



UNIVERSIDAD DE GUAYAQUIL

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS PREVIA A LA OBTENCIÓN AL GRADO DE
DOCTORA EN QUÍMICA Y FARMACIA

TEMA:

COMPORTAMIENTO DEL SECADO DE LA RESINA (PAV-
50) VARIANDO LAS CONCENTRACIONES DEL SISTEMA
DE SECANTES

AUTORA: Q.F. MARÍA FERNANDA MORA FALQUEZ

TUTOR: Q.F. NELSON ANDRADE SUÁREZ

2005

Certifico que el presente trabajo luego de ser revisado cumple con las normas establecidas para el desarrollo del tema investigado, y por lo tanto autorizo su presentación para ser aprobado.

Q. F. Nelson Andrade Suárez
Tutor de la tesis

***La responsabilidad por los hechos,
ideas y doctrinas, expuestas en esta
tesis, corresponden exclusivamente
a su autor***

Q.F. Ma. Fernanda Mora F.

***Yo soy la Vid y ustedes las ramas.
Si alguien permanece en mí, y yo en
él, produce mucho fruto, pero sin mí
no pueden hacer nada***

Juan 15, 5.

DEDICATORIA

Con inmenso amor a

mis padres Dr. Kleber Mora y Patricia Falquez

mi novio Ing. Guillermo Mora

mis hermanos Ps. Isabel Mora y Tc. Kleber Mora

mis sobrinos Betito, Marita y Carlitos

mi abuela Griselda Montero (+)

Que comparten mi alegría, por haber alcanzado con éxito mis logros.

Y a todas las personas que les pueda servir este trabajo, en especial a los interesados en el área industrial de las pinturas y resinas alquídicas.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a DIOS por haberme dado la oportunidad de llegar a este momento de mi vida y dar un paso más de mis logros y a la Virgencita por ser mi guía y luz siempre.

Gracias a mi novio Ing. Guillermo Mora que con su amor me ha apoyado en todo momento, dandome la fuerza para avanzar en todas las cosas que emprenda.

Gracias a mis padres Dr. Kleber Mora y Patricia Falquez de Mora por darme su amor y su ejemplo de lucha lo cual me ha ayudado a seguir cumpliendo mis metas.

Gracias a la Facultad de Ciencias Químicas, sus directivos y profesores por haberme permitido obtener las bases para mi vida profesional.

Gracias al Dr. Nelson Andrade por haberme guiado con sus conocimientos y confianza en la presente investigación.

Gracias a todos los que conforman la empresa Polychemical S.A.; en especial al Dr. Roberto García por haberme permitido realizar esta investigación.

Gracias a todos mis amigos y demás personas que han hecho de alguna u otra forma que este estudio de investigación sea realidad.

RESUMEN

La presente investigación que he realizado, consta de dos partes, las que se detallarán a continuación:

En su primera parte; con la finalidad de aclarar mejor el tema de investigación busqué conceptos sobre las resinas alquídicas, sus clasificaciones, las materias primas utilizadas para su elaboración, elaboración de resinas, usos y precauciones en su manejo.

Además respecto a los secantes, aclaré definiciones sobre ellos, tipos de secantes, características de un buen secante, acción de los secantes más importantes utilizados industrialmente, factores que afectan sus características y recomendaciones sobre su uso.

El mecanismo de polimerización de las resinas promovido por los secantes, reacciones producidas en un proceso de curado y métodos de secado de las resinas, sirvieron para destacar el proceso de reacción o unión entre las resinas alquídicas y un sistema de secantes.

En la segunda parte me dediqué a la investigación propiamente dicha, basada en el comportamiento de la resina PAV - 50 variando las concentraciones del sistema de secantes, la misma que para su elaboración se basó en la toma de muestras de lotes de resina alquídica de la fábrica Polychemical S.A.; y realicé pruebas de secado , con un sistema de secantes utilizado en la empresa, tratando de mantener un ambiente adecuado de temperatura y humedad, variando sus concentraciones de secantes metálicos para así comprobar que sistema de secantes es el más óptimo.

Por los resultados obtenidos pude observar e interpretar que el mejor sistema de secantes es el conformado por 1,0 g. de zirconio, 1,0 g. de cobalto y 1,0 g. de calcio, aunque las desventajas son su costo y los efectos que pueden provocar estos secantes en altas concentraciones. Por lo tanto realicé un análisis de costo, pudiendo encontrar alternativas de sistemas de secantes para la resina PAV ï 50, que pueden ser elegidos por el proveedor o cliente según sus necesidades.

Además comprobé conceptos como por ejemplo la curva de secado al aumentar o disminuir el zirconio, cobalto y calcio en el sistema; para lo cual utilicé la resina P ï 5050, debido a su facilidad de manejo. Realicé líneas de tendencia según las variaciones de secantes realizadas.

Probé con concentraciones excesivas de secantes para obtener el punto óptimo de secado de la resina P ï 5050. Dando como resultado que el aumento de secante provoca una disminución en su secado hasta su punto óptimo y luego comienza a elevarse los tiempos de secado con el progresivo aumento de secante.

SUMARY

The present research I have done has two parts which will be detailed forward.

At the beginning with the goal of clear the theme as much as possible the research, I found up the basis concepts of alkyd resins, its classification, the elaboration of raw materials, resins process, uses and manage precautions.

About driers, I clear up its definitions, types of driers, characteristics and actions of most industrially used, factors that affect his properties and use recommendations.

The resins polymerization mechanism promote by driers, reactions produced by curing process and resins dry method served to enhance the union or reaction of process between alkyd resin and driers systems.

In the second part I dedicated the research itself on the resins PAV 50 behaviour vary its dry system concentrations. This one was taken from shares of alkyd resins produced by Polychemical S.A. factory, and I did the dry tests using the factory dry system standard, also varying the metallic driers concentrations to prove which of them was the optimal one, trying to keep the adequate temperature and moisture environment.

Thanks to the results obtained I could watch and interpret that the best dry system is conformed by 1,0 g. of zircon, 1,0 g. of cobalt, and 1,0 g. of calcium, but the disadvantages of it is its costs and the effects that may provoke under high concentrations. That is why I did a cost analysis founding dry systems alternatives

for the PAV 50 resin, that can be choice by the suppliers or clients according to their needs.

Beside I proved concepts like the dry curved increasing or decreasing the zircon, cobalt and calcium from system, for what I test with P 5050 resin thanks to handle facilities. I did the tendency lines according to the dry variations done.

I tried with the excessive dry concentrations to obtain the dry optimal point of the P 5050 resin, giving me as results that the dry increasing provokes diminution in its dried time to the optimal point and then it start increasing as long as the progressive driers rising up.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

Introducción

MARCO TEÓRICO

1.1.	Concepto de resinas alquídicas.....	1
1.2.	Materias primas para la elaboración de resinas alquídicas.....	2
1.2.1.	Ácidos grasos.....	4
1.2.2.	Aceites naturales.....	5
1.2.2.1.	Aceite de linaza.....	6
1.2.2.2.	Aceite de soyaé	6
1.2.2.3.	Aceite cártamo.....	6
1.2.2.4.	Aceite de madera.....	7
1.2.2.5.	Aceite de rícino.....	7
1.2.2.6.	Aceite de oiticica.....	7
1.2.2.7.	Aceite de coco.....	8
1.2.2.8.	Aceite de pescado.....	8
1.2.2.9.	Aceite de isano.....	8
1.2.2.10.	Resina líquida (tall oil).....	9
1.2.3.	Aceites refinados y espesados.....	9
1.2.3.1.	Aceites hervidos.....	9
1.2.3.2.	Aceites de barnices.....	9
1.2.3.3.	Aceites de barnices de rápido espesamiento.....	10
1.2.3.4.	Aceites de molienda.....	10
1.2.4.	Aceites espesados.....	11
1.2.4.1.	Aceites soplados.....	11
1.2.4.2.	Aceites químicamente modificados.....	12
1.2.4.3.	Ésteres de alcoholes superiores.....	13
1.2.4.4.	Aceite de rícino deshidratado.....	13
1.2.4.5.	Aceites tratados con maleico.....	13

1.2.4.6. Copolímeros aceite vinil tolueno.....	13
1.2.4.7. Copolímeros aceite dicitlopentadieno.....	14
1.2.4.8. Aceites solubles en aguaé é é é é é é é é é é é14	
1.2.4.9. Efectos del tipo de aceiteé é é é é é é é é é é é é ..14	
1.2.4.10. Efectos del contenido de aceiteé é é é é ..é é é é é 15	
1.2.5. Disolventesé ..17	
1.2.5.1. Hidrocarburosé é é é é é é é é é é é é é é é é ..17	
1.2.5.2. Disolventes oxigenadosé é é é é é é é é é é é é é ..18	
1.3. Obtención de resinas alquídicasé é é é é é é é é é é é é é é é 19	
1.3.1. Fabricación mediante el proceso de una etapaé é ...é é é é é 19	
1.3.2. Fabricación mediante el proceso de dos etapasé é é é é é é ..20	
1.3.3. Reacciones químicas en la preparación de resinasé é é é é é 22	
1.4. Clasificación de resinas alquídicasé é é é é é é é é é é é é é 24	
1.4.1. Alquídicas de aceites puros oxidadosé é é é é é é é é é ...24	
1.4.1.1. Alquídicas de ftalato de gliceriloé é é é é é é é é ...25	
1.4.1.2. Alquídicas de ftalato de pentaeritrolé é é é é é é ..26	
1.4.1.3. Alquídicas de ftalato sorbitolé é é é é é é é é é é ..26	
1.4.2. Resinas alquídicas puras de aceites no oxidantesé é é é é é ..26	
1.4.2.1. Alquídicas gliceroftálicasé é é é é é é é é é é ...27	
1.4.2.2. Alquídicas misceláneasé é é é é é é é é é é é ..28	
1.4.2.3. Alquídicas no ftálicasé é é é é é é é é é é ..é é é ..29	
1.4.2.4. Alquídicas modificadas con colofoniaé é é é é é é ..é ..29	
1.4.2.5. Alquídicas modificadas con resinas fenólicasé é é ..é ..30	
1.4.2.6. Alquídicas estirenadasé é é é é é é ..é é é é é 30	
1.4.2.7. Alquídicas modificadas con siliconasé ..é é é é é 31	
1.4.2.8. Alquídicas modificadas con aceite de tallolé é é é é é 31	
1.4.2.9. Alquídicas modificadas con acrílicasé é é é é é ..32	
1.4.2.10. Alquídicas de vinil tolueno modificadasé é é é é é ..32	
1.4.2.11. Alquídicas modificadas con benzoicoé é é é é é ..33	
1.5. Usos de las resinas alquídicasé é é é é é é é é é é é ..34	

1.6.	Precauciones en la fabricación y utilización de resinas alquídicas	34
1.7.	Secantes	35
1.8.	Clasificación de secantes	37
1.8.1.	Activos o primarios	38
1.8.2.	Auxiliares	38
1.9.	Tipos de secantes y su rol en polimerización	38
1.10.	Secantes típicos para revestimientos basados en solventes	39
1.11.	Metales secantes	40
1.11.1.	Cobalto	40
1.11.2.	Manganeso	41
1.11.3.	Plomo	42
1.11.4.	Calcio	43
1.11.5.	Zinc	44
1.11.6.	Hierro	45
1.11.7.	Vanadio	45
1.11.8.	Cerio	45
1.11.9.	Zirconio	46
1.11.10.	Sustitución del plomo por zirconio	46
1.12.	Aniones secantes	47
1.12.1.	Naftenatos	48
1.12.2.	Tallatos	48
1.12.3.	Octoatos	48
1.13.	Factores que afectan las características de los secantes	49
1.13.1.	Temperatura	49
1.13.2.	Humedad	49
1.13.3.	Luz	49
1.13.4.	Aire	49
1.13.5.	Espesor de la película	49
1.13.6.	Pigmentos	50
1.13.7.	Vehículos	50

1.13.8. Disolventes	..é	.50
1.14. Observaciones sobre el uso de secantes	.é	50
1.14.1. Métodos de incorporación de secantes	..é	50
1.14.2. Contenido metálico de los secantes		50
1.14.3. Cantidad óptima de secante		.51
1.15. Secantes para recubrimientos de altos sólidos		51
1.15.1. Uso de ligantes en recubrimientos	...	.52
1.16. Química del curado de una resina alquídica de secado al aire		.53
1.16.1. Formación de película	...	.53
1.16.2. Deterioro de película		..55
1.16.3. Etapas del mecanismo de secado		...55
1.16.4. Efectos de los secantes en el mecanismo de secado		..56
1.16.5. Reacciones del proceso de secado	.é	57
1.16.6. Pruebas de secado y aditivos de secado especiales		58
1.16.7. Métodos de secado	...	.59
1.16.7.1. Secado al aire libre		.59
1.16.7.2. Secado forzado		..60
1.16.7.3. Secado en horno		.61
1.16.8. Técnica para el tiempo de secado	...	62

CAPÍTULO II

2.1. Planteamiento del problema		64
2.2. Planteamiento de la hipótesis		.64
2.3. Objetivos generales		..65
2.4. Objetivos específicos		65
2.5. Variables	..é	..65
2.5.1. Variables cualitativas		.65
2.5.2. Variables cuantitativas		..65

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Universoé ..66

3.2. Muestraé ...66

3.3. Criterio de inclusióné ..66

3.4. Criterio de exclusióné .66

3.5. Materialesé ..67

3.6. Obtención del dato primarioé 67

3.7. Procedimiento de trabajoé .68

3.8. Procesamiento de la informacióné é é é é é é é é é é é é é é é ..69

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

4.1. Resultados é 70

4.2. Interpretación de los resultadosé é é é é é é é é é é ...é é é é é ..71

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusionesé .92

5.2. Recomendacionesé é é é é é é é é é é ..é é é é é é é é é é ..93

ANEXOS

1. TABLASé .é é é é é é é é é .94

2. GRÁFICOSé ..100

3. FOTOSé é é é é é é é é é é ...é é é é é é é é é é é é é ..102

4. GLOSARIOé ..108

BIBLIOGRAFÍAé é é é é é é é é ..é é é é é é é é é é é é é é é é 110

INTRODUCCION

A lo largo de los últimos años, en los diferentes países del mundo, las fábricas de resinas han realizado grandes avances acerca de los métodos de secado de pinturas, barnices, resinas, tintas, etc. con el fin de poder ayudar a facilitar y abreviar los tiempos de secado, y a su vez encontrar un sistema de secantes que actúen con mejor eficacia sobre los diferentes productos; y así mejorar su calidad.

Pero esto, no ha sido suficiente; debido a que las resinas al ser polímeros formados por la esterificación de ácidos carboxílicos y alcoholes polihidroxilos, el curado de las mismas, puede verse afectado por varios factores, como la humedad, temperatura, efecto de la ventilación, efecto de la luz, efecto del grosor de la película, efectos de los solventes empleados, efecto de las concentraciones de secantes, y más.

Uno de los factores importantes que afectan el tiempo de secado de las resinas, son los secantes que actúan como catalizadores de los procesos de curado de vehículos oxidables, estos son capaces de transportar el oxígeno para que se combine con las dobles ligaduras de los aceites de resinas y de esta manera oxidarlos.

En el Ecuador se fabrican diversos tipos de resinas que sirven como materia prima fundamental de las pinturas utilizadas para exteriores, interiores, acabados automotrices, etc.

En nuestro país, las fábricas de pinturas no renombradas se ajustan a sistemas de secado establecidos por los fabricantes de resinas, esto constituye un serio problema debido a que muchos técnicos elevan las concentraciones de

secantes, pensando, que con este mecanismo van a obtener un mejor tiempo de secado; y esto no siempre sucede de esta manera.

Otro problema que se suscita es con el tipo de solvente utilizado en la resina, comúnmente se usa mineral pero últimamente por baja producción en las refinerías de petróleo se ha cambiado por otro derivado, llamado varsol, el cual es otro factor que influye en el comportamiento de secado de las resinas de pescado.

Por esta razón mi investigación se basará en buscar un sistema de secantes que mejore la calidad del secado de la resina P ï 5050, que es una resina del mercado con aplicación en la fabricación de esmaltes.

Esto valdrá como referencia para las fábricas de pinturas que utilicen esta resina y además como base para la estandarización nacional del método del sistema de secado para la evaluación de la resina.

CAPITULO I

MARCO TEÓRICO

1.1. CONCEPTO DE RESINAS ALQUÍDICAS

Las resinas alquídicas son productos químicos que sirven como materia prima fundamental en la fabricación de pinturas. Constituyen uno de los grupos de resinas sintéticas de más variadas aplicaciones. Se emplean en pinturas más que cualquier otra clase de resinas. Estas le dan a los barnices cualidades de belleza, flexibilidad y durabilidad a la intemperie.

El término alquido es la castellanización del término inglés alkyd, inventado por Kienle en 1927 para designar ños complejos que resultan de la reacción de alcoholes polivalentes y ácidos carboxílicos orgánicos resinificantes, como los ácidos polibásicos y sus anhídridos. La palabra inglesa es una combinación de las dos primeras letras de alcohol y las tres últimas de acid, solo que en lugar de cid se escribe kyd, de lo que resulta al-kyd.

Según Alfredo Berté, las resinas alquídicas son básicamente un poliéster cuya cadena principal está modificada con moléculas de ácidos grasos, las que le otorgan propiedades particulares. Y define a las moléculas de ácido graso como ñmodificantes primariosñde la estructura principal (poliéster).

Las resinas alquídicas son esencialmente poliésteres de alcoholes polihidroxicos y ácidos policarboxílicos químicamente combinados con los ácidos de varios aceites secantes, semisecantes y no secantes en diferentes proporciones.

Las resinas alquídicas son el producto de reacción de los alcoholes polihídricos y ácidos polibásicos, en otras palabras poliesteres.

Tomando en cuenta la opinión de varios autores, las resinas son polímeros que se forman por la reacción existente entre los ácidos orgánicos carboxílicos y en combinación con los alcoholes polihidroxicos.

1.2. MATERIAS PRIMAS PARA LA ELABORACIÓN DE RESINAS ALQUÍDICAS

Los ingredientes de los recubrimientos de superficies se conocen en la industria de la pintura como materias primas. Algunas de las denominadas materias primas se fabrican mediante largos y costosos procesos químicos y físicos que requieren grandes inversiones e instalaciones de plantas y equipos.

Las materias primas se pueden dividir en las cuatro clases fundamentales siguientes: pigmentos, disolventes, aglutinantes y aditivos.

- ➡ Los pigmentos son sólidos para proporcionar el color, poder cubriente, consistencia, cuerpo, duración y otras propiedades a los recubrimientos de superficies.

- ➡ Los aglutinantes son aceites, **resinas** y plastificantes, que contribuyen a la formación de la película protectora. También se les denomina formadores de película o filmógenos, ligantes, vehículos sólidos y vehículos no volátiles.
- ➡ Los disolventes también llamados diluyentes y volátiles, son líquidos que se añaden a la mayoría de los recubrimientos de superficies para hacerlos lo suficientemente fluidos para una aplicación apropiada.
- ➡ Los aditivos son materiales empleados, por regla general, en pequeñas proporciones para modificar las características generales de diferentes maneras.

Algunos filmógenos, tales como las resinas duras, proporcionan dureza, mientras que otros, como los aceites de secado blando, contribuyen a la flexibilidad, duración y adherencia. En estas combinaciones de resina dura y de aceites secantes blandos se puede decir que las resinas endurecen a los aceites, o los aceites se pueden considerar como plastificantes de las resinas.

Existen aceites secantes duros, tales como el de tung, que necesitan generalmente aceites suaves como plastificantes. Los aceites no secantes y las resinas blandas, también actúan como plastificantes, y deben usarse con los formadores de película que proporcionen dureza.

Los colores de los filmógenos existentes, varían desde el blanco agua de algunas resinas sintética, al marrón oscuro o negro de las breas y de algunos de los productos resinosos de bajo costo. Los aceites, un gran número de resinas sintéticas, y algunas resinas naturales, son de coloración ambarina de tonos diferentes.

Para la fabricación de las **resinas alquídicas** (filmógenos) se utilizan productos químicos indispensables para su elaboración.

El glicerol es el polialcohol empleado más comúnmente; pentaeritritol conteniendo 4 hidroxilos está en segundo lugar, glicoles conteniendo 2 hidroxilos es usado en la misma proporción pero usualmente en conjunción con alcoholes más altos tales como el pentaeritritol.

El anhídrido ftálico es el ácido policarboxílico principal usado en alquídicas, el ácido maleico se encuentra en segundo lugar, y los ácidos succínicos, adípico acelaico y cebásico son otros tipos de ácidos usados en menor extensión.

Otra de la materias primas para la fabricación de resinas alquídicas son los aceites. Desde el punto de vista químico los aceites y las grasas son triglicéridos de los ácidos grasos. Resultado de la reacción de una molécula de glicerina y tres moléculas de ácidos grasos para producir una molécula de triglicérido y tres moléculas de agua.

