

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL



**“FABRICACIÓN DE RESINAS ALQUÍDICAS
PARA LA ELABORACIÓN DE PINTURAS”**

TESIS:

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO.

PRESENTADO POR:

INÉS CLEMENTINA CÁRPENA ASHTU

LIMA – PERÚ

2006

AGRADECIMIENTOS

A Dios Padre por guiar mis pasos siempre y a quien debo toda mi existencia.

A mis adorados padres, Daniel Cárpena Alvarado y Catalina Ashtu Chavez y a mis hermanos Daniel y Juan, por su sabiduría, amor y paciencia.

A mi esposo Ángel, por su apoyo y comprensión.

A mi Asesor, Ingeniero Walter Saldivar.

A la empresa CHEMISA, por haber creído en mí y en la Universidad Nacional de Ingeniería al apoyarme en mi proyecto de tesis.

A mis profesores; y amigos, quienes con su experiencia y sus consejos hicieron posible el logro de esta tesis.

INDICE

GLOSARIO	10
RESUMEN	12
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	13
CAPITULO II. GENERALIDADES	
2.1. Historia de las resinas alquídicas	14
2.2. Definición de las resinas alquídicas	15
2.3. Características que dan las resinas alquídicas a las pinturas	16
CAPITULO III. ASPECTOS TEÓRICOS.	
3.1. Propiedades Generales de las resinas alquídicas	17
3.1.1 Clasificación de las resinas alquídicas	17
3.1.1.1. Por la clase de aceite	20
3.1.1.2. Por el contenido de aceite	22
3.1.2. Composición de la resina versus performance.	25
3.1.3. Combinación con otros materiales.	25
3.1.4. Características Comerciales	26
3.2. Uso de las resinas alquídicas	28
3.3. Materias primas	30
3.3.1. Los aceites	30
3.3.1.1. Aceites secantes	31
3.3.1.2. Aceites no secantes	36
3.3.1.3. Aceites vs ácidos grasos en las resinas alquídicas.	38
3.3.2. Los alcoholes polihídricos ó polioles	39
• Glicerina	40
• Pentaeritritol	41
• Otros alcoholes	42

3.3.3. Ácidos Polibásicos	44
• Anhídrido ftálico	44
• Ácido isoftálico	44
• Ácido tereftálico	45
• Anhídrido y ácido maleico	45
3.3.4. Ácidos Monobásicos no grasos	47
• Ácido Benzoico	47
3.3.5. Otros ingredientes modificadores.	50
3.3.6. Catalizadores	52
3.3.7. Disolventes de las resinas alquídicas.	53
CAPITULO IV. QUÍMICA DE LAS RESINAS ALQUÍDICAS	
4.1. Mecanismo de formación de un polímero.	54
4.2. Polimerización por condensación.	55
4.3. Reacciones fundamentales para la formación de una resina.	59
4.3.1. Reacción glicerina – anhídrido ftálico.	59
4.3.2. Reacción del pentaeritritol con anhídrido ftálico.	60
4.3.3. Reacción etilenglicol – anhídrido ftálico.	61
4.3.4. Resina alquídica modificada con aceite ó ácido graso.	61
4.3.4.1. Proceso con ácidos grasos.	61
4.3.4.2. Proceso por alcoholísis.	62
4.3.4.3. Proceso por acidólisis.	63
CAPITULO V. TECNOLOGÍA DEL PROCESO	
5.1. El equipo	64
5.1.1. Partes principales	66
5.1.2. Operación del reactor	67
5.2. Tipos de procesos	68
5.2.1. Proceso continuo	68
5.2.2. Proceso por Hornada o Batch	68
5.3. Método de procesamiento	69
5.3.1. Método de fusión.	69
5.3.2. Método por solvente	69

5.4. Tipos de calentamiento	70
5.4.1. Corriente eléctrica	71
5.4.2. Fuego directo	71
5.4.3. Intercambio de calor	72
5.5. Efecto de la temperatura, gas inerte y agitación en el procesamiento de las resinas alquídicas.	72
5.5.1. Resumen de los resultados	78
5.6. Tiempo de reacción	79
5.7. Control del proceso	79
5.7.1. Control de monoglicéridos	80
5.7.2. Viscosidad	81
5.7.3. Valor ácido	83
5.7.4. Color	84
5.7.5. Análisis de las resinas como producto final	84
CAPITULO VI: FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUÍDICAS.	
6.1. Ecuaciones Básicas	86
6.2. Derivación de las Ecuaciones Fundamentales	87
6.3. Método simplificado para determinar el valor del Punto Gel.	88
6.4. Cálculo de una resina alquídica	94
6.5. Modificación del Punto Gel	96
6.6. Cálculo del peso molecular promedio de una resina alquídica	97
6.7. Cálculo de una resina alquídica basándose en el longitud de aceite.	98
6.8. Longitud de aceite vs exceso de hidroxilo (OH ⁻)	100
6.9. Porcentaje de ácidos grasos vs exceso de hidroxilo (OH ⁻)	101
6.10. Ejemplos de formulación de una resina alquídica.	102
CAPITULO VII. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
7.1. Procedimiento Experimental	104
7.1.1. Esquema del equipo.	105
7.1.2. Selección de la materia prima	107
7.1.3. Etapas del Proceso	108

7.6.3. Efecto del contenido de aceite	140
7.6.3.1. Propiedades de la resina y de la película	145
7.6.3.2. Comentarios y resultados	146
7.6.3.3. Conclusiones sobre el desarrollo experimental.	147
7.7. Análisis y discusión de los resultados	149
CAPITULO VIII. DISEÑO DE LOS EQUIPOS.	
8.1. Reactor laboratorio	150
8.2. Diseño de un reactor piloto	151
8.2.1. Calculo del volumen del reactor	151
8.2.1.1. Cálculo del volumen ocupado por los reactantes	151
8.2.1.2 Cálculo de las dimensiones del reactor	152
8.2.1.3 Cálculo de la potencia del motor del agitador	154
8.2.2. Cálculo del Área de transferencia de calor reactor	154
8.2.2.1. Diagrama del proceso	155
8.2.2.2. Cantidad de calor para calentamiento	156
8.2.2.3. Cantidad de calor para mantener la reacción (Q_6)	158
8.2.2.4. Calor de reacción de alcoholisis (Q_3)	158
8.2.2.5. Cantidad de calor retirado para el enfriamiento	158
8.2.2.6. Cantidad de calor suministrado por el agitador (Q_9)	159
8.2.2.7. Cantidad de calor total suministrado por la camisa de calentamiento (Q_t)	160
8.2.2.8. Cálculo del coeficiente total de transferencia de calor (U)	160
8.2.2.8.1. Cálculo del coeficiente de la película en el reactor h_i	161
8.3. Tanque de almacenamiento Dowtherm A	163
8.3.1. Propiedades físicas del Dowtherm A	163
8.3.2. Volumen necesario del Dowtherm A	164

8.4. Diseño del condensador total	165
8.4.1. Transferencia de calor en el condensador	165
8.4.1.1. Cálculo del calor total	166
8.4.1.2. Área de transferencia de calor	166
8.4.1.3. Dimensiones y número de tubos del condensador	167
8.5. Cantidad total de agua de enfriamiento	167
8.6. Diseño del decantador o separador	169
8.7. Tanque de dilución (agitación turbina)	170
CAPITULO IX. COSTOS DE PROCESAMIENTO	
9.1. Costo promedio de procesamiento de las resinas	173
9.1.1. Costo de materias primas	173
9.1.2. Servicios	174
9.1.3. Costo unitario promedio de procesamiento	175
CAPITULO X. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
10.1. Conclusiones	176
10.2. Recomendaciones	177
CAPITULO XI. BIBLIOGRAFÍA	178
CAPITULO XII APÉNDICE.	181
APÉNDICE A: Instrumentos empleados.	181
APÉNDICE B: Hoja de control durante la elaboración de las resinas.	182
• Hoja de control de la resina media – corta con etilenglicol	182
• Hoja de control de la resina media – corta con propilenglicol	183
• Hoja de control de la resina media – corta de soya modificada con ácido benzoico	184
• Hoja de control de la resina media – corta de soya	185
• Hoja de control de la resina corta de soya	186
• Hoja de control de la resina media de soya	187

APÉNDICE C: Preparación de los barnices para analizar las propiedades de la película.	188
• Elaboración de los barnices de secado al aire.	188
• Preparación del barniz homeable. (Corta de soya)	189
APÉNDICE D: Los Secantes	190
APÉNDICE E: Código de los equipos	192
APÉNDICE F: Selección y especificaciones de los equipos	193
APÉNDICE G. Diagrama de proceso del equipo utilizado en la fabricación de las resinas alquídicas.	198
APÉNDICE H. Fotografías de las pruebas realizadas	199
APÉNDICE I. Información del producto	203
• Ficha de seguridad química del anhídrido ftálico	
• Información del producto Pentaeritritol	
• Boletín técnico de los etilenglicoles	
• Información del producto Dowtherm A	

RESUMEN.

El presente estudio tecnológico tiene como objetivo principal desarrollar formulas para obtener resinas alquídicas cortas, cortas medias y medias de soya, para la fabricación de pinturas de secado al aire, pinturas horneables y lacas.

También analizaremos el efecto de los glicoles, ácido benzoico en el procesamiento de las resinas, determinando las propiedades de la resina y de la película como producto final. Estas formulaciones están basadas por el método de funcionalidad promedio del sistema inicial, así como los procedimientos de corrección de la formulación por medio de ensayos experimentales a escala laboratorio.

Se describen y señalan las propiedades fundamentales de las materias primas más frecuentes, así como también se muestran la tecnología de elaboración de este producto. También se presenta una introducción del diseño de los equipos a nivel piloto, habiéndose solamente tomado como ejemplo el diseño de las partes fundamentales del equipo de procesamiento de la resina alquídica.

El método empleado para la fabricación de resinas alquídicas es el método de solventes, y está compuesto por dos etapas: formación de monoglicéridos y la formación de la resina. La primera etapa consiste en calentar el aceite de soya hasta 130 °C, luego a dicha temperatura se adiciona parte o todo el pentaeritritol con el catalizador y llevado hasta 245 °C durante 1 a 2 horas, obteniéndose así los monoglicéridos previstos. La segunda etapa consiste en agregar el anhídrido ftálico más modificantes y llevado a 240 °C, en constante agitación hasta alcanzar el índice de acidez y viscosidad adecuada de acuerdo a las especificaciones del producto final.

En el etapa de formación de la resina se encontró los siguientes parámetros iniciales: Temperatura = 230 °C, flujo de CO₂ = 0.04 pies³ / min x gal de masa reactante, velocidad de agitación = 120 rpm, estos valores son empleados cuando se utiliza como poliol la glicerina.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN.

Un técnico en pinturas y barnices tiene hoy la posibilidad de escoger muchas clases de resinas. Sin embargo, las resinas alquídicas superan a todos los otros tipos en versatilidad, combinando un amplio espectro de propiedades funcionales, así como de economía. Estas se prestan para cualquier clase de revestimientos y se emplean en pinturas más que otros tipos de resinas. Son muy notables sus propiedades de dar a los barnices y a los esmaltes cualidades de belleza, flexibilidad y durabilidad a la intemperie. Aunque nuevas resinas ofrecen ventajas específicas para ciertos usos, las resinas alquídicas retienen su posición como el “Caballo de Batalla” de la Industria de Pinturas después de 50 años de extenso uso.

Considerando el importante lugar que ocupan las resinas alquídicas en la industria de pinturas, se hace necesario el desarrollo técnico y científico de su formulación y proceso. El motivo de este trabajo de Tesis, elaborar y formular resinas alquídicas cortas, medias cortas y medias de soya, empleados para la fabricación de pinturas, barnices y lacas. La alquídicas largas de soya ya existe como tema de tesis.

Aquí se empleará como poliol el pentaeritritol, ya que comunica a las resinas mejores propiedades tales como: secado, dureza, buena estabilidad al calor, durabilidad, excelente retención al brillo. En la actualidad la industria emplea como poliol la glicerina para la elaboración de resinas cortas y medias, porque da una buena formación de películas, es fácil de usar por su estado líquido, además de su bajo precio, excelente solubilidad y compatibilidad, pero para mejorar sus propiedades de secado, dureza, brillo es necesario el empleo del anhídrido maleico.

CAPITULO II.

GENERALIDADES

2.1. Historia de las Resinas Alquídicas.

Alrededor de 1901 Arthur Smith descubrió la reacción del anhídrido Ftálico con glicerina, produciendo resinas insolubles curadas por calor, de la clase poliéster. Pero no fue hasta los comienzos de 1920 que Roy Kienle de la Compañía General Electric se propuso producir un sustitutivo que, al menos en parte, pudiese reemplazar a la goma “laca” en el aislamiento eléctrico. Se obtuvieron varias patentes, que tuvieron aplicación industrial limitada, quizás a causa de que las investigaciones se habían encaminado a las aplicaciones en una sola rama, pero principalmente debido a que se carecía de disolventes industriales apropiados. Entonces él descubrió que la solubilidad de estas resinas era alcanzada cuando la reacción era modificada con ácidos grasos vegetales y aceite de pescado. Este desarrollo llevó a la producción industrial de las resinas alquídicas en los finales de 1920.

Estas primeras alquídicas estuvieron basadas en Anhídrido Ftálico como ácido dibásico y glicerina como alcohol polihídrico, modificándolas con ácidos grasos de aceites secantes, tales como aceite de linaza y aceite de soya. Se encontró también que los ácidos grasos podrían ser reemplazados por el aceite del cual derivan, por medio de la alcoholólisis de estos aceites para formar monoglicéridos; la lista de aceites empleada fue incrementada rápidamente con aceites no oxidantes adaptados como un suplemento o reemplazo de la glicerina. Finalmente, otros ácidos dibásicos además del anhídrido Ftálico fueron utilizados.

Debido a diversos descubrimientos logrados durante la primera Guerra Mundial (1914), las resinas alquídicas conquistaron un lugar importante y permanente en la rama de revestimientos protectores. Entre los hechos que contribuyeron al éxito inicial de estas resinas, es de mencionar la producción a bajo costo del anhídrido ftálico mediante el proceso Gibbs de oxidación del naftaleno (en la actualidad el anhídrido ftálico se produce principalmente a partir del orto xileno).

El subsiguiente aumento súbito en la producción de dichas resinas ha continuado sin interrupción hasta la actualidad. Estudios posteriores han permitido establecer la compatibilidad de esta resina con una serie de productos químicos y otras resinas de naturaleza diferente, que le dan en cada caso una particularidad especial, aumentando de esta manera día a día el campo de aplicación de las resinas alquídicas. La investigación en esta rama de la tecnología química aun no está agotada, y constantemente se conocen investigaciones de nuevas formulaciones y sus ventajas sobre las antiguas.

2.2. Definición de las Resinas Alquídicas.

Las resinas alquídicas son esencialmente poliésteres de alcoholes hidroxilos y ácidos carboxilos combinados químicamente con los ácidos de los diversos aceites, los cuales se unen en las moléculas de la resina por reacciones de esterificación (policondensación) durante la fabricación y se convierten en parte integrante del polímero. La porción de poliéster contribuye a la dureza de las resinas usadas en los barnices ordinarios y los ácidos de los aceites proporcionan flexibilidad, adherencia y solubilidad en disolventes no costosos.

Estos poliésteres unidos a los aceites se conocen como “alquídicas puras”.

Kienle designó el nombre “Alquíd” por la combinación de alcohol con el de “cid” de ácido, luego se cambió más tarde por “quid” por eufonía.

Los componentes básicos de una resina alquídica son:

- Ácidos carboxílicos (anhídrido ftálico, anhídrido maléico, etc)
- Alcoholes hidroxílicos (glicerina, pentaeritritol, glicol, etc.)
- Aceites o ácidos grasos.

El vasto uso que las alquídicas han alcanzado se puede atribuir a la gran posibilidad que tienen para modificar sus propiedades.

Esta modificación se puede obtener:

1. Variando la clase de los tres principales componentes.
2. Modificando las cantidades de éstos.
3. Variando el método de llevar a cabo la reacción, lo cual influye en el peso molecular, viscosidad y otras propiedades de la resina.
4. La incorporación de otros componentes, como por ejemplo el estireno y resinas fenólicas.

2.3. Características que dan las resinas alquídicas a las pinturas.

Las resinas alquídicas les dan a las pinturas características importantes, tales como:

- Tienen bajo costo comparadas con otras resinas
- Se pueden usar con casi todos los tipos de pigmentos
- Buena dispersión y humectación del pigmento
- Utilización de solventes de bajo costo.
- Facilidad en la aplicación.
 - Con brocha
 - Con rociador
 - Inmersión
 - Con rodillo, etc.
- Excelente durabilidad
- Excelente flexibilidad
- Excelente retención del brillo y del color
- Buena resistencia a los solventes alifáticos
- Buena resistencia al impacto
- Buena resistencia al calor

Como desventaja, podemos decir que tienen mala resistencia a los álcalis, a los solventes ésteres y cetónicos.

CAPITULO III.

ASPECTOS TEÓRICOS.

3.1. Propiedades Generales de las Resinas Alquídic.

Las resinas alquídic están basadas en tres componentes fundamentales: alcoholes polihídricos, ácidos dibásicos y aceites o ácido grasos. La variación de estos componentes y la cantidad usada dan innumerables variedades de resinas ó vehículos.

3.1.1. Clasificación de las Resinas Alquídic

Existen varios formas de clasificar las alquídic, cada una de ellas se clasifican en clases y sub clases. En primer lugar las alquídic difieren principalmente en la clase de aceite y el contenido de aceite, siendo éstas las variables que hasta hoy dan lugar a las dos principales divisiones conocidas.

Los aceites se dividen: en secantes y no secantes. Esto lleva a la clasificación de las alquídic en oxidantes y no oxidantes, respectivamente. Los aceites más comúnmente usados en las **alquídic oxidantes** son: soya, linaza, cártamo, ricino deshidratado, tung y el aceite de pescado. Los aceites utilizados en las **alquídic no oxidantes** son: coco, algodón, ricino y ácidos saturados sintéticos.

El contenido de aceite nos lleva a otra gran clasificación de las alquídic: Por la longitud de aceite, que es el porcentaje de este aceite sobre el total de los sólidos. Las alquídic que contienen únicamente los ingredientes discutidos hasta esta parte son conocidas como “alquídic puras”. En este tipo de alquídic la longitud de aceite influencia todas las propiedades y es el principal factor que determina la solubilidad, viscosidad, flexibilidad, y dureza. El porcentaje de aceite puede ser expresado como aceite propiamente

o el equivalente de ácidos grasos. El primero es generalmente preferido porque la mayoría de las alquídicas son hechas con aceite.

Las resinas alquídicas han sido clasificadas como cortas, medias, largas y muy largas. La tabla 3.1 nos muestra la composición correspondiente a estos términos junto con subgrupos de resinas medias en aceites y algunas propiedades. Queda claro que esta tabla se aplica solo a alquídicas “puras”, en la cual la glicerina es el poliol predominante. Existe diversidad de opiniones para indicar la mejor composición con respecto a las clases de alquídicas. De todas maneras, esta tabla sigue la práctica común.

Una tercera clasificación de las alquídicas es como resinas modificadas. Hasta ahora, todas las composiciones que han sido discutidas están en la clase de no modificadas o clase “pura”, en las que los componentes son ácidos dibásicos, poliol y aceite ó ácido graso. Una alquídica modificada es aquella que contiene los componentes antes mencionados y un agente modificador, que puede ser la colofonia, resina fenólica, resina maleica o monómeros de tipo vinilo, tales como el vinil tolueno, estireno, y esterres acrílicos o metacrílicos, etc. Estos monómeros producen polímeros que a la vez producen resinas denominadas “injertos”. Los agentes modificadores son usados para mejorar las propiedades de la película, como por ejemplo, la colofonia y las resinas fenólicas mejoran las propiedades de dureza, adherencia, y los monómeros de tipo vinilo tales como el estireno y metacrílicos imparten a la resina un secado más rápido.

Algunas veces las resinas alquídicas son modificadas en un pequeño porcentaje con ácidos monobásicos tales como el ácido benzoico, mejorando así la dureza y el brillo de la película, estos por lo general no están asignadas en la categoría de alquídicas modificadas ni en las alquídicas puras.

Tabla 3-1
CLASIFICACIÓN Y PROPIEDADES DE LAS RESINAS
Alquídicicas por la Longitud de Aceite.

	Cortas	Cortas Medias	Medias	Largas Medias	Largas	Muy Largas
Aceite	33-43	43-48	48-53	53-59	59-74	74-85
Ácido Graso	30-39	40-45	45-50	50-55	55-70	70-80
Anhídrido Ftálico	50-38	38-36	36-33	33-30	30-20	20 -10
Tipo de Solvente	Aromático	Aromático / Alifático	Alifático	Alifático	Alifático	Alifático
Solventes	Xilol Toluol	Xilol Aguarrás	Aguarrás	Aguarrás	Aguarrás	Aguarrás
Sólidos Normales En Solución	45-60	50	50-60	60	60-70	70 -100
Curado Normal	Horno	Horno al aire	Secado al aire	Secado al aire	Secado al aire	Secado al aire
Aplicación Normal	Soplete	Soplete	Soplete	Inmersión Brocha Rodillo.	Brocha Rodillo	Brocha Rodillo.

3.1.1.1. Por la clase de aceite.- Los aceites oxidantes más empleados actualmente en la fabricación de las resinas alquídicas son el de tung, linaza, ricino deshidratado, soya y aceite de pescado. Los aceites de soya y pescado, se clasifican ordinariamente como aceites semisecantes. Cuando se fabrican resinas alquídicas con estos aceites las velocidades de secado se incrementan.

Las resinas alquídicas fabricadas con diferentes aceites oxidantes como único modificador, pero con igual contenido de aceite, presentan características importantes que se muestran en la tabla 3-2

Tabla. 3-2.

CARACTERÍSTICAS DE LAS RESINAS ALQUÍDICAS QUE CONTIENEN ACEITE SECANTE AL 50 % FABRICADOS DE DIVERSOS ACEITES.					
Aceites	Secado	Color	Brillo	Humedad	Erosión
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Tung	5	2	5	5	1
Ricino desh.	4	4	4	4	5
Linaza	3	3	3	3	3
Soya	2	5	2	2	4
Pescado	1	1	1	1	2

En los números, 1 es el peor y 5 es el mejor, y:

- (a) Tiempo relativo de secado al horno
- (b) Retención relativa del color pigmentado con TiO_2 y expuesto a la luz en interiores
- (c) Retención relativa del brillo cuando se pigmenta con TiO_2 y se expone a la intemperie
- (d) Impermeabilidad relativa a la humedad
- (e) Resistencia relativa a la erosión en películas pigmentadas.

Las diferencias reales en las características de comportamiento entre las alquídicas obtenidas con los diversos aceites deben ser pequeñas para contenidos de aceite menores y más significativas en los de mayor contenido de aceite.

Los aceites de soya, linaza y ricino deshidratado son los más empleados, y su consumo dependerá del precio y la disponibilidad en el mercado. Las resinas fabricadas con estos aceites tienen propiedades similares y pueden usarse casi indistintamente en los contenidos cortos y medios en aceite, excepto que se necesite soya o ricino deshidratado si se deseara una retención máxima del color. Las resinas alquídicas de aceite de linaza tienden a amarillarse con el tiempo y especialmente en la oscuridad. Generalmente el aceite de soya es más barato que el de linaza o el de ricino deshidratado, por lo que se puede elaborar una alquídica de soya, corta en aceite, que contenga un poco de aceite de tung para mejorar la velocidad de secado. Raramente se usa sólo el aceite de tung en la fabricación de resinas alquídicas, ya que son reactivos, duros y quebradizos y tienden a ser inestables.

El aceite de pescado presenta algunas desventajas pero es el más barato de todos, por lo que con una formulación adecuada se pueden obtener con él resinas alquídicas con propiedades bastante satisfactorias para muchos fines.

Los aceites utilizados en las alquídicas **no oxidantes** son: coco, algodón, ricino y ácidos saturados sintéticos. Estas resinas están consideradas realmente como plastificantes y se usan siempre en combinación con otros tipos de formadores de película. Los plastificantes químicos son marcadamente diferentes al respecto, ya que tienden a debilitar el recubrimiento separando las moléculas de los verdaderos formadores de película. Además de la flexibilidad, las resinas alquídicas no oxidantes proporcionan brillo, adherencia, color, estabilidad y gran contenido de sólidos.

En la tabla 3-3 se comparan las propiedades de las resinas alquídicas con diversos aceites no oxidantes (1 es el peor y 3 es el mejor).

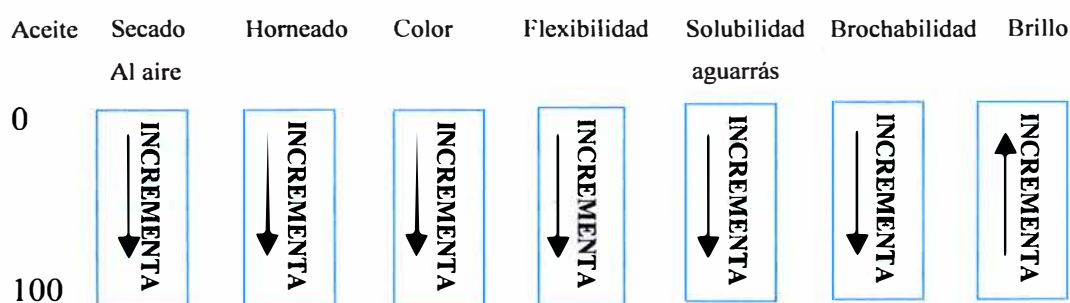
Tabla 3-3

PROPIEDADES DE LAS RESINAS ALQUÍDICAS CON DIVERSOS ACEITES NO OXIDANTES.				
Aceites	Color	Curado	Flexibilidad	Brillo
Coco	3	2	2	3
Ricino	2	1	3	2
Algodón	1	3	1	1

Curado.- el tiempo relativo de secado al horno con resinas de tipo amínicas

3.1.1.2. Por el contenido de aceite.- El contenido o largo de aceite de una resina alquídica, varía generalmente entre un máximo de 75 y un mínimo de 30%. Dentro de este margen, las variaciones que se producen en las propiedades de una alquídica se indican esquemáticamente en la siguiente Figura:

Fig. 3 - 1



Nota: Las películas de resinas alquídicas largas en aceite secan lentamente hasta el punto denominado “libre de pegajosidad”, pero su película seca es mas dura que las resinas cortas en aceite.

Con menos del 30% de aceite, las resinas tienden a ser quebradizas, careciendo de adherencia, tenacidad y solubilidad. Las resinas pobres en aceite son duras, sólidas, tenaces, con escasa fluidez a temperatura ordinaria. Cuanto mayor es el contenido de aceite, más blanda es la resina y mayor es la fluidez, hasta que con el 75% de aceite aquellas son líquidas que fluyen bastante libres y que no requieren de ningún solvente al momento de envasar.

Las resinas cortas en aceite necesitan un disolvente aromático, tal como el xilol, toluol, etc. Ellos dan mala brochabilidad, rápido asentamiento de los pigmentos y pésima nivelación de la película cuando se aplica la brocha. En otras palabras, su principal uso sería para pinturas de uso industrial donde la aplicación es normalmente hecha con soplete, inmersión, etc. Para proporciones del 40 al 50% de aceite se usan mezclas de disolventes aromáticos y alifáticos, mientras que en contenidos más ricos en aceite es suficiente un disolvente alifático.

Las resinas alquídicas modificadas con menos del 50% de aceite secan al aire rápidamente. Cuando menor es el contenido de aceite, más rápida es la velocidad de secado hasta el punto de “libre de pegajosidad”. Realmente, las resinas pobres en aceite permanecen blandas en el interior y no endurecen tan rápidamente como los tipos del 50% en aceite, ya que a medida que el contenido de aceite decrece las moléculas de ácidos grasos se hacen menores en número y están espacialmente más separadas. Esto significa que sus posibilidades de polimerización por oxidación se reducen. Cuando se hornean las resinas cortas en aceite secan en pocos minutos a la temperatura de horneado de 120 a 150°C.

Las resinas alquídicas con más del 50% de aceite también secan al aire rápidamente con tiempo moderadamente más largos hasta el grado de “libre de pegajosidad” y en películas de menor dureza a medida que el contenido de aceite aumenta hasta el 60%. Con contenidos por encima del 60% la

velocidad de secado y dureza de la película tienden a disminuir más rápidamente debido a la presencia de aceite libre, y las películas con frecuencia presentan una pegajosidad persistente similar a la de los aceites espesados.

Cuando mayor es el contenido de aceite, menor es la resistencia bajo la brocha y mayor es la fluidez. Por esta razón las resinas cortas y medias en aceite no se usan en los acabados a brocha, siendo más utilizadas para este fin las resinas largas en aceite.

Las resinas alquídicas son excepcionales en el brillo inicial que producen en los recubrimientos de superficie. La conservación del brillo con o sin pigmento, es el resultado de la resistencia de las películas a la erosión por el uso y los agentes atmosféricos, lo cual tiende a separar las partículas finas y deja ásperas las superficies. A veces, la aspereza se puede apreciar sólo con el microscopio. La conservación del brillo es mejor en las resinas alquídicas pobres en aceite y va disminuyendo lentamente a medida que el contenido de aceite aumenta hasta alcanzar el 60%. Su comportamiento con respecto a la resistencia a la abrasión sigue un análisis similar.

Las resinas alquídicas son buenas pero no excelentes en resistencia a los ácidos, álcalis y otros agentes químicos. Generalmente, cuanto menor es el contenido de aceite, mejores son estas propiedades. Sin embargo, raramente se usan en recubrimientos que requieren una resistencia excepcional al ataque químico, ya que hay otros formadores de película que son superiores en estas propiedades.

Con cualquier tipo de aceite, la decoloración causada por el calor, la luz, la oscuridad y los agentes atmosféricos, es mayor cuanto mayor es el contenido de aceite. Las resinas ricas en aceite tienden a mojar y dispersar mejor el pigmento que aquellas de contenido bajo en aceite.

3.1.2. Composición de la resina versus Performance.

Si el glicerol se esterifica solamente con un ácido dibásico, se obtienen una resina termoendurecible y más bien quebradiza, que es de poco uso en la industria de pinturas debido a que estas son insolubles en los solventes comunes. Dicha solubilidad se obtiene incorporando un tercer componente, un ácido monobásico carboxílico con una larga cadena de hidrocarburos: un ácido graso superior. La resina así obtenida se conocía como una “Resina alquídica modificada con aceite”. Como actualmente esta forma es lo común, a estas resinas se les nombra simplemente como alquídicas y las que no se ha modificado como “alquídicas libres de aceite”.

Dichos tipos de “oil free alkyds” se basan en glicoles, o son modificados con alcoholes monohídricos como el ciclohexanol.

3.1.3. Combinación con otros Materiales.

Una de las propiedades más notables de las resinas alquídicas es su gran versatilidad para combinarse con otros materiales, lo cual es de gran valor puesto que se mejoran ciertas características de la pintura. La compatibilidad o la reacción de las alquídicas con otros materiales se deben a:

Que contienen largas cadenas de grupos de ácidos grasos que dan una característica no polar a la molécula y promueven la compatibilidad con otros materiales no polares como por ejemplo el caucho clorado, poliamidas, etc.

Los grupos hidroxílicos que pueden reaccionar con grupos carboxílicos, amidas, grupos epoxy, etc., de otras resinas.

Los grupos carboxílicos que pueden reaccionar con grupos hidroxílicos, grupos epoxy, etc.

Los enlaces dobles no saturados en las cadenas de los ácidos grasos, los cuales se pueden copolimerizar con monómeros no saturados como el estireno, vinil tolueno, etc.

En general , las resinas alquídicas se pueden combinar con los siguientes materiales:

- Nitrocelulosa
- Resinas de urea – formaldehído
- Resinas melamina – formaldehído
- Resinas fenólicas
- Caucho clorado
- Epoxy
- Polisocianatos
- Silicona
- Poliamidas, resinas maleicas, etc.

3.1.4. Características Comerciales.

En la tabla N° 3-4 se puede apreciar una variedad de tipos de resinas alquídicas que son empleadas para la fabricación de pinturas. Dichos datos fueron recopilados de las especificaciones técnicas dadas por los fabricantes de resina, entre ellos tenemos: Vencedor, CPPQ, Chemical Mining S.A.

Tabla N° 3-4

CARACTERÍSTICAS COMERCIALES									
Resinas	% sólidos en la resina ±1%	Solvente	Viscosidad Gardner 25 °C al 50%	Color Gardner máx.	Valor ácido máx.	Apariencia	% Anhídrido ftalico	Contenido de aceite o % aceite	Secado
Corta de algodón	70	xilol	Z-6	6	20	Líq. Ámbar claro	35-36	38-40	Al horno
Corta de soya	70	xilol	> Z-6	7	15	Líq. Ámbar claro	36-37	34-36	Al horno
Media de soya	50	aguarrás	> Z-7	7	10	Líq. Ámbar claro	34-36	48-50	Al aire, secantes: Cobalto, plomo, calcio
Media de pescado	50	aguarrás	> Z-7	8g	12	Líq. Ámbar transparente	34-35	49-50	Secantes: Co, plomo, Ca, Mn
Media de pescado	60	aguarrás	> Z-7	8	12	Líq. Ámbar transparente	30-33	50-52	Secantes: Co, plomo, Ca, Mn
Resina alq. Modificada con estireno	60	xilol	Z-2 a Z-4	6	10	Líq. Ámbar transparente	25	40	Secado al aire
Larga pescado	70	aguarrás	>Z-5	9	9	Claro transparente	24	62-64	Secado al aire
Larga de soya	70	aguarrás	>Z-2	8	10	Claro transparente	26	61-63	Secado al aire

3.2. Usos de las Resinas Alquídicas.

- **Las resinas alquídicas cortas en aceite**
 - **Esmaltes horneables.-** Elaborado a base de resinas alquídicas - melamina formaldehído que le confiere al producto alta dureza, ligera resistencia a los ácidos y álcalis y un brillo especial. Es adecuado para superficies metálicas tales como artefactos domésticos y electrodomésticos en general.
 - **Pinturas de Tráfico.-** Elaborado a partir de resinas alquídicas-caucho clorado y pigmentos especiales que le confiere al producto una gran resistencia a la abrasión, desgaste y a los agentes químicos. Es emplea para demarcación vial y señalización de carreteras, autopistas, canchas deportivas, pisos de fábricas, etc.
 - **Lacas selladoras.-** Se emplea en la industria de la madera, para sellar la porosidad y así preparar la superficie para acabado con laca cristal, barniz, etc.

- **Las alquídicas medias - cortas en aceite**

Las alquídicas medias cortas en aceite (43 a 48%) tienen un rápido secado al aire y también pueden ser horneadas, utilizándose en este caso una menor cantidad de aminoresinas que va desde un 10% hasta un 15% en peso, lo que mejora la dureza, color y resistencia a los álcalis. Estos recubrimientos son usados en herramientas y otros implementos, y también sobre muebles de metal.

- **Las alquídicas media en aceite**

- **Esmaltes sintéticos.-** Adecuadas para superficies metálicas, madera, concreto, tales como gavetas, muebles, herramientas, pintado de maquinarias para el mantenimiento industrial.
- **Anticorrosivos.-** Adecuado para superficies metálicas tales como gavetas, herramientas, puertas, ventanas, etc. y donde sea necesario proteger de la corrosión por oxidación.

- **Las alquídicas largas en aceite**

- **Barniz marino.-** Se emplea en superficies de madera como puertas, zócalos, cubiertas de madera de embarcaciones.
- **Oleomate.-** Se usa para pintar superficies de cemento, concreto, madera y metal.

3.3. Materias Primas.

3.3.1. Los Aceites.

Son sustancias que químicamente son el resultado de la esterificación total de la glicerina con ácidos grasos superiores. Tanto aceite y ácido graso son usados como equivalentes, aunque el valor numérico respecto a la longitud de aceite varíe. Los aceites son empleados porque son más económicos que los ácidos grasos.

Seguidamente se presenta una lista de aceites, ácidos grasos y materias típicamente usados en resinas alquídicas:

Linaza	Castor
Soya	Coco
Cártamo	Algodón
Girasol	Ácido Láurico
Ácidos grasos de madera	Ácido Pelargónico
Pescado	Ácido Isodecanoico
Tung	Ácido Isoctanoico
Oiticica	Castor deshidratado.

Los materiales de la primera columna son del tipo oxidante y producen alquídicas secantes; mientras que los materiales de la segunda columna son completamente o esencialmente no oxidantes, dando alquídicas no secantes. Las resinas de este último tipo son usadas como plastificantes para películas duras. Naturalmente la influencia de la clase de aceite sobre las propiedades de la resina se incrementa con la longitud de aceite.

Los tres últimos ácidos mostrados en la segunda columna son estrictamente sintéticos.

3.3.1.1. Aceites Secantes.- Constituidos por radicales de ácidos grasos insaturados, en un alto porcentaje, que le proporciona la propiedad de secado al aire, factor que determina su empleo en una gran variedad de barnices alquídicos. Entre los aceites secantes tenemos:

- **Aceite de Linaza.**

El aceite de linaza se obtiene de la semilla de lino cuyo contenido promedio es de 35 % de triglicérido. Por un tiempo fue el aceite más utilizado en la industria de los recubrimientos, pero actualmente su uso es limitado, debido a la existencia de aceites más baratos que se utilizan combinados con ciertas cantidades de aceite de linaza para obtener alquídicas de aceptables características.

La composición promedio del aceite de linaza es la siguiente:

Ácido esteárico	4 %	Ácido linoleico	16 %
Ácido oleico	22 %	Ácido linolénico	52 %

Los ácidos linoleicos y linolénicos dan con la glicerina el éster linoleína, que constituye la mayor parte del aceite de linaza, estos ácidos grasos comunican al aceite la propiedad de secado rápido, ya que es una características que debemos tener presente en la fabricación de los barnices y pinturas.

La linoleína al secarse por reacción con el oxígeno del aire se transforma en lonoxina, cuerpo elástico, brillante, coloidal e insoluble. El proceso de secado puede ser catalizado con sales de plomo, cobalto, etc

Por otra parte, el ácido linolénico tiende a amarillear con facilidad, y como se aprecia el aceite de linaza lo contiene en un alto porcentaje, lo que hace que la retención del color no sea óptima en las resinas alquídicas

Aceite de Linaza Refinado.

- Refinado por calentamiento.- Si el crudo se calienta rápidamente a 200 °C y luego se enfría también en forma rápida, se logra precipitar las impurezas que lo contaminan, y luego por un procedimiento de filtrado se logra obtener un aceite refinado apropiado para la fabricación de barnices o de aceites permanentes.

- Refinado por neutralización.- Es el procedimiento moderno de refinado de los aceites vegetales. Consiste en el tratamiento con hidróxido de sodio, separando así los ácidos grasos libres bajo la forma de jabones.

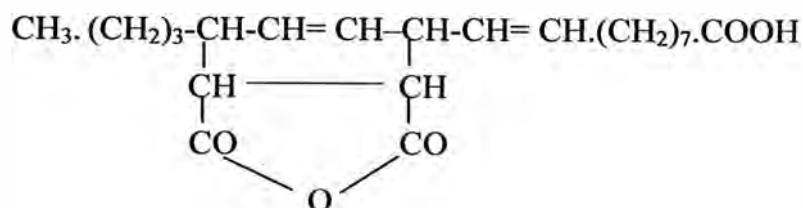
- **Aceite de Tung (o de madera).**

Conocido también como Wood Oil (en Inglaterra) y Tung Oil (en Estados Unidos), es un aceite muy secante; obtenido de las semillas de las euforbiáceas, contenidas en los frutos de estos árboles cultivados especialmente en la China.

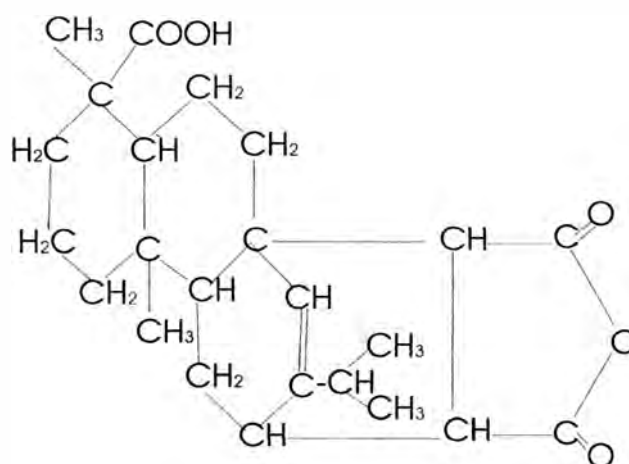
Este aceite imprime a las resinas alquídicas secado rápido, elevada resistencia al agua o humedad, lo que le da un especial valor en la producción de barnices y pinturas para exteriores de malas condiciones climatológicas, convirtiéndose en una materia prima importante por su estabilidad a la intemperie. El contenido aproximado de ácidos grasos del aceite de madera es el siguiente:

Ácidos saturados	:	3 – 5%	Ácido oleico	:	14 – 19%
Ácido oleosteárico	:	77– 80%			

Su gran poder, superior al aceite de linaza, se debe al alto contenido de radicales de ácidos oleosteáricos. Es interesante la reacción entre el ácido oleosteárico y el anhídrido maléico (Síntesis de dienos Diles – Alder), similar a la reacción que ocurre entre la colofonia (ácido abiético) y el anhídrido maléico.



Ácido alfa – oleostearo – maléico.



Ácido abietín maléico

- **Aceite de ricino deshidratado.**

Denominado también aceite de ricino deshidroxilado, se extrae de las semillas del “*Ricinus communis*”. La composición aproximada de un aceite de ricino es:

Ácido esteárico	:	0.3 %	Ácido linoleico	:	3.6%
Ácido dihidroxiesteárico	:	1.1 %	Ácido ricinoleico	:	8.0%
Ácido oleico	:	7.2%			

El ácido ricinoleico contiene en su molécula un solo doble enlace, pero por medio de un tratamiento especial se logra extraer un hidrógeno y un grupo hidróxilo de su molécula, dando un ácido con dos enlaces dobles y en posición conjugada:



Acido ricinoleico



Ácido ricinénico

El triglicérido del ácido ricinénico es el principal componente del aceite de ricino deshidratado. Este aceite posee propiedades únicas, habiendo sido calificado por algunos como el aceite secante ideal. Por sus propiedades puede considerarse en principio como un intermedio entre los aceites de linaza y tung. La película seca es más flexible que el aceite de tung y más estable que ambos. Tiene una extraordinaria facultad de no amarillear, lo que le hace ocupar un lugar prominente entre los aceites secantes cuando se exige resistencia al amarilleo, por exposición a la luz o por el horneado de película.

- **Aceite de Soya.**

El aceite de Soya es extraído de la semilla del fréjol de soya. Las semillas contienen alrededor de 18 % de aceite. A pesar de estar clasificado como un aceite semisecante, es el triglicérido que se consume en mayor cantidad en la manufactura de resinas alquídicas. El contenido promedio de ácidos grasos se muestra a continuación:

Ácido oleico	25%	Ácido palmítico	11%
Ácido linoleico	51%	Ácido esteárico	4%
Ácido linolénico	9%		

Las resinas alquídicas modificadas con soya, poseen características de secado aceptables y la retención del color es sobresaliente, satisfaciendo los requerimientos de los recubrimientos blancos o de colores claros, ya sea en esmaltes de secado al aire o en esmaltes horneables.

- **Aceite de Pescado.**

Los aceites de animales forman productos mas o menos coloreados y de un olor desagradable. Entre los aceites animales utilizados en la industria de barnices, destacan los denominados aceites de pescados y aceites de cetáceos. Entre los primeros son importantes: el aceite de sardina, y en nuestro medio el de anchoveta, y entre los segundos: el de foca y la ballena.

El aceite de pescado contiene ácidos grasos de secado extraordinariamente rápido y también una buena cantidad de ácidos grasos saturados. La composición aproximada de los aceites de pescado, se da a continuación:

Ácidos palmítico y esteárico	19%	Ácido mirístico	7%
Ácido oleico, linoleico, linolénico	26%	A.G. irregulares	48%

De los ácidos grasos irregulares, los ácidos palmitoleico (16%), arichidónico (17%) y clupadónico (11%) se encuentran en mayor proporción. El inconveniente de su olor desagradable, es debido a la presencia del ácido clupadónico.

El poder secante de los aceites de pescado es debido a los ácidos insaturados que se acaban de indicar, contenidos en ellos al estado líquido. Desafortunadamente, las películas de estos aceites son duras y poco flexibles, propiedades que son opuestas a las que poseen los demás aceites. Otra desventaja es que, al igual que el aceite de linaza, la película se amarillenta al poco tiempo de exposición al aire. El olor desagradable es otra característica del aceite de pescado, el cual puede ser minimizado mediante tratamientos especiales. La principal razón para su uso en la fabricación de resinas alquídicas es que son las más baratas, pudiendo usarse en la elaboración de productos de bajo costo o mejorarse las propiedades del recubrimiento usando otro aceite que lo complemente, como la soya, en las proporciones adecuadas.

