

**PRODUCCIÓN DE UNA RESINA ALQUÍDICA HÍPER RAMIFICADA A PARTIR DE
DIPENTAERITRITOL Y ÁCIDO DIMETILOLPROPIÓNICO**

ANDRÉS ARANGO GARCÍA

ANDRÉS FELIPE RÍOS BOBADILLA

UNIVERSIDAD EAFIT

ESCUELA DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS

MEDELLÍN

2014

**PRODUCCIÓN DE UNA RESINA ALQUÍDICA HÍPER RAMIFICADA A PARTIR DE
DIPENTAERITRITOL Y ÁCIDO DIMETILOLPROPIÓNICO**

ANDRÉS ARANGO GARCÍA

ANDRÉS FELIPE RÍOS BOBADILLA

Trabajo de grado para optar el título

Ingeniero de procesos

Asesor:

Juan Sebastián Gómez

Máster en Ingeniería

Co asesor:

Diego Andrés Acosta Maya

Doctor en Ingeniería Química

UNIVERSIDAD EAFIT

ESCUELA DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS

MEDELLÍN

2014

Nota de aceptación

Firma Presidente del Jurado

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Ciudad y Fecha (DD/MM/AA)

A Dios por permitir la consecución de tan importante logro,

A nuestras familias por la constante confianza y apoyo,

Gracias.

AGRADECIMIENTOS

EDGAR ARBELÁEZ, coordinador de los laboratorios de Procesos de la Universidad EAFIT respectivamente, por sus colaboraciones durante la elaboración del proyecto.

JOHN JAIRO ESTRADA y MAURICIO LONDOÑO, auxiliares de los laboratorios de Ingeniería de Procesos, por el interés y la colaboración prestada.

JOHN ALBERT OCHOA, ingeniero químico y profesional tecnológico de INVESA S.A., por su asesoría y colaboración durante el proyecto

DIEGO A. ACOSTA, docente, coordinador del grupo de investigación Desarrollo y Diseño de Procesos del departamento de Ingeniería de Procesos de EAFIT y co asesor del trabajo de investigación, por su asesoría durante la elaboración del proyecto.

JUAN SEBASTIÁN GÓMEZ, ingeniero químico y líder tecnológico industrial de INVESA S.A. y asesor del trabajo investigativo, por su colaboración y asesoría durante la elaboración del proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	5
LISTA DE GRÁFICOS	11
RESUMEN	12
ABSTRACT.....	14
INTRODUCCIÓN.....	15
1. OBJETIVOS	16
1.1 Objetivo general.....	16
1.2 Objetivos específicos.....	16
1. MARCO TEÓRICO.....	17
2.1. Resinas alquídicas.....	17
2.1.1. Sistemas ramificados.....	17
2.2. Métodos de obtención de resinas alquídicas.....	18
2.2.1. Reacción de Alcohólisis.	19
2.2.2. Reacción de Acidólisis.	19
2.2.3. Reacción de esterificación.....	19
2.3. Síntesis de poliésteres híper ramificados.....	20
2. ANTECEDENTES	22
4. METODOLOGÍA / ETAPAS PROYECTO	25
4.1. Consulta bibliográfica.....	25
4.2. Caracterización de materias primas y evaluación de desempeño.....	25
4.3. Ensayos preliminares.....	25
4.4. Diseño de experimentos.	25
4.5. Determinación de los niveles de las variables de estudio.	26

4.6.	Caracterización y pruebas funcionales.....	27
4.6.1.	Caracterización química.	27
4.6.2.	Evaluación propiedades funcionales resina alquídica híper ramificada.	27
4.6.3.	Evaluación propiedades funcionales barniz base resina alquídica híper ramificada.	31
4.7.	Cálculos de factibilidad técnico económica a nivel de planta.....	31
4.8.	Análisis de resultados.....	32
5.	CAPÍTULO I. Efecto de la temperatura, tiempo de reacción y cantidad de catalizador en el grado de esterificación del núcleo de primera generación de la resina alquídica híper ramificada.	33
5.1.	Objetivo.....	33
5.2.	Introducción	33
5.3.	Resumen.....	33
5.4.	Metodología	34
5.4.1.	Materiales.	34
5.4.2.	Equipos.....	34
5.4.3.	Procedimiento.....	34
5.5.	Resultados	36
5.6.	Análisis y discusión	37
5.6.1.	Análisis estadístico usando Statgraphics.....	37
6.	CAPÍTULO II. Propiedades funcionales de la resina alquídica híper ramificada y resina alquídica convencional.....	44
6.1.	Objetivo.....	44
6.2.	Introducción	44
6.3.	Resumen.....	44
6.4.	Metodología	45
6.4.1.	Materiales.	45

6.4.2.	Equipos.....	45
6.4.3.	Procedimiento.....	45
6.5.	Resultados.....	46
6.6.	Análisis y discusión.....	47
6.6.1.	Obtención núcleo de segunda generación y la resina alquídica híper ramificada....	47
6.6.2.	Caracterización química.....	48
6.6.3.	Evaluación propiedades funcionales resina alquídica híper ramificada.....	50
6.6.4.	Evaluación propiedades funcionales barniz base resina alquídica híper ramificada.	51
7.	CAPÍTULO III. Factibilidad técnico económica.....	55
7.1.	Objetivo.....	55
7.2.	Introducción.....	55
7.3.	Resumen.....	55
7.4.	Metodología.....	56
7.5.	Resultados.....	56
7.6.	Análisis y discusión.....	59
7.	CONCLUSIONES.....	61
8.	RECOMENDACIONES.....	62
9.	BIBLIOGRAFÍA.....	63