El triglicérido se conoce se conoce como triglicérido simple si los tres ácidos grasos son idénticos y como un triglicérido compuesto si son diferentes. Generalmente los triglicéridos naturales son compuestos.

1.2.1. ACIDOS GRASOS:

Generalmente constan de un grupo carboxilo unido al extremo de una cadena lineal de hidrocarburos. Los ácidos grasos saturados tienen cadenas de

hidrocarburos que no contienen ningún doble enlace, estando cada átomo de carbono unido al menos a dos átomos de hidrógeno.

Los ácidos grasos cuyas cadenas contienen enlaces dobles se llaman no saturados. Pueden tener uno, dos, tres o más enlaces dobles. Los dobles enlaces varían de posición en la cadena. Los dobles enlaces separados por un enlace simple se llaman conjugados. La cadena de hidrocarburos puede tener también uno o varios grupos hidroxílicos.

Puesto que los enlaces dobles son los centros reactivos alrededor de los cuales tiene lugar el secado y la polimerización, en general, ocurre que cuanto mayor es el número de dobles enlaces en un aceite, más secante es éste.

Además del número, la posición de tales enlaces es de gran importancia. Los aceites que contienen grandes proporciones de ácidos conjugados, secan y polimerizan mucho más rápidamente que los que contienen grandes proporciones de ácidos no conjugados. (Tabla 1)

1.2.2. ACEITES NATURALES:

Hoy día se conocen cientos de aceites naturales, pero sólo unos pocos se han utilizado en los recubrimientos protectores. Entre los aceites vegetales está el aceite de linaza, soya, madera, castor, aceite de castor deshidratado, coco, semillas de algodón, ricino, oitílica, cártamo, girasol y pescado son todos usados en variadas proporciones en alquídicas para producir resinas con un amplio rango de propiedades.

1.2.2.1. Aceite de linaza.- proviene de la semilla del lino, la semilla de la planta *Linum usitatissimum*. El aceite de linaza varía su índice de yodo desde 170 a 190, dependiendo de la variedad de la semilla y de las condiciones climáticas locales.

Históricamente el aceite de linaza ha sido el aceite secante más importante y todavía es ampliamente considerado como un patrón para pinturas y barnices.

Pinturas y barnices, linóleos, tintas de imprenta y materiales afines, constituyen sus más importantes usos.

1.2.2.2. Aceite de soya.- Se obtiene a partir de la semilla de diversas legumbres conocidas como soya max. El contenido de aceite de soya es por término medio sólo del 18%. El aceite de soya natural tiene un índice de yodo de 128 ÷ 136 y está clasificado generalmente como un aceite semisecante.

Sin embargo, tiene una excelente flexibilidad y características no amarilleanes, y si se ha encontrado una gran aplicación en las resinas alquídicas modificadas con aceite. Están ahora a la venta aceites de soya químicamente modificados que pueden sustituir con éxito todo o parte del aceite de linaza que se usa normalmente en pinturas de fachadas, sin sacrificar propiedades de trabajo o durabilidad.

1.2.2.3. Aceite de cártamo.- La composición del ácido graso del aceite de cártamo es principalmente oleico (aproximadamente el 25%) y linoleico (65% y más), cantidades relativamente pequeñas de ácidos saturados, y pequeñas cantidades (generalmente menos del 1%) de ácido linolénico.

La ausencia de ácido linolénico significa que tiene excelentes características para no amarillear. Aunque es un buen aceite secante, estando más próximo al aceite de linaza que el aceite de soya a este respecto, el único uso más importante del aceite de cártamo son las resinas alquídicas.

1.2.2.4. Aceite de madera o tung.- este se prensa a partir de las maderas de los árboles de *Aleurites fordii* y *Aleurites montana*. Las semillas maduras de tung contienen alrededor del 50% de aceite. El aceite natural de tung produce películas mates al secarse, una característica de los aceites muy conjugados.

Entre todos los aceites secantes naturales, el aceite de madera es excepcional, teniendo en cuenta sus características de secado rápido y buena resistencia al agua, a los álcalis y a los agentes químicos.

1.2.2.5. Aceite de ricino.- se obtiene a partir de las semillas o guisantes del *Ricinus communis*. Aunque es un aceite absolutamente no secante en su estado natural, el aceite de ricino tiene muchas aplicaciones en la industria de los recubrimientos. Los aceites de ricino natural y soplados se elaboran como plastificantes en lacas y tejidos pintados, pero su mayor aplicación es en la producción del aceite de ricino deshidratado.

1.2.2.6. Aceite de oiticica.- se obtiene de la semilla del árbol *Licamia rígida*. Las propiedades del aceite de oiticica son semejantes a las del aceite de tung desde el punto de vista de secado, resistencia al agua, etc., pero generalmente no tan buenas.

1.2.2.7. Aceite de coco.- se utilizan cantidades considerables para resinas alquídicas, empleadas en las lacas de nitrocelulosa y en los esmaltes por cocción. Es un aceite no secante, que tiene un carácter casi saturado. Tiene la ventaja de su color inicial muy pálido y la propiedad de no amarillear cuando se usa como aceite modificado.

1.2.2.8. Aceite de pescado.- en la industria de las pinturas y barnices también se utilizan aceites de pescado de diversos tipos y comprenden generalmente un 10% del aceite total consumido.

Normalmente los aceites de pescado tienen olores desagradables que se pueden eliminar desodorizándolos con vapor en vacío. Debido a su precio y características, los aceites de pescado se emplean mucho en pinturas y barnices de bajo precio. Se pueden usar con ventaja a otros aceites secantes que tienen mejores propiedades de película, como el aceite de tung o de oitílica. Los aceites de pescado se pueden mejorar por diversos procesos, el resultado es la obtención de aceites secantes con mejores propiedades.

1.2.2.9. Aceite de isano.- es un aceite vegetal natural constituido principalmente por glicéridos de los ácidos grasos muy insaturados. El aceite de isano no seca al aire como los aceites que contienen ácidos grasos con dobles enlaces conjugados, pero se descompone a 232°C para formar carbón y bióxido de carbono, el cual esponja el carbón formando una gruesa película parecida a la espuma. Este esponjado debido al calor se conoce por *ñintumescencia* y hace que el aceite de isano sea útil en pinturas ignífugas.

Las pinturas intumescentes contienen un 50% de aceite de isano en el aglomerante, siendo el otro 50% resinas duras o aceites secantes que producen películas de pintura satisfactorias, a pesar de la naturaleza no secante del aceite de isano.

1.2.2.10. Resina líquida (tall oil).- la resina líquida es importante en la industria de los recubrimientos debido a su bajo costo y a que es fácilmente asequible, puesto que se puede esterificar con alcoholes polihidroxílicos para producir aceites secantes y se puede utilizar en resinas alquídicas.

1.2.3. ACEITES REFINADOS Y ESPESADOS:

1.2.3.1. Aceites hervidos.- son realmente aceites naturales que secan rápidamente. Se fabrican añadiendo secantes metálicos al aceite natural que se calienta para incorporar completamente el secante. Su mayor utilización la encuentra en las pinturas para exteriores de viviendas.

1.2.3.2. Aceites de barnices.- hay dos tipos generales de aceites para barnices: de coagulación estabilizada y libres de coagulación. Los aceites estabilizados son simplemente aceites naturales que contienen agentes que estabilizan la materia mucilaginosa.

Se utilizan cuando no se permite que haya descomposición, pero sin que importe el color y el índice de acidez final.

El término aceite de barniz se refiere a un aceite libre de sustancia separable refinado mediante álcalis. Este refinado se puede realizar de manera continua con equipos centrífugos o en calderas de lavado. Los aceites de barnices tienen poco más o menos una viscosidad A igual que los aceites naturales y se usan principalmente para producir aceites espesados por calor, barnices y otros productos tratados por calor.

1.2.3.3. Aceites de barnices de rápido espesamiento.- los aceites catalíticos de espesamiento rápido también se polimerizan con calor más rápidamente que los aceites naturales, pero no muestran ninguna ventaja en el tiempo de secado, en la viscosidad y en el índice de acidez.

Estos aceites son simples en concepto y tratamiento, y se han producido comercialmente en gran cantidad. Se preparan incorporando cantidades pequeñas de catalizadores de polimerización a los aceites de barnices refinados por álcalis.

1.2.3.4. Aceites de molienda.- la presencia de algunos ácidos grasos libres aumenta en gran proporción la dispersión de los pigmentos molidos en el aceite, y reducen el tiempo de molienda.

Existen aceites de molienda con un amplio margen de características para empleo con los pigmentos que se dispersan. Difieren en la cantidad de ácidos libres, en el color, y algo en la viscosidad.

1.2.4. ACEITES ESPESADOS:

Las velocidades de polimerización y de secado están estrechamente asociadas y dependen del número de dobles enlaces y de su grado de conjugación. Cuando están suficientemente insaturados, existen enlaces conjugados entre los ácidos grasos de las diferentes cadenas que producen una polimerización o espesamiento tridimensional y finalmente conducen al secado.

Hay dos métodos principales de producir aceites espesados: la polimerización oxidativa y la polimerización por calor.

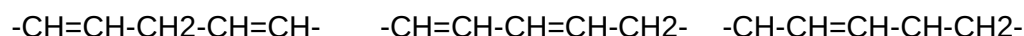
Polimerización oxidativa: es un tipo de polimerización que se encuentra en el espesamiento de aceites cuando se insufla aire a través de ellos, y en el secado de los aceites por absorción del oxígeno del aire cuando se extienden en películas delgadas. En ambos casos el oxígeno se combina químicamente con los aceites secantes no saturados y produce reticulación entre cadenas de ácidos grasos que conduce a la polimerización.

1.2.4.1. Aceites sopladados.- los productos de esta oxidación, aunque de naturaleza polimérica, son bastante diferentes de los obtenidos mediante el espesamiento ordinario por calor, ya que contienen peróxidos y otros grupos producidos por la oxidación. Las películas son generalmente menos resistentes al agua y a los álcalis que las procedentes de los aceites espesados por calor.

Además de sus aplicaciones en pinturas, los aceites sopladados han sido muy usados para cueros de charol, hules y barnices litográficos. Proporcionan propiedades plastificantes, particularmente cuando se basan en aceites semisecantes y así se usan ampliamente en compuestos de calafatear, masillas y tapaporos.

Polimerización con calor.- es importante la polimerización de adición donde un doble enlace reacciona directamente con uno o más de los otros dobles enlaces. Esta tiene lugar en dos fases:

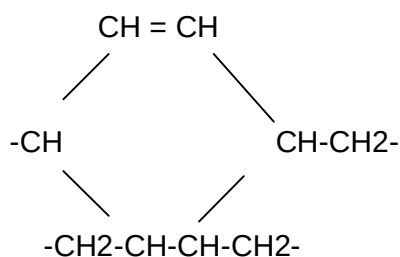
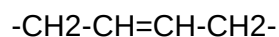
1) activación y reagrupamiento



2) formación de estructuras cíclicas intramoleculares o extramoleculares.



+



La velocidad de polimerización depende del aceite que se considera y por supuesto de la variación de la temperatura.

Las mejores películas se obtienen a partir de aceites polimerizados en vacío con índice de acidez bajo.

1.2.4.2. Aceites químicamente modificados.- se usan ampliamente en recubrimientos de superficies. Los agentes químicos modificantes reaccionan con la estructura molecular de los aceites y forman nuevos materiales de recubrimientos de características generalmente mejoradas, en comparación con

los aceites naturales y elaborados que contienen solamente proporciones pequeñas de catalizadores o de otros aditivos.

1.2.4.3. Esteres de alcoholes superiores.- se preparan por reacción de los ácidos grasos derivados de diversos aceites con alcoholes polivalentes tales como el pentaeritritol y el sorbitol entre otros. Tienen buenas características de secado, polimerización y película; sin embargo, el mayor inconveniente es que son costosos de preparar.

1.2.4.4. Aceite de ricino deshidratado.- es el más conocido y el más utilizado. Lleva consigo la transformación de un aceite completamente no secante a un aceite secante de excelentes características. El aceite de ricino deshidratado polimeriza más rápidamente que el aceite de linaza.

1.2.4.5. Aceites tratados con maleico.- El ácido maleico reacciona con los dobles enlaces conjugados de los aceites mediante la síntesis de dienos. Los aceites secantes más lentos tratados con maleico, tal como el aceite de soya, mejoran mucho en cuanto a velocidad de polimerización y de secado, junto con la resistencia a la decoloración, a los álcalis y a la humedad.

1.2.4.6. Copolímeros aceite viniltolueno.- los monómeros viniltolueno son mezclas de isómeros orto, meta y para del metilestireno. Se usan en considerable volumen en acabados que secan al aire y acabados que secan en estufa, tapaporos claros y pinturas para interiores.

1.2.4.7. Copolímeros aceite dicitlopentadieno.- secan rápidamente al aire y forman películas duras con buena resistencia al agua y a los álcalis, y se usan como barnices claros, vehículos para pinturas de aluminio y otros acabados para la construcción.

1.2.4.8. Aceites solubles en agua.- se componen de aceites tratados que contienen puntos reactivos tales como carboxílicos y éteres, unidos con materiales volátiles, tales como aminas que producen la solubilidad del agua, pero se evaporan después de aplicarlos, dejando las películas duras, tersas, tenaces y resistentes al agua cuando secan completamente.

1.2.4.9. Efectos del tipo de aceite.- los principales aceites oxidantes empleados hoy en día son el tung, oiticica, linaza, ricino deshidratado, alazor, soya y aceites de pescado. La soya y el aceite de pescado cuando no han sido tratados para incrementar sus velocidades de secado se clasifican ordinariamente como aceites semisecantes.

Las velocidades de secado de otros aceites mencionados están también incrementadas en alquídicas aunque no en tanta proporción como los aceites semisecantes. Las alquídicas fabricadas con diferente aceite oxidante como único modificador, pero con igual contenido de aceite, se clasifican como se muestra en la tabla 2. Estos valores están basados en cifras medidas para resinas alquídicas normalmente obtenidas con aceites tratados para su uso en barnices, pero no mejorados de otra manera (1 es el mejor y 7 es el peor).

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

Soya, aceite de linaza y ricino deshidratado son los más comúnmente usados entre estos, con un consumo relativo en cualquier período, dependiendo del precio y la disponibilidad.

Los resinas alquídicas de aceite de linaza son a menudo tan pálidos inicialmente como las obtenidas de soya o de ricino deshidratado pero están sujetos al amarillamiento posterior, particularmente en la oscuridad. Cuando la soya está más baja en el costo que la linaza o el ricino deshidratado, esta puede ser usada para reemplazarlos empleando un compuesto alquídico ligeramente más corto o introduciendo una pequeña cantidad de aceite de tung para obtener una velocidad equivalente de endurecimiento y secado.

El aceite de pescado es generalmente el más bajo en costo que la mayoría de los otros aceites; con una composición adecuada se pueden obtener de él resinas alquídicas bastantes satisfactorias para muchos propósitos.

Aceite de tung y de oiticica son raramente usados solos, en resinas alquídicas porque ellos son reactivos, duros, quebradizos y tienden a ser inestables.

1.2.4.10. Efectos del contenido de aceite.- el intervalo de la proporción de ácidos para las resinas de ftalato de glicerido modificadas con aceite secante es alrededor del 30% al 70%. Con menos del 30% de aceite ellas tienden a ser quebradizas y carecen de adherencia, tenacidad y solubilidad.

En las resinas alquídicas que contienen más del 60% de ácidos grasos el exceso es en cualquier caso aceite muy regular.

Hay ciertas tendencias en las propiedades de las resinas alquídicas que proceden de las variaciones en el contenido de aceite. Las resinas pobres en aceite sin volátiles, 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 70% de ácidos grasos aquellas son líquidas que fluyen bastante libres.

Resinas de bajo aceite requieren un disolvente aromático tal como el xilol. Para proporciones del 40% - 50% de ácido graso se usan generalmente mezclas de disolventes aromáticos y alifáticos, mientras que en contenidos más ricos en aceite es suficiente un disolvente alifático. Sin embargo se emplean porcentajes moderados de disolventes aromáticos con frecuencia en resinas ricas en aceite para mejorar el brillo y la estabilidad.

Resinas alquídicas modificadas con menos del 50% de aceite secan al aire rápidamente. Cuanto menor es el contenido de aceite, más rápida es la velocidad de secado hasta el punto de fñibre de pegajosidad

Resinas modificadas con más del 50% de aceite también secan al aire rápidamente con tiempos moderadamente más largos hasta el grado de fñibre de pegajosidad y en películas más blandas a medida que el contenido de aceite aumenta hasta el 60%. Cuando se incrementa las cantidades sobre el 60%, la velocidad de secado y la dureza de la película tienden a disminuir más rápidamente por la presencia de aceite libre, y las películas frecuentemente presentan una pegajosidad persistente similar a las de los aceites espesados.

Las resinas alquídicas son excepcionales en el brillo inicial que producen en las superficies de revestimiento cuando se manufacturan y aplican apropiadamente.

El efecto del contenido de aceite en el brillo inicial con o sin pigmento es difícil de determinarlo exactamente por la dificultad de controlar todos los otros factores que afectan esta propiedad, pero en general el brillo tiende a caer un poco al aumentar el contenido de aceite hasta que se alcanza un 60%, más allá del cual se hace mayor la tendencia de los aceites ordinarios espesados a brillos más pequeños.

1.2.5. DISOLVENTES

Los disolventes usados en los recubrimientos de superficie, se pueden clasificar por su composición química, procedencia, características generales y propiedades físicas.

Según su composición química los disolventes se clasifican en Hidrocarburos y disolventes oxigenados.

1.2.5.1. Hidrocarburos.- Los hidrocarburos que se pueden encontrar en los disolventes comercialmente obtenibles se pueden dividir en las tres clases siguientes:

- ▶ Hidrocarburos cíclicos no saturados (hidrocarburos aromáticos de la seire del benceno), tales como benceno, tolueno, xileno, etil benceno, iso propil benceno y otros derivados alquílicos del benceno como el metil, propil y butil benceno.

- ▶ Los hidrocarburos cíclicos saturados (naftalenos), tales como el ciclopentano, ciclohexano, y sus derivados alquílicos, principalmente de di y trimetilo, etilo y butilo.
- ▶ Los hidrocarburos saturados de cadena abierta (parafinas o alifáticos), tales como hexano, heptano, octano, nonato, decano, undecano, dodecano y sus isómeros.

Por lo general, los aromáticos tienen una mayor capacidad disolvente, en segundo lugar los naftalenos y las parafinas las que menos capacidad disolvente poseen.

1.2.5.2. Disolventes oxigenados.- como su nombre lo indica, comprenden aquellos disolventes que contienen oxígeno en sus estructuras moleculares además del carbono y del hidrógeno, los dos constituyentes exclusivos de los hidrocarburos.

Por lo general, los disolventes oxigenados tienen una acción disolvente más poderosa, especialmente para las resinas sintéticas y los altos polímeros, que los hidrocarburos, pero estos son mejores disolventes para muchas resinas naturales. Los disolventes oxigenados según su estructura química, principalmente usados por la industria de recubrimientos de superficie son:

- ▶ Alcoholes(metílico, etílico, propílico, isopropílico, butílico, amílico)
- ▶ Ésteres (acetato de metilo, acetato de etilo, acetato propílico, acetato isopropílico, acetato de butilo, acetato de amilo, lactato de etilo).
- ▶ Éteres (de glicol, etilenglicol monometílico, etilenglicol monoetílico, etilenglicol monobutílico, dietilenglicol monoetílico)
- ▶ Cetonas (acetonas, metiletilcetona, metilisobutilcetona, alcohol diacetónico)
- ▶ Terpenos (trementina, dipenteno, aceite de pino)

1.3. OBTENCIÓN DE RESINAS ALQUÍDICAS

Un proceso fundamental de fabricación para la resina de poliéster y alquídicos es la polimerización por condensación, de tipo discontinuo, de un ácido dibásico y un alcohol con varios grupos. La polimerización en presencia de aceites y ácidos grasos da como resultado un complicado polímero conocido como resina alquídica.

La elaboración de resinas se puede realizar siguiendo los procesos típicos:

1.3.1. Fabricación mediante el proceso de una etapa:

Los diversos ingredientes líquidos se pesan y se vierten en la caldera agitándolos constantemente para mantenerlos mezclados; se hace circular el fluido de calentamiento a través de la camisa. Cuando la temperatura del baño alcanza los 150°C, se barre el aire de la caldera con un gas inerte para impedir la decoloración, ya que la reacción comienza alrededor de esta temperatura.

Cuando se alcanzan los 227°C, que es la temperatura de cocción de la resina, se vierte el anhídrido ftálico lentamente para evitar la formación de grumos, y la cocción prosigue a esta temperatura hasta que se obtiene una acidez y una consistencia adecuada que se determina en las muestras que se toman a intervalos regulares. Los tiempos de cocción normalmente varían de 3 a 4 horas desde el momento que el horno alcanza los 227 °C. En la práctica las resinas alquídicas se tratan normalmente en un intervalo de temperaturas.

