorhidrina y Bisfenol-A, usando NaOH como catalizador. Esta resina es un líquido muy viscoso e incoloro. Este tipo de resinas es la más idónea que se puede utilizar para cualquier tipo de recubrimiento. Ya que posee la gran capacidad de transformarse fácilmente de un líquido, en un recubrimiento sólido, resistente y duro. Las resinas epoxi, al ser tan versátiles, se utilizan para múltiples aplicaciones: como recubrimientos protectores, recubrimientos para ambientes marinos, revestimientos para suelos, adhesivos, colas, como compuestos de moldeo, como materiales aislantes, plásticos reforzados y productos textiles. Algunas de sus propiedades se muestran en la tabla A1.

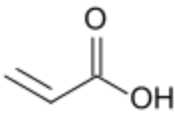
Tabla A1: Propiedades de la resina epóxica.

Resina	Diglicidil Éter de Bisfenol A
<b>Estructura</b>	
<b>Estado físico</b>	Líquida 
<b>Grado de polimerización</b>	~0.2
<b>M<sub>w</sub> (g/mol)</b>	380
<b>Norma ASTM D-1652-04</b>	
<b>EEw (g/eq)</b>	182-192
<b>Porcentaje epóxico (% p/p)</b>	22.4- 23.6
<b>Índice de oxirano (% p/p)</b>	8.3-8.8

## A.2. Ácido acrílico

Es 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. El ácido acrílico es estable cuando es almacenado y manejado bajo condiciones recomendadas, dado que este puede polimerizar de manera espontánea, por lo cual debe utilizarse una sustancia que inhiba esta polimerización y prologue su vida. La polimerización del ácido acrílico puede ser muy violenta, desarrollando temperaturas y presiones considerables lanzando vapor caliente y polímeros que pueden autoinflamarse. Las propiedades del ácido acrílico se pueden ver en la tabla A2.

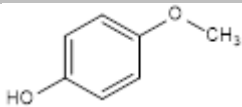
Tabla A2: Propiedades del ácido acrílico.

Propiedades	Valor
Formula molecular	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Estructura	
Peso molecular	72.06 g/mol
Densidad 25 °C	1.051 g/ml
Viscosidad 20 °C	1.3 cP
Punto de ebullición	139 °C
Punto de fusión	13 °C
Punto de flama	83.77 °C

### A.3. Monometil éter de hidroquinona (MEHQ).

Es un inhibidor de polimerización utilizado frecuentemente en la fabricación de acrílicos. 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. Algunas de las propiedades del MEHQ se muestran en la tabla A3.

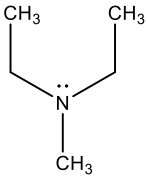
Tabla A4: Propiedades del MEHQ.

<b>Propiedades</b>	<b>Valor</b>
<b>Formula molecular</b>	$C_7H_8O_2$
<b>Estructura</b>	
<b>Peso molecular</b>	124.14 g/mol
<b>Densidad 25 °C</b>	1.55 g/ml
<b>Viscosidad 20 °C</b>	No aplica
<b>Punto de ebullición</b>	243 °C
<b>Punto de fusión</b>	55-57 °C
<b>Punto de flama</b>	110 °C

#### A.4. Trietilamina.

La trietilamina es un líquido incoloro que tiene un fuerte olor a pescado con reminiscencias de amoníaco, es producto de la alquilación de amoníaco con etanol. Este compuesto es responsable del olor de la planta del espino, así como del semen, entre otros. Es soluble en etanol, tetracloruro de carbono y éter etílico, y muy soluble en acetona, benceno y cloroformo. La trietilamina aparece de forma común en síntesis orgánica como base, generalmente en la preparación de ésteres y amidas a partir de cloruros de acilo, porque es la amina terciaria simétrica más simple que es líquida a temperatura ambiente. A continuación en la tabla A5 se muestran algunas de sus propiedades.

Tabla A.5: Propiedades de la trietilamina.