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Diseño de experimentos.....	26
Tabla 2. Diseño de experimentos para la producción del núcleo de primera generación.	35
Tabla 3. Resultados de ensayos del diseño de experimentos.....	37
Tabla 4. Resumen del análisis estadístico.	37
Tabla 5. Tabla del ANOVA.	38
Tabla 6. Coeficientes para la regresión.	39
Tabla 7. Optimización del modelo.....	40
Tabla 8. Análisis optimización y modelo matemático.....	41
Tabla 9. Resultados de índice de acidez y conversión para el núcleo de segunda generación.	46
Tabla 10. Resultados de índice de acidez y conversión para la resina alquídica híper ramificada a partir del núcleo de segunda generación y el ácido TOFA.	46
Tabla 11. Resultados pruebas funcionales para las resinas alquídicas híper ramificadas producidas a base de TOFA.....	47
Tabla 12. Datos pruebas reológicas para una resina media convencional (izquierda) y la resina alquídica híper ramificada (derecha).	47
Tabla 13. Etapas y tiempos de proceso para una resina alquídica convencional a base de aceite de Soya.	57
Tabla 14. Etapas y tiempos de proceso para una resina alquídica híper ramificada a partir de ácido graso de TOFA, dipentaeritritol y ácido dimetilolpropiónico.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de un poliéster híper ramificado (MURILLO <i>et al</i> , 2010)....	18
Figura 2. Representación reacción mediante alcoholísis (BAT, 2005).	19
Figura 3. Representación reacción mediante acidólisis (BAT, 2005).	19
Figura 4. Representación reacción de esterificación (BAT, 2005).....	20
Figura 5. Representación esquemática del método divergente (MARCOS Y SERRANO, 2009).	21
Figura 6. Representación esquemática del método convergente (MARCOS Y SERRANO, 2009). ...	21
Figura 7. Montaje realizado para la titulación de las muestras.	28
Figura 8. Prueba para determinar la viscosidad Gardner en segundos.	29
Figura 9. Estufa para prueba de porcentaje de sólidos.....	30
Figura 10. Prueba de secado en película sobre vidrio.....	30
Figura 11. Montaje para la producción de la resina alquídica híper ramificada.....	36
Figura 12. Espectro de infrarrojo para ácido graso de TOFA, dipentaeritritol y ácido dimetilolpropiónico.....	49
Figura 13. Espectro de infrarrojo para el núcleo de primera generación, núcleo de segunda generación y la resina alquídica híper ramificada.....	50
Figura 14. Resultados pruebas de secado para la muestra 1 (izquierda) y muestra 2 (derecha).	52
Figura 15. Resultado prueba de secado para la muestra 3.....	52
Figura 16. Resultado prueba de secado para la muestra 4.....	53
Figura 17. Diagrama de bloques para la obtención de una resina alquídica híper ramificada.....	56
Figura 18. Diagrama de tiempos para la producción de una resina alquídica a base de aceite de soya, una resina alquídica a base de ácido graso de TOFA y la resina alquídica híper ramificada producida a base de ácido graso de TOFA.	58
Figura 19. Representación esquemática del proceso de producción de una resina alquídica convencional a partir de ácido graso de TOFA a nivel industrial.	59

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Gráfico de Pareto.....	38
Gráfico 2. Gráfico de los efectos individuales para la conversión.	39
Gráfico 3. Gráfico de superficie de respuesta Tiempo de reacción vs Temperatura.....	42
Gráfico 4. Gráfico de superficie de respuesta Cantidad de catalizador vs Temperatura.....	42
Gráfico 5. Gráfico de superficie de respuesta Cantidad de catalizador vs Tiempo de reacción.....	43
Gráfico 6. Viscosidad vs velocidad de cizalladura para una resina alquídica media convencional (izquierda) y la resina alquídica híper ramificada estudiada (derecha).	53

RESUMEN

En el proyecto se produjo una resina alquídica híper ramificada a partir de dipentaeritritol y ácido dimetilolpropiónico, de baja viscosidad y alto contenido de sólidos que minimiza la cantidad de solvente utilizado, y que cumple con propiedades fisicoquímicas de resinas alquídicas convencionales.

Inicialmente se realizó un diseño experimental para la producción de un núcleo de primera generación¹ para el cual se evaluaron los efectos de la temperatura, tiempo de reacción y cantidad de catalizador sobre la conversión obtenida, encontrándose que la variable más significativa es la cantidad de catalizador seguida del tiempo de reacción.

A partir del núcleo de primera generación y ácido dimetilolpropiónico se obtuvo un núcleo de segunda generación² conservando las condiciones de proceso en donde se obtuvo una mayor conversión para el primer núcleo, disminuyendo únicamente la temperatura ya que según el análisis estadístico es la menos significativa de las tres variables y aumenta la facilidad de manipulación. Posteriormente, se realizó una esterificación a partir del segundo núcleo y el ácido graso de TOFA (compuesto principalmente por ácido oleico y linoleico) para obtener la resina alquídica híper ramificada. Al evaluar algunas de las propiedades, se encontró que la resina presenta una baja viscosidad y un alto contenido de sólidos, y en la formulación de un barniz convencional presenta un rápido secado pero baja dureza.

Finalmente, se realizó un análisis de viabilidad técnica, en donde se revisaron los equipos necesarios y su disponibilidad a nivel de planta y se ejecutó un análisis económico del costo de materias primas y costos fijos para la producción de la resina, encontrando que técnicamente se puede llevar a cabo la producción en planta debido a la similitud con un proceso convencional de resinas alquídicas, y económicamente, se encontró que la resina alquídica híper ramificada tiene costos de producción similares a una resina alquídica convencional, debido a que al utilizar una resina al

¹ Núcleo de primera generación: polímero resultante de la esterificación entre el polioliol y la molécula alargadora de cadena diácido o poliácido.

² Núcleo de segunda generación: polímero resultante de la esterificación entre el núcleo de primera generación y la molécula alargadora de cadena diácido o poliácido.

100% de sólidos se reduce la cantidad de resina alquídica híper ramificada usada al 50% aproximadamente.

ABSTRACT

A hyper branched alkyd resin was synthesized from pentaerythritol and dimethylolpropionic acid in order to obtain a low viscosity high solids content alkyd resin which minimizes the solvent requirement with similar functional properties compared to conventional alkyl resins.

For the production of a first generation core, a design of experiments was developed. Temperature, reaction time and dosage of catalyst were varied for evaluating esterification degree, obtaining as the most significant variable the amount of catalyst followed by the reaction time.

A second generation core was produced from the first generation core, by reacting it with a stoichiometric amount of dimethylolpropionic acid and keeping the optimum reaction conditions found in the first generation core. A lower temperature was used according to the statistical analysis because it is the less significant variable on the conversion. Then, a hyper branched alkyd resin was obtained from an esterification reaction with the second generation core and TOFA oil as the fatty acids source. It was found that the hyperbranched alkyd resin has a low viscosity and high solids content, and in the formulation of a conventional varnish it shows a quick drying but low hardness.

Finally, a technical feasibility analysis was made, in which the industrial required equipment availability was studied and the fixed and variable costs from the raw materials and the production of the resin were considered in order to evaluate the economic feasibility, encountering that, due to the similarity of both, conventional and hyper branched alkyd resin processes, it is technically and feasible economically to manufacture the hyper branched alkyd resin as it has to the similar conventional production costs alkyd resin, due to the fact that when using a high solids resin the amount of hyperbranched alkyd resin is reduced about 50%.

INTRODUCCIÓN

Las resinas alquídicas son ampliamente utilizadas en la industria de los recubrimientos para decorar y proteger metales, muebles, vehículos y edificios, etc, ser utilizada como capas aislantes, o para manufacturar tinta en la industria de la impresión, Pueden incluso ser utilizadas para la fabricación de plásticos moldeados.

En este proyecto se sintetizó una resina alquídica híper ramificada a partir de dipentaeritritol, ácido dimetilolpropiónico y TOFA, como propuesta de reemplazo de las resinas alquídicas convencionales, que reduce la utilización de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) debido a que no se usan solventes en su formulación, a comparación de las resinas alquídicas convencionales y disminuirá el impacto ambiental negativo de estos.

Para la producción de la resina se realizó un montaje a escala de laboratorio, ensayos a partir de las materias primas compendiadas utilizando diseño estadístico de experimentos, el cual explica la influencia de variables como la temperatura, el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador sobre la conversión obtenida durante la reacción, para en definitiva llegar a un producto final con propiedades similares a la resina alquídica convencional. Se realizó a su vez una caracterización de la resina alquídica híper ramificada para compararla con una convencional y observar si poseen propiedades similares. Finalmente se realizó un análisis técnico económico para la factibilidad de producir la resina a escala industrial.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo general.

