

Tesis de Posgrado

Influencia de la colofonia en las propiedades de las resinas alquídicas

Haas, Hugo Augusto

1961

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Haas, Hugo Augusto. (1961). Influencia de la colofonia en las propiedades de las resinas alquídicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1072_Haas.pdf

Cita tipo Chicago:

Haas, Hugo Augusto. "Influencia de la colofonia en las propiedades de las resinas alquídicas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1072_Haas.pdf

FCENBA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

**Influencia de la colofonia
en las propiedades de las resinas alquídicas**

Hugo Augusto Haas

Resumen presentado para optar al

Título de Doctor en química

R. de Tesis: 1072

Año 1961

El presente trabajo tuvo por fin estudiar sistemáticamente la influencia que ejerce la colofonia sobre las propiedades generales de las resinas alquídicas, en especial se investigó cuál era la máxima cantidad de la misma que podría agregarse sin alterar las propiedades que hagan a las resinas, susceptibles de ser usadas en esmalte sintético para exterior.

En la primera parte se hace un tratamiento teórico en el que se detallan los fundamentos de la formación de películas protectoras en primer término, y luego la estructura, tipo y formulación de las resinas mencionadas. Se cuidó de incluir en la misma solamente lo esencial, tratando fundamentalmente de lograr una "puesta en materia" del lector. A su vez se hace mención a la colofonia en sí, dándose detalles de su obtención, estructura y posible influencia en las resinas alquídicas, teniendo en cuenta su constitución química y propiedades.

La parte experimental va precedida de una descripción de los métodos de fabricación más comunes, y se incluye un esquema y fotografía del equipo de laboratorio utilizado. Así mismo se hace mención de los instrumentos que se han usado durante las experiencias.

Se encaró la preparación de resinas alquídicas medianas, por considerarse las más representativas, desde que son el término medio entre las cortas y largas, y además las más usuales e indicadas para formular esmaltes para exterior.

La serie de resinas se comenzó incluyendo una resina existente en el mercado, el Beckosol 1534, que no contiene colofonia y que se consideró además como testigo en todas las observaciones realizadas.

Las preparaciones fueron hechas variando la cantidad de colofonia de modo de lograr resinas con 2,5; 5; 7,5; 10; 17; y 28% por ciento de la misma en los sólidos de las resinas. En todos los casos se procuró mantener el largo en aceite entre los límites del testigo. Los incrementos en el contenido de colofonia se hicieron a expensas del de anhídrido ftálico, excepción hecha del último miembro de la serie en donde hubo que disminuir necesariamente el largo para no apartarse del tipo fundamental de resina en estudio.

Se procuró en todos los casos lograr resinas que poseyeran viscosidades que se encuentren dentro de un mismo orden con el mismo contenidos en sólidos, de modo de obtener al aplicarlas a posteriori, con un mismo aplicador, iguales espesores de películas secas, a fin de hacer que los ensayos sean siempre comparativos.

Se incluyen las fórmulas de cada preparación y los gráficos que corresponden al desarrollo de las películas.

Durante la preparación de las diferentes resinas se tropezó con diversas dificultades a medida que la proporción de colofonia era mayor. Todas fueron solucionadas y se mencionan a continuación de cada preparación definitiva.

El aumento en la proporción de colofonia se acompañó invariablemente con dificultad en lograr la viscosidad deseada en un tiempo razonable. Esto llevó a la necesidad de incluir sustancias polimerizantes. Durante el curso de las experiencias se estudió asimismo la proporción óptima de polimerizantes.

Con toda la serie de resinas preparadas y la testigo, se realizaron los ensayos siguientes:

a) Resinas sin pigmentar:

- 1) Se midió el tiempo de secado usando diferentes secantes metálicos.
- 2) Se midió la elasticidad.
- 3) Se midió la adhesión.
- 4) Se midió la dureza, incluyéndose un gráfico comparativo.
- 5) Se estudió las resistencias de las películas al agua, solución jabonosa y solventes.

b) Resinas pigmentadas:

Con todas se elaboraron pinturas cuyas fórmulas se incluyen en colores blanco y verde con P.V.C. del orden de los esmaltes sintéticos y una blanca de alto P.V.C. Con ellas se repitieron todos los ensayos realizados en a, y se sumaron los siguientes:

- 6) Se observó la diferencia en brillo y color.
- 7) Se observó la resistencia al exterior.

De los ensayos realizados se sacaron conclusiones que figuran comentadas y que se extractan a continuación:

Influencia de la colofonia sobre la:

- 1) Procesabilidad: necesidad de polimerizantes.
- 2) Secado: normal hasta 10 %. Luego se retarda.
- 3) Resistencias al agua y jabón: levemente mejoradas hasta 5% luego decrecen.
- 4) Elasticidad: disminuye al aumentar la cantidad de colofonia.
- 5) Adhesión: disminuye al aumentar la cantidad de colofonia.
- 6) Dureza: aumenta al aumentar la cantidad de colofonia.
- 7) Resistencia al exterior: disminuye al aumentar la cantidad de colofonia. No más de 2,5 % puede aconsejarse a fin de mantener buen comportamiento.
- 8) Amarilleamiento: aumenta con la colofonia.

Hugo A. Haas

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Influencia de la colofonia
en las propiedades de las resinas alquídicas.

Hugo Augusto Maas

Tesis presentada para optar al
Título de Doctor en Química

TESIS: 1072

Año 1961

1) GENERALIDADES

OBJETOS Y TRABAJOS ANTERIORES:

El presente trabajo tiene por objeto realizar un estudio sistemático de la influencia que ejerce la colofonia en las propiedades de las resinas alquídicas, especialmente se desea conocer hasta que proporción puede ser incluida en resinas que serán empleadas en la elaboración de esmaltes sintéticos para exterior, sin que se alteren las cualidades de alta resistencia al cuarteo, pérdida de brillo, tizado, decoloración etc. por su puesto también se observará la influencia sobre otros parámetros como elasticidad, dureza, adhesión, resistencia a los agentes químicos etc.

Se elige un alquid mediano para realizar las preparaciones ya que este tipo de resinas es el más ampliamente usado en nuestro país para llenar los requisitos del mercado consumidor de esmaltes sintéticos y representa por otra parte una situación promedio respecto a los largos y cortos.

Puede encontrarse dentro de la bibliografía especializada, infinidad de referencias en el empleo de tan singular materia prima en resinas alquídicas. Todas estas referencias son trabajos aislados con resinas particulares hechas pensando en propiedades que llenen objetivos inmediatos de aplicación. Estas referencias realmente engrosan la "cultura" del especialista creándole más que un conocimiento, una conciencia de la influencia ejercida dentro de la estructura y comportamiento de las resinas modificadas.

TEORIA

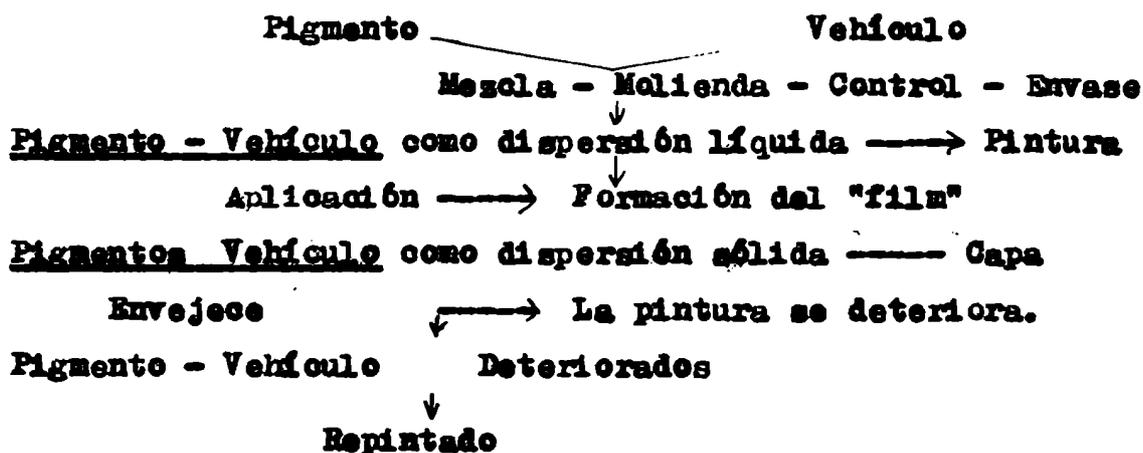
1) FUNDAMENTOS DE LA FORMACION DE PELICULAS PROTECTORAS:

Gran variedad de materiales son comunmente usados en la producción de películas protectoras. Entre las transparentes podemos incluir aceites secantes, barnices, resinas sintéticas, alto polimeros, etc. Usualmente estas sustancias se disuelven en solventes volátiles que proporcionan las propiedades necesarias para su aplicación a pincel, rodillo, soplete, inmersión u otro método. A algunas se agregan secantes metálicos (jabones) que acortan el tiempo necesario para el pasaje del estado líquido al sólido. Entre todas se dispone de las que cambian al estado sólido a temperatura ambiente o que necesitan ser horneadas a temperaturas mayores.

Las películas opacas se logran añadiendo pigmentos a los anteriores materiales. Estos pigmentos son insolubles en el "Barniz" (nombre genérico que se da al medio transparente que sirve de vehículo) y poseen diferente índice de refracción que el mismo.

Quando se aplica una pintura, los solventes se evaporan, el vehículo une las partículas de pigmentos formando una capa continua produciéndose entonces el cambio de estado por algunas de las formas que consideraremos en adelante.

Ciclo de una pintura



MANERAS O FORMAS DE FORMACION DE PELICULAS PROTECTORAS:

Pueden considerarse tres principales formas, de pasar de una película líquida a una sólida:

- 1) Evaporación de solvente
- 2) Oxidación
- 3) Polimerización

///

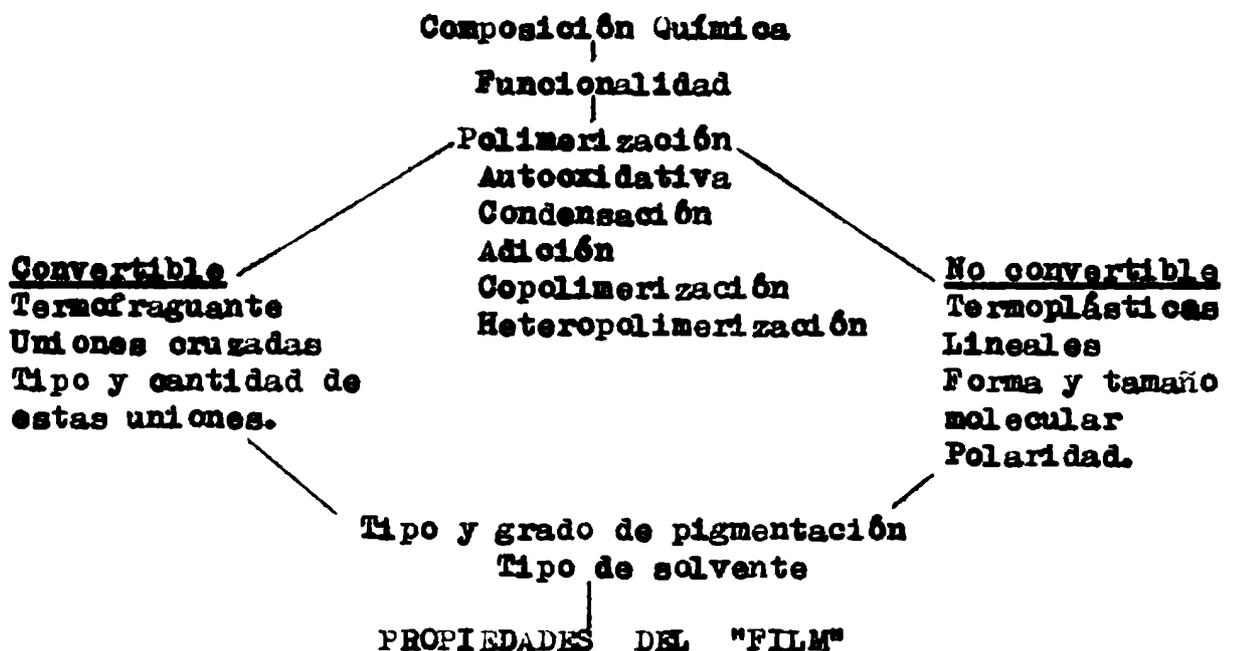
El primero puede ejemplificarse con una solución de gomalaca en alcohol que aplicada en capa delgada "seca" al evaporarse el solvente proporcionando una película continua de gomalaca. Lo mismo puede aplicarse a barnices nitrocelulósicos, polivinílicos, etc.

El segundo se ilustra con el secado del aceite de lino. Una capa fina de aceite absorbe oxígeno del aire y cambia del estado líquido aceite de lino al sólido linolina. Como resultado de la oxidación de estos materiales se forman uniones entre dos o más moléculas produciéndose polímeros. El proceso se conoce como polimerización autooxidativa y se trata más adelante.

El caso tercero es el designado por polimerización pero vemos que aún en el segundo existe un fenómeno de polimerización. Existen otros dos tipos además del mencionado y que son: Polimerización por condensación y adición. Polimerización por condensación ocurre por ejemplo cuando películas de resinas de urea, melamina o fenol y formaldehído solas o mezcladas con alquídicas son horneadas entre 100 y 200°C. En estos procesos generalmente una molécula pequeña se desprende (en este caso agua) por reacción entre dos moléculas del material, produciéndose entre ellas una unión química. Por adición polimerizan moléculas no saturadas como estireno o cloruro de vinilo activadas por catalizadores convenientes para formar moléculas de cadenas largas.

En el cuadro siguiente se especifican los fundamentos en que se basa el estudio de la formación de películas protectoras y que será también guía en la exposición siguiente:

FUNDAMENTOS DE LA FORMACION DE PELICULAS PROTECTORAS



Resistencia a: Acidez, álcalis, grasas, solvente
agua. Permeabilidad
Descoloración con el calor y tiempo.
Descomposición por oxidación

Adhesión, dureza, flexibilidad
Resistencia al impacto y abrasión
Fluidez, nivelado
Color
Opacidad
Brillo

Los tres fundamentos de acuerdo al cuadro:

- 1) Composición química.
- 2) Funcionalidad.
- 3) Tipo y grado de polimerización.