Durante la primera hora se necesitan 300 cm³ de gas inerte por minuto y por litro de carga, 150 cm³ durante la segunda hora y 75 cm³ durante el resto del tiempo de cocción. Cuando se alcanza el índice de acidez y la consistencia adecuada el producto se vierte en el tanque de dilución y se diluye hasta el contenido de sólidos adecuado y se enfría a 165 °C y se filtra. El filtrado no debe hacerse por encima de esta temperatura ya que los ftalatos metálicos pueden filtrarse en un enfriamiento adicional.

El procedimiento anterior se conoce con el nombre de fusión. El proceso de dilución es algo similar excepto que aproximadamente el 10% de disolvente aromático añadido al principio, proporciona ciertas ventajas prácticas. El disolvente, se vaporiza, pero se mantiene en el sistema mediante un condensador de reflujo, que permite que salga el agua de la reacción pero deja el disolvente. Los disolventes alifáticos no se pueden usar ya que el anhídrido ftálico es insoluble en ellos.

La cocción del disolvente deja una caldera más limpia después que se ha terminado la hornada. El tiempo de cocción es más rápido que el proceso de fusión y el tamaño del polímero es más uniforme. Si el vapor del disolvente condensa en los condensadores, baña el anhídrido ftálico que ha sublimado fuera de la caldera, y vuelve a ella, evitando de esta manera pérdidas del producto y la obstrucción del condensador.

Los dos métodos de cocción producen resinas de propiedades similares respecto al color, tiempo de secado, brillo, duración, etc.

1.3.2. Fabricación mediante el proceso de dos etapas:

1. Preparación de monoglicérido
2. Esterificación

Agregar la glicerina en la caldera, eliminar el aire con gas inerte, poner en marcha el agitador y calentar 227°C. Algo de glicerina volatilizará y esterificará el anhídrido ftálico no combinado que puede haber quedado en la caldera y condensador de la carga anterior.

El anhídrido ftálico u otros compuestos ácidos libres se combinan con el catalizador y destruyen su efecto, de manera que se debe esterificar antes de que el catalizador se introduzca en la caldera.

Agregar el aceite y añadir el catalizador con un volumen de gas inerte de 150 cm³ por minuto y por litro. La glicerina y el aceite son insolubles y se separan en dos capas si se para la agitación. La agitación produce una mezcla turbia de gotitas de los dos líquidos.

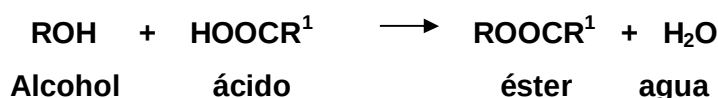
Mantener la temperatura a 227 °C, y dejar que la reacción de alcoholisis, continúe alrededor de 30 min. En la práctica real, la alcoholisis se efectúa en un amplio intervalo de temperaturas.

Tomar muestras de la carga en intervalos de tiempos y cuando se haga transparente, indicando que se ha formado monoglicérido suficiente para disolver la glicerina no combinada y el aceite, empezar el muestreo para determinar el contenido del monoglicérido.

Dos pruebas que dan una indicación rápida de la terminación de la reacción se basan en la solubilidad del alcohol metílico en el monoglicérido. El alcohol metílico se hace más soluble en la carga de la caldera cuantos más monoglicéridos se forman.

1.3.3. Reacciones químicas en la preparación de resinas:

La reacción que se produce entre el grupo carboxilo y grupo hidroxilo (OH) se llama esterificación; este tipo de reacción es básica en la preparación de las resinas alquídicas. Es la reacción principal que se produce en la preparación de todas las resinas alquídicas.



Las resinas termoplásticas inconvertibles por el calor se obtienen cuando ambos reactantes poseen solo dos grupos activos en su estructura molecular.

Estas resinas se producen por reacción directa entre un alcohol divalente saturado, como el glicol y un reactante ácido dibásico, como el ácido succínico o el anhídrido ftálico. Solo se obtienen resinas cuando el alcohol y el ácido contienen las estructuras adecuadas para formar cadenas de cierta complejidad espacial; de otra manera, se obtienen productos cristalizados o en fibras.

El producto que resulta de la esterificación bastante completa de ácido ftálico con glicol a la temperatura ordinaria es una resina dura y quebradiza. Si se hace reaccionar estas dos sustancias a elevada temperatura, se reduce el número de ácido en el primer minuto aproximadamente a la mitad del que tenía la mezcla antes de reaccionar, y luego continúa reduciéndose con mayor lentitud.

El glicol propilénico actúa de manera similar y también produce un producto vítreo. El glicol dietilénico produce en cambio una resina blanda, soluble en metanol y en agua.

Las resinas termoconvertibles o termoendurecibles se producen cuando uno o más de los reactantes polifuncionales contienen más de dos grupos reactivos. Tales reacciones polibifuncionales o polipolifuncionales tienen la propiedad de producir moléculas de tres dimensiones.

Estas resinas se caracterizan por su propiedad de formar por la acción del calor geles insolubles e infusibles, gelificación que se efectúa a menudo mucho antes de completarse la esterificación. Ejemplo típico de esta reacción la que se produce entre el anhídrido ftálico y el glicerol, para formar una resina tridimensional por termofraguado.

En esta reacción se efectúa súbitamente la gelificación, de suerte que se ha de detener antes de llegar al punto de gel. Tal proceso deja poco margen para el debido control de procesos industriales y es difícil eliminar del producto el agua contaminante y los reactantes sin combinar.

La resina no convertida o sin curar es una sustancia muy pálida, transparente, fusible, dura y bastante quebradiza. Es soluble en acetona y en mezclas de alcohol y benceno, pero insoluble en los disolventes petrolícos, más económicos.

Se pueden obtener condiciones parecidas a las de la preparación de resinas inconvertibles si antes se convierte el glicerol en un monoéster con un ácido que solo contenga un grupo reactivo, y luego se deja reaccionar con un ácido dibásico para que produzca resinas no convertibles por el calor.

Es posible que resulte una resina termoconvertible de lo que parecería una reacción bi bifuncional; por ejemplo: en la preparación de maleato de glicol puede formarse una resina tridimensional.

Los enlaces dobles en las secciones de maleato de las moléculas, en condiciones experimentales son lo bastante reactivos para producir cierto grado de polimerización por adicional esterificarse las dos sustancias, sobre todo después que la reacción llega al período en hay por lo menos dos enlaces dobles por molécula. Por consiguiente, esta reacción solo es bi bifuncional durante los primeros períodos de la esterificación.

Se producen también reacciones de adición cuando se emplean aceites secantes o ácidos grasos de estos aceites como agentes modificadores, solos o con anhídrido maleico. Solo parte de los enlaces dobles se afectan por la polimerización, de suerte que las moléculas que resultan son aún susceptibles de polimerización ulterior por medio de oxígeno o de calor cuando se aplica la resina en forma de película.

1.4. CLASIFICACIÓN DE RESINAS ALQUÍDICAS

1.4.1. ALQUÍDICAS DE ACEITES PUROS OXIDADOS.- este grupo es usado en diferentes recubrimientos de superficie, que abarcan desde esmaltes industriales de secado rápido y duro en horno a las pinturas flexibles que secan al aire para madera y otras superficies que requieren este tipo de material de protección.

1.4.1.1. ALQUÍDICAS DE FTALATO DE GLICERILO.-

Los compuestos alquídicos de ftalato de glicerilo 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.

Las alquídicas establecieron nuevas normas de la duración en exteriores, incluyendo agrietamiento, rotura, pérdida de brillo y cambio de color. Sus características de rendimiento superiores las puso dentro de una posición predominante que todavía conservan, a pesar del desarrollo de muchos nuevos tipos de materiales filmógenos.

Se podían aplicar y cocer mediante técnicas disponibles y utilizadas anteriormente. Se podían obtener en colores muy pálidos, también secaban rápidamente y se cocían para producir películas duras y tenaces con buena adherencia. Su brillo inicial era alto, así como su fluidez y homogeneidad, estabilidad de envasado y resistencia a la humedad, al calor, a la luz, a los ácidos, álcalis y muchos productos químicos.

Se han desarrollado nuevos métodos, tales como alcoholisis y procesos de solución, realizándose la cocción en grandes y cerradas calderas con un rígido control de calidad, decoloración mínima, baja pérdida de materias primas, y economía de manufactura.

Las alquídicas son normalmente combinados con otros productos tales como aminorresinas para mejorar sus velocidades de curado, dureza y durabilidad.

1.4.1.2. ALQUÍDICAS DE FTALATO DE PENTAERITRITOL.-

Alquílicas de ftalato de pentaeritritol modificado por aceite son usualmente hechas solo en tipos ricos en aceites, conteniendo 50% ï 65%.

Alquílicos penta se secan al aire más rápido y son más duras que las resinas de glicerina con contenidos de aceites similares. Tienen mejor brillo y color inicial, conservación del brillo y del color, son lavables, resistentes a los ácidos y álcalis y tienen una excelente duración en exteriores y se usan principalmente en pinturas de acabado para edificaciones tanto en interiores como exteriores

1.4.1.3. ALQUÍDICAS FTALATO SORBITOL.-

Sorbitol ($\text{HO} \text{--} \text{CH}_2 \text{--} [\text{CH} \text{--} \text{OH}]_4 \text{CH}_2 \text{--} \text{OH}$) contiene 6 grupos hidroxilos y pueden ser usados para reemplazar la pentaeritrita y la glicerina total o parcialmente si las condiciones y disponibilidad del mercado lo favorecen. Sorbitol da secados más rápidos y películas más duras que la glicerina y puede ser usado en resinas alquílicas pobres en aceite.

1.4.2. RESINAS ALQUIDICAS PURAS DE ACEITES NO OXIDANTES.-

Resinas de esta categoría deberían realmente ser consideradas plastificantes y son usadas siempre en combinaciones con otros tipos de formadores de películas. Tienen propiedades filmógenas en mezclas con otras resinas, por su alta estructura polímera y por consiguiente endurecen en las películas.

De acuerdo a esto ellas son marcadamente diferentes de los plastificantes químicos en que estos últimos tienden a debilitar la película separando las moléculas de los verdaderos formadores de película. Además de la flexibilidad, las alquídicas no oxidantes proporcionan brillo, adherencia, color, estabilidad y altos sólidos.

Los aceites más importantes usados en estas resinas son los de coco, semillas de algodón y ricino son también extensivamente empleados.

Todos los ácidos usados tiene 2 grupos carboxílicos. El anhídrido ftálico es el más importante. Succínico ($\text{HOOC} [\text{CH}_2]_2 \text{COOH}$), adípico ($\text{HOOC} [\text{CH}_2]_4 \text{COOH}$), y sebásico ($\text{HOOC} [\text{CH}_2]_8 \text{COOH}$) son también utilizados como extras.

1.4.2.1. ALQUÍDICAS GLICEROFTÁLICAS.-

Las resinas alquídicas puras de aceite no oxidante, están hechas con un amplio rango de contenido de aceite, pero aquellas que más se emplean son las que están en un rango del 30% - 50%.

Estas resinas son particularmente útiles en las lacas nitrocelulósicas para exteriores de gran calidad en las que las alquídicas de coco mejoran mucho el brillo inicial, conservación del brillo y resistencia a la erosión por formación de gredosidades.

Las alquídicas puras no oxidantes son también usadas en mezclas con aminorresinas en acabados industriales de esmaltes secados al horno de alta calidad.

Esmaltes blancos con tales vehículos son de gran demanda para refrigeradores y gabinetes de cocina metálicos. Tienen una excelente coloración así como conservación del color, resisten bien los frecuentes lavados y restregados con jabones y detergentes y poseen mucha resistencia a las grasas, jugo de frutas, etc.

Las resinas alquídicas de coco, semillas de algodón y de ricino son usadas en estos esmaltes en un rango de contenido de aceite de 35% - 40%.

Menos aceite tiende a producir en ellos pobre brillo inicial, pobre flexibilidad y contenido más alto de aceite se obtiene una dureza insuficiente de película.

1.4.2.2. ALQUÍDICAS MISCELÁNEAS.-

Alquídicas no oxidantes de succínicos sebásico y adípico, tienden a dar gran plastificación para películas más blandas que las alquídicas ftálicas de similar contenido de aceite, pero estas son fabricadas con el mismo rango de contenido de aceite.

1.4.2.3. ALQUÍDICOS NO FTÁLICOS.-

Son esencialmente resinas alquídicas oxidantes en las que el anhídrido ftálico ha sido reemplazado por el anhídrido maleico unido a la colofonia mediante la síntesis de Diles - Alder. El aducto resina-anhídrido maleico, como el anhídrido ftálico, forma parte del polímero por la interesterificación excepto que tiene otro carboxilo el de la colofonia, para reaccionar con moléculas diferentes de glicerina y producir una polimerización tridimensional.

Alquídicos no ftálicos están hechos con un rango de contenido de aceite de alrededor de 45% - 65% de aceite oxidante. Las soluciones contienen 50% de sólidos en los aceites de bajo rango y hasta un 75% de sólidos en los aceites de largo rango.

Los alquídicos no ftálicos son en general resinas económicas con una buena versatilidad de propiedades. Ellos son muy útiles en muchos tipos de acabados arquitectónicos e industriales en los cuales su secado al aire y propiedades de coacción, flexibilidad, tenacidad, adherencia, dureza y durabilidad exterior son aceptables.

1.4.2.4. RESINAS ALQUÍDICAS MODIFICADAS CON COLOFONIA.-

Estos son esencialmente resinas alquídicas oxidantes de ftalato de glicérido con algunos grupos hidrófilos de la glicerina esterificada con colofonia en lugar de hacerlo con ácidos grasos. Las resinas pueden contener hasta un 30% de colofonia y se fabrican usualmente en los rangos más bajos de contenido de aceite de 30% a 40%.

La colofonia aumenta mucho la solubilidad alifática de las resinas y la compatibilidad con otros muchos formadores de película. El brillo inicial, la velocidad de secado o cocción y la dureza son excelentes. Flexibilidad, conservación del brillo, resistencia al agua, a la gasolina, y a los agentes químicos, y su durabilidad exterior son decrecientes, aunque pequeñas cantidades de colofonia del orden de 5% mejoran mucho la solubilidad con poco efecto en las otras propiedades.

1.4.2.5. ALQUÍDICAS MODIFICADAS CON RESINAS FENÓLICAS.-

Diferentes tipos de resinas fenólicas son usadas para modificar las resinas alquídicas, normalmente en proporciones del 6% o menos del contenido de sólidos.

La modificación del fenol produce mayor dureza cuando seca al aire y al horno, mejor brillo inicial, superior resistencia al agua, a la gasolina, y a los agentes químicos

1.4.2.6. ALQUÍDICAS ESTIRENADAS.-

Las resinas alquídicas modificadas con aceite y con estireno se emplean ampliamente en los recubrimientos de superficies. Secan extremadamente rápido formando películas duras y tenaces.

El estireno mezclado con el alfa ñ metil ñ estireno se emplea para impedir la gelatinización.

Las alquídicas estirenadas secan con la misma velocidad que las lacas. Ellos secan al aire en cuestión de minutos y en poco más de una hora ya se pueden manejar.

Se usan en acabados martelé de una sola mano y en otras aplicaciones industriales.

1.4.2.7. ALQUÍDICAS MODIFICADAS CON SILICONAS.-

Tienen excelente adherencia para el acero propiamente preparado; dureza, flexibilidad, tenacidad, resistencia a la abrasión en la misma magnitud que los mejores tipos de acabados de cocción de alquida i melamina, y mejor durabilidad exterior y resistencia a los disolventes ácidos y álcalis.

Los tipos que secan al aire combinan la gran duración al exterior de las siliconas con la adherencia y flexibilidad de las resinas alquídicas.

1.4.2.8. ALQUÍDICAS MODIFICADAS CON ACEITE DE TALLOL.-

Los resinas alquídicas de aceite de tallol producen formadores de película de bajo costo bastante satisfactorios para muchos tipos de recubrimientos de superficies, bien solos o mezclados con otros vehículos.

Las resinas alquídicas de aceite de tallol tienden a secar lentamente con dureza y brillo algo inferiores. La mojabilidad del pigmento es con frecuencia peor, lo que puede explicar el brillo inicial inferior y su

olor durante el secado es algo desagradable. Tienden a ser reactivas con algunos pigmentos debido a su alto porcentaje en colofonia, y la estabilidad de envasado y el secado después de un período de almacenaje deberán ser cuidadosamente comprobados.

1.4.2.9. ALQUÍDICAS MODIFICADAS CON ACRÍLICAS.-

Estos alquídicas como las alquídicas estirenadas secan muy rápidamente. Ellas tienen buena compatibilidad con pigmentos y con una extensa variedad de otras resinas incluyendo aminicas, vinilicas y nitrocelulosicas.

Tienen un inmejorable brillo inicial, homogeneidad y adherencia. Su duración en exteriores, conservación de brillo y del color y resistencia al agrietamiento y a la rotura son excelentes.

1.4.2.10. ALQUÍDICOS DE VINIL TOLUENO MODIFICADOS. -

Otros monoméros vinilicos pueden ser usados para modificar las resinas alquídicas. Ellos se combinan químicamente con las resinas alquídicas compuestas mediante la reacción de sus dobles enlaces con los dobles enlaces de los ácidos grasos de las resinas alquídicas.

1.4.2.11. ALQUÍDICAS MODIFICADAS CON BENZOICO.-

Tales resinas alquídicas tienen ciertas ventajas así como un rápido secado al aire, alto brillo, dureza, resistencia química, conservación de brillo, y compatibilidad con otras resinas. Ellas tienen un índice de acidez bajo y un mínimo de exceso de alcohol, que mejora la resistencia al agua.

Están diluidas con hidrocarburos aromáticos tales como xilol y secan rápidamente al aire.

Son útiles como vehículos para esmaltes que secan al aire aplicados a camiones, remolques, tractores, herramientas agrícolas y otros equipos tales como rascadoras, excavadoras, quitanieves y grúas.

También existen otro tipo de clasificación, dividiendo las resinas alquídicas en subgrupos naturales según el anhídrido resinificante primario. Se conservan las dos divisiones principales de resinas alquídicas, y se hace un grupo que incluye los alquidos más recientes que no contienen ácido ftálico ni maleico.

El primer subgrupo o clase, resinas alquídicas ftálicas, comprende todas las resinas alquídicas preparadas con ácido ftálico o anhídrido ftálico, como principal reactante ácido polibásico. La segunda clase comprende las resinas de anhídrido maleico, o de ácidos derivados de anhídrido maleico por medio de la reacción Diles ï Alder u otra reacción de adición. Las demás resinas alquídicas se incluyen en una tercera clase: resinas diversas.

Las resinas también se pueden clasificar dependiendo la longitud del aceite.
(Tabla 3.)

1.5. USOS DE LAS RESINAS ALQUÍDICAS

Las resinas alquídicas son empleadas en acabados de primera calidad, en casi todas las superficies de revestimiento en aplicaciones importantes, tanto industrial, de mantenimiento, pinturas para ventas, esmaltes, lacas y barnices con una gran diversidad de características de rendimiento.

1.6. PRECAUCIONES EN LA FABRICACIÓN Y UTILIZACIÓN DE RESINAS ALQUÍDICAS

Es de importancia el estudio de las quemaduras causadas por las resinas calientes. Sin excepciones el primer tratamiento de urgencia consiste en no quitar la resina de la parte quemada, puesto que es estéril y coopera a evitar la infección y el choque, los dos peligros principales de las quemaduras. El tratamiento recomendado es el siguiente:

- ▶ Enfriar rápidamente con agua, la resina caliente.
- ▶ Tratar choque en caso de producirse.
- ▶ Llamar inmediatamente al médico.
- ▶ Aplicar sobre la resina alguna pomada medicinal contra quemaduras y extender la aplicación a las partes contiguas a la resina.
- ▶ Poner un vendaje flojo.
- ▶ Se debe informar al hospital o al médico acerca de la resina que ocasionó la quemadura, y si fuera posible se suministrará una cantidad suficiente del disolvente adecuado para quitar después la resina.
- ▶ Teniendo las debidas precauciones se pueden evitar casi todos los accidentes.

1.7. SECANTES

Varios autores coinciden en definir a los secantes como las sales de ácidos carboxílicos y metales multivalentes disueltos en solventes hidrocarbonados que catalizan los procesos de secado o curado de vehículos oxidables.

Los secantes son considerados jabones metálicos de ciertos ácidos orgánicos. Los metales son elementos secantes activos, mientras que los ácidos orgánicos los hacen solubles en los recubrimientos orgánicos.