Sintetizar una resina alquídica híper ramificada a escala de laboratorio, a partir de dipentaeritritol y ácido dimetilolpropiónico.

1.2 Objetivos específicos.

- Evaluar la influencia de la temperatura y tiempo de reacción como variables de proceso y la cantidad de catalizador como variable de formulación, sobre las propiedades finales del núcleo de primera generación de la resina alquídica híper ramificada.
- Comparar las propiedades funcionales de la resina alquídica híper ramificada sintetizada con las de una resina alquídica convencional utilizada para recubrimientos.
- Evaluar la factibilidad técnico económica de fabricación de la resina alquídica híper ramificada a nivel de planta de producción.

1. MARCO TEÓRICO.

Esta sección suministra información general acerca de las resinas alquídicas convencionales e híper ramificadas, cuáles son sus mecanismos de reacción y variables de proceso (formulación y operación) que sirven como referencia para realizar el diseño de experimentos ya que afectan la reacción de esterificación y la obtención de la resina finalmente.

2.1. Resinas alquídicas.

Las resinas alquídicas son poliésteres plastificados modificados con aceites vegetales, obtenidos por reacción de condensación (esterificación) de ácidos polifuncionales (poliácidos) con alcoholes polihídricos (polioles) en estado de equilibrio, modificando el producto en su secuencia con monoácidos de cadena larga (C8-C24). Usualmente los monoácidos son ácidos grasos, derivados de aceites vegetales cuyo objeto es promover su flexibilidad, solubilidad en disolventes alifáticos y aromáticos y secamiento por oxidación (OTHMER, 1993). La selección de los reactivos de la formulación definen las propiedades físicas y mecánicas, pues aportan dos variables fundamentales, la estructura química y la funcionalidad del monómero utilizado (CANO, 2002).

Según su forma, los polímeros pueden ser clasificados como lineales o ramificados. Los monómeros al unirse pueden dar diferentes formas de polímeros, lo que influye en sus propiedades, por ejemplo, polímeros de cadena lineal unidas por interacciones (fuerzas) débiles tienden a ser materiales moldeables, flexibles y termoplásticos, mientras que un polímero que tiene una estructura ramificada tiende a ser termorígido y frágil. Los lineales se forman cuando el monómero que lo origina tiene 2 puntos de ataque (de unión), de modo que la polimerización ocurre en una sola dirección, pero en ambos sentidos. Los polímeros ramificados, se forman debido a que, a diferencia del lineal, estos tiene 3 o más puntos de ataque, de tal forma que la polimerización ocurre en la dirección espacial de cada grupo funcional. Dentro de los polímeros ramificados encontramos 3: en forma de estrella, de red y de dendritas (SOLO QUÍMICA, 2008).

2.1.1. Sistemas ramificados.

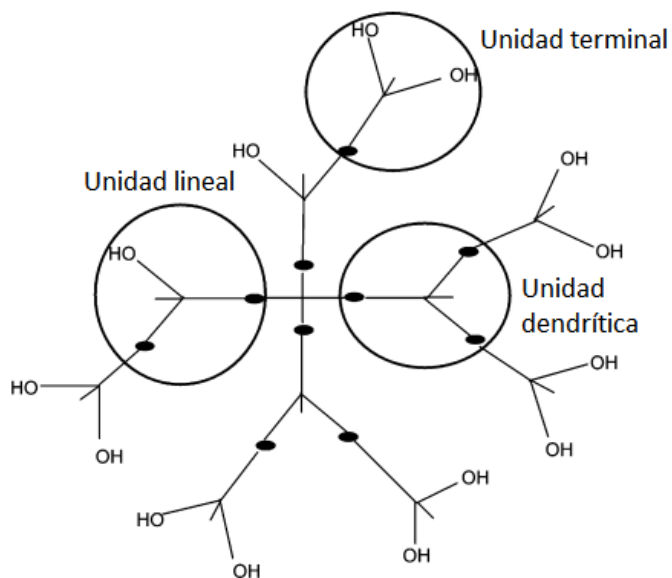
Los sistemas ramificados perfectos (dendrímeros y polímeros dendríticos) han recibido mucha atención en las últimas décadas debido a sus únicas e interesantes propiedades, lo cual es igualmente verdadero para las estructuras ramificadas imperfectas (polímeros híper ramificados y sus derivados) (ZELENTSOVA, 2009).

Los dendrímeros fueron inicialmente sintetizados por un grupo de investigación en DuPont (TOMALIA *et al*, 2002). Desde el principio era obvio que se trataba de un tipo de avance debido a la diferencia entre sus propiedades físicas y las de los polímeros lineales. La forma globular de las moléculas era un factor que incidía ya que daba cuenta de una estructura química precisa. Otro factor importante es el número y distribución de los grupos activos que pueden ser observados en

un punto focal o en la capa exterior. Sin embargo, el principal problema fue y continúa siendo poco aplicada síntesis a nivel de industria, incluyendo repetición de pasos y procedimientos complejos de purificación. A través de la aplicación de nuevos métodos, el número de etapas fue ligeramente reducido, pero aun así, se consideraba un producto costoso y no muy viable para la fabricación a nivel productivo (ZELENTSOVA, 2009).

Debido a los problemas obvios con los dendrímeros, crecía la necesidad de crear materiales similares utilizando algunos métodos sintéticos. La alternativa e idea más sencilla surgía de las estructuras imperfectas, polímeros híper ramificados. En 1999 Vogel y Jaycox (VOGEL Y JAYCOX, 1999) sugirieron que la nueva área de polímeros no lineales podría ser más ampliamente explorada en los próximos años y que se encontrarían extraordinarias aplicaciones. Los polímeros híper ramificados son conocidos por tener una geometría aleatoria a diferencia de la geometría precisa de los dendrímeros, y de tener un adecuado equilibrio entre el costo y el desempeño (VOGEL Y JAYCOX, 1999). En la figura 1, se observa la representación de una estructura imperfecta o polímero híper ramificado.

Figura 1. Representación esquemática de un poliéster híper ramificado (MURILLO *et al*, 2010).

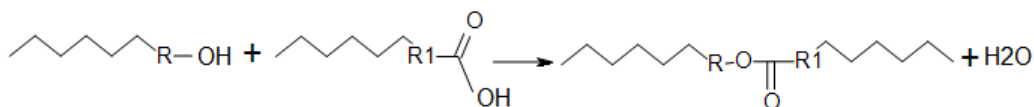


Las estructuras ramificadas imperfectas, comparadas con las perfectas, se caracterizan por tener un menor grado de ramificación (TOMALIA *et al*, 1985), pero igualmente continúan teniendo una estructura no lineal y un alto número de grupos potencialmente reactivos (ZELENTSOVA, 2009).