Están correlacionadas ya que el grado de funcionalidad depende del número de ciertos grupos reactivos de acuerdo a cada estructura química particular y la posibilidad de polimerizar depende del tipo y arreglo de estos grupos reactivos. A pesar de esto cada una tiene su significación particular:

Así el tipo de arreglo en la molécula de las diferentes átomos o grupos de átomos determina si el compuesto es un hidrocarburo, un éster, una amina, etc. Eligiendo convenientemente entre esta enorme variedad de posibilidades, se pueden lograr determinadas reactividades o resistencias. Así por ejemplo las resinas alquídicas que contienen uniones de éster serán más sensibles a los álcalis que las epoxis que contienen las de éter. La funcionalidad indica si un determinado material puede o no ser polimerizado y también en caso que sí, que tipo de polímero puede resultar, esto es: convertible o no convertible. Así todo punto de reactividad dentro de la molécula a través del cual se la puede unir con otra, se puede concebir como de funcionalidad portencial. Desde el momento en que el grado de polimerización determina el tamaño y peso molecular del polímero hay que concluir que esta es otra de los fundamentos en la formación de "films". El estireno monómero es un líquido volátil mientras que el poliestireno es un sólido tenaz y rígido. A mayor polimerización corresponde generalmente materiales más tenaces y duros. Poco afortunadamente las alto polímeros son mucho más insolubles o sus soluciones son mucho más viscosas que las de polímeros de grado menor. Esto lleva a usar solventes de mayor solvencia y soluciones de menor contenido en sólidos, lo que implica menor espesor de película, etc. etc. y todo ello un aumento muchas veces fuera de lo lógico, en el costo en la aplicación del producto.

Funcionalidad:

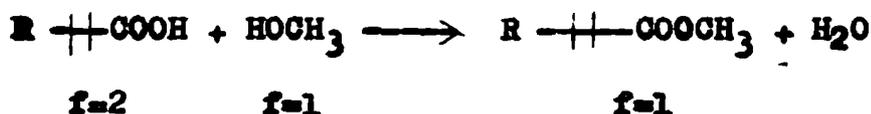
Como fué mencionado anteriormente se entiende por funcionalidad al número de grupos reactivos que contiene una molécula, a través de las que puede reaccionar para unirse con otras moléculas.

Consideremos los casos posibles. Para ejemplificarlas se toma el ácido linoleico, que simbolizaremos R- -COOH y alcoholes.

La estructura del ácido linoleico nos muestra dos dobles ligaduras no conjugadas y un carboxilo. Se considera aquí funcionalidad de dos ($f=2$). Una, los dobles enlaces y otra, al carboxilo. Se considera, y veremos por que al tratar polimerización autooxidativa, que no siendo dobles conjugadas, los enlaces dobles no conjugados sea cual fuere su número se consideran de $f=1$. Los alcoholes elegidos son:

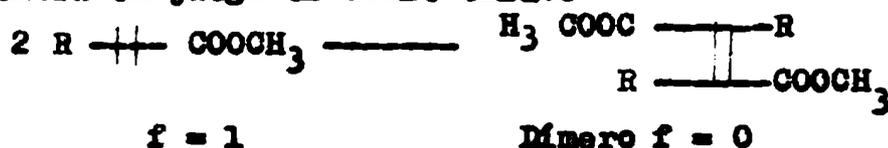
Metanol	: $f=1$
Glicol	: $f=2$
Glicerina	: $f=3$
Pentaeritrita	: $f=4$

a) La reacción entre el ácido linoleico y metanol es conocida como reacción 1:1 al envolver a dos moléculas monofuncionales.



Esta no envuelve al doble enlace del ácido.

Consideremos ahora la dimerización del éster anterior donde entra en juego el doble enlace:

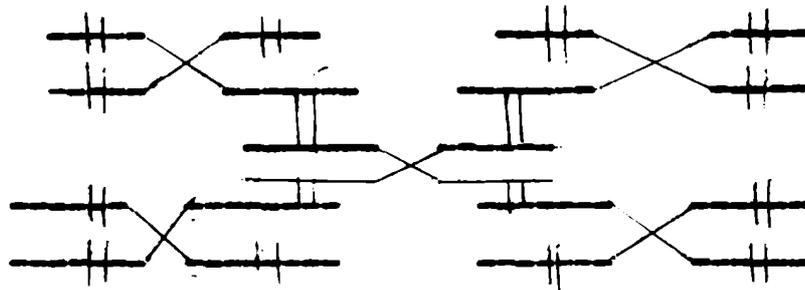
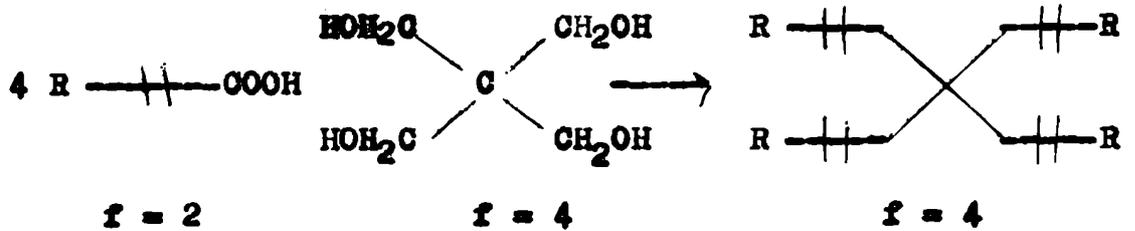


Es también una reacción 1:1 y desde que no hay ya punto alguno por donde el dímero pueda reaccionar su funcionalidad será cero.

El ácido tiene como dijimos funcionalidad 2. Puede observarse que se hubiera obtenido el mismo resultado si se hubiera producido primero la dimerización y luego la esterificación. Por consiguiente puede concluirse: polímeros no más altos que dímeros pueden formarse por reacciones 1:1 o 2:1.

Veamos la reacción entre un glicol y nuestro ácido = Es un tipo clásico de reacción 2 : 2.

///

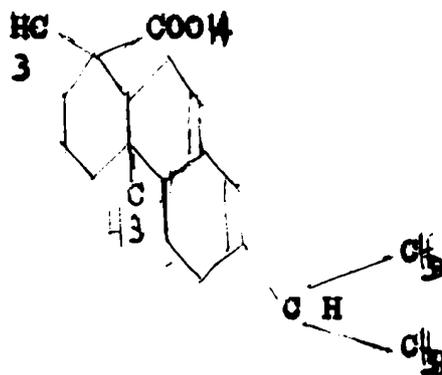


Polímero 4:4
f = 12

Como puede preverse, un reemplazo de glicerina por pentaeritritol provocará a causa de la mayor probabilidad de uniones cruzadas, un aumento en la velocidad de polimerización hasta tal punto que puede llegar a hacer incontrolable ciertos procesos llevándolos a gelificación o insolubilización. Así mismo es de esperar que los aceites y resinas modificadas con pentaeritritol sequen más rápido que las modificadas con alcoholes de más baja funcionalidad dado que es mayor la posibilidad de uniones cruzadas al producirse la oxidación de la película.

Una ilustración interesante del efecto en las propiedades de los productos formados con materiales de distintas funcionalidades puede obtenerse de la reacción entre la colofonia y los diferentes alcoholes ya vistos.

La colofonia es fundamentalmente ácido abiético, un



monocácido de estructura compleja, quebradizo, que posee un carboxil muy polar frente a un gran resto hidrocarbonado que le confieren la interesante propiedad de ser soluble en solventes polares (etanol) y no polares aguarrás, aunque no tanto para ser soluble aún en agua cosa que se obtiene reemplazando el hidrógeno ácido sodio.

La esterificación con metanol produce el metil abieta to, producto l:1. Es un líquido viscoso. La esterificación con glicerina lleva a un sólido conocido como "estergum". Los mismo ocurre con el pentaeritritol. Pero si comparamos los puntos de

///

fusión respectivos observaremos que son 80, 91 y 105°C para la colofonia, estergum y "penta" éster respectivamente. Así el aumento en la dureza de la resina.

Si formamos ahora el aducto de la Colofonia producto de una condensación Diels-Adler con ácido maleico obtenemos un material de f=3, que esterificado con glicerina produce una 3:3 y se puede esperar rápida gelificación del producto. Mezclando pequeñas cantidades del aducto con Colofonia y esterificando el total con glicerina puede llegarse a:

	P.F. °C
Colofonia	80
Estergum	91
Penta éster	105
Ester de mezcla aducto-colofonia	140

Polimerización

El término polímero es usado para designar al compuesto formado por un determinado número de moléculas conocidas como monómeros.

De acuerdo al cuadro que esboza los fundamentos de la formación de películas protectoras, la polimerización ocupa uno de los principales lugares.

Podemos reconocer cinco tipos de polimerización, a saber:

- a) Polimerización autooxidativa
- b) " " por condensación
- c) " " adición
- d) Copolimerización
- e) Heteropolimerización

a) Polimerización autooxidativa:

Ocorre cuando los polímeros son formados por monómeros no saturados por absorción de oxígeno y formación consecuentemente de uniones cruzadas tridimensionales entre los monómeros.

El mejor ejemplo es el secado de aceites, acelerados por la presencia de ciertos jabones metálicos (Naftenatos de Cobalto, manganeso y plomo). El grado de secado está relacionado con la cantidad y ubicación de los dobles ligaduras. De esta forma se agrupa a los aceites en secantes, semisecantes y no secantes.

Los buenos tipos de aceites secantes poseen en su estructura hasta tres dobles enlaces.

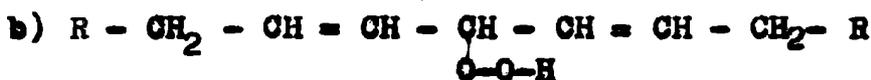
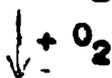
Hay una diferencia entre las no saturaciones encontradas en los aceites secantes y aquellos hallados en moléculas como estireno o cloruro de vinilo.

///

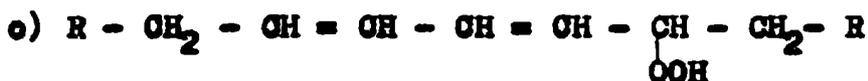
En aquellas las dobles uniones se hallan hacia la mitad de la cadena de 18 átomos de carbono y se la conoce como insaturación no terminal, mientras que en éstas las no saturaciones se hallan en los extremos y por ello se las llaman insaturaciones terminales.

El tipo de polimerización que nos ocupa se produce en general en sistemas en que imperan las insaturaciones no terminales.

Cuando una insaturación no terminal absorbe oxígeno se forma un hidropéroxido sobre el carbono adyacente al doble enlace. (b)

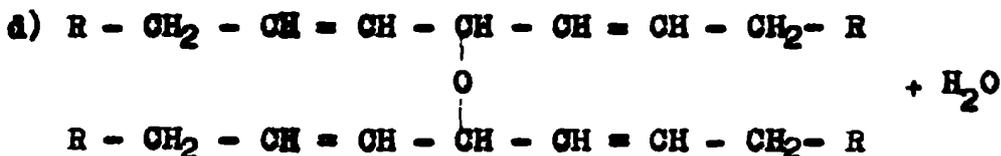


Se ha demostrado que ocurre una isomerización con corrimiento del doble enlace a la posición conjugada y la fijación del grupo hidropéroxido en otro átomo de carbono.

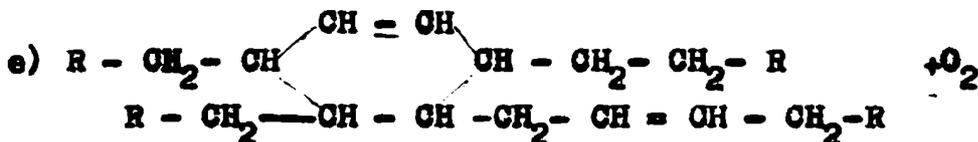


El paso siguiente no está aún perfectamente dilucidado. En base a los innumerables ensayos realizados, diferentes posibilidades pueden inferirse.

Una sería la formación de una unión de éter entre dos moléculas:



Otra sería la unión de dos moléculas mediante una estructura anular:



Determinando el número de peróxido se puede ir siguiendo el contenido en hidropéroxido. Se ha observado que el número de peróxido sube hasta un cierto máximo y luego decrece pero no cae enteramente a cero. Al alcanzar el máximo se observa que el "Film" está aproximadamente "seco al acto". Al decrecer el valor de peróxido indica una conexión entre la descomposición del hidropéroxido y la transformación al estado sólido

///

Los hidroperóxidos son de fácil descomposición, ella proporcionaría la unión de éter. Se ha demostrado la existencia de agua como producto de eliminación y de uniones éter en películas "secas".

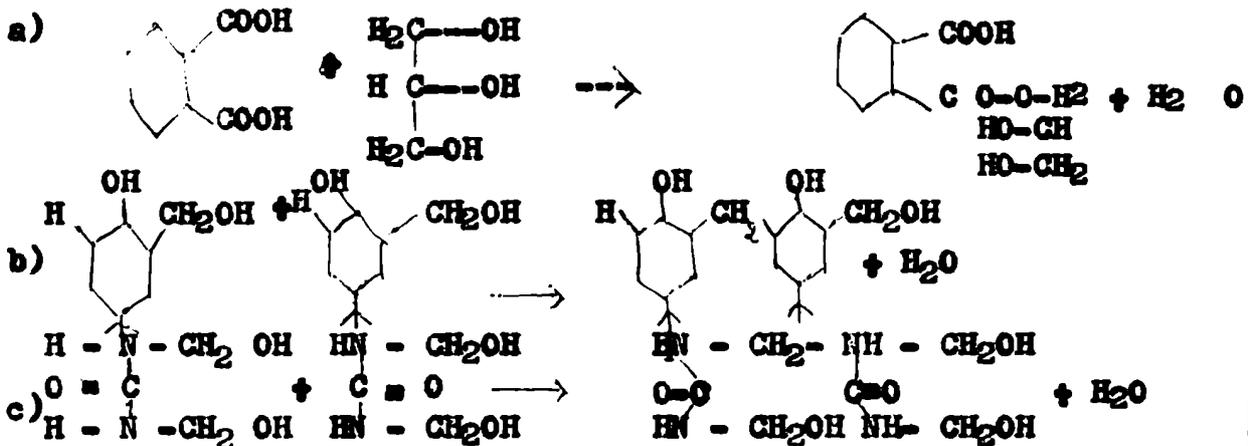
Por otro lado la formación de unión enular, requeriría la reacción entre a y c, con eliminación del oxígeno. Esto requeriría la descomposición de hidroperóxido posiblemente por el secante, y absorción del oxígeno por el mismo. La unión entre a y c es posible desde que está asociada con la polimerización térmica.

La presencia de catalizadores la haría posible aún a temperatura ambiente.

Ambas posibilidades están avaladas por medios experimentales concretos, no obstante no se ha podido aún confirmar cual es la efectivamente cierta.

b) Polimerización por condensación:

Al producirse este tipo de polimerización generalmente una molécula pequeña se desprende como producto de la reacción así:



Son todos procesos parciales de polimerización por condensación. En general se lleva la condensación hasta un punto en el cual la resina es aún soluble en solventes apropiados y la condensación completa se logra cuando se aplica la película.

c) Polimerización por adición:

Se produce por simple adición de monómeros entre sí. Desde que no hay otro producto de reacción, la composición del polímero será idéntica que la del monómero pero de mayor peso molecular.