Los metales multivalentes debido a sus propiedades redox son capaces de transportar el oxígeno para que pueda combinarse con las dobles ligaduras presentes en los aceites de la resina, formando de esta manera compuestos susceptibles de oxidarse.

Debido a esto, las combinaciones de aquellos metales pueden formar mayor número de grados de oxidación.

Los secantes son necesarios en casi todas las pinturas que contienen aceites secantes empleados para secar a temperaturas atmosféricas con el fin de mantener las velocidades de secado o curado dentro de límites prácticos. El endurecimiento de estas pinturas se debe casi enteramente a la polimerización oxidativa producida por el oxígeno del aire, siendo acelerado mucho por los secantes. Las pinturas con secado forzado y las cocidas o secadas al horno requieren menos secante porque secan parcialmente por la polimerización por calor.

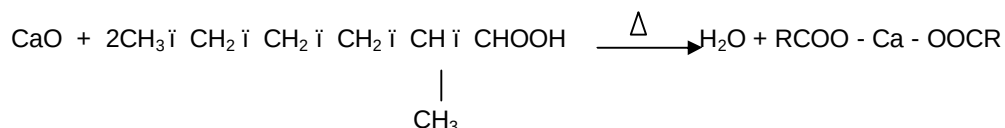
Los secantes derivados de ácidos naturales se enturbian con mayor frecuencia al cabo de algún tiempo de reposo a diferencia de los ácidos orgánicos sintéticos, los cuales no presentan estas características.

Un buen secante debe constar con las siguientes características:

- Poseer fuerza secante suficiente
- No espesar o cuajar los colores metálicos
- No formar sedimento

Los secantes o carboxilatos metálicos son generalmente manufacturados por uno de estos 3 procesos: un proceso de fusión, una doble descomposición o proceso de precipitación, y una reacción directa del metal.

En el proceso de fusión, un óxido de metal o hidróxido reacciona con un ácido carboxílico a temperaturas superiores a 450 °F; el agua es expulsada y el metal es solubilizado en solvente hidrocarbonado por el ácido carboxílico.



En la reacción de doble descomposición una sal metal inorgánica tales como sulfato o nitrato reacciona con la sal sódica de un ácido carboxílico, esta reacción usualmente ocurre mucho más rápido a una temperatura más baja que en el proceso de fusión, el ahora carboxilato de aceite soluble es extraído en una capa hidrocarbonada y remanente de sulfato sódico en la capa de agua.



En el tercer proceso para la manufactura de secantes usa una reacción metálica directa, ciertos secantes tales como el Manganese, son manufacturados bajo condiciones reducidas; y otros tales como cobalto, son manufacturados bajo

condiciones oxidantes. De nuevo la reacción es generalmente catalizada por calor.



Varios tipos de ácidos carboxílicos pueden ser usados en la manufactura de carboxilatos metálicos. Algunos de los productos originales fueron hechos de ácidos naturales tales como: oleicos, linoleicos y linolénicos. Dos ácidos naturales son usados comercialmente hoy en día: tanto los aceites de ácidos ftálicos como los aceites nafténicos, los nombres comerciales de estas sales metálicas derivadas de estos ácidos son ftalatos y naftenatos.

Sales metálicas de ácido sintético han reemplazado en gran parte los derivados naturales. Ácido 2-etil hexanoico, ácido neodecanoico y ácido isononanoico son comercialmente usados.

Generalmente los ácidos sintéticos son más químicamente puros que los naturales. Secantes basados en mezclas de ácidos sintéticos son también comunes en el mercado. Cada manufacturador de secantes enlista un nombre comercial para estas mezclas. El número de ácido más alto de los ácidos sintéticos también permiten las más altas concentraciones de carboxilatos metálicos a viscosidades razonables. (Tabla 3).

1.8. CLASIFICACIÓN DE SECANTES

De acuerdo a las categorías, los secantes se pueden clasificar en:

1.8.1. Activos o primarios:

Catalizan el ingreso de oxígeno, la formación de peróxidos y la descomposición de los mismos. Entre estos se encuentran los secantes de cobalto, manganeso y plomo.

1.8.2. Auxiliares:

Estos no muestran una notable actividad catalítica, pero incrementan la actividad de los secantes activos probablemente por aumentar la solubilidad del secante activo en el medio de reacción o alterar el potencial redox del metal. Entre estos se encuentran: hierro, cobre, calcio, zirconio, aluminio y zinc.

Debido a los efectos sinérgicos, comúnmente se utilizan combinaciones de metales secantes activos y auxiliares.

1.9. TIPOS DE SECANTES Y SU ROL EN POLIMERIZACIÓN.

Los secantes son clasificados como secantes de oxidación, polimerización o catálisis auxiliar.

Los secantes oxidantes también conocidos como secantes primarios (Cobalto, Manganeso, Cerio, Vanadio y Hierro) promueve la absorción de oxígeno por la película catalizando la formación y descomposición de peróxidos. Estos secantes promueven el secado superficial de un revestimiento, Cobalto es el más activo de los secantes oxidantes.

Otros secantes promueven el secado a través o polimerización de la película. Estos secantes son generalmente llamados secantes secundarios.

Metales auxiliares tales como Ca, Li, K y Zn comprende la 3 era. Clase de secantes Calcio, Litio y Potasio actúan sinérgicamente con Cobalto y zirconio, resultando un incremento de actividad oxidante.

Calcio es usualmente el material preferido, sin embargo en algunos sistemas tanto el litio como el potasio trabajan mejor. El Zinc es usado para reducir lentamente el secado de la superficie de películas y prevenir las arrugas. (Tabla 5).

1.10. SECANTES TÍPICOS PARA REVESTIMIENTOS BASADOS EN SOLVENTES

En la (tabla 6) se pueden apreciar los niveles de secantes típicos para revestimientos basados en solventes. Esta tabla aplica solo para los medios sólidos que curan por oxidación.

El curado óptimo para un vehículo específico o un sistema de vehículos es realizada por mediciones de tiempo de secado efectuado por muchas combinaciones de metales a varios niveles, por ejemplo una recomendación general para curado de un revestimiento alquídico podría ser cobalto, calcio, zirconio.

Factores claves que afectan el curado de una película son temperatura, humedad, moldura de la película y por supuesto el sistema de medio usado. Si niveles de secantes inapropiados son usados se obtiene usualmente una pobre calidad de la película.

1.11. METALES SECANTES

1.11.1. Cobalto:

Es el secante metal más poderoso y probablemente el más usado en diferentes formulaciones que cualquier otro, aunque en muy pequeños porcentajes. Excesivas cantidades de cobalto pueden causar más daño en una formulación que cualquier otro tipo de secante.

Las películas gruesas que contienen grandes cantidades de cobalto secan rápidamente en la superficie, pero tienden a permanecer blandas por debajo, ya que el oxígeno no puede atravesar las duras capas exteriores. Esto tiende a producir arruga y una escasa adherencia.

El cobalto es un catalizador de oxidación que actúa como secante de superficie, por lo que puede conducir al arrugado de la película de no utilizarlo en combinaciones con otros secantes que balanceen su efecto; estos metales pueden ser los siguientes: manganeso, zinc, calcio, plomo y combinaciones de estos que aceleren el secado de profundidad.

Los octoatos de cobalto tienen color característico violeta el cual contrarresta el amarillo de los aceites y resinas, dando como resultado que se realce la blancura de las pinturas; por esto es usado siempre como secante de recubrimientos blancos. El exceso de cobalto tiende a alterar el color de los blancos y de los tintes claros y puede producir el fallo prematuro de la película debido a su fuerte poder oxidante.

Los secantes de cobalto son menos propensos al oscurecimiento con el tiempo y el más inofensivo para pinturas permanentes. Son insolubles en agua, solubles en solventes aromáticos, lenta volatilidad y de alta reactividad con agentes oxidantes.

La presencia de peróxido en aceites, vehículos o aún en solventes aromáticos; que aparecen durante el almacenamiento provocan una tonalidad verdosa en los barnices que es atribuible a la presencia del ión Co^{+3} de color verde.

El color normalmente asociado a este secante metálico es el rojo violáceo del ión Co^{+2} pero pasa por la forma Co^{+3} cuando actúa como catalizador. El uso del calcio asociado al cobalto acentúa el color verde, lo cual explica la utilidad del calcio como secante auxiliar ya que promueve la forma cobáltica. Cabe mencionar que el citado color desaparece durante el secado del film.

El cobalto se añade normalmente en cantidades de 0.03 %, en unión con otros secantes como plomo y manganeso.

1.11.2. Manganeso:

Es un oxidante y promotor de polimerización, por lo tanto presenta una buena capacidad secante de superficie y aún de profundidad. El manganeso sigue al cobalto en importancia como catalizador de la oxidación y se le considera generalmente como mejor que el cobalto en la polimerización.

Cuando se usa solo, tiene la tendencia a producir películas demasiado duras y brillantes. Empleado conjuntamente con secantes de plomo producen

películas duras, durables y fuertes; esta combinación se emplea comúnmente en esmaltes, pinturas para exteriores, acabados interiores y exteriores.

Los octoatos de manganeso son de color café oscuro, subtono rojizo, transparente, insolubles en agua, solubles en solventes aromáticos, de alta reactividad con agentes oxidantes y tienen olor ligero al solvente base.

Estos secantes son útiles en revestimientos incoloros como pinturas contra humos, debido al hecho que los sulfuros generados en atmósferas industriales son de colores claros en comparación como los sulfuros oscuros de cobalto y plomo que mancharían la pintura.

Cuando no se necesita una gran velocidad de secado en superficie, es una alternativa al cobalto y no produce efecto de arrugamiento, además es menos susceptible a la temperatura que el cobalto, por lo cual es adecuado para pinturas exteriores.

Sus principales desventajas son:

- a) no es tan activo como el cobalto
- b) las películas parcialmente secas presentan una coloración rojiza que desaparece cuando se secan totalmente

El manganeso se combina generalmente con el plomo, cobalto o con ambos en porcentajes que varían desde 0.1 a 0.005 % del contenido de aceite.

1.11.3. Plomo:

Secante auxiliar muy efectivo, actúa como promotor de polimerización. En contraste con el cobalto, el plomo da un secado total en todo el grosor de la película por esto se lo conoce como secante completo. Provee a la película

flexibilidad, dureza y durabilidad. Además proporciona resistencia a la humedad y a la brisa salina, siendo deseable su presencia en recubrimientos para prevenir la corrosión. El plomo proporciona además tenacidad, adherencia y durabilidad.

El plomo es un activador de la oxidación más débil que el cobalto o el manganeso, pero es un buen catalizador de la polimerización. Se usa raramente como metal secante exclusivo debido a su lento endurecimiento inicial, pero tiende a endurecerse durante el secado en virtud de su gran efecto de polimerización. Tiene un efecto sinérgico con el cobalto, lo cual significa que la mezcla es mucho más útil que cualquier secante por separado.

Los secantes de plomo poseen solubilidad limitada en algunos vehículos alquídicos, esto puede provocar desde un precipitado en el barniz hasta falta de brillo o un velo en la película seca. Es posible evitarlo utilizando calcio como secante auxiliar.

Pero en realidad la principal desventaja de este es su toxicidad, motivo por el cual, la tendencia actual es su reemplazo por zirconio.

Los octoatos de plomo son líquidos de color claro, cristalino, ligeramente amarillentos, insolubles en agua, solubles en solventes aromáticos, de apariencia viscosa, lenta volatilidad, olor ligero al solvente base.

1.11.4. Calcio:

Tiene una débil acción secante por sí solo, pero es muy empleado en combinaciones con secantes activos.

En vehículos que muestran poca tolerancia al plomo, es posible reemplazar una parte del plomo, manteniendo la eficiencia del secado (el calcio forma un complejo con el plomo y reduce la formación de sales insolubles de plomo).

En algunos tipos de pinturas la adición de calcio a la combinación cobalto-manganeso- plomo puede reducir el tiempo total de secado de tres días a 16 horas.

Con frecuencia muestra mejores características que otros secantes auxiliares en las pinturas secadas en estufa.

Los secantes de calcio también son empleados como dispersantes y humectantes; debido a esta propiedad es conveniente agregarlos al sistema durante la etapa de la molienda.

Los octoatos de calcio son de color ámbar claro, cristalino, insolubles en agua, solubles en solventes aromáticos, lenta volatilidad, de gran reactividad con agentes oxidantes, tienen olor ligero al solvente base.

1.11.5. Zinc:

Pertenece al grupo de los secantes auxiliares, al catalizar la actividad de secantes primarios, actúan permitiendo la difusión del oxígeno, es decir dan apertura a la película, retardando el secado superficial y de este modo permiten un secado completo evitando el arrugamiento de la superficie, especialmente en aquellas que contienen cobalto.

El zinc al igual que el calcio es un agente dispersante humectante. Inhibe el arrugado de los recubrimientos que contienen cobalto, manteniendo las

películas permeables de manera que pueda tener lugar la oxidación por todas partes. Tiende a incrementar el brillo. Mejora la adherencia y duración definitiva.

Los octoatos de zinc son de color claro, cristalino, ligeramente amarillento, insolubles en agua, solubles en solventes aromáticos, de aspecto aceitoso y lenta volatilidad, de alta reactividad con agentes oxidantes. Sirven para mejorar la dureza de la película, el brillo y la retención de color, estabiliza al plomo.

1.11.6. Hierro:

Tiene baja acción secante a temperaturas ordinarias, pero es activo bajo condiciones de secado al horno, presentando un efecto de polimerización fuerte. Tiene bastante color y, por tanto, se usa principalmente en pinturas de cocción oscuras, a las que imparte tenacidad, duración y brillo.

1.11.7. Vanadio:

Es similar al hierro, promueve la polimerización rápida a altas temperaturas. Tiene grandes características de secado activo en algunas formulaciones, aunque su efectividad no es predecible.

1.11.8. Cerio:

Es un secante auxiliar para reemplazar el plomo. Es también útil como un catalizador de polimerización, sin la coloración del manganeso, hierro y vanadio, aunque es menos eficiente que cualquiera de ellos. Se recomienda para acabados de horneado, especialmente blancos y barnices donde la retención de color será vital.

1.11.9. Zirconio:

Secante auxiliar. Empleado generalmente en combinaciones con secantes de cobalto, manganeso y calcio.

Imparte mejora del brillo, color, retención del color como el plomo, aunque en condiciones adversas como temperatura y la alta humedad, no actúa como un buen secante.

La cantidades necesarias de zirconio para obtener el mismo efecto del plomo es de 2 a 10 veces menores.

El zirconio a diferencia del plomo es un pobre agente de dispersión y humectación, por esto se recomienda emplearlo en combinaciones de calcio y zinc.

1.11.10. Substitución del plomo por zirconio

El zirconio, el calcio y el manganeso actúan como secantes auxiliares y se utilizan en combinaciones con cobalto, manganeso y calcio para promover la polimerización o el secado a través de la película.

Pruebas de laboratorio han demostrado que se requiere de 20% - 50% de octoato de zirconio en peso (base metal) para reemplazar el plomo.

Existen ventajas para usar zirconio en lugar del plomo, entre estas: la flexibilidad que le confiere a la película, la mejora del brillo, color y retención de estos e incrementa la dureza de la película.

1.12. ANIONES SECANTES:

Los ácidos monocarboxílicos utilizados para preparar las sales metálicas secantes, deben conferirle a las mismas la adecuada solubilidad en los vehículos, aún después de largos períodos de almacenamiento.

Los ácidos orgánicos utilizados en la fabricación de los secantes modernos deben cumplir ciertos requisitos fijos. Se deben combinar con metales para formar jabones, se deben poder refinar hasta obtener un color pálido y a costos moderados, y deben estar libres de impurezas perjudiciales como los compuestos de azufre.

Los jabones metálicos formados deben ser solubles en aceites y disolventes orgánicos y deben conservar esta solubilidad indefinidamente, tanto cuando se convierten en secantes en soluciones de alcoholes minerales, como cuando se incorporan a materiales de recubrimientos envasados. Deben tener la menor solubilidad en agua posible y carecer de olor, y deben ser asequibles en grandes volúmenes y de calidad uniforme.

Actualmente los más utilizados son el ácido nafténico, octoato y aceites de tallol.

Comúnmente se utilizan los naftenatos y octoatos, que son los que presentan la mayor demanda, aunque las diferencias sean pequeñas los octoatos muestran ciertas ventajas sobre los naftenatos.

1.12.1. Naftenatos:

Se basan en un grupo de ácidos cíclicos monobásicos que se encuentran en cantidades mínimas en ciertos petróleos crudos.

Los ácidos nafténicos crudos son de color oscuro y tienen olor. Se deben refinar todo lo posible para reducir estos inconvenientes y separar las impurezas perjudiciales como el azufre.

Si se fabrican de manera adecuada, los naftenatos son secantes efectivos, económicos y seguros. Son estables en casi todos los vehículos de recubrimientos de superficies en los que se requieren secantes, y se pueden fabricar con alto contenido metálico con viscosidades bastante bajas y buena uniformidad. Sus desventajas son el ser bastante coloreados y poseer un olor característico.

1.12.2. Tallatos:

Los secantes tallatos se obtienen a partir del aceite de tall o tallol, como el ácido orgánico. Se pueden fabricar con colores bastante pálidos y poco olor. Económicos, eficaces y de poco olor.

1.12.3. Octoatos:

Este producto sintético tiene un índice de acidez elevado, un olor moderado y un color pálido. Los secantes de octoato son más caros que los naftenatos, pero son superiores para muchos fines.

1.13. FACTORES QUE AFECTAN LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS SECANTES

Hay muchos factores que afectan a la velocidad de secado o curado de los recubrimientos de superficie. Algunos se pueden controlar seleccionando el secante y la cantidad utilizada.

1.13.1. Temperatura.- Secan lentamente en tiempo frío, y rápidamente en los días calientes de verano. La cocción o secado al horno proporciona un secado rápido, lo cual se considera conveniente en los acabados industriales. Cuanto más alta la temperatura de cocción menos secante se necesita.

El secado es también diferente si los acabados se estufan, ya que entonces hay más polimerización por calor y menos polimerización por oxidación, lo cual redundaría en una mayor duración exterior.

1.13.2. Humedad.- El secado es afectado por una atmósfera muy húmeda. La adición de cobalto es útil para contrarrestar esta dificultad.

1.13.3. Luz.- tanto natural como artificial, tiene un efecto catalítico sobre el secado. En ausencia total de luz las películas de aceite de linaza necesitan semanas para secar cuando no existen agentes secantes.

1.13.4. Aire.- la circulación de aire es esencial para un secado óptimo.

1.13.5. Espesor de la película.- El espesor de la película afecta el secado en proporción directa a su grosor. Las películas gruesas deberán contener más secante en la parte interior y menos en la zona superficial.

1.13.6. Pigmentos.- Los pigmentos pueden influir sobre el secado, especialmente cuando se almacenan durante largo tiempo. La pérdida del poder secante se atribuye a la adsorción del secante por el pigmento, siendo más marcada con el negro de carbón, el bióxido de titanio y los azules de hierro, aunque también la pueden mostrar otros pigmentos.

1.13.7. Vehículos.- Entre los diversos aceites secantes, los tipos más insaturados, requieren menos secantes que los aceites llamados blandos, tal como el de soya.

1.13.8. Disolventes.- Los disolventes raramente afectan al secado, aunque un alto contenido en peróxido puede precipitar metales secantes de la solución.

1.14. OBSERVACIONES SOBRE EL USO DE SECANTES

Puesto que existen diversas variables (condiciones atmosféricas, mecanismo del secado y la formación del recubrimiento), relacionadas con el secado, no existen reglas generales que se puedan aplicar. Sin embargo pueden resultar útiles ciertas observaciones prácticas.

1.14.1. Métodos de incorporación del secante.- en la mayoría de los casos los secantes líquidos se pueden añadir directamente a las pinturas en su forma concentrada en cualquier estado conveniente de la operación.

1.14.2. Contenido metálico de los secantes.- El contenido metálico de los secantes se expresa en tanto por ciento en peso. La mayoría de los cálculos se basan en el tanto por ciento de metal en peso que se debe añadir al aceite secante de la formulación.

1.14.3. Cantidad óptima del secante.- es la cantidad necesaria para obtener un comportamiento equilibrado y para evitar el exceso. Como la acción de aceleración de los secantes no se puede forzar, las cantidades sobrantes son poco convenientes y contribuyen a deteriorar la película.

1.15. SECANTES PARA RECUBRIMIENTOS DE ALTOS SÓLIDOS

Los recubrimientos de altos sólidos son más difíciles de secar que los recubrimientos de resinas convencionales, cuyo peso molecular es mayor. Si un secante (metal carboxilato) tiende a hidrolizarse, precipitarse o estratificarse, este no está en contacto más allá que con el sistema vehículo.

Esta incompatibilidad resultará una razón pobre de secado y un inefectivo uso de secantes. Más aún si la combinación errónea de secantes es seleccionada o si un incorrecto nivel de adición de secantes es usado, una película inferior resultará.

