



PHD

Tecnología de Polímeros

Resinas Alquídicas

Instructor:
Lic. Iván Villanueva

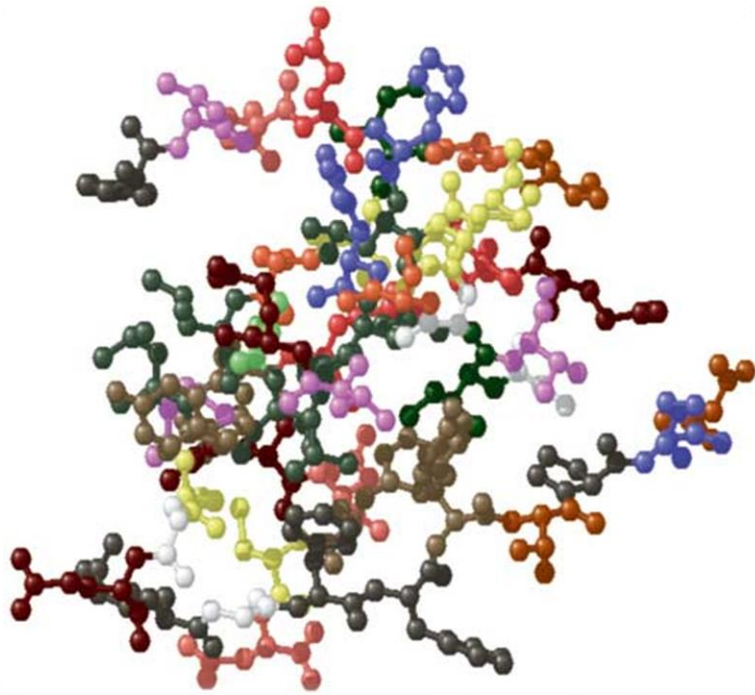
FACYT – Octubre 2015



Contenido

- ✓ **Polímeros.**
- ✓ **Marco Conceptual Básico.**
- ✓ **Resinas Alquídicas.**
- ✓ **Materias Primas.**
- ✓ **Formulación.**
- ✓ **Producción.**

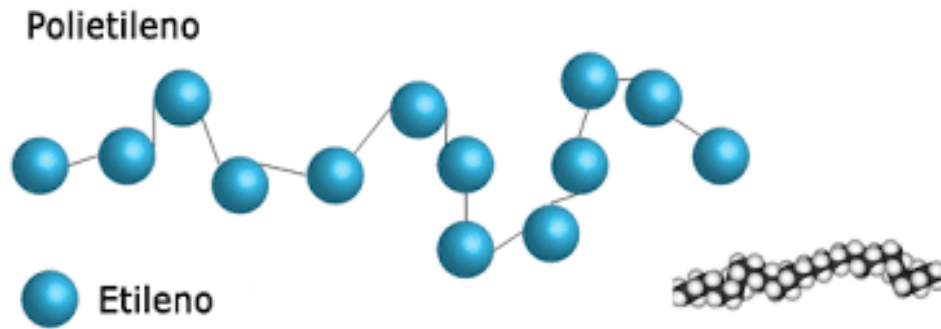




POLÍMEROS



POLÍMEROS



Los polímeros son **Macromoléculas** conformadas por un gran número de moléculas mucho más pequeñas.

Las pequeñas moléculas que se combinan entre sí para formar el polímero se denominan **Monómeros** y las reacciones por las que se combinan se denominan **Reacciones de Polimerización**.

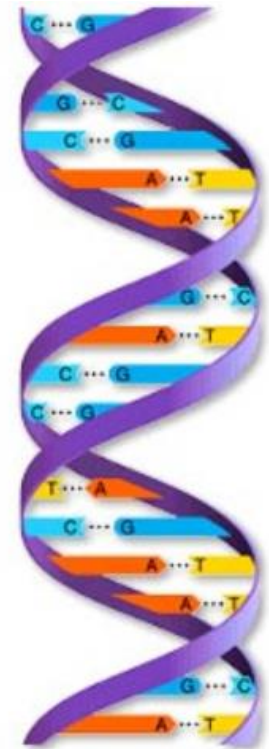
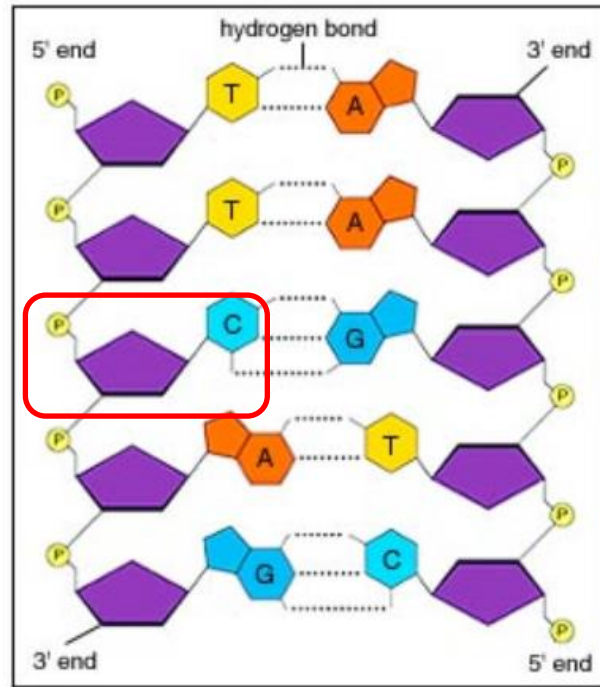
Odian G. (2004). Principles of Polymerization. 4th Edition. John Wiley & Sons, Inc. USA