2.2. Métodos de obtención de resinas alquídicas.

Los métodos más comunes para la producción de resinas alquídicas son alcoholísis, acidólisis y del ácido graso o reacción de esterificación (KESKIN, 2011).

Figura 4. Representación reacción de esterificación (BAT, 2005).



2.3. Síntesis de poliésteres híper ramificados.

La síntesis de poliésteres híper ramificados no ha sido ampliamente estudiada, pero básicamente consiste en la reacción entre una molécula núcleo (monómero) y un ácido graso. La utilización del núcleo, tiene como objetivo ayudar al control de la policondensación (YATES Y HAYES, 2004). La reacción de esterificación, debe ser llevada a cabo bajo condiciones de temperatura, agitación y adición de un solvente (ZELENTSOVA, 2009).

La producción de la resina alquídica híper ramificada empieza por la formación del núcleo resultante de la esterificación de un alcohol de alta funcionalidad con un compuesto de doble funcionalidad, con un grupo ácido carboxílico y por lo menos un grupo alcohol. Con frecuencia se utilizan polioles como trimetilolpropano, pentaeritritol y dipentaeritritol y ácido dimetilolpropiónico para extender la reacción. Dependiendo la funcionalidad de las materias primas, es posible determinar la estequiometría de la reacción. Para la producción de un monómero (núcleo) con un número de terminaciones OH de 24 a partir de TMP y ácido dimetilolpropiónico es necesaria una relación de 1:21 respectivamente, según sus pesos moleculares teóricos (WANG *et al*, 2006). Para la fabricación de la resina híper ramificada existen múltiples métodos, pero principalmente se puede llevar a cabo mediante dos de ellos: (1) El primero llamado método divergente (figura 5), el cual consiste en un proceso de síntesis que conlleva una serie de pasos repetitivos a partir de un núcleo iniciador central. Cada paso de crecimiento siguiente representa una nueva generación del dendrímero con un mayor diámetro molecular, aproximadamente el doble del peso molecular de la generación precedente. (2) El segundo se llama método convergente (figura 6), la cual avanza desde la superficie funcionalizada del dendrímero hacia un punto focal interior reactivo, dando lugar a la formación de lo que se denomina dendrón (MARCOS Y SERRANO, 2009). Finalmente se prosigue con una segunda esterificación para obtener la resina alquídica híper ramificada entre el monómero previamente obtenido (núcleo) y el ácido graso (ZELENTSOVA, 2009).

Figura 5. Representación esquemática del método divergente (MARCOS Y SERRANO, 2009).

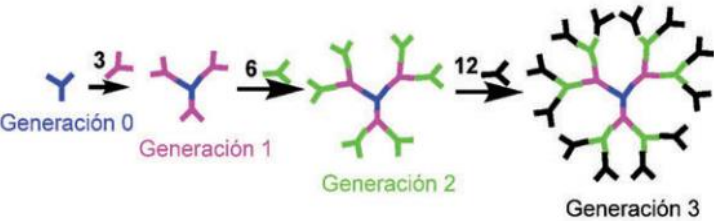
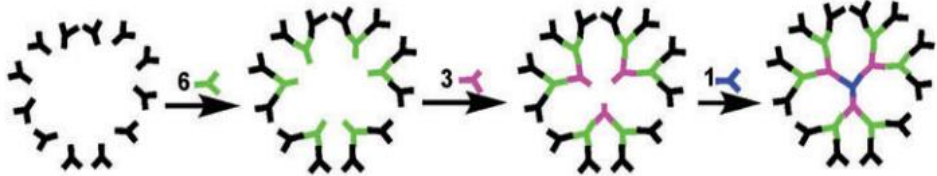


Figura 6. Representación esquemática del método convergente (MARCOS Y SERRANO, 2009).



2. ANTECEDENTES

El departamento de Ingeniería de procesos de la Universidad EAFIT con su grupo de investigación Desarrollo y Diseño de Procesos en alianza con la empresa privada busca la dirección de proyectos de grado de utilidad industrial que permita la creación de nuevos productos de alto valor agregado y la implementación y desarrollo de nuevas tecnologías para el desarrollo y diseño de procesos y productos.

Las resinas alquídicas son unas de las primeras aplicaciones de la síntesis de polímeros en la tecnología de recubrimiento de superficies, han sido utilizadas en la industria de pinturas y de tintes (LAMBOURNE, 1987). La primera resina alquídica fue preparada en los años veinte por la reacción entre la glicerina y el anhídrido ftálico, material plástico producido por General Electric Company de los Estados Unidos para aplicaciones eléctricas (FISHER, 1998), luego se desarrollaron métodos para modificar estas resinas con aceites y aparecieron las resinas alquídicas que conocemos en la actualidad.

En 1995, Hult (HULT *et al*, 1995) reportó la polimerización realizada entre TMP (trimetilolpropano) y ácido dimetilolpropiónico. La síntesis fue realizada por pasos, cantidades de ácido dimetilolpropiónico fueron adicionadas acorde a la producción de nuevas generaciones o generación de nuevos dendrímeros (HULT *et al*, 1995). La mezcla de reacción compuesta por TMP y ácido dimetilolpropiónico es un sistema de dos fases en donde el ácido dimetilolpropiónico se disuelve lentamente en el núcleo de baja viscosidad fundido. El uso de una molécula núcleo en la síntesis del ácido dimetilolpropiónico reduce el riesgo de gelación del producto (HULT *et al*, 1995).

En 2010 Bruchmann (BRUCHMANN *et al*, 2010), formó un poliéster híper ramificado a partir de de ácido adípico, pentaeritritol y 1,4-ciclohexanediol. Los tres reactivos fueron alimentados a un reactor de 200ml con agitación. La mezcla fue calentada durante un tiempo total de 4 horas. La resina obtenida fue un poliéster muy viscoso (BRUCHMANN *et al*, 2010).

En 2003 Zhai (ZHAI *et al*, 2003), fabricó un poliéster híper ramificado a partir de TMP como núcleo y ácido dimetilolpropiónico como alargador de la cadena para formar el monómero. La esterificación fue llevada bajo condiciones de temperatura, catalizador y bajo una atmósfera inerte (ZHAI *et al*, 2003).

En 2006 Karakaya (KARAKAYA, 2007) a partir de dipentaeritritol, aceite de ricino y ácido dimetilolpropiónico obtuvo una resina alquídica híper ramificada. Inicialmente se realizó una reacción llevada a cabo bajo condiciones de agitación y temperatura. El dipentaeritritol y el aceite de castor fueron cargados al reactor. Como catalizador fue utilizado hidróxido de sodio. La mezcla fue calentada mediante aceite térmico. La molécula obtenida, luego se hizo reaccionar con ácido dimetilolpropiónico en un reactor donde se usó tolueno como agente de separación azeotrópico, catalizador, se empleó agitación y atmósfera inerte (KARAKAYA, 2007).