Algunos de los mayores problemas relacionados al secado para formulaciones de altos sólidos son:

- Viscosidad de la resina
- Amarillamiento de la resina
- Tiempo de secado lentos
- Catálisis de secado para polímeros de peso molecular bajo
- Catálisis de secado para monómeros reactivos.

La viscosidad de la resina puede ser minimizada usando solamente secantes ácidos o una combinación compuesta exclusivamente de secantes básicos.

El amarillamiento por el envejecimiento de la película es todavía un problema significativo en los revestimientos de altos sólidos.

La catálisis efectiva de los polímeros de bajo peso molecular pueden ser alcalinizados ajustando los niveles de cobalto. Usando metales auxiliares tales como: calcio, potasio o litio, mejorará el rendimiento del Co sin añadirle ningún color extra.

Las últimas innovaciones para mejorar el curado de los revestimientos de altos sólidos es usando Neodimio o Aluminio. Estos productos alcanzan rápidos rangos de secado a costos razonables. Este secante metálico patentado generalmente elimina la necesidad por grandes cargas de zirconio y calcio. El producto no produce la típica decoloración de la película que algunos otros secantes producen tales como el Manganeseo.

1.15.1. Uso de ligantes en recubrimientos de altos sólidos.

Revestimientos de altos sólidos demandan nuevos secantes. Secantes convencionales son frecuentemente incompatibles con sistemas de sólidos altos.

En orden de realizar una proporción de equivalencia de secado para revestimientos convencionales, más secantes eficientes deben ser usados. Una forma para incrementar la actividad de secado es a través del uso de ligante.

El ligante apropiado coordinado con el metal mejora o incrementa esta actividad y minimiza las pérdidas de la actividad de secado durante el almacenamiento de los revestimientos. Además los metales ligantes presentan las siguientes interacciones:

1. Incrementa la actividad de los secantes
2. Minimiza la inactivación secante vía adsorción de pigmentos.
3. Estabiliza los secantes contra la hidrólisis
4. Incrementa la dureza de la película
5. Incrementa el grado de transferencia del electrón
6. Cambia la multiplicidad del spin o distribución del electrón

Un ligante común es el 2,2-bipiridil, comercialmente disponible DRI y Rx y es usado para mejorar la actividad de secado.

La adición del quelato no solamente incrementa la actividad inicial sino también estabiliza el sistema de revestimientos contra la pérdida de secado.

Ligantes cambian el spin multiplicador o la distribución del electrón del metal. Esta interacción puede producir una mayor actividad de secado si el ligante apropiado es usado.

Los ligantes pueden también mejorar significativamente el rendimiento de secado y estabilidad.

1.16. QUÍMICA DEL CURADO DE UNA RESINA ALQUIDICA DE SECADO AL AIRE.

1.16.1. Formación de película.-

Un gran número de reacciones químicas diferentes intervienen en la polimerización oxidativa.

Durante un cierto tiempo, después de que un aceite secante ha sido extendido en una película delgada y expuesto al aire, no hay cambio aparentemente. Permanece húmeda y con poca viscosidad. A este tiempo se le llama período de inducción, durante el cual la película húmeda comienza a absorber oxígeno, oxidándose ciertos antioxidantes existentes en pequeñas cantidades en la mayoría de los aceites.

Hay un período de absorción de oxígeno procedente del aire, el cual atraviesa la película húmeda debido a su atracción por los aceites no saturados, y forma peróxidos e hidroperóxidos en los dobles enlaces y en los grupos $\text{-CH}_2\text{-}$ adyacentes, que son bastante reactivos, tanto como los dobles enlaces mismos.

Durante el período de formación del peróxido también tiene lugar el desplazamiento de los dobles enlaces.

Durante este período de formación de peróxidos e hidroperóxidos todavía tiene lugar poca polimerización y poco incremento de la viscosidad. Después de un cierto tiempo que depende de las condiciones y de las proporciones del secante, el contenido de peróxido e hidroperóxido alcanza un máximo y comienza a decrecer aunque el contenido total de oxígeno de las películas continúa aumentando debido a otras reacciones que absorben oxígeno. Al mismo tiempo comienza la polimerización y aumenta la viscosidad de los aceites hasta que se forman películas continuas relativamente secas. De esto resulta lógico deducir que existe una conexión entre estos dos procesos.

Ahora se cree que la polimerización de los aceites secantes se produce por la formación de radicales libres cuando los peróxidos y los hidroperóxidos se descomponen con agua, H_2O_2 , CO_2 , etc.

El R de las fórmulas radicales libres representa el resto de las moléculas de aceite. Las reacciones entre estos radicales libres y las moléculas de aceite contiguas provocan enlaces cruzados que conducen a la polimerización.

Puesto que la polimerización y el secado están relacionados con el contenido de oxígeno, el endurecimiento de la película comienza en la superficie y progresa hacia el interior a medida que el oxígeno penetra.

Cuando las películas están secas y duras, la mayoría de los dobles enlaces han sido eliminados y la velocidad de absorción de oxígeno y de la polimerización oxidativa se hace lenta.

1.16.2. Deterioro de película.-

Numerosas reacciones secundarias provocan la ruptura de los ácidos grasos en productos de pequeño peso molecular que finalmente conducen a la rotura de la película.

Los aceites secan para formar una película protectora continua. Sin embargo, las reacciones de descomposición de la película continúan después de cesar las reacciones que forman la película, y son responsables, de la rotura de la película. Las películas finalmente pierden su flexibilidad y tenacidad, se hacen quebradizas y se agrietan, cuarteán, desconchan o erosionan, dependiendo de la pigmentación y otros factores.

1.16.3. Etapas del mecanismo de secado:

- Período de inducción.- el oxígeno del aire emigra hacia la película de pintura húmeda y se disuelve en ella y luego emigra a los lugares insaturados de la resina o del aceite de secado.

- ▶ Formación del peróxido.- el oxígeno molecular se convierte en hidroperóxido y en peróxidos en la resina o en el aceite.
- ▶ Descomposición del peróxido.- los secadores catalíticos catalizan la descomposición homolítica de los peróxidos. Durante esta etapa se forman algunas reticulaciones cadena a cadena, que dan lugar a la viscosidad y a cierto secado de la capa superficial. Durante esta etapa se forman los grupos hidroxilos.
- ▶ Secado en profundidad.- los secadores de profundidad hacen reticulación con la resina y el aceite secador en los grupos hidroxilo y carboxilo. Durante esta etapa la viscosidad aumenta considerablemente para terminar en una película seca.
- ▶ Degradación.- este proceso oxidativo continua mientras existan lugares no saturados. Esto puede provocar agrietamiento y fragilidad.

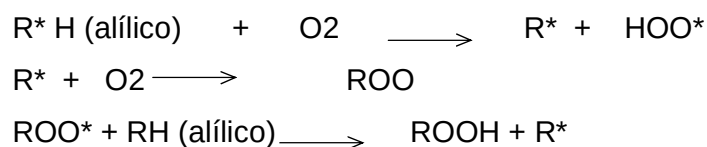
1.16.4. Efectos de los secantes en el mecanismo de secado.

Los secantes son adicionados para acelerar el proceso de polimerización sus efectos son:

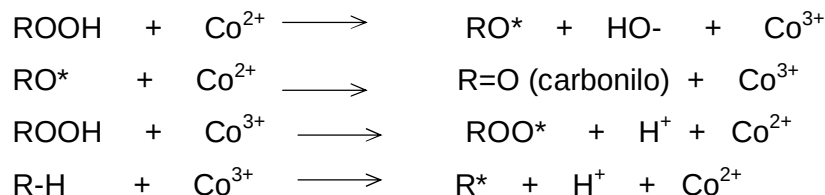
1. Acorta el período de inducción.
2. Incrementa la proporción de absorción de oxígeno.
3. Promueve la formación y descomposición de peróxido.
4. Reduce la cantidad de oxígeno requerido.

1.16.5. Reacciones del proceso de secado.

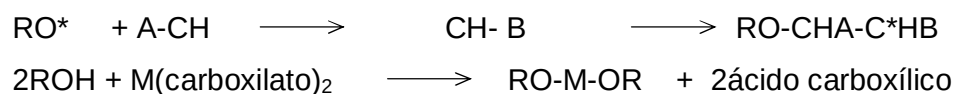
⌘ Formación de peróxido



⌘ Descomposición del peróxido y regeneración del catalizador metálico



⌘ Reticulación cadena a cadena:



La primera reacción de reticulación que se muestra es la añadidura directa de un radical libre alcoxi a un enlace doble que da lugar a un puente de oxígeno o reticulación entre dos moléculas de resina. La segunda reacción es la condensación de un secador en profundidad con dos hidroxilos en cada una de las moléculas de resina que dan lugar a una reticulación oxígeno-metal-oxígeno.

1.16.6. Pruebas de secado y aditivos de secado especiales

Todas las adiciones de secantes son expresadas como porcentaje de metal basada en el peso del medio sólido. El ligante o gelante son expresados como producto de adición basadas en el peso del medio sólido.

Toda prueba de tiempo de secado corre bajo las condiciones ambientales controladas.

Un cuarto ambiental es usado para conducir estos estudios de secado, condiciones de estándares de prueba son 77° F y 50% de humedad relativa. Condiciones severas de prueba podrían ser 50° F y 90% humedad relativa.

Algunos secantes tales como el Aluminio y tierras raras rinden muy bien bajo estas condiciones extremas de secado. El zirconio tiende a perder significativamente su rendimiento.

Construir películas consistentes son esenciales para realizar resultados de tiempo de secado reproducibles.

La aplicación de la película debe ser doblemente chequeada por espesores usando varios calibres en películas húmedas o películas secas.

Las resinas dosificadas con secantes permiten normalmente envejecer alrededor de una noche antes de ser aplicadas para asegurar su equilibrio secante. El tiempo de secado actual en horas es un rango de múltiples corridas usando el marcador de secado gardner en condiciones estándares de laboratorio.

1.16.7. Métodos de secado

La operación de secado ha sido arbitrariamente clasificada como secado al aire, secado forzado y secado al horno, de acuerdo con la temperatura a la que ha sido realizada. Los recubrimientos de superficies que secan en exteriores en condiciones de tiempo normales o en interiores a las temperaturas ambientes en las que la gente vive y trabaja, se dice que son de secado al aire libre.

El secado forzado, o secado dentro de un intervalo de temperatura de 40 °C a 90 °C, se emplea ampliamente para cierto tipo de acabados industriales cuando se requiere un secado más rápido que el que se obtiene mediante el secado al aire libre, y cuando las temperaturas superiores a 90 °C no son de desear por diferentes razones. Las temperaturas de secado al horno son las que sobrepasan lo 90 °C.

El método de secado y el tiempo y la temperatura usados para una operación dada, dependen de los diferentes factores, tales como la superficie a pintar, el recubrimiento a aplicar, y el equipo de secado disponible.

1.16.7.1. Secado al aire libre

La mayoría de las pinturas de interiores y exteriores de la construcción así como las de conservación, son necesariamente de secado al aire libre. La pintura para exteriores se debe aplicar siempre que sea posible en días secos, preferiblemente soleados, cuando la humedad relativa es baja.

A temperaturas muy bajas, existe mayor peligro de que las pequeñas películas de humedad en la superficie causen una pérdida de adherencia y un posterior levantamiento, y el secado y desarrollo de la impermeabilidad sea mucho más

lento. De aquí que cuando más baja es la temperatura, más tiempo está expuesta la película al rocío y a la humedad de la noche.

Es siempre aconsejable esperar durante algunas horas después de que salga el sol antes de empezar a pintar para permitir que se evapore la escarcha de la noche, lo cual disminuye el riesgo de pérdida de adherencia.

La operación se debe interrumpir un par de horas antes de que el sol se oculte para permitir que la pintura se asiente tanto como sea posible antes de que oscurezca.

La condensación de la humedad en las pinturas todavía húmedas causa generalmente un brillo deficiente.

En el secado de los acabados interiores de la construcción debe tenerse cuidado de que haya suficiente ventilación, ya que la concentración de vapores de disolventes constituye un riesgo de incendio y también tiende a amortiguar el brillo de las pinturas muy brillantes.

Se debe introducir continuamente aire fresco templado para disipar los vapores del disolvente. De otro modo puede tener lugar un empañamiento, cuarteamiento por gases, o escasez de brillo cuando las películas se sequen.

1.16.7.2. Secado forzado

El secado forzado en hornos de aire caliente en los que el aire es calentado a temperaturas entre los 40 ° y 90°C, se usa para acabados industriales de artículos porosos para acelerar el desprendimiento del disolvente, eliminar los

riesgos de secado al aire libre y conseguir que el acabado esté lo suficientemente duro para ser manejado en el tiempo previsto para el proceso de secado, independientemente de la temperatura y humedad atmosférica.

Una humedad adecuada es importante en el equipo de secado forzado, especialmente en los acabados de productos de madera. Si la humedad es demasiado baja el cuarteado, el combamiento y la separación de las juntas se manifiestan a temperaturas mucho más bajas. Un intervalo de humedad relativa de un 25 ÷ 26% es lo acostumbrado en cámaras de secado a temperaturas de 47 ÷ 70 °C.

Un horno convenientemente diseñado es muy importante. El primer requisito es una temperatura uniforme en todas las partes del horno. En un horno bien diseñado la temperatura no debe variar en más de 5° de una parte a otra y los hornos deben estar equipados con aparatos automáticos para controlar temperatura y humedad.

Se usa por ejemplo en las bancas de lámparas portátiles de rayos infrarrojos en los talleres de repintado de automóviles para acelerar el secado.

1.16.7.3. Secado en horno

La mayoría de los acabados industriales de alta calidad que secan mediante la polimerización oxidativa y la polimerización por calor, además de la evaporación del disolvente, se secan al horno si el volumen de la producción es suficiente para justificar la instalación en hornos y los recubrimientos y los sustratos no son perjudicados por el calor.

Algunos materiales de recubrimientos no curan adecuadamente si no es en horno.

Los acabados por secado al horno son, por o general, usados en artículos metálicos lo suficientemente pequeños para poder ser colocados en hornos, aunque se requieren temperaturas bajas si los artículos están fabricados por soldaduras. También se pueden secar al horno acabados para plásticos, cerámica, cristal y otros materiales no porosos.

Existen dos tipos principales de horno, de aire caliente y de calor radiante. Los hornos de aire caliente son los más comúnmente empleados y se adaptan a casi cualquier clase de secado. Los hornos de calentamiento radiante tienen una aplicación más limitada, pero son superiores a los hornos de aire caliente para algunos fines. Ambos tienen sus ventajas y desventajas.

1.16.8. Técnica para el tiempo de secado

El tiempo de secado de los recubrimientos de superficies a la temperatura ambiente es determinado por lo general probando con el dedo. Se describe un gran número de etapas de secado reconocidas en la Especificación Federal TT-P-14b, Método 406, 1, y ASTM D154 ĩ 52.

Se alcanza el punto libre de polvo si el dedo no se pega a la pintura cuando se toca ligeramente la superficie.

Se llega al punto libre de pegosidad cuando haciendo una ligera presión con el dedo no deja señal.

Completamente seco es el punto en el que con una considerable presión del dedo se hace girar éste sin que deje huella sobre la película.

Dureza completa es el punto en el que la película es difícil de arrancar con la uña.

Tiempo de reaplicación es el tiempo que se requiere para el secado hasta el punto en que una segunda capa pueda ser aplicada sin causar levantamientos, o provocar una falta de adherencia del primer recubrimiento, o producir cualquier otras irregularidades de la película.

Es evidente que estos ensayos aproximados dependen en gran medida de la opinión de la persona que los hace.

CAPITULO II

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

¿LA RESINA PAV ï 50 SECARÁ MEJOR CON UN DETERMINADO SISTEMA, AL VARIAR LAS CONCENTRACIONES DEL SISTEMA DE SECANTES ESTABLECIDO?

2.2. PLANTEAMIENTO DE LA HIPÓTESIS

SISTEMA DE SECADO QUE SERÁ MEJOR PARA LA RESINA ALQUÍDICA MEDIA DE PESCADO PAV ï 50

2.3. OBJETIVO GENERAL

- Contribuir al conocimiento del comportamiento de secado de la resina pav ï 50 variando las concentraciones del sistema de secantes.

2.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer un sistema de secantes que abrevie el proceso de secado de la resina pav ï 50.
- Conocer el comportamiento de la resina pav ï 50, al variar las concentraciones de los secantes utilizados.
- Determinar las curvas de secado de la resina pav ï 50.
- Determinar curvas de secado tomando como referencia la resina p ï 5050 variando las concentraciones de secantes.

2.5. VARIABLES

2.5.1. Variables cualitativas.- Tipo de resina, tipos de secantes, método de secado.

2.5.2. Variables cuantitativas.- cantidad de secantes utilizada, tiempo de secado, costo de secantes.

CAPITULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizará un estudio de tipo PROSPECTIVO ANALÍTICO, acerca del comportamiento de la resina media de pescado modificada (PAV ï 50) al variar las concentraciones del sistema de secantes, durante el período Septiembre ï Diciembre de 2003.

3.1. UNIVERSO:

Está constituido por las resinas PAV ï 50 y P ï 5050.

3.2. MUESTRA:

Muestras de resina media de pescado modificada PAV ï 50 del lote # 1431 combinadas con 27 sistemas de secantes en diferentes concentraciones. Y además se realizó pruebas adicionales con muestras de resina P ï 5050 lote # 1483 combinadas con 39 sistemas de secantes en diferentes concentraciones.

3.3. CRITERIO DE INCLUSIÓN:

Será incluido un lote de resina alquídica media de pescado modificada PAV ï 50 # 1431 y la resina de pescado P ï 5050 # 1483, elaboradas por la fábrica Polychemical S.A.

3.4. CRITERIO DE EXCLUSIÓN:

Se excluirá de este estudio muestras PAV ï 50 y P ï 5050 de otros lotes, así como otros tipos de resinas.

3.5. MATERIALES

Balanza analítica
Vaso de precipitación de 150 ml
Agitador o varilla de vidrio
Medidor de película húmeda
Reloj de tiempo de secado
Aplicador de película húmeda
Termo higrómetro

REACTIVOS :

Resina PAV ï 50
Resina P - 5050
Zirconio 12%
Cobalto 3%
Calcio 10%
Solvente : Mineral

3.6. OBTENCIÓN DEL DATO PRIMARIO:

Para la obtención de datos, se elaborará una hoja de datos para reflejar el comportamiento de secado de la resina PAV ï 50; y un análisis colateral del sistema de secantes tomando como referencia la resina P ï 5050, en las cuales intervendrán las variables cuantitativas continuas: tiempo de secado, porcentajes de secantes utilizados y costos de los sistemas.

3.7. PROCEDIMIENTO DE TRABAJO:

TECNICA PARA EL TIEMPO DE SECADO EN LAS RESINAS ALQUIDICAS DE SECADO AL AIRE

1. Tomar los sólidos de la resina PAV - 50, y con los cuales se realizan los cálculos siguientes:

S = % sólidos de la muestra wt = peso de la muestra M: mineral

$$wt = 3025 \div S$$

$$M = 78, 2 - wt$$

2. En el vaso de precipitado pesar el peso calculado de la resina (wt). Se puede pesar la mitad para ahorrar resina y solvente.
3. Adicionar el peso del mineral turpentine calculado (M).
4. Se adiciona los secantes en las concentraciones estándares y de prueba.
5. Simultáneamente se prepara un barniz con una resina patrón (resina previamente conocido su secado al tacto y final) la misma que se utiliza como referencia.
6. Agitar la muestra y dejar en reposo por 24 horas, para su posterior aplicación.
7. Realizar la aplicación del barniz sobre una lámina de acetato fijada en una superficie de vidrio con cinta scotch.
8. Medir el espesor de la película húmeda, debe tener 3 mills.
9. Colocar sobre la película el reloj de lectura para secado, encenderlo hasta que termine el secado.
10. Colocar en termo higrómetro lo más cerca posible de las pruebas y anotar Temperatura y humedad. (tratando que las mismas se encuentren en 25 +/- 3 °C y 50 +/- 5 % respectivamente).
11. Tomar las lecturas con el indicador de secado y anotar los resultados de secado al tacto y final.

Además se realizarán unas pruebas adicionales del secado de la resina P ï 5050 para comprobar la tendencia de la curva de secado de los secantes zirconio, cobalto y calcio. Estas pruebas siguen el mismo procedimiento anterior.

Basándome en el estudio de secado de la resina PAV ï 50, nombraré algunas de sus características:

% de aceite	46
% Anhídrido ftálico	35
Poliol	Pentaeritritol principalmente

La resina debe cumplir con las siguientes especificaciones:

% de sólidos = 50 +- 2
Densidad = 0.91 ï 0.93
Viscosidad gardner = >Z10
Viscosidad gardner 35% = V - W
Número de ácido = 15 máximo
Índice de refracción = 1.475 +- 0.002
Secado = 6 horas máximo
Color = 10 máximo

3.8. PROCESAMIENTO DE LA INFORMACIÓN:

Toda la información recogida será procesada en una base de datos confeccionada en un sistema de computación compatible con el análisis estadístico básico, donde se emplearán los sistemas clásicos Microsoft Word, Microsoft Excel.