Propiedades	Valor
Formula molecular	$C_6H_{15}N$
Estructura	
Peso molecular	101.19 g/mol
Densidad 25 °C	0.726 g/ml
Viscosidad 20 °C	0.38 cP
Punto de ebullición	89 °C
Punto de fusión	-115 °C
Punto de inflamación	-8 °C

## **Anexo B: Determinación del índice de oxirano**

### **OBJETIVO:**

Determinar el contenido del grupo oxirano en resinas epóxicas.

### **DOCUMENTOS Y/O BIBLIOGRAFÍA DE REFERENCIA:**

Norma ASTM D-1652-97

### **DEFINICIONES:**

Es una medida del contenido de anillo oxirano en resinas, grasas y aceites expresado como gramos equivalentes de grupos epoxi por 100 g de la resina.

### **EQUIPO Y APARATOS:**

1. Matraces erlenmeyer de 125 ml.
2. Una bureta de 50 ml.
3. Vasos de precipitados de 100 y 500 ml.
4. Pipeta volumétrica de 5 y 10 ml.
5. Balanza analítica.
6. Probeta de 250 ml.

### **REACTIVOS:**

1. Ácido Acético al 100 % GR..
2. Cloruro de Metileno GR.
3. Ácido Perclórico 0.1N en Ácido Acético
4. Bromuro de Tetraetil Amonio .(cristales anhidros).
5. Indicador Cristal Violeta.
6. Solución de Bromuro de Tetraetil Amonio en Ácido Acético Glacial.
  - 6.1. Disolver 100 g de Bromuro de Tetraetil Amonio en 400 ml de Ácido Acético Glacial al 100% a temperatura ambiente.
7. Indicador Cristal Violeta al 0.1%.
  - 7.1. Disolver 0.1 g de cristal violeta en 100 ml de Ácido Acético Glacial

## 8. Valoración de HClO<sub>4</sub> 0.1N en Ácido Acético glacial

8.1 Pesar de 0.3 a 0.4 gr de Biftalato de Potasio en un matraz de 125 ml. Disolver con aproximadamente 30 ml de Ácido Acético Glacial, calentando si es necesario, ó utilizar el equipo de ultrasonido.

### 8.2. Valoración

$$N_{HClO_4} = \frac{W_{Biftalato}}{Vol_{HClO_4} \times 0.20423}$$

### PROCEDIMIENTO:

1. Pesar de 0.34 a 0.36 g de resina o aceite en un matraz Erlenmeyer de 125 ml
2. Agregar 10 ml de Cloruro de Metileno ó Ácido Acético glacial al 100 %.
3. Adicionar 5 ml de la Solución de Bromuro de Tetraetil Amonio y agitar.
4. Agregar 8 gotas de Cristal Violeta al 0.1%.
5. Titular con Ácido Perclórico 0.1 N ( marca Merk), hasta la aparición de un color azul agitar y agregar gota a gota el ácido perclórico hasta la aparición de un color verde esmeralda

### CÁLCULOS:

$$\% \text{ Oxirano} = \frac{V_{HClO_4} \times N_{HClO_4} \times 1.6}{W}$$

Dónde:

V = ml de solución de Ácido Perclórico 0.1 N requeridos para la muestra

N = Normalidad de la solución de Ácido Perclórico 0.1 N.