POLÍMEROS

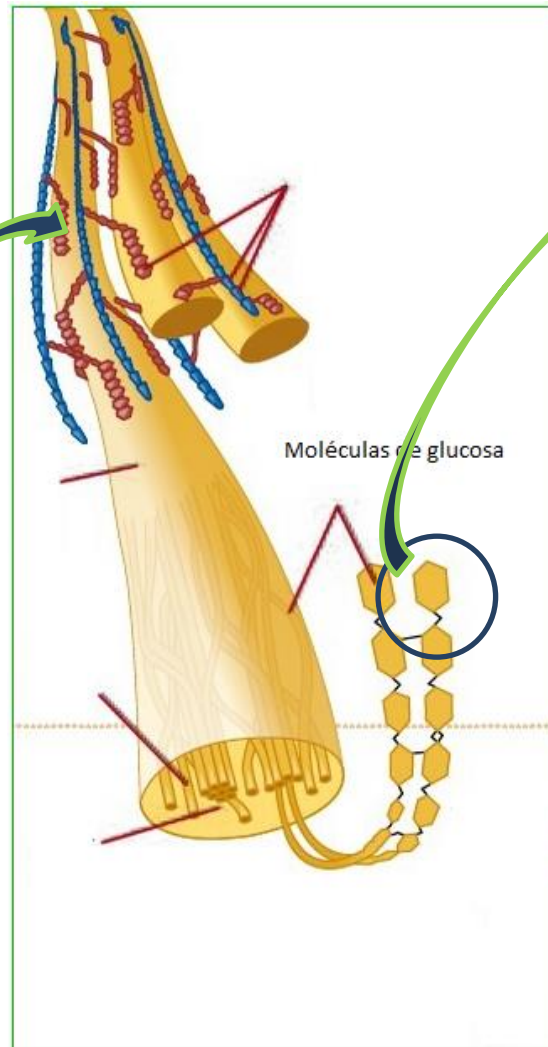


POLÍMEROS

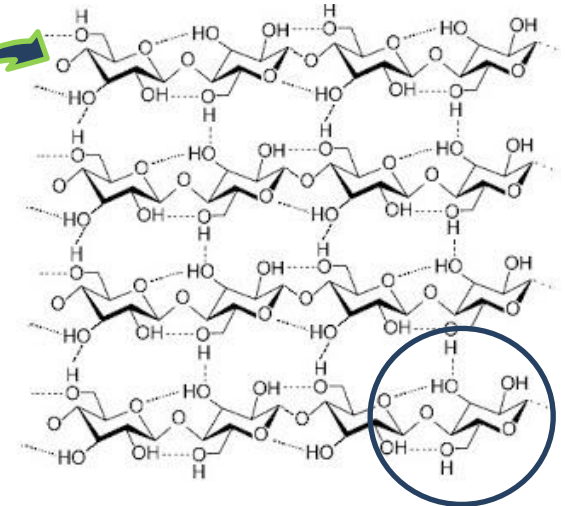
ADN



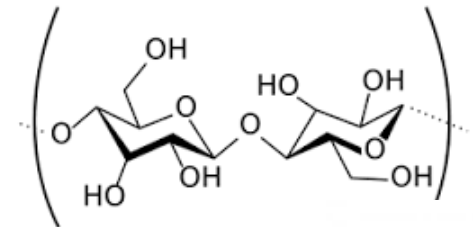
POLÍMEROS



CELULOSA



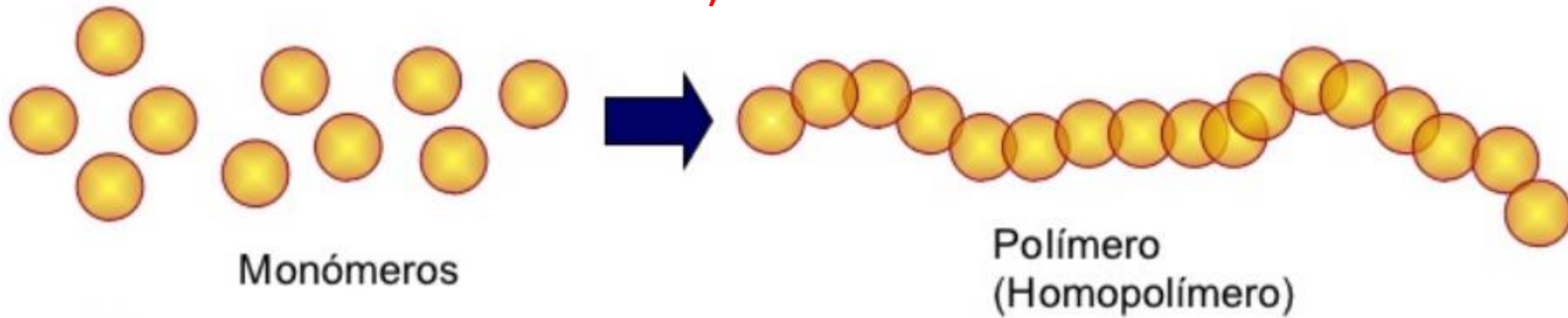
Monómero



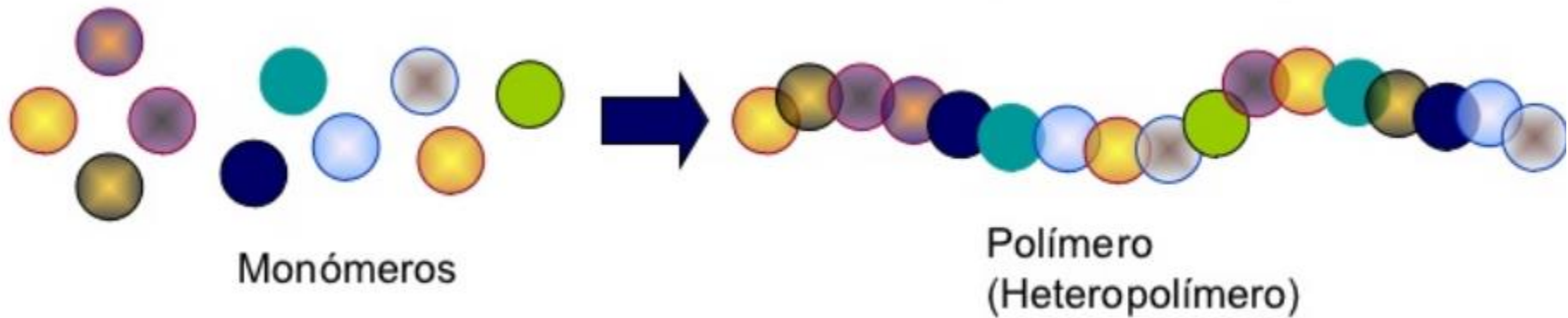
Clasificación de los polímeros

Tipo de monómero

A)



B)



Clasificación de los polímeros

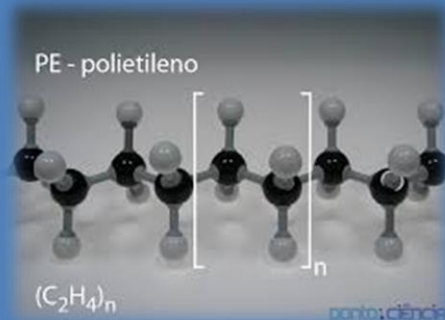
Composición

POR ADICIÓN

El polímero se forma mediante la adición sucesiva de monómeros.

Cada paso es dependiente del anterior.

El mecanismo es vía radical libre o iónico.



POR CONDENSACIÓN

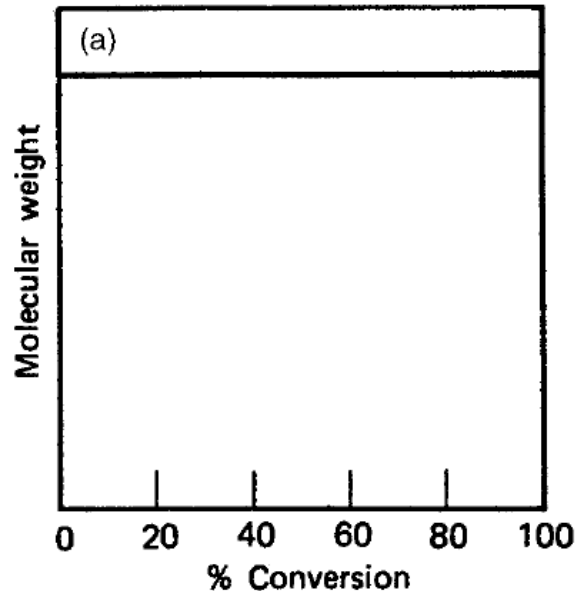
El polímero se forma por la unión de monómeros de forma independiente, por separado. En cada unión se libera una molécula (ejemplo H_2O o NH_3).