CAPITULO IV

4.1. RESULTADOS

De acuerdo a las pruebas realizadas en la resina PAV ï 50, se pudo determinar que el mejor sistema de secantes es el constituido por Zirconio 1,0 g., Cobalto 1,0 g., y 1,0 g. calcio, con un tiempo de secado de 1,5 ï 3,25 horas.

También se pudo observar tiempos relativamente cortos con otros sistemas de secantes; así tenemos por ejemplo el sistema formado por Zirconio 0,05 g., Cobalto 1,0 g. y Calcio 0,30 g. con un tiempo de secado de 2,25 ï 4,00 horas.

Sin embargo se realizó un análisis de costo con los sistemas de secantes de mejor de tiempo de secado, pudiendo establecerse alternativas para su utilización de acuerdo a las necesidades de clientes y proveedores.

Los resultados obtenidos de la resina P ï 5050 pudieron confirmar que el aumento de los secantes disminuye los tiempos de secado de una resina, y además que cada secante tiene un punto óptimo de secado.

4.2. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

SECADO DE LA RESINA PAV - 50 VARIANDO LAS CONCENTRACIONES DE SECANTES DEL SISTEMA							
No. SISTEMA	SECANTES	Cantidad (g)	Temperatura °C (aprox.)	% Humedad (aprox.)	SECADO INICIAL	SECADO FINAL	Secado de resina patrón
1	Zirconio	0,05	28	45	12,00	15,00	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,05					
	Calcio	0,05					
2	Zirconio	0,05	28	45	2,50	5,25	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,40					
	Calcio	0,05					
3	Zirconio	0,05	30	45	2,25	5,00	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,40					
	Calcio	0,30					
4	Zirconio	0,05	26	50	2,25	5,00	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,40					
	Calcio	1,00					
5	Zirconio	0,05	29	43	2,25	4,00	2,25 - 3,5
	Cobalto	1,00					
	Calcio	0,05					
6	Zirconio	0,05	31	50	2,25	4,00	2,25 - 3,5
	Cobalto	1,00					
	Calcio	0,30					
7	Zirconio	0,05	29	44	2,00	4,00	2,25 - 3,5
	Cobalto	1,00					
	Calcio	1,00					
8	Zirconio	0,05	28	47	5,00	12,00	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,05					
	Calcio	0,30					
9	Zirconio	0,05	27	50	7,25	12,00	2,25 - 3,5

	Cobalto	0,05					
	Calcio	1,00					
10	Zirconio	0,63	27	52	9,50	12,00	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,05					
	Calcio	0,05					
11	Zirconio	0,63	29	48	7,25	12,00	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,05					
	Calcio	0,30					
12	Zirconio	0,63	30	49	5,50	12,00	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,05					
	Calcio	1,00					
13	Zirconio	0,63	29	45	1,75	5,00	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,40					
	Calcio	0,05					
14	Zirconio	0,63	31	50	2,00	5,00	2,25 - 3,25
	Cobalto	0,40					
	Calcio	0,30					
15	Zirconio	0,63	28	55	2, 25	5,00	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,40					
	Calcio	1,00					
16	Zirconio	0,63	31	43	1,50	4,25	2,25 - 3,5
	Cobalto	1,00					
	Calcio	0,05					
17	Zirconio	0,63	27	46	2,00	4,00	2,5 - 3,5
	Cobalto	1,00					
	Calcio	0,30					
18	Zirconio	0,63	28	44	2,00	4,00	2,25 - 3,5
	Cobalto	1,00					
	Calcio	1,00					
19	Zirconio	1,00	28	50	5,75	12,00	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,05					
	Calcio	0,05					
20	Zirconio	1,00	29	47	5,50	12,00	2,25 -

	Cobalto	0,05					3,25
	Calcio	0,30					
21	Zirconio	1,00	30	48	5,00	12,00	2,25 - 3,25
	Cobalto	0,05					
	Calcio	1,00					
22	Zirconio	1,00	27	50	1,75	4,75	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,40					
	Calcio	0,05					
23	Zirconio	1,00	30	43	2,00	4, 50	2,25 - 3,25
	Cobalto	0,40					
	Calcio	0,30					
24	Zirconio	1,00	27	44	1, 50	4,50	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,40					
	Calcio	1,00					
25	Zirconio	1,00	27	43	1, 50	3,75	2,25 - 3,5
	Cobalto	1,00					
	Calcio	0,05					
26	Zirconio	1,00	29	47	1, 50	3,50	2,25 - 3,25
	Cobalto	1,00					
	Calcio	0,30					
27	Zirconio	1,00	28	50	1, 50	3,25	2,25 - 3,5
	Cobalto	1,00					
	Calcio	1,00					

Según los datos obtenidos de las pruebas realizadas se puede observar en esta primera tabla, que el primer sistema de secantes utilizado es inapropiado debido a los secados muy largos que proporciona, ya que se establecieron concentraciones mínimas de secantes.

Se puede observar que con el segundo sistema aunque utilizando pocas cantidades de calcio y zirconio, el cobalto hace que el secado sea relativamente corto.

Con el tercer sistema se observa que disminuye un poco más el secado respecto al anterior, con el cuarto sistema disminuye también un poco el secado.

Se puede apreciar que los tiempos de secado mejoran con los sistemas 5, 6, y 7 por el exceso de cobalto presente en el sistema.

Los sistemas 8, 9, 10, 11 y 12 presentan tiempos de secado demasiado largos, debido a que la variación del calcio hace que no refleje gran influencia sobre el secado de la resina, debido a que es un secante auxiliar. Y la mínima concentración de cobalto retarda el secado.

En los sistemas 13, 14, y 15 se observa que mejoran los tiempos de secado debido a la presencia de cantidades medias de zirconio y cobalto aún con las variaciones de calcio que se puedan dar.

El exceso de cobalto, y una cantidad media de zirconio hace que los tiempos de secado disminuyan, aunque varíen las concentraciones de calcio en mínimas, medias y extremas. Se puede apreciar en los sistemas 16, 17 y 18.

En los sistemas 19, 20 y 21 se puede apreciar que si existen concentraciones mínimas de cobalto, los secados son muy largos, aunque el zirconio se presente en concentraciones extremas.

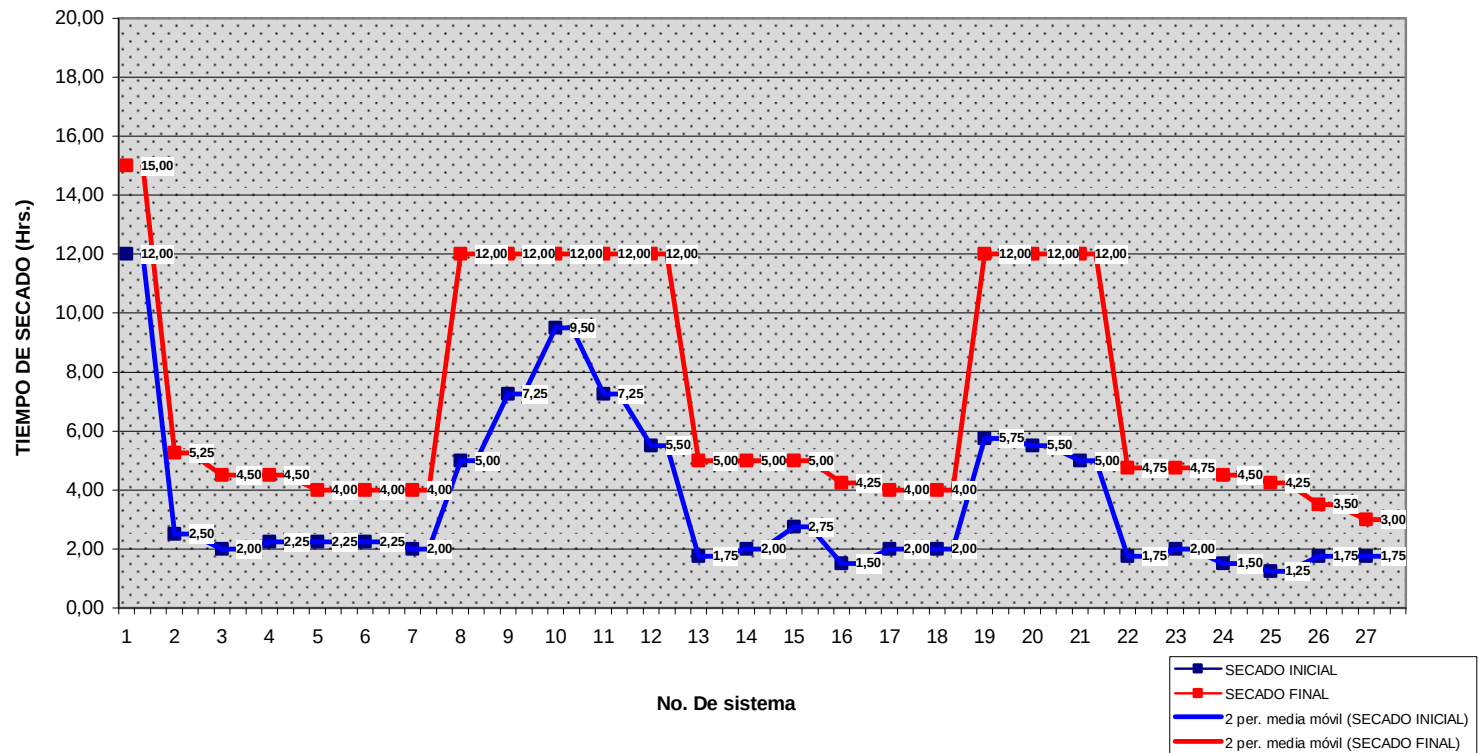
En los sistemas 22 y 23 disminuyen los tiempos de secado debido a las concentraciones medias de cobalto y extremas de zirconio. Y mejora un poco más todavía en el sistema 24 porque además de las concentraciones establecidas en los sistemas 22 y 23 el calcio está presente en concentraciones extremas.

En el sistema 25 el secado es corto por exceso de zirconio y cobalto. En el sistema 26 el secado es más corto debido al exceso de zirconio y cobalto y además las concentraciones medias del calcio ayudan a mejorar el secado.

Y los excesos de Zirconio, cobalto y calcio ayudan a acelerar los tiempos de secado como se puede observar en el sistema 27.

Según la tabla se puede interpretar que el sistema que mejor secado otorga a la resina es el # 27. Aunque existen otras alternativas de sistemas de secantes que han brindado un buen secado a la resina.

CURVA DE SECADO DE LA RESINA PAV - 50 VARIANDO LAS CONCENTRACIONES DE SECANTES



ANALISIS DE COSTOS

Tomando en cuenta el sistema que otorga mejor secado a la resina y las demás alternativas de sistemas que proporcionan un buen secado, se realizó un análisis de costos, para así de esta manera elegir el sistema de secantes que mejor convenga según la economía y el buen secado del sistema.

SECANTES	CANTIDAD	PRECIO (\$)
Zirconio 24%	Kilo	4.82
Cobalto 12%	Kilo	10.8
Calcio 10%	Kilo	3.20

COSTOS DE LOS SISTEMAS DE SECANTES QUE OTORGAN MEJOR SECADO A LA RESINA PAV - 50						
No. SISTEM A	SECANTES	Cantidad (g)	PRECIO/ SECANTE (\$)	PRECIO TOTAL DE SISTEMA (\$)	SECADO INICIAL	SECADO FINAL
14	Zirconio	0,63	0,0015183	0,0067983	2,00	5,00
	Cobalto	0,40	0,0043200			
	Calcio	0,30	0,0009600			
5	Zirconio	0,05	0,0001205	0,0110805	2,25	4,00
	Cobalto	1,00	0,0108000			
	Calcio	0,05	0,0001600			
6	Zirconio	0,05	0,0001205	0,0118805	2,25	4,00
	Cobalto	1,00	0,0108000			
	Calcio	0,30	0,0009600			
7	Zirconio	0,05	0,0001205	0,0141205	2,00	4,00
	Cobalto	1,00	0,0108000			
	Calcio	1,00	0,0032000			
16	Zirconio	0,63	0,0015183	0,0124783	1,50	4,25
	Cobalto	1,00	0,0108000			
	Calcio	0,05	0,0001600			
17	Zirconio	0,63	0,0015183	0,0132783	2,00	4,00
	Cobalto	1,00	0,0108000			
	Calcio	0,30	0,0009600			
18	Zirconio	0,63	0,0015183	0,0155183	2,00	4,00
	Cobalto	1,00	0,0108000			
	Calcio	1,00	0,0032000			
22	Zirconio	1,00	0,0024100	0,0068900	1,75	4,75
	Cobalto	0,40	0,0043200			
	Calcio	0,05	0,0001600			
23	Zirconio	1,00	0,0024100	0,0076900	2,00	4,50
	Cobalto	0,40	0,0043200			
	Calcio	0,30	0,0009600			
24	Zirconio	1,00	0,0024100	0,0099300	1,50	4,50
	Cobalto	0,40	0,0043200			
	Calcio	1,00	0,0032000			
25	Zirconio	1,00	0,0024100	0,0133700	1,50	3,75
	Cobalto	1,00	0,0108000			
	Calcio	0,05	0,0001600			
26	Zirconio	1,00	0,0024100	0,0141700	1,50	3,50
	Cobalto	1,00	0,0108000			
	Calcio	0,30	0,0009600			
27	Zirconio	1,00	0,0024100	0,0164100	1,50	3,25
	Cobalto	1,00	0,0108000			
	Calcio	1,00	0,0032000			

Según la tabla se puede apreciar diversas alternativas en la elección de un sistema de secantes.

Comenzando por el sistema de secantes utilizado normalmente en la empresa Polychemical # 14, es el más barato según las alternativas, pero su secado es un poco largo, presenta un secado final de 5 horas.

De esta forma el mejor sistema de secantes según su secado es el # 27 pero su costo es el más alto comparado con los demás sistemas.

También se encuentran los sistemas 25 y 26 con secados muy cortos parecidos al sistema # 27, pero con costos relativamente altos.

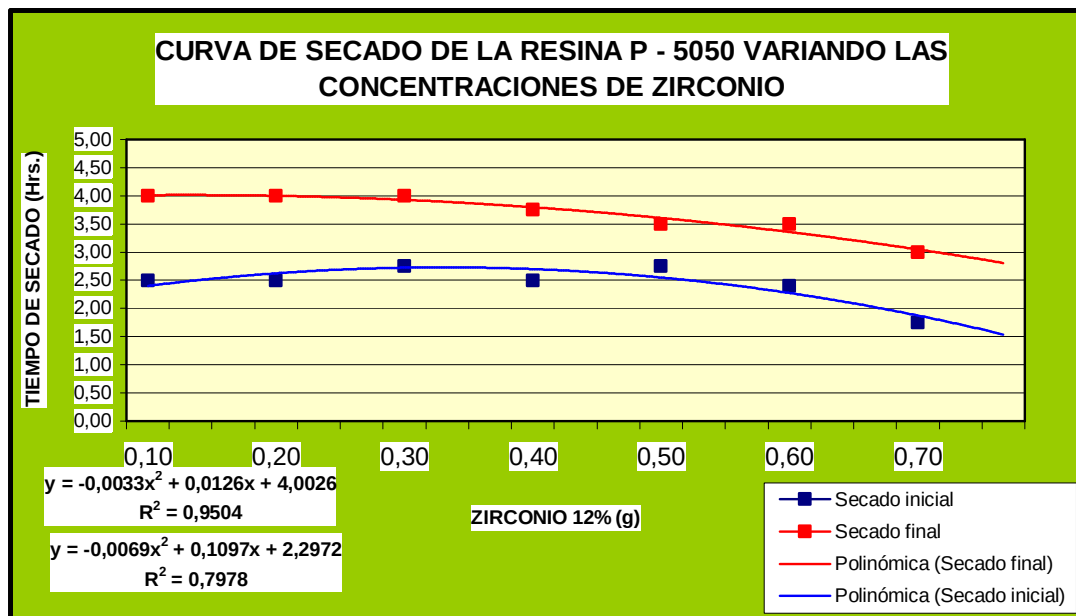
También están los sistemas de secantes 7, 16, 17, 18, con secados cortos, pero sus costos un poco elevados.

Los sistemas 5 y 6 con adecuados secados y un poco menos costosos.

Los sistemas 22 y 23 presentan secados un poco largos, similares al sistema # 14, pero de la misma forma con menores costos.

Por lo tanto el sistema de secantes a utilizar va a depender de las necesidades del cliente y limitaciones de los proveedores, según el secado, el costo y la finalidad que se otorgue a la resina, ya que se sabe por ejemplo, que el cobalto en exceso tiende a alterar el color de los tintes blancos y puede producir un fallo en la película por su alto poder oxidante.

SECADO DE LA RESINA P - 5050 VARIANDO LAS CONCENTRACIONES DE ZIRCONIO DEL SISTEMA							
No. sistema	Secantes	Cantidad (g)	Temperatu ra (°C)	Humedad (%)	Secado inicial	Secado final	Secado de resina Patrón
1	Zirconio	0,1	23	40	2,50	4,00	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,3					
2	Zirconio	0,2	21	38	2,50	4,00	2,25 - 3,75
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,3					
3	Zirconio	0,3	22	38	2,75	4,00	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,3					
4	Zirconio	0,4	22	38	2,50	3,75	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,3					
5	Zirconio	0,5	25	39	2,75	3,50	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,3					
6	Zirconio	0,6	22	36	2,40	3,50	2,5 - 3,75
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,3					
7	Zirconio	0,7	25	43	1,75	3,00	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,3					

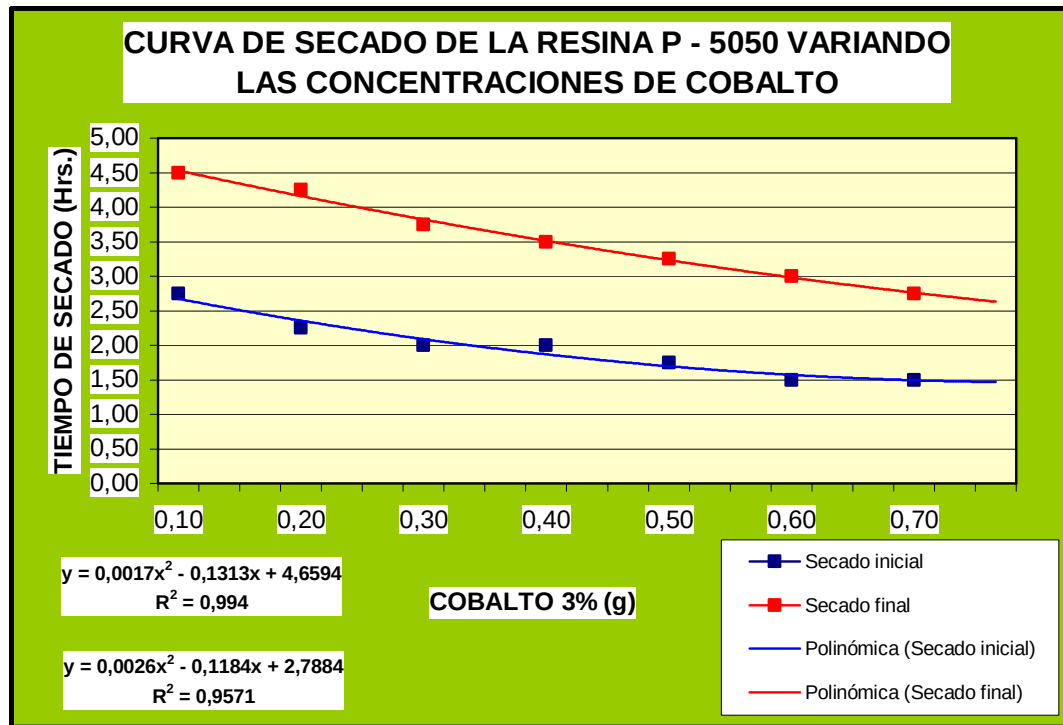


En este gráfico se puede observar la tendencia de secado que presenta el zirconio variando sus concentraciones y manteniendo constantes los valores de cobalto y calcio. Comienza con secados un poco más elevados y su secado se hace cada vez más corto a medida que se aumentan las concentraciones de zirconio.

Las variaciones en las concentraciones utilizadas de zirconio son mínimas por esta razón no existen cambios drásticos en su secado.

Presenta una línea de tendencia polinómica.