W = gr. de muestra usados

## Anexo C: Espectros infrarrojos y cromatogramas HPLC de los productos de reacción

### Espectro infrarrojo del producto de la reacción 7

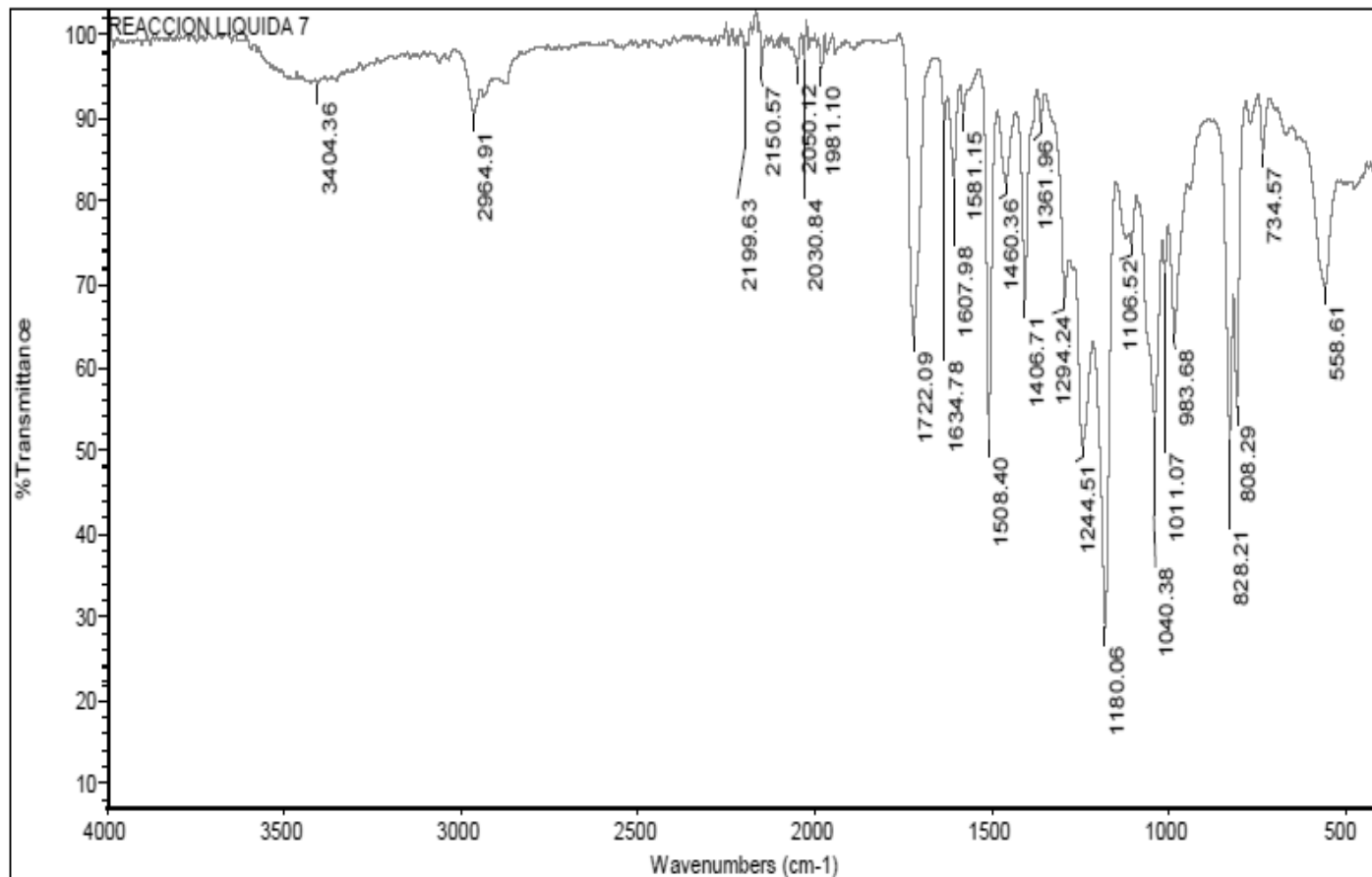