Hay tres tipos de polímeros por adición: 1) homopolímeros. 2) copolímeros y 3) heteropolímeros.

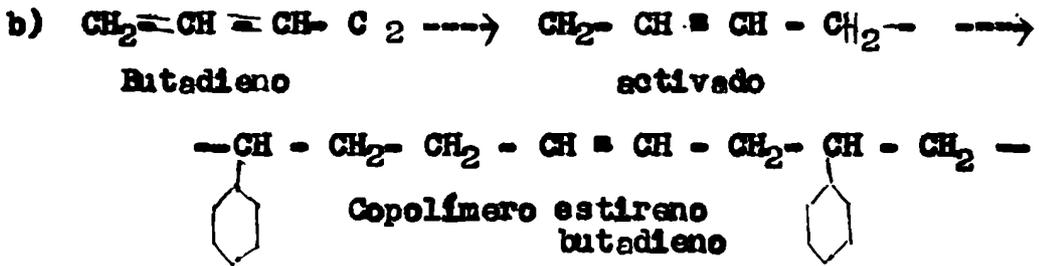
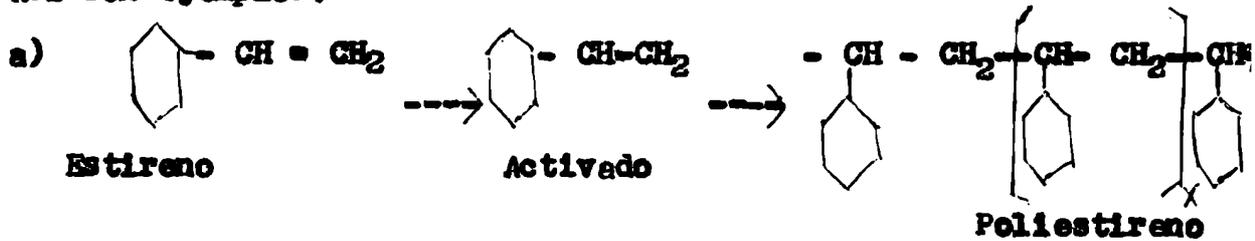
Son homopolímeros aquellos en que todas las unidades numéricas son iguales.

///

Los copolímeros contienen diferentes unidades monoméricas pero por definición todas ellas son capaces de formar polímeros por sí solas.

Heteropolímeros son formados por diferentes monómeros pero uno o más de ellos no pueden polimerizarse solos.

Así son ejemplos:



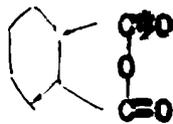
Se observan en estos ejemplos el camino común que sigue este tipo de polimerización. Iniciación propagación y terminación.

Se inicia cuando el monómero se activa por el calor, luz o catalizadores.

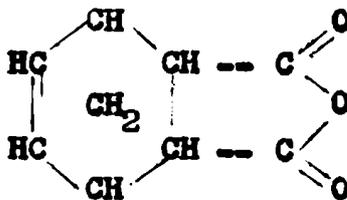
El polímero crece o se propaga por sucesivas adiciones.

La polimerización termina por colisión entre centros activos o por adición a un terminador, como un radical libre, solvente, etc.

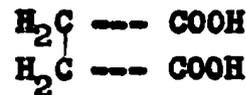
b) Acidos:



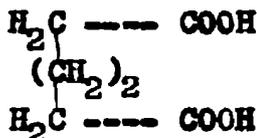
Anh. ftálico



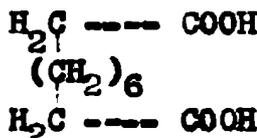
Anh. Cárstico



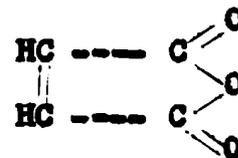
Succínico



Adípico



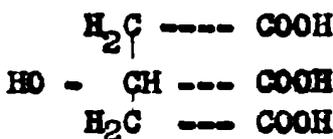
Sebácico



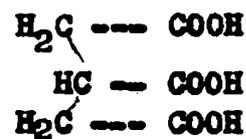
Anh. Maleico



Ac. fumárico



Cítrico



Tricarbalílico

Observando esta enumeración parcial de materias de las cuales se puede partir para fabricar este tipo de resinas y a las que hay que sumar las diferentes aceites con que pueden ser modificadas se obtiene una visión clara de la inmensa gama de posibilidades con que se enfrenta quien quiera crear una estructura molecular determinada pensando en lograr ciertas propiedades de antemano.

Composición de las resinas alquídicas:

Queriendo hacer una clasificación de las resinas alquídicas podemos atender a varias circunstancias: por su modificante, por su cantidad de modificante, por su uso, etc.

En general las dos primeras son las más comunes, así alquídicas se clasifican en secantes y no secantes según que el aceite modificante sea secante o semi secante o no secante respectivamente en el primer caso y en largos medianos y cortos según su contenido en aceite o anhídrido ftálico en el segundo. Así:

Largos	20	-	30	} Ftálico por ciento.
Medianos	30	-	40	
Cortos	40	-	50	

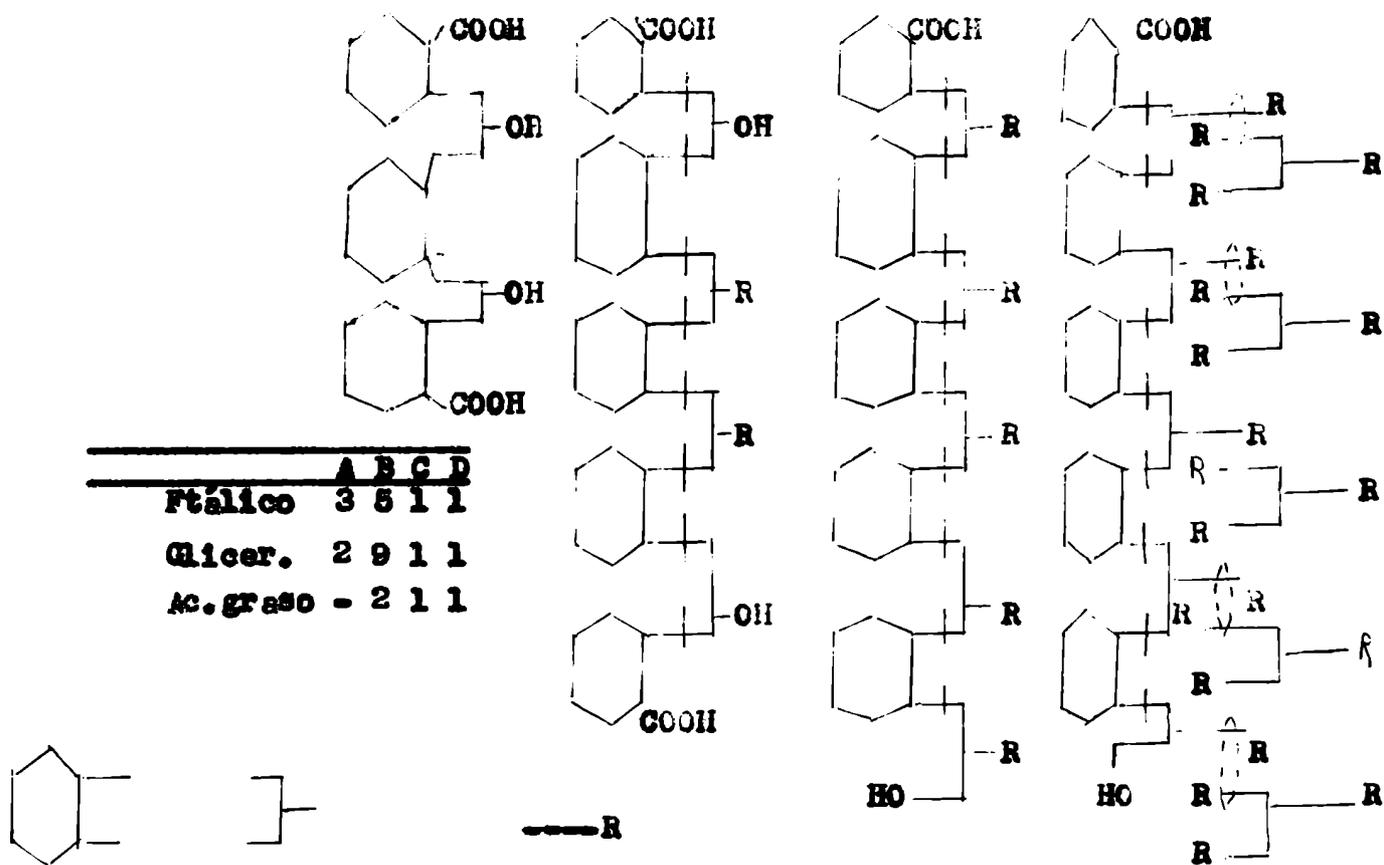
Una resina alquídica hecha con glicerina y anhídrido ftálico en un producto convertible por el calor a un estado insoluble e infusible desde que es el producto de una condensación 3 : 2. Cuando parte del anhídrido ftálico se reemplaza por ácidos grasos, se obtiene una resina alquídica modificada y la solubilidad del producto dependerá de la cantidad del modificante. Así las cortas, que contienen hasta 40%

///

de aceite modificante son solubles en solventes aromáticos, yendo la solubilidad en hidrocarburos aumentado al aumentar el contenido de ácidos grasos.

El esquema siguiente da una aproximación de la posible composición de estas resinas con las limitaciones provenientes difieren representar en las dimensiones lo que tiene tres:

	A	B	C	D
Largo en aceite	Cero	Corta	Mediana	Larga Muy larga
% ftálico promedio	77,5	40-50	30 - 40	
% " exacto	77,5	48	30,6	20-30 10,8



Cálculo de la resina A: En el esquema se muestran dos carboxilos libre que podrían ser neutralizados en una esterificación a fondo ya que lo dibujado es solo una pequeña sección de la estructura teórica tridimensional.

$$\begin{array}{r}
 3 \text{ Moles de anhídrido ftálico} = 3 \cdot 144 = 444 \\
 2 \text{ " " glicerina} = 3 \cdot 92 = \underline{276} \\
 \hline
 628 \\
 3 \text{ " " agua de reacción} = 3 \cdot 18 = \underline{54} \\
 \hline
 \text{Resina} \quad \quad \quad 574 \\
 0 \text{ sea } \frac{444}{574} \cdot 100 = 77,5 \% \text{ anhídrido ftálico} \\
 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 22,5 \% \text{ glicerina}
 \end{array}$$

///

	% en peso
b) Anhídrido ftálico	48,0
Aceite	37,8
Glicerina	14,2
c) Ftalato de glicerido	62,0
Aceite	37,8

Puede repetirse el mismo cálculo para las demás resinas del gráfico.

En todas estas especulaciones no se menciona la necesidad efectiva de trabajar con ciertos excesos de poliol al esterificar. Esto lo veremos algo más adelante.

Funcionalidad y grado de polimerización:

Carothers llegó a la explicación clara de estos fenómenos estableciendo una relación general entre la funcionalidad y el alcance de la reacción o grado de polimerización.

Sea : f = funcionalidad

N_0 = número de moléculas monoméricas presentes inicialmente.

$N_0 \cdot f$ = Número de grupos funcionales presentes inicialmente.

N = Número de moléculas presentes después de la reacción.

Será: $2(N_0 f - N)$ = Número de grupos funcionales perdidos.

y $2(N_0 - N)$ = Fracción de grupos funcionales perdidos = p = grado o alcance de la reacción.

Se define

$$\frac{N_0}{N} = \text{Grado promedio de polimerización} = X$$

Así:
$$\frac{2}{f} - \frac{2}{Xf} = p$$

Quando X es grande, $\frac{2}{Xf}$ es pequeño y puede ser descartado. En el punto de gelificación $X =$

Vamos para la resina A que resulta:

	N_0	f	$N_0 f$
anhídrido ftálico	3	2	6
Glicerina	$\frac{2}{5}$	3	$\frac{6}{5}$

f promedio: $12/5 = 2,4$

p al gelificar $= \frac{2}{f} - \frac{2}{2,4} = \frac{2}{2,4} = 83,3 \%$

Haciendo algo similar con la resina B.

	No	F	Nof
Anhidrido ftálico	6	2	10
Glicerina	4	3	12
Acido graso	<u>2</u>	1	<u>2</u>
	11		24

f promedio $\frac{24}{11}$; 2,18

p al gelificar $= \frac{2}{7} = \frac{2}{2,18} = 92\%$ Al reaccionar 92 % de las funciones se producirá la gelificación.

Con la resina C.

	No	f	Nof
Anhidrido ftálico	1	2	2
Glicerina	1	3	3
Acido graso	<u>1</u>	1	<u>1</u>
	3		6

f promedio $= \frac{6}{3} = 2$

p al gelificar $= \frac{2}{2} = \frac{2}{2} = 100\%$ La gelificación se producirá al reaccionar el total de los grupos reactivos.

Si tomáramos una resina de este tipo (C) pero usáramos pentaeritritol en lugar de glicerina sería:

	No	f	Nof
Anhidrido ftálico	1.5	2	3
Pentaeritritol	1	4	4
Acido graso	<u>1</u>	1	<u>1</u>
	3,5		8

f promedio $\frac{8}{3,5} = 2,282$

p al gelificar: $\frac{2}{1} = \frac{2}{2,282} = 87,5\%$

Comparando este valor con el de 100% obtenido para la resina similar con glicerina se observa un interesante ejemplo del efecto de la funcionalidad de las distintas componentes.

Desarrollaremos ahora un método sencillo para calcular, teniendo en cuenta los factores que hacen al logro de resinas con propiedades útiles y procesos controlables, que cantidad de ácidos grasos en uno y aceite en otro es necesario usar para obtener un álkyd de un largo determinado.

a) Formulación de alquida partiendo de ácidos grasos:

El peso de resina = (peso de anhídrido ftálico + peso de poliol necesario para esterificarlo) + (peso de ácidos grasos + peso de poliol para esterificarlos) - agua formada durante las esterificaciones.