3.3.1.2. Aceites no Secantes.-

Entre los aceites no secantes se encuentran los de algodón, coco, ricino que no se utilizan en la fabricación de barnices y esmaltes sintéticos, pero que son empleados para fabricar lacas y esmaltes horneables.

El aceite de semilla de algodón presenta un bajo grado de insaturación que lo ubica dentro de la clase de aceites no secantes. Por su menor costo se le utiliza en lugar del aceite de coco. Su composición promedio es la siguiente

Ácido oleico 24 %	Ácido palmítico 29 %
Ácido linoleico 40 %	Ácido mirístico 1
Ácido esteárico 4 %	Otros

El aceite de semilla de algodón es aprovechado casi exclusivamente en la fabricación de alquídicas horneables, de gran flexibilidad y buena retención del color.

TABLA 3-5

PROPIEDADES TÍPICAS DE LOS ACEITES TRIGLICÉRIDOS

ACEITE	VISCOSIDAD GARDNER / STOKES	COLOR GARDNER	PESO POR GALÓN	ÍNDICE DE ACIDEZ	ÍNDICE DE IODO	ÍNDICE DE SAPONIFICACIÓN
CASTOR DESH.	G-H / 1.8	4	7.77	4	136	190
COCO	* / 0.3**	5	7.68	2	10	250
ALGODÓN	* / 0.4	8	7.65	1	110	190
PESCADO	A / 0.5	12	7.69	6	180	190
LINAZA	A / 0.5	11	7.72	4	180	190
OITICICA	X / 13.0	11	8.05	8	145	190
CARTAMO	A / 0.5	10	7.72	4	145	190
SOYA	A / 0.5	13	7.64	3	130	190
TUNG	J / 2.5	10	7.80	8	165	190

(*) A 25 °C SON SÓLIDOS

(**) DETERMINADA A 38 °C

3.3.1.3. Aceites versus ácidos grasos en las resinas alquídicas.

Existen muchos puntos de vista entre el empleo de ácidos grasos y el uso de aceites, y estos pueden ser ventajas o desventajas, ya sea en relación a la economía, de las propiedades químicas y físicas de las resinas derivadas de ciertos ácidos grasos.

Ventajas del empleo de ácidos Grasos

- Del punto de vista de un formulador, la facilidad de usar ácidos grasos es que pueden reaccionar directamente con los polioles, tales como: glicerina, pentacrítol, trimitiletano, trimetil propano, sorbitol, etilenglicol, propilenglicol, así como que pueden reaccionar con otros alcoholes polihídricos menos conocidos.
- Otra ventaja para los ácidos grasos es que ellos dan un mejor desempeño de ciertas propiedades de las resinas alquídicas como son, que la película seca más rápido, sea más dura y con más brillo.

Desventajas del empleo de Ácidos Grasos

- La principal desventaja es la parte económica. Otra desventaja es que los ácidos grasos deben almacenarse en recipientes resistentes a la corrosión, y por su estado natural sólido, requieren de una operación adicional como la de ser calentados para su transporte por las tuberías, etc.
- La experiencia ha demostrado que los ácidos grasos tienden a oscurecer con el tiempo más que los aceites y deben ser blanqueados con gas inerte mientras se les tiene almacenados.

Ventajas del empleo de los Aceites

La principal ventaja es su costo, los métodos de refinación son relativamente baratos y sólo hay pequeñas diferencias relativas al costo entre el aceite y aceite refinado. No son corrosivos y por consiguiente no hay problemas de almacenamiento, la mayoría de ellos pueden ser bombeados fácilmente, siendo innecesario un previo calentamiento, a excepción del aceite de coco.

Desventajas del empleo de los Aceites

Debido a que la alcoholólisis del aceite es incompleta, se forman sub productos no deseables como diglicéridos, y también se forman cierta cantidad de aceites libres que después producen un secamiento más lento.

El tiempo que se requiere para procesar la resina es mucho más alto que si se empleara ácidos grasos.

3.3.2. Los Alcoholes Polihídricos ó Polioles.

Entre los alcoholes utilizados con mayor frecuencia en las formulaciones de resinas alquídicas destacan principalmente la glicerina, el pentaeritritol y algunos glicoles. (Ver Fig. 3-2). La configuración estereoquímica de la molécula del alcohol proporciona propiedades particulares a la resina. Cuanto mayor sea la distancia entre los grupos hidroxilos, más blanda y flexible será la resina a causa de la mayor libertad de rotación en la molécula. Así, el dietilenglicol da un producto más blando que el etilenglicol.

El punto crucial de los polioles en una resina alquídica es el número de grupos reactivos en la molécula, esto es conocido como funcionalidad. La Glicerina con una funcionalidad de tres no satisface completamente en una reacción con una sola molécula de ácido dibásico.

El pentaeritritol es un poliol tetrafuncional sólido, es el más usado en alquídicas después de la glicerina. El pentaeritritol se empezó a usar en 1940, hoy sigue a la glicerina en importancia.

Los glicoles con funcionalidad de dos producen solo polímeros unidireccionales o lineales, por que ellos no tienen posibilidad de entrecruzamiento con las cadenas del polímero. Consecuentemente son suaves y flexibles.

- **Glicerina.**

Usos.- Aproximadamente 30% de la glicerina es consumida en la manufactura de resinas Alquídicas. Otros grandes rubros son en explosivos y como humectantes en tabaco. También como plastificante en celofán, cosméticos y productos farmacéuticos.

El consumo principal de la glicerina es en resinas cortas y en resinas medias, por las siguientes razones:

- Es fácil de usar por su estado líquido.
- Debido a su alto punto de ebullición, 290°, se le puede usar en ambos métodos: Fusión y solventes.
- Hay gran cantidad disponible a bajo precio
- Las alquídicas a base de glicerina tienen excelente solubilidad o compatibilidad.
- Produce resinas con buena formación de películas.

Especificaciones.

Apariencia: Líquido claro, casi inodoro y de sabor dulce.

Glicerina, % peso min.	99.5	99	
Peso molecular	92.09	-	
Punto de fusión (°C)	17.9	-	
Punto de ebullición (°C)	290 (760 mm)	-	
Densidad, gr/ml	%Glicerina	20°C	25°C
	100	1.26108	1.25802
	99	1.2585	1.25545
	98	1.2559	1.2529
Calor específico, cal/g .°C	0.576 (32°C)		
(Glicerina 100%)	0.579 (26°C)		
Viscosidad, Cp (98% glicerina)	939 (20°C)		

- **Pentaeritritol.**

Es el alcohol tetrafuncional, sólido, más usado en resinas Alquídicas después de la glicerina. El empleo de este poliol, proporciona a las resinas las siguientes propiedades.

Buena resistencia al frotamiento.

Buen secado y mayor dureza

Buena estabilidad del color expuesto al calor y la luz

Excelente durabilidad

Excelente retención del brillo.

Este poliol se usa en Alquídicas largas en aceite.

En el proceso de las resinas Alquídicas se utiliza el denominado pentaeritritol técnico; la composición de esta materia prima es de 88 a 98% de pentaeritritol y la diferencia está constituida por dipentaeritritol (funcionalidad 6).

Las propiedades que comunica esta materia prima, ya indicadas, se debe a su configuración molecular y funcionalidad, propiedades que no pueden ser dadas por ningún otro alcohol utilizado en forma individual o en conjunto.

La estructura molecular de este poliol es única, los cuatro grupos metilol (CH₂OH) del pentaeritritol se encuentran distribuidos simétricamente alrededor de un átomo de carbón central. Los grupos metilol pueden ser considerados ocupando las esquinas o vértices de un tetraedro regular, en cuyo centro se encuentra un átomo de carbón. Esta distribución permite una rápida y fácil reacción durante la esterificación superando en velocidad de reacción a la glicerina, puesto que los cuatro grupos alcohólicos del pentaeritritol son alcoholes primarios, a diferencia de la glicerina que tiene dos alcoholes primarios y un secundario, y es sabido que la velocidad de reacción de un alcohol primario es de dos a tres veces superior que un secundario.

Especificaciones:

Apariencia	:	blanco, polvo granulado
Contenido hidróxido	:	47% min.
Peso equivalente		34
Peso Molecular		136
Gravedad específica a 25° C		1.38 – 1.395
Punto de fusión		262 °C
Punto de ebullición		276 °C
Calor específico a 100 °C, cal/mol		60.8
Calor específico a 190°C cal/mol		103.3

- **Otros alcoholes.**

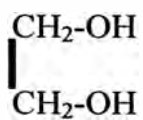
Otros alcoholes de uso frecuente en las resinas Alquídicas, aunque en menor proporción que la glicerina y pentaeritritol, son: etilenglicol, es el glicol más importante, utilizado en la producción de resinas; el trimetilolpropano, que proporciona un producto de muy buen color.

TABLA 3-6

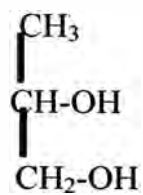
PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS POLIOLES Y GLICOLES.			
	Forma	PM	Punto de Fusión. °C
Pentaeritritol	Sólido Blanco	136.15	262
Trimetilol propano	“	134.18	
Trimetilol etano	“	120.15	
Sorbitol	“	182.47	90 – 110
			Punto de Ebullición. °C
Glicerina o glicerol	Líquido Incoloro	92.09	290
Etilenglicol	“	62.07	197
Dietilenglicol	“	106.12	245
Propilenglicol	“	76.09	190

FIG. 3-2

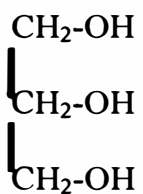
POLIOLES USADOS NORMALMENTE



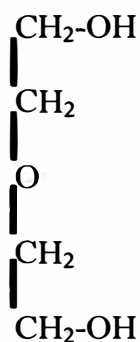
ETILEN GLICOL



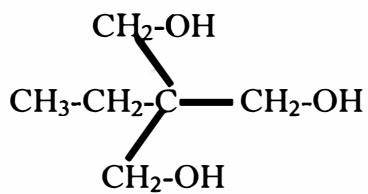
PROPILEN GLICOL



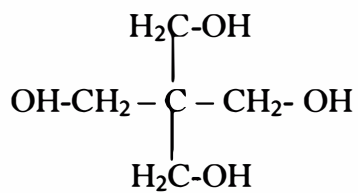
GLICERINA



DIETILENGLICOL



TRIMETIOL PROPANO



PENTAERITRITOL

3.3.3. Ácidos Polibásicos.

Los ácidos y anhídricos polibásicos utilizados con mayor frecuencia son: el anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido y ácido maleico. (Ver Fig. 3-3).

- **El Anhídrido Ftálico.**

Por muchos años el anhídrido ftálico (orto) fue el único ácido polibásico (o anhídrido) usado en proporción sustancial en las resinas alquídicas. Aparte de su disponibilidad a bajo precio, es totalmente estable a las temperaturas empleadas en la reacción para la obtención de la resina. También es estable a la radiación ultravioleta, una propiedad que se transmite a las resinas hechas a partir de ella y que es en cierto modo el motivo de la buena estabilidad de una pintura. Este ácido produce resinas menos duras y de menor resistencia a los álcalis, pero proporciona a la pintura mayor retención de brillo.

Propiedades del anhídrido ftálico.

Forma cristalina		Rómbica
Peso Molecular		148.11
Punto de fusión, °C		130.8
Punto de ebullición, °C		284.5 (760 mmHg)
Densidad, 4°C (Sólido)		1.527 g/cm ³
Viscosidad a	133 °C	119 cp.
Calor específico a	25 °C	0.2578 cal / g. °k.

- **Ácido isoftálico.**

Se obtiene por oxidación catalítica del m – xileno.

Ventajas sobre el anhídrido ftálico:

- La resina que produce tiene mayor dureza.
Da mayor resistencia al calor.
- Da mayor resistencia a los álcalis.

- Secado más rápido.
- Otra ventaja importante es que esta materia prima no sublima, y en consecuencia no hay pérdidas, la resina se formula sin exceso que compense la pérdida por sublimación, como ocurre cuando se utiliza anhídrido ftálico y se procesa por el método de fusión.
- La segunda etapa de esterificación ocurre con mayor rapidez.

Desventajas.

- Proporciona a la pintura menor retención del brillo.
- Requiere mayor temperatura de reacción.
- Genera doble cantidad de agua que el anhídrido, esto trae como consecuencia una reducción del rendimiento del reactor.

Las resinas alquídicas producidas a base del ácido isoftálico muestran una mayor tendencia a gelatinizar más rápido que cuando se utiliza una cantidad igual de equivalentes de anhídrido, esto hace suponer que el ácido isoftálico tiene una aparente mayor funcionalidad.

La funcionalidad del ácido isoftálico se ha asumido que es dos, mientras que la del anhídrido se reduce a menos de dos por la formación de Inter. Ésteres cíclicos.

- **Ácido tereftálico.**

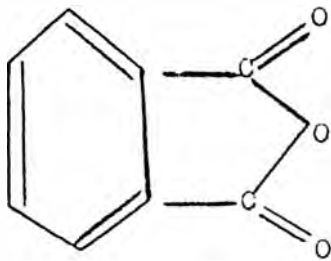
Se obtiene por oxidación del para – xileno. Tiene poca importancia en resinas alquídicas, se utiliza principalmente en la producción de poliésteres.

- **Anhídrido y ácido Maleico.**

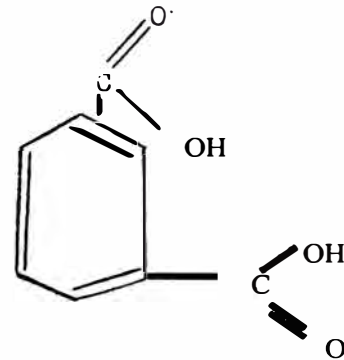
Es un ácido insaturado, que reacciona con los dobles enlaces de los radicales ácidos, aumentando así la funcionalidad del sistema; la posibilidad de gelatinización se incrementa cuando se utiliza esta materia prima. Generalmente se reemplaza el 2 % del anhídrido Ftálico por maleico cuando se desea una resina de alta viscosidad.

FIG 3-3

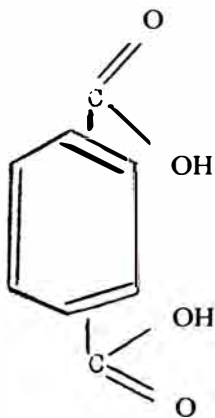
ACIDOS POLIBASICOS USADOS NORMALMENTE



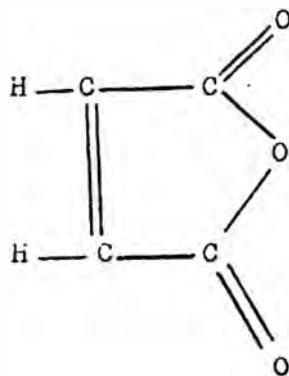
ANHÍDRIDO FTÁLICO



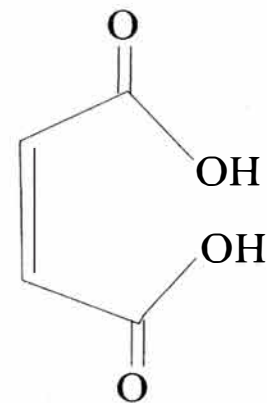
ACIDO ISOFTÁLICO
(meta)



ACIDO TEREFTÁLICO
(para)



ANHÍDRIDO MALEICO



ACIDO MALEICO

3.3.4. Ácidos monobásicos no grasos.

Los ácidos son generalmente preferidos como los más comunes modificadores para alquídicas “puras”. El ácido benzoico, el ácido para terbutil benzoico y el ácido dimetilol propionico son usados con este objeto y también para modificar las propiedades de la resina. (Ver Fig. 3-4).

Su incorporación no cambia la clasificación de la resina como alquídica “pura” o sin modificar. Siendo monobásico el ácido benzoico es sustituto de partes de los ácidos grasos. Hace a la resina más dura, menos flexible, aumenta el brillo y mejora el secado. La mejora en el secado es solo “aparente” por que el ácido benzoico no imparte la capacidad para oxidar o curar la película.

- **Ácido Benzoico.**

El ácido benzoico puede emplearse como componente variable en la obtención de resinas alquídicas modificadas con aceite. Las ventajas que de esta manera se consiguen conciernen no solamente al curso de la reacción, sino también a las propiedades de la resina que se forma.

Muy especialmente en el caso de los tipos cortos en aceite, es necesario añadir un exceso relativamente fuerte de alcoholes si se pretende impedir la gelificación prematura. El ácido benzoico permite aminorar este exceso de alcohol, pues actúa regulando el incremento de la viscosidad. También el índice de ácido puede mantenerse reducido añadiendo ácido benzoico. Las resinas modificadas con ácido benzoico poseen en su estado definitivo una viscosidad relativamente baja y hacen posible la obtención de barnices y pinturas de mucho cuerpo, incluso en el caso de tipos cortos en aceite.

También en la obtención de resinas muy viscosas, la adición de ácido benzoico aminora considerablemente el riesgo de gelatinización.

Las películas a base de resinas que contienen ácido benzoico se distinguen por:

- Mejores propiedades de secado.
- Mayor dureza superficial.
- Mayor estabilidad al agua y a los álcalis, así como un brillo más intenso.

El ácido benzoico no se puede usar como único componente ácido en una alquídica. Sin embargo, si reemplazamos una pequeña cantidad del anhídrido ftálico por ácido benzoico, este actúa como detenedor de cadena, y la alquídica se lleva a valores de ácidos menores sin peligro de que el sistema se gelatinice.

Propiedades:

Escamas blancas de olor aromático.

Fórmula : C_6H_5COOH

Peso molecular : 122.1

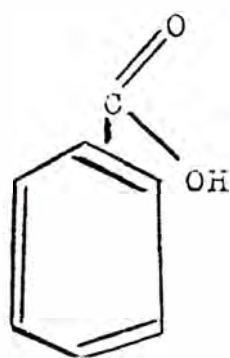
Punto de fusión : 121 – 122 °C.

Punto de ebullición : 249 °C

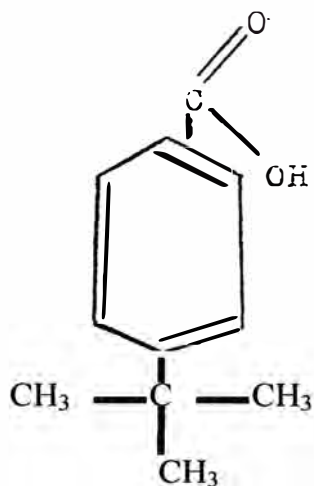
Riqueza: superior al 99.7%

Peso específico : 1,26 a 20 °C.

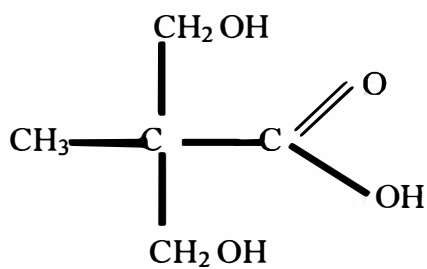
FIG. 3-4.
ACIDOS MONOBÁSICOS NO GRASOS.



ÁCIDO BENZOICO



ÁCIDO PARA TERBUTIL BENZOICO



ÁCIDO DIMETIOL PROPIONICO

3.3.5. Otros ingredientes modificadores

Los otros ingredientes modificadores usados son: Colofonia, resinas fenólicas, estireno, alfa metil estireno, vinil tolueno, esterres acrílicos o intermedios a base de silicona. (Ver Fig. 3-5).

La colofonia y las resinas fenólicas pueden ser utilizados solas o juntas. Cuando la colofonia es incorporada en cantidades apreciables se obtienen películas duras, quebradizas, pobre resistencia al agua, mala retención de color y deficiente durabilidad al exterior. Utilizada juiciosamente en pequeñas cantidades mejora la adherencia, el brillo inicial y la humectación de los pigmentos.

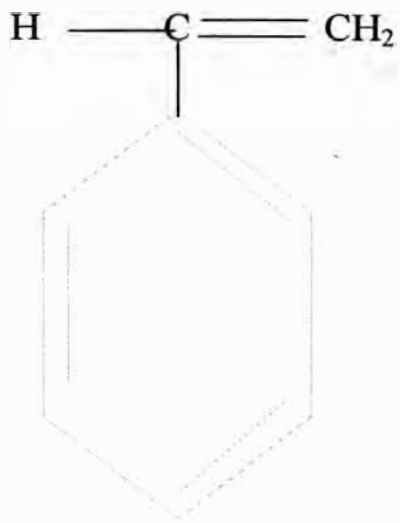
La modificación con resina fenólica mejora la dureza sin volver quebradiza la película, así como la resistencia al agua y la adherencia. Tiene la desventaja de producir fuerte amarillamiento a la intemperie.

El estireno, vinil tolueno y los ésteres acrílicos son todos compuestos de tipo vinilo. Estos monómeros reaccionan por mecanismos de adición y no por condensación, por consiguiente no hay formación de agua. La propiedad más valiosa de estas resinas es que secan muy rápido en comparación con las alquídicas convencionales. Como una regla, ellas tienen compatibilidad limitada con otras resinas. Las resinas estirenadas y vinil toluenadas tienen poca resistencia a los solventes: aguarrás y gasolina.

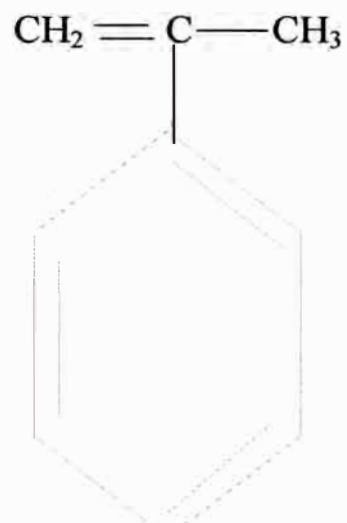
El estireno, vinil tolueno y resinas fenólicas, todos ellos modificadores de las alquídicas, disminuyen notablemente la propiedad de retención del brillo en la exposición a la intemperie.

FIG 3-5

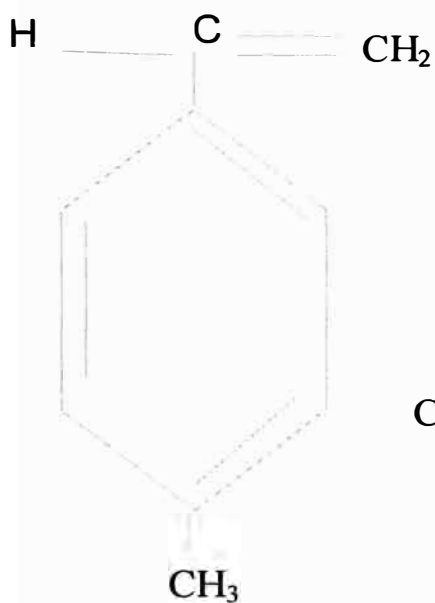
MONÓMEROS DE TIPO VINILO



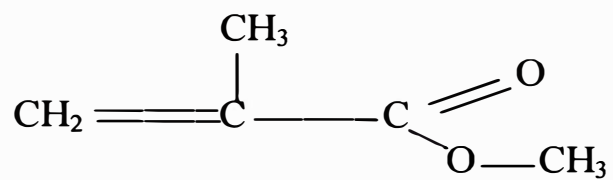
MONOESTIRENO



ALFAMETIL ESTIRENO



VINIL TOLUENO



METIL METACRILATO

3.3.6. Catalizadores.

La selección de un catalizador adecuado es importante para el proceso de una resina alquídica. En la mayoría de las resinas alquídicas, la primera etapa de su procedimiento de obtención consiste en la conversión de triglicéridos (aceite) en monoglicéridos, por reacción de un aceite y un alcohol, glicerina principalmente. Esta etapa se puede llevar a cabo sin la presencia de catalizadores, pero requiere de temperaturas muy elevadas, superiores a los 550 ° F. Con la presencia de catalizadores, esta reacción se lleva a cabo a una temperatura de 450 °F a 480 °F, y en un tiempo de 10 a 20 veces menor. Los catalizadores utilizados con mayor frecuencia son:

Oxido de bario	Hidróxido de sodio
Oxido de calcio	Naftenato de bario
Oxido de plomo (litargirio)	Naftenato de calcio
Oxido de zinc	Naftenato de plomo
Hidróxido de bario	Naftenato de litio
Hidróxido de calcio	Naftenato de sodio
Hidróxido de litio	Ricinolato de litio.

El litargirio (PbO), y el hidróxido de calcio, son los catalizadores de uso más frecuente en la alcoholísis de los aceites; son ampliamente efectivos, usado en una cantidad que varía entre 0.05 y 0.1 por ciento, basado en el peso del aceite. La alcoholísis se considera lo suficientemente avanzada cuando 2 ó 3 volúmenes de metanol son totalmente miscibles con un volumen de monoglicéridos.

La etapa de esterificación no requiere de catalizadores.

3.3.7. Disolventes de las resinas alquídicas

Los disolventes utilizados en las resinas alquídicas pueden clasificarse como líquidos orgánicos que destilan sin descomponerse, y que se evaporan completamente a la temperatura ordinaria.

▪ Disolventes para alquídicas secantes y semisecantes.

Los disolventes que normalmente se emplean en las resinas alquídicas secantes y semisecantes son:

- Hidrocarburos alifáticos o derivados de petróleo, tales como: Aguarrás mineral, bencina, petróleo, nafta de petróleo. De todos estos disolventes, el aguarrás es el que se usa como disolvente universal de las resinas alquídicas.
- Hidrocarburos aromáticos o derivados de aceite de alquitrán, tales como: Benzol, Toluol, Xilol. De los disolventes indicados, los que tienen mayor uso en la industria de resinas son el xilol y el toluol.

Las cantidades en las que pueden usarse estos disolventes en las resinas alquídicas son muy diversas pero los siguientes porcentajes pueden dar una idea:

Para resinas medias y largas en aceite se recomienda los hidrocarburos alifáticos (aguarrás).

Para resinas cortas en aceite se recomienda disolventes aromáticos, especialmente el xilol.

El tiempo en que el solvente debe ser adicionado es en la mayoría de las veces, inmediatamente terminada la reacción, y a una temperatura un tanto elevada (alrededor de 180°C). En otros casos los disolventes deben tener evidentemente un punto de ebullición más bien alto para evitar pérdidas notables y el peligro de incendio.

Punto de ebullición de los solventes a 1 atm.

Tolueno	111 °C.
Xileno	140 °C
Aguarrás :	170 °C

CAPITULO IV.

QUÍMICA DE LAS RESINAS ALQUÍDICAS.

Las resinas alquídicas están consideradas polímeros de condensación por ser poliésteres modificados con aceites, y presentan una estructura tridimensional de cadenas. El mecanismo de formación se inicia con la formación de un dímero, el cual reacciona luego con otro monómero para formar un trímero, o con otro dímero para formar un tetrámero, y así sucesivamente, obteniéndose inicialmente polímeros de bajo peso molecular, los cuales reaccionan entre sí para formar polímeros de mayor tamaño, llamados resinas.

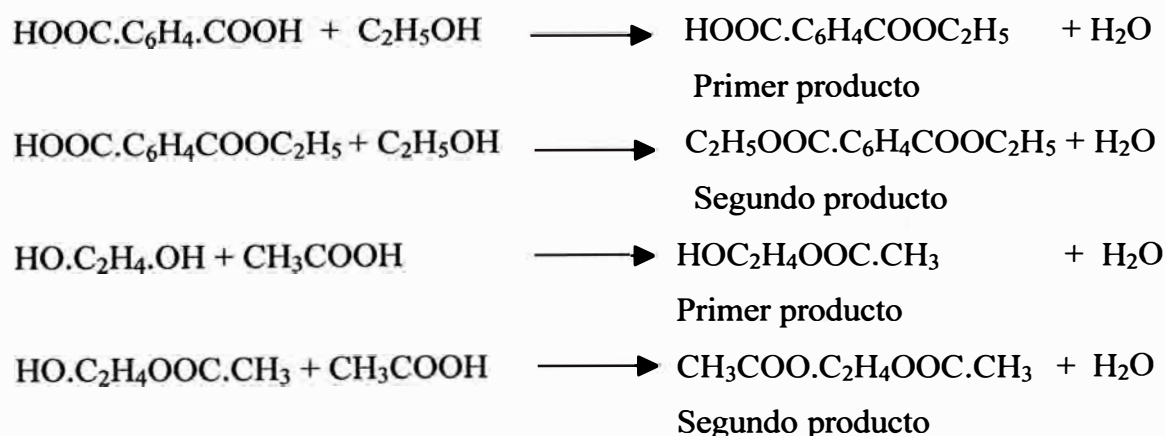
4.1. Mecanismo de Formación de un Polímero.

Las reacciones de esterificación nos sirven como armazón para las resinas alquídicas que son mucho más complejas.

Las reacciones de esterificación del ácido ftálico con etanol y del etilenglicol con ácido acético, las cuales son moléculas monofuncionales con moléculas bifuncionales, es una reacción del tipo 1,2.

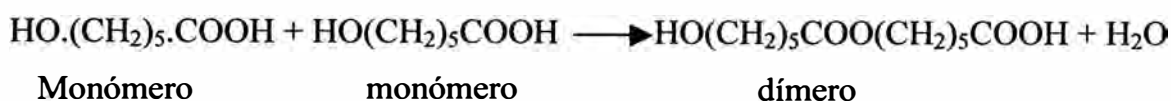
Las reacciones estequiométricas requieren que las funciones de OH⁻ y COOH⁻ estén presentes en números iguales.

Por lo tanto, 1 mol de glicol requiere 2 moles de ácido acético, y 1 mol de ácido ftálico requiere 2 moles de etanol. Ambas reacciones se producen en dos pasos:

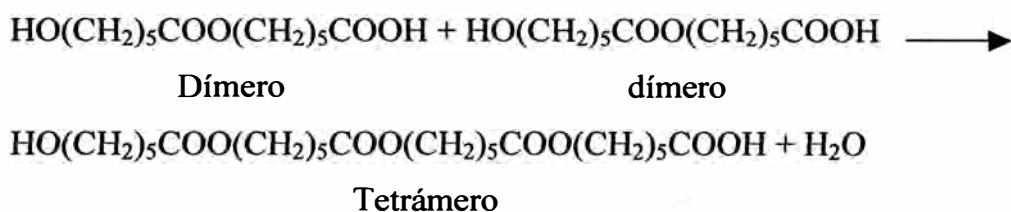


El primer producto obtenido de la unión de dos moléculas se llama dímero, y el segundo producto se llama trímero.

Ahora, si se hace reaccionar moléculas bifuncionales la reacción es del tipo 2,2, y se obtiene una molécula lineal de tamaño indefinido.



El dímero contiene un grupo OH⁻ y un grupo COOH⁻, es también bifuncional, y otra vez el grupo OH⁻ de una molécula puede reaccionar con el grupo COOH⁻ de una segunda molécula para formar un tetrámero.

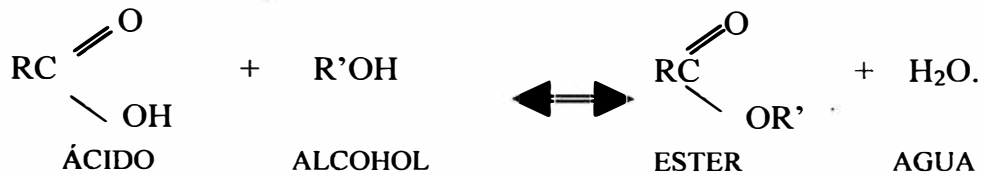


Observando entonces, dos moléculas de tetrámero pueden reaccionar por esterificación para formar un octámero y así sucesivamente, hasta la formación de polímeros de mayor tamaño.

4.2. Polimerización por Condensación.

La resinas alquídicas son esencialmente poliésteres de ácidos carboxilos con alcoholes hidroxilos combinados químicamente en diferentes proporciones con los ácidos grasos de los diversos tipos de aceites triglicéridos. Los ácidos del aceite se unen en las moléculas de resina por esterificación durante la fabricación y se convierten en parte integrante del polímero. La porción de poliéster contribuye a la dureza de la resina y los ácidos de los aceites proporcionan flexibilidad, adherencia y solubilidad en disolventes no costosos.

La reacción fundamental de esterificación de los alcoholes monohidroxílicos con ácidos monocarboxílicos es sencilla y sigue la siguiente ecuación:

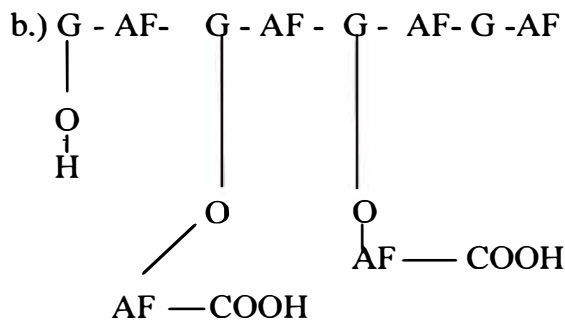


Debido a que la reacción es reversible, su consumación requiere la eliminación del agua, para que así la reacción sea completa. Cuando los alcoholes polihidroxílicos, particularmente aquellos que contienen tres o más hidroxilos, reaccionan con ácidos policarboxílicos y ácidos grasos, forman ésteres que son mucho más complicados, debido a que la polimerización y esterificación tienen lugar en tres dimensiones.

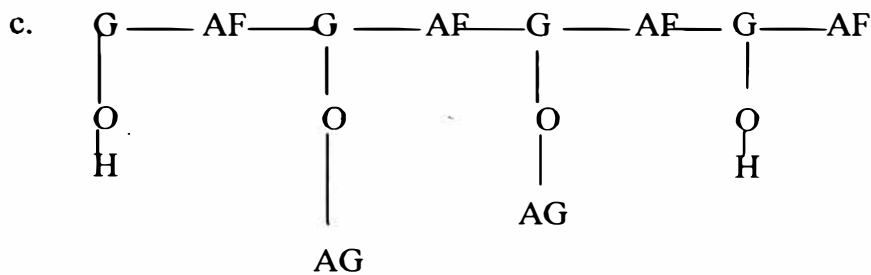
Como ya se mencionó, los reactantes (monómeros) deben ser polifuncionales para que la reacción de polimerización ocurra. Cuando reaccionan un ácido dibásico y un diol, no habiendo posibilidad de entrecruzamiento (crosslinkage), el polímero formado es estrictamente lineal. Este es el caso de la reacción entre el etilenglicol (EG) y anhídrido ftálico (AF), cuya estructura puede ser representada por:



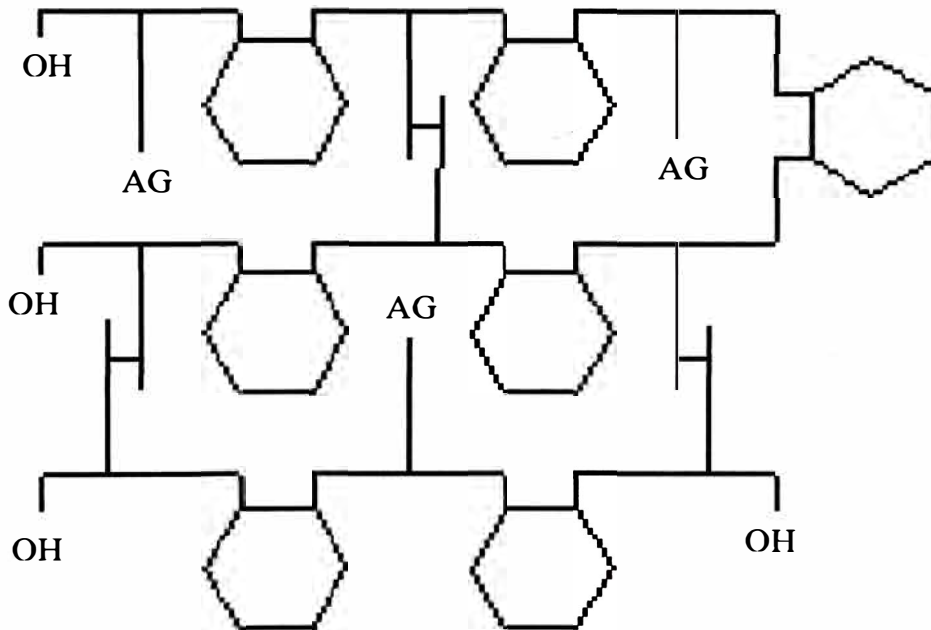
Si los reactantes fueran anhídrido ftálico y glicerina la estructura podría ser esta.



Los grupos carboxílicos no reaccionados que están en una cadena y los grupos hidroxilos que se encuentran en la otra proveen los puntos para el entrecruzamiento, lo que origina una estructura tridimensional, ocurriendo la gelación antes que la esterificación pueda completarse. Si una resina alquídica de la estructura (b) se modifica con ácidos grasos monobásicos, da la posibilidad de un polímero esencialmente lineal que puede ser representado por:



También se representa como:



Las moléculas del ácido graso reaccionan con los grupos hidroxilo libres (compite con el anhídrido ftálico), haciendo que los puntos de entrecruzamiento disminuyan, y por lo tanto éstos se encuentren más distanciados entre sí. De esta forma se obtiene una estructura que evita un gelamiento temprano de la resina y contribuye a obtener una mejor solubilidad y flexibilidad. Además, la presencia de largas cadenas de ácidos grasos tiende a mejorar aún estas propiedades.

Cambiando el poliol de glicerina a pentaeritritol se forma una estructura más ramificada y con más posibilidad de entrecruzamiento. Esto explica por que la viscosidad y dureza de las alquídicas se incrementan con trioles y tetroles, mientras que la solubilidad y flexibilidad se comporta de orden inverso. Los compuestos alquídicos de ftalato de glicerina con aceites oxidantes puros constituyen el grupo más importante y el más utilizado de todas las resinas alquídicas debido a su notable y excepcional combinación de propiedades.

Con la excepción de algunas alquídicas largas en aceites, es necesario usar un exceso molar de poliol para prevenir la gelación antes de llevar la reacción a un valor ácido bajo (normalmente 4 – 10 sobre los sólidos). En caso de la glicerina, el exceso molar puede ser tan alto como 15% cuando se trata de alquídicas cortas en aceite, o tan bajas como alrededor del 0% en resinas muy largas.

Uno de los parámetros más importantes del polímero es la clase de unión química en la estructura. Este hecho es importante por que varios tipos de enlace difieren en fortaleza, resistencia a la rotura por exposición a la intemperie, resistencia al agua y productos químicos. Las resinas alquídicas están unidas por enlaces de tipo éster, los cuales son relativamente débiles.

Otro parámetro básico del polímero es el peso molecular; es de aceptación general que un alto peso molecular favorece el buen desempeño, pero reduce la solubilidad y aumenta la viscosidad de la solución. En los últimos años se ha descubierto que el alto peso molecular es importante, pero es más importante aún una distribución homogénea de este peso molecular en el polímero. Fracciones de pesos moleculares bajos disminuye la dureza y otras propiedades. Las alquídicas tienen bajo peso molecular en comparación con otros polímeros. La mayoría de las alquídicas probablemente tiene pesos moleculares promedios entre 1,000 y 7,000; correspondiendo el menor valor para las alquídicas largas en aceite y el valor más alto para las alquídicas cortas en aceite. Al contrario con resinas termoplásticas, como las tipos vinilo y acrílico, los cuales llegan a pesos moleculares de 100,000 y en algunos casos a 500,000.

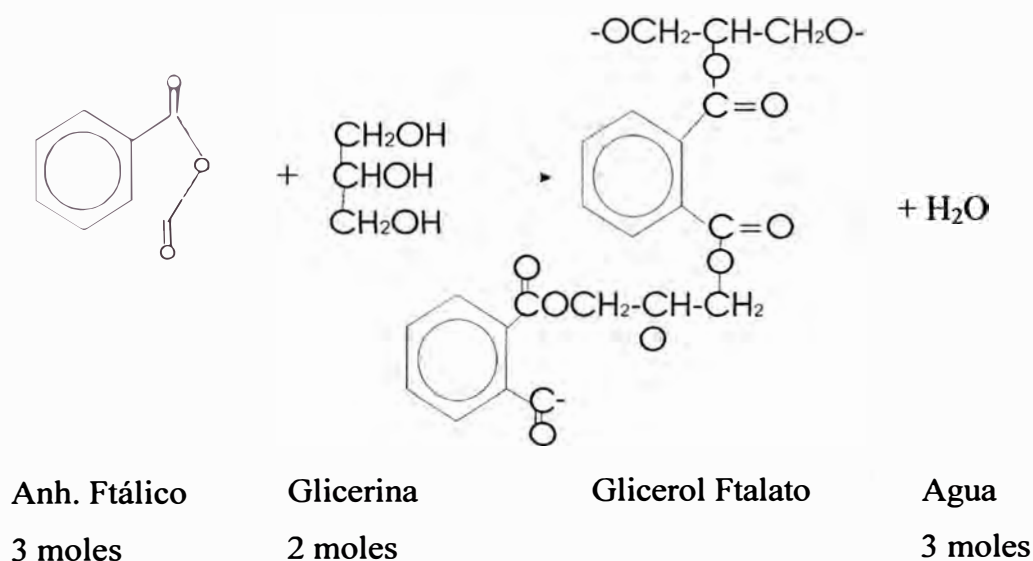
4.3. Reacciones Fundamentales para la Formación de una Resina.

Se muestran las reacciones estequiométricas que se dan entre un alcohol polifuncional y un ácido polifuncional.

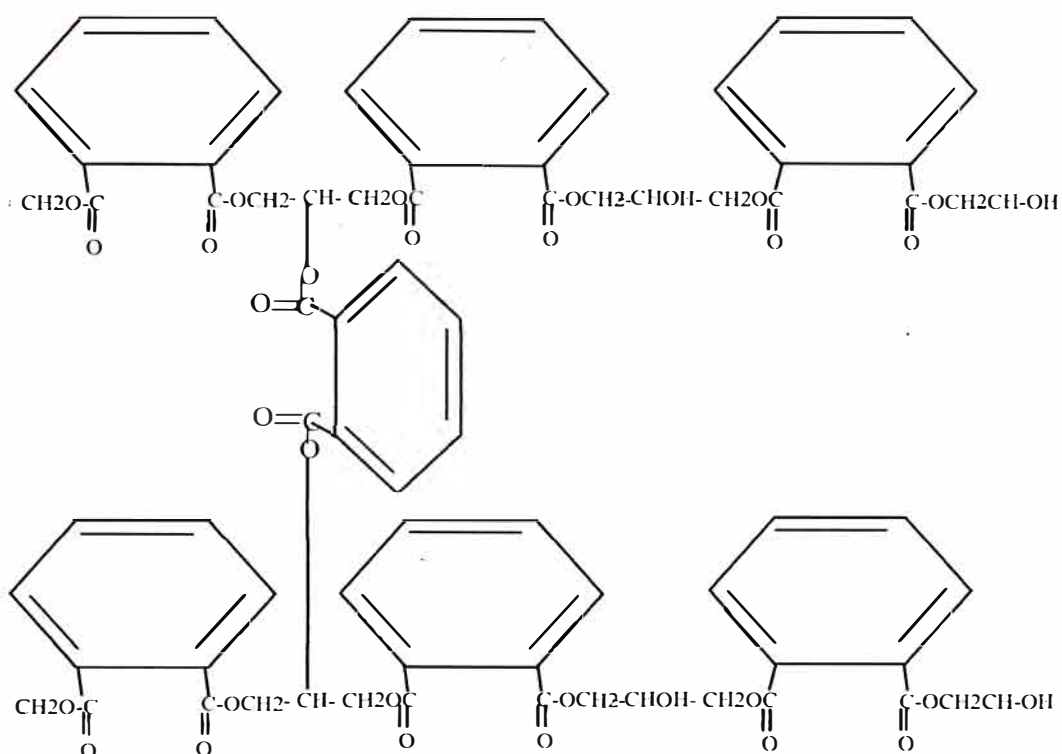
4.3.1. Reacción glicerina – anhídrido ftálico.

La reacción que se da con estos dos compuestos produce un polímero con enlace cruzado, y la resina formada es el glicerol – ftalato.