Figura c1: espectro infrarrojo de la resina acilada sintetizada

## Espectro de la resina acrilada 7 diluida al 15 % p/p con DADEG

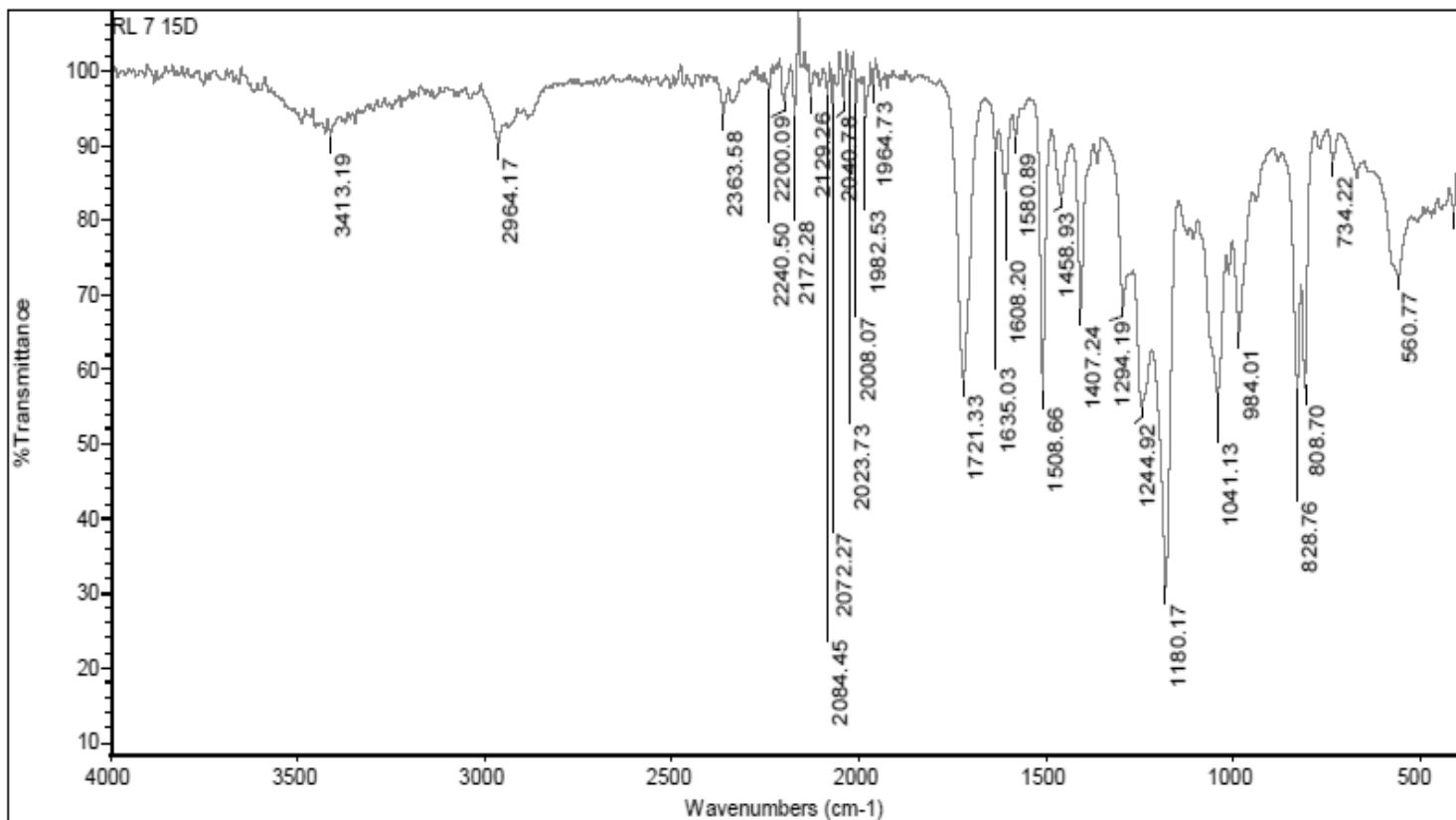


Figura C2: espectro infrarrojo de la resina RL7 15D