Al final será siempre:

$$\% \text{ ácidos grasos} = \frac{\text{peso de ácidos grasos}}{\text{PESO DE RESINA}} \cdot 100$$

Arreglando la igualdad por conveniencia es:

$$\frac{\% \text{ ácidos grasos}}{100} = \frac{\text{peso de ácidos grasos}}{\text{peso de resina}}$$

Restando m a m la unidad

$$\frac{\text{peso de ácidos grasos}}{\text{PESO DE RESINA}} = \frac{\% \text{ de ácidos grasos}}{100} - 1 \text{ lo que es lo mismo}$$

$$\frac{\text{peso de ácid. grasos} - \text{pesos de ácid. grasos} \cdot \frac{\% \text{ de ácid. grasos}}{100}}{\text{peso de resina}} = \frac{\% \text{ de ácid. grasos}}{100} - \frac{\% \text{ ácid. g.}}{100}$$

Simplificando:

$$\frac{\text{peso de ácidos grasos}}{\text{peso de resina} - \text{peso de ácidos grasos}} = \frac{\% \text{ de ácidos grasos}}{100 - \% \text{ de ácidos grasos}}$$

Transponiendo términos logramos:

$$\text{peso de ácid. gras.} = \frac{\% \text{ ácidos grasos}}{100 - \% \text{ ácidos grasos}} \left[(\text{peso de resina} - \text{peso de ácidos grasos}) \right]$$

De acuerdo a la expresión (1) el peso de resina se puede reemplazar y queda:

Peso de ácidos grasos =

$$\frac{\% \text{ ácidos grasos}}{100 - \% \text{ ácidos grasos}} \left[\begin{array}{l} \text{Peso de anhídrido ftálico} \\ + \text{Peso de poliol para esterificar el ftálico} \\ + \text{PESO DE poliol para esterificar los ácidos} \end{array} \right] - \text{Agua perdida durante las esterificaciones presentes.}$$

Esta ecuación general nos da la clave para resolver toda formulación en resinas alquídicas. Todo es cierto en caso que todas las funcionalidades fueran de 2 (o su promedio general), pero ocurren simultáneamente con la esterificación una variedad de otras reacciones, como son por ejemplo: dimerización de ácidos grasos, esterificación de los alcoholes, ciclaciones y formación de intrésteres etc. Por esta razón debe siempre ser usado un exceso de grupos hidroxilos, tanto mayor cuanto menor es el porcentaje de ácidos grasos de la resina.

En la tabla siguiente se incluyen valores empíricos que corresponden a excesos hidróxilo necesario para corregir la funcionalidad de los valores necesarios.

Acido graso contenido %	Largo de aceite equivalente %	Hidróxilo % necesario para esterificar ftálico	Exceso % de hidróxilo resultante en el alcid al final
62	65	0	0
59-62	62-65	5	0-5
57-59	60-62	10	5-10
52,5-57	55-60	18	10-15
48-52,5	50-55	25	15-20
38-48	40-50	30	20-25
28-38	30-40	32	25-30

La ecuación (2) toma teniendo en cuenta esta tabla su expresión final:

Peso de ácidos grasos:

$$\frac{\% \text{ de ácidos grasos}}{100 - \% \text{ de ácidos grasos}} \left(\text{Peso de ftálico} + \text{Peso del poliol para esterificarlo} + \text{Peso de ácidos grasos} \right)$$

$$\frac{\text{Peso equivalente del Polid}}{\text{Peso equivalente de los ácidos grasos.}} + \text{peso de poliol} \frac{\% \text{ exceso OH}}{100} \text{ --- } \text{Peso de Ag formado en esterificaci del ftálico}$$

$$\text{--- } \frac{18 \cdot \text{peso de ácidos grasos}}{\text{Peso equivalente de los ácidos grasos}}$$

Esta ecuación puede simplificar su aparente complejidad mediante el uso de los valores numéricos de aquellos términos que generalmente no cambian, tal como el ftálico o el poliol, etc.

Ejemplo:

Calcularemos una resina que tenga 60% de ácidos grasos (equivalente 280) usando anhídrido ftálico (equivalente 74) y pentaeritritol (equivalente 35,4). Así se usará dos equivalentes de ftálico y 2 de poliol. Reemplazando valores numéricos en nuestra ecuación:

$$\text{Peso de ácidos grasos} = \frac{\% \text{ ácidos grasos}}{100 - \% \text{ ácidos grasos}} \left(148 + 70,8 - 18 + \frac{18 \cdot \text{peso ácidos grasos}}{280} + 0,708 \times \% \text{ exceso de OH} \right)$$

Que aún admite la siguiente simplificación:

///

Peso de ácidos grasos = $\frac{\% \text{ ácidos grasos}}{100 - \% \text{ ácidos grasos}}$ (0,06214 pesos de ácidos grasos + 200,8 + 0,708 % exc. OH)

Hagamos ahora el desarrollo final.

Anhidrido ftálico:

Gramos necesarios = dos equivalentes = 148 gr.

Ácidos grasos:

Gramos necesarios: $\frac{60}{100 - 60}$ (0,06214. gramos de ácidos grasos + //
 // 200,8 + 0,708.5) = 1,5 (0,06214. gr. de ácidos
 // grasos + 204,3) = $\frac{306,5}{0,9068}$ = 338,0

Pentaeritritol:

Gramos necesarios para esterificar el ftálico = equivalentes = 70,8

Gramos necesarios para esterificar en ácidos grasos = $\frac{35,4 \cdot 338}{280}$ = 42,73

Gramos exceso de OH para controlar funcionalidad = $\frac{70,8 \cdot 5}{100}$ = 3,54

Total de pentaeritritol; 70,8 + 42,73 + 3,54 = 117,1 g.

La formulación queda así completa.

b) Formulación partiendo de aceites:

Si siguiendo un camino similar podemos llegar a una expresión similar a la obtenida anteriormente pero descontando lógicamente los materiales usados en la esterificación de ácidos grasos. Así:

Peso de aceite = $\frac{\% \text{ de aceite}}{100 - \% \text{ de aceite}}$ (Peso de ftálico + peso de poliol) (necesario para esterificarlo + peso de poliol en exceso necesario - H₂O perdida.)

Calculemos ahora un ejemplo práctico queriendo lograr un alquid de 62,5 % de aceite usando también pentaeritritol. De acuerdo a la tabla necesitaremos 5 % exceso de poliol.

Así:

Gramos de aceite:

$\frac{62,5}{100 - 62,5}$ (200,8 + 0,708.5) = 340,5

///

Anhidrido ftálico:

2 equivalentes = 148 g.

Pentaeritritol

2 equivalentes + exceso = 70,8 + 3,5 = 74,3 g.

Damos a continuación ahora una lista de los materiales más usados en formulaciones de resinas alquídicas y sus equivalentes correspondientes:

Poliacidos y sus anhídridos

Peso equivalente

Acidos adípico	73
" fumarico	58
" isoftálico	83
" tereftálico	83
Anhidrido maleico	49
" ftálico	74

Polialcoholes:

Diétilén glicol	53
Dipentaeritritol	43
Dipropilén glicol	67
Etilén glicol	31
Glicerina (99%)	31
Pentaeritritol (Hércules) (+)	35,4
Neofentil glicol	54
Propilén glicol	38
Sorbitol	68,6
Tristétilén glicol	75
Trimetilal etano	40
Trimetilal isopropanol	38
Trimetilal propano	44,7

Estos pesos equivalentes han sido calculados en base a la determinación del % de OH de acuerdo con:

$$\text{Peso equivalente} = \frac{17,100}{\% \text{ OH}}$$

Modificantes monofuncionales:

Peso equivalente

Acido benzoico	122
" cítrico	172
" capríico	116
" caprílico	144
" grasos de castor	297
" " " coco	216
" " " algodón	280
" " " castor deshidratado	280
" de etil hexoico	144

Acido láurico	200
" grasos de lino	280
" palargónico	160
Colofonia	340
Acidos grasos de soya	230

Estos equivalentes se calculan en base a los números de ácidos respectivos:

$$\text{Peso equivalente} = \frac{56,100}{\text{Nº de ácido}}$$

<u>Asciatas</u>	<u>Peso equivalente</u>
Castor	310
Coco	229
Algodón	293
Castor deshidratado	293
Lino	293
Girasol	293
Soya	293
Tino	293

Se calculan teniendo en cuenta que posean un equivalente de glicerina y uno del ácido peso correspondiente.

III) Colofonia:

Las resinas naturales son en general exudación de los árboles. Entre ellas encontramos las de origen reciente, las semifósiles y las fósiles. Estas últimas son realmente exudaciones vegetales que han quedado sepultadas durante milenios sufriendo procesos espontáneos de polimerización, oxidación, etc.

Estas sustancias se encuentran en los árboles en saquillos o pasajes entre las células y no en la savia como suele decirse. Muchos las consideran como sustancias extrañas al árbol y éste las emite para prevenir cortes o daños en su corteza.

La colofonia está contenida en la exudación de árboles de la especie *Pinus*, que comprende *P. Palastris*, *P. Marítima*, *P. Pinaster*, *P. Australis*, *P. Laricis*, *P. Talda*, *P. Insulares*, *P. Carrubela*, *P. Insignis*, *P. Pityusa*, y *P. Sylvestris*, siendo los lugares donde más se da, Estados Unidos y México, en América y España, Francia y Portugal, en Europa. Existen dos tipos de colofonia que ambas son usadas indiferentemente: la resina de goma y la resina de madera.

Ambas son materiales de costo relativamente bajo y son ampliamente usadas en la industria de la pintura, jabón, papel e industria química. A causa de su bajo punto de fusión y su alta acidez es usualmente modificada antes de ser usada en la industria pinturera.

La producción de la colofonia derivada de la goma proviene de la exudación de los pinos producida con un cuchillo especial de modo que la goma fluye a un recipiente. Otra forma de provocar la exudación es salpicando el árbol con una solución al 40-60% de H_2SO_4 que estimula la exudación y la mantiene por más tiempo. La composición de la goma es un promedio Colofonia 68%, Trementina 20 y agua 12%.

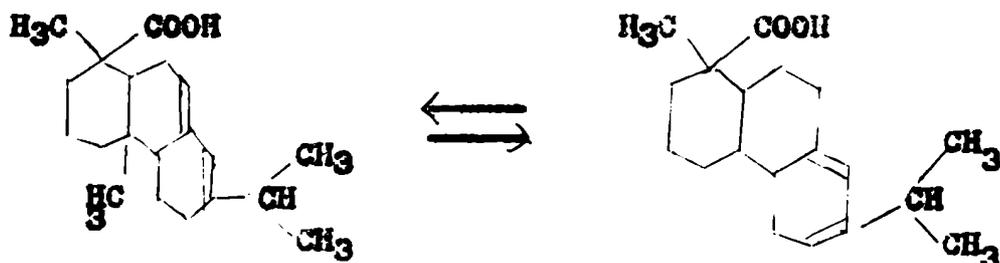
Esta mezcla se destila por vapor para remover la trementina y agua. La colofonia fundida se filtra y se envasa en tambores. La colofonia de madera deriva del hecho que no es económico explotar los árboles más de 10-15 años. Por ello los mismos se cortan y se aprovechan los troncos largos para madera. La parte que queda entre el corte y la raíz se deja en tierra hasta que se seque, luego se corta en trozos convenientes, se muelen y se procede a extracción por solventes obteniéndose la mezcla de colofonia, trementina, dipenteno y aceite de pino.

La extracción se hace con nafta caliente en columnas a contracorriente. El extracto se filtra y fracciona para separar componentes volátiles y luego la colofonia se separa por evaporación del solvente. La colofonia resultante es oscura debido a pequeñas impurezas de alto poder tintóreo. Estas impurezas pueden ser eliminadas por extracciones con solventes específicos o con absorbentes especiales regenerables.

Ambos tipos de colofonia puede decirse presentan similitudes características a pesar de lo cual en algunas modificaciones la derivada de goma da puntos de fusión algo más elevados. La tabla que sigue resume los más corrientes tipos de colofonias.

Nombre	Color	Punto de ablandamiento	Número de ácido	Número de saponificación	Insaponificable
Pembro	B	76	107	135	22,5
Regular	FF	75	153	164	12,0
Mary	M	76	162	169	9,0
Nancy	N	77	164	170	8,5
Window Glass	W G	78	166	171	8,0
Water White	W W	80	168	172	7,5
Rex	X	81	170	172	7,0

La composición de la colofonia desde que es un producto natural es realmente una mezcla de materiales mutuamente solubles entre sí. Consiste principalmente en alrededor de 90% de ácidos de resina y 10% de materiales neutros. Los ácidos son monoácidos no saturados y de estos dos características derivan las diversas modificaciones químicas que se le pueden hacer. El ácido principal es el abiótico, que por el calor se isomeriza en el ácido leopimérico.



Cabe consignar cuales pueden ser las posibles consecuencias de la inclusión de colofonia como uno de los constituyentes de las resinas alquídicas.

Como ácido cabe esperar que se esterifique conjuntamente con el ftálico durante la reacción. Como monoácido cabe esperar que al esterificarse corte las cadenas formadas por reacción 3,2 ya que la reacción 3,1 sólo puede producir monómeros. No obstante ello es de esperar que la molécula formada con inclusión de colofonia sea de tamaño grande dado el enorme esqueleto de la misma. El polímero corto aunque grande así formado hace pensar que la solubilidad del polímero será incrementada de no haber otras ligaduras, al aumentar la proporción de colofonia. A su vez la molécula será más difícil que pueda filtrarse a través de superficies porosas dado su tamaño. Esta propiedad la haría útil para pintar paredes. A su vez puede esperarse que confiera a la resina menor elasticidad dado su estructura quebradiza y mayor dureza.

Por otra parte la existencia de un doble enlace, en ciertas circunstancias conjugado, la hace susceptible de sufrir oxidaciones o de reaccionar con dobles enlaces de los aceites. En este caso la estructura molecular sería mucho más compleja dada la doble posible funcionalidad.

Al aumentar la cantidad de colofonia en la resina puede inferirse que la resistencia al exterior fuera a disminuir dado que por la oxidación continua del film se vería favorecida la disminución de elasticidad y así la aparición de rajaduras. Desde otro punto de vista se produce una disminución del costo de la resina en virtud del menor precio de la colofonia en relación a las demás materias primas (salvo los aceites).

2) DATE EXPERIMENTA

Método y equina:

La preparación de resinas alquídicas modificadas puede encararse a partir de ácidos grasos o de aceites. Según se use uno u otro como modificante el proceso de la obtención de la resina sufre variaciones importantes.

a) Proceso de resinas alquídicas modificadas por ácidos grasos:

El proceso consiste en calentar conjuntamente los ácidos grasos el poliol y el ftálico hasta la temperatura de reacción (200 - 260 °C) y mantener en esta temperatura hasta obtener la viscosidad y acidez deseadas. De esta forma se logra formar el éster mixto de ftálico y ácidos grasos cuya estructura depende de las cantidades relativas y de los materiales usados.

b) Proceso de resinas alquídicas modificadas por aceites:

Siguiendo el sencillo método anterior (excepción hecha al aceite de castor) no puede modificarse el éster de ftálico y glicerina. El producto resulta insoluble en el resto graso y como consecuencia se obtiene por un lado el insoluble ftalato de glicerilo, y por el otro el aceite sin cambios. Es por eso necesario un paso previo que consiste en lograr un producto intermedio en el cual el ftálico pueda disolverse. Tal se logra merced a la preparación de monoglicéridos alcoholizando previamente la grasa a la esterificación.