SECADO DE LA RESINA P - 5050 VARIANDO LAS CONCENTRACIONES DE COBALTO DEL SISTEMA							
No. sistema	Secantes	Cantidad (g)	Temperatura (°C)	Humedad (%)	Secado inicial	Secado final	Secado de resina patrón
1	Zirconio	0,63	23	40	2,75	4,50	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,10					
	Calcio	0,30					
2	Zirconio	0,63	25	40	2,25	4,25	2,5 - 3,25
	Cobalto	0,20					
	Calcio	0,30					
3	Zirconio	0,63	22	38	2,00	3,75	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,30					
	Calcio	0,30					
4	Zirconio	0,63	24	42	2,00	3,50	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,40					
	Calcio	0,30					
5	Zirconio	0,63	24	40	1,75	3,25	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,50					
	Calcio	0,30					
6	Zirconio	0,63	22	39	1,50	3,00	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,60					
	Calcio	0,30					
7	Zirconio	0,63	26	43	1,50	2,75	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,70					
	Calcio	0,30					

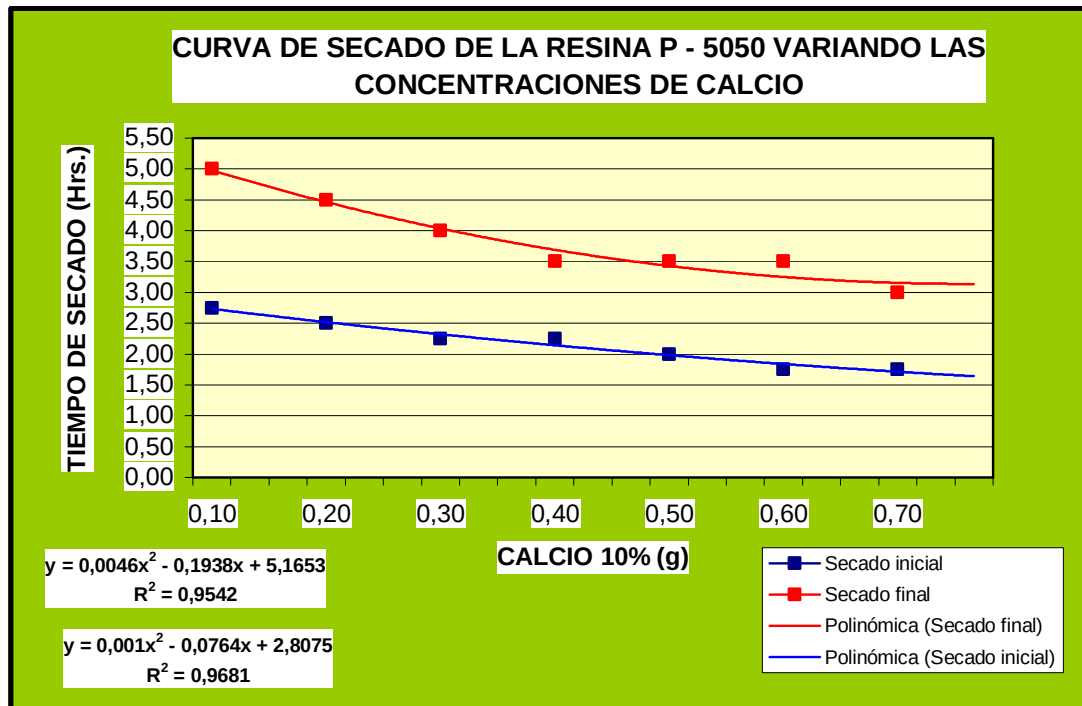


Se puede observar en el presente gráfico que variando las concentraciones de cobalto en la resina P ï 5050, y manteniendo constantes las concentraciones de zirconio y calcio, según el sistema utilizado en la empresa Polychemical S.A.; sus secados disminuyen a medida que se aumenta las concentraciones de cobalto.

Según las pruebas realizadas el cobalto comienza con una concentración de 0,10 g. con secado de 2,75 ï 4,50; hasta una concentración de 0,70 g. con secado de 1,50 a 2,75.

Presenta líneas de tendencias polinómicas.

SECADO DE LA RESINA P - 5050 VARIANDO LAS CONCENTRACIONES DE CALCIO							
No. sistema	Secantes	Cantidad (g)	Temperatura(-C)	Humedad (%)	Secado inicial	Secado final	Secado de resina patrón
1	Zirconio	0,63	26	44	2,75	5,00	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,1					
2	Zirconio	0,63	22	41	2,50	4,50	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,2					
3	Zirconio	0,63	24	43	2,25	4,00	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,3					
4	Zirconio	0,63	21	37	2,25	3,50	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,4					
5	Zirconio	0,63	27	42	2,00	3,50	2,5- 3,25
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,5					
6	Zirconio	0,63	24	41	1,75	3,50	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,6					
7	Zirconio	0,63	22	36	1,75	3,00	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,7					

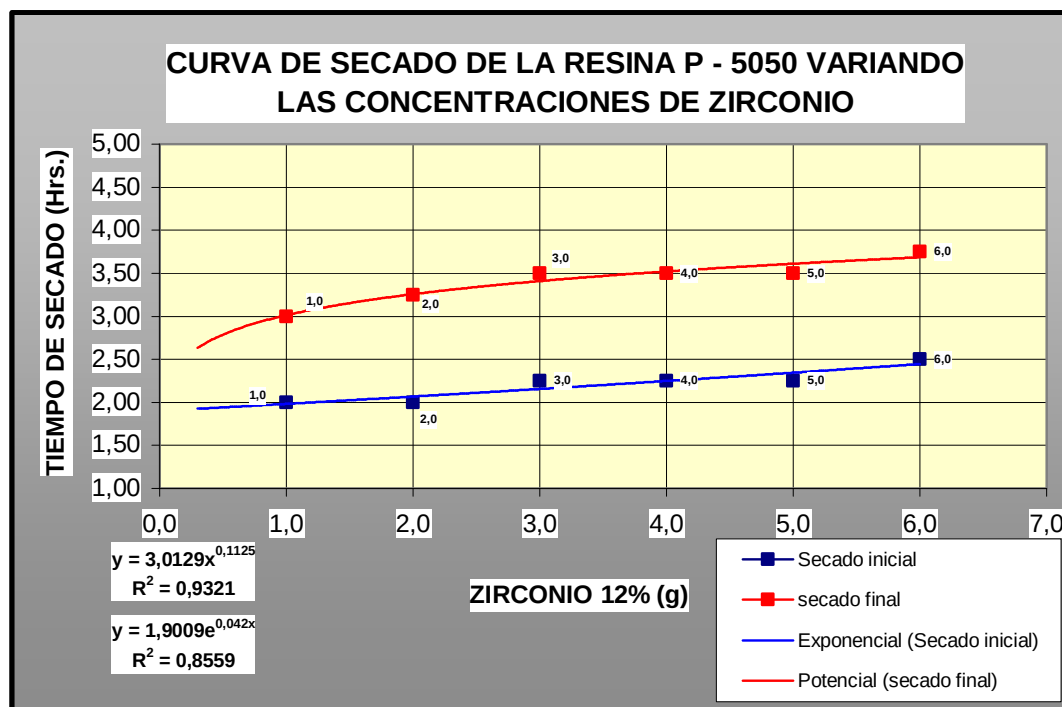


De la misma forma que los gráficos antes analizados, se puede determinar la disminución de los tiempos de secado por el aumento en las concentraciones de calcio.

Se puede apreciar además que las variaciones de secado no son drásticas debido a que las concentraciones de calcio utilizadas varían en décimas.

Se observa un tipo de linealidad polinómica.

SECADO DE LA RESINA P - 5050 VARIANDO LAS CONCENTRACIONES DE ZIRCONIO DEL SISTEMA							
No. sistema	Secantes	Cantidad (g)	Temperatura (°C)	Humedad (%)	Secado inicial	secado final	Secado de resina patrón
1	Zirconio	1,0	28	53	2,00	3,00	2,25 - 3,25
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,3					
2	Zirconio	2,0	26	55	2,00	3,25	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,3					
3	Zirconio	3,0	27	60	2,25	3,50	2,25 - 3,25
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,3					
4	Zirconio	4,0	27	60	2,25	3,50	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,3					
5	Zirconio	5,0	27	60	2,25	3,50	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,3					
6	Zirconio	6,0	28	51	2,50	3,75	2,25 - 3,25
	Cobalto	0,4					
	Calcio	0,3					

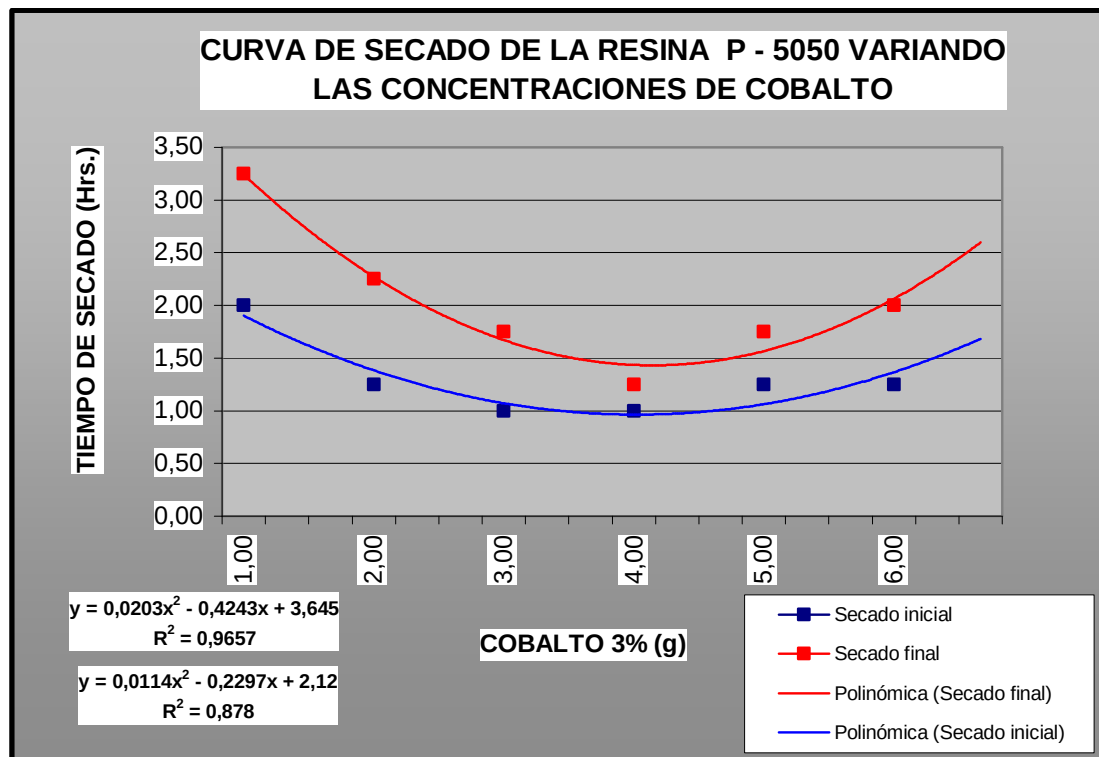


Mediante esta tabla y gráfico se puede observar que las variaciones de zirconio realizadas tomando como base 1g hasta 6 g. de zirconio, dan como resultado secados progresivamente elevados. Por lo tanto a excesivas cantidades de este secante el tiempo de secado es más largo.

Se puede interpretar que el secante zirconio utilizado con la resina P - 5050 tiene un punto óptimo de secado para luego volver a elevarse los tiempos de secado en concentraciones elevadas.

Según el tipo de gráfico la línea de tendencia más adecuada es una exponencial para el secado inicial. Y el secado final presenta una línea de tendencia potencial.

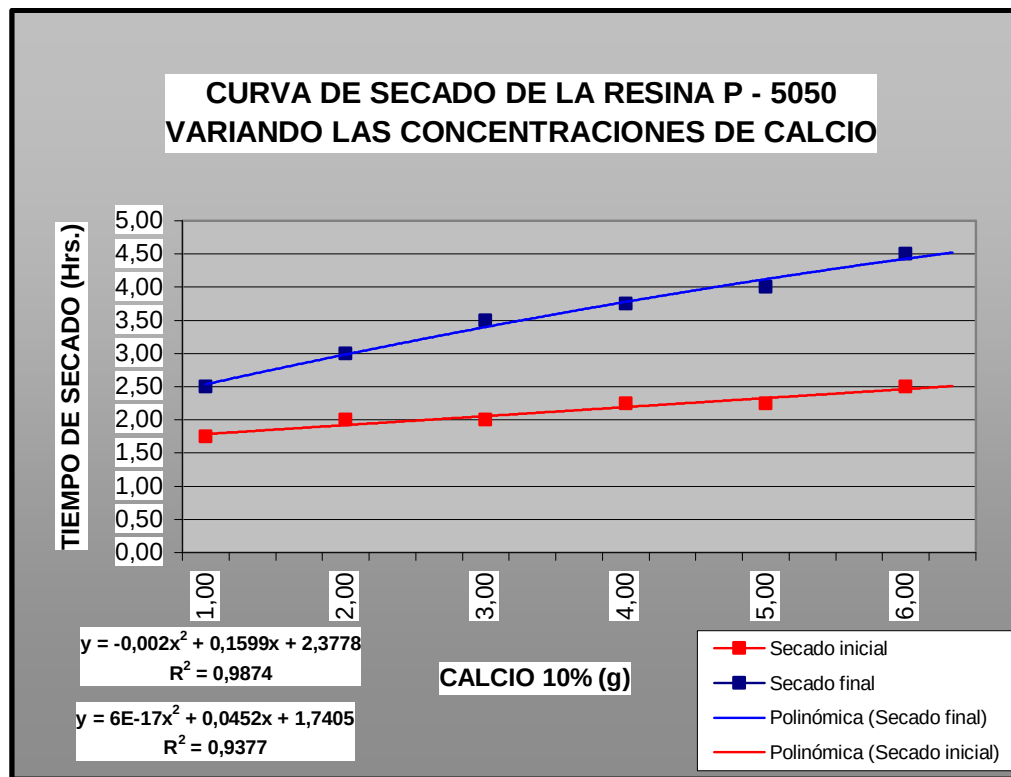
SECADO DE LA RESINA P - 5050 VARIANDO LAS CONCENTRACIONES DE COBALTO DEL SISTEMA							
No. sistema	Secantes	Cantidad (g)	Temperatura(°C)	Humedad (%)	Secado inicial	Secado final	Secado de resina patrón
1	Zirconio	0,63	27	45 - 57	2,00	3,25	2,5 - 3,5
	Cobalto	1,0					
	Calcio	0,3					
2	Zirconio	0,63	30	54	1,25	2,25	2,5 - 3,5
	Cobalto	2,0					
	Calcio	0,3					
3	Zirconio	0,63	29	58	1,00	1,75	2,5 - 3,5
	Cobalto	3,0					
	Calcio	0,3					
4	Zirconio	0,63	30	56	1,00	1,25	2,5 - 3,25
	Cobalto	4,0					
	Calcio	0,3					
5	Zirconio	0,63	27	50	1,25	1,75	2,5 - 3,5
	Cobalto	5,0					
	Calcio	0,3					
6	Zirconio	0,63	30	60	1,25	2,00	2,25 - 3,25
	Cobalto	6,0					
	Calcio	0,3					



Se puede observar mediante este gráfico que se varía las concentraciones de cobalto de 1,0 a 6,0 g. manteniendo constantes las concentraciones de zirconio y calcio. Con concentraciones de cobalto de 1,0 g. hasta 4,0 g. el secado disminuye, llega a su punto óptimo de secado y luego desde concentraciones de 5,0 y 6,0 g. los tiempos de secado se elevan.

La linealidad del tiempo de secado inicial y final son polinómicas.

SECADO DE LA RESINA P - 5050 VARIANDO LAS CONCENTRACIONES DE CALCIO DEL SISTEMA							
No. sistema	Secantes	Cantidad (g)	Temperatu ra (°C)	Humedad (%)	Secado inicial	Secado final	Secado de resina patrón
1	Zirconio	0,63	30	57	1,75	2,50	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,40					
	Calcio	1,0					
2	Zirconio	0,63	30	56	2,00	3,00	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,40					
	Calcio	2,0					
3	Zirconio	0,63	30	50	2,00	3,50	2,25 - 3,5
	Cobalto	0,40					
	Calcio	3,0					
4	Zirconio	0,63	27	54	2,25	3,75	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,40					
	Calcio	4,0					
5	Zirconio	0,63	29	56	2,25	4,00	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,40					
	Calcio	5,0					
6	Zirconio	0,63	29	54	2,50	4,50	2,5 - 3,5
	Cobalto	0,40					
	Calcio	6,0					



Mediante el gráfico se puede establecer que la variación del calcio de 1,0 g. hasta 6,0 g hace que el secado sea progresivamente elevado, pudiendo estar su punto óptimo en concentraciones menores a estas.

El secado inicial y final con la variación de calcio presentan líneas de tendencias polinómicas.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

Después de haber terminado éste trabajo de investigación:

- Pude lograr el aumento de información del comportamiento de secado de la resina PAV ï 50 variando las concentraciones de secantes.
- Comprobé que el sistema de secantes óptimo para abreviar el proceso de secado es el # 27, pero debido a las grandes concentraciones utilizadas sus costos son más altos.
- Mediante un análisis de costo pude encontrar alternativas de sistemas, las cuales pueden ser utilizadas de acuerdo a las necesidades en cuanto a costo y secado más adecuado.
- Determiné las curvas de secado para las diferentes concentraciones de zirconio, cobalto y calcio, utilizando como referencia una resina P ï 5050.
- Determiné las tendencias de las curvas de secado, mediante proyecciones y ecuaciones.

5.2 RECOMENDACIONES

- Se debería utilizar una de las alternativas de sistema de secantes de acuerdo al tiempo de secado y costo conveniente.
- Se deberían realizar más pruebas de tiempos de secado, de acuerdo al tipo de resina utilizada y diferentes tipos de secantes.
- Se deberá tomar en cuenta, que un sistema puede ser adecuado pero su costo es muy elevado, por lo tanto habría que hacer un balance para elegir el sistema.
- Elegir un sistema de secantes de acuerdo a pruebas independientes realizadas, ya que las curvas de tendencia de un secante demuestran que tienen un pico máximo de secado y luego podría volverse este proceso reversible.

1. TABLAS

Tabla 1.1. ESTRUCTURA DE LOS ACIDOS GRASOS. (5)

ESTRUCTURA DE LOS ACIDOS GRASOS		
EJEMPLO	FÓRMULA	NATURAL. DEL TRIGLICERIDO
Ac. Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Grasa sólida no secante
Ac. Oleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Aceite no secante
Ac. Linoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Aceite semisecante
Ac. Linolénico	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Aceite secante
Ac. Eleosteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Aceite de secado rápido
Ac. Ricinoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Aceite no secante
Ac. Licánico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Aceite de secado rápido
Ac. isámico	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Aceite secante

Tabla 1.2. CARACTERÍSTICAS RELATIVAS DE COMPORTAMIENTO DE RESINAS ALQUÍDICAS DE FTALATO DE GLICERILLO MODIFICADAS CON ACEITE SECANTE AL 50% FABRICADAS CON DIVERSOS ACEITES. (5)

Aceites	Velocidad de endurecimiento ^a	Conservación de color ^b	Resistencia al agua ^c	Duración al exterior	
				Conservación de brillo ^d	Resistencia a la gredosidad ^e
Tung	1	5	1	1	6
Oiticica	2	6	2	2	7
Linaza	4	4	4	4	4
Alazor	5	2	5	6	3
Ricino deshidratado	3	3	3	3	1
Soya	6	1	6	5	2
Pescado	7	7	7	7	5

^a Tiempo relativo de secado en horno para alcanzar una cierta dureza Sward

^b Retención relativa del color pigmentado con TiO₂ y expuesto a la luz en interiores.

^c Impermeabilidad relativa a la humedad cuando secan a la misma dureza sward aproximadamente.

^d Retención relativa del brillo cuando se pigmenta con TiO₂ y se expone a la intemperie.

^e Resistencia a la gredosidad relativa cuando está pigmentado con un pigmento que falla finalmente por formaciones gredosas como el rojo de toluidina.