En 2005 Erhan Bat (BAT, 2005) usó dipentaeritritol como la molécula núcleo y ácido dimetilolpropiónico como la alargadora de la cadena. Ambos fueron alimentados al reactor en la cantidad necesaria para la formación del monómero de primera generación. La reacción se llevó a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno. El agua como producto de condensación fue removida del reactor mediante nitrógeno y destilación azeotrópica con tolueno. Después de completada la síntesis se adicionó ácido dimetilolpropiónico en la cantidad necesaria para la formación de la segunda generación y finalmente se produjo el poliéster híper ramificado (BAT, 2005). Finalmente para obtener la resina alquídica híper ramificada, el poliéster híper ramificado de segunda generación se hizo reaccionar con aceite de ricino compuesto principalmente por ácido ricinoleico, linoleico y oleico (BAT, 2005).

En 2011, Keskín (KESKIN, 2011), sintetizó un polímero híper ramificado a partir de Hexametilo melamina usada como molécula núcleo y ácido dimetilolpropiónico molécula alargadora. La reacción fue llevada a cabo 2 veces en un reactor equipado con un termómetro, flujo de nitrógeno, condensador y un agitador. Se usó tolueno para remover el agua formada durante la reacción y la mezcla se calentó mediante un baño de aceite. Luego de 12 horas de reacción se completó la primera generación (KESKIN, 2011). Para la formación de la segunda generación (segunda reacción) de dendrímeros se usó el nuevo dendrímero y ácido dimetilolpropiónico. El catalizador y el solvente azeotrópico fueron usados en las mismas condiciones de la primera reacción. Luego de 12 horas se obtuvo la segunda generación (KESKIN, 2011). Finalmente para obtener la resina alquídica híper ramificada se hace reaccionar el monómero obtenido con el ácido graso en una esterificación catalizada (KESKIN, 2011).

En 2001 Sörensen (SÖRENSEN *et al*, 2001) preparó un poliéster híper ramificado de 2 generaciones a partir de pentaeritritol etoxilado y ácido dimetilolpropiónico. Pentaeritritol, ácido dimetilolpropiónico y ácido sulfúrico fueron cargados en un reactor con agitación, a presión y temperatura. Finalmente se adicionó para formar la segunda generación ácido dimetilolpropiónico y ácido sulfúrico y se dejó reaccionar bajo agitación durante 4 horas. El peso molecular del polímero obtenido fue de 1825g/mol (SÖRENSEN *et al*, 2001).

En 2001 Sörensen (SÖRENSEN *et al*, 2001) preparó un poliéster híper ramificado de 3 generaciones a partir de pentaeritritol etoxilado y ácido dimetilolpropiónico. Para producir este poliéster se utilizó como base el anteriormente producido de 2 generaciones. El poliéster híper ramificado de 2 generaciones, ácido dimetilolpropiónico y ácido sulfúrico fueron adicionados al reactor con agitación, bajo presión y temperatura. La reacción tuvo una duración de 5 horas y el peso molecular del polímero obtenido fue de 3311g/mol (SÖRENSEN *et al*, 2001).

En este trabajo investigativo se obtuvo una resina alquídica híper ramificada a partir de dipentaeritritol y ácido dimetilolpropiónico para la cual se evaluaron mediante diseño de experimentos los efectos de la temperatura, cantidad de catalizador y tiempo de reacción sobre el grado de esterificación en la producción del núcleo de primera generación. A su vez, fueron

evaluadas propiedades funcionales de la resina alquídica híper ramificada finalmente obtenida para compararlas con una resina alquídica convencional y determinar sus posibles usos y si puede o no reemplazar a la convencional. Finalmente se determinó si es posible técnica y económicamente la producción de la resina alquídica híper ramificada a nivel industrial.

4. METODOLOGÍA / ETAPAS PROYECTO

Para la producción de la resina alquídica híper ramificada, se trabajó en un sistema batch a escala de laboratorio del laboratorio de Investigación y desarrollo de nuevos productos del departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad EAFIT.

La metodología empleada comprende las siguientes etapas:

4.1. Consulta bibliográfica.

Se realizó una revisión bibliográfica sobre resinas alquídicas convencionales e híper ramificadas, en cuanto a su obtención, materias primas y condiciones de proceso.

4.2. Caracterización de materias primas y evaluación de desempeño.

Se caracterizaron las materias primas y se determinaron sus propiedades físico-químicas, se manipuló el sistema de reacción y sus condiciones de operación para conocer mejor el equipo y su potencial comportamiento con las materias primas a determinadas condiciones de operación.

4.3. Ensayos preliminares.

Se realizaron ensayos preliminares para explorar los parámetros adecuados en la obtención de la resina alquídica híper ramificada.

4.4. Diseño de experimentos.

Se obtuvo una resina alquídica híper ramificada a escala de laboratorio, a partir de ácido dimetilolpropiónico, dipentaeritritol y ácido para toluensulfónico como catalizador en donde se produce inicialmente un monómero núcleo de segunda generación (24 terminaciones OH) y posteriormente se adiciona el ácido graso (TOFA) para obtener la resina alquídica final.

La fase experimental se divide en la determinación de las condiciones idóneas para la obtención del núcleo de primera generación con base en la conversión, y la obtención del núcleo de segunda generación a partir del núcleo de primera generación replicando las condiciones en las cuales se haya obtenido mayor grado de esterificación. La segunda fase, consistió en obtener la resina alquídica híper ramificada a partir del núcleo de segunda generación y el ácido graso del aceite de TOFA.

Fase 1: Obtención del núcleo.

Niveles: 2.

Factores / Variables independientes: 3. Tiempo, temperatura y cantidad de catalizador.

Variable de respuesta: Conversión.

Para la obtención del núcleo de primera generación (12 terminaciones OH) se realizó un diseño de experimentos factorial completo 2^3 con ensayo central. Los factores evaluados corresponden al tiempo de reacción, temperatura y cantidad de catalizador. En este diseño de experimentos fueron evaluados dos niveles para cada factor, uno máximo y uno mínimo para lo cual resultaron 8 ensayos, y se realizó un noveno ensayo con valores intermedios para cada factor con el fin de determinar si existe o no linealidad en el comportamiento de cada factor respecto a la variable dependiente.

Las variables de estudio (temperatura, tiempo de reacción y cantidad de catalizador) fueron elegidas debido a que según la teoría son las variables más influyentes en la conversión durante la reacción de esterificación.

Tabla 1. Diseño de experimentos.

Ensayos	Tiempo	Temperatura	Cantidad catalizador
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-
9	0	0	0

Los tratamientos en el diseño de experimentos fueron realizados completamente al azar para minimizar los errores de sesgo con su respectiva réplica.

Una vez obtenido el núcleo de primera generación (12 terminaciones OH), se obtuvo el núcleo de segunda generación (24 terminaciones OH) replicando las condiciones de proceso en donde se reportó el mayor grado de esterificación.

Fase 2: Obtención de la resina alquídica híper ramificada.

Para la obtención de la resina alquídica híper ramificada se partió del núcleo de segunda generación obtenido en la fase 1 y se le adicionó el ácido graso TOFA. La reacción fue realizada en el nivel mínimo de temperatura estudiado en el diseño de experimentos, con un tiempo en el nivel máximo y en ausencia de catalizador.