Esta alcoholisis se cataliza a temperatura entre 200 y 280°C por hidróxidos alcalinos u óxidos alcalinotérreos o de algunos metales pesados. La reacción se sigue por el aumento de solubilidad en metanol, habiéndose establecido empíricamente que cuando un volumen de la mezcla de glicéridos y 4 de metanol a la temperatura de ebullición es claro, la alcoholisis es suficiente. Se emplea corrientemente la relación aceite a glicerina 80 : 20 y se usa alrededor de 0,05 % de catalizador en caso de ser por ejemplo litargirio o cal. De esta forma un proceso típico sería:

1a. Etapa:

Formación de monoglicéridos, se calienta la glicerina y el aceite a 200°C y se agrega el catalizador. Se lleva luego a 230 - 240 y se mantiene hasta test metílico y satisfactorio. Se enfría hasta 150 - 200°C y se comienza la:

2a. Etapa:

Esterificación/ Se carga el ftálico, resto de poliol y se levanta a la temperatura de reacción (200-260) hasta obtener la constante física deseada.

Ambos métodos a y b, pueden ser llevados a cabo mediante técnicas diferentes que son a saber:

1) procesos por fusión:

2) procesos por solvente o azeotrópicos.

En el primero la resina se obtiene fundiendo los materiales ya sea a presión atmosférica o al vacío y haciendo pasar a través una corriente de un gas inerte como lo son el nitrógeno o dióxido de carbono, a fin de evitar oxidación del producto, decoloración etc. y ayudar en el arrastre del agua producida. A su vez produce mecánicamente una buena agitación de la masa fundida. La pérdida de agua se produce así por simple eliminación por evaporación.

En la técnica de solvente se emplea un equipo que permite la separación del agua formado y el reflujo del solvente. En este método se utilizan solventes que forman mezclas de azeotrópicos con el agua y que generalmente son también disolventes de los materiales que puedan sublimar en los condensadores. Generalmente el solvente se coloca al comienzo si se modifica con ácidos grasos, o bien en la segunda etapa si se lo hace con aceites. De uno a 5% de Xilol o teluol es suficiente para lograr las ventajas que acusa este procedimiento sobre el anterior y que en general son: mayor controlabilidad, obtención de índices de ácidos más bajos, mejores colores y mayores rendimientos.

Equipo empleado:

Se trabajó en un reactor piloto de 12 litros de capacidad total construido en acero inoxidable, calentado por un quemador de gas y provisto de entrada para CO₂, termómetro, agitación mecánica, rompe espumas y rompe rulos y de mirilla y luz.

Se adjunta un esquema y fotografía del mismo.

El pasaje de CO₂ fué controlado visualmente de modo de lograr un burbujeo parejón y constante.

La dilución de las resinas se hizo en tacho aparte desagotándose el reactor por presión de CO₂ colocando un tubo de vidrio "ad hoc" en la boca de la vaina del termómetro.

Las constantes físicas fueron determinadas como sigue:

a) Viscosidad:

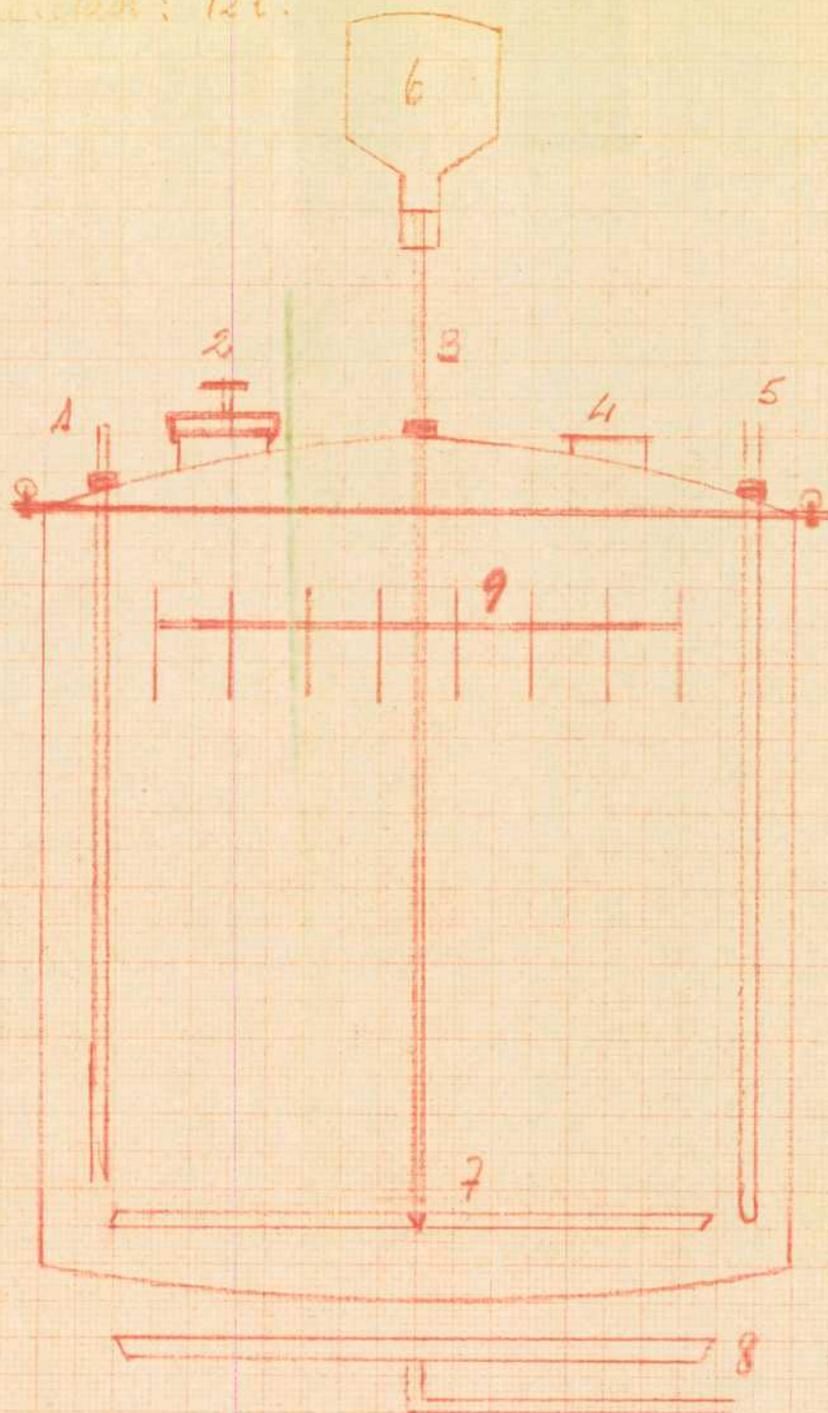
Fueron determinadas periódicamente usando el viscosímetro Gardner (Gardner Bubble viscometer) a 25°C. Las viscosidades finales fueron controladas con el viscosímetro de Herpler.

b) Número de ácido:

Por definición los miligramos de KOH necesarios para neutralizar exactamente 1 gr. de resina. Se determinaron

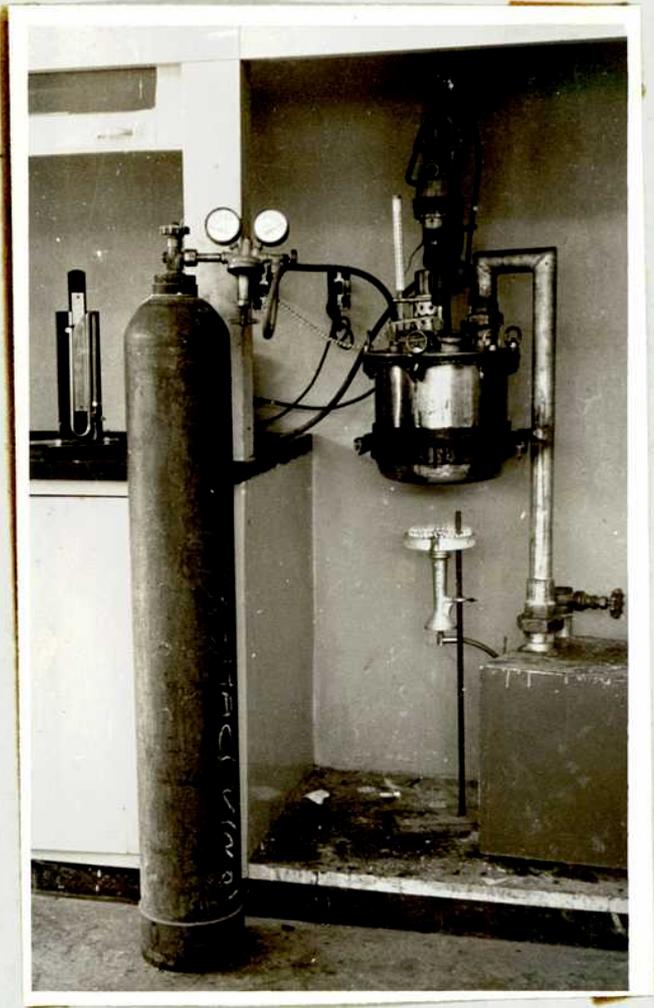
///

Capacidad: 12 l.



- 1: Entrada de CO_2
- 2: Bucle de carga
- 3: Eje embujado con prensa
- 4: Mirilla
- 5: Vaina para termómetro
- 6: Motor (80 R.P.M.)
- 7: Hélice para agitar
- 8: Quemador de gas

9: Rompeespuma



usando una solución N/10 alcohólica de KOH disolviendo la resina en mezcla 2:1 de Xilol y alcohol.

c) Color: Se determinó con un comparador de Hallidge con patrones de color 1 - 18 (claro a oscuro). Colorímetro Gardner 1933.

PREPARACION DE LAS DIFERENTES RESINAS

Como se indicó en la página 2 se encaró la fabricación de alquidos medianos dado el uso y finalidad del trabajo. A su vez se consignan las características del Beckasol 1334 (B.1334), resina alquídica media que se encuentra en el mercado y a la que se tomó como patrón y de la serie.

Beckasol 1334

Según catálogo de la firma Beckacite S. A. las especificaciones son las siguientes.

Tipo	Alquid Secante
Sólidos	49-51%
Viscosidad	7-7 ₃
Color	5-8
Número de ácido	3-7
Densidad	0.915-0.925
Anhidrido ftálico	35% (sobre sólidos)
Aceite de lino	52% (sobre sólidos)
Colofonia o derivados	Ausentes
Modificantes fenólicos	Ausentes

RESINA: 57-272

I) <u>Monoglicérido</u>	g
Aceite de lino blanqueado	44.430
Aceite de tung	5.000
PbO	0.010
Glicerina	10.000
II) <u>Resina</u>	
Anhidrido ftálico	31.000

Resina
57-279

Viscosidad

Z Z X V T R P N L I H F D

Monodiglicéridos

°C

250

200

100

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

Finale

1: PbO
2: Glicerina
3: Test. $C_{12}H_{22}O_{11}$
4: Carboxole
le potte II

Horas

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

4

2

57-279
67-278

Horas: 250 h

Mb
1 g

60

50

40

30

20

10

18

12

11

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

Colofonia 2.500
 Glicerina 7.000
 PO₄H₃ 0.060

Proceso: Como indica el gráfico.

Control: Viscosidad y número de ácidos de la solución al 50% en Aguarrés mineral.

Características finales:

Viscosidad (25°C) 13 poises (X-y)
 Número de ácido s/sólidos: 7
 Color: 8
 Densidad (20°C) g/ml: 0,931

Nota: En un primer ensayo se procesó una resina que tenía fórmula similar a la anterior salvo que el aceite era de lino en su totalidad. Fueron necesarias más de 16 horas a 250°C para lograr la viscosidad deseada (T). Fue por ello que se incluyó la cantidad de aceite de tung de la fórmula. En el gráfico se indica la primera preparación marcando con cruces (57-287).

RESINA 57-276

Fórmula:

I) Monoglicéridos		%
Aceite de lino blanqueado		40,625
Aceite de Tung		10,000
PbO		0,015
Glicerina		10,300
II) Resina		
Anhidrido ftálico		30,000
Colofonia		5,000
Glicerina		4,000
PO ₄ H ₃		0,060

Proceso: De acuerdo al gráfico

Control: Viscosidad y número de ácido tomados de solución al 50% en Aguarrés mineral.

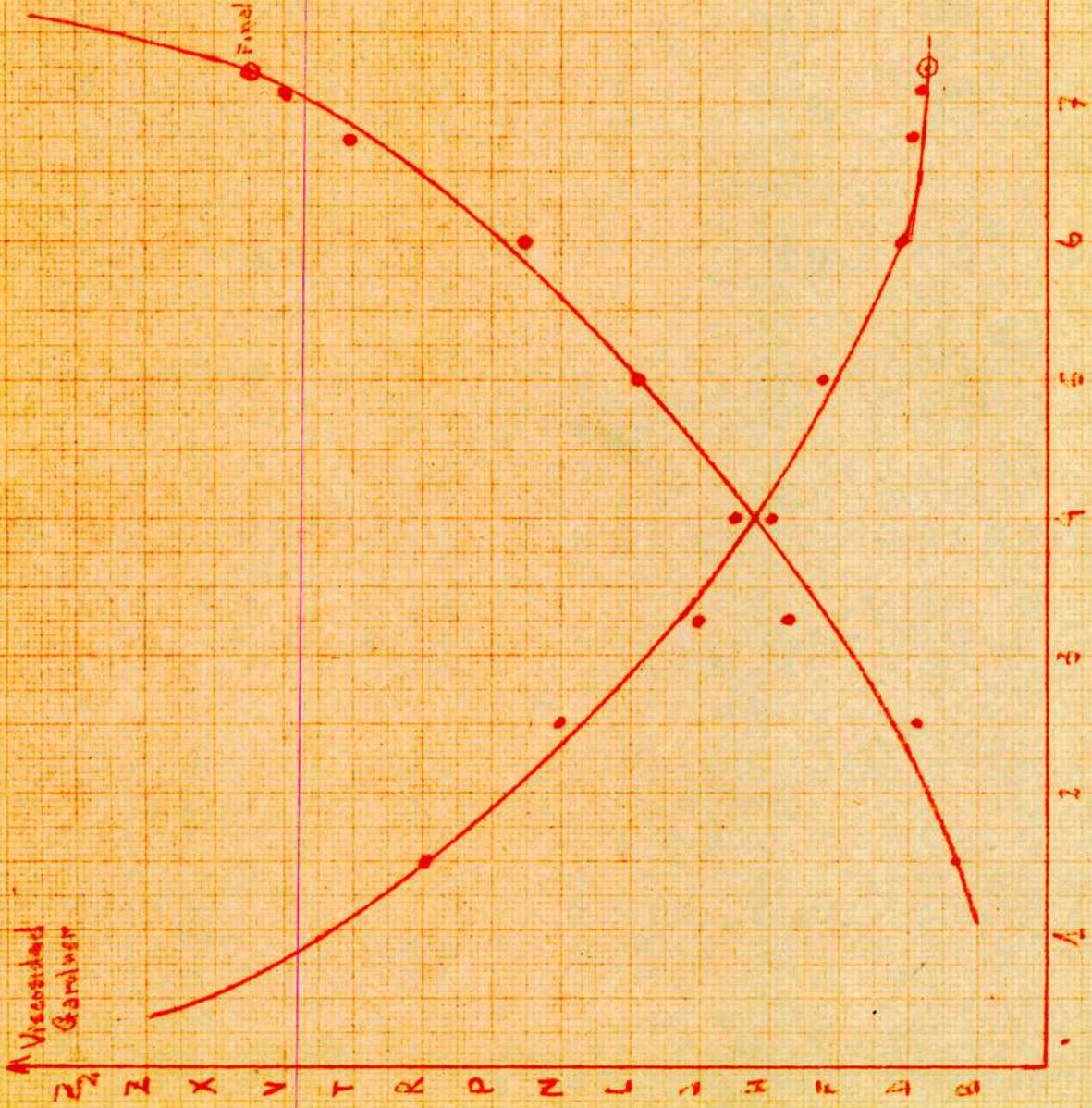
Características finales:

Viscosidad(25°C) ; 11 poises (v-x)
 Número de ácido:(sólidos) 8
 Color: 9
 Densidad 20°C g/ml: 0,930

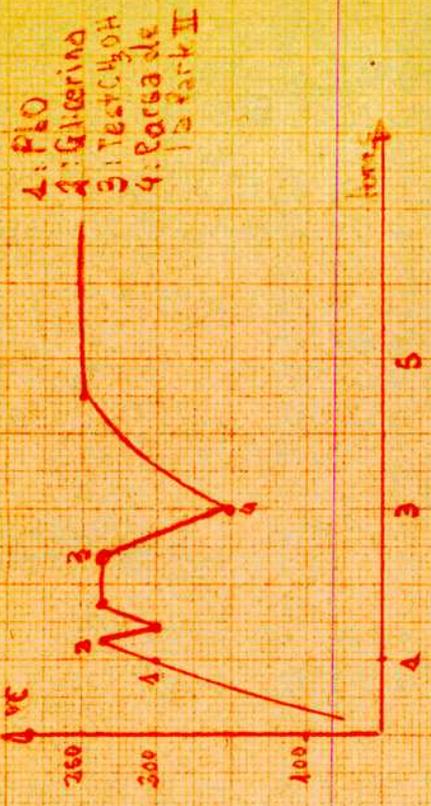
///

Resina
57-276

Viscosidad
Gardner



Monodiglicéridos



1. PLO
2. Glicerina
3. Test CH₃OH
4. Parafina de Parafin II

Horas a: 250 °C

RESINA: 57-280

I) <u>Monoglicérida:</u>	%
Aceite de lino blanqueado	43.430
Aceite de Tung	10.000
PbO	0.010
Glicerina	13.000

II) <u>Resina:</u>	
Anhidrido ftálico	26.000
Colofonia	7.500
PO ₄ H ₃	0.080

Proceso: El indicado en el gráfico.

Control: Viscosidad y números de ácidos tomados de la solución al 50% en Aguarra.

Características finales:

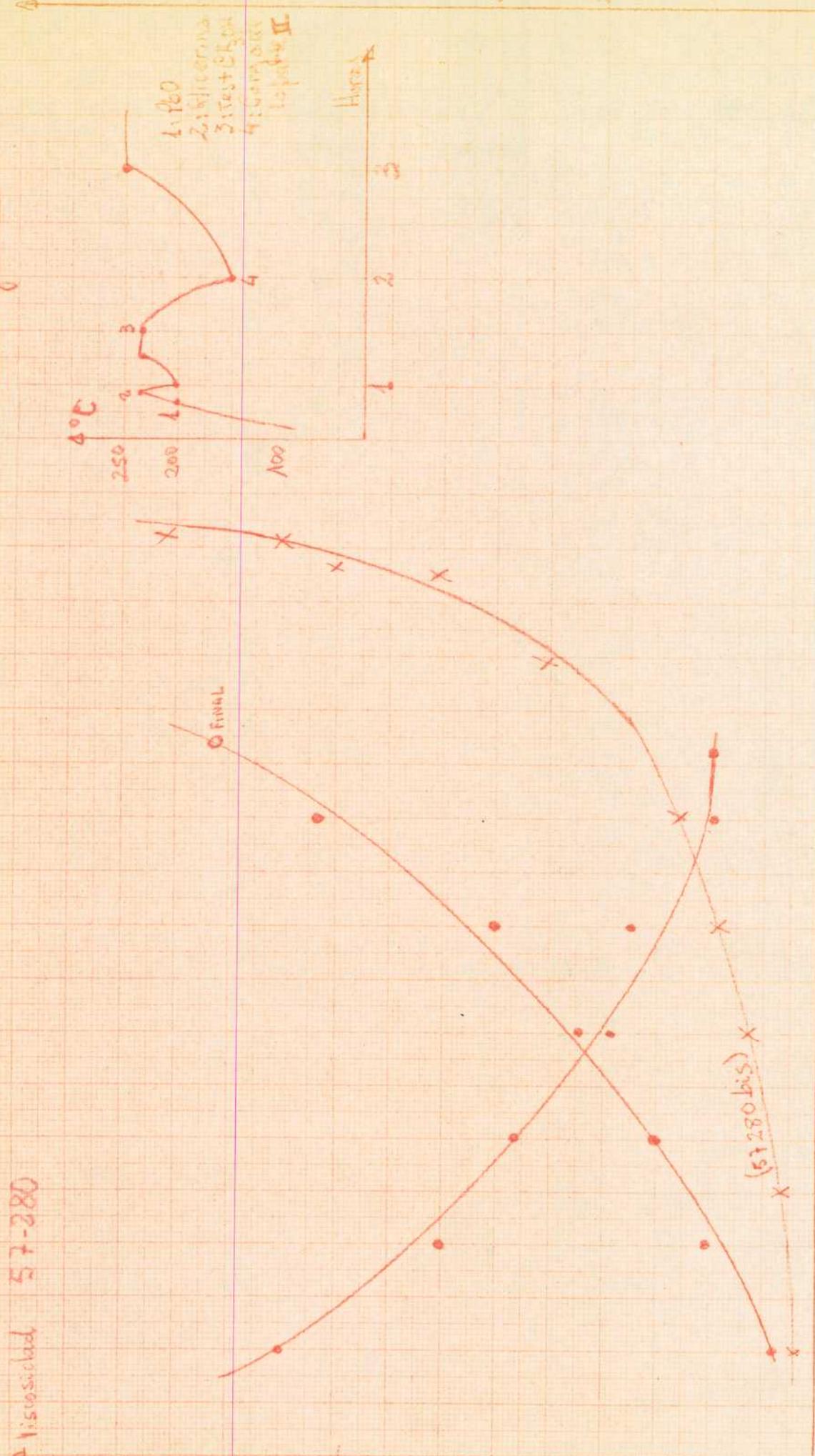
Viscosidad:	10 poises (v-v)
Número de ácido (sólidos):	10
Color:	9
Densidad:	0.900

Dificultades: La preparación se intentó con igual formulación pero con contenido en aceite de tung al 8%. Se llegó a viscosidad pero luego de manifestarse un súbito aumento de viscosidad como se indica en el gráfico con cruces (57-280 bis). Se consideró peligroso tal proceso por lo cual se modificó pasando a la formulación arriba desarrollada.

Resine
57-280

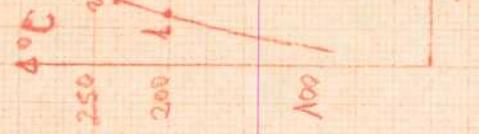
Viscosidad

3 2 X V T R P N L D A E D B



Horas: 250°C

Monodiglicérido



- 1: 180
- 2: 210
- 3: 200 + 200
- 4: 100
- 5: 100

REFLA: 57-274

I) Monoglicérido

%

Aceite de lino blanqueado	51.264
Pbo	0.016
Glicerina	10.500

II) Resina

anhídrido ftálico	23.000
Acido málico	2.500
Galatania	10.000
Glicerina	2.000
PO ₄ H ₃	0.060

Proceso: Indicado en el gráfico.

Control: Viscosidad y número de ácido tomados periódicamente de solución al 50% en Aguarrás mineral.

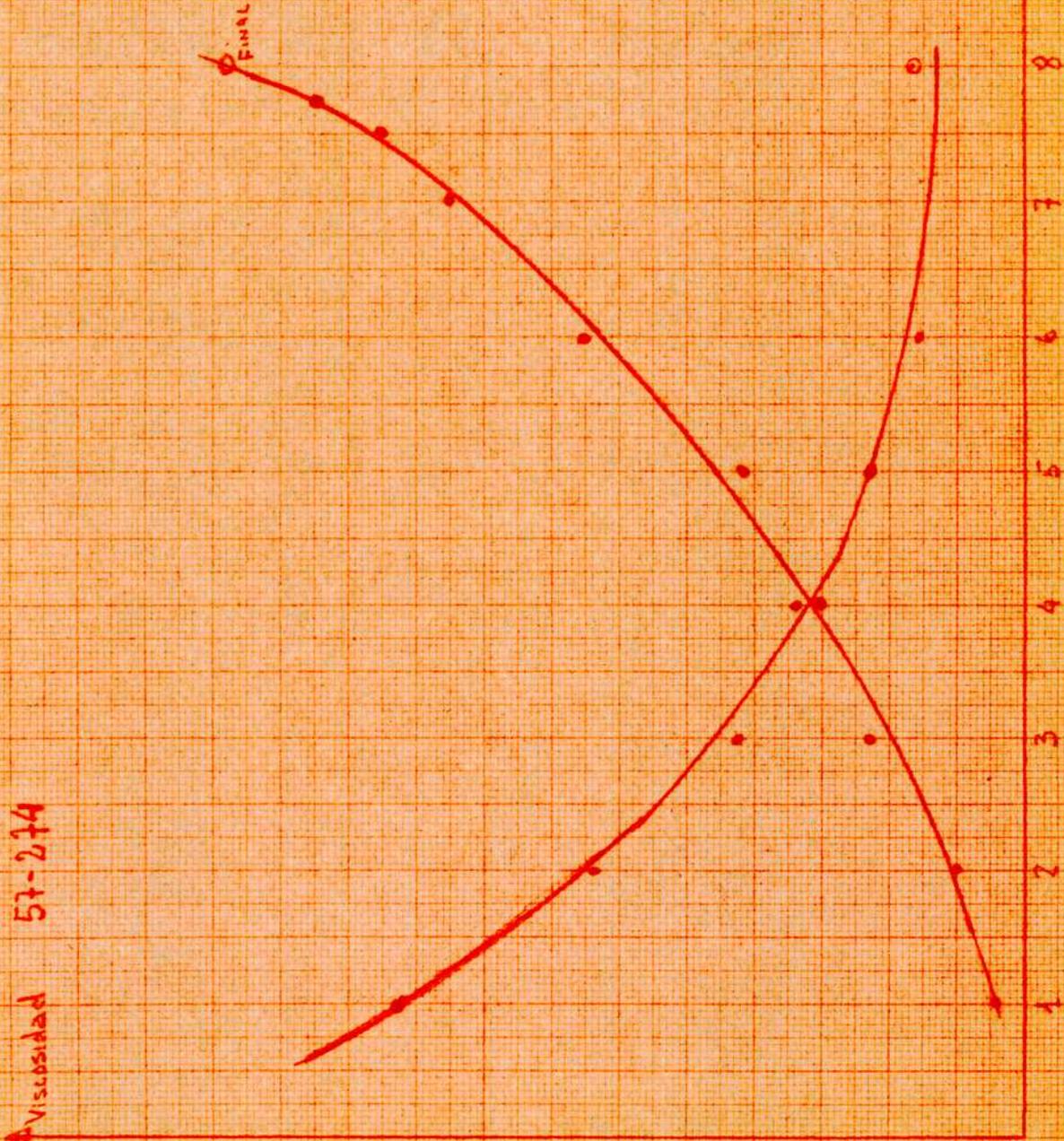
Características físicas:

Viscosidad (25°C):	10,8 poises (v.)
Número de ácido s/sólidos:	8,8
Color:	9-10
Densidad (20°C) g/ml:	0.928

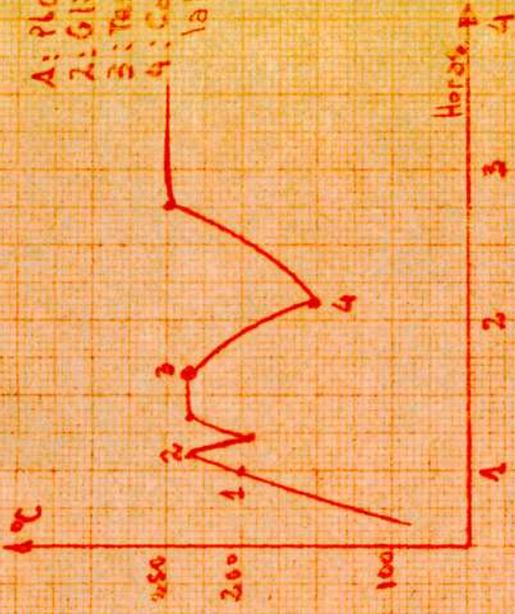
Resina 57-274

Viscosidad

Z Z X V T R P M L J H F D A



Monodiglicérido



A: PLO
 2: Glicerina
 3: Test CH₃OH
 4: Carbonato
 la parte I

Horas: 250°C

RESINA: 57-277

I) Monoglicérido:

\$

Acete de lino blanqueado	48.385
Acete de tung	10.000
PbO	0.015
Glicerina	11.600

II) Resina

Anhidrido ftálico	16.000
Anhidrido maleico	3.000
Colofonia	17.000
PO ₄ H ₃	0.000

Proceso: El indicado en el gráfico.

Control: Viscosidad y número de ácido tomados de la solución al 50%.

Características finales:

Viscosidad 25°C:	11 poises
Color:	10
Número de ácido s/sólidos:	8
Densidad:	0.930

Dificultades: Fueron necesarias cuatro preparaciones para llegar la arriba indicada.