Tabla 1.3. CLASIFICACION DE RESINAS ALQUÍDICAS SEGÚN LA LONGITUD DE ACEITE. (11)

Clase de resina	% de aceite	% de ácidos grasos	% anhídrido ftálico
Muy Larga	>70	>68	<20
Larga	56 - 70	53 - 68	20 - 30
Media	46 ÷ 55	43 - 52	30 - 35
Corto	<45	<42	>35

Tabla 1.4. TIPOS DE ACIDOS CARBOXILICOS (9)

1. ACIDOS NATURALES
A. ácidos insaturados
Acido oleico $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH}:\text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$
Acido linoleico $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_4 \text{CH}:\text{CHCH}:\text{CH} (\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$
Acido linolénico $\text{CH}_3 (\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH})_3 (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$

**B. Talatos de aceites de ácidos
tálicos**

Cadenas lineales de C-18 de ácidos grasos
insaturados que contienen menores
cantidades de ácidos grasos cíclicos C-20

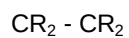
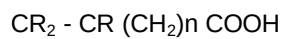
Cadenas lineales de C-18 de ácidos grasos insaturados que contienen menores cantidades de ácidos grasos cíclicos C-20

C. Naftenatos de ácidos nafténicos

$R_2 - C$

$CR_2 - CR (CH_2)_n COOH$

$CR_2 - CR_2$



2. ACIDOS SINTETICOS
A. 2 - Etilhexanoico Octoato $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{COOH}$
B. Acido neodecanoicoNeodecanoatos CH_3 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{COOH}$
C. Acido Isononanoicoé é Isononanoatos $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ CH_3

Tabla 1.5. Tipos de secantes (9)

TIPOS DE SECANTES		
OXIDACION	POLIMERIZACION	AUXILIARES
Co (II)	Pb (II)	Ca (II)
Mn (II)	Zr (IV)	K (I)
Ce (III)	RE (III)	Li (I)
V (III)	Al (III)	Zn (II)
Fe (II)	Bi (III)	

Tabla 1.6. Niveles típicos de secantes (9)

NIVELES TIPICOS DE SECANTES	
METAL	% METAL BASADO EN VEHÍCULOS SÓLIDOS
Cobalto	0.02 ÷ 0.10
Manganeso	0.02 ÷ 0.05
Cerio	0.05 ÷ 0.15
Hierro	0.04 ÷ 0.15
Calcio	0.10 ÷ 0.25
Zinc	0.05 ÷ 0.25
Potasio	0.05 ÷ 0.25
Litio	0.05 ÷ 0.20
Plomo	0.30 ÷ 1.00
Zirconio	0.10 ÷ 1.00
Tierras raras	0.10 ÷ 0.30
Aluminio	0.20 ÷ 1.00
Neodimio	0.15 ÷ 0.30
Vanadio	0.01 ÷ 0.04

2. GRÁFICOS

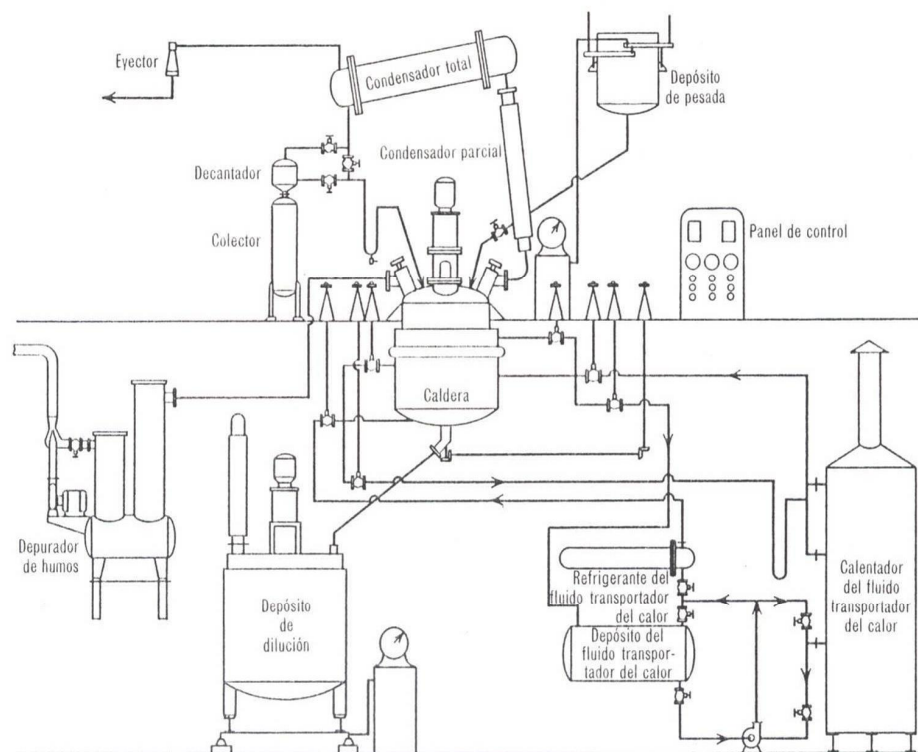


FIGURA 1
Planta de fabricación de resinas para fines generales
(por cortesía de Patterson Division, Patterson Industries, Inc.)

Gráfico 2.1. Planta de fabricación de resinas alquídicas. (5)

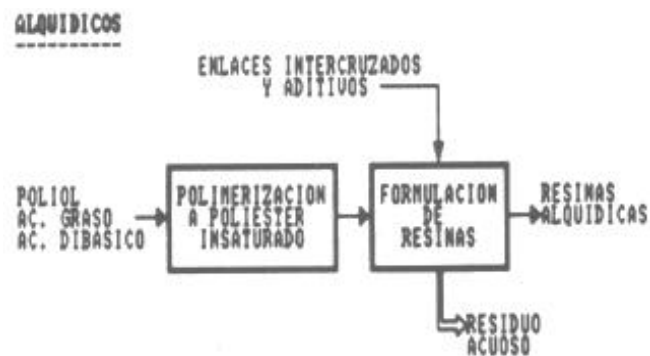


Gráfico 2.2. Diagrama de flujo del proceso de producción de resina. (13)

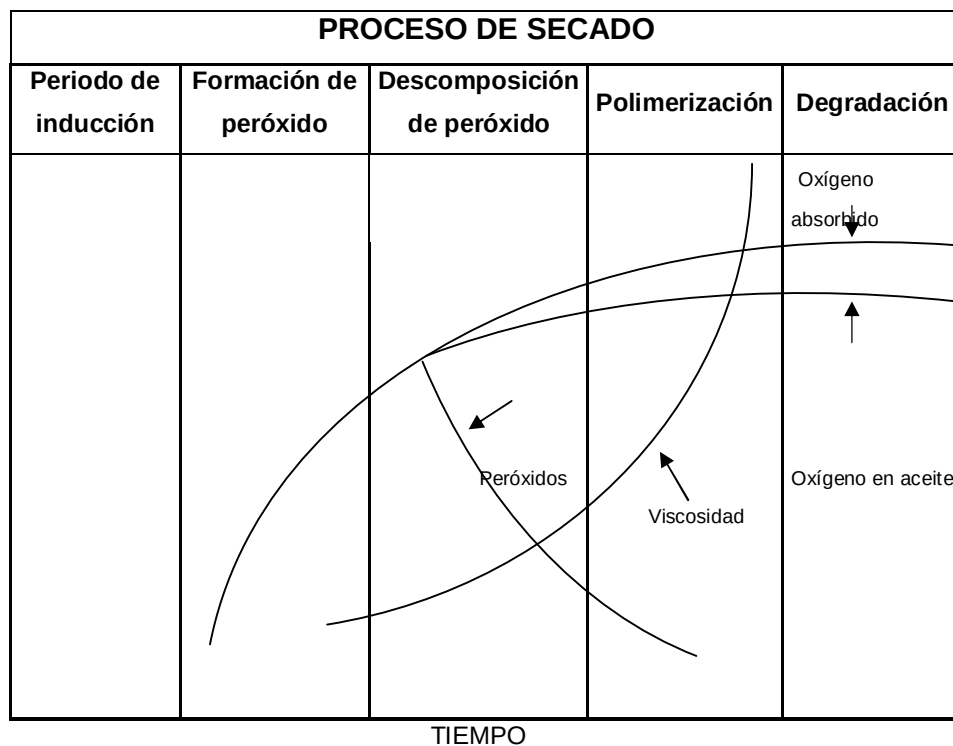
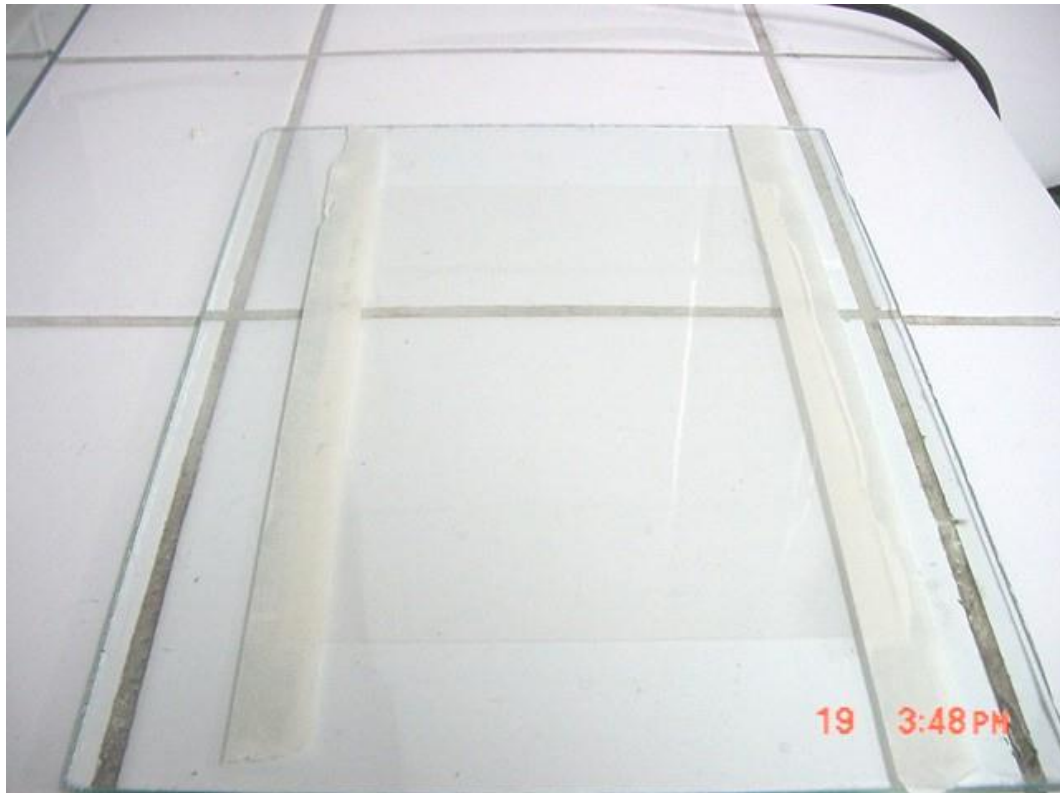
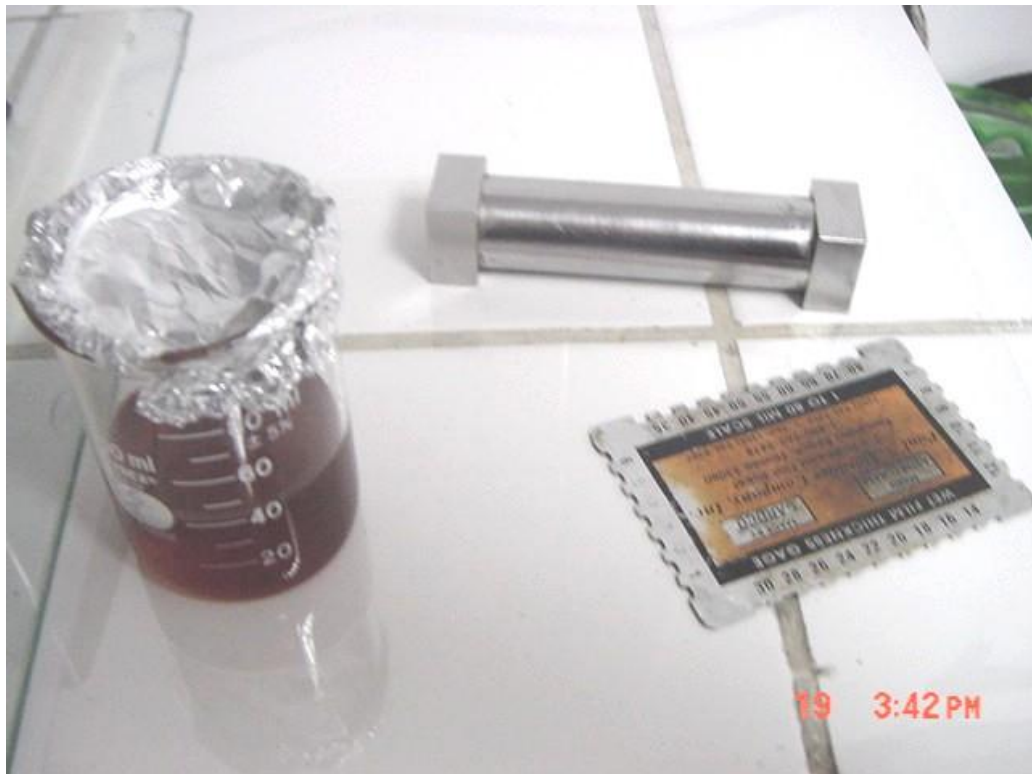


Gráfico 2.3. Etapas del mecanismo de secado de una resina. (9)

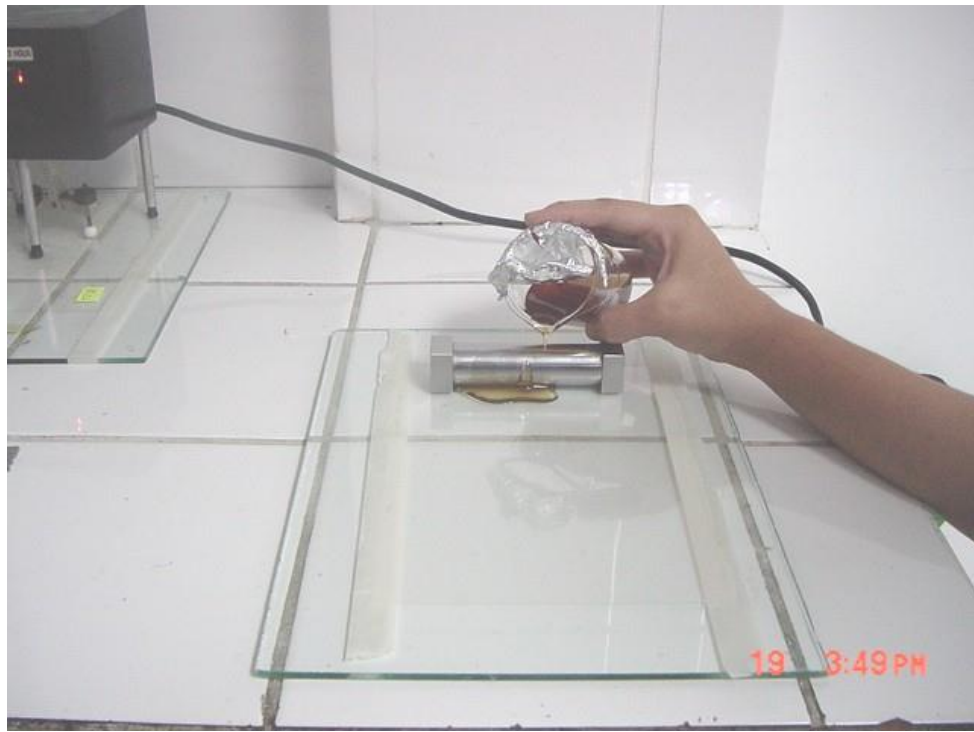
3. FOTOS



3.1. Placa de vidrio con lámina de acetato, en la cual se realiza la aplicación de barniz de resina alquídica.



3.2. Muestra de barniz, aplicador de resina y medidor de película húmeda



3.3. Proceso de aplicación de barniz de resina alquídica sobre la lámina de acetato



3.4. Distribución homogénea del barniz de resina, mediante el aplicador de película húmeda.



3.5. Medición del espesor de película de barniz de resina alquídica



3.6. Barniz aplicado, equipo de secado y termohigómetro



3.7. Prueba de secado de la resina alquídica PAV - 50

4. GLOSARIO

Abrasión: Acción y efecto de raer o desgastar por fricción.

Adsorber: atraer y retener en la superficie de un cuerpo moléculas o iones de otro cuerpo.

Alquídica: producto de la reacción de alcoholes polihidroxílicos y ácidos policarboxílicos.

Catalizadores: sustancia que acelera o atrasa la velocidad de una reacción.

Colofonia: residuo sólido que se obtiene de la destilación de la trementina de pino de especies diversas, está constituido de ácido resinoso y el producto de la oxidación de su estado. Constituye la 7/8 parte de la trementina y se presenta bajo el aspecto de una resina seca, semitransparente, frágil.

Dienos: es una molécula que contiene dos dobles enlaces de carbono ÷ carbono.

Esterificación: reacción química entre un alcohol y un ácido que produce éster y agua.

Fusión: paso de una materia de sólido a líquido por la acción del calor, es decir, con absorción del calor.

Gel: coloide que se deposita en el fondo de la disolución.

Gelificación: transformar en gel.

Gredosidad: aspecto rugoso de una superficie.

Hidrólisis: disgregación de las sales por los iones del agua, dando ácidos y bases libres. En general, la hidrólisis es la conversión de una especie química en otra u otras por la sola acción del agua.

Mills: unidad de espesor de una película o film.

Oxidación: Pérdida o disminución de electrones en un átomo, el cual aumenta su número de valencia.

Película o film: Capa delgada de un revestimiento, aplicada sobre una superficie.

Pintura: es la dispersión de un sólido o una mezcla de sólidos finamente divididos, en un medio fluido denominado vehículo, que se convierte en una película sólida transcurrido un cierto tiempo de aplicado.

Polimerización: unión continua de moléculas sencillas, sin liberación de moléculas pequeñas, mediante ruptura de un doble enlace y formando moléculas gigantes sintéticas. La moléculas que se polieriza se llama monómero., y el polímero formado tiene la misma composición centesimal que él.

Punto óptimo de secado: El menor tiempo de secado alcanzado por una resina con una cantidad específica de secantes.

Secante: producto químico que abrevia considerablemente la duración del secado de las pinturas, barnices y tintas.

BIBLIOGRAFÍA

LIBROS

1. Fleming Payne, Henry. Organic coating technology. Volume I, first edition; volume II Oils, resins, varnishes and polymers. John Wiley & Sons. INC. New York. London. Sidney. Fourth printing, June, 1965.
2. Kent, James A., Química Industrial (Riegel). Ediciones Grijalbo S.A. Barcelona. Primera edición español. 1964
3. Kirk, Raymond E., Othmer, Donald F., Enciclopedia de tecnología química. Tomo XIII Polipropileno y polibutílenos y revestimientos de telas. Primera edición.
4. Lin, K.F. Alkyd resins. Hercules Incorporated. Reprinted from Kirk y Othmer encyclopedia of chemical technology y fourth ed. Volume No. 2
5. Parker, Dean H., Principles of surface coating technology. Wayne state university. Department of chemical engineering and metallurgy. Detroit Michigan. 1965 by John Wiley & sons. Inc.
6. Stock, Erich. Manual para la industria de lacas y pinturas. Editorial Reverté, S.A. Barcelona- Buenos Aires- México. 1962.
7. Wampler, Rollin H., Acabados orgánicos modernos. Aguilar S.A. Ediciones Madrid.

BOLETINES

8. Hein, Richard W. Secadores para recubrimientos de altos sólidos. 24 simposio. Bienal de la Western coatings society en Reno, NV, USA. 35 ï 41. 15 de Febrero de1999.
9. Middlemiss, Robert G.; Olszanki, Dennis. New catalysts for high ï solids coatings. OMG Americas. Ohio. 1986
10. Traducción por Cerdan Quadreny. Paint film defects Chapman and may Ltda., Londres. Boletín informativo 98-001. Mayo 15 de 1998

DOCUMENTOS

11. Procedimientos y técnicas de la empresa Polychemical S.A. situada en la ciudad de Guayaquil República del Ecuador.

INTERNET

12. <http://www.cepis.ops-oms.org/eswww/fulltext/repind59/pia/pia.html>.
13. <http://www.harting.cl/resins2.html>. resinas y ligantes para pinturas y tintas.
14. http://www.jela.com.mx/español/secantes_zirconio.htm
15. <http://www.mundopintura.com/servicios/secantes.htm>
16. <http://www.jela.com.mx/español/secantes.htm>

17. [http:// www. pintureriaprestigio.com.ar/imgfuente/pintura/1htm](http://www.pintureriaprestigio.com.ar/imgfuente/pintura/1htm).

18. http://www.jela.com.mx/español/octoato_plomo.htm

19. http://www.jela.com.mx/español/octoato_zinc.htm

20. http://www.jela.com.mx/español/octoato_calcio.htm

21. http://www.jela.com.mx/español/octoato_manganeso.htm

22. http://www.jela.com.mx/español/octoato_cobalto.htm

23. <http://www.dekora.com.ar/productos/prods3.htm>

24. <http://www.nuodex.com.mx/secantes.htm>

25. http://www.mundopintura.com/servicios/secntes_casal.htm

26. <http://members.es.tripod.de/jmsuarez/cpintura.htm>