4.5. Determinación de los niveles de las variables de estudio.

En el caso de la temperatura se decidió elegir niveles mínimo y máximo. Se buscó un primer nivel de temperatura en el cual se estuviera por encima del punto de fusión de las materias primas para

poder llevar la reacción en estado líquido y un segundo nivel de temperatura no muy alto para evitar una posible degradación de las materias primas.

Basados en la literatura y en los ensayos pre-liminares se decidió escoger los niveles para el tiempo de reacción, los cuales en nuestro concepto serían suficientes para llevar a cabo el análisis de la conversión.

Para el catalizador, se decidió trabajar en niveles mínimo y máximo. Se escogieron estos niveles con el fin de mirar el efecto directo del catalizador sobre el grado de esterificación de la resina

4.6. Caracterización y pruebas funcionales.

Se realizó una caracterización química mediante la toma de los espectros de las materias primas (dipentaeritritol, ácido dimetilolpropiónico y TOFA) y los productos obtenidos (núcleo de primera y segunda generación y resina alquídica híper ramificada) para comparar sus grupos funcionales principales. Se realizaron también, pruebas de acidez, color, viscosidad, contenido de sólidos y tolerancia a solventes con el fin de determinar el grado de esterificación obtenido y tener datos suficientes para comparar las propiedades de la resina alquídica híper ramificada producida con una resina alquídica convencional.

4.6.1. Caracterización química.

4.6.1.1. Espectroscopía de infrarrojo.

Se realizaron infrarrojos con el fin de determinar y comparar los grupos funcionales obtenidos en cada una de las reacciones químicas realizadas durante el proceso de obtención de la resina alquídica híper ramificada. Fue usado un sistema de espectrómetro BX FT-IR Perkin Elmer.

4.6.2. Evaluación propiedades funcionales resina alquídica híper ramificada.

Fueron chequeados los siguientes parámetros de la resina alquídica híper ramificada obtenida en el laboratorio.

4.6.2.1. Índice de acidez.

La medición del índice de acidez determina la conversión o grado de esterificación durante la reacción. Permite determinar la proporción de ácidos grasos libres que contiene la muestra, que según el avance de la reacción de esterificación debe disminuir debido a la formación de grupos éster provenientes de la reacción de grupos hidroxilo y carboxilo, y se traduce en la eliminación de grupos ácidos y disminución de la acidez. El índice de acidez de la muestra es medido por titulación con una base e indicador para determinar la cantidad necesaria de hidróxido de sodio para neutralizar los ácidos presentes en la muestra (figura 7). Luego mediante un modelo matemático que usa la cantidad de muestra usada y la concentración, peso molecular y cantidad de medio básico usado es posible calcular la acidez con la ecuación 1.

Ecuación 1. Cálculo índice de acidez.

$$IA = \frac{[NaOH] * mLNaOH * PMNaOH}{grmuestra}$$

El índice de acidez debe ser medido al inicio y al final para saber cómo evoluciona la conversión conforme avanza el tiempo. La conversión se calcula mediante la ecuación 2.

Ecuación 2. Cálculo conversión.

$$Conversión = 100 * \left(1 - \left(\frac{IA_f}{IA_i} \right) \right)$$

Figura 7. Montaje realizado para la titulación de las muestras.



4.6.2.2. Viscosidad.

La viscosidad se mide mediante el método de Gardner, el cual consiste en comparar la viscosidad de la muestra con valores estándar Gardner. La muestra se lleva a un tubo cilíndrico de determinadas medidas y se deja un espacio vacío o una cámara de aire, al girar los tubos el espacio vacío se convierte en una burbuja de aire que asciende a través de la resina a una velocidad que depende de la viscosidad, finalmente se calcula el tiempo necesario para que la burbuja ascienda totalmente como se observa en la figura 8 y se compara con estándares Gardner, los cuales se reportan mediante letras alfabéticas siendo A la de menor viscosidad y la Z de mayor

viscosidad. Los valores estándar de viscosidad Gardner son dados a 25°C, por esto se acondiciona la muestra a esta temperatura.

Figura 8. Prueba para determinar la viscosidad Gardner en segundos.



4.6.2.3. Color.

El color al igual que la viscosidad es medido mediante el método Gardner que se basa en un principio de medición visual, el cual consiste en comparar los colores estándar del equipo Gardner en una escala que va de 1 a 18 con el color de la muestra obtenida. El color 1 equivale al más transparente.

4.6.2.4. Contenido de sólidos.

El contenido de sólidos o de no volátiles se determina por gravimetría: Inicialmente se pesa la muestra de la resina a temperatura ambiente, luego se introduce la muestra en una estufa a 120°C (figura 9) durante 45 minutos y finalmente se chequea de nuevo el peso de la muestra. El contenido de no volátiles se expresa en porcentaje mediante el cociente de la muestra final y la inicial. La temperatura usada y el tiempo usados deben ser suficientes para eliminar la cantidad de material volátil que exista en la muestra y así realizar una correcta medición. El contenido de sólidos se calcula mediante la ecuación 3.

Ecuación 3. Cálculo contenido de no volátiles.

$$\%Sólidos = 100 * \left(\frac{grmuestra\ final}{grmuestra\ inicial} \right)$$

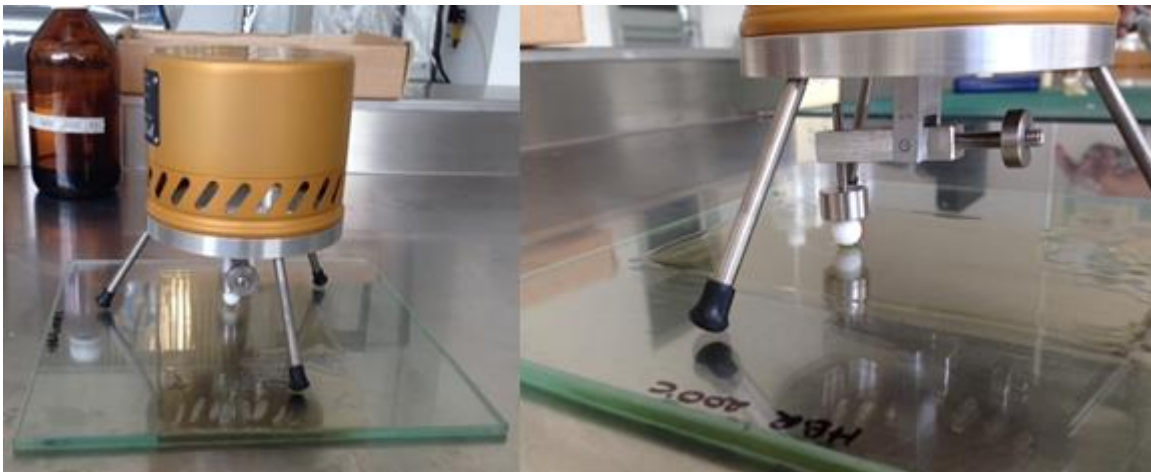
Figura 9. Estufa para prueba de porcentaje de sólidos.