Teóricamente 3 moles de anhídrido ftálico se combinan con dos moles de glicerina para dar la siguiente reacción:



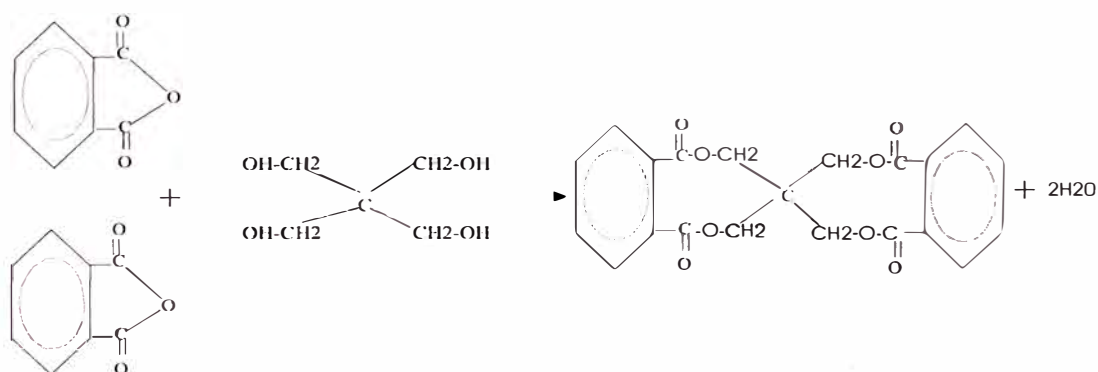
La estructura representada es sólo una etapa de la reacción. La tendencia es de formar cadenas y estas reaccionan unas con otras formando una larga y compleja molécula con enlaces cruzados; una parte podemos representarla por el esquema siguiente:



Las condiciones para que esta molécula no se produzca ya se han visto en este capítulo.

4.3.2. Reacción del pentaeritritol con anhídrido ftálico.

Si usamos en lugar de la glicerina un alcohol polihídrico que tenga cuatro grupos hidroxilos como el pentaeritritol, entonces se requieren dos moléculas de anhídrido ftálico por cada molécula de pentaeritritol.

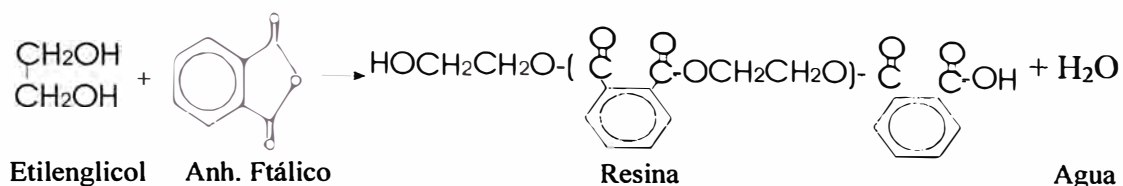


Está claro que esta es una sola etapa de la reacción, el producto final es un polímero con moléculas de enlaces cruzados.

En la práctica se lleva utilizando un ligero exceso de alcohol: 1.1 de pentaeritritol con dos moles de ftálico.

4.3.3. Reacción etilenglicol – anhídrido ftálico.

Si en lugar de la glicerina utilizáramos un compuesto que tenga solo dos grupos hidroxilos, como por ejemplo el etilenglicol, entonces se requiere una molécula de anhídrido ftálico por cada mol de etilenglicol.



Como son reactantes de la misma funcionalidad no se producen enlaces cruzados y solo se forman poliésteres de cadena recta.

4.3.4. Resina alquídica modificada con aceite ó ácido graso.

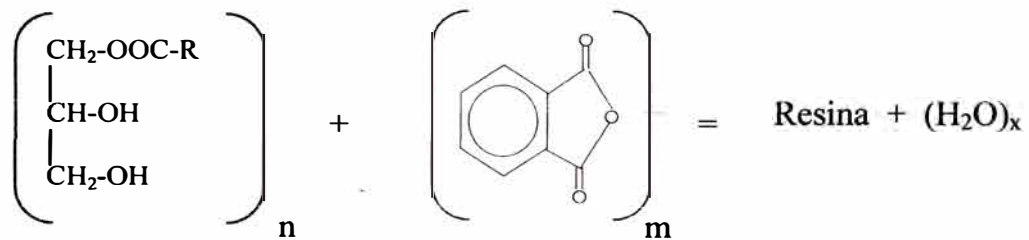
Hasta ahora solo se ha visto la reacción que sucede entre el polioli y el ácido dibásico o anhídrido. Aquí vamos a considerar las reacciones que ocurren al introducir un aceite o un ácido graso como componente de las resinas alquídicas. Hay tres maneras de llevar a cabo esta reacción.

- Proceso con ácidos grasos.
- Proceso por alcoholisis o monoglicéridos
- Proceso por acidólisis

4.3.4.1. Proceso con ácidos grasos. - Se mezclan juntos el polioli, ácido dibásico y el ácido graso a temperatura entre 230 °C y 250 °C, resultando un producto homogéneo. El batch es mantenido a la temperatura de reacción hasta que se alcancen los valores de acidez y viscosidad requeridos, para luego ser enfriado y derivado al tanque de dilución, donde se reducirá el contenido de sólidos a un valor preestablecido. Aquí presentamos una fórmula estructural de una resina alquídica modificada con ácido graso.

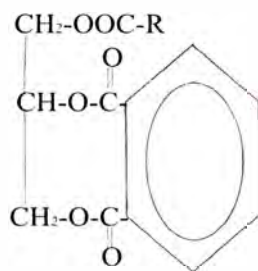
Glicerina	1 mol
Anh. Ftálico	1 mol
Ácido graso	1 mol

desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda y se obtiene la mezcla de productos arriba mencionados. Los monoglicéridos se producen utilizando un exceso de glicerol. Los monoglicéridos reaccionan libremente con los componentes ácidos, como el anhídrido ftálico, para formar la resina en la segunda etapa de la preparación:



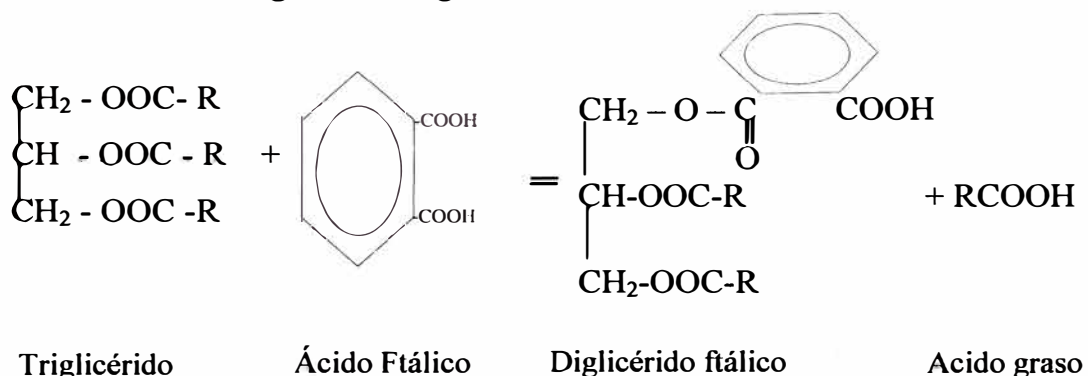
Polímero de enlace cruzado

Si $n = m = 1$ mol, se forma:



(Monoglicérido ftálico ó Ester monoglicérido).

4.3.4.3. Proceso por acidólisis. - En este proceso el aceite se hace reaccionar primero con el ácido dibásico, el cual desplaza una pequeña cantidad de ácido graso del triglicérido.



Posteriormente se añade el poliol para formar la resina.

La desventaja de este proceso es que produce alta acidez que ataca al acero normalmente usado en los equipos para preparar resinas.

CAPITULO V

TECNOLOGÍA DEL PROCESO.

5.1. El Equipo.

El equipo utilizado universalmente en el proceso de las resinas alquídicas es el denominado reactor tipo batch. El equipo es versátil, en tanto que esta hecho de un material que no interfiere en la calidad del producto, como el acero inoxidable 316.

La influencia del material del reactor en la producción de la resina alquídica se muestra en el cuadro N° 5-1.

Cuadro N° 5-1.

Material	Color de la resina	Calificación
Cobre	Oscuro	Malo
Níquel	Bueno	Aceptable
Aluminio	Muy bueno	Difícil lavado
Acero	Oscuro	Malo
Acero inoxidable	Muy bueno	Excelente.

En este tipo de industria, es necesario casi siempre lavar con esmero el equipo; esta operación se facilita utilizando una solución del 5% al 10% de NaOH y a una temperatura de 90°C-100°C. Es esta una de las principales razones por la cual no se puede utilizar aluminio como material de construcción del equipo.

En lo que respecta a la capacidad de los reactores, ésta varia de acuerdo a las necesidades del medio, en escala comercial las resinas alquídicas se obtienen de procesos por hornada en reactores con capacidad de 1 a 20 toneladas; los más grandes son usados por los fabricantes de resinas, y los de menor tamaño son usualmente empleados por los mismos fabricantes de pinturas.

Ya que la preparación de las resinas alquídicas requieren que la alcoholisis y la reacción de esterificación se lleven a cabo a una temperatura entre 230 °C–250 °C, al principio es necesario ingresar calor al sistema a una velocidad alta para alcanzar dicha temperatura en un tiempo razonable.

En la actualidad se emplean sistemas de calentamiento tales como fuego directo, fuego indirecto, por radiación y por calentamiento eléctrico.

Para evitar sobrepimerización, el equipo debe estar diseñado para poder enfriar rápidamente cuando la temperatura pasa al punto tope.

Cuando se utiliza el proceso por solventes se requiere de un condensador, para que los vapores acuosos o disolventes que se destilen del reactor se condensen, de tal manera que una de las partes de los vapores condensados retornen al reactor y la otra parte se recolecten en un decantador. El agua es eliminada por una línea de rebose.

Siendo la reacción de condensación reversible, la eliminación de agua debe llevarse a cabo tan pronto como se haya formado. Debido a que el oxígeno del aire causa oscurecimiento o amarillamiento de la resina, la carga debe estar bajo atmósfera inerte a través de todo el proceso. El tubo de conducción donde fluye el gas inerte debe tener un diámetro de 0.25 pulgadas aproximadamente, la cual ingresa por la parte lateral superior, deslizándose por la pared hasta el fondo en donde descansa arrollado en espiral con perforaciones convenientemente dispuestos. A continuación se detalla las partes principales del equipo utilizado en la fabricación de las resinas alquídicas.

5.1.2. Operación del reactor.

La primera etapa de la reacción es la alcoholísis, y es llevada a 230 °C– 245 °C. Después que se ha ingresado al reactor el resto de materias primas (d) para la etapa de esterificación, se le aplica suficiente calor (g) para lograr la temperatura deseada de operación, dicha cantidad de calor transferido a la mezcla reaccionante es regulada solamente por la velocidad de ebullición del solvente (xilol).

La temperatura tope de reacción se controla por la cantidad de solvente presente. El contenido de solvente se puede controlar durante el proceso eliminándolo de la línea de retorno del solvente (f) o añadiendo a través del embudo (m). A medida que los vapores ascienden por la columna de fraccionamiento (b) son parcialmente condensados y el resto pasa a través del condensador total (a). La mezcla agua y xilol después de haber sido condensada se separa en el decantador (c), el xilol por la parte superior retorna al reactor y el agua por la parte inferior es colectada y automáticamente eliminada por una línea de rebose que llega hasta un tanque calibrado.

Al principio de la reacción de esterificación, la eliminación del agua es muy rápida, y la pérdida de glicol se puede minimizar manteniendo la temperatura de los vapores en la parte superior de la columna de fraccionamiento alrededor de 100 °C – 105 °C. Bajo estas condiciones el flujo de xilol en la línea de retorno debe ser de 3 a 7 lb/min para un batch de 2 toneladas.

Hacia el final de la reacción, la temperatura de la columna de fraccionamiento deberá de ser de 125 °C a fin de completar la reacción de esterificación y remover los últimos vestigios de agua presentes en la mezcla.

5.2. Tipos de Procesos:

Las resinas alquídicas se han procesado tradicionalmente en reactores tipo batch, y hasta la actualidad, industrialmente, no existen reactores de producción continua.

Los tipos de procesos son:

5.2.1. Proceso continuo

El proceso continuo no es aplicable para la fabricación de resinas alquídicas ya que tiene principalmente las siguientes desventajas:

- Se producen una variedad de resinas alquídicas, que se diferencian en la calidad de sus reactantes, en el método de procesamiento, en el tipo de control, etc. Los equipos continuos no permiten versatilidad en la formulación.
- Como la velocidad de reacción es lenta, generalmente de 6 a 20 horas, se necesitaría larga permanencia de los productos en los equipos de proceso.
- En la formulación de las alquídicas se necesita de gran precisión en los pesos, y en un proceso continuo el equipo que sirve para alimentar la materia prima (equipo proporcionador) no lo realiza de manera suficientemente exacta.
- En el proceso no se necesita de presiones elevadas, por lo cual se pueden emplear reactores de gran volumen.

5.2.2. Proceso por Hornada o Batch.

Existen tres procesos generales para la preparación de resinas alquídicas:

- Proceso con ácidos grasos
- Proceso por alcoholísis o monoglicérido
- Proceso por acidólisis.

De estos solamente los dos primeros son comúnmente usados (ver capítulo IV).

5.3.Método de Procesamiento

- Fusión
- Solventes.

5.3.1. Método de fusión.

En este método los reactantes son calentados juntos, sin solvente, a temperaturas entre 230 °C y 250 °C, bajo una atmósfera de presión y en presencia de gas inerte (dióxido de carbono ó nitrógeno), hasta alcanzar los valores de viscosidad y acidez requeridos. Cerca del punto final del cocinado de la resina, se burbujea gas inerte con el objeto de eliminar el agua y ciertos materiales que no han reaccionado. Luego la resina es rápidamente enfriada hasta 175 °C, esto se logra haciendo circular agua fría a través de los serpentines del reactor. Finalmente, la resina es derivada a un tanque de dilución que contiene solvente, donde será diluido hasta alcanzar los parámetros requeridos.

Ventajas:

1. Menor inversión en el equipo.
2. Menor peligro de incendio
3. Menor pérdida de calor.

5.3.2. Método por solvente.

La primera etapa del proceso, se realiza por el método de fusión; si durante la etapa de policondensación, se adiciona al reactor un solvente el cuál se mantiene en reflujo a través de un condensador total, arrastrando consigo agua formada de la reacción, estos vapores son luego condensados y colectados en un recipiente o decantador, en donde la mezcla agua y solvente es separada y el solvente (parte superior) es retornado al reactor, hasta completar la reacción.

El solvente utilizado es el xilol, ya que este es inmisible con el agua y de menor densidad. La cantidad de solvente depende del tipo de solvente, de la temperatura deseada y del tamaño del reactor, pero generalmente varía entre 3 a 5% del peso total de la carga.

Ventajas:

- Mayor rendimiento
- Mejor control de la reacción de esterificación debido a que la regulación de temperatura y la transferencia de calor es más fácil.
- Producto más uniforme y de color más claro.
- Ciclo de cocinamiento más rápido.
- Mínimo costo de gas inerte.
- Menos pérdida de materia prima, y
- Limpieza del reactor fácil.

Desventajas.

Se necesita agua de enfriamiento para el equipo de condensación.

Quedan residuos del solvente. En muchos casos esto no es una desventaja puesto que se utiliza el mismo solvente para diluir la resina.

Muchos reactores están equipados de tal manera que puedan operar por cualquiera de los dos métodos, es decir, tiene salidas alternativas para este propósito.

5.4. Tipos de Calentamiento.

Las fuentes de calentamiento en el proceso de las resinas alquídicas, pueden ser:

- 5.4.1. Corriente eléctrica
- 5.4.2. Fuego directo
- 5.4.3. Intercambio de calor

5.4.1. Corriente eléctrica:

Este sistema tiene la más alta eficiencia térmica, pero su costo de instalación es muy alto, lo mismo que el de operación. El sistema de calentamiento por inducción eléctrica está reservado casi exclusivamente para el proceso de resinas a escala laboratorio o pequeños reactores piloto, salvo que se disponga de energía eléctrica barata.

5.4.2. Fuego directo.

Consiste en la aplicación de quemadores de petróleo, o de gas directamente en el fondo del reactor, es el método más barato de calentamiento y el más rápido en elevar la temperatura de la masa reactante.

Desventajas:

- Sobre calentamiento en el fondo del reactor, lo cual trae como consecuencia la carbonización de la resina en esa zona
- Deficiente control de temperatura
- Incrementa el peligro de incendio

Por el cual queda prácticamente excluido el método por solvente.

Una variedad de calentamiento con fuego directo, consiste en un sistema en el cual los quemadores no están dirigidos directamente a la superficie del reactor, sino que son los gases de combustión los que calientan. Este sistema permite un mejor control de temperatura y se puede utilizar el método por solvente, pero siempre se mantiene el peligro de incendio.

5.4.3. Intercambio de calor.

Este sistema consiste en hacer circular un líquido o vapor a elevada temperatura (250 – 280) °C por una chaqueta exterior al reactor y transfiriendo su calor a la masa reactante. El fluido es calentado en un caldero que se encuentra a cierta distancia del reactor. Este procedimiento permite la regulación de temperatura y no hay problemas de sobrecalentamiento; además, cuando se utiliza este método, el reactor no requiere de serpentines internos de enfriamiento, ya que la masa reactante puede ser enfriada con el mismo fluido, el cual es enfriado previamente en un intercambiador de calor; el peligro de incendio es reducido a una mínima expresión.

Existe una serie de líquidos de elevado punto de ebullición que se utilizan para este tipo de calentamiento, estos líquidos pueden ser utilizados como líquidos propiamente o en su fase vapor a presiones reducidas. Algunos son incombustibles como el “Therminol” o combustible como el “Dowtherm”

5.5. Efecto de la temperatura, gas inerte y agitación en el procesamiento de las resinas alquídicas.

El cuadro N° 5-2 muestra el efecto de la temperatura, gas inerte, agitación en el procesamiento de la resina, además de sus propiedades. La formulación usada para obtener los datos del cuadro es la siguiente:

Productos	% peso
Aceite de linaza	16.4
Ácido graso de linaza	30.5
Glicerina	19.5
Anh. Ftálico	33.6

Dicha formulación fue tomada de Bibliografía (Colección: THE MONSATO CHEMICAL COMPANY, Pág. 38).

Cuadro N° 5-2

a. PROCESO A 260 °C									
Corridas	Velocidad Periférica turbina (pie/min)	CO ₂ Pie ³ /min..gal. masa reactante	Tiempo de procesamiento (min)	Viscosidad 50%(aguarrás)	Valor ácido	color	Secado aire (min) *	Resistencia de la película	
								10% NaOH (30min)**	H ₂ O fria (18hrs)***
X	925	0.04	135	W	7.6	5	95	Manchas ligeras	Buena a aceptable
A	620	0.04	135	W	7.0	7	95	Manchas ligeras	Buena a aceptable
B	210	0.04	310	W	6.8	7	95	Manchas ligeras	Buena a aceptable
c	Sin agitación	0.04	305	W	7.8	7	95	Manchas ligeras	Buena a aceptable
d	Sin agitación	No	450	W	25.0	11	130	Mancha considerable	Aceptable a pobre
e	620	No	345	W	20.5	11	130	Mancha considerable	Aceptable a pobre
b. PROCESO A 230 °C									
y	925	0.04	235	W	7.6	7	95	Manchas ligeras	Buena a aceptable
f	620	0.04	235	W	7.4	7-8	95	Manchas ligeras	Buena a aceptable
g	210	0.04	585	W	2.0	5-6	95	Manchas ligeras	Buena a aceptable
h	Sin agitación	0.04	640	W	3.0	5-6	95	Manchas ligeras	Buena a aceptable
i	Sin agitación	No	930	W	10.8	12	130	Desaparece la película	Aceptable
j	620	No	740	W	13.0	13	130	Desaparece la película	Aceptable
c. PROCESO A 200 °C									
k	620	0.04	750	W	2.8	7-8	95	Manchas ligeras	Buena a aceptable
L	Sin agitación	0.04	1050	W	3.0	9	95	Mancha considerabl e	Buena a aceptable
m	Sin agitación	No	1410	W	6.5	13	100	Desaparece la película	Buena a aceptable

* 0.02% metal cobalto, basado en No Volátiles.

** resistencia alcalina fue determinada en película horneada, 2hrs a 120 °C.

*** resistencia al H₂O determinada en película, secado al aire 48 hrs.

El proceso batch fue procesado en un reactor de acero inoxidable de 2 galones de capacidad, con un agitador tipo turbina de 4" de diámetro. El punto final de la preparación de una resina alquídica es usualmente determinado por la viscosidad y valor ácido requerido.

De esta tabla se puede considerar que a 260 °C la reacción se puede completar aproximadamente 5 veces más rápido que a 200 °C. Procesando a 230 °C el proceso dura en promedio dos veces más que a 260°C.

Sin embargo, el proceso a altas temperaturas no es práctico, debido a la excesiva pérdida de los ingredientes más volátiles. Por esto, 230°C es la temperatura óptima para el proceso en donde se emplea como materia prima la glicerina. Este es el punto referencial para una posterior investigación.

Gráfico N° 5-1

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VISCOSIDAD
(VISCOSIDAD VS TIEMPO DE PROCESAMIENTO)**

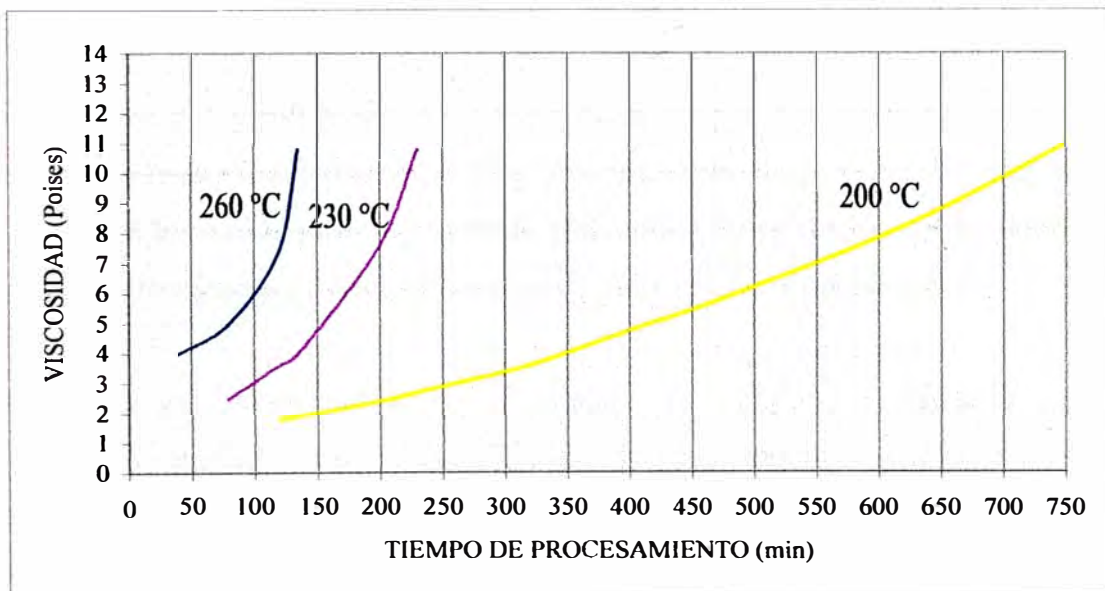
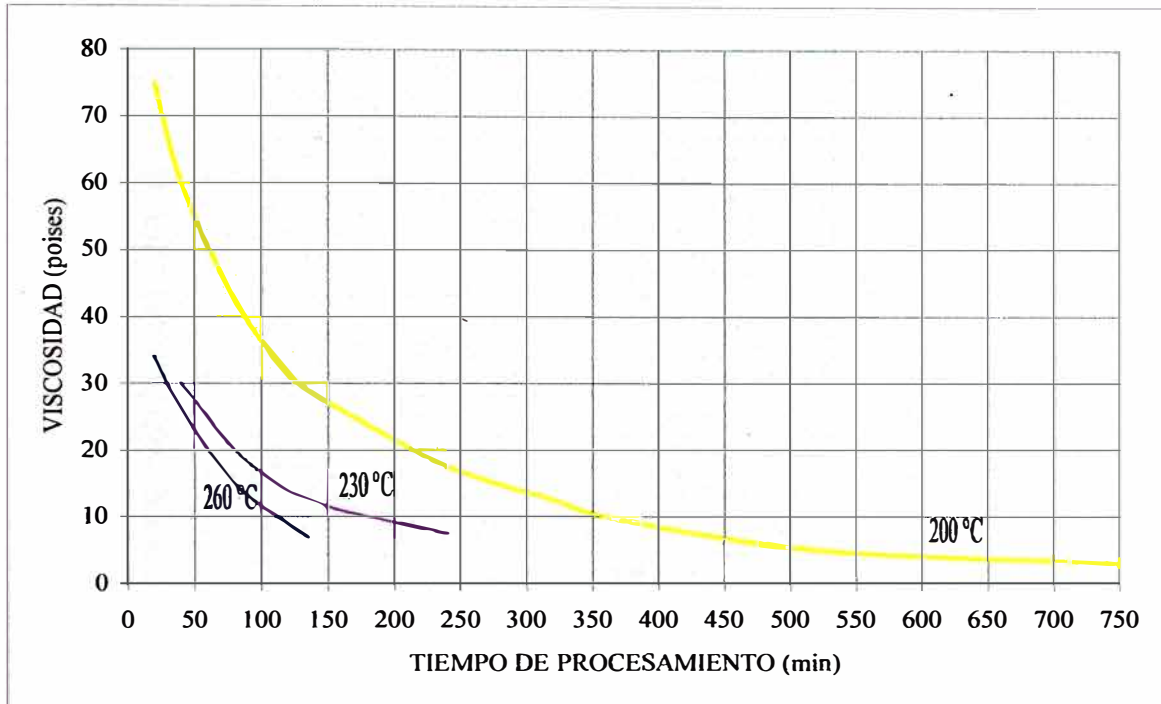


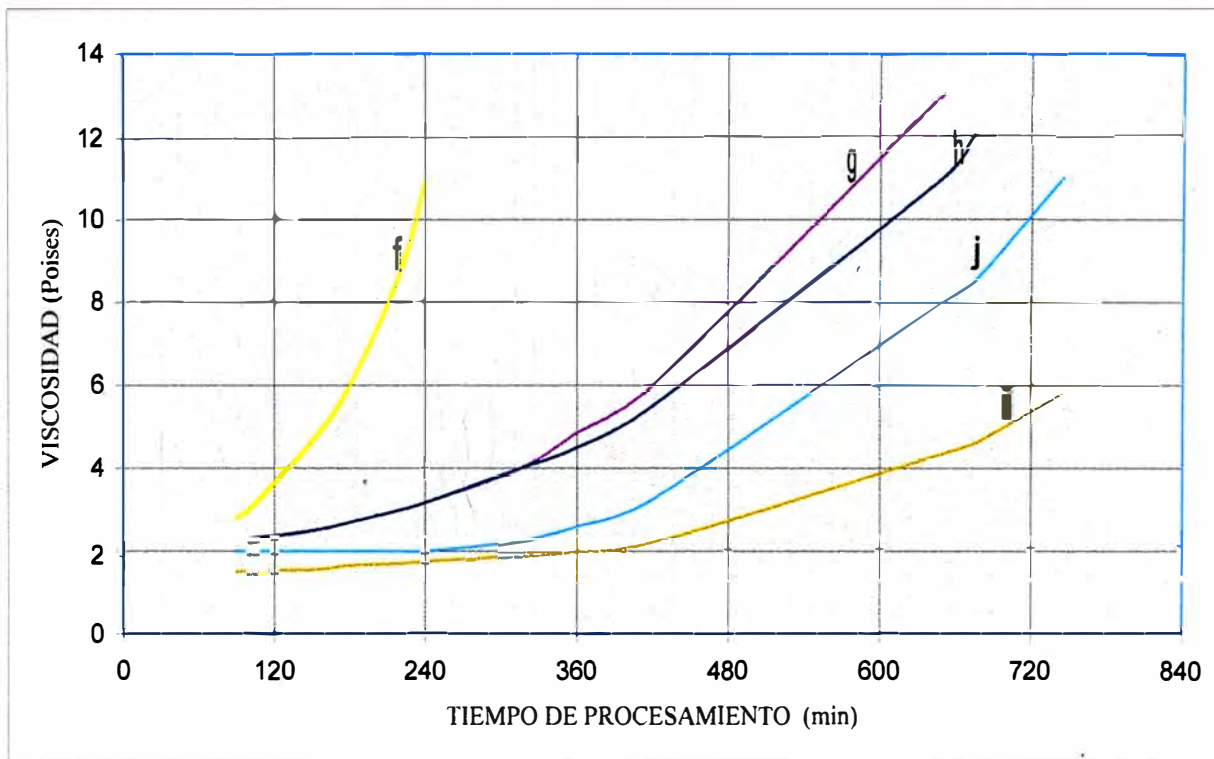
Gráfico N° 5-2
EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL VALOR ÁCIDO
(VALOR ÁCIDO VS TIEMPO DE PROCESAMIENTO)



Los gráficos 5-1 y 5-2 muestra el efecto de la temperatura sobre la viscosidad y valor ácido respectivamente, durante el procesamiento de la resina. Las tres curvas representan las condiciones optimas de agitación y alimentación de gas inerte: 10 pies/seg (velocidad periférica) y 0.04 pies³ / min. gal de masa reactante.

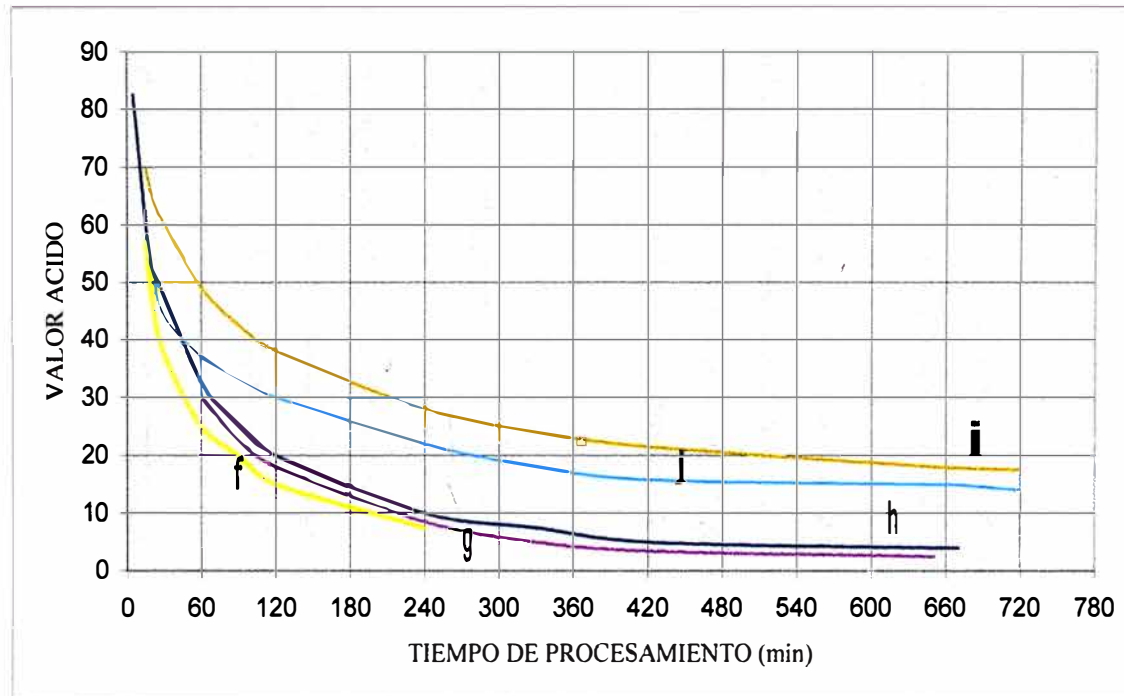
El uso de gas inerte, tal como el dióxido de carbono, es esencial para la producción satisfactoria de resina alquídica. Por este medio se puede obtener una resina que tendrá óptimas propiedades de valor ácido, color, secado al aire, resistencia al agua y álcalis. Estudios realizados muestran que tanto el N₂ como el CO₂ son satisfactorios.

Gráfico N° 5-3.
EFFECTO DE LA AGITACIÓN Y DEL GAS INERTE SOBRE LA VISCOSIDAD A 230°
(VISCOSIDAD VS TIEMPO DE PROCESAMIENTO)



	Agitación periférica (ft/min)	CO ₂
f	620	0.04 pies ³ /min. Gal
g	210	0.04 pies ³ /min. gal
h	Sin agitación	0.04 pies ³ /min. gal
i	Sin agitación	Sin flujo de CO ₂
j	620	Sin flujo de CO ₂

Gráfico N° 5-4.
EFFECTO DE LA AGITACIÓN Y DEL GAS INERTE SOBRE EL VALOR ÁCIDO A 230°
(VALOR ÁCIDO VS TIEMPO DE PROCESAMIENTO)



	Agitación periférica (ft/min)	CO ₂
f	620	0.04 pies ³ /min. gal
g	210	0.04 pies ³ /min. gal
h	Sin agitación	0.04 pies ³ /min. gal
i	Sin agitación	Sin flujo de CO ₂
j	620	Sin flujo de CO ₂

La agitación también tiene efecto en reducir el tiempo de proceso. Igualmente se debe hacer notar que el gas inerte tiene influencia en la agitación mecánica, sobre el tiempo de procesamiento y en sus propiedades. La ausencia de ambos (agitación mecánica y CO_2) resultan en tiempos de procesos más largos y una película de mala calidad.

Los gráficos 5-3 y 5-4 muestran el efecto de la agitación y gas inerte sobre la viscosidad y valor ácido, a la temperatura óptima de 230 °C.

Al emplear alta velocidad de agitación se requiere que el reactor sea completamente sellado, de tal manera que se pueda obtener un color óptimo. La alta agitación dará lugar a una fuerte corriente de gas encima de la superficie del líquido produciendo cierto vacío que introducirá aire al reactor si existieran algunas aberturas.

5.5.1. Resumen de los resultados.

- La temperatura de policondensación en las resinas alquídicas varía entre 230 a 250 °C. A menor temperatura, los tiempos de reacción se incrementan grandemente y la resina se oscurece; a elevada temperatura, los tiempos de reacción se acortan, pero se incrementa la pérdida de material volátil y es mucho mayor la posibilidad de gelatinización, debido a que la reacción avanza rápidamente y no permite un control riguroso del proceso.
- El diámetro de la turbina se recomienda que sea no menor a un tercio del diámetro interior del reactor, y las revoluciones por minuto del agitador se calculan teniendo en cuenta que la velocidad periférica de la turbina debe ser de 10 pies/seg.
- Se utiliza gas inerte en el proceso de las resinas alquídicas por dos razones:
 - Evita la oxidación de la resina con el O_2 del aire.
 - Facilita la eliminación del agua de reacción.

Industrialmente el N_2 o CO_2 se puede utilizar como gas inerte.

El sistema debe estar hecho, de tal manera que permite suministrar el gas en la parte superior de la resina y en el fondo.

La cantidad de gas que debe utilizarse en la primera etapa del proceso, es decir la alcoholisis, es de 0.01 a 0.02 pies³/min y por galón de masa reactante, y en la etapa de policondensación de 0.01 a 0.04 pies³/min y por galón de masa reactante.

5.6. Tiempo de Reacción.-

El tiempo de reacción es inversamente proporcional a la temperatura de reacción, siguiendo las leyes establecidas por la cinética química.

Los monoglicéridos se alcanzan en un tiempo máximo de 30 minutos, a una temperatura de 240 a 250 °C; la etapa de policondensación depende del tipo de resina, esta se lleva de 230 – 250 °C, las cortas en aceite se dan en menor tiempo que las largas, el tiempo puede variar de 3 a 12 horas o más. Estos tiempos dados son solamente referenciales, ya que el tiempo verdadero se establece para cada equipo, puesto que también es función del tipo de agitación, del calentamiento, de la velocidad de eliminación del agua de reacción y otros factores.

5.7. Control del Proceso.

Durante el proceso de una resina alquídica, es necesario realizar una serie de controles que permiten conocer el estado de avance de la reacción; estos controles son:

5.7.1. Control de monoglicéridos

5.7.2. Viscosidad

5.7.3. Número de ácido

5.7.4. Color

5.7.1. Control de monoglicéridos.- existen 3 modos de realizar el análisis:

- Con metanol
- Con etanol
- Anh. Ftálico.

Los dos primeros son los más usados puesto que dan una rápida indicación de la formación de monoglicéridos, en cambio el último es más complicado y demanda de más tiempo. Los primeros están basados en la solubilidad del alcohol en el monoglicérido. Cuando más monoglicéridos se hayan formado en la reacción, el alcohol será más soluble en el producto de alcoholisis. Se recomienda usar metanol anhidro debido a que es más adecuado para el análisis.

- **Con metanol.-** Llenar un volumen de la muestra en un tubo graduado y añadir metanol de acuerdo al contenido de aceite.

Cuando se fabrica alquídicas largas en aceite la prueba de solubilidad es de 1 volumen de monoglicérido en 1 volumen de metanol. Para alquídicas cortas esta razón se incrementa a 1:2 o 1: 3 ó 1:4.

Agitar la muestra, y observar. Si no está clara se descarta y después de 10 minutos se toma otra muestra y se procede como anteriormente se ha descrito. Si está clara, se añade otro volumen de metanol hasta asegurar su total solubilidad.

- **Etanol.-** En algunos casos la cantidad de monoglicéridos es muy baja y no es suficiente para producir la solubilidad del metanol. Para esto se utiliza el etanol que es más soluble en los monoglicéridos.
- **Anhídrido ftálico.-** aquí se hace reaccionar el anhídrido ftálico con el monoglicérido en partes proporcionales de acuerdo a la formulación y se calienta en un vaso a 230 °C por 10 minutos, si la mezcla es clara y transparente, quiere decir que se han formado suficientes monoglicéridos. Es un análisis más seguro pero requiere de más tiempo.

5.7.2. Viscosidad.

En la industria de resinas se utiliza los tubos de burbuja Gardner – Holdt. La medición con este aparato, consiste en una serie de tubos conteniendo líquidos transparentes con viscosidades que varían de 0.5 a 148 poises, es rápido y suficientemente preciso y exacto.

La longitud interior de los tubos es 112 mm; su diámetro interior es de 10.75 mm y hay dos líneas grabadas, una a 5 mm y otra 13 mm por debajo del extremo abierto. Estos tubos patrones se llenan hasta la línea de 13 mm y se cierran, dejando un espacio de aire determinado o burbuja de dimensión conocida. La longitud de la burbuja no debe ser más grande que el diámetro del tubo; cuando el tubo se invierte la burbuja asciende con la velocidad que depende de la viscosidad del líquido en el tubo.

Un tubo vacío del mismo tamaño que el patrón se llena con la muestra hasta la señal de 13 mm y se tapa con un corcho.

Ensayando se selecciona un tubo que iguale a la velocidad de ascensión de la burbuja de la muestra. Los tubos se clasifican desde A a la Z. El más viscoso es Z y el menos viscoso es A.

Cuadro N° 5-3**Viscosidad Gardner – Holdt y su equivalente en Poises.**

GARDNER HOLDT BUBBLES	POISES	GARDNER HOLDT BUBBLES	POISES
A5	0.00505	Q	4.35
A4	0.0624	R	4.70
A3	0.144	S	5.00
A2	0.220	T	5.50
A1	0.321	U	6.27
A	0.500	V	8.84
B	0.650	W	10.7
C	0.850	X	12.9
D	1.00	Y	17.6
E	1.25	Z	22.7
F	1.40	Z1	27.0
G	1.65	Z2	36.2
H	2.00	Z3	46.3
I	2.25	Z4	63.4
J	2.50	Z5	98.5
K	2.75	Z6	148
L	3.00	Z7	388
M	3.20	Z8	590
N	3.40	Z9	855
O	3.70	Z10	1066
P	4.00		

Referencia: Paúl N. Gardner. “Manual de equipos y materiales”; Págs. 1287 – 1288

Procedimiento de análisis:

La muestra de resina que está al 100% de sólidos, es generalmente diluida hasta el contenido de sólidos que tendrá la resina final (de 50 a 70%) y colocada en un tubo estándar con marcas, para dejar espacio a la burbuja de aire, luego es cerrada con un tapón e introducida a un baño de agua que se mantiene a 25 °C, determinándose el rango de viscosidad por comparación entre los distintos tubos. A la viscosidad de la muestra se le designa con la letra de la muestra patrón a la que más se aproxima.

5.7.3. Valor ácido.

Durante el proceso de fabricación de la resina alquídica es importante lograr que el valor ácido sea tan bajo como fuera posible, para prevenir una posterior reacción de la resina con pigmentos básicos y además para mejorar su resistencia al agua.

Se ha verificado que el valor ácido disminuye rápidamente durante las primeras etapas de la esterificación, para luego disminuir considerablemente a medida que la concentración de grupos hidroxilo y carboxilo se reducen. Un exceso de grupos hidroxilo (exceso de glicol) hacen que el valor ácido baje con más rapidez para poder alcanzar el valor requerido, evitando obtener una alta viscosidad que es indeseable y así evitar una prematura gelación de la resina.

Procedimiento de análisis:

Se pesa 1 a 3 gramos de muestra sin diluir en un vaso erlemeyer de 250 ml y se añade 50 ml de una solución neutra de alcohol (1 parte de etanol y 1 parte de xilol), usando como indicador fenolftaleína (0.05 %), luego se titula con una solución 0.1 N de NaOH hasta coloración rosada. El valor ácido se calcula así:

$$\text{Valor ácido} = \frac{N \times V(\text{NaOH usado}) \times 56.1}{\text{Peso de la muestra (100\% en sólidos)}}$$

Donde: N= normalidad de la solución de NaOH

V = Volumen en ml.

5.7.4. Color.

El color de una solución de resina se determina normalmente comparándola con los patrones de color Gardner. Los patrones Gardner consisten en soluciones de referencia, de 18 colores permanentes, desde el blanco agua, al ámbar oscuro.

La muestra de la solución de resina se pone en un tubo de ensayo pequeño y se compara con los patrones frente a un fondo bien iluminado. Al color se le designa con un número del 1 al 18 según al cual se aproxima la muestra.

5.7.5. Análisis de las resinas como producto final

Las propiedades que se determinan como rutina y como ensayo de control de calidad son llamadas “constantes”, y son:

- Porcentaje de no volátiles (sólidos)
- Peso por galón
- Viscosidad
- Color
- Valor ácido

Otras propiedades, que muestran el comportamiento de la resinas, se llaman “evaluación”. Las principales son:

- Estabilidad al almacenamiento de pinturas.
- Tiempo de secado
- Dureza y Adherencia
- Flexibilidad y resistencia al impacto
- Resistencia a la abrasión húmeda
- Resistencia a la álcalis
- Resistencia al agua
- Resistencia a los solventes
- Color (amarillamiento de la película seca después de haber sido expuesto durante un largo tiempo a la luz del sol).
- Resistencia a la intemperie
- Compatibilidad con otras resinas.

- **Porcentaje de no volátiles.-** Para determinar el valor exacto en sólidos totales en una solución de resina, se debe realizar las pesadas en una balanza eléctrica, que tiene mayor exactitud, de la siguiente forma:
 - Se corta una lámina de papel de aluminio, a una medida determinada y se pesa (Wa)
 - Sobre la lámina de aluminio se esparce un poco de resina, en forma homogénea y se vuelve a pesar (Wb)
 - Luego la lámina con la resina se lleva al horno a 140°C, por espacio de 1 hora. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar y se vuelve a pesar (Wc).
 - Este ensayo se hace por triplicado, con el fin de poder obtener un valor promedio. El cálculo se realiza de la siguiente manera:

$$\%S.N.V = \frac{\text{Peso de muestra seca} \times 100\%}{\text{Peso total de muestra}}$$

$$\% S.N.V = \frac{(Wc-Wa) \times 100\%}{(Wb-Wa)}$$

- **Peso por galón.-** Como instrumento de medida se utiliza el picnómetro. El recipiente vacío del picnómetro es pesado (W1) y después se llena con la muestra a 25 °C (W2). Por diferencia se obtiene el peso de la muestra. Con el valor obtenido se calcula el peso por galón de la siguiente manera.

$$PPG: (W2-W1) \times fc$$

fc: factor de corrección : 0.0454

Las unidades de medida están dadas en kg/gl para el factor de corrección que se muestra.

Los análisis de viscosidad, color, valor ácido han sido mencionados anteriormente.

CAPITULO VI.

FORMULACIÓN DE LAS RESINAS ALQUÍDICAS.

El método que se discute, considera procedimientos teóricos para el desarrollo de una formulación de una resina alquídica; tomando como base el cálculo de la funcionalidad promedio del sistema alquídico.

Se considera que existen dos tipos de moléculas reactantes, cuyos equivalentes son: A y B, capaces de reaccionar entre sí y formar una unión química, esterificación. A será considerado como un producto ácido o grupo carboxílico (COOH) y B será un alcohol o grupo hidroxilo (OH).

Un subíndice indica la funcionalidad, así:

A₂: Significa un ácido cuya molécula tiene 2 grupos reactivos COOH.

B₄: Significa un alcohol con 4 grupos reactivos OH.

6.1. Ecuaciones Básicas. Las ecuaciones fueron tomadas de bibliografía: Libro, Patton, Temple C. "Alkyd Resin Technology".