## Espectro infrarrojo de la resina RL7 diluida al 22% con TATMP

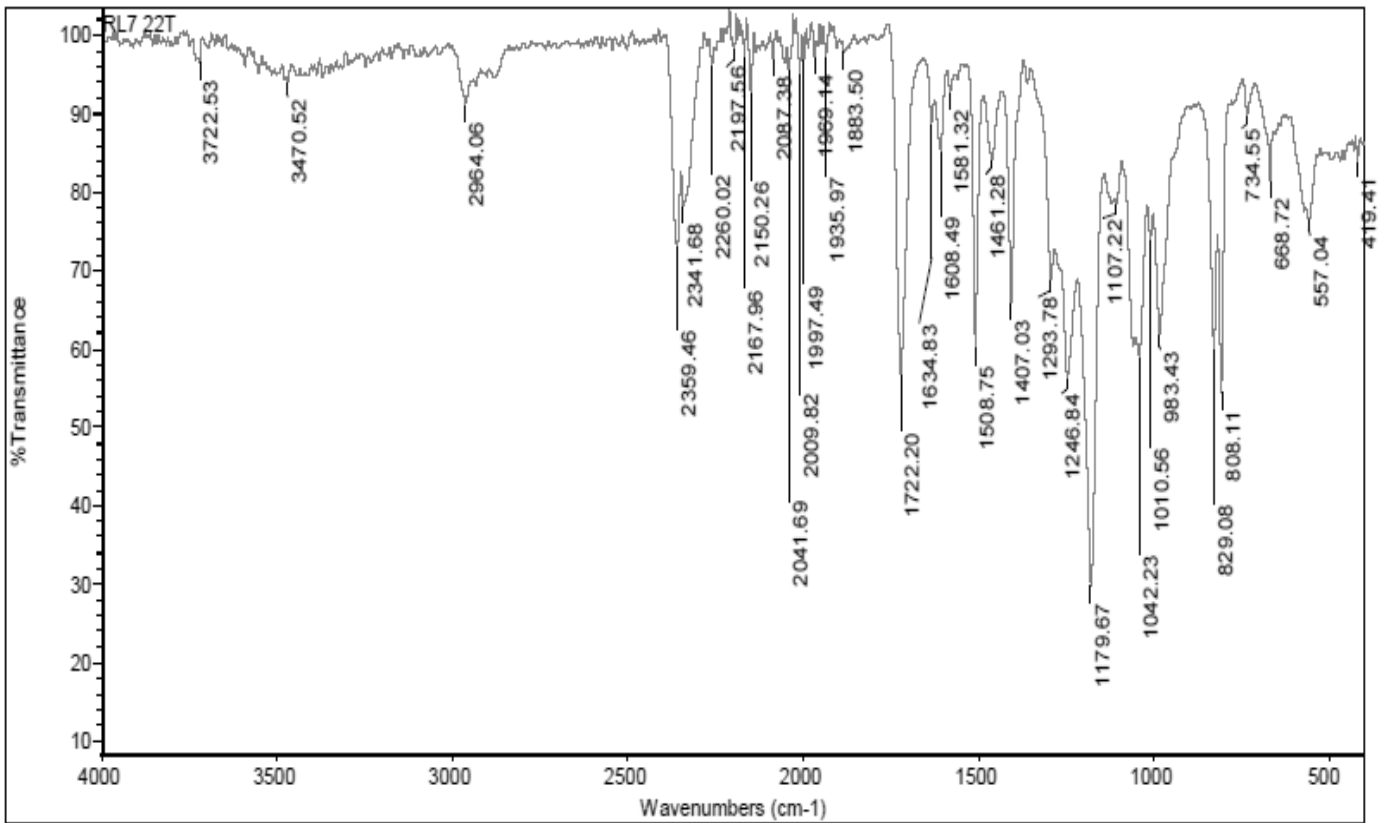


Figura C3: espectro infrarrojo de la resina RL7 22T

## Cromatograma de producto de