Clasificación de los polímeros

Mecanismo de polimerización

Por reacción
en cadena



Por etapa

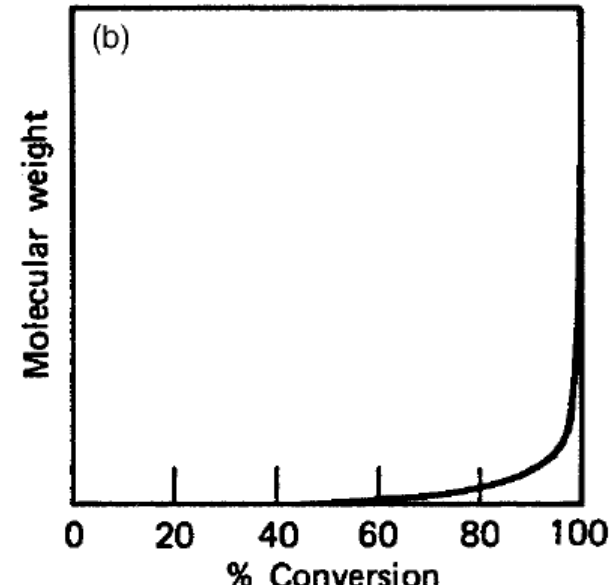


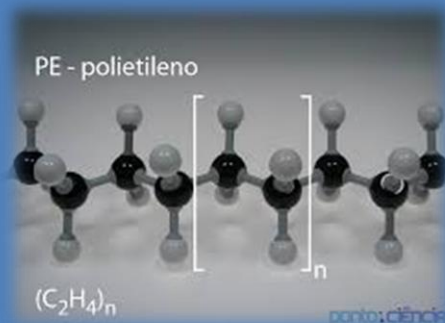
Fig. Variation of molecular weight with conversion; (a) chain polymerization; (b) step polymerization.

Clasificación de los polímeros

Comportamiento térmico

TERMOPLÁSTICOS

Se ablandan con el calor, de grandes cadenas moleculares lineales y ramificadas, poseen gran ductilidad al ser calentados.



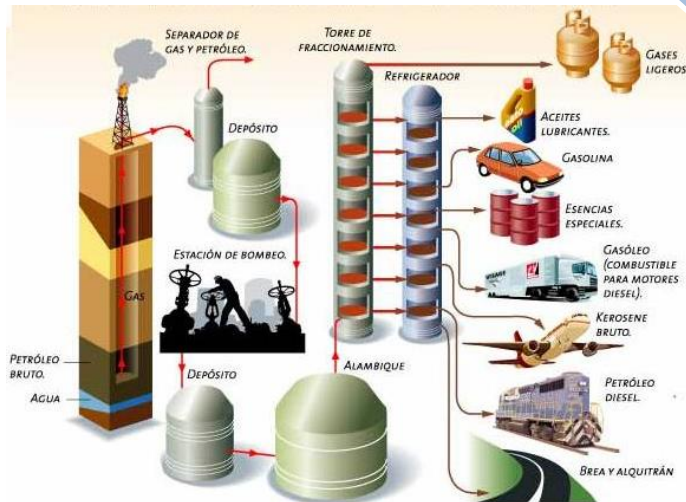
TERMOESTABLES

Su fusión no es posible, de cadenas moleculares rígidas fuertemente enlazadas de forma reticular tridimensional, insolubles para la mayoría de los solventes.



Clasificación de los polímeros

Modo de Producción



Clasificación de los polímeros

Aplicación

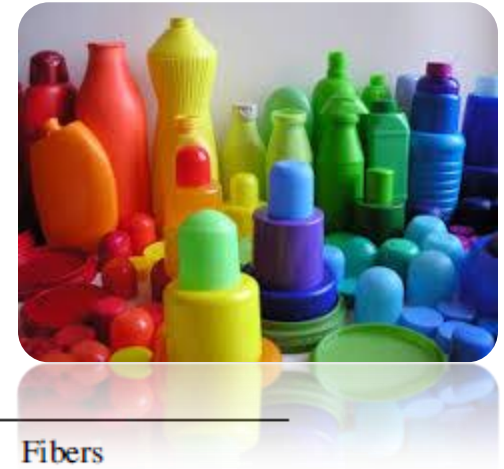


TABLE 1-4 Use of Polymers

Elastomers	Plastics	Fibers
Polyisoprene	Polyethylene	
Polyisobutylene	Polytetrafluoroethylene	
	Poly(methyl methacrylate)	
	Phenol-formaldehyde	
	Urea-formaldehyde	
	Melamine-formaldehyde	
	← Polystyrene →	
	← Poly(vinyl chloride) →	
	← Polyurethane →	
	← Polysiloxane →	
		← Polyamide →
		← Polyester →
		← Cellulosics →
		← Polypropene →
		Polyacrylonitrile