La suma de los equivalentes reactantes es igual a la unidad.

$$1.00 = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + \dots\dots\dots B_1 + B_2 + B_3 \dots\dots\dots \quad (1)$$

La segunda ecuación básica considera la relación entre los equivalentes hidroxilos y carboxilos.

$$R = \frac{B_1 + B_2 + B_3 + B_4 + \dots\dots\dots}{A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + \dots\dots\dots} = \frac{e_b}{e_a} \quad (2)$$

Donde:

e_a : equivalente ácido

e_b: equivalente básico

De la ecuación (2), se deduce que el exceso de los grupos B sobre los grupos A, es igual a (R - 1).

6.2. Derivación de las ecuaciones fundamentales.

m_o : Suma total de moles iniciales de reactantes A y B.

e_o : Suma total de equivalentes iniciales (A + B)

m_p : Numero de moles presentes cuando I por ciento de la reacción ha sido completada.

F_{av} : Funcionalidad promedio inicial del sistema alquídico.

$$F_{av} = \frac{e_o}{m_o} \quad (3)$$

P : Porcentaje de reacción completada.

x : Grado de polimerización a I porcentaje de reacción

$$x = \frac{m_o}{m_p} \quad (4)$$

Asumiendo que k grupos activos reaccionan por cada mol que se condensa, generalmente k es 2, a I por ciento de reacción, $(m_o - m_p)$, es el número de moles que se han condensado. Y desde luego, el número de grupos activos que han reaccionado son:

$$= k(m_o - m_p) \quad (5)$$

Luego:

$$P = \frac{k(m_o - m_p)}{m_o \cdot F_{av}} \quad (6)$$

Puesto que:

$m_o \cdot F_{av}$: número de grupos activos iniciales.

$k(m_o - m_p)$: número de grupos activos reaccionados.

La ecuación (6) puede ser desarrollada así:

$$P = \frac{k(m_o - m_p)}{m_o \cdot F_{av}} = \frac{k}{F_{av}} - \frac{km_p}{m_o \cdot F_{av}} \quad (7)$$

Reemplazando la ecuación (4) en la ecuación (7):

$$P = \frac{k}{F_{av}} - \frac{k}{x \cdot F_{av}} \quad (8)$$

Como el valor de x aumenta de 1 a ∞ , conforme decrece el número de m_p , el término $k/(x \cdot F_{av})$, tiende a cero y la extensión de reacción al punto gel está dado por:

$$P_{gel} = \frac{k}{F_{av}} = \frac{k \cdot m_0}{e_0} \quad (9)$$

Como se ha dicho k es generalmente 2.

$$P_{gel} = \frac{2}{F_{av}} = \frac{2m_0}{e_0} \quad (10)$$

6.3. Método simplificado para determinar el valor del Punto Gel.

Una formulación alquídica no es estequiométrica; siempre es necesario un exceso de grupos OH^- sobre los grupos COOH^- . En el desarrollo anterior fue necesario calcular una funcionalidad efectiva de la glicerina, o lo que equivale hacer estequiométrica la formulación, y la F_{av} se calculó así:

De la ecuación (3)

$$F_{av} = \frac{e_0}{m_0}$$

Pero, se puede deducir que e_0 , es el doble de los equivalentes que se encuentran en menor cantidad; en este caso, los grupos COOH^- .

$$e_0 = 2 e_a$$

e_a : sumatoria de los grupos COOH^- .

Luego:

$$F_{av} = \frac{2e_a}{m_0} \quad (11)$$

$$P_{gel} = \frac{2}{F_{av}} = \frac{m_o}{e_a}$$

$$P_{gel t} = \frac{m_o}{e_a} \quad (12)$$

O en términos generales:

$$P_{gel} = \frac{k}{F_{av}} = \frac{km_o}{2e_a}$$

$$P_{gel p} = \frac{km_o}{2e_a} \quad (13)$$

La ecuación (12), puede ser utilizada para calcular el punto de gelación teórico de una formulación a ensayar y la ecuación (13), se utiliza para determinar el punto gel práctico, determinando previamente el valor de la constante k, después de haber realizado ensayos experimentales.

Calculo de k real.

De la ecuación (13)

$$k = \frac{P_{gel p} \times 2e_a}{m_o} \quad (14)$$

Calculo de Pgel práctico

$$P_{gel p} = \frac{N^{\circ}A_o - N^{\circ}A}{N^{\circ}A_o} \quad (15)$$

Donde:

$N^{\circ}A_o$: valor ácido ó número de ácido inicial del sistema alquídico.

$N^{\circ}A$: valor ácido ó número de ácido del sistema en el instante en que se produce la gelación.

Calculo del número de ácido inicial.

$$N^{\circ}A_o = \frac{e_{COOH} \times 56,100}{W} \quad (16)$$

e_{COOH} = equivalentes gramos ácidos.

W = peso de la fórmula total en gramos.

Ejemplo Ilustrado.

Se muestra un ejemplo ilustrado que fue tomado de Bibliografía (Patton Pág. 44-48). Dicha formulación ha sido propuesta como la composición de una alquídica experimental. Se comprobará la factibilidad de su preparación. Los componentes se indican en el cuadro N° 6-1.

Cuadro N° 6-1.

Componentes	F	m _o	e _o	e _a	e _b
DCO.FA	1	1.00	1.00	1.00	-
A.F.	2	2.18	4.36	4.36	-
Glicerina	3	2.25	6.75	-	6.75
Total		5.43	12.11	5.36	6.75

DCO.FA: ácido graso de aceite de castor deshidratado.

Ignorando el exceso de algunos de los reactantes, de la ecuación (3), la funcionalidad promedio del sistema es 2.23.

$$F_{av} = \frac{12.11}{5.43} = 2.23$$

Sin embargo, existe un exceso de grupos OH.

De la ecuación (2)

$$R = \frac{6.75}{5.36} = 1.26$$

Este exceso es equivalente a bajar la funcionalidad efectiva de los grupos OH; es decir, que se debe considerar que la funcionalidad de la glicerina es:

$$\frac{1.00}{3} \times 3 = 2.38$$

Manteniendo la misma cantidad de moles, la nueva formulación es:

Cuadro N° 6-2

Componentes	F	m _o	e _o	e _a	e _b
DCO.FA	1	1.00	1.00	1.00	-
A.F.	2	2.18	4.36	4.36	-
Glicerina	2.38	2.25	5.36	-	5.36
Total		5.43	10.72	5.36	5.36

$$F_{av} = \frac{e_o}{m_o} = \frac{10.72}{5.43} = 1.98$$

$$P_{gel} = \frac{2}{F_{av}} = \frac{2}{1.98} = 1.01$$

$$P_{gel} = 101\%$$

Esto significa que la reacción puede ser llevada hasta su finalización con 1% de seguridad. Sin embargo, al procesar esta formulación por el método de solvente (3% de xilol), la resina geló cuando el número de ácido bajó a 12.

Esta prematura gelación se debe a que el valor de k asumido (2), es en realidad menor, como se demuestra a continuación.

El número de ácido inicial es:

Cuadro N° 6-3

Componentes	m _o	PM	W	F	e _o	e _a	e _b
DCO.FA	1	280	280	1	1	1	-
A.F.	2.18	148	322.6	2	4.36	4.36	-
Glicerina	2.25	92	207.0	2.38	5.36		5.36
Total			809.6			5.36	5.36

Se sabe que: $m_o = W / PM$ y $e_o = m_o \cdot F$

Donde:

PM = Peso molecular

W = peso cargado (g)

De la ecuación (16):

$$\text{Número de ácido inicial} = \frac{5.36 \times 56,100}{809.6} = 372$$

Donde 5.36 es el número de equivalentes COOH.

Como la resina geló con un número de ácido igual a 12, el porcentaje real alcanzado es:

De la ecuación (15):

$$P_{\text{gel p}} = \frac{372 - 12}{372} = 0.967$$

$$P_{\text{gel p}} = 96.7\%$$

De la ecuación (9)

$$k = P_{\text{gel}} \times F_{\text{av}}$$

Reemplazando el P_{gel} real

$$k = 0.967 \times 1.98 = 1.91$$

Los cálculos siguientes serán ahora, basados en el valor de k experimental; es decir, 1.91 y no 2 que es el valor teórico.

Entonces el valor real de k = 1.91 y F_{av} = 1.98, sólo puede ser llevado a un porcentaje de conversión de 96.7%, con un número de ácido final igual a 12 (sobre los sólidos).

Si se desea obtener un producto de menor acidez, y con un mayor grado de conversión, es necesario reducir la funcionalidad promedio del sistema. Esto se consigue incrementando el exceso de hidroxilos; así, en este caso, se incrementará las moles de glicerina de 2.25 a 2.38, como se indica en el cuadro siguiente:

Cuadro N° 6-4.

Componentes	F	m _o	e _o	e _a	e _b
DCO.FA	1	1.00	1.00	1.00	-
A.F.	2	2.18	4.36	4.36	-
Glicerina	3	2.38	7.14	-	7.14
Total		5.56	12.5	5.36	7.14

De la ecuación (2)

$$R = \frac{7.14}{1 + 4.36} = 1.33$$

Lo cual se reduce la funcionalidad efectiva de la glicerina a:

$$\frac{1 \times 3}{1.33} = 2.25$$

Luego:

Cuadro N° 6-5.

Componentes	F	m _o	e _o	e _a	e _b
DCO.FA	1	1.00	1.00	1.00	-
A.F.	2	2.18	4.36	4.36	-
Glicerina	2.25	2.38	5.36	-	5.36
Total		5.56	10.72	5.36	5.36

De la ecuación (3):

$$F_{av} = \frac{e_o}{m_o} = \frac{10.72}{5.56} = 1.93$$

De la ecuación (9):

$$P_{gel} = \frac{1.91}{1.93} = 0.993$$

$$\% P_{gel} = 99.3$$

Es decir que la ultima formulación puede ser llevada hasta un 99.3% de conversión. Esta fórmula fue ensayada en el laboratorio, y fue posible llevarla hasta un número de ácido de 5 sin gelación. Este número de ácido equivale a una conversión de 98.6%.

Toda la teoría deducida hasta ahora, permite analizar y corregir el comportamiento de un sistema alquídico dado; pero, también, es frecuente la formulación de un sistema alquídico nuevo del cual no se tiene referencia, este problema es tratado a continuación.

6.4. Cálculo de una resina alquídica.-

Se presenta el caso de calcular un resina alquídica que tenga un exceso de OH⁻ igual a R, A₁ equivalentes de ácido monofuncional, A₂ equivalentes de ácido difuncional, y B_x equivalentes de polialcohol funcionalidad x.

Solución: Con los datos anteriores se puede plantear el cuadro siguiente:

Cuadro N° 6-6.

	e _a	e _b	F	m _o
Acido monofuncional	A ₁	-	1	A ₁
Ácido difuncional	A ₂	-	2	A ₂ / 2
Poliol	-	B _x	x	B _x /x
	A ₁ + A ₂	B _x		A ₁ + A ₂ / 2+ B _x / x

e_b = equivalentes OH⁻

m_o = e/F

Cálculo de P_{gel}:

$$P = \frac{km_o}{2e_a} = k(A_1 + A_2/2 + B_x/x)/2(A_1 + A_2) \quad (17)$$

Según la ecuación (1)

$$1 = A_1 + A_2 + B_x$$

Según ecuación (2)

$$R = B_x/(A_1 + A_2)$$

De estas tres ecuaciones se determina las expresiones para A₁, A₂ y B_x en términos de P, R y k.

$$A_1 = ((4P/k)-(2R/x)-1)/(1+R) \quad (18)$$

$$A_2 = ((-4P/k)+(2R/x)+2)/(1+R) \quad (19)$$

$$B_x = R/(1+R) \quad (20)$$

Ahora se debe decidir sobre que valores de P, R, k y x con que se debe trabajar.

P= El porcentaje de conversión (porcentaje al cual ocurre la gelación), se considera como el 100%, es decir $P = 100$.

R= El porcentaje de exceso de grupos OH^- , generalmente se considera entre 0 %y 30%; es decir, que el valor de R varía entre 1.00 y 1.30.

k: Debe ser considerado igual a 2 y corregido posteriormente con ensayos experimentales.

x= Depende del alcohol elegido ya sea por consideraciones técnicas o económicas.

Así por ejemplo, se pide calcular una resina alquídica a base de aceite de soya, anhídrido ftálico y glicerina con 18 % de exceso de OH^- .

Solución:

$$P= 1.00$$

$$R= 1.18$$

$$k = 2$$

$$x=3$$

Reemplazando en las ecuaciones (18), (19), (20), se obtiene:

$$A_1=0.0976$$

$$A_2=0.3604$$

$$B_3=0.5420$$

$$1.0000$$

Con estos datos se construye el siguiente cuadro:

Cuadro N° 6-7

Componentes	e_o	e_a	e_b	E	W	%peso
Aceite de soya	0.098	0.098	0.098	293	28.7	41.5
A.F.	0.360	0.360	-	74	26.64	38.6
Glicerina	0.444	-	0.444	31	13.76	19.9
Total		0.458	0.542		69.1	100

E: equivalentes gr. = PM / F

Se computa 0.444 equivalentes de glicerina, porque 0.098 equivalentes son proporcionados por el aceite.

6.5. Modificación del Punto Gel.

Estadísticamente, se ha encontrado que el valor de P, debe ser 1.01 para una alquídica preparada con anhídrido ftálico y soya y por el método de solvente, si se utiliza ácido isoftálico, el valor debe de subir a 1.05.

Estos valores son modificados con ciertas variaciones de las fórmulas, así:

Efecto de Saturación.- Si se utiliza un ácido de insaturación mayor que el de soya, como la linaza, oiticica o tung, la reacción tiende a ser más rápida y el valor de P de trabajo debe ser incrementado en 0.02 unidades.

Con aceites menos saturados que la soya, como algodón, coco, se recomienda reducir el valor de P en 0.01 unidades.

Efecto del método de cocción.- Por el método de fusión, existe una pérdida de anhídrido ftálico, principalmente, lo que no ocurre por el método de solvente. Esta pérdida puede ser compensada con una reducción de 0.02 unidades en el valor de P de trabajo. Sin embargo, se recomienda no hacer modificaciones en el valor de P, cualquiera que sea el método de elaboración.

Efecto del anhídrido maleico.- Cuando el anhídrido maleico esta presente en la formulación para el cálculo de P se debe tener en cuenta:

- No considerar las moles correspondientes al anhídrido maleico
- Considerar los equivalente e_o correspondientes al anhídrido maleico

Efecto de monoácidos aromáticos.- Cuando los ácidos grasos alifáticos son reemplazados parcialmente por ácidos aromáticos monofuncionales como el ácido benzoico, el valor de P tiende a bajar, pero no se recomienda hacer ninguna modificación.

Efecto del número de ácido.- Si el número ácido a que se lleva la resina alquídica es 8 ± 2 , no se recomienda hacer ninguna modificación. Por cada 4 unidades mayores a 8 números de ácido se debe reducir a 0.01 el valor de P.

Efecto de la viscosidad.- La reducción de 0.01 unidades en el valor de P se manifiesta como un incremento de la viscosidad que puede llevar a un estado de gel.

6.6. Cálculo del peso molecular promedio de una resina alquídica.

Sea:

m_o : Total de moles presentes en el inicio de la reacción

W: Peso total del sistema alquídico

e_a : Total de equivalentes ácidos presentes al inicio de la reacción

Si se considera que existe un exceso de grupos OH^- y teniendo en cuenta al principio que por cada reacción, entre un grupo COOH^- y un grupo de OH^- , ocurre la fusión de las moléculas para formar una; es decir, que por cada grupo COOH^- que reacciona, desaparece una molécula de reactante; se puede calcular el número de equivalentes ácidos sin reaccionar después de alcanzar un determinado número de ácido.

$$\text{Equivalentes ácidos sin reaccionar: } \frac{WxN^{\circ}A}{56,100} \quad (21)$$

Los equivalentes reaccionados, es igual a:

$$\text{Equivalentes ácidos consumidos: } e_a - \frac{WxN^{\circ}A}{56,100} \quad (22)$$

Pero como ya se dijo por cada grupo COOH^- que reacciona, desaparece también una molécula reactante, entonces:

Sea m_{an} : moles a un número de ácido dado.

$$m_{an} : m_o - \left(e_a - \frac{WxN^{\circ}A}{56,100} \right) \quad (23)$$

Entonces de la ecuación (23)

$$m_{an} = (m_o - e_a) + \frac{WxN^{\circ}A}{56,100} \quad (24)$$

El peso molecular promedio está dado por:

$$M_{av} = \frac{W}{m_{an}} = \frac{W}{(m_o - e_a) + \left(\frac{W * N^{\circ}A}{56,100}\right)} \quad (25)$$

Como ya se ha visto generalmente se formula para $P = 1.00$ es decir, $m_o = e_a$

$$M_{av} = \frac{56,100}{N^{\circ}A} \quad (26)$$

6.7. Cálculo de una resina alquídica basándose en la longitud del aceite.

Las ecuaciones dadas, así como los gráficos 6.1 y 6.2 fueron tomados de Bibliografía (Patton, Temple C. "Alkyd Resin Technology"). La composición en % de un componente alquídico se calcula por:

$$\% \text{ componente alquídico} = \frac{\text{Peso del componente} \times 100\%}{\text{Peso de la alquídica}} \quad (27)$$

En caso del aceite:

$$\% \text{ aceite deseado} = \frac{\text{gramos de aceite} \times 100\%}{\text{gramos de alquídica}} \quad (28)$$

El peso de la alquídica final está dada por la suma de los reactantes menos el agua de reacción.

$$\text{gr. Alquídica} = \text{gr. Aceite} + \text{gr. AF} + \text{gr. Polioliol} + \text{gr. Exc. PO} - \text{gr. H}_2\text{O} \quad (29)$$

AF : Anhídrido Ftálico

PO: Polioliol

Reemplazando en la ecuación (27) y agrupando convenientemente.

$$\text{Gr. Aceite} = \frac{\% \text{aceite}}{(100 - \% \text{aceite})} (\text{gr. AF} + \text{gr. PO} + \text{gr. exc PO} - \text{gr. H}_2\text{O}) \quad (30)$$

Por otra parte:

$$\text{gr. AF} = \text{eq. AF} \times \text{eq. gr. AF}$$

$$\text{gr. PO} = \text{eq. PO} \times \text{eq. gr. PO} = \text{eq. AF} \times \text{eq. gr. PO}$$

$$\text{gr. exc PO} = \text{eq. AF} \times \text{eq. gr. PO} \times \frac{\% \text{exc}(-\text{OH})}{100}$$

$$\text{gr. H}_2\text{O} = \text{eq. AF} \times 18/2$$

Reemplazando en la ecuación (30)

$$\text{gr. Aceite} = \% \text{aceite} \left(\text{eq. AF} \left(\text{eq. gr. AF} + \text{eq. gr. PO} + \frac{\text{eq. gr. PO} \times \% \text{exc}(-\text{OH})}{100} - \frac{18}{2} \right) \right) \quad (31)$$

El término eq. AF, es el número de equivalentes, y se conviene tomar como base 1 mol de anhídrido ftálico es decir:

$$\text{N}^\circ \text{ equivalentes} = n \cdot \theta \quad n: \text{n}^\circ \text{ de moles}$$

$$\text{N}^\circ \text{ equivalente} = 1 \times 2 \quad \theta: \text{equivalentes}$$

$$\text{Eq. AF} = 2$$

Si se utiliza ácidos grasos en lugar de aceite, se deduce la siguiente ecuación, donde se tendrá en cuenta que existe agua de reacción proveniente de la esterificación del anhídrido ftálico y de los ácidos grasos.

$$\begin{aligned} \text{gr. ácido graso} \times 100 &= \% \text{ácido graso} (\text{eq. AF} + \text{gr. PO} + \text{gr. exc PO} - \text{gr. H}_2\text{O AF}) + \\ \% \text{ácido graso} &(\text{gr. ácido graso} + \text{gr. PO ag} - \text{H}_2\text{O ag}) \end{aligned} \quad (32)$$

Donde ag: ácido graso

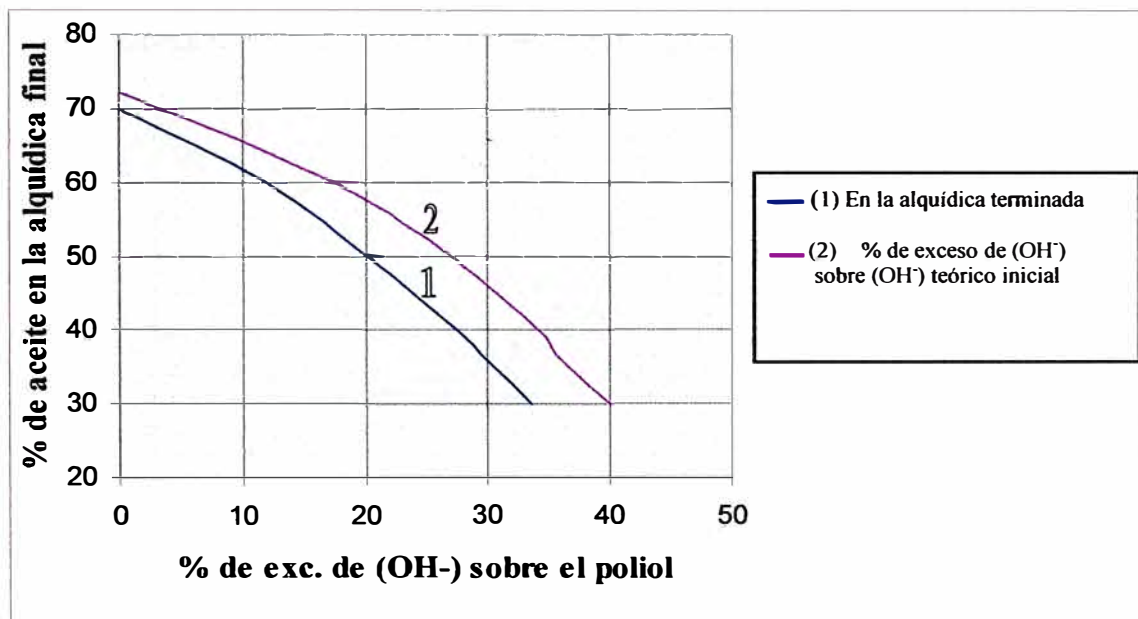
$$\text{gr. H}_2\text{O AF} = \text{eq. AF} \times 18/2$$

$$\text{gr. H}_2\text{O Ag} = \text{eq. Ag} \times 18/2$$

6.8. Longitud de aceite vs exceso de hidroxilo (OH).

El porcentaje de exceso de (OH⁻) recomendado, según la longitud de aceite, se da en la gráfico N° 6-1. (Hércules Powder Co.- Alkyd Report N° 1.2)

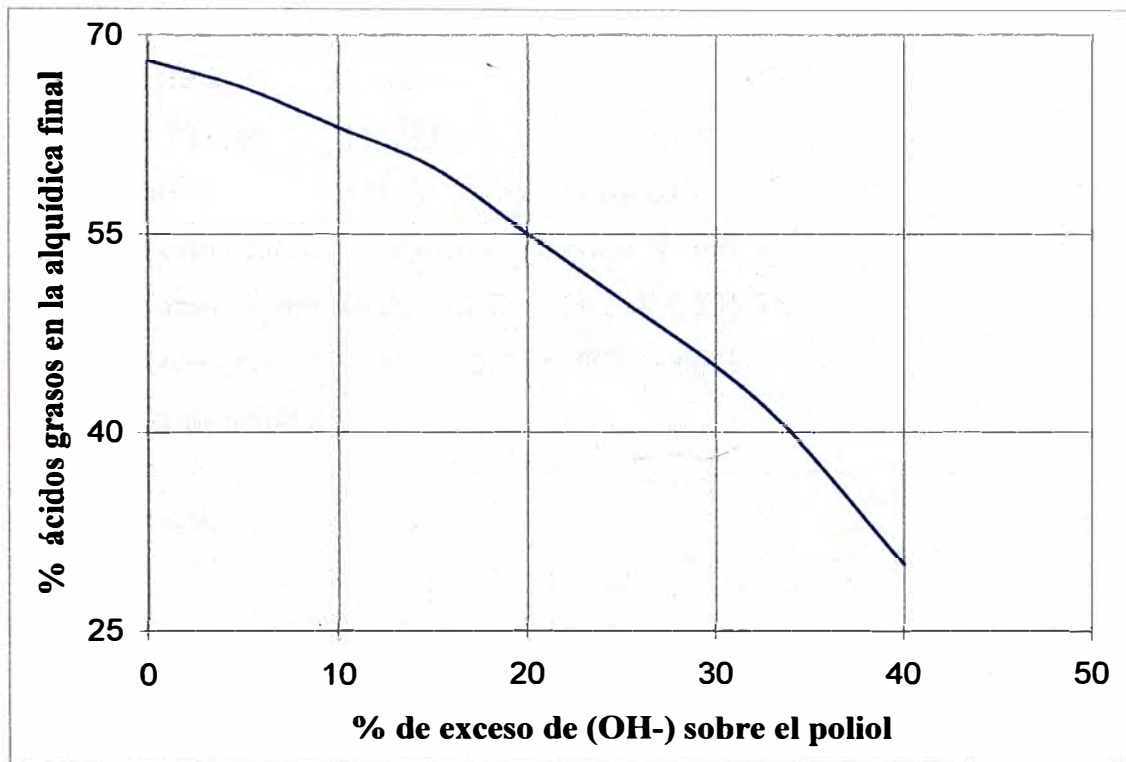
Gráfico N° 6-1. Longitud de aceite vs exceso de OH⁻



6.9. Porcentaje de ácidos grasos vs exceso de hidroxilo (OH).

Esta relación se da en el grafico N° 6-2. (Hércules Powder Co.- Alkyd Report N° 1.2)

Gráfico N° 6-2. Porcentaje de ácidos grasos vs exceso de (OH)



6.10. Ejemplos de formulación de una resina alquídica.

Ejemplo 1.

Larga de aceite al 60% como resina final (proceso ácidos grasos)

Del grafico N° 6-2.

- **60 % de ácido graso:**

% exc. OH⁻ : 15%

De la ecuación (32) resulta:

Ácido graso : 321.45 g.

Glicerina : 102.30 g

Anh. Ftálico : 148.00 g.

Total : 571.75 g (total a cargar)

Con estos datos se construye el cuadro N° 6-8.

- **Como resina final : 571.75 – 18 - 18 = 535.75**

% ácido graso: 321.45 / 535.75 x100% = 60%

- **Composición :**

Cuadro N° 6-8.

	W	E	e _o	e _a	e _b	F	m _o
Ácido graso	321.45	262	1.2269	1.2269	-	1	1.2269
Glicerina	102.30	31	3.3	-	3.3	3	1.1
Anh ftálico	148.00	74	2.0	2.0		2	1.0
	571.75		6.527	3.227	3.3		3.3269

- $R = e_b/e_a = 3.3/3.227 = 1.022\dots\dots\dots$ % exc OH⁻ = 2.2%

$P_{gel\ t} = m_o/e_a = 3.3269/3.227 = 1.03\dots\dots\dots$ 3 % de posibilidad que no se gele

- Agua formada:

gr. H₂O AF = eq. AF x 18/2 = 18

gr. H₂O ag = eq. Ag x 18 = 18

36 g de H₂O eliminada.

Resina: 571.75 – 36 = 535.75

Rendimiento: 535.75 x 100% / 571.75 = 93.7 %.

Ejemplo 2:

Larga de aceite (alcoholisis)

Larga de aceite al 62.5% como resina final.

Del gráfico N° 6-1.

- **Al 62.5 % de aceite** el % exc. OH⁻ es aproximadamente 10%

De la ecuación (30) resulta

Aceite : 330.33

Glicerina : 68.20

Anh. Ftálico : 148.00

546.53 g (total a cargar)

Con estos datos se construye el cuadro N° 6-9.

- **Como resina final.**

$$546.53 - 18 = 528.53$$

$$\% \text{ aceite final} = 330.33 \times 100\% / 528.53 = 62.5\%$$

- **Composición**

Cuadro N° 6-9.

	W	E	e _o	e _a	e _b	F	m _o
Aceite	330.33	293	1.127	1.127	-	1	1.127
Glicerina	68.20	31	2.2	-	2.2	3	0.733
Anh ftálico	148.00	74	2	2	-	2	1
Glicerina					1.127	3	0.3757
	546.53		5.327	3.127	3.327		3.236

- $R = e_b/e_a = 3.327/3.127 = 1.064$ % Exc OH⁻ : 6.4%
- $P_{gel} = m_o/e_a = 3.236/3.127 = 1.035$3.5% de posibilidad a no gelarse.

$$F_{av} = 2e_a/m_o = 2*3.127/3.236 = 1.933$$

- **Rendimiento:** $528.53 \times 100\% / 546.53 = 96.7\%$.

CAPITULO VII.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El objetivo de este capítulo es desarrollar fórmulas para resinas alquídicas medias, medias cortas y cortas de soya, para la fabricación de pinturas de secado al aire, pinturas horneables y lacas. También analizaremos el efecto de los glicoles, ácido benzoico en el procesamiento de las resinas, determinando las propiedades de la resina y de la película como producto final. De aquí veremos cuál de los glicoles serán elegidos para la formulación de los productos antes mencionados.

Para comenzar a formular es necesario determinar el punto gel de las resinas. Aquí se determinará el punto gel de una resina media-corta, que será el punto de partida de la formulación.

Como ya se ha mencionado antes, solo se desarrollarán resinas medias, medias cortas y cortas de soya, debido a que ya se han realizado trabajos de resinas largas de aceite, que no es tan dificultoso como las medias y cortas, debido a que estas últimas requieren de un exceso de OH^- elevado. Además, para las resinas largas de aceite es suficiente el uso de un solo poliol; esto no ocurre con las alquídicas medias y cortas de aceite, en las cuales sí se requiere de un glicol de manera de disminuir el peligro de gelación, como se verá posteriormente.

7.1. Procedimiento Experimental

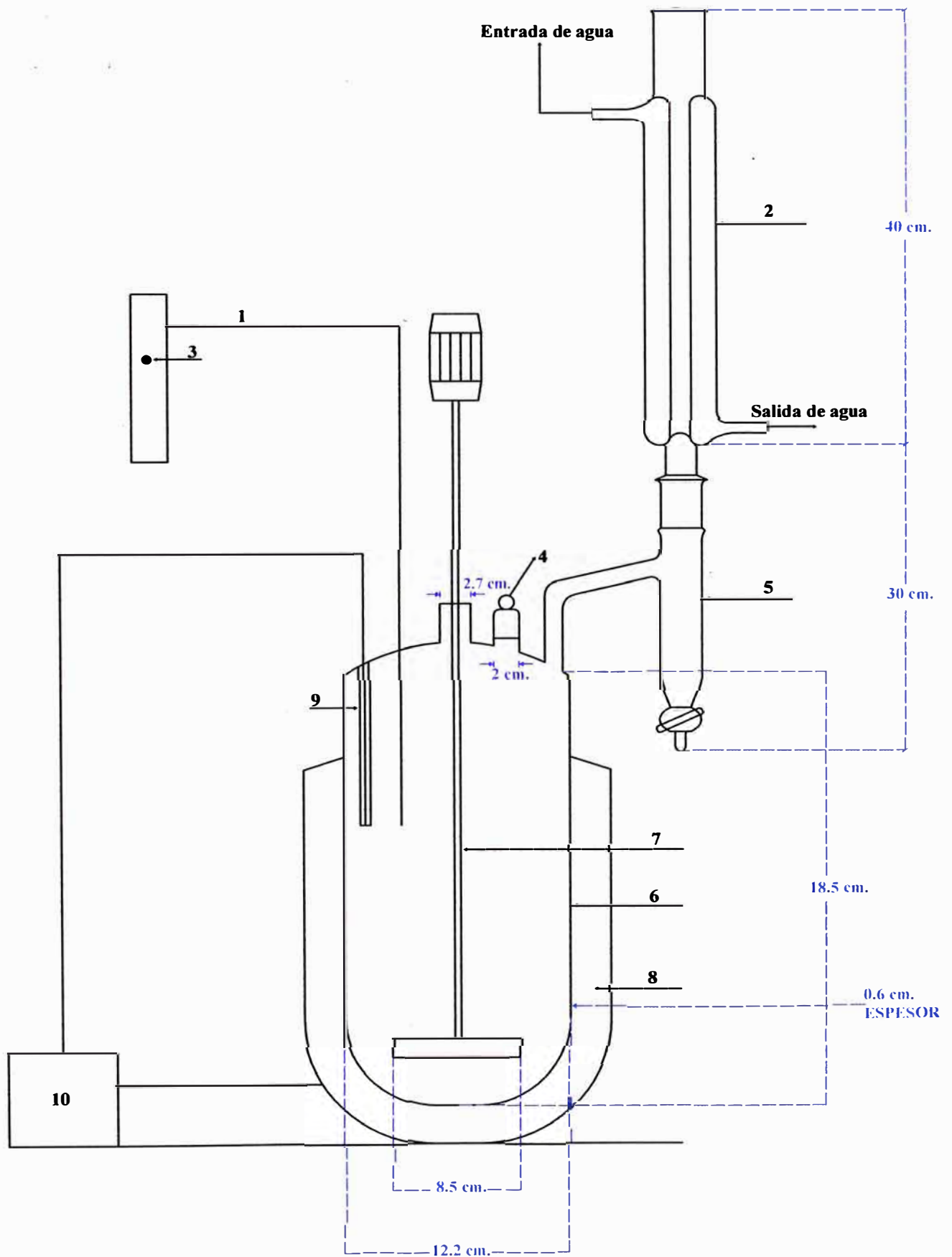
En el presente trabajo se empleó como catalizador el litargirio (PbO), utilizado con mayor frecuencia para el proceso de alcoholisis; además se usó como solvente xilol para la eliminación del agua en el proceso de esterificación. A continuación se detalla lo siguiente: el esquema del equipo, la selección de la materia prima, las etapas del proceso, la determinación de la cantidad de solvente y velocidad de agitación a utilizar.

7.1.1. Esquema del equipo

En la Fig. N° 7-1 se muestra el equipo de laboratorio para el proceso de las resinas alquílicas por el método de solventes.

1. Entrada de CO₂ (balón de CO₂ con válvula de salida regulable)
2. Condensador de vidrio
3. Medidor de flujo de CO₂
4. Entrada de materia prima y muestreador
5. Trampa de destilación
6. Reactor de acero inoxidable de 2.15 litros de capacidad total, con tapa de acero inoxidable, con una boca central y 3 bocas laterales.
7. Agitador de acero inoxidable (motor eléctrico de 5.5 hp de potencia y de velocidad regulable)
8. Manta de calentamiento (500 – 800 watts)
9. Termopozo para termocupla.
10. Multipunto digital. (Se requiere de este instrumento para visualizar la temperatura que se encuentra el sistema).

FIG. N° 7.1 EQUIPO DE LABORATORIO PARA EL PROCESO DE LAS RESINAS



7.1.2. Selección de la materia prima.

Aquí se detallará las propiedades de la materia prima a utilizar en el experimento (proporcionados por los fabricantes):

- **Aceite de soya**

Índice de acidez	:	3
Índice de saponificación	:	190
Índice de Yodo	:	130
Gravedad específica	:	0.924
Peso por galón	:	7.64 lb/gl

- **Pentaeritritol**

Pentaeritritol técnico	:	98%
Apariencia	:	Blanco, polvo granulado
Contenido de hidróxido	:	47 % min
Gravedad específica	:	1.38 – 1.39
Cenizas	:	0.01 % máx.

- **Anhídrido ftálico**

Apariencia	:	Escamas blancas
Pureza como anh. ftálico	:	99.7 % mín.
Contenido de anh. maleico	:	0.05 % máx.
Contenido de ácido benzoico	:	0.07% máx.
Punto de ebullición	:	284.5 °C
Densidad	:	1.527 g/cm ³
Índice de acidez (mín)	:	745 mg KOH / g.

- **Etilenglicol**

Apariencia	:	Líquido incoloro
Punto ebullición	:	197 °C
Densidad	:	1.115 g/cm ³
Contenido de agua	:	0.3% max
Cenizas	:	0.005 % max
Olor	:	Leve

- **Propilenglicol**

Apariencia	:	Líquido incoloro
Punto de ebullición	:	190 °C
Densidad	:	1.038 g/cm ³
Contenido de agua	:	0.2 % max
Cenizas	:	0.01% max

- **Ácido Benzoico**

Apariencia	:	Escamas blancas de olor aromático.
Riqueza superior	:	99.7 %
Punto de ebullición	:	249 °C
Densidad	:	1.26 g/cm ³ a 20 °C
Cenizas	:	inferior a 100 ppm

7.1.3. Etapas del proceso.

El método a utilizar es por solventes, denominado método azeotrópico. El alcohol utilizado es el pentaeritritol, ya que le comunica a las resinas mejores propiedades tales como: secado, dureza, buena estabilidad al calor, durabilidad, excelente retención al brillo. Este proceso es de dos etapas: primero es la alcoholísis del aceite con el pentaeritritol y luego es la esterificación con el anhídrido ftálico seguido de la polimerización.

Primera Etapa. Formación de monoglicéridos.

- Se carga al reactor el aceite de soya y se empieza a calentar hasta 130°C, luego a dicha temperatura se adiciona parte o todo el pentaeritritol con el catalizador (litargirio) y se sigue calentando hasta 245°C. Dicho catalizador es necesario debido a que la operación de intercambio de ésteres es muy lenta, evitando de esta manera un gasto excesivo de electricidad. Las cantidades a adicionar van de 0.1% a 0.15 % sobre el polirol. Toda la primera etapa debe encontrarse en presencia de gas inerte (CO₂) y con constante agitación. Esta inyección de CO₂ tiene la ventaja de impedir la formación de un producto coloreado, así como la de producir una mejor mezcla durante la reacción y favorecer la expulsión de agua.
- Mantener la temperatura a 245 °C y dejar que la reacción de alcoholísis continúe aproximadamente 1 hora (de acuerdo al contenido de aceite y uso del polirol). Antes de agregar el anhídrido ftálico se debe tener la seguridad de que se haya formado la cantidad de monoglicéridos previstos, para lo cual se determina la solubilidad con el metanol o con el alcohol etílico.
Cuando la prueba de solubilidad resulta ser clara y transparente, indica que se han formado los monoglicéridos necesarios, si existe turbulencia blanquecina tiene que darse más tiempo en el proceso.

Fig. N° 7.2. Alcoholísis formada

Segunda Etapa. Formación de la resina.

- Una vez formado el monoglicérido se suspende la corriente de gas inerte y se enfría a 190 °C, y se procede a agregar el anhídrido ftálico y modificante. Terminado de adicionar los productos se tapa y se abre la válvula de la línea de CO₂, y se comienza a calentar lentamente hasta 240°C (esto depende del contenido de aceite) en constante agitación, cuando la temperatura se encuentra a 210 °C se toma la primera muestra y se hace los siguientes análisis:

Viscosidad al 50%

Valor ácido

Color

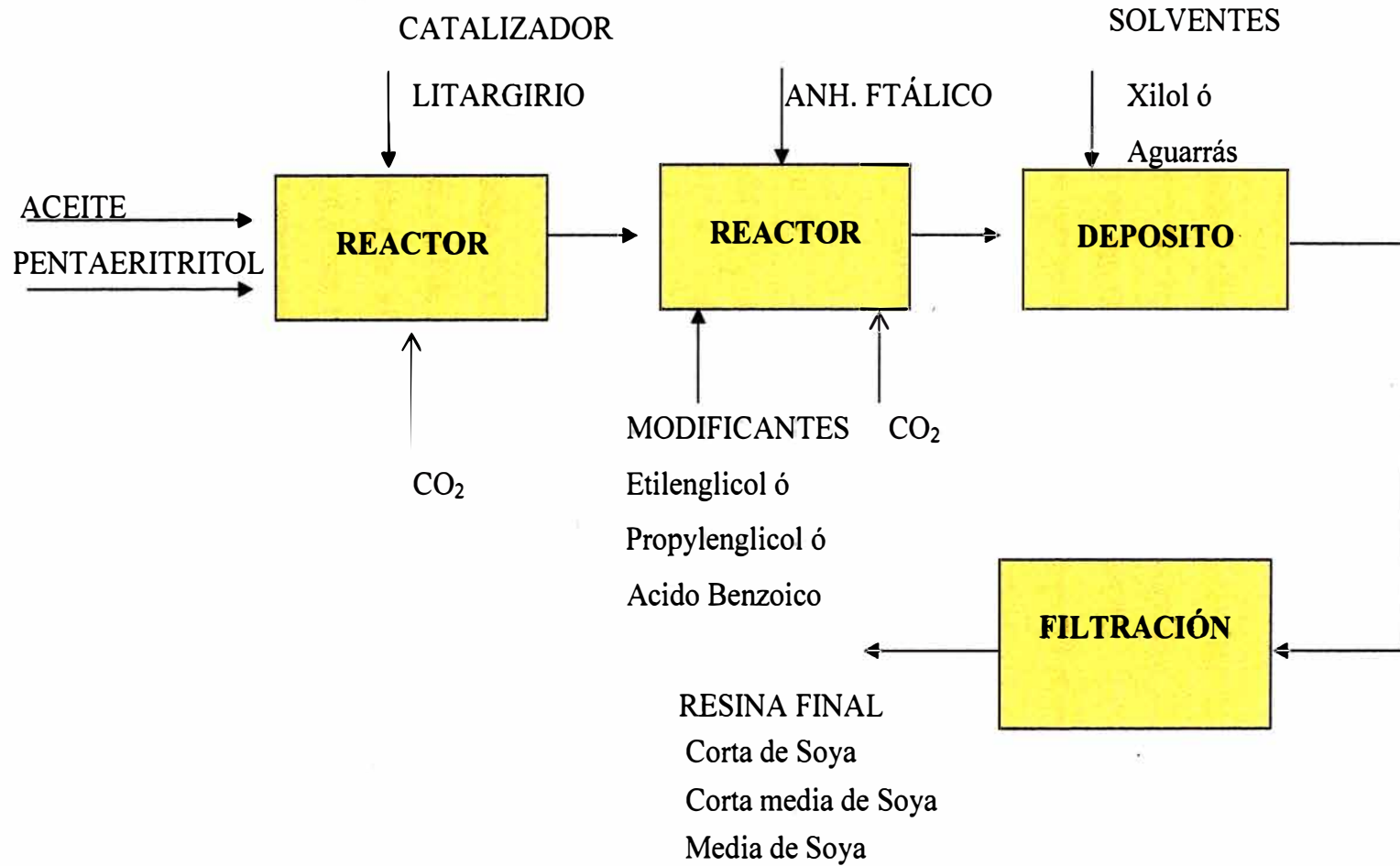
- El procedimiento seguido se conoce como el método por solventes denominado método azeotrópico, adicionándose al inicio de la segunda etapa xilol (3-5% del peso total cargado), proporcionando ciertas ventajas prácticas. El xilol se vaporiza, pero se mantiene en el sistema mediante un condensador de reflujo, que permite que salga el agua de la reacción, pero que deja el disolvente. El tiempo de reacción es más rápido y el tamaño del polímero es más uniforme que cuando se emplea el método de fusión.

Al alcanzar el índice de acidez y la viscosidad adecuada de acuerdo a las especificaciones del producto final, la resina se vierte en un depósito y se diluye hasta el contenido de sólidos adecuados, luego se filtra y se analiza sus propiedades de la película.

Nota: Para controlar la temperatura de reacción en el proceso fue necesario la automatización del reactor tipo batch, empleándose como controlador lógico programable el PLC, donde la unidad central de proceso (CPU) nos proporciona la capacidad de programar el sistema.

Fig. N° 7-3. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO.

PROCESO DEL TRIGLICÉRIDO



7.1.4. Determinación de la velocidad de agitación en el procesamiento de la resina.

Antes de desarrollar dichas fórmulas primero se determinó la velocidad de agitación. Estos ensayos se realizaron en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la facultad de ing. Química y Textil de la UNI.

La fórmula utilizada fue una resina media corta de soya. El peso total cargado fue de 1200 gramos.

Los parámetros iniciales fueron:

Temperatura de reacción 230 °C

La velocidad de agitación 120 rpm.

La cantidad de CO₂ fue adicionado viendo en la salida del condensador una cantidad de flujo constante y manipulando manualmente la válvula de salida del gas.

Según teoría (THE MONSATO CHEMICAL COMPANY, Pág. 39), el flujo de CO₂ es de 0.04 pies³/min x gal de masa reactante.

Según la teoría la cantidad de xilol varía de 3 – 5% del peso total cargado. (Patton Temple C. “Alkyd Resin Technology”, pág. 74).

Se realizó una prueba experimental para determinar la cantidad de xilol a adicionar al reactor, el cuál resultó que:

$W_{\text{xilol utilizado}}$ 53 g.