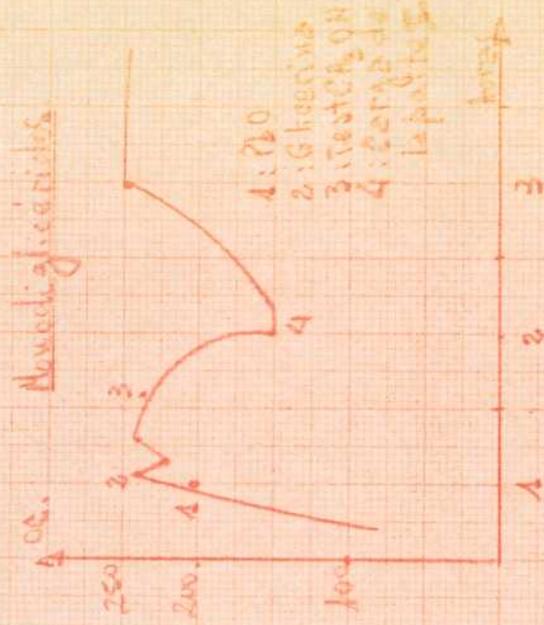
Resina:
57-277

W. residual

3 2 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9

P. Total

7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50



Horas: 240 pp.

Las formulaciones de las diferentes resinas se consignan abajo y se ven también en los gráficos respectivos. Nótese que en 57-240 no se pudo llegar a viscosidad tras 8 horas de calentamiento a 250°C.

Se pasó así a 57-272 donde se incluyó maleico. Aquí la polimerización fue excesivamente rápida y por tanto desechada la preparación.

57-273 es todavía demasiado lenta notándose a pesar de ello que tras 8 horas recién comienza a levantar la viscosidad siendo la pendiente de la curva bastante empinada.

En 57-276 se trabajó a 250°C en un primer intento observándose buena concordancia entre las pendientes de las curvas de la acidez y viscosidad pero algo rápidas. Por ello se la repitió trabajando a 240°C. La preparación se consideró definitiva.

I) <u>Monarlicarido:</u>	<u>57-240</u>	<u>57-272</u>	<u>57-273</u>
Aceite de lino blanqueado	37.325	34.325	41.325
Aceite de tung	16.000	16.000	16.000
PbO	0.015	0.015	0.015
Glicerina	10.600	12.600	11.600
II) <u>Resinas:</u>			
Anhidrido ftálico	18.000	13.000	19.000
Anhidrido maleico	-	6.000	1.000
Colofonia	18.000	18.000	17.000
PO ₄ H ₃	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>
	100.000	100.000	100.000

De la preparación de las resinas, surge la observación interesante de que en algunas fue necesario usar aceite de tung, anhidrido maleico o ambos para lograr formulaciones de procesos controlables y viscosidades parejas.

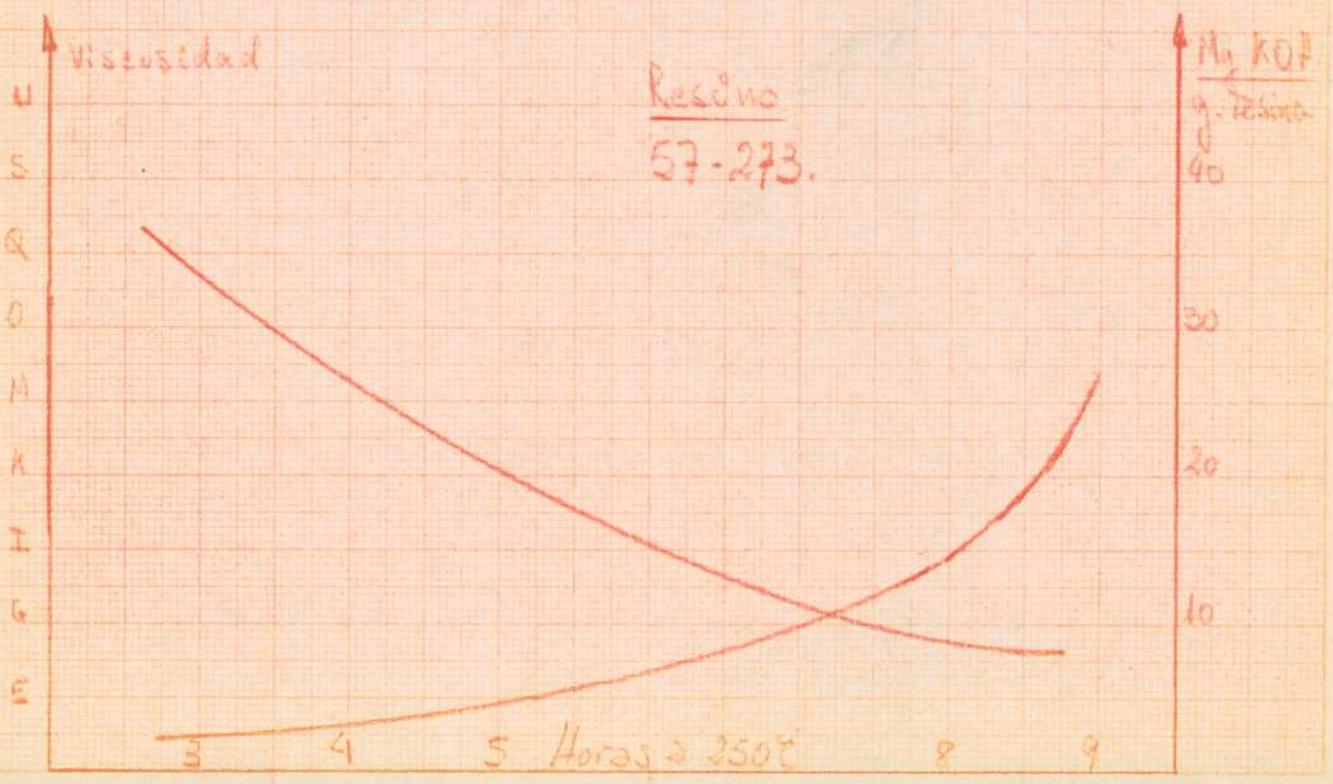
En base a ellas se pensó en observar el efecto de estos polimerizantes solos o mezclados.

Para llevar a cabo el estudio se decidió usar una resina de contenido en colofonia de 7,5% (57-280), usando siempre la misma formulación variando solamente el porcentaje de polimerizante, calentando siempre 6 horas a 250°C y tomando la viscosidad resultante, al 50% de sólidos. Lógicamente cuando las circunstancias lo requirieron se alteraron convenientemente las equivalencias de polímero necesario aunque sí, guardando siempre la misma relación. El aumento de polimerizante fue hecho a expensas del anhidrido ftálico.

Se probó el anhidrido maleico, el aceite de tung solos y mezclados en relación 1 a 5 y 1 a 2.5.

El gráfico correspondiente es elocuente en cuanto a lo obtenido:

57-240





Resinas: GR-002

I) Monoglicéridos:

Acete de lino blanqueado	30.964
Acete de tung	10.980
PbO	0.016
Glicerina	11.000

II) Resinas:

Anhidrido ftálico	16.000
Anhidrido maleico	2.000
Celofonia	28.000
Glicerina	1.000
PO ₄ H ₃	0.040

Proceso: El indicado en el gráfico

Características: Viscosidad: 10 poises (w-x)
 Nº de ácido sobre sólidos: 5
 Color: 10
 Densidad: 0.932

Resina
68-009

Viscosidad

3 2 1 0

Final

Final

Monodiglicéridos

400

200

100

Horas

3

2

1

- 1: BGO
- 2: Glicerina
- 3: test CKOH
- 4: Carapa de Xapôca II

Horas a: 255°C

12

11

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

ENSAYOS REALIZADOS

**con las resinas que figuran
en la sección precedente**

Se prepararon esmaltes sintéticos color blanco y verde de acuerdo a las siguientes fórmulas:

a) Esmalte blanco:

TiO ₂ R 820	20	P.V.C.	13
Resina	68	Viscosidad	65 - 75 K.U.
Aguarrás mineral	10	Molienda	7 N.S.
Secante	2		

b) Esmalte verde:

Verde cromo	15.0	P.V.C.	10
Resina	70.8	Viscosidad	65 - 75 K.U.
Aguarrás mineral	12.0	Molienda	7 N.S.
Secante	2.2		

Nota: El secante es una mezcla de naftenatos de Pb, Mn y Co de modo que la concentración de metales sobre sólidos de la resina fue Pb: 0.25; Co y Mn 0.025 %. La molienda se llevó a cabo en molinillos de laboratorio siendo de 1 Kg. por vez.

Donde dice "Resina" en la fórmula figurará cada una de las preparaciones efectuadas.

Secado: El secado se tomó sobre chapa de hojalata y la aplicación fué hecha con un aplicador de 3 mils.

En las tablas figuran los sucesivos pasos del secado mediante la siguiente clave.

- A: Avanzado que
- M: Mordiente
- M.M: Muy mordiente
- H: Marca las huellas papilares
- D: Que desaparecen difícilmente por frotado
- F: " " fácilmente " "
- T: Seco al tacto
- : Mucho
- +: Más que
- : Menos que
- : Tiende a
- P: Brejo con

La película se considera seca al tacto cuando apoyando un dedo suavemente sobre ella no queda nada pegado sobre el mismo al retirarlo.

La película se considera seca dura cuando en la misma no se marcan las papilas al apretar moderadamente y no se observa la menor pegajocidad.

SACADO DE LAS RESPUESTAS SIN PROCEDER:

a) Co 0.05% sobre el total.

Temperature ambiente: 20°C

Humedad: 70 %

	1 ho.	2 ho.	3 ho.	4 ho.	5 ho.	6 ho.	7 ho.	8 ho.
Bactera	T	2-ND	HP	HP-HP	HP	HP	HP	HP
B 1334	T	→ND +A 87-276	HD- HP	HP- Duro	Duro A.M.	Duro		
87-279	T	+A 1334	HP	HP- Duro	Duro			
87-276	T	2-ND +A 87-280	HD	HD-HP	HP- Duro	Duro		
87-280	→F +A 87-274	2-ND	HP/276	HP	HP	Duro ligero "pasta"		
87-274	→F	T +A 87-276	HD M.M.	HD-HP	HP	HP	HP- Duro	Duro
87-277	No T	T	→ND HP/274 M.M.	HD	HD-HP	HP	HP pero ligero "pasta"	Duro
88-000	No T	No T	T	HP	→ND	HD	HP	HP

Resins b) CO O, O25
 Mn.O, O25
 Pb.O, O25

Resins	1 hs.	2 hs.	3 hs.	4 hs.	5 hs.	6 hs.	7 hs.	8 hs.
B-1334	T	→HD	HF	HF-Duro	Pract. cement to Duro	Duro		
57-279	T	→HD + A57276	→ HF	HF	HF → Duro + A57276	Duro		
57-276	T	→HD M ₂ N ₂	HD	HD	HF	→ Duro	Duro	
57-280	T	P 57276	P 57276 + A57274	HD → HF + A57276	HF	HF → Duro	Duro	
57-274	T	→HD M ₂ N ₂	→HD M ₂ N ₂	HD + A 57-277	HD → HF	HF	HF-Duro	Duro
57-277	No T	No T	T + M57274	→HD	P 57274	HF + M 57-274	HF-Duro	Duro
68-009	No T	No T	T	→HD	HD	HD → HF	HF	→ Duro

a) Blancos b) Verdes

Resina	1 ho.	2 hs.	3 hs.	4 hs.	5 hs.	6 hs.	7 hs.	24 hs.
B 1334	T	--HD	HF	HF	Duro			al 60 mas blando que 57-278
57-278	T	HD	HD--HF	HF	Duro			P 57276
57-276	T	T--HD	HD	HF	HF-Duro	Duro		P 57-276
57-280	T	T MM	-- HD	-- HF	HF	Duro		Mayor de 222 que los otros blancos
57-274	MM	-- T	HD	HD	HD--HF	HF	Duro	P 57-280
57-277	No T	No T	T	HD-HF	HF	HF	Duro	Los mas duros
68-009	No T	No T	T	--ED	HD--HF	HF	Duro	P 68-009
	No T	No T	-- T	--ED	ED	HF	Duro	Duro

RESISTENCIA AL AGUA, AQUARRAS MINERAL Y SOLUCION DE JAPON AL 1%

Se trabajó con la película sin pigmentar secativándola con Co 0,025; Mn 0,025 y Pb 0,25 sobre los folios. El espesor de la aplicación fué de 3 mils y el sustrato hojalata.

La inmersión de los papeles fué hecha a las 24 hs. de haber secado duro. La observación fué hecha a las 24 hs y la recuperación observada 6 horas después.

Para la expresión de los resultados se aplicó calificación de 0 a 10 (peor o mejor) y los defectos se consignan según la siguiente clave:

O. K. : Perfecto en todo.

L: Leve

A: Apollado

D: Desprendimiento

S: Ablandado

B: Blanqueado

C: Arrugado

+: Más ... que

-: Menos ... que

M: Mucho

R: Recupera

T: Completamente

P: Parejo con

E: Parcialmente

Resina	Agua	Aguarrás	Jabón 1 %	Recuperación	Calificación
B 1394	M. B L S R 2 hs.	O.K.	C B G.S. E C L D	Bien al H ₂ O Mal al jabón	7
57-279	L.S. R. 1/2 hs.	O.K.	† S 57-276 R 2 hs.	Bien al H ₂ O Bien al jabón	9
57-276	L.S. R 1 h.	O.K.	L.S. L.B. R 2 hs.	Bien al H ₂ O Bien al jabón	9
57-280	O.K.	O.K.	L.D. T.B. T.S. A	Mal al jabón	6
57-274	O.K. L.S.	O.K.	M.D. T.S.	Bien al H ₂ O Mal al jabón	8
57-277	L.S. L.B.	O.K.	T.B.	Bien al H ₂ O Mal al jabón	4
68-009	T.B. T.S. L.A.	O.K.		Bien al H ₂ O Mal al jabón	3

Elasticidad: La elasticidad fué determinada usando un juego de mandriles de diámetro en pulgadas: 1, 3/4, 1/2, 7/16, 3/8, 5/16, 3/16, 1/8.

El ensayo se lleva a cabo doblando una chapa sobre la que se ha aplicado la película a ensayar, de modo de rodear el mandril y observando si se raja la película o si se desprende al frotarla.

Adhesión: La adhesión se determinó cortando la película, pintada sobre una chapa de modo tal que el corte producido llegue hasta la misma, en 11 partes iguales según dos direcciones perpendiculares en un cuadrado de 1 cm. de lado.

De esta forma el cuadrado queda dividido en 100 cuadraditos. Luego de efectuada esta operación se aplica sobre el mismo una cinta adhesiva y se la quita rápidamente. Se observa el número de cuadraditos desprendidos y se expresa el tanto por ciento. Así si no saltara ninguno tendríamos adhesión 100%.