Odian George (2004). Principles of Polymerization. 4th Ed. USA . p.34

Clasificación de los polímeros

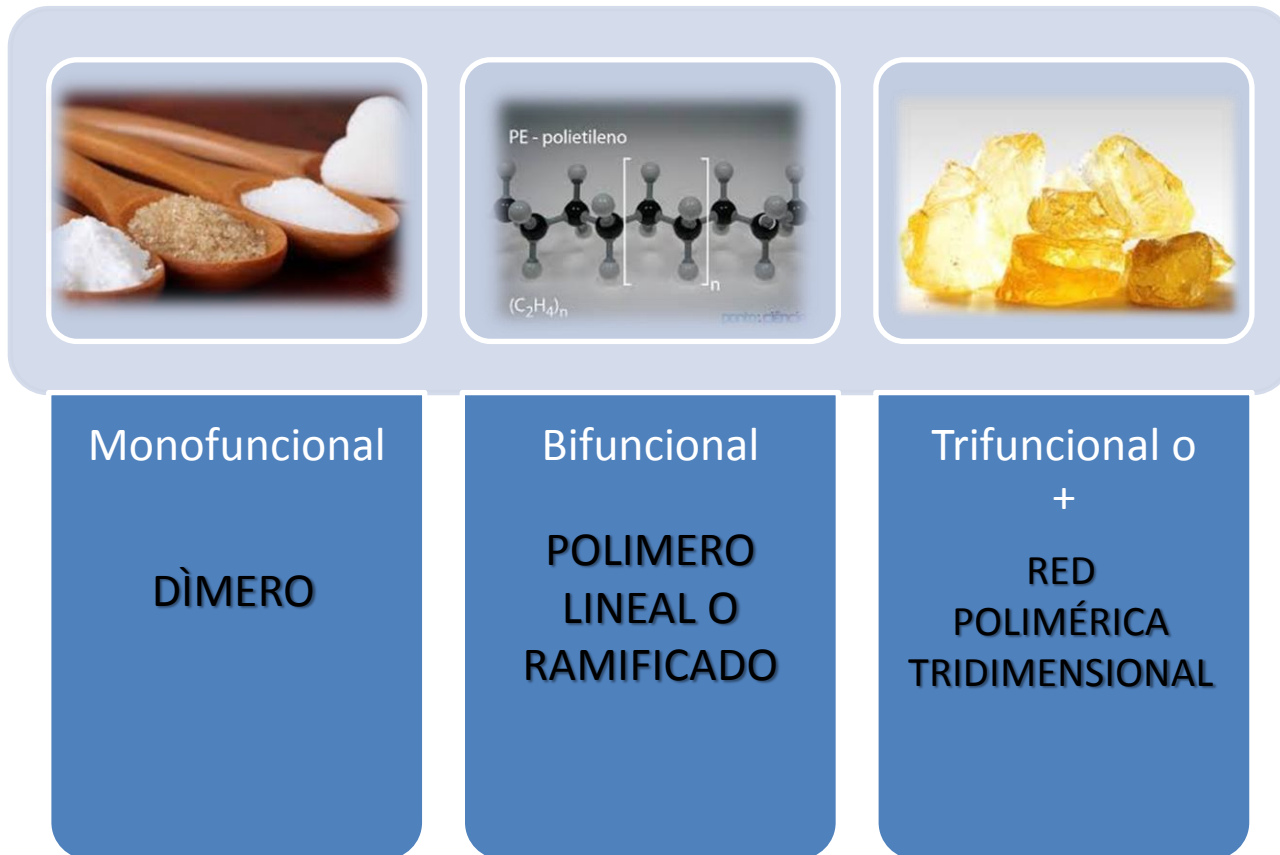
Códigos de identificación



Funcionalidad del Monómero



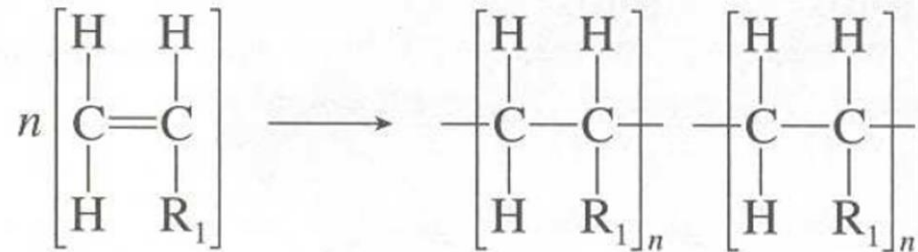
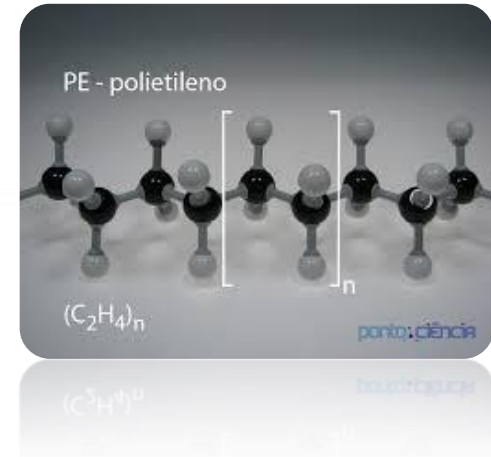
Funcionalidad del Monómero



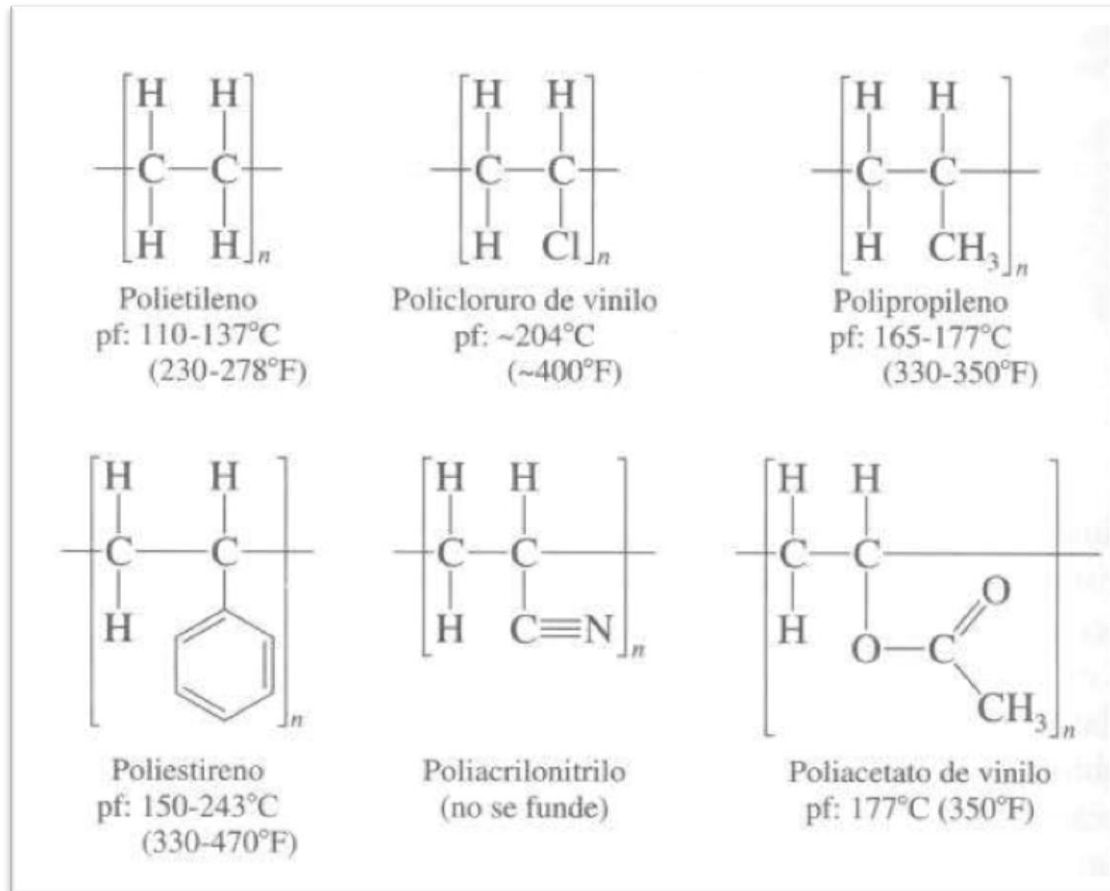
Funcionalidad del Monómero

Vinilo

- Polímero de Vinilo. Se reemplaza un H del etileno con otro átomo o grupo de átomos
Ejemplos:
- Policloruro de vinilo, Polipropileno, poliestireno, acrilonitrilo y poliacetato de vinilo.
- Reacción:



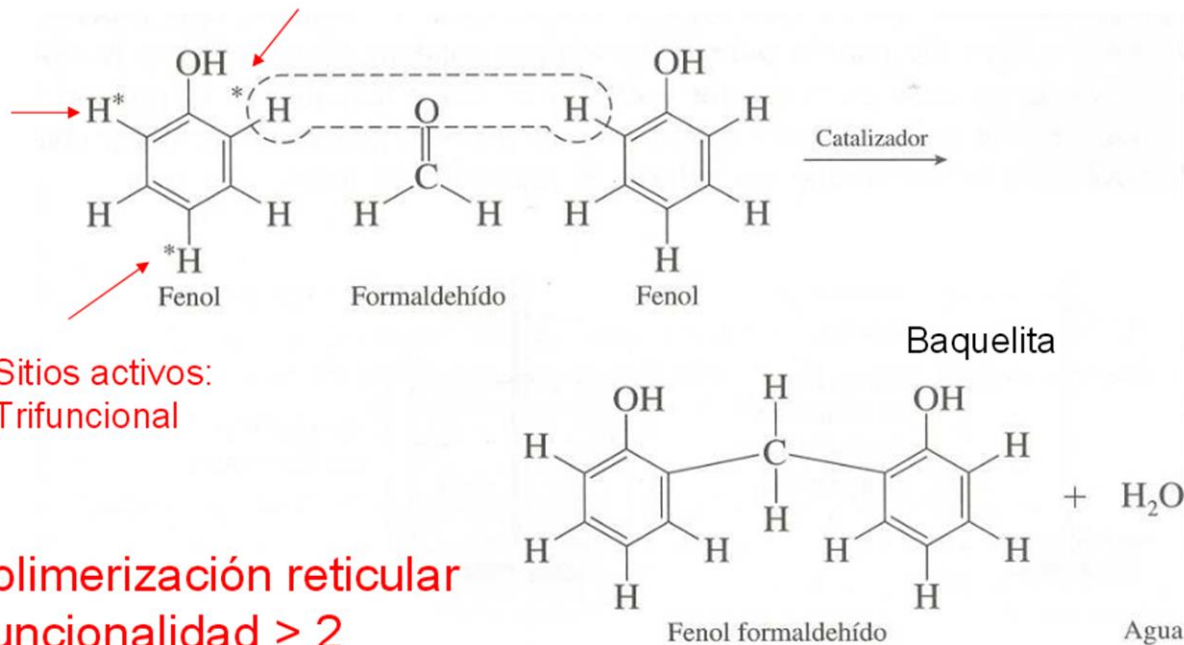
Funcionalidad del Monómero



Funcionalidad del Monómero



Fenol con formaldehído → resina fenólica



Peso Molecular del Polímero

Los polímeros son mezclas de moléculas de distintos pesos moleculares

Se tiene es una distribución de pesos moleculares

$$\bar{M}_n = \sum \frac{N_x}{N} M_x$$

$$\bar{M}_w = \sum w_x M_x$$

Peso Molecular del Polímero

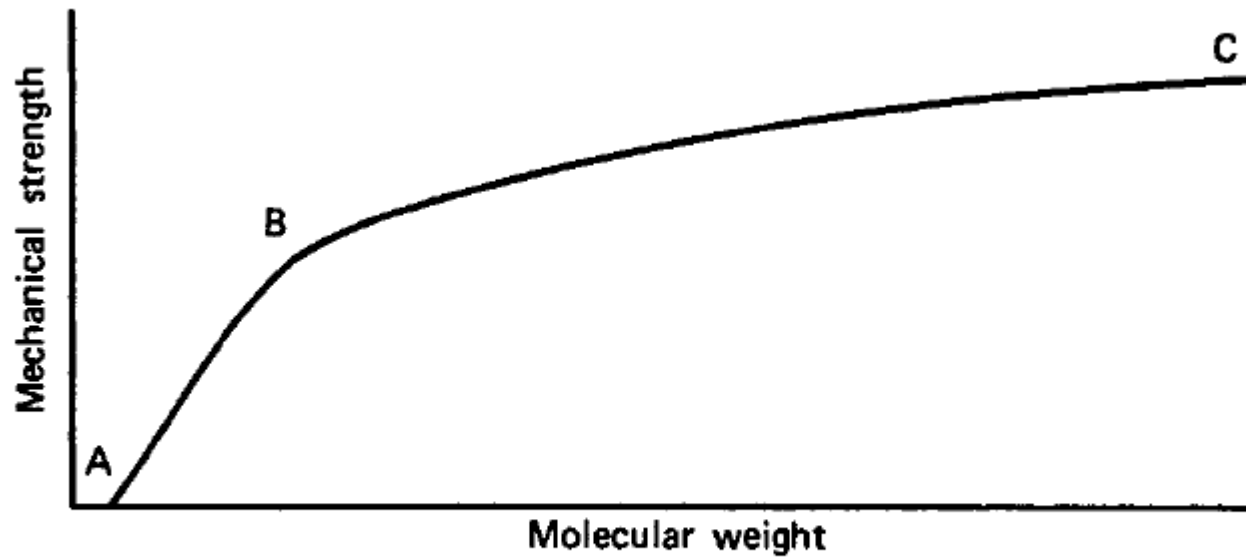
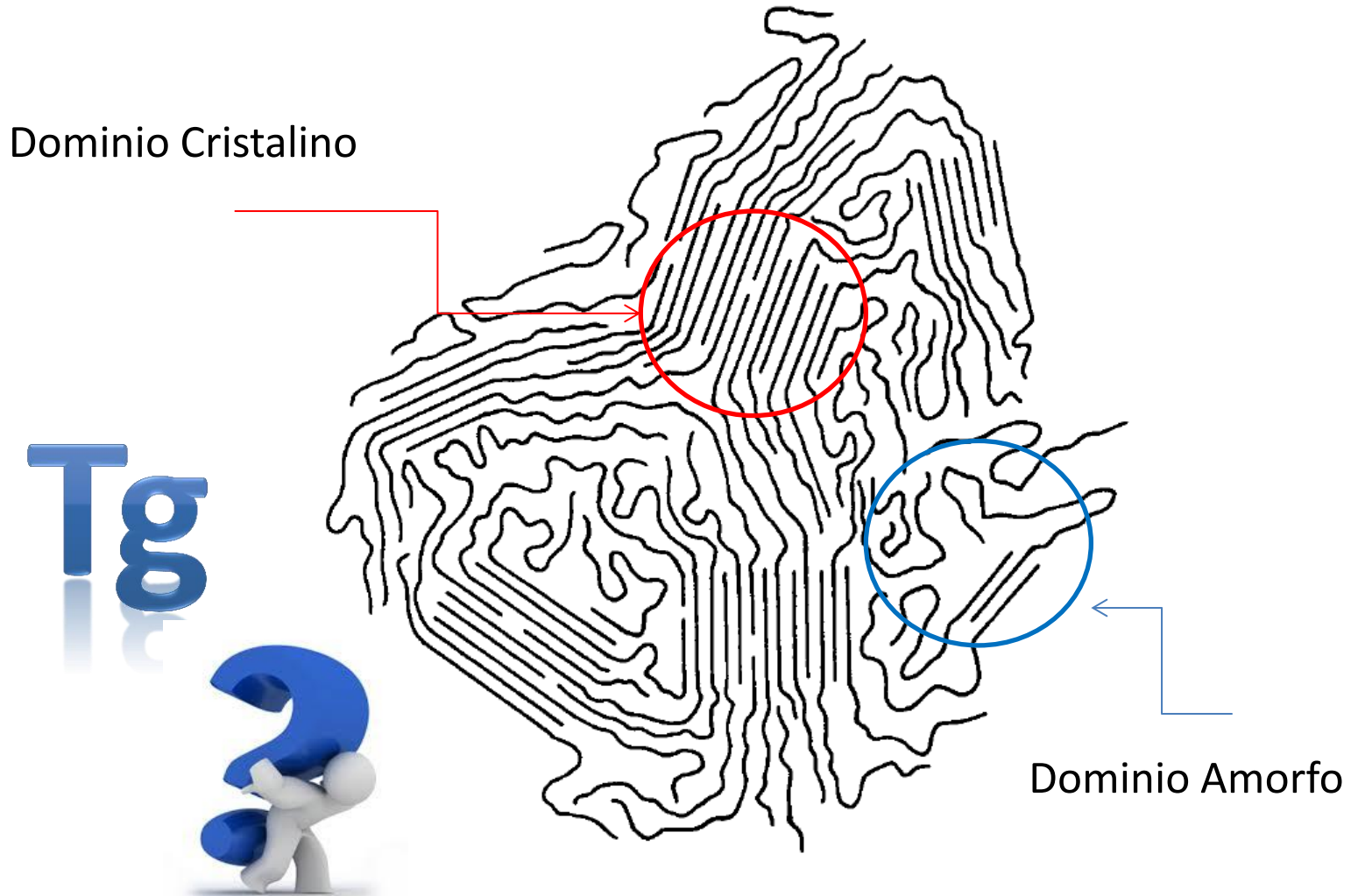