En el cuadro N° 7-1 se muestra la hoja de control seguida en el proceso. A partir de los datos obtenidos de la segunda etapa (formación de la resina), construiremos las curvas para ver el efecto de la agitación sobre la viscosidad y valor ácido respectivamente, durante el procesamiento de la resina. Los valores de viscosidad Gardner fueron convertidos a poises según el cuadro N° 5-3.

7.1.4.1. Hoja de control del proceso de la resina media – corta de soya.

En el siguiente cuadro, se muestra la secuencia de la reacción durante el proceso de una resina media corta de soya cuyo peso total cargado al reactor es de 1200 gramos.

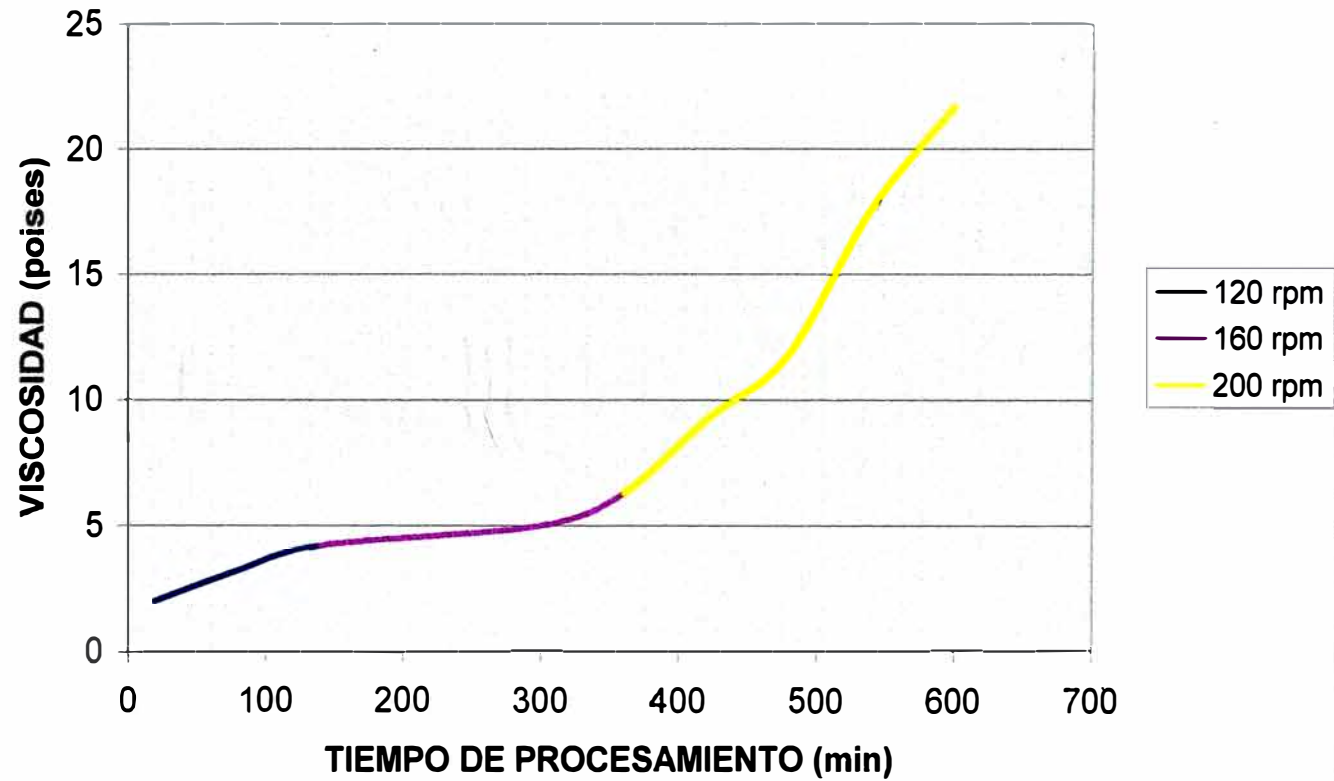
Cuadro N° 7.1. Secuencia de la reacción de una resina media-corta de soya

HOJA DE CONTROL					
Tiempo Hr:min	Temp. °C	Valor ácido	Viscosidad 50%	rpm	Observaciones
8:49	18			120	Aceite al reactor
9:20	133				Pentaeritritol + Catalizador
9:50	230				Mantener a dicha temperatura
12:10	235				Solución clara, alcoholisis formada. Enfriar
12:30	180				Adición de materia prima
12:45	150				Fin de la adición
1:15	175				Presencia de agua
1:30	205				
1:40	215				
1:50	220	45	F-4		
2:10	226	35	H		
3:10	230	28	M	160	
4:10	232	23	P-6		
5:10	230	18	S		
6:10	233	14	U	200	
7:10	233	12	V2		
8:10	232	10	W-X		
9:10	230	9	Y		
10:10	228	8.5	Y-8	220	Pérdida de materia prima.

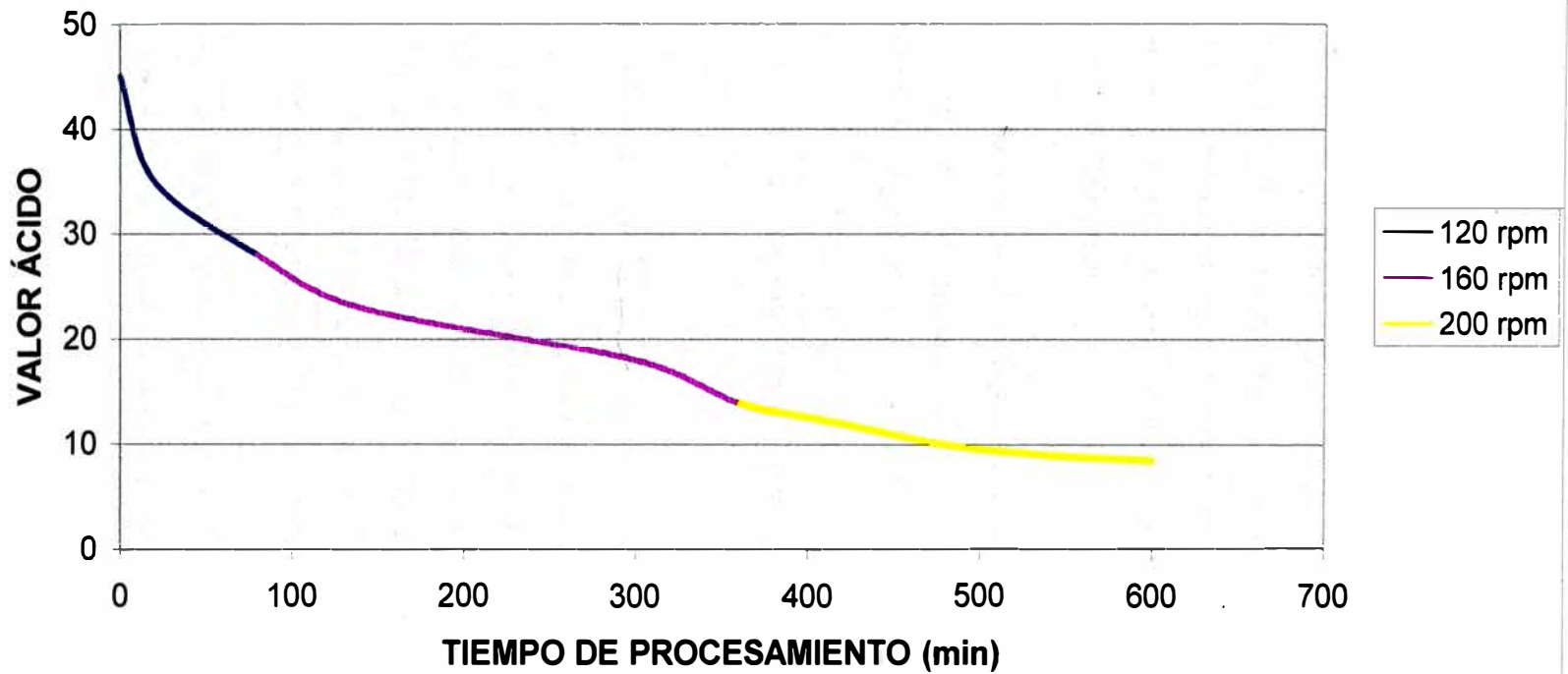
Viscosidad: Gardner

rpm: revoluciones por minuto.

**GRÁFICO N° 7-1. EFECTO DE LA AGITACIÓN SOBRE LA VISCOSIDAD
(VISCOSIDAD VS TIEMPO DE PROCESAMIENTO)**



**GRÁFICO N° 7-2. EFECTO DE LA AGITACIÓN SOBRE EL VALOR ACIDO
(VALOR ÁCIDO VS TIEMPO DE PROCESAMIENTO)**



7.1.4.2. Discusión del Experimento.

- En una planta industrial de 650 galones de capacidad nominal, la velocidad de agitación es de 86 rpm, dando un tiempo de operación de 18 a 24 horas. A escala laboratorio este tiempo tiene que ser reducido aproximadamente a la mitad, evitando así un consumo mayor de energía eléctrica, mano de obra y consumo de CO₂, por tal motivo 120 rpm es el punto de partida para determinar la velocidad de agitación óptima.
- Se realizó una corrida con dicha velocidad de agitación, donde el tiempo de operación fue de 15 horas con 30 minutos aproximadamente, cuyas propiedades finales al 50% de sólidos fueron: viscosidad T-U y índice de acidez 10. El valor de viscosidad no cumple con las especificaciones técnicas del producto, requiriendo de más tiempo para alcanzar dichas condiciones.
- Como ya se ha mencionado antes el tiempo de operación es muy largo a escala laboratorio. Por tal motivo se debe de incrementar la velocidad de agitación en el proceso. Entonces se fue variando el número de revoluciones de manera que los valores de viscosidad se incrementen rápidamente y los valores de acidez disminuyan, obteniéndose como velocidad óptima 200 rpm; se trató de aumentar hasta 220 rpm, pero se observó pérdida de producto por el eje del agitador y por la trampa de destilación.
- El gráfico N° 7-1 muestra el efecto de la agitación sobre la viscosidad durante el procesamiento de la resina, donde se observa que al aumentar la velocidad de agitación el tiempo de proceso disminuye y aumenta la viscosidad.
- Del gráfico N° 7-2 muestra el efecto de la agitación sobre el valor ácido, donde se observa que a medida que se incrementa la velocidad de agitación el valor ácido obtenido es menor.

Los parámetros finales son:

Velocidad de agitación	200 rpm.
Temperatura	230 °C (etapa de esterificación)
Cantidad de xilol	53 g.
La cantidad de CO ₂	fue adicionado viendo en la salida del condensador una cantidad de flujo constante y manipulando manualmente la válvula de salida del gas.

Con estos parámetros ya calculados se procederá a formular.

7.2. Formulación de una resina media – corta de soya.

Aquí se determinará el punto gel de una resina media – corta de soya, que será el punto de partida para determinar la formulación final de dicho producto.

7.2.1. Determinación del punto gel de una resina media corta.

De acuerdo al capítulo VI (formulación de las resinas alquídicas), se procedió a formular una resina alquídica que tenga un largo de aceite de 46.5% en la resina final. Se utiliza como aceite el “aceite de soya refinada”, como poliol el pentaeritritol (eq.gr 34.4) y como ácido difuncional el anhídrido ftálico. De manera de realizar su procesamiento y ajuste a escala laboratorio, se procese a formular:

Para el largo de aceite pedido se debe utilizar un 22.5 % de exceso de OH⁻ según se determina del gráfico N° 6-1, del capítulo VI.

7.2.1.1. Peso de aceite.

Reemplazando en la ecuación (30) del capítulo VI obtenemos:

Base : 1 mol de Anhídrido ftálico.

$$gr.aceite = \frac{46.5}{100 - 46.5} \times 2x(74 + 34.4 + 34.4x \frac{22.5}{100} - \frac{18}{2})$$

Para 1200 g.

Aceite :	186.24 g.	534.00
Anh. Ftálico: 2x74	148.00 g.	424.35
Pentaeritritol: $2x(34.4 + 34.4x \frac{22.5}{100}) =$	84.28 g.	<u>241.65</u>
	418.52 g.	1200 g

7.2.1.2. Análisis de la formulación. (El peso total cargado es de 1200 gr)

Con los datos obtenidos anteriormente se procedió a construir el siguiente cuadro:

Cuadro N° 7-2

Producto	W(gr)	E	e ₀	e _a	e _b	F	m ₀	%final
Aceite	534.00	293	1.8225	1.8225	-	1	1.8225	46.50
A.F.	424.35	74	5.7345	5.7345	-	2	2.8672	36.95
PE	241.65	34.4	7.0247	-	7.0247	4	1.7562	21.04
Glicerina	-	31	-	-	1.8225	3	0.6075	-
	1200.0			7.5570	8.8472		7.0535	104.49
-H ₂ O	51.6							-4.49
Producción Teórica	1148.4							100

El cuadro N° 7-2, fue construido tomando como modelo el cuadro N° 6-7 del capítulo VI, así como las ecuaciones que se muestran a continuación:

$$R = \frac{8.847}{7.557} = 1.17 \dots\dots\dots 17\% \text{ exc OH}^- \quad (\text{ecuación 2})$$

$$P_{\text{gel}} = \frac{m_o}{e_a} = \frac{7.0535}{7.557} = 93.34\% \quad (\text{ecuación 12})$$

$$F_{\text{av}} = 2e_a/m_o = 2 \times 7.557/7.0535 = 2.143 \quad (\text{ecuación 11})$$

Según este cálculo teórico, esta resina debe gelar a 93.34% de conversión.

$$N^{\circ} \text{ ácido inicial} = \frac{e_a \times 56100}{W} = \frac{7.557 \times 56100}{1200} = 353.3 \quad (\text{ecuación 16})$$

$$N^{\circ} \text{ ácido límite} = 353.3 - 353.3 \times 0.9334 = 23 \quad (\text{ecuación 15})$$

La resina debe de gelar con un número de acidez igual a 23 (sobre los sólidos)

Dicha formulación no cumple con las especificaciones de fabricación, ya que el valor de acidez es alta, si se desea obtener un producto de menor acidez, es necesario reducir la funcionalidad promedio del sistema. Esto se consigue incrementando el exceso de hidróxilos; así en este caso se incrementará las moles de pentaeritritol de 1.7562 a 1.954 y se disminuirá la del anhídrido ftálico de 2.867 a 2.6833, de manera que el % en el contenido de aceite no varíe.

En el cuadro N° 7-3 se presenta los valores modificados a partir del cuadro N° 7-2, de manera de obtener un producto final de menor número de acidez.

Cuadro N° 7-3

Producto	m_0	F	e_0	e_a	e_b	W (gr.)
Aceite	1.8225	1	1.8225	1.8225	-	534
A.F.	2.6833	2	5.3667	5.3667	-	397.13
PE	1.954	4	7.816	-	7.816	268.87
Glicerina	0.6075	3	-	-	1.8225	-
Total	7.0673			7.1892	9.6385	1200

$$R = \frac{9.6385}{7.1892} = 1.34 \dots\dots\dots 34 \% \text{ exc OH}^-$$

$$P_{\text{gel}} = \frac{m_0}{e_a} = \frac{7.0673}{7.1892} = 98.30\%$$

$$F_{\text{av}} = 2 \cdot 7.1892 / 7.0673 = 2.0345$$

$$N^{\circ} \text{ ácido inicial} = \frac{e_a \cdot 56100}{W} = \frac{7.1892 \cdot 56100}{1200} = 336.09$$

$$N^{\circ} \text{ ácido límite} = 336.09 - 336.09 \times 0.983 = 5.7$$

La resina debe de gelar con un N° acidez igual a 5.7, lo cual es bajo para una resina alquídica, pues se desea solamente una resina alquídica con número de acidez final igual a 10.

7.2.1.3. Fórmula de ensayo.

La formulación a ensayar es una resina media corta de soya y los pesos que se muestran fueron tomados del cuadro N° 7-3 y se presenta en el cuadro siguiente:

Cuadro N° 7-4

Carga	Reactor 2000 g. (capacidad total)	Código
Aceite de soya	534.00	A
Pentaeritritol	268.87	P
OPb (litargirio)	0.30	C
Anh. Ftálico	397.13	F
Xilol	53.00	X
	1253.30	
Agua de reacción	48.3	
Producción teórica	1205.0 g	

Dicha formulación fue procesada en un reactor de acero inoxidable de:

Capacidad total : 2.15 l
 Velocidad de agitación : 200 rpm.
 Temperatura de reacción : 230 °C.

% de ocupancia

Densidad: 1.05 g/cm³ (caliente)

V: 1200 g / 1.05 g/cm³ = 1143 cm³ → % de ocupancia = 1143 / 2150 = 53 %

De la formulación:

eq-gr (anhídrido ftálico) = # eq-gr (H₂O)

$$\frac{W(\text{anhídrido ftálico})}{PE(\text{anhídrido ftálico})} = \frac{W(H_2O)}{PE(H_2O)} \dots\dots\dots (a)$$

PE (H₂O) : 18, pero pierde ½ mol de agua : 9

PE (anhídrido ftálico) = 74

Donde:

PE: es el peso equivalente

Reemplazando en la ecuación (a)

Agua a eliminar de la reacción: $397.13 \times 9 / 74 = 48.3 \text{ g.}$

Donde 397.13 es el peso del anhídrido ftálico.

7.2.1.4. Especificaciones del producto final.

Las especificaciones del producto son:

Viscosidad 25 °C : > Z-5 (50% sólido)

(Gardner-Holdt)

Contenido de sólidos : 50 % +- 2

Solvente : aguarrás

Valor ácido : 10 máx.

Color Gardner : 7 max.

7.2.1.5. Procedimiento.

Este consiste en las siguientes etapas:

- Adicionar A al reactor, agitar a 200 r.p.m y abrir la válvula de CO₂.
- Calentar a 130 °C y adicionar C, inmediatamente adicionar P. Llevar a 243 °C para su alcoholisis.
- Controlar monoglicéridos : solución 1:3 en etanol
- Adicionar F y llenar la trampa de destilación con xilol, llenar al reactor X.
- Llevar a 230 °C en presencia de CO₂.
- Mantener hasta
 - Nº ácido: 10 máx.
 - Viscosidad: Z₀
 - Color: 4
 - Controlado al 40% en aguarrás.

7.2.1.6. Hoja de control de proceso de una resina media corta de soya.

En el cuadro N° 7-5 se muestran las observaciones tenidas durante el procesamiento de la resina, así como la manera en que se determina el punto gel de la resina media corta de soya para 1200 gramos de peso cargado en el reactor.

Cuadro N° 7-5. Hoja de control de proceso de una resina media corta.

Tiempo Hr:min	Temp. °C	Valor ácido	Viscosidad Gardner -Holdt		Observaciones
			50%	40%	
9:00	19				Se adiciona A, se abre válvula de CO ₂ .
9:20	130				Se adiciona C, seguido parte de P.
9:55	243				Se mantiene por 30 min.
10:25	243				Se controla monoglicéridos, solución : 1: 3 etanol.
11:25	243				Solución lechosa.
11:45	210				Solución clara. Enfriar
					Se adiciona F, y parte de P. Se llena con xilol la trampa de destilación y se adiciona X al reactor.
11:55	175				Se lleva a 230 °C, en presencia de CO ₂ .
12:40	178				
1:40	184				
2:50	196				
3:10	200				
3:20	201	50			
3:45	205	45			
4:25	209	35			
4:45	214	28	Z ₅₋₃		
5:20	215	22		N ₅₋₂	
6:10	218	18		Z ₅₋₀	

7.2.1.7.Discusión.

Esta resina se llevó a gelación, de manera de comprobar la teoría del punto gel, en la que se observó que la resina geló a una viscosidad de Z_{5-0} , y a número de ácido final de 18, el grado de conversión alcanzado fue:

$$\frac{336 - 18}{336} = 94.64\%$$

Que es mucho menor que el teórico de gel, 98.3%. Esta resina no es posible de elaborar, ya que no cumple con las especificaciones de valor ácido.

En un segundo ensayo, se modificó la formula del cuadro N° 7-2, incorporándose a la formulación un glicol, de manera de reducir el peligro de gelación y llevar a un número de acidez menor al alcanzado anteriormente. Se utilizó el mismo procedimiento, y se llevó hasta las especificaciones dadas.

La formulación del cuadro N° 7-3 también es posible de modificar con un glicol, pero se partirá de la formulación inicial para evitar tener parámetros adicionales, tales como el cambio de número de moles.

7.2.1.8. Análisis de la formulación.

Con lo antes realizado, se mejoró la formulación, obteniéndose el siguiente cuadro:

Cuadro N° 7-6

Producto	W (gr.)	E	e ₀	e _a	e _b	F	m ₀	%final
Aceite	534.00	293	1.8225	1.8225	-	1	1.8225	46.50
A.F.	424.35	74	5.7345	5.7345	-	2	2.8673	36.95
PE	161.55	34.4	4.6962	-	4.6962	4	1.1741	14.06
Etilenglicol	80.10	31	2.5838	-	2.5838	2	1.2919	6.975
Glicerina	-	31	-	-	1.8225	3	0.6075	
	1200			7.557	9.1025		7.7633	104.49
-H ₂ O	51.6							-4.49
Producción Teórica	1148.4							100

$$R = \frac{9.1025}{7.557} = 1.205 \dots \dots \dots 20.5\% \text{ exc OH}^-$$

$$P_{\text{gel}} = \frac{m_o}{e_a} = \frac{7.7633}{7.5570} = 102.7\%$$

Según la teoría (Libro, Patton, Temple C. "Alkyd Resin Technology") significa que la reacción puede ser llevada hasta su finalización con 2.7% de seguridad. Esta formulación fue procesada por el método de solvente, la resina llegó a 7 de valor ácido, entonces el grado de conversión alcanzado fue:

$$\text{Grado de conversión: } \frac{(353.3 - 7)}{353.3} \times 100\% = 98\%$$

Que es menor que el teórico de gel (102.7). La resina es posible de elaborar, se recomienda continuar con ensayos hasta gelación.

7.3. Efecto de los glicoles en el procesamiento de las alquídicas.

Como ya se ha mencionado anteriormente para formular las resinas es necesario determinar cual de los glicoles es conveniente emplear, de manera de obtener productos de mejor calidad, fácil control en el proceso, y un menor costo de fabricación.

7.3.1. Formulaciones de resinas alquídicas.

En el cuadro N° 7-7 se presentan las formulaciones de las resinas alquídicas (medias-cortas) variando el tipo de glicol, la formulación que contiene etilenglicol fue obtenida del cuadro N° 7-6 y llevada en porcentaje en peso.

Cuadro N° 7-7. Formulación de resinas

Formulaciones	1	2
Anhídrido Ftálico	35.4	35.4
Pentaeritritol	13.4	13.4
Etilenglicol	6.7	-
Propilenglicol		8.2
Aceite de Soya	44.5	43.0
% Total en peso	100 %	100 %

Como se ve en las fórmulas, las cantidades de anhídrido ftálico y pentaeritritol se mantienen constantes para los dos casos. La cantidad del etilenglicol con el propilenglicol es por números equivalentes, así:

Nequivalente del etilenglicol = Nequivalente del propilenglicol.

$$\%W \text{ propilenglicol} = \frac{6.7 \times 38}{31} \times 100\% = 8.2\%$$

7.4. Efecto del ácido benzoico en el procesamiento de las alquídicas.

Se evaluaron las propiedades de las resinas y de las películas por efecto de los glicoles obteniéndose mejores propiedades y características cuando se emplea como glicol el etilenglicol, esta fórmula será modificada con ácido benzoico, pero no se mostrará la formulación final, por reserva de la empresa.

Pero varía de 1% a 3% del total del aceite.

Las formulaciones obtenidas fueron desarrolladas en el laboratorio (empresa CHEMISA), con el objeto de ver los efectos de los glicoles sobre viscosidad y acidez respectivamente, durante el transcurso de la reacción, así mismo realizar el control de calidad del producto terminado de manera de obtener sus propiedades, tanto de la resina como de la película. El proceso sigue el método de solvente.

7.5. Efecto del contenido de aceite en el procesamiento de las alquídicas.

Aquí se muestra formulaciones de resinas alquídicas variando el contenido de aceite, sin el empleo del modificante ácido benzoico (el cual se utiliza para mejorar las propiedades de la película, así mismo disminuye el punto de gelación, pero el porcentaje de adición de este producto ya se mencionó anteriormente).

7.5.1. Formulaciones de las resinas alquídicas.

En el cuadro N° 7-8, se presenta las formulaciones de las resinas alquídicas de acuerdo al contenido de aceite, también se muestra el porcentaje de exceso de hidroxilos, este último calculado según la ecuación 2 del capítulo VI. Estos productos pueden modificarse de manera de mejorar las propiedades de la resina y de la película.

Cuadro N° 7-8. Formulación de resinas alquídicas (corta, media-corta y media de soya)

Formulaciones	Corta de soya	Media- corta de soya	Media de soya
Anhídrido Ftálico	40.7	35.4	32.8
Pentaeritritol	15.3	13.4	10.2
Etilenglicol	9.0	6.7	8.0
Aceite de Soya	35.0	44.5	49.0
% Total en peso	100%	100%	100 %
% exceso de OH ⁻	27.6 %	20.5 %	18.2 %

Se observa que todas las cantidades varían de acuerdo al contenido de aceite; según especificaciones del producto el etilenglicol varía de 6 a 10 % del total de la materia prima.

Las formulaciones fueron desarrolladas en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ingeniería Química y Textil de la UNI, con el objeto de ver los efectos del contenido de aceite sobre la viscosidad y acidez respectivamente, durante el transcurso de la reacción, así mismo realizar el control de calidad del producto terminado. Este proceso sigue el método de solvente.

7.6. Resultados Experimentales.

A continuación se presentan (mediante cuadros, gráficos), los datos correspondientes a las corridas obtenidas a partir del proceso de esterificación; el proceso de alcoholisis sigue el mismo procedimiento, siendo el tiempo de formación de los productos de alcoholisis de 1 a 2 horas.

7.6.1. Efecto de los glicoles en el procesamiento de las alquídicas.

Este efecto se muestra en los cuadros N° 7-9 y N° 7-10.

CUADRO N° 7-9. Resina media corta con etilenglicol.

Tiempo total (min)	Tiempo (min) a 230°C	Temperatura °C	Valor ácido	Viscosidad (poises) 40% sólidos
0		175		
45		180		
75		185		
115		191		
175		203		
235	0	226	25	1.375
295	60	226	14	2.375
355	120	230	10	3.18
380	145	228	8	4
400	165	230	8	6.19
425	190	230	7	11.36
450	215	230	7	23.99

Nota: Cuando la viscosidad llega a un valor de 23.99 poises (Z_{0-3}) se enfría la resina y después este se diluye con aguarrás hasta el contenido de sólidos adecuados, al final se realiza el control de calidad del producto terminado.

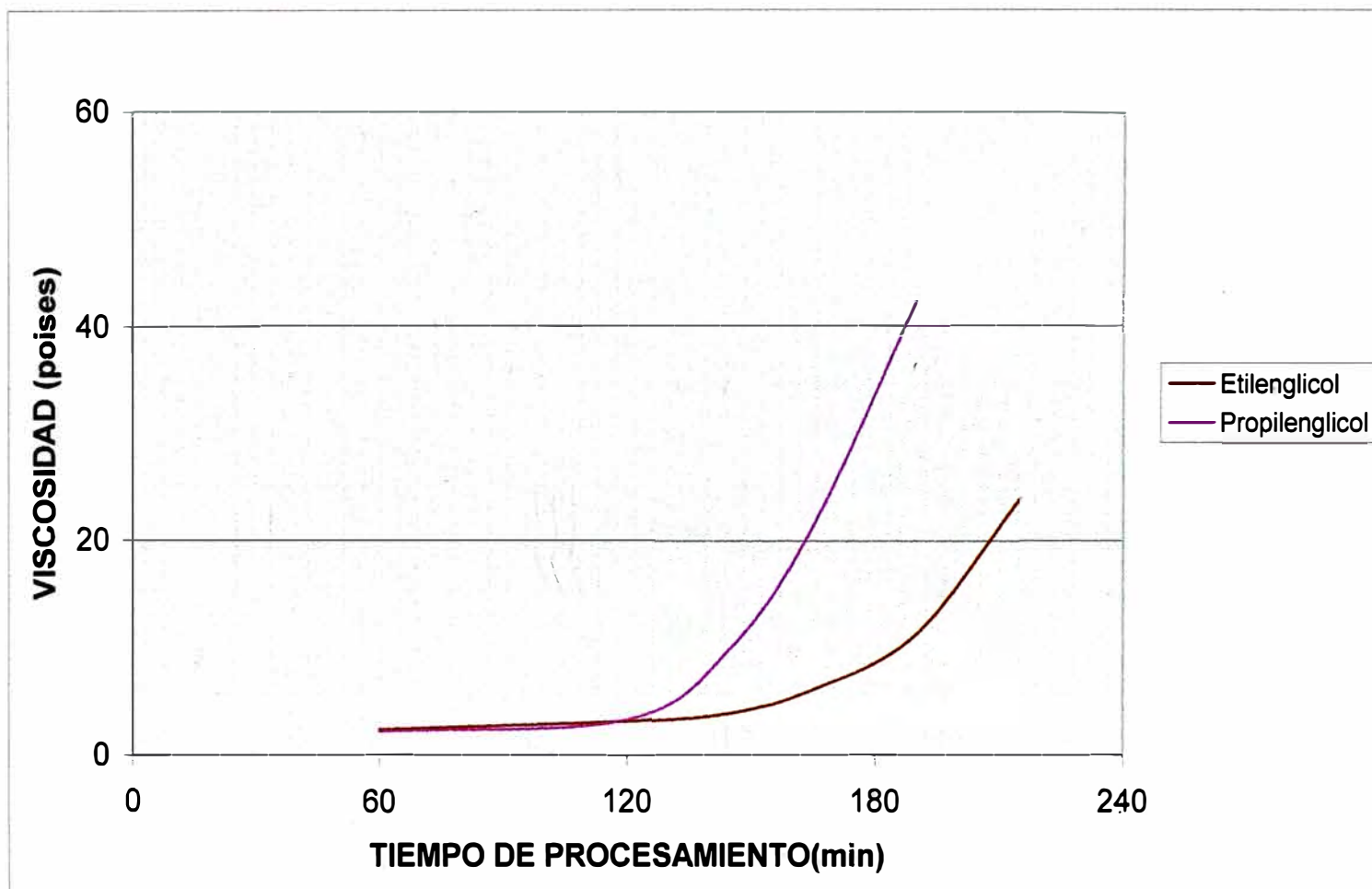
CUADRO N° 7-10. Resina media corta con propilenglicol

Tiempo total (min)	Tiempo (min) a 230°C	Temperatura. °C	Valor ácido	Viscosidad (poises) 40% sólidos.
0		175		
40		180		
100		191		
160		201		
232	0	224	26.6	1.125
287	55	226	19.2	2.125
347	115	226	12	3.24
387	155	228	9.5	12.24
407	175	230	8.8	30.6
417	185	230	7	42.3

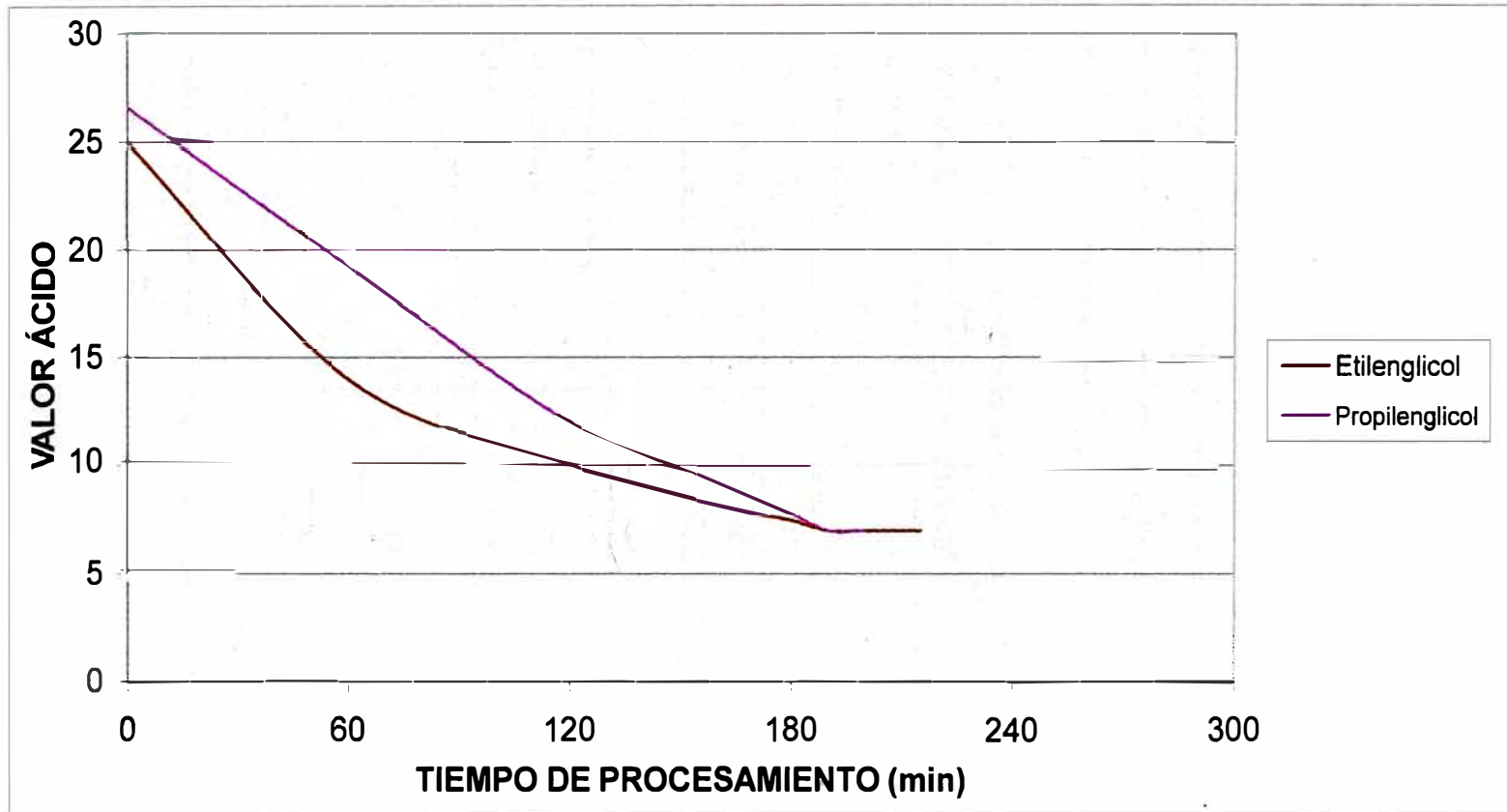
Nota: Cuando la viscosidad llega a un valor de 42.3 poises (Z₂₋₆) se enfría la resina y después este se diluye con aguarrás hasta el contenido de sólidos adecuados, al final se realiza el control de calidad del producto terminado

Con estos datos se construye los gráficos N° 7-3 y N° 7-4.

**GRAFICO N° 7-3. EFECTO DE LOS GLICOLES SOBRE LA VISCOSIDAD A 230 °C
(VISCOSIDAD VS TIEMPO DE PROCESAMIENTO)**



**GRAFICO N° 7-4. EFECTO DE LOS GLICOLES SOBRE EL VALOR ÁCIDO A 230 °C
(VALOR ÁCIDO VS TIEMPO DE PROCESAMIENTO)**



7.6.1.1. Propiedades de la resina y de la película.

En el cuadro N° 7-11 se presenta las propiedades de las resinas y de las películas como producto final, estas obtenidas de las formulaciones antes mencionadas. Se elaboró un barniz de secado al aire de manera de analizar las propiedades de la película, tales como: tiempo de secado, dureza, brillo, sin embargo si deseara evaluar resistencia a los solventes, sería conveniente elaborar una pintura pigmentada.

CUADRO N° 7-11. Propiedades de la resinas y de la película

Propiedades	Etilenglicol	Propilenglicol
Temp.. Alcohólisis, °C	243	243
Tiempo Alcohólisis, min	60	60
Temp. Reacción, °C	230	230
Tiempo reacción, h/min	3/35	3/05
Visc, 40% N.V en aguarrás. (Gardner-Holdt)	Z ₃₋₆	Z ₄₋₂
Tiempo de secado, hr/min		
Libre tacto (6 mils)	6/50	7/15
Secado duro	7/30	8/05
Dureza		
Después 1 día	5B	5B
7 días	F	2H
21 días	3H	6H

Brillo: El brillo de la resina es mejor cuando se usa etilenglicol.

7.6.1.2. Comentarios y observaciones.

- Del gráfico N° 7-3 se observa que la velocidad de reacción es más rápida cuando se usa propilenglicol, y la viscosidad obtenida es más alta que cuando se emplea etilenglicol. De aquí podemos notar que existe mayor peligro de gelación en el caso de propilenglicol, y la reacción se debe de llevar con mucho cuidado hasta su valor de acidez requerido.
- Del gráfico N° 7-4 se observa que el **valor ácido** disminuye rápidamente durante las primeras etapas de la esterificación, para luego disminuir considerablemente a medida que la concentración de grupos hidróxilo y carboxilo se reducen. Un exceso de grupos hidróxilo hacen que el valor ácido baje con más rapidez para poder alcanzar el valor requerido evitando obtener una alta viscosidad, que es indeseable. Sin embargo, el **exceso de grupos hidróxilo** tiene un límite, después del cual las propiedades de la resina se ven afectadas, como por ejemplo el retardo en el tiempo de secado así como una baja resistencia al agua. Por esta razón, el exceso de hidróxilo debe mantenerse en un valor mínimo, para que la resina mantenga buenas propiedades como formadores de película. De aquí concluimos, que la velocidad de esterificación depende de los diferentes tipos de glicoles adicionados y del exceso de hidróxilos usados.
- Del cuadro N° 7-11 se observa, que la velocidad de secado es bajo utilizando propilenglicol en la fabricación de la resina, esta característica es afectada en la fabricación de esmaltes, ya que el tiempo de secado estándar a 6 mils de espesor es de 7 horas, y en este tiempo todavía la superficie estaba tactosa, esto se puede corregir adicionando agentes secantes, como el anhídrido maleico, en el proceso de la resina u octoato de cobalto en la preparación del esmalte. En cuanto a la dureza, la película es menos dura usando solamente etilenglicol, esto se corrige adicionando ácido benzoico, en el proceso de la resina.

7.6.2. Efecto del ácido benzoico en el procesamiento de las alquídicas.

A continuación se muestra los datos correspondientes a las corridas a partir del proceso de esterificación. Se construyeron gráficos con el objetivo de ver el efecto del ácido benzoico sobre la viscosidad y acidez respectivamente, durante el transcurso de la reacción.

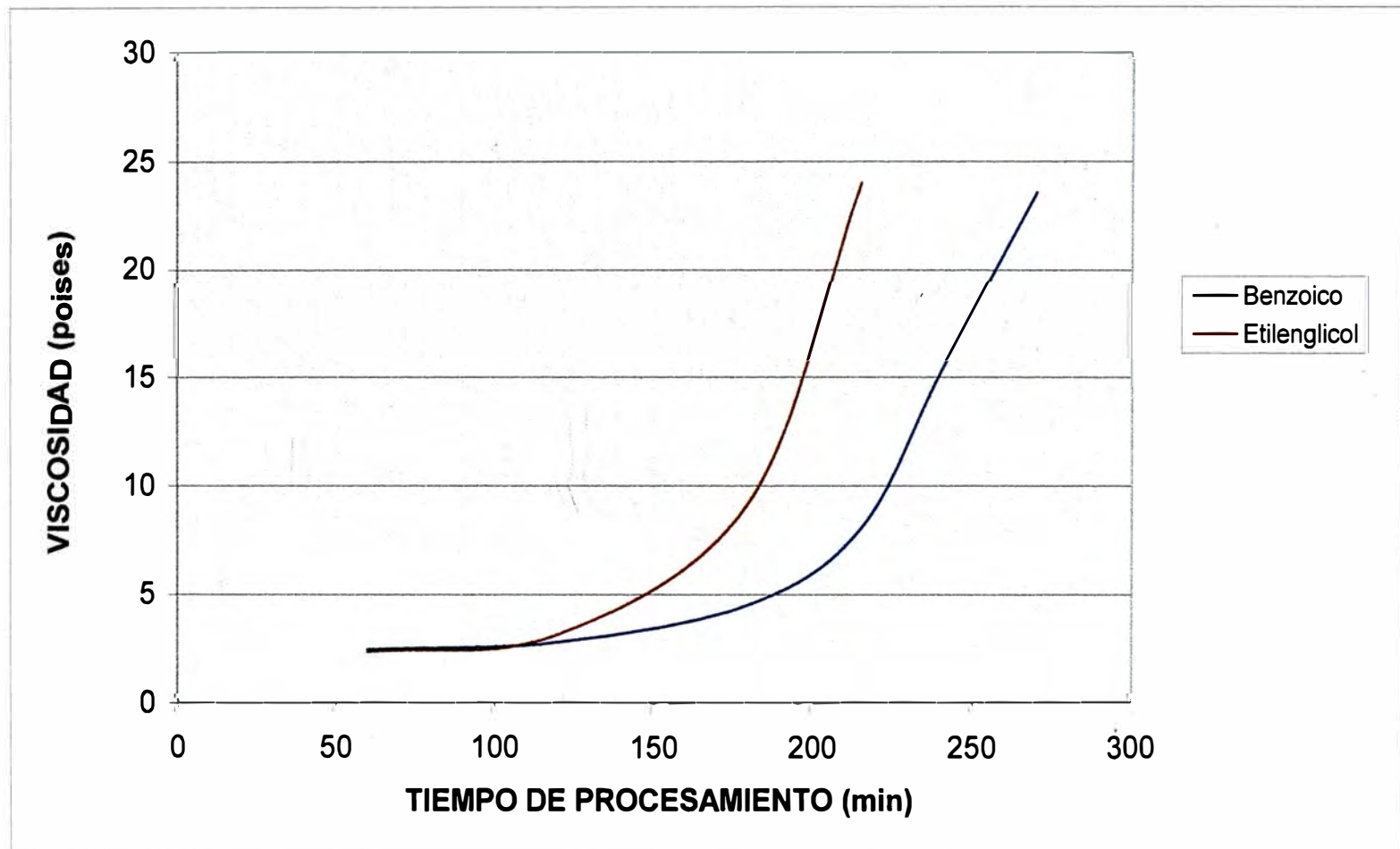
CUADRO N° 7-12. Media corta modificada con ácido benzoico

Tiempo total (min)	Tiempo (min) a 230°C	Temperatura. °C	Valor ácido	Viscosidad (poises) 40% sólidos
0		175		
45		180		
115		190		
175		205		
235		221		
295	0	226	21	1.79
355	60	226	12	2.475
415	120	228	10	2.825
475	180	228	8	4.55
505	210	230	7.5	7.56
535	240	230	7	15.25
565	270	230	6	23.56

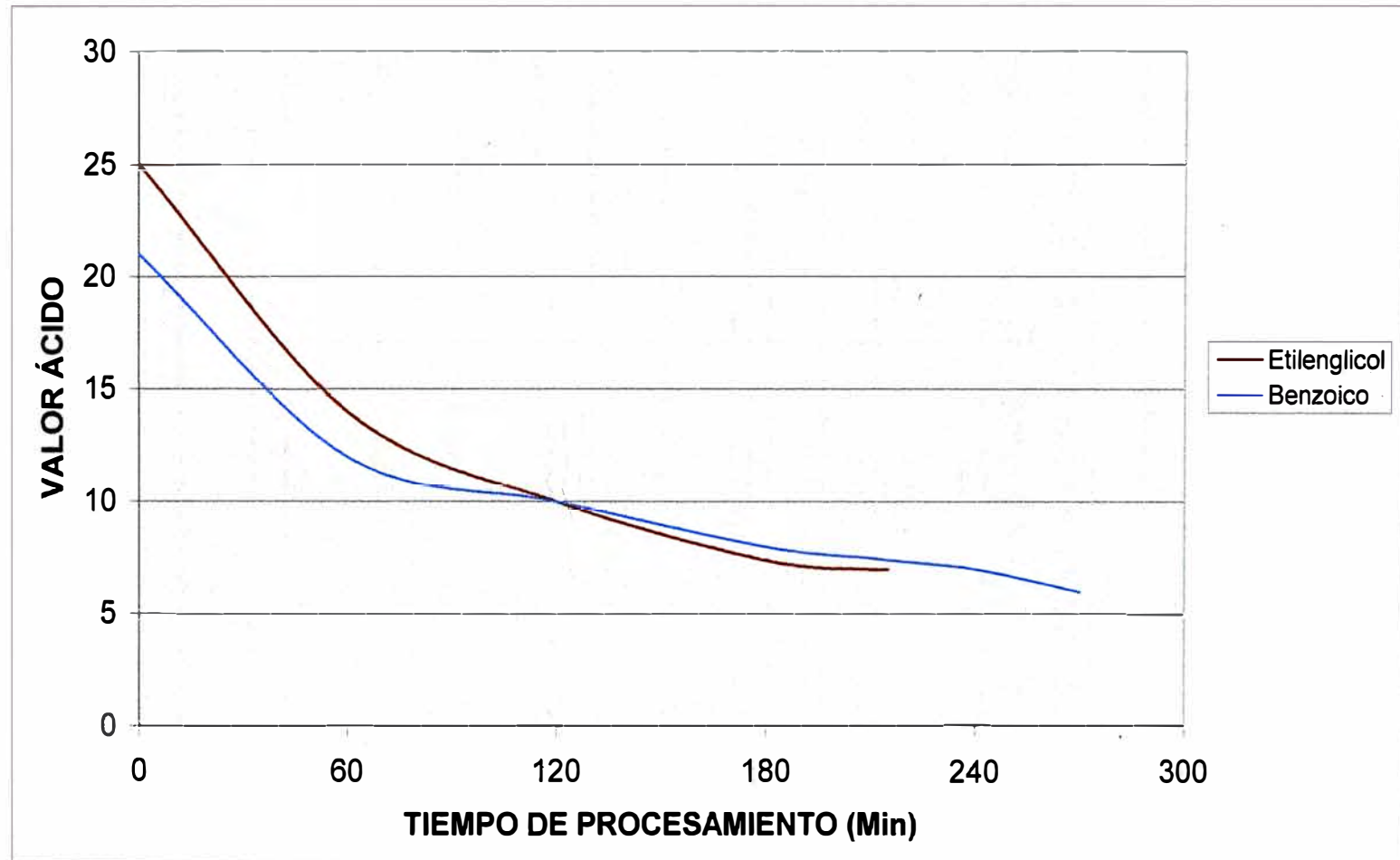
Nota: Cuando la viscosidad llega a un valor de 23.56 poises ($Z_{0.2}$) se enfría la resina y después este se diluye con aguarrás hasta el contenido de sólidos adecuados, al final se realiza el control de calidad del producto terminado.