4.6.2.5. Película sobre vidrio.

La prueba de secado de película sobre vidrio consiste en aplicar una capa de un espesor estándar de la resina producida sobre una lámina de vidrio usando un aplicador Gardner y observar su tiempo de secado mediante el equipo de registro de tiempo de secado. Este equipo gira 360° en 24 horas aplicando una fuerza sobre la película la cual deja una raya y posee una escala de medición la cual permite identificar el tiempo aproximado de secado cuando ya no se observa un avance constante de la marca sobre la película de resina aplicada. El secado fue medido mediante un registrador de tiempos de secado Gardner. La duración máxima de la prueba es de 24 horas (figura 10).

Figura 10. Prueba de secado en película sobre vidrio.



4.6.2.6. Tolerancia a los solventes.

La tolerancia a solventes es de fundamental importancia ya que mediante ésta es posible determinar, dependiendo del tipo de solvente como se solubiliza la resina, si ésta es de cadena corta, media o larga, y por tanto los posibles usos de la misma. Se usa varsol como solvente alifático, xilol como solvente aromático y alisol como mezcla de alifáticos.

4.6.3. Evaluación propiedades funcionales barniz base resina alquídica híper ramificada.

Con el fin de satisfacer los objetivos propuestos se realizó la formulación de un barniz con la resina alquídica híper ramificada producida y con una resina alquídica convencional y se chequearon y compararon los siguientes parámetros.

4.6.3.1. Análisis reológico.

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia, es decir la reacción o comportamiento que tendrá un material ante una fuerza cortante. Los parámetros que caracterizan la reología de una pintura son la viscosidad y la velocidad de cizallamiento. Con esta medición podemos encontrar la relación funcional entre la fuerza aplicada, la deformación obtenida y el tiempo. Para estas pruebas fue usado un viscosímetro de cono y plato Brookfield CAP 2000+.

4.7. Cálculos de factibilidad técnico económica a nivel de planta.

Se realizaron balances de materia para determinar el porcentaje final de cada materia prima en la formulación final de la resina alquídica híper ramificada y se calcularon los costos fijos con base en los tiempos estimados de proceso y los datos industriales con el fin de obtener la información necesaria para determinar la factibilidad técnico-económica para producir la resina alquídica híper ramificada. Estos datos fueron comparados con los de una resina alquídica convencional con base en aceite de soya y una a base de TOFA.

Para calcular el costo total de la resina basado en la formulación final de cada una de las resinas se utilizó la ecuación 4.

Ecuación 4. Cálculo costo total materias primas para producir 1 kilogramo de resina.

$$\text{Costo total por kilogramo} = \sum \text{Costo MP por kg} * \text{Porcentaje formulación}$$

A partir de la duración total de los tiempos de proceso y un valor industrial de los costos fijos, se calcularon los costos fijos asociados a la producción de cada una de las resinas mediante la ecuación 5.

Ecuación 5. Cálculo costos fijos asociados al tiempo de proceso.

$$\text{Costos fijos totales} = \text{valor costos fijo por hora} * \text{Tiempo total}$$

Es importante aclarar que dentro del valor industrial de costo fijo por hora está incluido el costo de los servicios industriales y mano de obra.

4.8. Análisis de resultados.

Empleando el software Statgraphics Centurion XVI.I se analizó el efecto de cada factor sobre las variables de respuesta mediante el análisis de la varianza. Se discutieron el comportamiento y la relación entre las variables manipuladas, con las variables de respuesta, conversión, viscosidad y contenido de no volátiles y se analizaron las propiedades funcionales de la resina alquídica híper ramificada con una convencional. También se analizan los balances de materia y energía con el fin de determinar la factibilidad técnico económica para la fabricación de la resina alquídica híper ramificada a nivel industrial.

5. CAPÍTULO I. Efecto de la temperatura, tiempo de reacción y cantidad de catalizador en el grado de esterificación del núcleo de primera generación de la resina alquídica híper ramificada.

5.1. Objetivo.

Evaluar la influencia de la temperatura y tiempo de reacción como variables de proceso y la cantidad de catalizador como variable de formulación, sobre las propiedades finales del núcleo de primera generación de la resina alquídica híper ramificada.

5.2. Introducción.

La producción de resinas alquídicas depende de varias condiciones de operación y formulación, algunas más relevantes que otras. Por ejemplo, la cantidad de materia prima utilizada es un factor muy importante ya que se deben usar cantidades estequiométricas de los reactivos para poder llegar al objetivo planteado. A su vez, algunas condiciones como la temperatura, cantidad de catalizador y el tiempo de reacción son variables significativas ya que según sean sus niveles se podrán obtener diferentes grados de esterificación durante el proceso de obtención de la resina. Cuando se habla de conversión en procesos que involucran reacciones químicas se refiere a la fracción o cantidad de reactivo que se transforma en producto deseado, siendo el 100 % cuando la totalidad de materia prima alimentada se convirtió en producto final. Matemáticamente la conversión es el cociente entre las moles consumidas de un compuesto y las moles alimentadas de dicho compuesto. En reacciones de esterificación, la conversión puede ser calculada en función de la medida del índice de acidez, que indica el avance de la reacción por reducción de grupos ácidos y formación de grupos ésteres, mediante titulación de la muestra con una base alcalina.

En este capítulo, se evaluarán los efectos de la temperatura, el tiempo y la cantidad de catalizador sobre el grado de esterificación en el núcleo de primera generación de la resina alquídica híper ramificada y determinarán las mejores condiciones de proceso y formulación para obtener una mayor conversión.

5.3. Resumen.

En este capítulo se buscó evaluar los efectos de las variables temperatura, tiempo de reacción y cantidad de catalizador sobre la conversión obtenida en la producción de un núcleo de primera generación de una resina alquídica híper ramificada, a partir de dipentaeritritol y ácido dimetilolpropiónico como materias primas. Se desarrollaron un total de 9 tratamientos para un diseño factorial 2^3 con un punto al centro y una réplica, los cuales consistían en alimentar al reactor el dipentaeritritol y el ácido dimetilolpropiónico en cantidades estequiométricas que permitieran obtener 12 grupos hidroxilo y la cantidad de catalizador según los niveles propuestos para la variable. Para cada uno de estos ensayos se realizó una titulación al inicio y final de los tiempos propuestos en el diseño de experimentos, a fin de conocer el índice de acidez y calcular la

conversión alcanzada en la reacción. Con los datos recolectados, se realizó un análisis estadístico en el software Statgraphics del cual se pudo determinar que la cantidad de catalizador fue la variable más significativa respecto a la conversión, sin embargo en caso tal de pretender alcanzar una conversión mayor, el tiempo de reacción como la segunda variable más significativa es la más conveniente a modificar.

5.4. Metodología.

5.4.1. Materiales.

Las materias primas usadas fueron ácido dimetilolpropiónico (bis-MPA) (Perstorp Orgnr., Suecia), dipentaeritritol 93 (DPE 93) (Perstorp Orgnr., Suecia), xilol, hidróxido de sodio, alcohol metílico, fenolftaleína, aceite Cristal.