Fig. Dependence of mechanical strength on polymer molecular weight.

Cristalinidad de un Polímero



Aditivos

- RELLENOS
- PLASTIFICANTES
- ESTABILIZADORES DE CALOR Y UV
- REFORZANTES
- COLORANTES
- AGENTES ANTIESTÁTICOS
- ANTIBACTERIALES
- MODIFICADORES DE VISCOSIDAD
- RETARDANTES DE LLAMA
- AGENTES ESPUMANTES
- LUBRICANTES

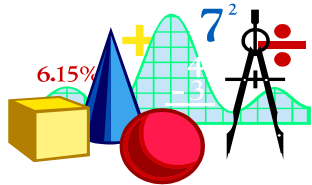


Masterbatch (Concentrado)



Mezcla de aditivos en polímero base que se incorpora al polímero que se va a producir. Ofrece ventajas como reducción de costos, diversificación de la producción, mayor aprovechamiento de almacén, mayor seguimiento y control de calidad, entre otros.





COLORANTES



Color	Pigmento Inorgánico	Pigmento Orgánico
Blanco	Dióxido de Titanio TiO_2	
	Oxido de Zinc ZnO	
	Oxido de Anitmonio Sb_2O_3	
	Albayalde $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	
Negro	Oxido de hierro Fe_3O_4	Negro de Humo
Amarillo	Cromato de Zinc $ZnCrO_4$	Amarillo Hansa
	Oxido Amarillo de Hierro $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$	Amarillo de benzidina
	Sulfuro de Cadmio CdS	
Azul	Azul de prusia $Fe_7C_{18}N_{18}$	Azul de ptalocianina
	Azul Ultramar	
Rojo	Oxido de hierro Fe_2O_3	Rojo toluidina
	Rojo cadmio $CdS-CdSe$	Rojo arylamida





Epoxi

Poliamida



**Urea-
formaldehido**



Fenólica

POLÍMEROS DE CONDENSACIÓN



Poliuretano



**Resinas
Alquídicas**



Polièster



RESINAS ALQUÍDICAS

RESINAS ALQUÍDICAS

Polímeros termoestables conformados principalmente de ácidos bifuncionales (anhídrido ftálico, anhídrido maleico, ácido fumárico) y alcoholes polihídricos (glicerol, pentaeritritol, etilenglicol, entre otros) plastificados internamente con ácidos grasos monofuncionales.



Rápido secado, buena adhesión, flexibilidad, resistencia y durabilidad.

Shelley Mee (1999). Polymer Data Handbook. Oxford University Press, Inc.

Aplicaciones

Recubrimientos, barnices, tintas de impresión, pinturas de secamiento al aire, esmaltes horneables para acabados industriales y decoración de metales, etc.

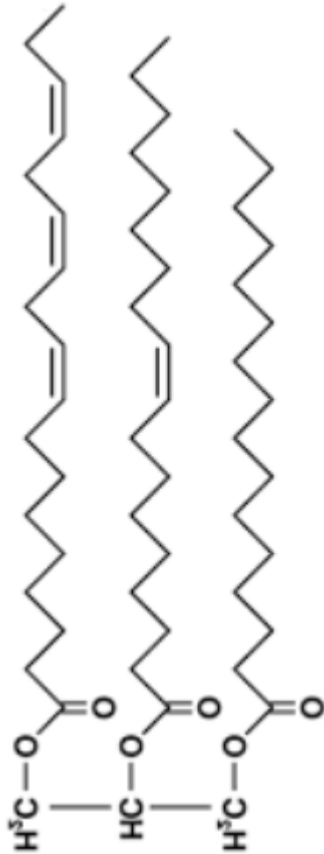


Combinación con una gran cantidad de compuestos, mediante reacciones químicas o efectuando mezclas previas a la aplicación final de los productos.