Con estos datos se construyeron los gráficos siguientes:

**GRAFICO N° 7-5. EFECTO DEL ÁCIDO BENZOICO SOBRE LA VISCOSIDAD A 230 °C
(VISCOSIDAD VS TIEMPO DE PROCESAMIENTO)**



**GRAFICO N° 7-6. EFECTO DEL ÁCIDO BENZOICO SOBRE EL VALOR ÁCIDO A 230 °C
(VALOR ÁCIDO VS TIEMPO DE PROCESAMIENTO)**



7.6.2.1. Propiedades de la resina y de la película.

En el cuadro N° 7-13 se presenta las propiedades de las resinas y de la película como producto final. Para analizar las propiedades de la película fue necesario elaborar un barniz de secado al aire.

CUADRO N° 7-13. Propiedades de la resina y de la película.

Propiedades	Etilenglicol	Benzoico
Temp.. Alcohólisis, °C	243	243
Tiempo Alcohólisis, min	60	60
Temp. Reacción °C	230	230
Tiempo reacción, h/min	3/35	4/30
Visc, 40% N.V en aguarrás. (Gardner-Holdt)	Z ₃₋₆	Z ₃₋₄
N° acidez	7	6
Tiempo de secado, h/min		
Libre tacto (6 mils)	6/50	6/10
Secado duro	7/30	7
Dureza		
Después 1 día	5B	5B
7 días	F	2H
21 días	3H	7H

Brillo: Es mayor el brillo de la película con ácido benzoico que cuando se usa solo el etilenglicol.

7.6.2.2. Comentarios y resultados.

- Del gráfico N° 7-5 se observa que el **tiempo de procesamiento** es más rápido cuando se usa etilenglicol, obteniéndose a la vez viscosidad más alta que cuando se emplea como modificante el ácido benzoico. De aquí se observa que el peligro de gelación disminuye al emplearse ácido benzoico.
- Del gráfico N° 7-6 se observa que el valor ácido disminuye de manera exponencial a medida que transcurre el tiempo de reacción. Además se puede llegar a valores de acidez menores cuando se emplea como modificante el ácido benzoico. Esto es importante pues incide directamente sobre la estabilidad de los pigmentos en una pintura. Una acidez alta tenderá a descomponerse los pigmentos y a degradar los colores.
- Del cuadro N° 7-13 se observa que el empleo del ácido benzoico hace a la resina más dura, menos flexible, aumenta el brillo, y mejora la velocidad de secado. Entonces el ácido benzoico es empleado con el objeto de modificar las propiedades de la resina.

7.6.3. Efecto del contenido de aceite.

Se presentan los datos correspondientes a las corridas a partir del proceso de esterificación. También se muestran, en gráficos, la variación por efecto del contenido de aceite sobre la viscosidad y valor ácido respectivamente, durante el transcurso de la reacción.

CUADRO N° 7-14. Resina media corta de soya.

Tiempo total (min)	Tiempo (min) a 230°C	Temperatura. °C	Valor ácido	Viscosidad (poises) 40% sólidos
0		175		
20		180		
40		185		
70		192	58	
130		205	34	
195		226	27	
265	0	226	19	1.525
325	60	226	15	2.425
385	120	226	12	3.24
415	150	228	11	3.4
445	180	228	10	4.56
505	240	230	9	8.326
535	270	230	8.5	14.8
565	300	230	8	22.7

Nota: Cuando la viscosidad llega a un valor de 22.7 poises (Z_0) se enfría la resina y después este se diluye con aguarrás hasta el contenido de sólidos adecuados, al final se realiza el control de calidad del producto terminado

CUADRO N° 7-15. Resina corta de soya

Tiempo total (min)	Tiempo (min) a 230°C	Temperatura. °C	Valor ácido	Viscosidad (poises) 50% (xilol)
0		175		
30		180		
60		185		
120		190		
135		191	57	
195		203	40	
265		223	25.6	
335	0	226	15	1.34
395	60	226	11	1.83
435	100	226	10.5	2.37
485	150	226	9.5	3.94
545	210	226	9	4.18
565	240	226	9	4.9
585	270	226	9	5.9
600	300	226	9	7.56

Nota: Cuando la viscosidad llega a un valor de 7.56 poises (U-V) se enfría la resina y después este se diluye con xilol hasta el contenido de sólidos adecuados, al final se realiza el control de calidad del producto terminado.

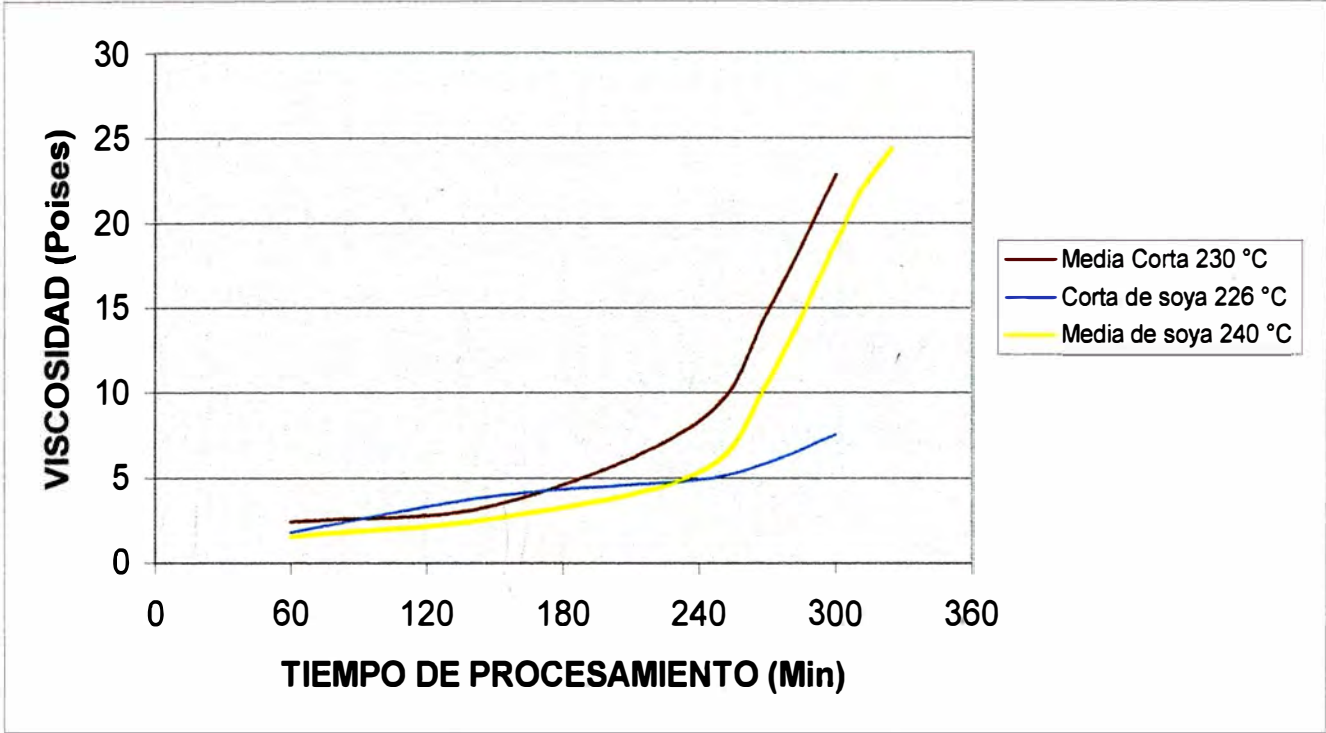
CUADRO N° 7-16. Resina media de soya

Tiempo total (min)	Tiempo (min) a 240°C	Temperatura °C	Valor ácido	Viscosidad (poises) 40% sólidos
0		175		
20		180		
35		185		
50		190		
80		193	63	
140		208	52	
210		221	43	
270		228	28	
330	0	230	21	1.2
390	60	232	17	1.575
450	120	235	14	2.425
510	180	238	11	2.875
550	220	240	9	3.91
580	250	240	7	6.04
610	280	240	7	12.9
640	310	240	7	21.68
655	325	240	7	24.4

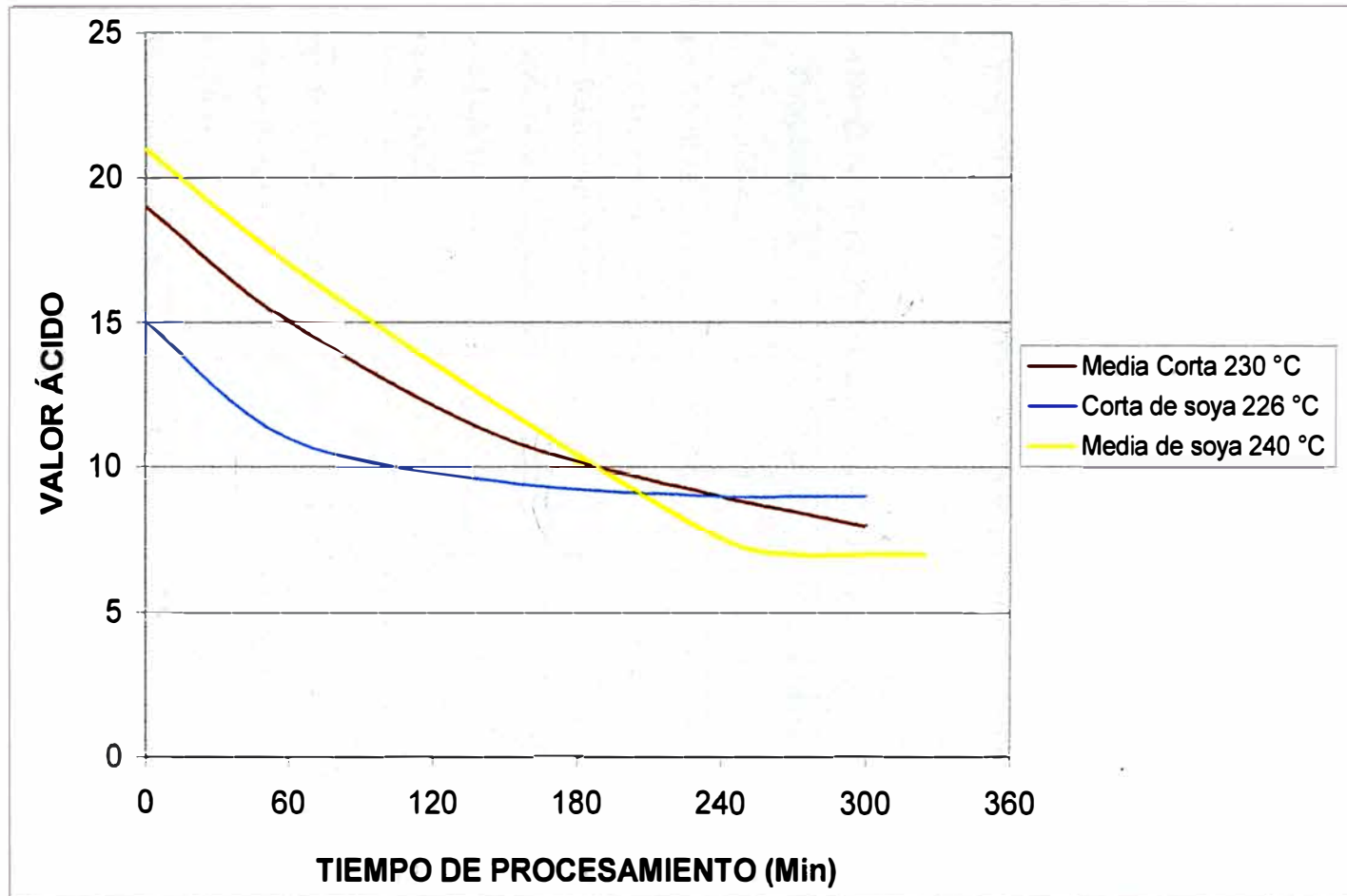
Nota: Cuando la viscosidad llega a un valor de 24.4 poises ($Z_{0.4}$) se enfría la resina y después este se diluye con aguarrás hasta el contenido de sólidos adecuados, al final se realiza un control de calidad del producto terminado

Con estos datos construiremos los gráficos siguientes:

**GRAFICO N° 7-7. EFECTO DEL CONTENIDO DE ACEITE SOBRE LA VISCOSIDAD
(VISCOSIDAD VS TIEMPO DE PROCESAMIENTO)**



**GRAFICO N° 7-8. EFECTO DEL CONTENIDO DE ACEITE SOBRE EL VALOR ÁCIDO
(VALOR ÁCIDO VS TIEMPO DE PROCESAMIENTO)**



7.6.3.1. Propiedades de la resina y de la película.

En el cuadro N° 7-17 se presentan las propiedades de las resinas y de las películas como producto final. Para analizar este último fue necesario elaborar un barniz horneable (corta de soya) y barnices de secado al aire (con resinas media- corta y media de soya).

Nota: Las resinas elaboradas no contienen ácido benzoico, de tal manera que sus propiedades mejorarían si tuviese este último como componente en la resina.

CUADRO N° 7-17. Propiedades de la resina y de la película.

Propiedades	Corta	Media corta	Media
Temp.. Alcohólisis, °C	245	245	245
Tiempo Alcohólisis, min	80	90	90
Temp. Reacción, °C	226	228	237
Tiempo Reacción, h/min	5	5	5/25
Visc, 40% N.V en aguarrás. (Gardner-Holdt)	X ₀₋₅ (50% xilol)	Z ₂₋₇	Z ₁₋₃
N° Acidez final	9	8	7
Color	8	8	8
Tiempo de secado, h/min			
Libre tacto (3 mils)	-	3:00	3:15
Secado duro	-	4:35	4:05
Tiempo de curado (120 °C)	0/30	-	-
Dureza con benzoico			
Después 1 día		5B	5B
7 días		2H	2H
21 días		7H	7H
Dureza con etilenglicol			
Después 1 día		5B	5B
7 días		H	H
21 días		3H	3H

7.6.3.2 Comentarios y resultados.

- En el gráfico N° 7-7 se observa que la viscosidad es más alta en una alquídica media corta de soya evaluada en aguarrás, esto se debe que la cantidad de aceite empleado es menor.
- Si se compara las resinas alquídicas media de soya con 18.2% de exceso de hidróxilo con la resina media corta de soya con 20.5 % de exceso de hidróxilo, se observa que cuando el porcentaje de exceso de hidróxilo se incrementa la viscosidad aumenta, además de acuerdo a teoría (“Propiedades de Alquídicos pigmentados con Número de Hidróxilos Controlados”, A.K. Milk y D.P. Fairley), mejora la resistencia a la gasolina, y el curado con las resinas melamina –formaldehído es mejor.
- Se observa del gráfico N° 7-8 que el valor ácido, un indicativo del avance de la reacción, disminuye de manera exponencial a medida que transcurre el tiempo de reacción. El valor ácido adecuado para las resinas alquídicas están entre 6 y 10 esto para evitar la gelación. Además se observa que el valor ácido de una resina corta de soya es la más alta al final del proceso.
- Del cuadro N° 7-17 se observa que el tiempo de secado duro de una media corta de soya es mayor que una media de soya, esto se debe a que las resinas pobres en aceite permanecen blandas en el interior y no endurecen tan rápido como las resinas que contienen mayor cantidad de aceite, de tal manera que significa que sus posibilidades de polimerización por oxidación se reducen.
- De acuerdo a las características comerciales dadas en la tabla N° 3-4, las formulaciones dadas pueden ser mejoradas de tal manera que mejoren sus propiedades de la película. Se recomienda reformular y hacer sus respectivos ensayos.

7.6.3.3. Conclusiones sobre el desarrollo experimental.

- El mecanismo de reacción de una resina alquídica es un problema muy complejo. Sin embargo, de las pruebas realizadas podemos concluir lo siguiente:
 - La reacción de alcoholisis es la más rápida y se produce a 245 °C, y es endotérmica. Dicha temperatura depende del poliol utilizado, cuando se usa como la glicerina, la temperatura es de 230 °C.
 - La alcoholisis es la etapa más importante en el procesamiento de una resina alquídica. Una mala uniformidad de los monoglicéridos produce efectos en la resina alquídica, tanto en la viscosidad como en las propiedades finales, tal como bajo brillo, estabilidad pobre, mal secado de la película.
 - La velocidad de esterificación depende de los diferentes grupos de hidróxilo y carboxilo presentes, de la proporción de aceite, y del exceso de hidróxilo usado, además de la secuencia de introducción de los reactantes al medio de reacción, y del método a utilizar. También varía la velocidad con el cambio de temperatura, de la velocidad de agitación, eliminación del agua, gas inerte y de la presencia de catalizador utilizado.
 - Durante el proceso de esterificación y polimerización de las resinas alquídicas, una vez que se ha llegado a la temperatura de reacción, es importante mantenerla constante, sobre todo cuando se está cerca del punto final de reacción, ya que un incremento de temperatura de 5 a 10 °C, puede causar serios problemas en la viscosidad final del producto e incluso la posibilidad de que la resina se gele.

- El tiempo normal de procesamiento de una resina a las temperaturas de (230 °C a 240 °C) en la etapa de esterificación y polimerización varían entre 3 a 6 horas y dependen de las especificaciones finales deseadas.
- La cantidad y calidad de solvente se determina por la temperatura requerida durante el proceso, además de la cantidad de agua a eliminar. El solvente permanece en la parte líquida de la resina durante el proceso. En caso de pérdida por elevación de la temperatura se agrega solvente extra. Este pequeño exceso de solvente tiene un mínimo efecto sobre la viscosidad de la resina.
- El pentaeritritol, es altamente reactivo, y crea problemas en el punto final de control del proceso, así como en la solubilidad de las alquídicas cortas y medias en aceite. Por tal motivo se debe de usar el etilenglicol para reducir el peligro de gelación y para incrementar la solubilidad. Comparada con la glicerina el pentaeritritol contribuye definitivamente a obtener resinas más viscosas y obtener un significativo mejoramiento en el secado, la dureza y la resistencia al agua.
- El alquídico con 18.2 % de exceso de hidróxilo (media de soya) requirió cerca de 5: 30 horas: min de procesamiento a un número de acidez igual a 7 (240 °C) mientras que el alquídico con 27.5 % exceso de hidróxilo (corta de soya) solo requirió de 5 horas de procesamiento a un número de acidez arriba de 7 a (226 °C).
- Los defectos más comunes en las resinas luego de ser aplicadas, son por ejemplo la presencia de cráteres en la película aplicada, la falta de brillo en la misma o lo que es lo mismo la apariencia mate o velamiento, la dureza baja y por ello la fácil ralladura de las películas, etc. Esto se debe a una mala uniformidad de los monoglicéridos, ó una mala eliminación del agua de esterificación.

7.7. Análisis y discusión de los resultados

- El proceso de esterificación, se inició tomando como referencia los datos obtenidos en el capítulo V, para lo cual los parámetros óptimos en la elaboración de la resina usando como poliol la glicerina fueron: Temperatura = 230 °C, Flujo de CO₂ = 0.04 pies³/min. Seguidamente se optimizaron estos parámetros para el caso de las resinas alquídicas usando como poliol el pentaeritritol, teniéndose como indicadores la viscosidad del producto al 50 %, el valor ácido final, y el tiempo de procesamiento.
- Se elaboró una resina media corta de soya para determinar la velocidad de agitación, de tal manera que a 120 rpm el tiempo de operación fue aproximadamente 15:30 hr: min, llegando a una viscosidad T-U al 50 % de sólidos. Esto fue afectado también por que la cantidad de xilol adicionado en el reactor, el cual no fue lo suficiente para eliminar el agua de la reacción. Cuando se determinó la cantidad de xilol óptima, se prosiguió a determinar la velocidad de agitación, resultando como parámetro óptimo 200 rpm.
- Para la cantidad de glicol adicionado, se tomó como referencia las especificaciones del producto dado por la empresa proveedora de dichos insumos, el cual debe usarse en un rango de 6% a 10 % del total de la materia prima cargada en el proceso de la resina.
- La cantidad de anhídrido ftálico y aceite, fueron determinados de la tabla N° 3-1 (Clasificación y propiedades de las resinas alquídicas), donde el poliol predominante es la glicerina, se tuvo que realizar algunos ajustes para el desarrollo con el pentaeritritol.

CAPITULO VIII.

DISEÑO DE LOS EQUIPOS.

8.1. Equipo de laboratorio.

En la Fig. N° 7-1 se muestra el equipo a escala laboratorio para el proceso de las resinas alquídicas por el método de solventes y consta de las siguientes partes:

8.1.1. El reactor.

El reactor empleado en el desarrollo experimental es de acero inoxidable (316) y de capacidad total de 2.15 litros, con tapa de acero inoxidable separado con una boca central y 3 bocas laterales. Este tipo de reactor es muy funcional y permite trabajar con mucha mayor comodidad y facilidad que el reactor de vidrio, sobre todo facilita el lavado del reactor.

8.1.2. Fuente de calentamiento.

Se utiliza una manta de inducción eléctrica de 500 a 800 watts. El control de calentamiento se reguló por medio de una termocupla (tipo J), que fue sumergido en un termopozo el cual tiene contacto con la mezcla.

8.1.3. Agitación.

El agitador es de acero inoxidable y de tipo turbina. Se utilizó un motor eléctrico de 5.5 Hp de potencia y de velocidad regulable.

8.1.4. Gas inerte.

Se utiliza un balón de anhídrido carbónico con válvula de salida regulable. Un medidor (rotámetro) es utilizado para medir el flujo de gas y está en Pie^3/h

8.2. Diseño de un reactor piloto.

El diseño del reactor piloto está en función de la cantidad de resina que se va a producir. Se diseñará la unidad piloto considerando los siguientes aspectos:

- El tipo de proceso es por batch, y el método empleado es por solventes.
- La cantidad requerida para su consumo por batch es de 50 kilos de materia prima. Se considera que se trabaja un turno por día.

En el apéndice G se muestra el diagrama de proceso para la fabricación de las resinas alquídicas.

8.2.1 Cálculo del volumen del reactor

8.2.1.1. Cálculo del volumen ocupado por los reactantes.

A continuación se muestran formulaciones típicas de algunas resinas alquídicas. Se elegirá el volumen máximo que ocupa los reactantes para la producción de las resinas sin volátiles, de acuerdo a los cálculos siguientes:

Corta de Soya

	%	kg	kg/gal	gal.
Aceite de soya	33.4	16.70	3.47	4.81
Glicerina	22.1	11.05	4.76	2.32
Anh. Ftálico	44.5	22.25	5.79	3.84
	100	50.00		10.97

Volumen ocupado: 11 gal.

Media de Soya

	%	kg	kg/gal	gal.
Aceite de soya	46.4	23.20	3.47	6.67
Glicerina	18.5	9.25	4.76	1.94
Anh. Ftálico	35.1	17.55	5.79	3.03
	100	50.00		11.64

Volumen ocupado: 11.6 gal.

Larga de Soya

	%	kg	kg/gal	gal.
Aceite de soya	62.2	31.1	3.47	8.96
Glicerina	12.8	6.4	4.76	1.34
Anh. Ftálico	25.0	12.5	5.79	2.16
	100	50.0		12.46

Volumen ocupado: 12.5 gal

El volumen mínimo ocupado por los reactantes corresponde a la resina corta de soya (11 gal) y el máximo volumen corresponde a la resina larga de soya (12.5 gal), esto se debe a la mayor cantidad de aceite que contiene dicha resina, de aquí se calcula:

El volumen máximo elegido es de una resina larga de soya : 12.50 gal.

Capacidad extra por factor de seguridad, 20% : 2.50 gal

Espacio libre, 10% : 1.25 gal

16.25 gal

El reactor deberá tener una capacidad nominal de: 17 gal.

8.2.1.2. Cálculo de las dimensiones del reactor.

Las ecuaciones que se muestran a continuación están dadas por Gael D. Ulrich (Procesos de Ing. Química, Pág. 195-196). Estas ecuaciones serán empleadas para el diseño del reactor y para el tanque de dilución.

Para un reactor con agitación tipo turbina se considera:

$$\frac{\text{Diámetro del recipiente}}{\text{Diámetro del impulsor}} = \frac{D}{L} = 2 \text{ a } 5 \dots \dots (\alpha)$$

$$\frac{\text{Altura ocupada por la mezcla}}{\text{Diámetro del recipiente}} = \frac{H}{D} = 0.75 \text{ a } 1.5 \dots (\beta)$$

$$\frac{\text{Espesor del deflector}}{\text{Diámetro del recipiente}} = \frac{W}{D} = \frac{1}{12} \dots \dots (\delta)$$

$$\frac{\text{Altura del impulsor hacia la base del recipiente}}{\text{Diámetro del recipiente}} = \frac{Y}{D} = \frac{1}{3} \text{ a } \frac{1}{4} \dots (\phi)$$

$$V = 12.5 \text{ gal} = 0.0473 \text{ m}^3 \quad V = \text{volumen ocupado por la mezcla.}$$

Si de la ecuación (β) consideramos:

$$D = H \dots (1) \quad H: \text{altura ocupada por la mezcla.}$$

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \dots (2)$$

$$V = A * H \dots (3)$$

Reemplazando (1) y (2) en (3) resulta:

$$V = \frac{\pi \times D^3}{4} = 0.0473 \text{ m}^3$$

Entonces:

$$D = H = 0.392 \text{ m.}$$

$$V_t = A * H_t \dots (4) \quad H_t: \text{altura total del reactor.}$$

$$V_t = 17 \text{ gal} = 0.06436 \text{ m}^3 \quad V_t: \text{volumen total del reactor}$$

De la ecuación (2) resulta:

$$A = 0.1207 \text{ m}^2$$

Reemplazando los datos en (4) tenemos:

$$H_t = 0.533 \text{ m.}$$

De la ecuación (α), (δ) y (ϕ) tenemos.

$$\frac{D}{L} = 2 \quad \longrightarrow \quad L = 0.196 \text{ m}$$

$$\frac{W}{D} = \frac{1}{12} \quad \longrightarrow \quad W = 3.27 \text{ cm.}$$

$$\frac{Y}{D} = \frac{1}{4} \quad \longrightarrow \quad Y = 9.8 \text{ cm.}$$

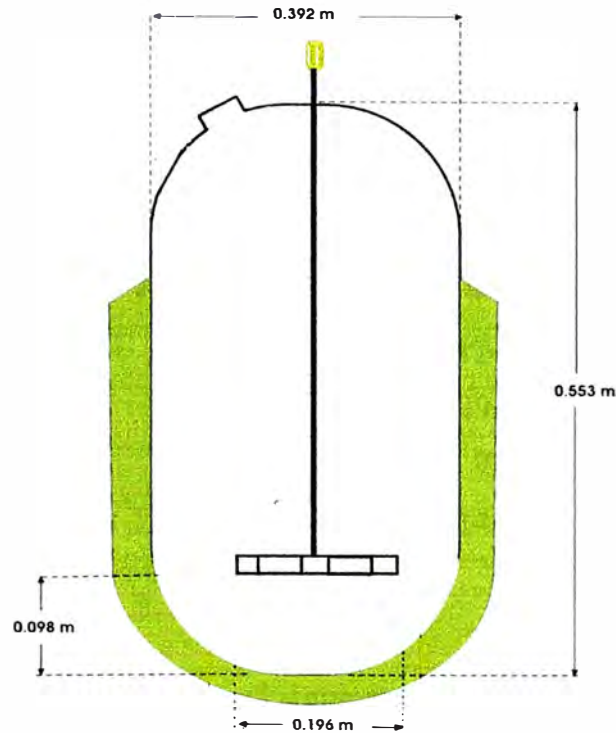


Gráfico N° 8-1. Dimensiones del reactor piloto.

8.2.1.3. Cálculo de la potencia del motor del agitador.

Para una agitación vigorosa, y considerando una eficiencia del 90% dentro del sistema de reducción de la velocidad del impulsor, el consumo de energía es: $0,5$ a 2 kw/m^3 .

Se toma $1,8 \text{ kw/m}^3$

(Gael D. Ulrich)

Procesos de Ing. Química, Pág.197

$P = 1,8 \text{ kw/m}^3 * 0,0473 \text{m}^3 * 1,341 \text{ hp/kw} = 0,11 \text{ hp}$. (Potencia del motor agitador)

8.2.2. Cálculo del Área de transferencia de calor del reactor.

Usando el área interna como referencia tenemos:

$$Q = U_i \times A_i \times \text{LMTD} \dots\dots\dots 1.$$

U_i : Coeficiente total de transferencia de calor

A_i : Area de transferencia de calor.

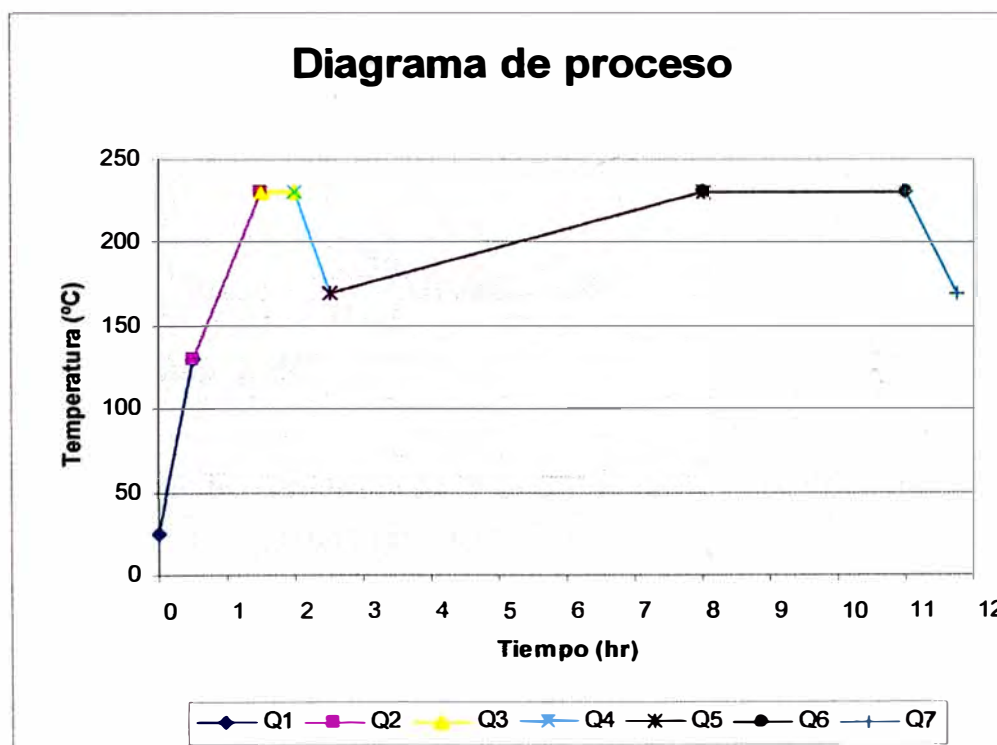
8.2.2.1. Diagrama del proceso.

La mayor información que se dispone es para una resina media en aceite, por lo tanto se muestra su formulación:

Cuadro N° 8-1

	Peso en lb.	PM	M ₀ (mol-lb)
Aceite de soya	51.14	293	0.175
Glicerina	20.39	92	0.223
Anh. Ftálico	38.69	148	0.261
	110.22		0.659 lb-mol.

A continuación se muestra el siguiente diagrama de proceso:



Q₁, Q₂, Q₅, son los calores para calentamiento

Q₃ es el calor de reacción de alcoholisis.

Q₄, Q₇, son los calores retirados para enfriamiento.

Q₆ es el calor para mantener la reacción de polimerización.

8.2.2.2. Cantidad de calor para calentamiento.

Como medio de calentamiento se utiliza el aceite Dowtherm A.

Datos de la resina alquídica:

- **Calor específico promedio:** (C_p)

Los calores específicos que se muestran a continuación son proporcionados por la empresa proveedora de materia prima: Alicorp, Carboquímica, etc.

$$C_p = \sum x_i C_{epi} \quad \text{Donde: } x_i: \text{ La fracción en peso de los reactantes.}$$

C_{epi} : Calor específico de los reactantes.

Ejemplo de cálculo:

El calor específico promedio de la glicerina y el aceite es:

Glicerina : 0.665 Btu/ lb °F

Aceite : 0.560 Btu/ lb °F

Entonces:

$$C_p = \left(\frac{51.14}{71.53}\right) \times 0.56 + \left(\frac{20.39}{71.53}\right) \times 0.665 = 0.59$$

$$C_p = 0.59 \text{ Btu/ lb } ^\circ\text{F}$$

El calor específico promedio de la glicerina, aceite y anhídrido ftálico es:

Glicerina : 0.665 Btu/ lb °F

Aceite : 0.560 Btu/ lb °F

Anh. Ftálico : 0.350 Btu/ lb °F

$$C_p = 0.506 \text{ Btu/ lb } ^\circ\text{F}$$

Tiempo de calentamiento promedio para una resina media en aceite: (ϕ)

Aceite: De 25 a 130 °C: (De 77 a 266 °F) : 0.5 h

Aceite + glicerina: De 130 a 230 °C: (De 266 a 446 °F) : 1 h

Aceite+ glicerina+ anh. Ftálico: De 170 a 230 °C: (De 338 a 446 °F): 5.5 h

Entonces:

Q: calor sensible.

$$Q = \frac{m \times C_p \times \Delta T}{\phi} \dots\dots\dots 2$$

Donde: m : masa total de los reactantes en libras.

C_p : calor específico promedio

ΔT : gradiente de temperatura

ϕ : Tiempo de calentamiento

Ejemplo de cálculo:

El aceite de soya es calentado de 25 ° C a 130 ° C, circulando por la chaqueta del reactor aceite Dowther A. Entonces el valor de Q_1 se calcula de la siguiente manera:

$$m = 51.14 \text{ lb}$$

$$C_{ep} = 0.56 \text{ Btu/ lb } ^\circ\text{F}$$

$$\Delta T = (266 - 77) ^\circ\text{F}$$

$$\phi = 0.5 \text{ hrs.}$$

Entonces reemplazando en la ecuación 2 tenemos:

$$Q_1 = \frac{51,14 \times 0.56 \times (266 - 77)}{0.5} = 10,825.3 \frac{\text{Btu}}{\text{h}}$$

- El Q_2 y Q_5 se calcula de manera similar. Los resultados se muestran en el cuadro N° 8 – 2.

Cuadro N° 8-2. Cantidad de calor para calentamiento

Código	Descripción	Calor (Btu/h)
Q ₁	El aceite es calentado de 25 a 130 °C	10,825.3
Q ₂	El aceite y la glicerina es calentado de 130 a 230 °C	7,596.5
Q ₅	Todos los reactantes son calentados de 170 a 230 °C	1,095.1

8.2.2.3. Cantidad de calor para mantener la reacción (Q_6)

- Tiempo de reacción promedio: t: 3 h.
- Temperatura de reacción : 230 °C : 446 °F
- M_o : Número de Moles (ver el cuadro N° 8-1)
- Reacción endotérmica : Ω : 62000 Btu / lb-mol

(Hércules Powder Company., "Alkyd Report", Pág. 152).

- Método por solvente

$$Q_6 = \frac{\Omega \times M_o}{t} \dots\dots\dots 3$$

Reemplazando en 3, tenemos:

$$Q_6 = \frac{62000 \frac{\text{Btu}}{\text{lb - mol}} \times 0.659 \text{ lb - mol}}{3 \text{ h}} = 13,619.3 \frac{\text{Btu}}{\text{h}}$$

$$Q_6 = 13,619.3 \text{ Btu / h (reacción endotérmica)}$$

8.2.2.4. Calor de reacción de alcoholísis (Q_3)

Por experiencia el calor de alcoholísis es menor al calor para mantener la reacción de polimerización.

8.2.2.5. Cantidad de calor retirado para el enfriamiento.

Se emplea aceite Dowtherm para enfriar la solución de alcoholísis y también para enfriar la solución de resina al final del proceso.

Tiempo promedio para el enfriamiento de la solución: (ϕ)

Solución de alcoholísis: De 230 a 170 °C: (De 446 a 338 °F): 0.5 h

Solución de la resina: De 230 °C a 170 °C: (De 446 a 338 °F): 0.75 h

Ejemplo de cálculo:

La solución de alcoholisis es enfriado de 230 °C a 170 °C, circulando por la chaqueta del reactor aceite Dowtherm A. Entonces el valor de Q_4 se calcula de la siguiente manera:

$$Q_{\text{ganado por aceite Dowtherm}} = Q_{\text{perdido por la solución de alcoholisis}} = Q_4$$

$$m = 71.53 \text{ lb}$$

$$C_{ep} = 0.59 \text{ Btu/ lb } ^\circ\text{F}$$

$$\Delta T = (446 - 338) ^\circ\text{F}$$

$$\phi = 0.5 \text{ hrs.}$$

ϕ : Tiempo promedio de enfriamiento.

Reemplazando en la ecuación (2), tenemos:

$$Q_4 = \frac{71,53 \times 0.59 \times (446 - 338)}{0.5} = 9,115.8 \frac{\text{Btu}}{\text{h}}$$

- Q_7 se calcula de manera similar, resultando:

$$Q_7 = \frac{110,22 \times 0.506 \times (446 - 338)}{0.75} = 8,031.1 \frac{\text{Btu}}{\text{h}}$$

8.2.2.6. Cantidad de calor suministrado por el agitador (Q_9)

El dato que se muestra a continuación está dado por la revista Chemical Engineering, Agosto 1966.

Calor suministrado por el agitador: 2545 Btu/ hp x h.

Potencia del motor: 0.11 hp.

$$Q_9 = 2545 \frac{\text{Btu}}{\text{hp.h}} \times 0.11 \text{ hp} = 280 \text{ Btu/h. (cede al sistema)}$$

8.2.2.7. Cantidad de calor total suministrado por la camisa de calentamiento (Q_t)

$$Q_t = Q_{\max} - Q_9$$

Q_{\max} : es la máxima cantidad de calor requerido por el sistema; en este caso es Q_6 .

Entonces:

$$Q_t = Q_6 - Q_9$$

$$Q_t = 13,619.3 - 280.0 = 13,339.3 \text{ Btu/h.}$$

$$Q_t = 13,340 \text{ Btu/h.}$$

8.2.2.8. Cálculo del coeficiente total de transferencia de calor (U)

El coeficiente total de transferencia de calor se calcula:

$$\frac{1}{U_i} = \frac{1}{h_i} + \frac{x}{k_m} + \frac{1}{h_{oi}} \quad \dots\dots\dots 4$$

Donde:

h_i = coeficiente de la película en el reactor

h_{oi} = coeficiente de la película en el encamisado.

k_m = conductividad térmica de la pared del reactor.

x = espesor de la pared.

Datos:

$$h_{oi} = 300 \text{ Btu/h x pie}^2 \text{ x } ^\circ\text{F} \quad \text{(Informe del productor)}$$

Líquido calefactor.

$$k_m = 12.5 \text{ Btu/ h pie}^2 \text{ (} ^\circ\text{F/pie)}. \quad \text{(John H. Perry)}$$

Manual del Ing. Químico, Pág. 701.

$$x = 3/16'' = 0.015625 \text{ pie}$$

8.2.2.8.1. Cálculo del coeficiente de la película en el reactor (h_i)

$$Re_i = \frac{L^2 \times N \times \rho}{\mu} \dots\dots\dots (5) \quad (\text{Donald Q. Kern})$$

Procesos de Transf. de calor, Pág. 815.

Donde:

L = diámetro del impulsor.

N = velocidad del agitador

ρ = densidad del producto

c : calor específico del producto

D: diámetro del reactor

μ : viscosidad del producto

L = 0.196 m = 0.643 pie

Velocidad periférica : 620 pie/min

The Monsanto Chemical Co,
“Alkyd Resins” Pág. 41

$\omega = \pi L = 3.1416 \times 0.643 \text{ pie} = 2.02 \text{ pie/rev}$

N = Velocidad Periférica / ω

$$N = \frac{620 \text{ pie / min}}{2.02 \text{ pie / rev}} = 307 \text{ rpm} = 18,420 \text{ rev / h}$$

$\Delta T = 230^\circ \text{C}$

$\rho = 70.7 \text{ lb/pie}^3$

c = 0.5057 Btu/lb °F (solución alquídica)

$\mu = 4.35 \text{ poises} = 1052.7 \text{ lb/pie h.}$

Reemplazando los datos a la ecuación 5, tenemos:

$$Re_i = \frac{(0.643)^2 (18420) (70.7)}{1052.7} = 511.5$$

j = 23

(Donald Q. Kern)

Procesos de Transf. de calor, Pág. 816, Fig. 20.2

$$j = \frac{h_i D}{k} (c\mu/k)^{-1/3} (\mu/\mu_w)^{-0.14} \dots\dots\dots (6)$$

Asumiendo: $(\mu/\mu_w) = 1$ D: 1.286 pie

k: conductividad térmica promedio. Según especificaciones técnicas otorgadas de los proveedores de dichas materias, la conductividad térmica de cada producto es:

Glicerina : 0.164 Btu / h.pie² (°F/pie)

Aceite : 0.102 Btu / h.pie² (°F/pie)

Anh. Ftálico : 0.136 Btu / h.pie² (°F/pie)

Entonces la conductividad térmica promedio es:

$k = \sum x_i k_i$ Donde: x_i : La fracción en peso de los reactantes.

k_i : Conductividad térmica de los reactantes.

$$k = 0.126 \text{ Btu / h.pie}^2 \text{ (°F/pie)}$$

$$\frac{c\mu}{k} = \frac{0.506 \times 1052.7}{0.126} = 4227.5$$

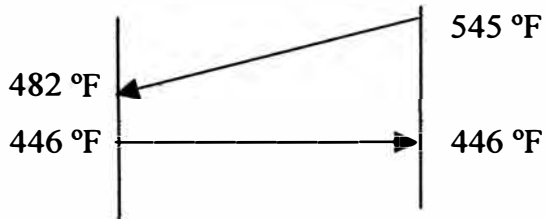
$$23 = \frac{h_i \times (1.286) \times (4227.5)^{-1/3}}{0.126}$$

$$h_i = 36.3 \text{ Btu / hr.pie}^2 \text{ °F}$$

Reemplazando en 4

$$\frac{1}{U_i} = \frac{1}{36.3} + \frac{0.015625}{12.5} + \frac{1}{300} \longrightarrow U_i = 31.1$$

	Del aceite Dowtherm A	Solución de resina
Temp. de entrada	545 °F (285 °C)	446 °F (230 °C)
Temp. de salida	482 °F (250 °C)	446 °F (230 °C)



$$\Delta T_1 : 482 - 446 = 36 \text{ °F}$$

$$\Delta T_2 : 545 - 446 = 99 \text{ °F}$$

$$\text{LMTD} = \Delta T = \frac{(\Delta T_1 - \Delta T_2)}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} = 62 \text{ °F}$$

Remplazando en la ecuación 1:

$$A = 13,340 / 31.1 \times 62 = 6.9 \text{ pie}^2$$

8.3. Tanque de almacenamiento Dowtherm A.

8.3.1. Propiedades físicas del Dowtherm A.

Peso molecular	:	166	
Densidad: ρ	:	970 kg/ m ³ : 8.1 lb/gal. (100 °C)	
Punto de fusión	:	12.2 °C	
Punto de ebullición	:	258 °C (1 atm)	
C _p (líquido)	:	0.526 Btu/lb °F.	(Trademark of The Dow
λ_v : Calor de vaporización	:	125.4 Btu/lb	Chemical Company.)
Calor de fusión	:	64 Btu/lb	Información del Producto
μ : Viscosidad	:	0.3 cp	
k : Conductividad térmica:	:	0.076 Btu/h(pie ²)(°F/pie)	
Eficiencia térmica	:	55 a 65 %.	