Dureza: Fué determinada con el diámetro: Sward Hardness Rocker y los valores son relativos a la dureza del vidrio que se toma como valor 100

Figura un gráfico que es elocuente respecto a los resultados.

Elasticidad: a) Esmalte blanco PVC 13
 b) Esmalte verde PVC 10
 c) Película no pigmentada

	8 ha.	24 ha.	144 ha.	
B 1334	1/8	1/8	1/8	a
	1/8	1/8	1/8	b
	1/8	1/8	1/8	c
57-279	1/8	1/8	1/8	a
	1/8	1/8	1/8	b
	1/8	1/8	1/8	c
57-276	1/8	1/8	3/4	a
	1/8	1/8	3/4	b
	1/8	1/8	3/4	c
57-280	1/8	3/4	3/4	a
	1/8	3/4	3/4	b
	1/8	1/8	3/4	c
57-274	1/8	3/4	7/16	a
	1/8	3/4	7/16	b
	1/8	1/8	1/2	c
57-277	1/8	3/4	3/8	a
	1/8	7/16	3/8	b
	1/8	3/4	3/8	c
68-009	1/8	3/8	1/4	a
	1/8	3/8	1/4	b
	1/8	3/8	1/4	c

Se pensó que sería más demostrativa la elasticidad tomada en una pintura de alto P.V.C. por ello se formuló la siguiente:

TiO ₂ R 820	10	P.V.C. =	35
Ca CO ₃	30	Viscosidad:	75 - 80 K.U.
Resina	48	Molienda:	6 N. S.
Aguarrés mineral	10		
Secante	2		

Resina	8 hs.	24 hs.	144 hs.
B 1334	1/8	1/8	1/8
57-279	1/8	1/8	1/8
57-276	1/8	1/8	3/16
57-280	1/8	3/16	1/4
57-274	3/16	1/4	3/8
57-277	3/16	3/8	3/8
68-009	3/16	5/16	1/2

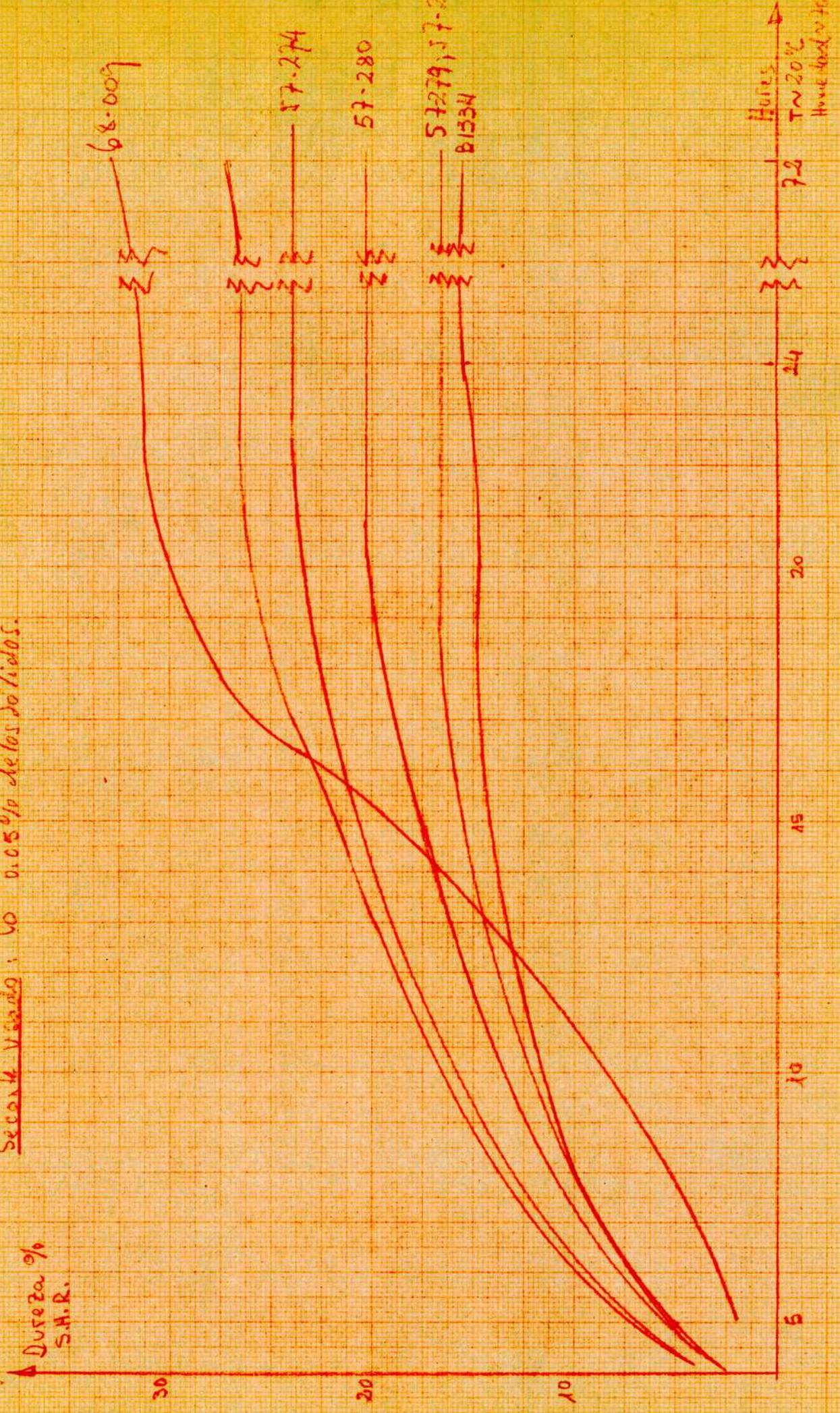
Adhesión $\frac{1}{2}$: Promedio de dos determinaciones.

- a) Película sin pigmentar
- b) Esmalte blanco P.V.C. 13
- c) Pintura blanca P.V.C. 35

Resina	8 hs.	24 hs.	144 hs.	
B 1334	100	100	100	a
	100	100	100	b
	100	98	98	c
57-279	100	100	100	a
	100	100	98	b
	100	100	96	c
57-276	100	100	98	a
	100	100	95	b
	100	98	90	c
57-280	100	100	100	a
	100	96	100	b
	100	90	85	c
57-274	100	100	100	a
	100	90	90	b
	95	85	44	c
57-277	90	82	80	a
	85	87	33	b
	80	73	31	c
60-009	100	78	75	a
	92	80	70	b
	90	51	20	c

Gráfico de los datos obtenidos con las películas de pigmentos

Seco a 20°C con 0.05% de los sólidos.



Resistencia al exterior: Se llevaron a cabo ensayos paralelos pintando paneles de hierro con dos manos de cada uno de los esmaltes blancos dejando secar 24 hs. entre primera y segunda mano y 24 horas antes de exponerlas al exterior. Los paneles fueron colocados en un soporte especial, inclinados 45° y mirando al N.O. Los resultados se exponen en los cuadros siguientes, los defectos se indican de acuerdo a la clave que sigue/ El aspecto general se indica calificando de 0 a 10.

MB : Muy bueno

R : Regular

P : Mal

L : Ligero

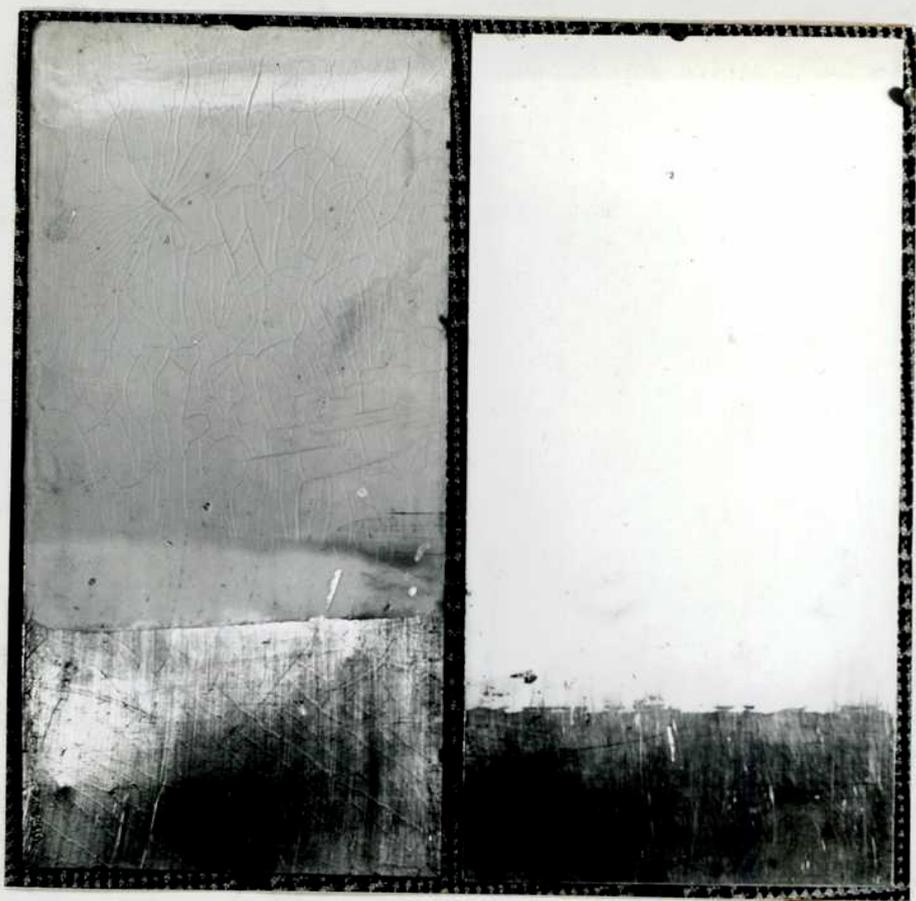
A : Ausente

C.F: Completamente fallado

B : Bueno

Se acompañan fotografías de los paneles pintados con 57-279 y 68-009 ambos extremos de la serie y donde pueden apreciarse las diferencias en el comportamiento de ambas resinas al exterior. Nótese las profundas "craqueaduras" de 68-009 y la falta casi completa de brillo. (Las gotas corresponden a los paneles luego de expuestos 18 meses).

L A A
L A L



Fotografías de los paneles pintados con 57-279 ^{derecha} (izquierda) y
68-009 ^{derecha} (izquierda) esmaltes blancos tras 18 meses de exposición.
LZQV1872

3) CONCLUSIONES

Conclusiones: En base a los ensayos realizados puede consignarse:

a) Influencia de la colofonia sobre la procesabilidad:

Se observa en la imposibilidad de lograr en un tiempo razonable viscosidades convenientes, efecto que es tanto más notable cuando la cantidad de colofonia aumenta. Ello lleva a la necesidad de usar polimerizantes como el maleico y/o tung. No obstante estos agentes deben ser muy bien regulados dado que pasados ciertos puntos en la polimerización se produce un súbito y desmedido aumento en el tamaño molecular lo que lleva a gelificaciones prematuras.

El estudio de los polimerizantes arroja ventajas a la mezcla anhídrido maleico, aceite de tung en la relación 1/5 las otras relaciones ensayadas así como ambas separadamente proporcionaron posibilidades desparejas o peligrosas.

b) Influencia de la colofonia sobre el secado:

No se puede decir que exista una contra indicación en el uso de la misma hasta 10% de colofonia sobre los sólidos. En todos los casos se observó secado menor que ocho horas. Porcentajes mayores parecen alargar un tanto el secado ya que las que contienen 17 y 28 % fueron consideradas más retardadas. Esto puede deberse a un efecto de mayor retención de solvente, cosa evidenciada en el estudio de la elasticidad y adhesión y dureza.

c) Influencia de la colofonia en la resistencia a:

1-Agua: Hasta 5 % puede concluirse que no hay efecto contrario. Durante la experiencia las que tenían 2,5 y 7,5 % se comportaron mejor sin que la de 0%. Arriba de 5% se manifiesta una disminución en la resistencia que se hace pésima en el caso 28%.

2-Jabón 1%: Puede concluirse lo mismo que en el caso anterior.

3-Aguarrás mineral: No hay efecto contrario.

d) Influencia de la colofonia en la :

1-Elasticidad: La elasticidad decrece evidentemente al aumentar la colofonia. No se observa fallas con 2,5% de colofonia pero ya empiezan a aparecer con 5%. Al hacer este ensayo se puede de manifiesto la gran retención de solvente en la película. Observese que no hay fallas a las 8 horas de secado, mientras que las 144 se hace muy evidente. El efecto es muy notable en pinturas de alto P.V.C. donde la elasticidad del ligante es de primordial importancia.

2-Adhesión: En la película sin pigmentar o en esmaltes de P.V.C. bajo, la adhesión disminuye al aumentar la colofonia pero el efecto no se hace muy notable. En la pintura de P.V.C.

///

alto en cambio, se observa el franco y regular decremento de la adhesión.

3-Dureza: El aumento en la proporción de colofonia se manifiesta en un aumento en la dureza de la película. El efecto puede observarse perfectamente en el gráfico. Otra particularidad interesante se observa en las resinas de mayor contenido de colofonia adonde se vé, que seguramente debido a la retención de solvente en las primeras etapas de la vida de la película, la dureza no es muy grande, pero que ella aumenta bruscamente luego peniéndose al frente de todas las demás.

e) Influencia de la colofonia en la resistencia al exterior: Hasta 2,5% de colofonia el comportamiento es perfecto en relación al patrón. Desde 5% en adelante las tendencias al tizado, cuarteo de y amarilleamiento se acentúan rápidamente.

Resumen:

- a) Procesabilidad: Necesidad de polimerizantes.
- b) Secado: Normal hasta 10%. Luego se retarda.
- c) Resistencia al agua y jabón: Levemente mejoradas hasta 5%. Luego decrecen.
- d) Elasticidad: Disminuye al aumentar la cantidad de colofonia.
- e) Adhesión: Disminuye al aumentar la cantidad de colofonia.
- f) Dureza: Aumenta al aumentar la cantidad de colofonia.
- g) Resistencia al exterior: Disminuye al aumentar la cantidad de colofonia. No más de 2,5% puede aconsejarse a fin de lograr buen comportamiento.
- h) Amarilleamiento: Aumenta con la colofonia.

4) BIBLIOGRAFIA

- 1) Los barnices y sus constituyentes
- 2) Organic Coating technology
- 3) The Chemistry of Synthetic Resins
- 4) Le resine Glicero ftaliche Modificate
- 5) Tecnología de las resinas Alquídicas
- 6) Official Digest: The chemical mathematics
of phthalic alkyds pg.1131
- 7) Journal of the oil and color Chemists' Assoc.
Recent advances in the Chemistry and technology
of fatty acid condensation pg. 565
- 8) Paint Manufacture pag.279
Paraformaldehído in alkyd resins.

H. J. Margheris

Hugo A. Haas