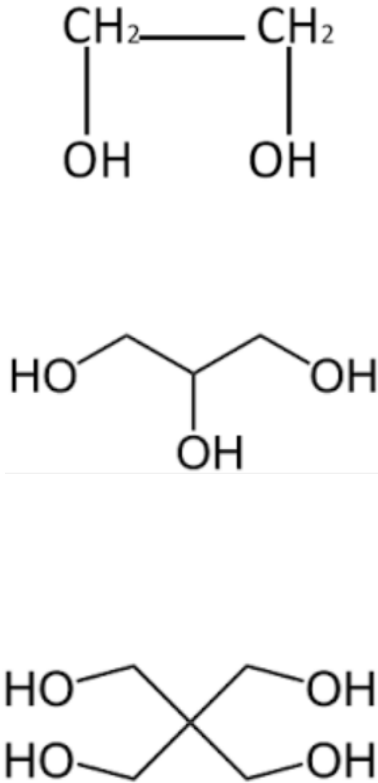
MATERIAS PRIMAS

Aditivos :
Solventes, Catalizadores,
antiespumantes y antioxidantes

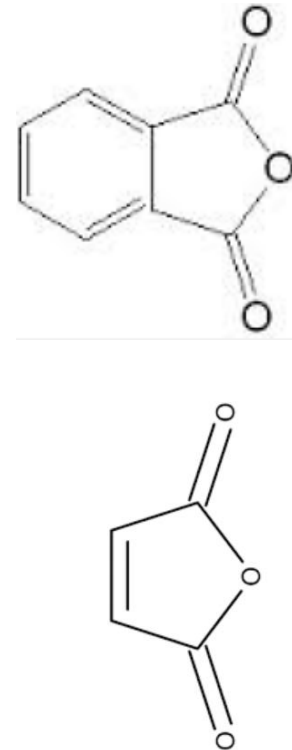
Ácidos Grasos



Alcoholes polihídricos



Anhídridos / Ácidos



Monómeros Modificadores

Modificador
Colofonia ó èsteres de colofonia
Fenólicas
Estireno, viniltolueno, metil metacrilato, acrilonitrilo.
Siliconas

Monómeros Modificadores

Modificador
Acido <i>p-ter</i> -butilbenzónico y acido benzónico
Epoxis
Isocianatos

Clasificación de las Alquídicas

Según la insaturación del aceite

Secantes: I.I.>150, que pueden presentar dobles enlaces conjugados.

Semisecantes: I.I. De 115-150

No Secantes; I.I.< 115

Según el largo del aceite

Largas, contenido mayor de 55 % de Aceite(Ac) y contenido menor de 30 % de Anhídrido Ftalico (AT)

Medias, contenido de Ac. De 40-55 % y 30-35 % de AT.

Cortas, contienen menos de 40 % de Ac y más de 35 % de AT.

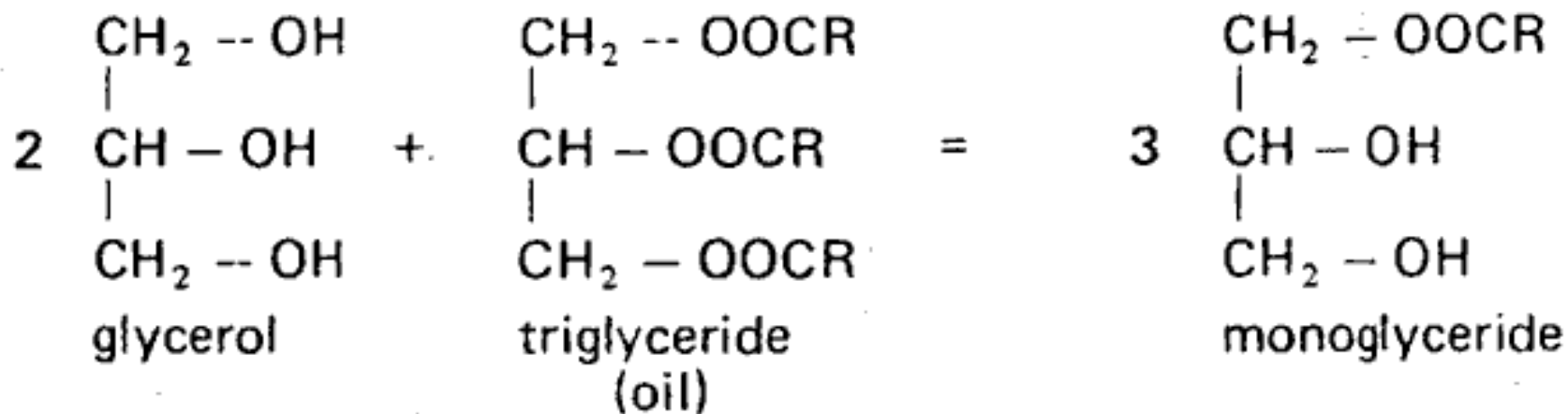
Propiedades Alquídicas

Property	Fatty acid modification (%)				
	30	40	50	60	70
Aromaticity of solvent	Aromatic			Aliphatic	
Pet spirits tolerance	→				
Solubility	→				
Viscosity	←				
Set time	←				
Air-dry time	←			→	
Baking speed	←				
Hardness	←				
Brushing ease	→				
Tendency toward flow, sagging and grinding ease	→				
Initial gloss	←				
Gloss retention	←				
Colour retention	←				
Exterior durability	→			←	
Storage stability	→				
Water permeability	→			←	

Reacciones Principales

Alcohólisis de los Aceites

Los Aceites deben ser descompuestos, antes de su reacción con el Anhídrido Ftálico, ya que en caso contrario se forma un Ftalato del Polialcohol utilizado, completamente insoluble, que impide las reacciones de esterificación posteriores.

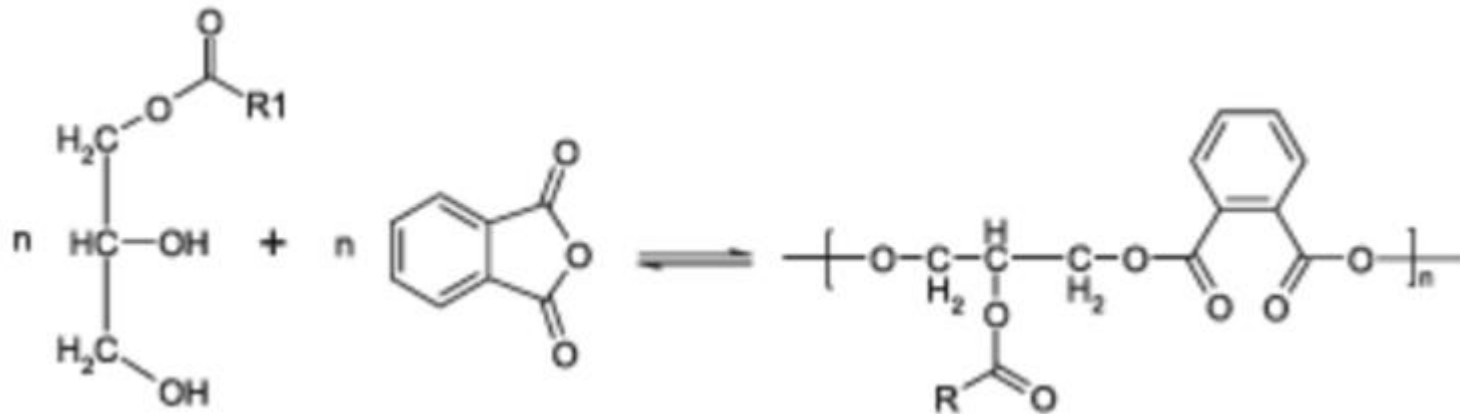


El progreso de la reacción, se determina en la práctica por la solubilidad en Metanol ó en Etanol. Cuando se logra una solubilidad de 2-3 partes de Metanol por 1 parte de la muestra en proceso.