8.3.2. Volumen necesario de Dowtherm A.

Temperatura de entrada al encamisado: 285 ° C (545 °F)

Temperatura de salida del encamisado : 250 ° C (482 °F)

Calor cedido por el Dowtherm a la mezcla:

A 285 ° C = 368 Btu/lb (Entalpía de vapor) (John H. Perry)

A 250 ° C = 210 Btu/lb (Entalpía del líquido) Manual del Ing. Químico
158 Btu/lb Pág. 382, tabla 210.

Considerando 10 % de pérdida de calor hacia el ambiente se tiene:

$$Q_{\text{corregido}} = 1.1 Q_t = 1.1 \times 13,340 = 14,674 \frac{\text{Btu}}{\text{h}}$$

$$\text{Tenemos luego: } \frac{14,674 \frac{\text{Btu}}{\text{h}}}{158 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}}} = 92.9 \text{ lb/h}$$

De la experiencia en este tipo de equipos el volumen se halla tomando como base una hora para el flujo determinado del Dowtherm A.

Entonces:

$$\text{Volumen Dowtherm} = \frac{92.9 \text{ lb}}{8.1 \frac{\text{lb}}{\text{gal}}} = 11.5 \text{ gal}$$

El tanque de almacenamiento del Dowtherm deberá tener una capacidad mínima de 11.5 gal.

Tanque	:	11.50 gal.
Capacidad extra por factor de seguridad	: 10% =	1.15 gal.
Espacio libre	: 5% =	<u>0.57</u> gal.
		13.20 gal

Capacidad Nominal de 13.2 gal.

El volumen del tanque es: $13.2 \text{ gal.} \times \text{m}^3/264.17 \text{ gal} = 0.05 \text{ m}^3$.

$$V = \frac{\pi}{4} D^2 H$$

Si: $H = 2D$

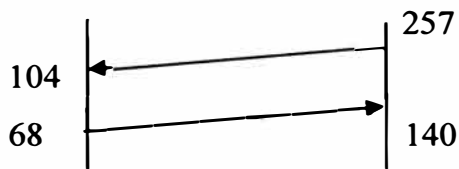
$$0.05 = \frac{\pi}{4} (D)^2 \times 2D \quad \text{entonces: } D = 0.316 \text{ m} \quad \wedge \quad H = 0.634 \text{ m}$$

8.4. Diseño del condensador total.

8.4.1. Transferencia de calor en el condensador.

	De la mezcla (agua + xilol)	Agua de enfriamiento
Temp. de entrada	257 °F	68 °F
Temp. de salida	104 °F	140 °F

El intercambio de calor es del tipo de flujo en contracorriente y de una sola pasada.



$$\Delta T_1 : 104 - 68 = 36 \text{ °F}$$

$$\Delta T_2 : 260 - 140 = 117 \text{ °F}$$

$$\Delta T = \frac{(\Delta T_1 - \Delta T_2)}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} = 68.7 \text{ °F}$$

El tiempo donde se termina de sacar toda el agua es de 3 horas (aproximadamente)

8.4.1.1 Cálculo de calor total.

Hay que eliminar alrededor de 6 lb de agua a lo largo del proceso de esterificación.

Entonces:

$$6 \text{ lb} / 3 \text{ h} = 2 \text{ lb/h} = 0.033 \text{ lb/min.} \quad \text{flujo de agua}$$

Composición aproximada de los vapores (agua + xilol)

Agua : 25 %

Xilol : 75 %

Total de flujo : 0.133 lb/min.

Libras de xilol: 0.1 lb/min = 6 lb/h.

Entalpía del agua

Del vapor a 257 °F : 1167 Btu/lb.

Del líquido a 104 °F : 73 Btu/lb

1094 Btu/lb

$$Q(\text{agua}) = 1094 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}} \times 2 \frac{\text{lb}}{\text{h}} = 2188 \frac{\text{Btu}}{\text{h}} \quad (\text{c})$$

Entalpía del xilol

De la tabla crítica

Entalpía: 162 Btu/lb

$$Q(\text{xilol}) = 162 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}} \times 6 \frac{\text{lb}}{\text{h}} = 972 \frac{\text{Btu}}{\text{h}} \quad (\text{d})$$

$$Q(\text{total}) = Q(\text{agua}) + Q(\text{xilol}) = 3160 \text{ Btu/h.}$$

8.4.1.2. Área de transferencia de calor.

$$Q(\text{total}) = A_o \times U_o \times \Delta T$$

$$U_o = 20 \text{ Btu/h.pie}^2 \times \text{°F}$$

Jorge A. Rodriguez

Reemplazando datos:

$$3160 \text{ Btu/h} = A_o (20) (68.7) \longrightarrow A_o = 2.3 \text{ pie}^2$$

$$\text{Área de transferencia} : 2.30$$

$$\text{Condición de seguridad: } 20\% A_o = \frac{0.46}{2.80 \text{ pie}^2}$$

8.4.1.3. Dimensiones y número de tubos del condensador.

Para: $D_o = \frac{1}{2} \text{ plg}$

$L = 1.65 \text{ pie}$ L: longitud de los tubos

$$A_{ot} = \pi D_o L = \pi \times 0.5 \times 1.65 / 12 = 0.216 \text{ pie}^2 / \text{tubos}$$

$$N^{\circ} \text{ tubos} = 2.8 \text{ pie}^2 / 0.216 \text{ pie}^2 / \text{tubo} = 13 \text{ tubos.}$$

8.5. Cantidad total de agua de enfriamiento.

a. Para el condensador total.

$$Q_{\text{ganado por el agua de enfriamiento}} = Q_{\text{perdido por el disolvente evaporado}} = Q_t$$

$$Q_t = m \times c_e \times \Delta T$$

$$3160 = m \times 1 \times (140 - 68)$$

$$m = 44 \text{ lb/h.}$$

b. Para enfriar el dowtherm A.

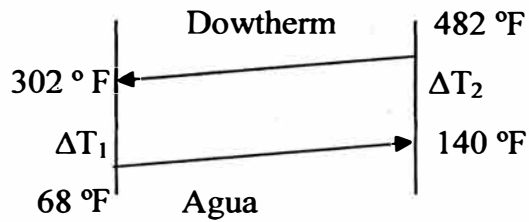
El fluido dowtherm es empleado para enfriar la solución de alcoholisis y también para enfriar la solución de resina al final del proceso. Para este fin es necesario refrigerar el dowtherm con agua de enfriamiento. Se utiliza un intercambiador de calor de flujo en contracorriente y de una sola pasada. El agua circula dentro de los tubos.

$$\text{Temperatura de entrada del dowtherm} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C. (482 }^{\circ}\text{F)}$$

$$\text{Temperatura de salida del dowtherm} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C (302 }^{\circ}\text{F)}$$

$$\text{Temperatura de entrada del agua} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C (68 }^{\circ}\text{F)}$$

$$\text{Temperatura de salida del agua} = 60 \text{ }^{\circ}\text{C (140 }^{\circ}\text{F)}$$



$$\Delta T_1 : 302 - 68 = 234 \text{ °F}$$

$$\Delta T_2 : 482 - 140 = 342 \text{ °F}$$

$$\Delta T = \frac{(\Delta T_1 - \Delta T_2)}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} = 284.6 \text{ °F}$$

Entonces la entalpia del dowtherm es:

$$A \text{ 250 °C} = 210 \text{ Btu / lb}$$

$$A \text{ 150 °C} = \underline{108} \text{ Btu / lb}$$

$$102 \text{ Btu / lb}$$

(John H. Perry)

Manual del Ing. Químico

Pág. 382, tabla 210.

El dowtherm debe ser enfriado a una razón de más o menos 5 °C /min, esto requiere decir que las 92.9 lb se enfrían es: $100 \text{ °C} / 5 \text{ °C/min} = 20 \text{ min} = 0.33 \text{ h}$

Total de calor cedido:

$$102 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}} \times \frac{92.9 \text{ lb}}{0.33 \text{ h}} = 28,715 \frac{\text{Btu}}{\text{h}}$$

Entonces el flujo de agua es:

$$Q = m \times c_e \times \Delta T$$

$$28,715 = m \times 1 \times (140 - 68)$$

$$m = 399 \text{ lb /h.}$$

8.6. Diseño del decantador o separador.

Retorno de xilol: 0.1 lb/min.

$$t = \frac{6.24\mu}{\rho_a - \rho_b} \dots\dots\dots (e) \quad (\text{Mc Cabe, Smith})$$

Operaciones Básicas de Ing. Química, Pág. 35

Donde: t: tiempo de separación

ρ_a, ρ_b : densidades de los líquidos a y b, lb/pie³

μ : Viscosidad de la fase continua, cp

A 60 °C, temperatura en el decantador (promedio)

ρ_a : 983.24 kg/m³ = 61.38 lb/pie³

ρ_b : 850 kg/m³ = 53.1 lb/pie³

μ : 0.55 cp (Donald Q. Kern)

Transferencia de calor, Pág. 928, fig 14

Reemplazando en la ecuación (e)

$$t = \frac{6.24 \times 0.55}{(61.38 - 53.1)} = 0.414 \text{ h} = 25 \text{ min}$$

Masa de xilol = 0.1 lb x 25 min = 2.5 lb
min

Volumen del decantador:

Volumen de xilol = 2.5 / 53.1 = 0.047 pie³ = 0.350 gal.

Volumen de agua = 0.35 / 3 = 0.117 gal.
0.467 gal

Considerando un espacio libre de 50 %, tenemos:

Volumen total del decantador = 0.7 gal = 0.0026 m³

Si: H = 2D

$$0.0026 = \frac{\pi}{4}(D)^2 \times 2D$$

Entonces:

D = 0.12 m

H = 0.24 m

Las mismas ecuaciones empleadas en diseño de reactores se emplearán para el diseño del tanque de dilución. Entonces:

$$V = 26.8 \text{ gal} = 0.1 \text{ m}^3 \quad V = \text{volumen ocupado por la mezcla.}$$

Si de la ecuación (β) consideramos:

$$D = H \dots\dots (1) \quad H: \text{altura ocupada por la mezcla.}$$

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \dots\dots (2)$$

$$V = A * H \dots\dots (3)$$

Reemplazando (1) y (2) en (3) resulta:

$$V = \frac{\pi \times D^3}{4} = 0.1 \text{ m}^3$$

Entonces:

$$D = H = 0.505 \text{ m.}$$

$$V_t = A * H_t \dots\dots (4) \quad H_t: \text{altura total del reactor.}$$

$$V_t = 35 \text{ gal} = 0.1325 \text{ m}^3 \quad V_t: \text{volumen total del reactor}$$

De la ecuación (2) resulta:

$$A = 0.2 \text{ m}^2$$

Reemplazando los datos en (4) tenemos:

$$H_t = 0.662 \text{ m.}$$

Si de la ecuación (α), (δ) y (ϕ) consideramos:

$$\frac{D}{L} = 2 \quad \longrightarrow \quad L = 0.25 \text{ m}$$

$$\frac{W}{D} = \frac{1}{12} \quad \longrightarrow \quad W = 4.2 \text{ cm.}$$

$$\frac{Y}{D} = \frac{1}{4} \quad \longrightarrow \quad Y = 12.6 \text{ cm.}$$

Del Gael D. Ulrich, Pág. 197 se tiene:

Para agitación vigorosa: 0.5 a 2 kw/m^3

Se elige el valor de 1.00 ya que la viscosidad es mucho menor y no se requerirá de una alta potencia.

$$\text{Potencia} = 1.00 \text{ kw/m}^3 \times 0.1 \text{ m}^3 \times 1.341 \text{ hp /kw} = 0.13 \text{ hp.}$$

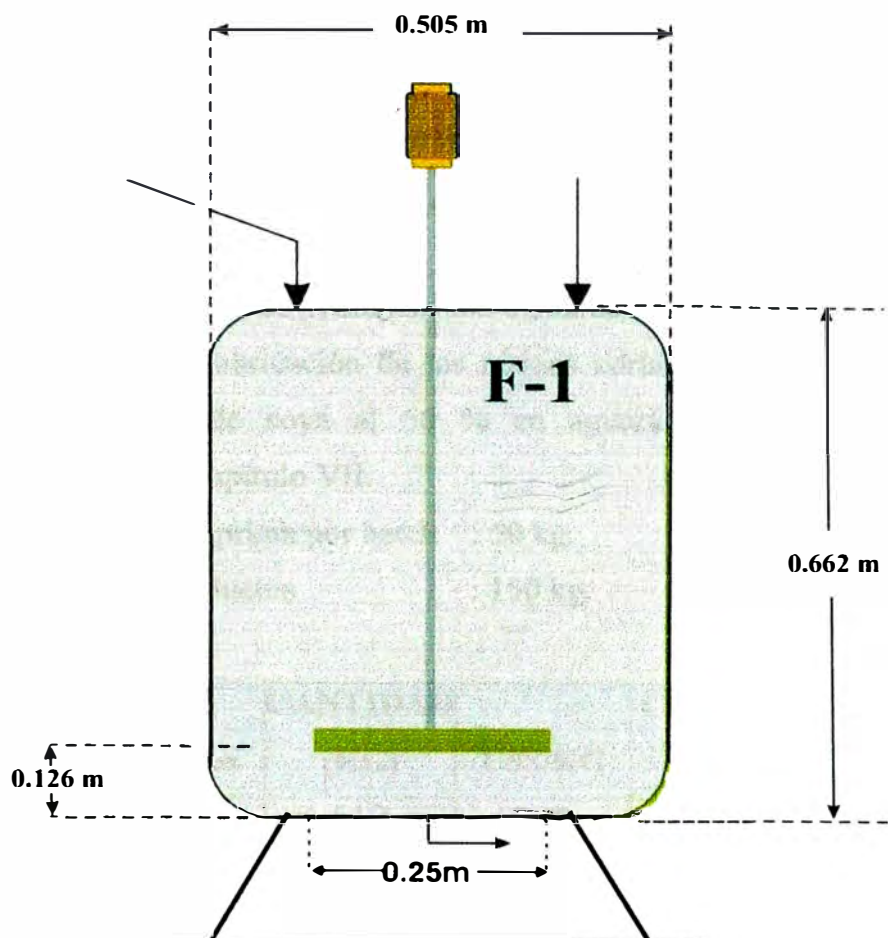


Gráfico N° 8-2. Dimensiones del tanque de dilución

Se ha diseñado las partes principales del equipo piloto, las demás partes no son desarrolladas en este trabajo, puesto que solamente se muestran algunos cálculos a manera de ejemplo de diseño.

CAPITULO IX

COSTOS DE PROCESAMIENTO.

La unidad piloto diseñada es funcional ya que se pueden producir una variedad de resinas alquídicas, que se diferencian en la calidad de sus reactantes, en el método de procesamiento, etc. La cantidad total de materia prima adicionada al reactor es de 50 kilos, y la cantidad de resina sin volátiles a producir varía de acuerdo al contenido de aceite.

9.1.Costo promedio de procesamiento de las resinas.

9.1.1. Costo de materias primas.

En el siguiente cuadro se presentan los cálculos de costos de materias primas promedios para la fabricación de las resinas cortas al 70% con xilol, cortas medias y medias de soya al 50 % en aguarás, cuyas formulas fueron desarrolladas en el capítulo VII.

Cantidad de materia prima por batch : 50 kg.

Se elaboran tres productos : 150 kg.

Materias primas	CANTIDAD		COSTO TOTAL
	(KG)	US\$/KG	US\$
Aceite de soya	64.3	0.78	50.15
Anh. Ftálico	53.1	0.88	46.73
Pentaeritritol	19.5	1.58	30.80
Etilenglicol	11.8	1.05	12.40
Ácido Benzoico	1.30	1.05	1.37
Octoato de plomo	0.05	1.8	0.10
Aguarrás	95.8	0.56	53.65
Xilol	20.4	0.73	14.90
Total	266.2		210.1

Referencia: Información de la empresa CHEMISA, Diciembre del 2004.

9.1.2. Servicios.

Se determinaran considerando los siguientes elementos:

1. Agua de enfriamiento: Agua utilizada en el condensador y en el intercambiador de calor.

- En el condensador:

$$\text{Consumo por batch} : 44 \text{ lb/ h} \times 3 \text{ h / batch} = 132 \text{ lb}$$

Se fabrican tres productos, entonces:

$$\text{Consumo total} : 132 \times 3 = 396 \text{ lb} = 180 \text{ kg.}$$

- En el intercambiador de calor.

$$\text{Consumo por batch} : 399 \text{ lb/ h} \times 0.33 \text{ h / batch} = 131.6 \text{ lb.}$$

Se fabrican tres productos, entonces:

$$\text{Consumo total} : 131.6 \times 3 = 395 \text{ lb} = 179.5 \text{ kg.}$$

$$\text{Total de agua consumida} : 180 + 179.5 = 359.5 \text{ kg.}$$

2. Consumo de Energía.

$$\text{Agitador (Reactor)} : 0.11 \text{ hp}$$

$$\text{Agitador (Tanque de dilución)} : 0.13 \text{ hp}$$

$$\text{Efectivo del agitador del reactor: } 60\% = 0.11 \times 0.6 = 0.066 \text{ hp}$$

$$\text{Promedio de horas: } 11 \text{ h}$$

$$\text{Consumo del agitador del reactor: } 0.066 \times 11 = 0.726 \text{ hp-h}$$

$$\text{Efectivo del agitador del tanque de dilución: } 60\% = 0.13 \times 0.6 = 0.078 \text{ hp.}$$

$$\text{Promedio de horas: } 0.5 \text{ h.}$$

$$\text{Consumo del agitador del tanque dilución: } 0.078 \times 0.5 = 0.039 \text{ hp-h}$$

$$\text{Total} = 0.726 + 0.039 = 0.765 \text{ hp-h} \quad \text{hp-h} = 0.75 \text{ kwh}$$

$$\text{Consumo total: } 0.765 \times 0.75 \times 3 = 1.72 \text{ kwh}$$

3. Consumo de Gas Inerte

De datos proporcionados de la empresa:

$$\text{Consumo por batch: } 0.014 \text{ kg}$$

$$\text{Consumo total: } 0.014 \times 3 = 0.042 \text{ kg.}$$

4. Consumo de combustible.

Para calentar el dowtherm se emplea como combustible el fuel oil.

Poder calorífico = 19700 Btu/lb, Eficiencia = 0.8

Densidad = 7 lb / gal

Galones de fuel oil necesarios:

$$\frac{14,674 \frac{Btu}{h}}{19700 \frac{Btu}{lb} \times 0.8 \times 7 \frac{lb}{gal}} = 0.13 \frac{gal}{h}$$

Total de horas de uso de combustible: 8h

Consumo por batch = 0.13 gal/h * 8 h/ batch = 1.04 gal / batch.

Consumo total = 1.04 gal x 3 = 3.1 gal.

9.1.3. Costo unitario promedio de procesamiento.

Cuadro N° 9-1. Costo total de procesamiento de las resinas.

Descripción	Cantidad total	Costo (US\$)	Costo Total (US\$)
Total de Materia Prima (kg)	266.2		210.1
Mano de obra	Número de personas	\$/hr	
De operación	1	0.8	7.2
De supervisión	1	2.40	86.4
Servicios:			
Agua de enfriamiento (kg)	359.500	0.0012	0.431
Energía Eléctrica (kwh)	1.720	0.1198	0.206
Combustible (gal)	3.100	0.5140	1.593
Gas inerte (kg)	0.042	1.0100	0.042
Total US\$			306.0

El costo unitario promedio de procesamiento de las resinas alquídicas se halla del costo total de procesamiento entre el peso total de resina obtenida por el balance de masa. (260 Kg).

Costo unitario promedio de procesamiento de las resinas = 1.18 \$ / Kg.

CAPITULO X

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

10.1. CONCLUSIONES.

- Experimentalmente se comprobó la factibilidad para la producción de las resinas alquídicas empleándose como poliol el pentaeritritol. Las pruebas de calidad realizadas a las resinas obtenidas, cumplieron con las especificaciones técnicas exigidas como materias primas en la fabricación de las pinturas y lacas.
- La temperatura de reacción depende del tipo de resina, esta se lleva de 230 °C a 250 °C, las resinas cortas en aceite (mayor porcentaje de hidroxilo), se dan en menor tiempo que las resinas largas en aceite (menor porcentaje de hidroxilo), es necesario incrementar la temperatura de reacción cuando mayor es el contenido de aceite para así disminuir el tiempo de reacción y evitar que la resina se oscurezca.
- Los tiempos de reacción pueden variar de 3 a 12 horas o más. Estos tiempos dados son referenciales, ya que el tiempo verdadero se establece para cada equipo, puesto que también es función del tipo de agitación, del calentamiento, de la velocidad de eliminación del agua de reacción y otros factores.
- Durante el proceso de esterificación y polimerización de una resina es necesario conocer el avance de la reacción, por lo que se requiere controlar la viscosidad y el valor ácido. **La viscosidad** es un factor importante, pues una alta viscosidad en una resina indica que no podrá mantenerse estable por mucho tiempo y tenderá a gelarse muy rápidamente. El **valor de la acidez** también es importante pues incide directamente sobre la estabilidad de los pigmentos en una pintura.
- El costo unitario promedio de procesamiento de las resinas alquídicas es 1.18 \$/Kg.

10.2. RECOMENDACIONES.

1. En esta tesis se ha llevado a cabo el desarrollo experimental de las resinas alquídicas para la fabricación de pinturas y lacas, a nivel de laboratorio. Estos han servido para el diseño de una planta piloto. Se recomienda continuar este estudio realizando el trabajo experimental a escala piloto, que servirá para el escalamiento a una planta de tamaño industrial. (Mínimo 2 toneladas).
2. Este trabajo constituye un incentivo para otras investigaciones, por ejemplo la reutilización de los desechos del poliéster en la producción de las resinas alquídicas. Este desecho de poliéster es adicionado en un porcentaje, para disminuir el costo de la materia prima. Este tipo de uso sería un tipo más de aplicación que se le puede dar a los desechos de poliéster. (Otros usos de los desechos de poliéster son para plásticos y fibras de uso textil).

CAPITULO XI

BIBLIOGRAFÍA

1. Golding B., "Polymers and Resins", 1º Edición, D. Van Nostrand Company Inc., Princenton, New Jersey. Pag. 295- 303.
2. Parker D.H., "Tecnología de Recubrimientos de Superficie", Enciclopedia de la Química Industrial, Tomo 7, Ediciones Urmo, Bilbao-España, 1964, Págs. 66, 95, 256, 266, 372, 414.
3. J. Bentley y G.P.A. Turner, 1999, "Química y Tecnología de Pinturas y Revestimientos" . Págs. 1-30.
4. Payne H.F., "Organic Coating Technology" , Volumen I y II, John Wiley & Sons, New York, 1965, Págs. 271 – 279.
5. Chatfield, H.W., "Los Barnices y sus Constituyentes", Editorial Reverte S.A. Barcelona-Buenos Aires-México, 1946, Pág. 1-25, 67-69, 141-148.
6. George T. Austin. "Manual de Procesos Químicos en la Industria" Quinta edición. Tomo II. 1988. Págs. 607, 609-612.
7. Bayer E.M., "Química de las materias plásticas" , 2º Edición, Editorial Científico – Médica, Barcelona 1965, Págs. 123- 129.
8. Blegen J.R., "Alkyd Resins" , 1º Edición, Federation of Societies for Paint Technology, Pennsylvania, 1974, Págs. 7-29.
9. D. H. Solomon, J. J. Hopwood "Molecular weight distribution in alkyd resins", 1966. Págs.: 1893-1914.

10. Raimond B. Seymour, "Introducción a la Química de los Polímeros", Editorial Reverté, S.A. 1995, Pág 257-258.
11. Javier Areizaga, "Polímeros", Editorial Síntesis, S.A. Pág. 17-25, 147-168.
12. Carothers W.H., "Collected Papers of W.H. Carothers on Polymerization", High Polymers, Volumen I, Interscience Publishers Inc., New York, 1940. Pag. 5 –15.
13. Mason, John Philip. "Technology of plastic and Resins" Pag. 315 – 322.
14. Patton, Temple C. "Alkyd Resin Technology", División of John Wiley and Sons New York - London 1962, Págs. 41 – 115.
15. Takumi Nagata. "Journal of Applied Polymer Science" John Wiley & Sons, 1969. Págs 2601-2619.L. W.
16. Chen, Ju Kumanotani. "Journal of Applied Polymer Science", John Wiley & Sons, 1965. Págs: 3649-3660.
17. P Kalenda; A Kalendová, "Pigment and Resin Technology" , Emerald Group Publishing Limited, 2002, Págs: 27 – 32.
18. Kirk Othmer, "Enciclopedia de Tecnología Química" Editorial Hispano, México 1963, Pag 750 – 760.
19. Donald Q. Kern. "Procesos de Transferencia de Calor" Editorial Continental, México 1986, Págs. 610, 815, 816, 909, 928.
20. Gael D. Ulrich, "Procesos de Ingeniería Química", New York, John Wiley & Sons, 1984, Págs. 195-197.

21. John H. Perry, PHD, "Manual del Ingeniero Químico", Editorial Unión Tipográfica Hispano Americana México DF, Pag 701, 718.
22. Mc Cabe, Smith. "Operaciones unitarias en Ing. Química", Pág. 35.
23. INDECOPI , "Normas Técnicas Peruanas de la serie ISO 9000", Págs. 37-90. Indecopi, Lima – Perú. 1994.
24. Ing. Guillermo Moscozo. "Conferencia en CPPQ", 1985, Págs. 4-25.
25. Mendoza Huaranca, Rosario. "Formulación y evaluación de resinas", Informe de practica Pre-Profesional, Facultad de Química e Ing. Química. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

COLECCIONES.

26. THE MONSATO CHEMICAL COMPANY, "The Chemistry and Processing of Alkyd Resins" Págs. 7-62.
27. HERCULES POWDER COMPANY "Alkyd Report" Synthetics Department.

REVISTAS Y ESPECIFICACIONES DE PRODUCTOS.

28. Canadian Chemical Company, "The Pentaerythritol", folleto, Págs. 1-11.
29. Carboquímica, "Anhídrido Ftálico", Págs. 1-5.

BIBLIOGRAFÍA OBTENIDA DE INTERNET

30. LILIANA CANO,"Producción de Resinas Alquídicas a partir de los Desechos del Proceso del Poliéster", Tesis de Universidad Nacional de Colombia, Medellín. Resumen de 20 páginas.
31. Alfredo Berté "Temas básicos de resinas para recubrimientos"
www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/industrial/libro

APENDICES

APÉNDICE A: INSTRUMENTOS EMPLEADOS

- A. Material de Vidrio
 - Tubos de ensayo y tubos Gardner
 - Vasos de precipitación de 50 ml.
 - Embudo
 - Bureta de 50 ml
 - Erlenmeyer de 250 ml
- B. Plancha eléctrica.- Con el fin de calentar la resina a diluir y llevar al porcentaje requerido para su evaluación.
- C. Balanza digital
- D. Viscosímetro Gardner
- E. Frasco gotero
- F. Balanza analítica de 0.001 gr.
- G. Estufa
- H. Desecador
- I. Aplicador cuadrado
- J. Colorímetro Gardner.
- K. Lápiz de dureza

APÉNDICE B. HOJA DE CONTROL DURANTE LA ELABORACIÓN DE LAS RESINAS.

Hoja de control de la resina media – corta con etilenglicol.

Cuadro N° 1.

ETILENGLICOL						
Tiempo (Horas:min)	Temp. °C	% agua	Valor ácido	Visc. 50%	Visc. 40%	Observaciones
6:52	14					Aceite
7:05	130					PE+Catalizador
7:55	243					Inicio de alcoholisis
8:55	245					Alcoholisis. Enfriar
9:15	170					Adición de la M.P.
10:20	175					Primera gota de agua
11:05	180	12				
11:35	185	15				Ingreso agua al condensador
12:15	191	23	58	S-T		
1:15	203	40	32.9	X ₀₋₂		
2:15	226	84	25	Z ₀₋₂	F ₀₋₆	Cerrar el ingreso de agua
3:15	226	90	14	Z ₃₋₃	I ₀₋₇	
4:15	230	95	10	Z ₅₋₂	L ₀₋₉	
4:40	228	98	8		P	
5:00	230	99	8		T ₀₋₉	
5:25	230	99	7		W ₀₋₃	
5:50	230	-	7		Z ₀₋₃	Enfriar

Hoja de control de la resina media -corta con propilenglicol.

Cuadro N° 2

PROPILENGLICOL					
Tiempo (horas:min)	Temp. °C	Valor ácido	Viscosidad 50%	Viscosidad 40%	Observaciones
7:08	15				Aceite
7:17	135				PE + Catalizador
7:27	243				
8:20	245				Alcoholisis. Enfriar
8:30	170				Adición Materia Prima
8:40	130				Fin de adición
9:05	175				Presencia de agua
10:48	191				
11:48	201	42	T		
1:00	224	26.6	X-4	D-E	
1:55	226	19.2	Z ₁₋₇	H-5	
2:55	226	12	Z ₅₋₄	M-2	
3:35	228	9.5		W _{.7}	
3:55	230	8.8		Z ₁₋₄	
4:05	230	7		Z ₂₋₆	Enfriar

Hoja de control de la resina media-corta de soya modificada con Ácido Benzoico.

Cuadro N° 3

ETILENGLICOL + ACIDO BENZOICO.					
Total (horas:min)	Temp. °C	Valor ácido	Visc. 50%	Visc. 40%	Observaciones
7:10	15				Aceite
7:25	132				PE + Catalizador
9:15	245				Solución clara, alcoholisis formada. Enfriar
9:35	170				Adición Materia Prima
9:50	130				Fin de adición
10:35	175	45	T-U		Presencia de agua
1:30	205	26	W-X		
2:30	221	21	Z ₂₋₃	G-4	
3:30	226	12	Z ₃₋₆	I-9	
4:30	226	10	Z ₄₋₇	K-3	
5:30	228	8		Q-R	
6:30	228	7.5		U-V	
7:00	228	7		X-Y	
7:30	228	6		Z ₀₋₂	Enfriar
8:00	228				

Estas resinas fueron elaboradas en la empresa CHEMISA.

Hoja de control de la resina media corta de soya

Cuadro N° 4.

RESINA MEDIA CORTA						
Tiempo (Horas:min)	Temp. °C	% agua	Valor ácido	Visc. 50%	Visc. 40%	Observaciones
8:43	17.6					Aceite
8:55	131					PE + Catalizador
9:28	242					Inicio de alcoholisis
10:28	243					Alcoholisis formada. Enfriar
11:10	175					Primera gota de agua
11:50	185	15				
12:20	192	23	58	S-T		
1:20	205	40	34	X-3		
2:25	226	-	27	Y-9		
3:38	228	90	19	Z-3	F-5	
4:15	230		15	Z ₃₋₃	I-7	
4:40	230		12	Z ₅₋₆	M-2	
5:10	230	97	11		M-8	
5:40	230	-	10		Q-R	
6:10	230	99	9		U-8	
6:25	230	99	8.5		X-4	
6:40	230	-	8		Z ₀	Enfriar

Hoja de control de la resina corta de soya.

Cuadro N° 5.

RESINA CORTA DE SOYA					
Total (horas:min)	Temp. °C	Valor ácido	Visc. 70%	Visc. 50%	Observaciones
8:35	19				Aceite
9:05	130				PE + Catalizador
9:40	245				
11:00	245				Alcoholisis formada.
12:10	175				Enfriar
12:40	180				Presencia de agua
2:15	191	57	W-9		
3:15	203	40	X-9		
4:25	223	25.6	Z ₂₋₇	D-3	
5:35	226	15	Z ₄₋₉	E-F	Color : 5-6
6:25	226	11	Z ₆₋₀	G-H	
7:05	226	10.5		I-J	
7:50	228	9.5		O-8	
8:50	228	9		P-Q	
9:10	229	9		R-7	
9:40	229	9		T-U	
9:55	230	9		U-V	Enfriar

Hoja de control de la resina media de soya

Cuadro N° 6.

MEDIA DE SOYA					
Total (horas:min)	Temp. °C	Valor ácido	Viscosidad 70%	Viscosidad 50%	Observaciones
8:33	21				Aceite
8:50	130				PE+Catalizador
9:15	243				
10:40	245				Alcoholisis. Enfriar
11:40	175				Presencia de agua
12:30	190				
1:00	193	63	Q-R		
2:05	208	52	S-T		
3:15	221	43	U-8		Color : 5-6
4:20	228	28	W-7		
5:20	230	21	X-9	D-8	
6:20	232	17	Z ₀₋₂	F-7	
7:20	235	14	Z ₃₋₄	I-7	
8:20	238	11		K-5	
9:00	240	9		O-P	
9:30	240	7		T-U	
10:00	240	7		X	
10:35	240	7		Y-Z	
10:45	240	7		Z ₀₋₄	Enfriar

Estas resinas fueron elaboradas en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la facultad de Ingeniería Química de la UNI.

APÉNDICE C. PREPARACIÓN DE LOS BARNICES PARA ANALIZAR LAS PROPIEDADES DE LA PELÍCULA.

- **Elaboración de barnices de secado al aire.**

Se elaboró barnices de secado al aire, para lo cual las resinas fueron reducidas a 37.2 % de sólidos aproximadamente con aguarrás, luego se añadieron sobre los sólidos alquídicos metales secantes de plomo, cobalto, calcio y para prevenir la formación de piel sobre la superficie del barniz se adicionó Metil Etíl Ketoxima Para las pruebas de secado, dureza, brillo, fueron hechas sobre una lámina metálica, previamente tratada con desengrasantes y antioxidantes, de manera que el barniz se aplicó sobre dicha lámina a un espesor de 3 mils (7.62 micrones). Las pruebas de secado fueron hechas a una constante temperatura y humedad relativa.

Aquí se muestra formulaciones de barnices de secado al aire, para 1/8 de galón:

	Peso (g)
▪ Con resina media de soya	
Resina media de soya 50%	: 330
Aguarrás	: 105.3
Cobalto	: 1
Calcio	: 1.37
Plomo	: 3.65
Anti Skin	: 1.9
▪ Con resina corta de soya	
Resina CS-70%	: 235.7
Xilol	: 199.6
Cobalto	: 1
Calcio	: 1.37
Plomo	: 3.65
Anti skin	: 1.9

	Peso (g)
▪ Con resina larga se soya	
Resina LS-60%	: 275
Aguarrás	: 160.3
Cobalto	: 1
Calcio	: 1.37
Plomo	: 3.65
Anti skin	: 1.9

Estos barnices fueron elaborados para analizar el tiempo de secado según el contenido de los aceites presentados en el cuadro N° 8-10 del capítulo VII.

• **Preparación de barniz horneable (Corta de Soya).**

Hay otras pinturas que secan o curan mediante la aplicación de calor. Estas son por ejemplo las pinturas al horno, cuyo secado se controla luego de colocar la plancha aplicada en una estufa a 120 °C durante 30 min. El secado en estos casos es total, es decir que se obtiene un secado duro. Aquí se realizó una mezcla de un alquídico con una resina de melamina a una razón de 70% de resina alquídica con 30% de resina de melamina, y la formulación es la siguiente:

Materia Prima	Peso (g)
Resina corta de soya	: 53.5
Resina de melamina	: 23
Xilol	: 15
Aguarrás	: 46
Trietilamina	: 1.2
Cobalto	: 0.45
Silicona 1%	: 1.35

Evaluar el tiempo de curado a 120 °C por 30 min.

A continuación se presenta los tipos de secantes empleados para la elaboración de pinturas y barnices.

APÉNDICE D. LOS SECANTES

Uno de los principales componentes de las pinturas y las tintas son los agentes secantes, cuya función es reducir en forma notable el tiempo de secado al aire de aceites, barnices y resinas, mejorando la resistencia, dureza, flexibilidad y brillo de las películas obtenidas. El mecanismo por el cual ocurre esto, es el de una acción catalítica sobre la reacción entre el oxígeno del aire y los compuestos insaturados presentes en la película expuesta. Un balance apropiado de los distintos metales produce el secado en todo el espesor del recubrimiento, como resultado del endurecimiento por oxidación y polimerización del material ligante.

Los Octoatos.- Son sales metálicas del ácido 2-etil hexanoico disueltas en aguarrás u otros solventes adecuados a los distintos usos. De bajo color, olor suave y gran estabilidad, permiten alcanzar altas concentraciones de metal en productos que mantienen una gran uniformidad de calidad.

Entre estos secantes tenemos: Octoato de cobalto, Plomo, Calcio, Estroncio, Hierro, Zirconio, Manganeso, Cobre y Zinc.

En el cuadro N° 7, mostramos el contenido de metal de algunos secantes.

Cuadro N° 7

CONTENIDO DE METAL DE ALGUNOS SECANTES	
Secante	% de metal
Octoato de Cobalto	12
Octoato de Plomo	36
Octoato de Calcio	12
Octoato de Manganeso	10
Octoato de Estroncio	10
Octoato de Hierro	8

Acción de los secantes: Respecto a la actuación de los secantes, cabe indicar, que estos se diferencian, no solamente en cuanto a rapidez, sino en cuanto a distinto proceso de la desecación. Aquí veremos de algunos secantes:

El **Cobalto** es un activísimo agente de oxidación. Promueve el rápido secado de películas de aceites poliinsaturados y barnices o resinas a base de los mismos. Es prácticamente ineludible su uso si se desea obtener tiempos breves de secado al tacto. Para evitar el arrugado que podría producir el uso exclusivo de **secante de cobalto**, debe combinarse su uso con secantes de otros metales, que favorecen el secado en profundidad. Su color azul-violáceo produce un efecto de blanqueo óptico sobre los materiales a los que es agregado.

El **Plomo** ha sido durante mucho tiempo el complemento ideal del secante de cobalto. Poco activo para el secado de superficie, produce sin embargo un excelente secado a través del espesor de la película.

Los secantes de plomo tienen restricciones ecológicas, debido a la toxicidad del metal.

El **Calcio** utilizado separadamente, no tiene efecto alguno sobre la reacción del oxígeno del aire con los materiales polimerizables por oxidación.

Sin embargo, en combinación con otros secantes de plomo, cobalto y zirconio, produce una acción de refuerzo del efecto de éstos, consiguiéndose excelentes resultados con su uso.

Los secantes de **manganeso** tiene una actividad intermedia, son al mismo tiempo oxidantes y promotores de polimerización, es decir tienen las dos propiedades de secado. Cuando se emplean únicamente secantes de manganeso, se obtienen películas que son duras y muy brillantes. Empleado conjuntamente con secantes de plomo se producen películas duras, durables y fuertes. La combinación de secantes manganeso y plomo se emplea en esmaltes, pinturas para exteriores, acabados interiores y exteriores.

Se recomienda su uso en combinación con otras secantes.

Dosificación. - Los secantes actúan en pequeñas cantidades, y como punto de partida se recomienda las siguientes cantidades, calculadas en porcentaje, tomando como base sólidos de resina:

Cuadro N° 8. DOSIFICACIÓN	
Secante	% sobre sólidos de resina
Cobalto metálico	0.03 – 0.136
Plomo metálico	0,3 y 1,0
Calcio metálico	0,1 y 0,3
Manganeso metálico	0,02 y 0,06
Estroncio metálico	0,2 y 0,5
Cobre metálico	0,2 y 0,4

APÉNDICE E. CÓDIGO DE LOS EQUIPOS.

Aquí se muestran los códigos de los equipos que se requieren en una planta piloto para la fabricación de resinas alquídicas.

Cuadro N° 9. Código de los equipos.

CÓDIGO	NOMBRE DE LOS EQUIPOS
R-1	Reactor
M-1	Agitador reactor
M-2	Agitador del tanque dilución
E-1	Columna de fraccionamiento
E-2	Condensador total
D-1	Decantador automático
F-1	Tanque de dilución
F-2	Tanque de almacenamiento

APÉNDICE F. SELECCIÓN Y ESPECIFICACIONES DE LOS EQUIPOS

• Equipos de Proceso

Los equipos utilizados para la elaboración de las resinas alquídicas y otros tipos de resinas tales como poliéster, epóxicos etc, emplean como material acero inoxidable; aquí mostraremos algunas propiedades que fueron obtenidas de MARISMINOX S.L.(suministradores de acero inoxidable) y del libro John Perry, pág. 701, tabla 3.

Cuadro N° 10. Especificaciones del reactor.

PROPIEDADES DEL ACERO INOX. 316	
Composición nominal %	Fe, Cr 18, Ni 11, Mo 3, C 0.08
Conductividad térmica	120 Btu/hr.ft ² °F.pulg (0 – 300 °C)
Esfuerzo de tensión	90,000 lb/pulg ²
Punto de fusión °C	1370-1400
Resistencia a la tracción	460 – 860 Mpa
ESPECIFICACIONES DEL REACTOR	
Identificación : Item Reactor	
Código : R-1	Fecha : 10-05-04
Cantidad : 1	Por : ICCA
Función	: Reactor para la formación de alcoholisis y polimerización
Operación	: Batch
Tipo	: Tanque cilíndrico
Material	: Acero inoxidable 316
Condiciones de diseño	
Presión	: 5 mm de vacío – 50 psig
Temperatura	: 300 °C
Encamisado	: 150 psig a 230 °C 5 mm de vacío a 30 °C
Capacidad:	17 gal = 0.0643 m ³

DIMENSIONES DEL REACTOR			
Dimensiones (metro)	Diámetro	Altura	Espesor de pared
	0.392	0.533	3/16 “
Area de encamisado (ft ²)	A₀	A_i	
	6.9	6.9	
Secciones (ft ²)	Alt. superior	Alt. inferior	Fondo
H (pulgada)	8.5	7.5	5
πDH	2.8	2.5	1.7
Observaciones: El reactor tiene dispositivo para termocupla, agujero de hombre, válvula de seguridad, deflectores, aislamiento, tubos, tuberías de acero, válvulas para descargar la resina.			

Cuadro N° 11. Especificaciones del agitador.

AGITADOR	
Identificación : Item Agitador	
Código : M-1	Fecha : 10-05-04
Cantidad : 1	Por : ICCA
Función :	Agitar la mezcla presente en el reactor
Tipo :	Turbina
Material :	Acero inoxidable 316
Motor :	0.11 hp
Rev/ hr :	18420
Diámetro :	0.196 m

Cuadro N° 12. Especificaciones de la columna de fraccionamiento

COLUMNA DE FRACCIONAMIENTO	
Identificación: Item Columna de Fracc.	
Código : E-1	Fecha : 10-05-04
Cantidad : 1	Por : ICCA
Función:	Esta columna es utilizada para condensar los productos mas pesados y como medio de enfriamiento es el medio ambiente.
Tipo :	Vertical
Material :	Acero inoxidable 316
Dimensiones	
Diámetro :	3 plg: 0.078 m
Altura :	1.5 pie : 0.46 m
Espesor :	3/16 plg.
Area (πDH) :	1.21 pie ² de superficie.

Cuadro N° 13. Especificaciones del condensador total.