la reacción 7

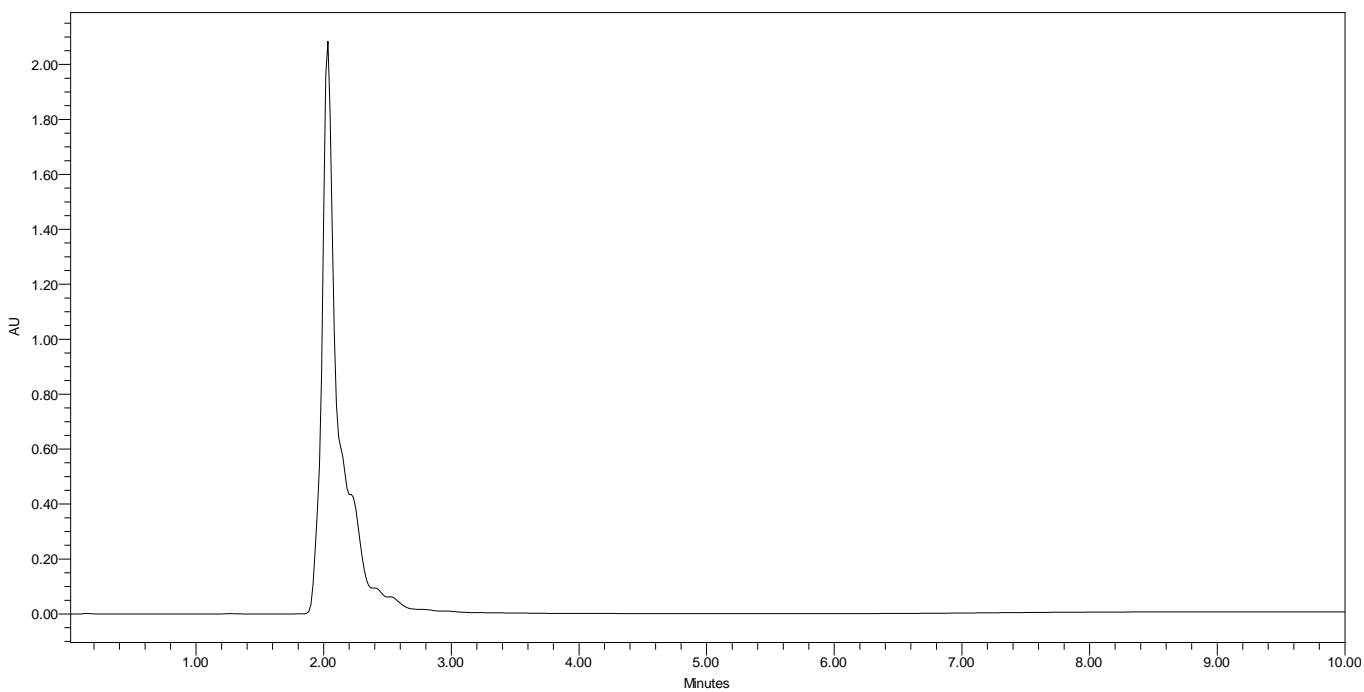


Figura C4: Cromatograma de la resina producto de la reacción 7

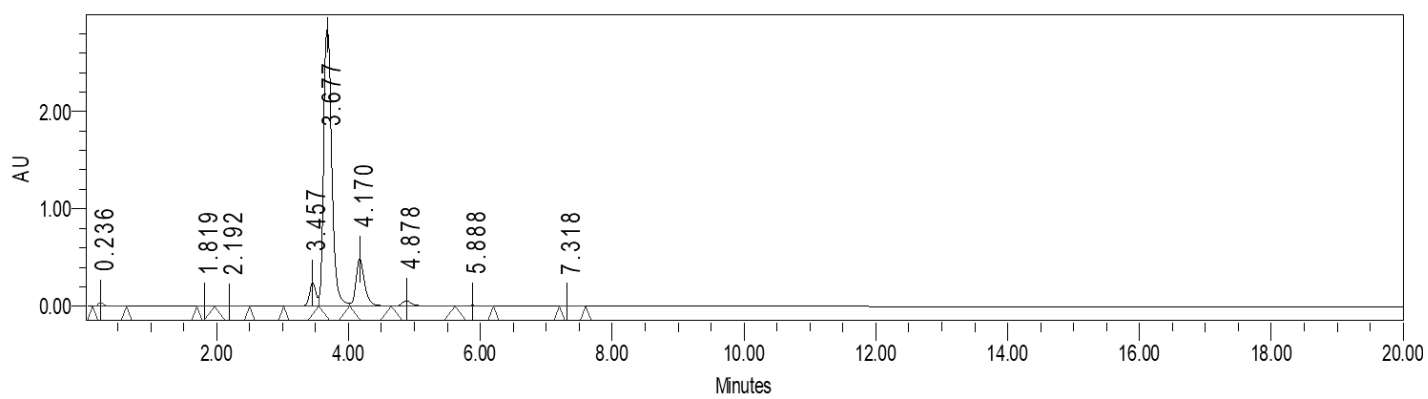


Figura C5: Cromatograma de la resina RL7 diluida