Reacciones Principales

Reacción de policondensación o poliesterificación

Las Resinas Alquílicas al igual que otras como Epoxi-Esteres, Maléicas, Plastificantes Poliméricos y Poliésteres, se forman por reacciones de esterificación entre poliácidos y polialcoholes, con pérdida de agua.



FORMULACIÓN DE RESINAS ALQUÍDICAS

Wt:	Carga Total = $\Sigma(\text{peso de componentes})$
A₀:	Agua producida (Ia=0) = $(\Sigma e_a \times 18) + (\Sigma E_{anh} \times 9)$
PR₀:	Peso obtenido (Ia=0) = $Wt - A_0$
PR_x:	Peso obtenido (Ia=x) = $PR_0 / 1 - (18 \times I_{ap} / 56100)$
A_x:	Agua producida (Ia=x) = $Wt - PR_x$
R_x:	Rendimiento teórico (Ia=x) = $(PR_x / Wt) \times 100$
%Ac:	% Aceite = $(\Sigma Ac + \Sigma Ac.Grasos(PE+13/PE)) / PR_x \times 100$
%ExcOH:	% de hidroxilos en exceso = $((e_b / e_a) - 1) \times 100$
VOH:	Valor hidroxílico (Ia=x) = $((e_b - e_a) \times 56100 / PR_x) + I_{ap}$
%OH:	Contenido hidroxílico en % = $VOH \times 17 / 561$
K₀:	Constante relativa a la funcionalidad (Ia=0) = Mo / e_a
K_x:	Constante anterior a (Ia=x) = $Mo / ((e_a - (A_0 + PR_x - Wt)) / 18)$
PMP_x:	Peso Molecular promedio = $PR_x / (Mo - e_a + (PR_x \times I_{ap} / 56100))$
I_{ai}:	Indice de acidez inicial = $e_a \times 56100 / Wt$
I_{af}:	Ind. acidez en el punto de gelación = $(e_a \times 56100 / PR_x) \times (1 - (Mo / e_a))$
%P:	Extensión de la reacción en % = $100 \times (I_{ai} - I_{ap} / I_{ai})$

PRODUCCIÓN DE RESINAS ALQUÍDICAS

Método del Solvente: Adición de solvente para extracción de agua de esterificación.



- Se disminuye el tiempo de proceso,
- Se requiere menor temperatura de proceso,
- Se utiliza menor cantidad de gas inerte, CO_2 ó N_2 ,
- Mínima pérdidas de MPs.
- Disminución del costo de fabricación.

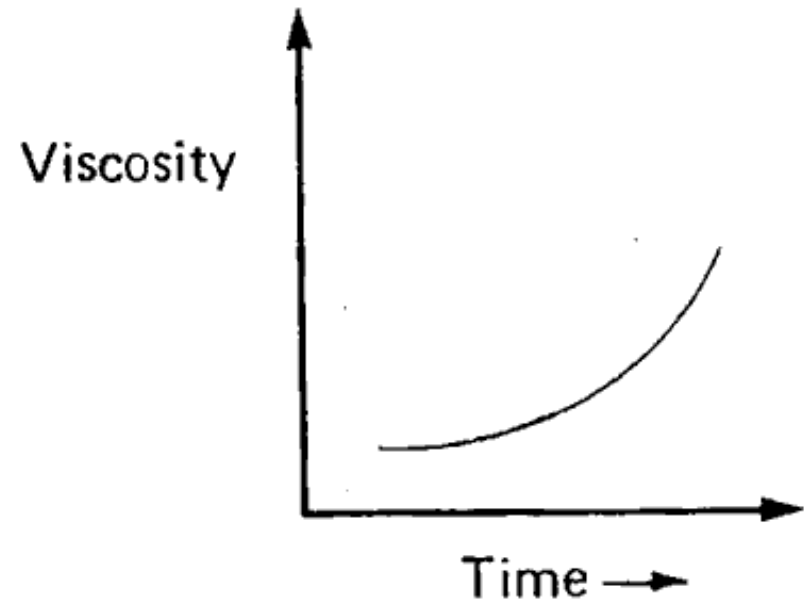
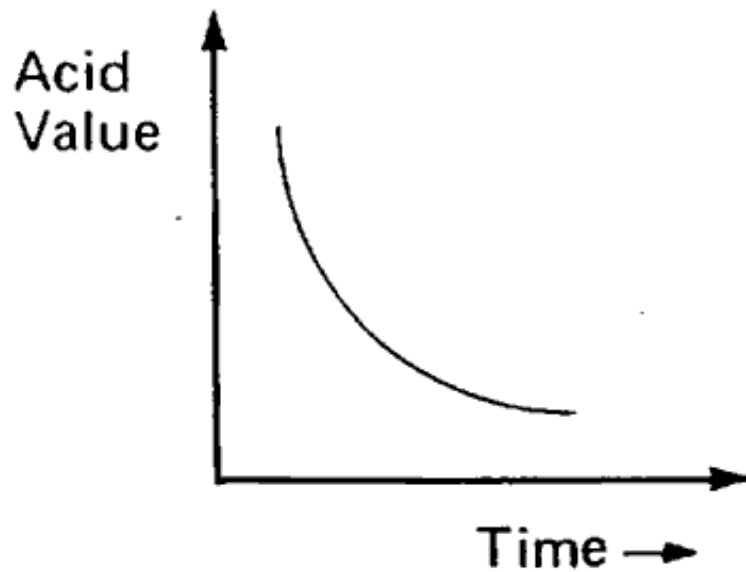
Etapas de producción



- Preparación y carga de las materias primas,
- Calentamiento,
- Reacciones químicas,
- Enfriamiento,
- Dilución,
- Ajuste final del producto,
- Filtración y
- Envasado.

Control de producción

El seguimiento de la reacción se hace en base al incremento de la Viscosidad (el cuál es proporcional al aumento del Peso Molecular), con el Tiempo.




alkyd resins



Producto Terminado!!!



A close-up photograph of a sandy surface with a trail of footprints. The footprints are dark and show the texture of the sand. The trail starts from the top right and moves towards the bottom left, with the largest footprint being the most prominent one in the foreground.

**Todo camino,
por más largo que sea,
comienza por un
pequeño paso.**

Gracias por su atención!!!



Iván Villanueva
ijvsequera@hotmail.com