CONDENSADOR TOTAL	
Identificación: Item Columna de Fracc.	
Código : E-2	Fecha : 10-05-04
Cantidad : 1	Por : ICCA
Función :	Vapor circulante dentro de los tubos, agua de enfriamiento en el exterior en contracorriente y de una sola pasada.
Tipo :	Horizontal
Material :	Acero inoxidable 316
Dimensiones	
Diámetro de la cámara:	3 plg. DI
Largo de los tubos :	1.65 pie
Diámetro tubos :	1/2 plg. 16 BWG
Área de Int. Calor :	2.8 pie ²
Numero de tubos :	13

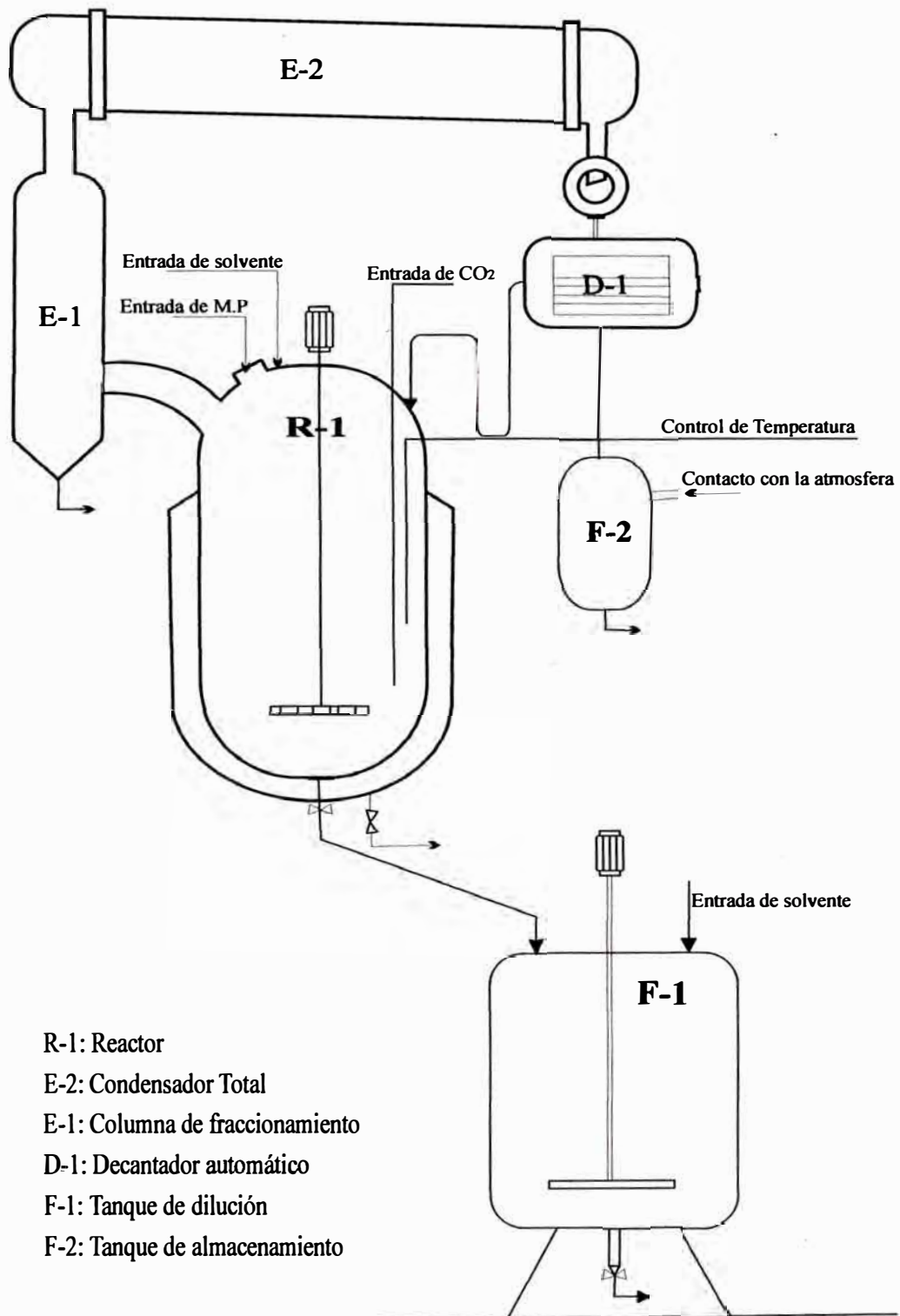
Cuadro N° 14. Especificaciones del decantador

DECANTADOR	
Identificación : Item Columna de Fracc.	
Código : D-1	Fecha : 10-05-04
Cantidad : 1	Por : ICCA
Función : Separación del agua formada de la reacción con el xilol	
Tipo : Cilindrito vertical	
Material : Acero inoxidable 304.	
Capacidad : 0.7 gal = 0.092 pie ³ = 0.0026 m ³	
Diámetro : 0.394 pie = 0.12 m	
Altura : 0.787 pie = 0.24 m	
Observación: El decantador es un tanque calibrado y consta de un visor de cristal.	

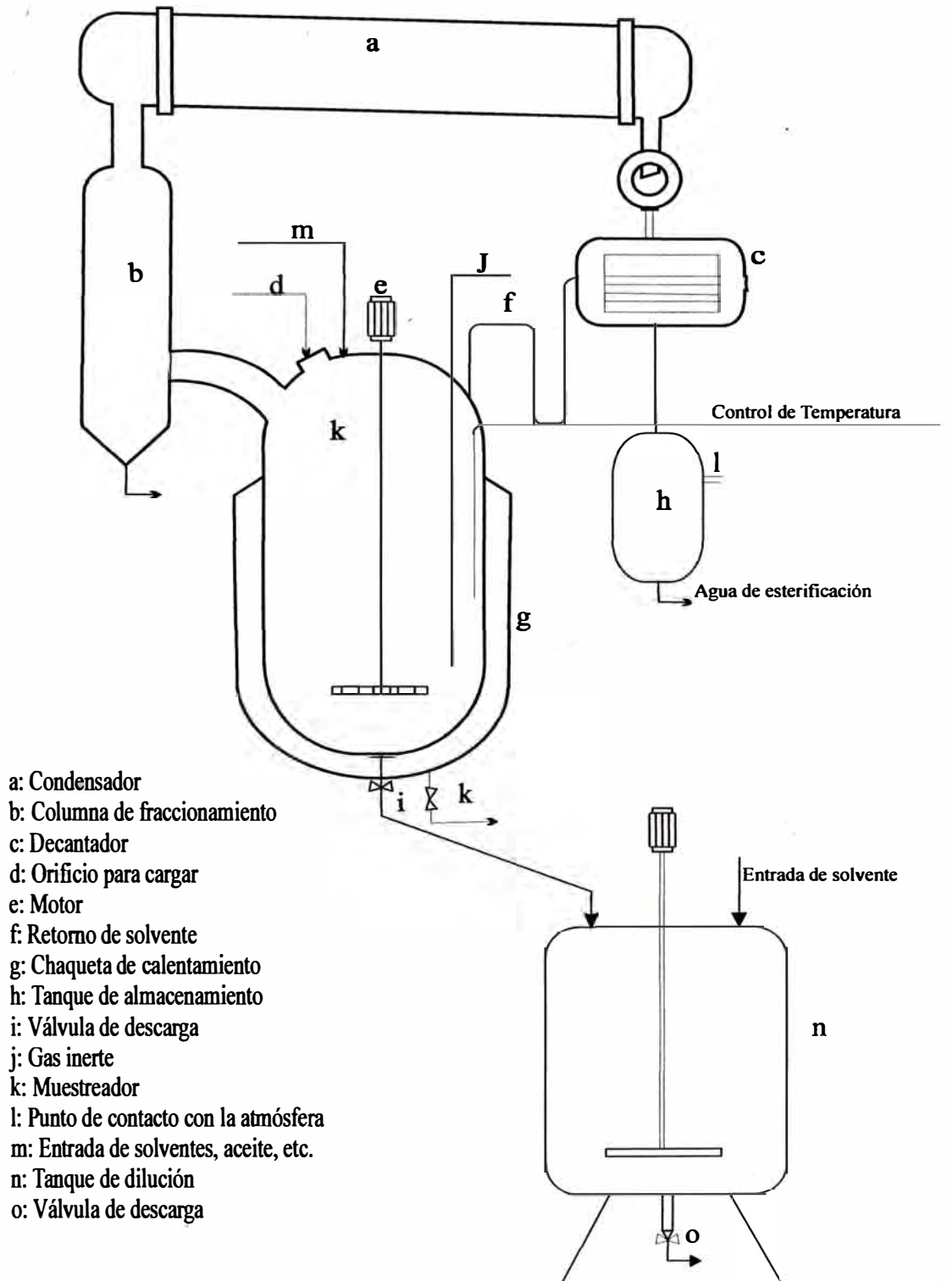
Cuadro N° 15. Especificaciones del tanque de dilución.

TANQUE DE DILUCIÓN	
Identificación : Item Tanque dilución	
Código : F-1	Fecha : 10-05-04
Cantidad : 1	Por : ICCA
Función : Diluir la resina a las especificaciones requeridas	
Tipo : Vertical	
Material : Acero inoxidable 316	
Capacidad : 35 gal = 4.68 pie ³ = 0.1325 m ³	
Diámetro : 1.66 pie = 0.505 m	
Altura : 2.17 pie = 0.662 m	
Observaciones : El tanque de dilución cuenta con un agitador de :	
Motor : 0.13 hp	
Diámetro de turbina : 0.82 pie = 0.25 m	

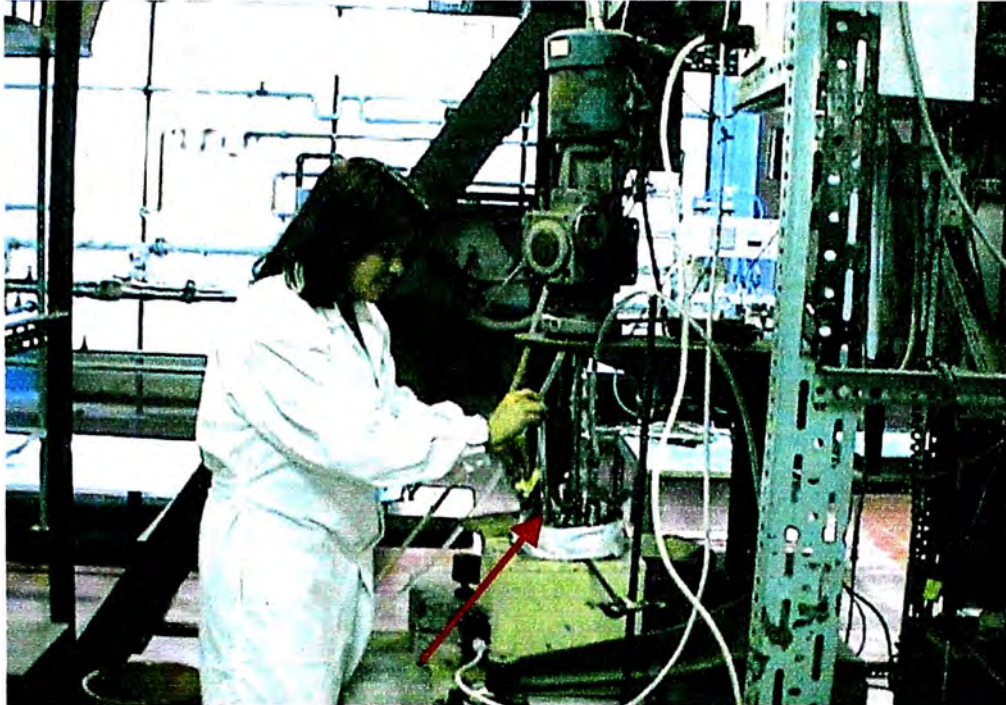
DIAGRAMA DEL EQUIPO PILOTO CODIFICADO SEGÚN EL APÉNDICE E



**APÉNDICE G : DIAGRAMA DE PROCESO DEL EQUIPO
UTILIZADO EN LA FABRICACIÓN DE LAS
RESINAS ALQUÍDICAS**

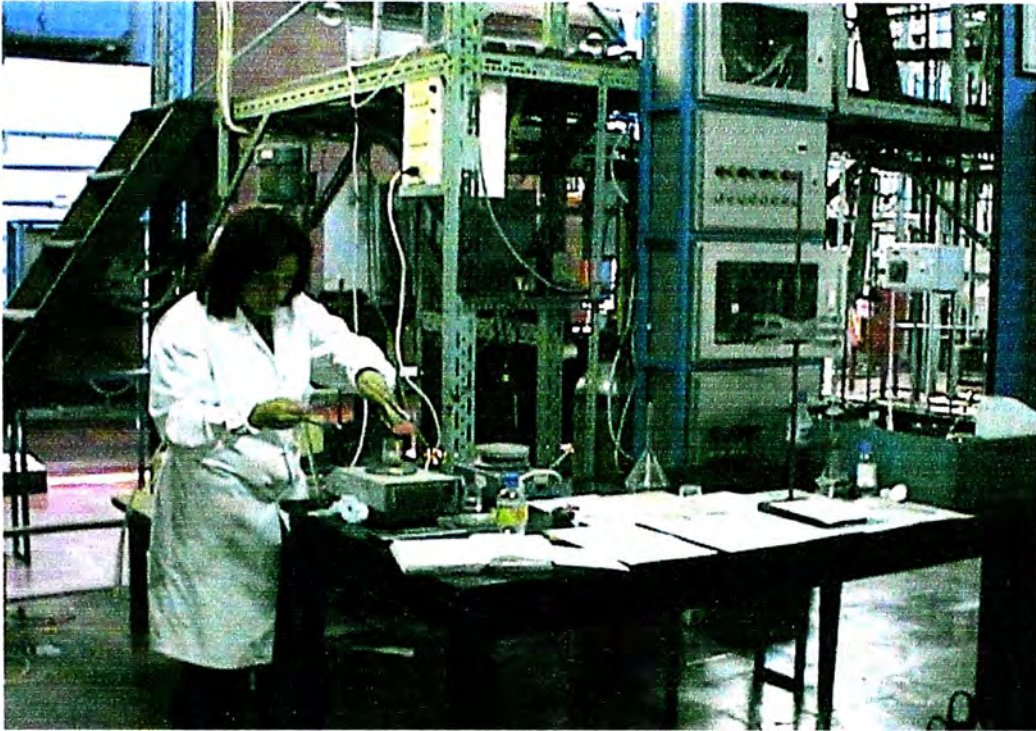


APÉNDICE H. FOTOGRAFÍAS DE LAS PRUEBAS REALIZADAS



Cuando la temperatura llega a 210 °C, se saca muestra de resina, para analizar su avance de la reacción, mediante análisis de acidez, viscosidad y color.

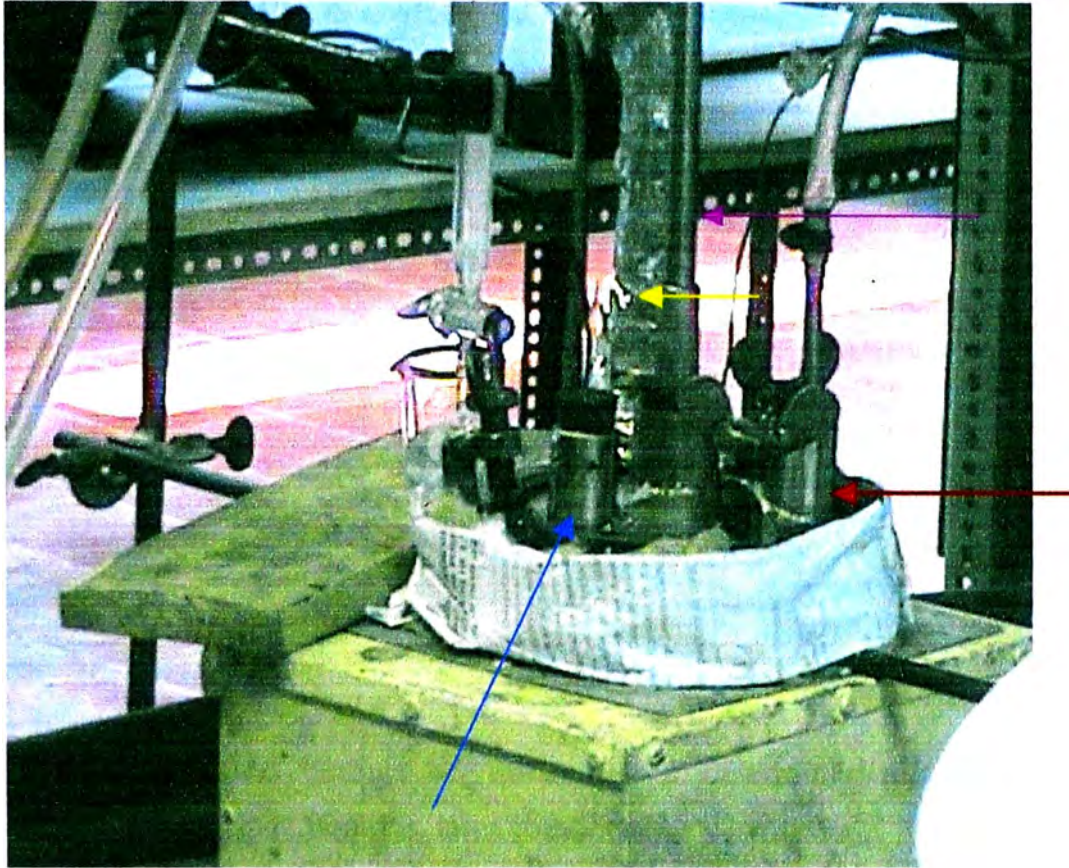




Aquí se pesa la muestra y se diluye con aguarrás o xilol dependiendo el tipo de la resina, si es una resina media de soya se le diluye primero al 50 % y conforme avanza la polimerización se lleva al 40 %.



Hay que tener mucho cuidado al pesar la muestra, limpiar la balanza si ha caído algo de muestra, el peso de la muestra debe ser preciso y así evitar valores de viscosidad y acidez erróneos.

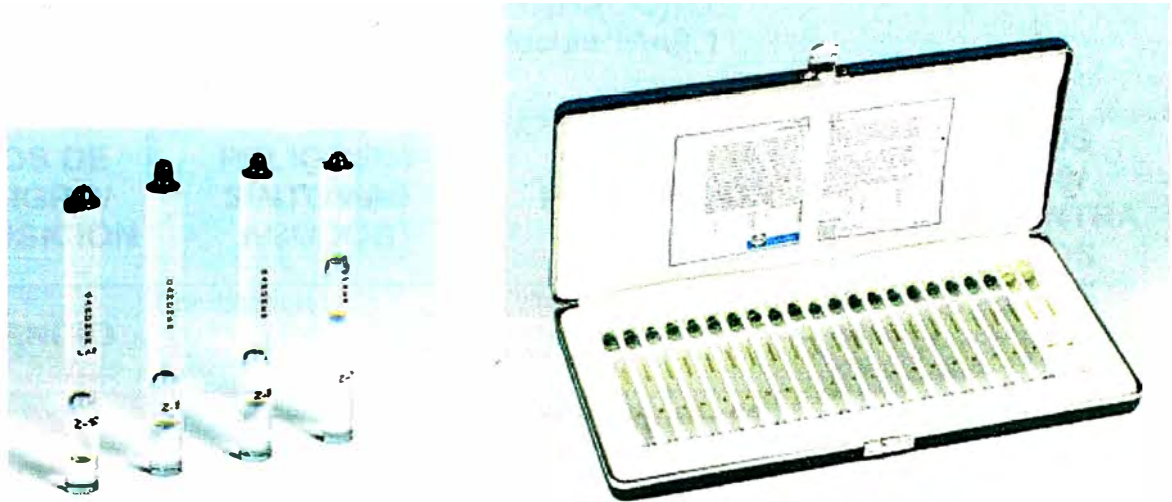


La línea azul indica ingreso de materia prima y toma de muestra.
La línea roja es el ingreso de CO_2
La línea fucsia es donde se encuentra el agitador y en la línea amarilla indica el ingreso de la columna de fraccionamiento allí descansa el condensador.



Multipunto digital

VISCOSÍMETRO TUBOS GARDNER



Los viscosímetros de burbuja se utilizan para determinar rápidamente la viscosidad cinemática de líquidos tales como resinas y barnices.

El tiempo requerido para una burbuja de aire para levantarse es directamente proporcional a la viscosidad del líquido - cuanto más rápidas son las subidas de la burbuja, más baja es la viscosidad.

FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD QUÍMICA

ANHIDRIDO FTALICO

ICSC: 0315

Anhídrido del ácido 1,2-bencenodicarboxílico
 $C_8H_4O_3$ / $C_6H_4(CO)_2O$
 Masa molecular: 148.1

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Combustible.	Evitar las llamas.	Agua pulverizada, espuma, polvo, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Las partículas finamente dispersas forman mezclas explosivas en el aire.	Evitar el depósito del polvo; sistema cerrado, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión del polvo.	
EXPOSICION		¡EVITAR LA DISPERSION DEL POLVO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	
•	Tos. Dolor de garganta. Sibilancias.	Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Posición de semiincorporado. Proporcionar asistencia médica.
• PIEL	Enrojecimiento. Dolor.	Guantes protectores. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar y lavar la piel con agua y jabón. Proporcionar asistencia médica.
• OJOS	Enrojecimiento. Dolor.	Gafas ajustadas de seguridad, o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
• INGESTION	Dolor abdominal.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. NO provocar el vómito. Dar a beber agua abundante. Proporcionar asistencia médica.

D A T O S I M P O R T A N T E S	<p>ESTADO FISICO: ASPECTO: Cristales brillantes, blancos, de olor característico.</p> <p>PELIGROS FISICOS: Es posible la explosión del polvo si se encuentra mezclado con el aire en forma pulverulenta o granular.</p> <p>PELIGROS QUIMICOS: La sustancia se descompone en contacto con agua caliente, produciendo ácido ftálico. Reacciona con oxidantes fuertes, ácidos fuertes, bases fuertes y agentes reductores. Reacciona violentamente al calentar intensamente con óxido de cobre o nitrito sodico, originando peligro de explosión. Ataca a muchos metales en presencia de agua.</p> <p>LIMITES DE EXPOSICION: TLV: 1 ppm; SEN; A4; (ACGIH 2003). MAK: IIb (véanse Notas); Sa (sensibilización de las vías respiratorias); (DFG 2003).</p>	<p>VIAS DE EXPOSICION: La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACION: Puede alcanzarse rápidamente una concentración nociva de partículas suspendidas en el aire al dispersar, especialmente en estado de polvo.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION: La sustancia irrita fuertemente los ojos, la piel y el tracto respiratorio.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA: El contacto prolongado o repetido puede producir sensibilización de la piel. La exposición a inhalación prolongada o repetida puede originar asma (véanse Notas).</p>
PROPIEDADES FISICAS	<p>Punto de ebullición: 284°C (sublima) Punto de fusión: 131°C Densidad: 1.53 g/cm³ Solubilidad en agua: reacciona lentamente Presión de vapor, Pa a 20°C: <0.3</p>	<p>Densidad relativa de vapor (aire = 1): 5.1 Punto de inflamación: 152 °C c.c. Temperatura de autoignición: 570°C Limites de explosividad, % en volumen en el aire: 1.7-10.4 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1.6</p>

PENTAERITRITOL TÉCNICO

INFORMACIÓN DEL PRODUCTO

DESCRIPCIÓN

- Cristales Blancos
- Inodoros
- No Higroscópicos

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

	Rango - Valor	Valor Típico
Contenido de Monopentaeritritol (% peso)	88 +/-2	88.0
Contenido de Dipentaeritritol (% peso)	14 max.	9.0
Contenido de Hidróxilo (%)	47 min.	49.0
Punto de Fusión (°C)	230 min.	240
Humedad (% peso)	0.50 max.	0.30
Color (Ftalato)	2 max.	2
Cenizas (% peso como Formiato de Sodio)	0.02 max.	0.01

PROPIEDADES FÍSICAS.

DENSIDAD APARENTE APROXIMADA : 0,7 – 0,8 GR/CC.

TEMPERATURA DE EBULLICIÓN A 30 MMHG: 276 °C

PUNTO DE INFLAMACIÓN APP. DEL POLVO : 450 °C.

PROPIEDADES QUÍMICAS IMPORTANTES.

EL PENTAERITRITOL ES UN POLIALCOHOL QUE POSEE COMO MÍNIMO CUATRO GRUPOS -HIDROXILOS ESTERIFICABLES. SE DESTACA POR LAS SIGUIENTES CARACTERÍSTICAS IMPORTANTES:

- ALTO PUNTO DE FUSIÓN
- BUENA ESTABILIDAD TÉRMICA
- BAJA SOLUBILIDAD EN AGUA
- ESTRUCTURA SIMÉTRICA.

PRINCIPALES APLICACIONES DEL PENTAERITRITOL

- **RECUBRIMIENTOS:**

El Pentaeritritol se usa en la fabricación de resinas alquídicas que, posteriormente se utilizan en pinturas decorativas y de protección industrial. Estos recubrimientos se distinguen por su mayor viscosidad, poder de dilución, resistencia a la intemperie y a la humedad. Otras ventajas importantes son:

- Excelente brillo y retención del mismo
- Dureza y durabilidad de la película
- Rapidez de secado y buena brochabilidad.

Como poliol, mejora notablemente las características de los ésteres de colofonia usados en pinturas, barnices, lacas, adhesivos y masillas. Los resultados originan productos de mayor dureza, buen brillo y poder de relleno. También el Pentaeritritol, es una excelente materia prima en el desarrollo de nuevas tecnologías ecológicas como son las pinturas acuosolubles.

- **MINERÍA**

A través de una reacción de nitración de monopentaeritritol de alta pureza , se obtiene tetranitrato de Pentaeritritol o Pentrita (PETN), que es un explosivo de alto poder detonante con numerosas aplicaciones industriales, siendo ampliamente usado en la minería.

- **ESTABILIZANTES PARA PVC**

El Pentaeritritol en polvo es especialmente usado en compuestos de PVC, por su acción sinérgica con estabilizantes de calcio - zinc.

Esta combinación constituye una buena alternativa atóxica comparada con los sistemas estabilizantes tradicionales tóxicos de plomo y cadmio.

- **LUBRICANTES SINTÉTICOS**

Los ésteres formados por ácidos grasos y Pentaeritritol , se usan como aditivos de lubricantes. Estos productos se distinguen por su alta estabilidad térmica.

El ester-oil de Pentaeritritol y ácidos carboxílicos, son utilizados en sistemas de lubricantes de refrigeración libres de CFC

CGE01 - 07/02

DESCRIPCIÓN

El MONOETILENGLICOL (MEG) es el más sencillo de los etilenglicoles y es producido por la reacción de agua con óxido de eteno. Al reaccionar el MEG con óxido de eteno se produce el DIETILENGLICOL (DEG) y a partir de éste, cuando se adiciona más óxido de eteno, se llega al TRIETILENGLICOL (TEG). El esquema de las reacciones de obtención de estos compuestos y su estructura molecular se muestran en la Figura 1.

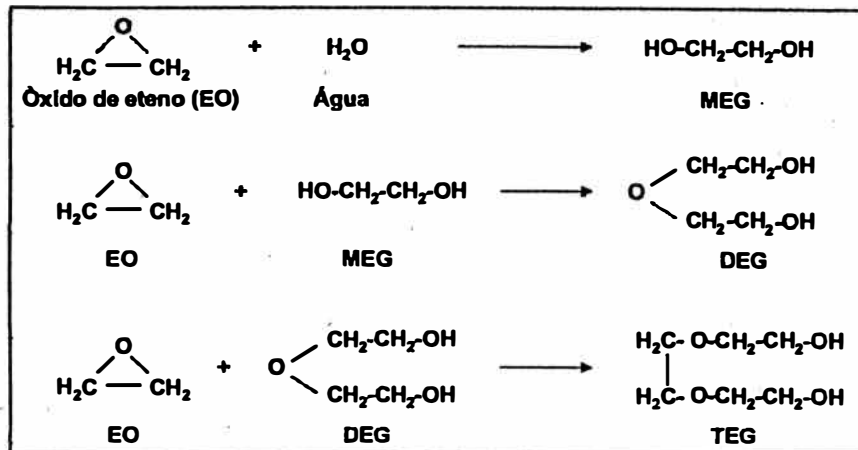


Figura 1 - Esquema de formación de etilenglicoles

OXITENO produce los siguientes tipos de etilenglicoles:

PRODUCTO	Nº CAS ¹
MONOETILENGLICOL GRADO FIBRA (MEG-GF)	107-21-1
MONOETILENGLICOL H (MEG-H)	107-21-1
MONOETILENGLICOL GRADO INDUSTRIAL (MEG-GI)	107-21-1
MONOETILENGLICOL GRADO CAPACITOR (MEG-GC)	107-21-1
DIETILENGLICOL (DEG)	111-46-6
TRIETILENGLICOL (TEG)	112-27-6

Los etilenglicoles son líquidos lípidos, incoloros, inodoros y mezclables con agua en cualquier proporción.

Otras denominaciones:

MONOETILENGLICOL: Etilenglicol; Glicol Etilénico; 1,2-Etanodiol

DIETILENGLICOL: Diglicol; Éter Dihidroxi Dietílico; 2,2-Oxidietanol

TRIETILENGLICOL: Triglicol; 2-(2' hidroxí etoxi etanol)

APLICACIONES

Poliéster

Se producen fibras, hilos, películas y resinas de poliéster a partir de la reacción de MONOETILENGLICOL con ácidos dibásicos y sus ésteres, tales como el ácido tereftálico, oxálico, succínico, glutámico, adípico y otros.

Las fibras de politereftalato de MONOETILENGLICOL son ampliamente utilizadas en la industria textil y conocidas comercialmente como: Tergal[®], Terilene[®], Dacron[®] y Trevira[®], entre otras.

¹ CAS: Chemical Abstracts Society

CGE01 – 07/02

Las películas de poliéster, debido a su elevada resistencia mecánica, excelentes propiedades dieléctricas y baja higroscopicidad, son utilizadas para la producción de películas fotográficas, cintas magnéticas y embalajes.

El MONOETILENGLICOL es empleado en la síntesis del tereftalato de polietileno (PET), material que posee amplia aplicación en empaques de alimentos y bebidas carbonatadas, entre otras.

Resinas

El MONOETILENGLICOL es utilizado en la síntesis de resinas de poliéster insaturado, alcídicas, de ésteres de brea y poliuretánicas. Actúa como agente de coalescencia y anticongelante en resinas emulsionadas. Con ácido adípico y otros glicoles, sintetiza caucho con alta resistencia química y a la abrasión.

Las resinas producidas a partir del ácido oleico y MONOETILENGLICOL, conocidas como resinas alcídicas, son bastante utilizadas en la industria de pinturas y barnices.

El DIETILENGLICOL y el TRIETILENGLICOL son utilizados en la síntesis de resinas alcídicas y de poliéster saturado e insaturado. El DIETILENGLICOL es utilizado en la síntesis de resinas poliuretánicas, como agente de coalescencia, anticongelante en emulsiones de polímeros y/o extensor de cadenas, homopolímeros acrílicos y auxiliar de dispersión y humectación en resinas de poliéster insaturado.

Agentes de síntesis

El DIETILENGLICOL y el TRIETILENGLICOL pueden ser empleados como intermediarios de síntesis. Los ésteres del DIETILENGLICOL son empleados como emulsionantes.

Los ésteres del DIETILENGLICOL y TRIETILENGLICOL con ácidos grasos (oleico, esteárico, láurico, etc.) son empleados como emulsionantes y plastificantes de polímeros.

Agentes humectantes y plastificantes

El MONOETILENGLICOL y el DIETILENGLICOL, pueden ser utilizados como agentes humectantes y plastificantes en la industria de celofán, colas y adhesivos, textiles, tintas de impresión, cuero, cosméticos, papel y productos farmacéuticos.

Aditivos para enfriamiento

El MONOETILENGLICOL es utilizado en circuitos de refrigeración industrial y de enfriamiento de motores de combustión interna con la finalidad de elevar el punto de ebullición y reducir el punto de congelación de la solución utilizada. El MONOETILENGLICOL, para esta aplicación debe recibir aditivos de un sistema anticorrosivo, para impedir la corrosión del sistema por el agua.

El DIETILENGLICOL puede ser utilizado en formulaciones de anticongelante en la proporción de hasta un 10%, al lado del MONOETILENGLICOL. Las varias relaciones cuantitativas entre estos componentes encuentran aplicaciones específicas en el campo de la refrigeración industrial.

Aditivo para cemento

El DIETILENGLICOL puede ser utilizado como aditivo auxiliar en la molienda del cemento. Su utilización, en proporciones extremadamente económicas, produce resultados significativos. Aumenta la producción horaria de cemento, sin aumentar la demanda energética del sistema.

Fluidos de freno

El DIETILENGLICOL y el TRIETILENGLICOL pueden ser utilizados como solventes secundarios en formulaciones de líquido para frenos. Presentan, además, la propiedad de evitar el entumecimiento excesivo de los cauchos del sistema hidráulico.

Otras aplicaciones

Los etilenGLICOLEs también pueden ser utilizados en la formulación de tintas de impresión, en la producción de condensadores electrolíticos (MEG-GC), en el tratamiento de gases, en la formulación de fluidos hidráulicos resistentes al fuego, en la formulación de aceites para procesos, en la formulación de pulidores para superficies, en formulaciones de defensivos agrícolas, en la extracción de solventes, en la fabricación de pastas pigmentadas y mezcla para paredes y en la síntesis de explosivos.

CGE01 – 07/02

PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS⁽¹⁾

	MEG GF	MEG H	MEG GI	MEG GC	DEG	TEG
Apariencia a 25 °C	líquido	líquido	líquido	líquido	líquido	líquido
Color Pt-Co a.25°C	5 máx.	5 máx.	10 máx.	10 máx.	15 máx.	50 máx.
Color Pt-Co, tras calentamiento de 4h con HCl	20 máx.	20 máx.	-	-	-	-
Color Pt-Co, tras calentamiento de 4h.	15	15	-	15	-	-
Material en suspensión	SL ²	SL ²	SL	SL	SL	SL
Densidad, 20/20°C						
mín.	1,1151	1,1151	1,1151	1,1151	1,117	1,124
máx.	1,1156	1,1156	1,1156	1,1156	1,120	1,126
Máximo tenor de agua (%p)	0,06	0,06	0,3	0,1	0,1	0,1
Rango de Destilación a 760mmHg (°C)						
PIE, mín.	196,0	196,0	194,0	194,0	242,0	-
PS, máx.	199,0	199,0	199,0	199,0	250,0	-
5%, mín.	-	-	-	-	243,5	275,0
95%, máx.	-	-	-	-	247,5	295,0
95%-5%, máx.	1,0	1,0	-	-	-	-
Acidez, como ácido acético (ppm)	20 máx.	20 máx.	50 máx.	-	50 máx.	100 máx.
Aldehídos, como acetaldehído (ppm)	8 máx.	8 máx.	50 máx.	-	-	-
Aldehídos combinados como acetaldehído (ppm)	20 máx.	20 máx.	-	-	-	-
Hierro (ppm)	0,1 máx.	0,1 máx.	-	0,1 máx.	-	-
DIETILENGLICOL (ppm)	150 máx.	150 máx.	-	-	-	-
TRIETILENGLICOL (%p).	-	-	-	-	-	98,5 mín
Tiempo de Permanganato (minutos)	20	20	-	-	-	-
Cenizas, (ppm),	-	-	50 máx.	-	50 máx.	50 máx.
Transmitencia UV (%T)						
220 nm	70 mín.	-	-	-	-	-
275 nm	90 mín.	-	-	-	-	-
350 nm	99 mín.	-	-	-	-	-
pH a 25°C y en sol. acuosa a 25 % p	6,5 - 7,5	6,5 - 7,5	-	-	-	-
Cloretos como Cl ⁻ (ppm)	-	-	-	0,1 máx.	-	-
Conductividad específica (µS/cm).	-	-	-	0,3 máx	-	-
Resistencia a la tensión de 1000V (mA)	-	-	-	5 máx.	-	-

NOTAS:

(1) Las características descritas anteriormente tienen sólo carácter informativo y pueden ser alteradas sin previo aviso. En caso de que sea necesario, consulte las especificaciones vigentes del producto o entre en contacto con OXITENO.

² SL = sustancialmente libre.

PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS PUROS

	MEG	DEG	TEG
Peso molecular	62,07	106,12	150,17
Presión de vapor a 20 °C (mmHg)	0,06	< 0.01	< 0.01
Punto de fulgor tanque abierto (°C)	115,5	143,3	165,5
Punto de congelación (°C)	- 15,6	- 10,5	- 7,2
Calor de combustión (kcal/mol)	- 283,2	- 567,0	- 850,0
Calor latente de vaporización a 760 mmHg (cal/g)	191	125	179
Calor específico a 20 °C (cal/g.°C)	0,561	0,551	-
Índice de refracción, n^2_0	1,4316	1,4475	1,4559

MANOSEO Y ALMACENAJE

Los etilenglicoles presentan baja volatilidad a la temperatura ambiente, por tanto los riesgos de intoxicación por inhalación de sus vapores son mínimos. Se deben evitar, sin embargo, exposiciones prolongadas o frecuentes en atmósferas saturadas con sus vapores.

Se recomienda evitar el contacto prolongado o reiterado con la piel y principalmente con los ojos.

Durante el manoseo, se recomienda el uso de guantes, delantal de PVC y anteojos de seguridad.

En caso de que ocurra contacto accidental se debe proceder de la siguiente forma

- ojos: lavarlos inmediatamente con agua en abundancia por 15 minutos, como mínimo;
- piel: lavar las partes afectadas con gran cantidad de agua y quitarse la ropa contaminada;
- ingestión: procurar auxilio médico con urgencia.

Los etilenglicoles, en condiciones normales de manejo y almacenamiento, no requieren cuidados especiales cuanto a los riesgos de explosión, polimerización e incendio. Presentan alto punto de fulgor, presión de vapor relativamente baja y no son corrosivos. Son de difícil combustión, pero se queman si envueltos por el fuego. Los agentes extintores son agua, polvo químico seco, dióxido de carbono y espuma.

Por ser líquidos higroscópicos, se recomienda el uso de atmósfera de gas inerte, preferiblemente nitrógeno, durante el almacenaje. Pueden ser almacenados en tanques de acero inoxidable, aluminio, polietileno y acero carbono revestido (resina Amercoat® 23 o Dimeticote® 4).

El plazo de validez de los productos a partir de la fecha de fabricación, si se los mantiene en el embalaje original y en condiciones adecuadas, es:

- MONOETILENGLICOL GF: 20 meses
- MONOETILENGLICOL H: 20 meses
- MONOETILENGLICOL GI y GC: 12 meses
- DIETILENGLICOL: 06 meses
- TRIETILENGLICOL: 24 meses

DOWTHERM A Synthetic Organic Heat Transfer Fluid

Saturated Vapor Properties of DOWTHERM A Fluid (SI Units)

Temp. °C	Vapor Pressure bar	Liquid Enthalpy kJ/kg	Latent Heat kJ/kg	Vapor Enthalpy kJ/kg	Vapor Density kg/m ³	Vapor Viscosity mPa·s	Vapor Thermal Cond. W/mK	Z _{correct}	Specific Heat (c _p) kJ/kg K	Ratio of Specific Heats c _p /c _v
15	0.00	4.9	407.2	412.1		0.0054	0.0075	1.000	1.044	1.050
65	0.00	88.1	380.9	469.1	0.0040	0.0063	0.0104	1.000	1.227	1.043
105	0.01	158.1	362.7	520.9	0.0341	0.0071	0.0129	0.999	1.366	1.038
155	0.06	251.2	341.5	592.7	0.2583	0.0080	0.0163	0.995	1.528	1.035
205	0.28	351.2	320.2	671.5	1.179	0.0090	0.0200	0.982	1.681	1.034
255	0.97	458.2	297.4	755.6	3.831	0.0100	0.0238	0.954	1.829	1.036
305	2.60	572.2	271.5	843.6	9.896	0.0110	0.0279	0.908	1.976	1.042
355	5.80	693.1	240.6	933.8	22.03	0.0122	0.0322	0.838	2.133	1.057
405	11.32	822.0	201.7	1023.7	45.17	0.0138	0.0368	0.740	2.333	1.094

Saturated Vapor Properties of DOWTHERM A Fluid (English Units)

Temp. °F	Vapor Pressure psia	Liquid Enthalpy Btu/lb	Latent Heat Btu/lb	Vapor Enthalpy Btu/lb	Vapor Density lb/ft ³	Vapor Viscosity cP	Vapor Thermal Cond. Btu/hr ft ² (F/ft)	Z _{correct}	Specific Heat (c _p) Btu/lb F	Ratio of Specific Heats c _p /c _v
60	0.000	2.5	175.1	177.6		0.0054	0.0044	1.000	0.250	1.050
120	0.003	26.2	167.3	193.5		0.0060	0.0055	1.000	0.279	1.045
300	0.64	103.0	148.0	251.1	0.0130	0.0079	0.0092	0.996	0.361	1.035
360	2.03	131.1	142.0	273.1	0.0388	0.0086	0.0106	0.989	0.385	1.034
420	5.38	160.6	135.8	296.3	0.0967	0.0092	0.0120	0.977	0.409	1.034
480	12.25	191.4	129.2	320.5	0.2100	0.0098	0.0135	0.959	0.433	1.035
540	24.72	223.5	122.1	345.5	0.4102	0.0105	0.0150	0.932	0.456	1.039
600	45.31	256.9	114.2	371.1	0.7389	0.0113	0.0166	0.895	0.480	1.045
660	76.89	291.7	105.3	397.0	1.254	0.0121	0.0183	0.848	0.505	1.055
720	122.7	327.9	95.0	422.9	2.045	0.0130	0.0200	0.789	0.534	1.073
780	186.4	365.9	82.5	448.4	3.270	0.0142	0.0219	0.714	0.571	1.108

For further information, call...

In the United States and Canada: 1-800-447-4369 • FAX: 1-989-832-1465

In Europe: +32 3 450 2240 • FAX: +32 3 450 2815

In the Pacific: +886 22 547 8731 • FAX: +886 22 713 0092

In other Global Areas: 1-989-832-1560 • FAX: 1-989-832-1465

www.dowtherm.com

NOTICE: No freedom from any patent owned by Seller or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Seller assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.

Published November 2001



Printed in U.S.A.

*Trademark of The Dow Chemical Company

NA/LA/Pacific: Form No. 173-01463-1101 A/M/S
Europe: CH-153-307-E-1101



DOWTHERM A

Synthetic Organic Heat Transfer Fluid—Liquid and Vapor Phase Data

DOWTHERM* A heat transfer fluid is a eutectic mixture of two very stable compounds, biphenyl (C₁₂H₁₀) and diphenyl oxide (C₁₂H₁₀O). These compounds have practically the same vapor pressures, so the mixture can be handled as if it were a single compound. DOWTHERM A fluid may be used in systems employing either liquid phase or vapor phase heating.

Recommended use temperature range:

Liquid phase: 15°C (60°F) to
400°C (750°F)

Vapor phase: 257°C (495°F) to
400°C (750°F)

Suitable applications: Indirect heat transfer

For health and safety information for this product, contact your Dow sales representative or call the number for your area on the second page of this sheet for a Material Safety Data Sheet (MSDS).

Typical Properties of DOWTHERM A Fluid[†]

Composition: Diphenyl Oxide/Biphenyl Blend

Color: Clear to Light Yellow

Property	SI Units	English Units
Freeze Point	12.0°C	53.6°F
Atmospheric Boiling Point	257.1°C	494.8°F
Flash Point ¹	113°C	236°F
Fire Point ²	118°C	245°F
Autoignition Temperature ³	599°C	1110°F
Density @ 25°C (75°F)	1056 kg/m ³	66.0 lb/ft ³
Surface Tension in Air @		
20°C (68°F)	40.1 Dynes/cm	40.1 Dynes/cm
40°C (104°F)	37.6 Dynes/cm	37.6 Dynes/cm
60°C (140°F)	35.7 Dynes/cm	35.7 Dynes/cm
Estimated Critical Temperature	497°C	927°F
Estimated Critical Pressure	31.34 bar	30.93 atm
Estimated Critical Volume	3.17 l/kg	0.0508 ft ³ /lb
Average Molecular Weight		166.0
Heat of Combustion	36,053 kJ/kg	15,500 Btu/lb

[†] Not to be construed as specifications

¹ SETA

² C.O.C.

³ ASTM E659-78

Saturated Liquid Properties of DOWTHERM A Fluid (SI units)

Temp. °C	Vapor Pressure bar	Viscosity mPa sec	Specific Heat kJ/kg K	Thermal Cond. W/mK	Density kg/m ³
15	0.00	5.00	1.558	0.1395	1063.5
65	0.00	1.58	1.701	0.1315	1023.7
105	0.01	0.91	1.814	0.1251	990.7
155	0.06	0.56	1.954	0.1171	947.8
205	0.28	0.38	2.093	0.1091	902.5
255	0.97	0.27	2.231	0.1011	854.0
305	2.60	0.20	2.373	0.0931	801.3
355	5.80	0.16	2.527	0.0851	742.3
405	11.32	0.12	2.725	0.0771	672.5

Saturated Liquid Properties of DOWTHERM A Fluid (English units)

Temp. °F	Vapor Pressure psia	Viscosity cP	Specific Heat Btu/lb °F	Thermal Cond. Btu/hr ft ² (°F/ft)	Density lb/ft ³
60	0.000	4.91	0.373	0.0805	66.37
120	0.003	2.12	0.396	0.0775	64.72
180	0.028	1.22	0.418	0.0744	63.03
240	0.16	0.81	0.441	0.0713	61.30
300	0.64	0.59	0.463	0.0682	59.51
360	2.03	0.45	0.485	0.0651	57.65
420	5.38	0.35	0.507	0.0620	55.72
480	12.25	0.28	0.529	0.0590	53.70
540	24.72	0.23	0.552	0.0559	51.57
600	45.31	0.19	0.575	0.0528	49.29
660	76.89	0.16	0.599	0.0497	46.82
720	122.7	0.14	0.627	0.0466	44.08
780	186.4	0.12	0.665	0.0436	40.93