El xilol fue usado como solvente azeotrópico para remover el agua formada durante la esterificación y para la preparación de la solución neutra con el metanol para la titulación, el hidróxido de sodio y la fenolftaleína fueron usados en la titulación y el aceite cristal como medio de calentamiento.

5.4.2. Equipos.

Los equipos usados fueron balón esférico de 3 bocas, trampa para condensados, condensador de bolas, termómetro, chaqueta de vidrio para calentamiento con aceite, plancha de calentamiento, agitador magnético.

5.4.3. Procedimiento.

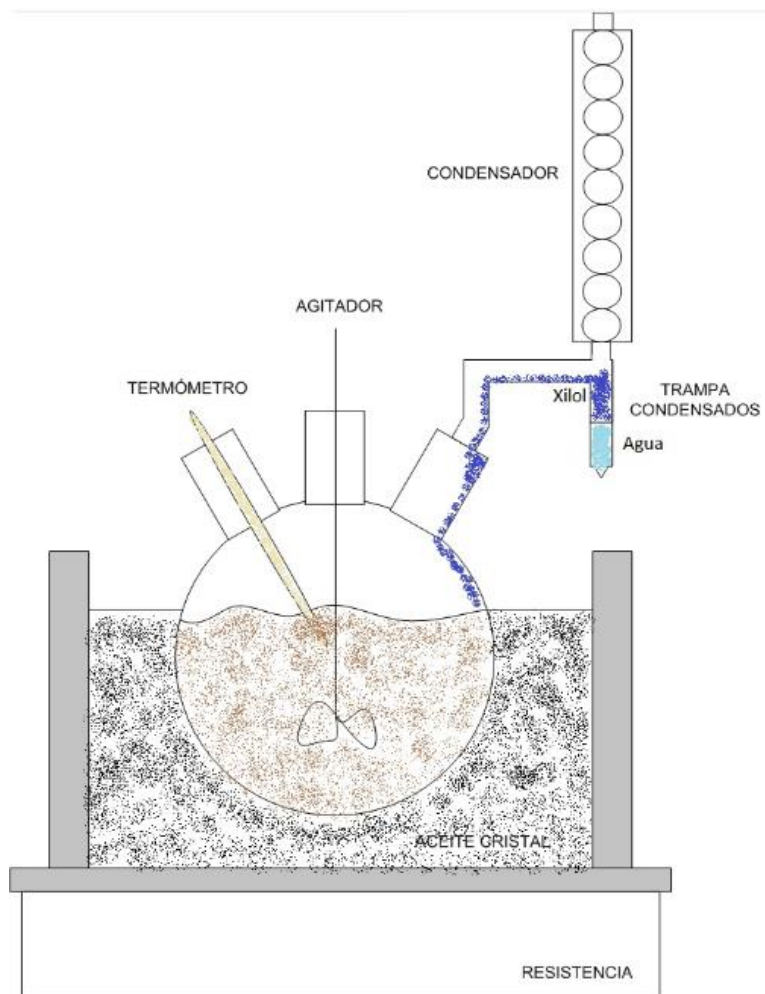
Se planteó un primer diseño de experimentos para la síntesis del núcleo de primera y se evaluó el efecto de la temperatura, tiempo de reacción y cantidad de catalizador sobre la conversión. Se utilizó un diseño factorial completo con puntos al centro por medio del software Statgraphics, los ensayos fueron realizados de forma aleatoria y con réplica.

Tabla 2. Diseño de experimentos para la producción del núcleo de primera generación.

Bolque	Tratamiento	Temperatura °C	Tiempo horas	Cantidad catalizador
1	1	1	-1	1
1	2	1	-1	-1
1	3	-1	-1	-1
1	4	-1	1	1
1	5	1	1	1
1	6	0	0	0
1	7	-1	-1	1
1	8	1	1	-1
1	9	-1	1	-1
2	10	1	-1	1
2	11	1	-1	-1
2	12	-1	-1	-1
2	13	-1	1	1
2	14	1	1	1
2	15	0	0	0
2	16	-1	-1	1
2	17	1	1	-1
2	18	-1	1	-1

Para la ejecución de estos ensayos se realizó un montaje a escala de laboratorio el cual se ilustra en la figura 11.

Figura 11. Montaje para la producción de la resina alquídica híper ramificada.



5.5. Resultados.

Las mediciones de índice de acidez fueron realizadas por titulación con NaOH 1M, indicador fenolftaleína y una mezcla de xilol y metanol como solución neutra, para calcular la conversión alcanzada en cada uno de los ensayos.

La acidez fue calculada a partir de la ecuación 1 y la conversión a partir de la ecuación 2, y sus resultados se reportan a continuación:

Tabla 3. Resultados de ensayos del diseño de experimentos.

Bolque	Tratamiento	Temperatura °C	Tiempo horas	Cantidad catalizador	Conversión
1	1	1	-1	1	74,10%
1	2	1	-1	-1	46,43%
1	3	-1	-1	-1	35,90%
1	4	-1	1	1	79,39%
1	5	1	1	1	85,56%
1	6	0	0	0	72,11%
1	7	-1	-1	1	59,22%
1	8	1	1	-1	71,24%
1	9	-1	1	-1	62,43%
2	10	1	-1	1	74,97%
2	11	1	-1	-1	43,19%
2	12	-1	-1	-1	32,34%
2	13	-1	1	1	85,22%
2	14	1	1	1	81,49%
2	15	0	0	0	78,84%
2	16	-1	-1	1	61,90%
2	17	1	1	-1	67,47%
2	18	-1	1	-1	58,42%

El índice de acidez inicial fue medido una vez las materias primas se encontrasen en estado líquido y se solubilizaran y se hubiera alcanzado la temperatura de reacción de cada ensayo. El índice de acidez final fue medido una vez concluido el tiempo propuesto para cada uno de los ensayos.

5.6. Análisis y discusión.

5.6.1. Análisis estadístico usando Statgraphics.

Se realizó el análisis estadístico para los factores: Temperatura de reacción (A), tiempo de reacción (B) y cantidad de catalizador (C); sobre la variable de respuesta: Conversión; con el fin de determinar el grado de influencia de cada uno de los factores sobre el avance de la esterificación.

A continuación se muestra el resumen del análisis estadístico:

Tabla 4. Resumen del análisis estadístico.

Estimated effects for Conversión (%)			
<i>Effect</i>	<i>Estimate</i>	<i>Std. Error</i>	<i>V.I.F.</i>
average	65,0122	1,40395	
A: Temperatura	8,70375	2,97824	1,0
B: Tiempo reacción	20,3963	2,97824	1,0
C: Cantidad catalizador	23,0537	2,97824	1,0
AB	-3,62875	2,97824	1,0
AC	-1,10625	2,97824	1,0
BC	-5,02875	2,97824	1,0
block	-0,282222	2,80791	1,0

Standard errors are based on total error with 10 d.f.

De la tabla ANOVA (Análisis de varianza) (tabla 5), se acepta como influencia significativa todos aquellos factores que tengan un valor-p menor a 0.05.

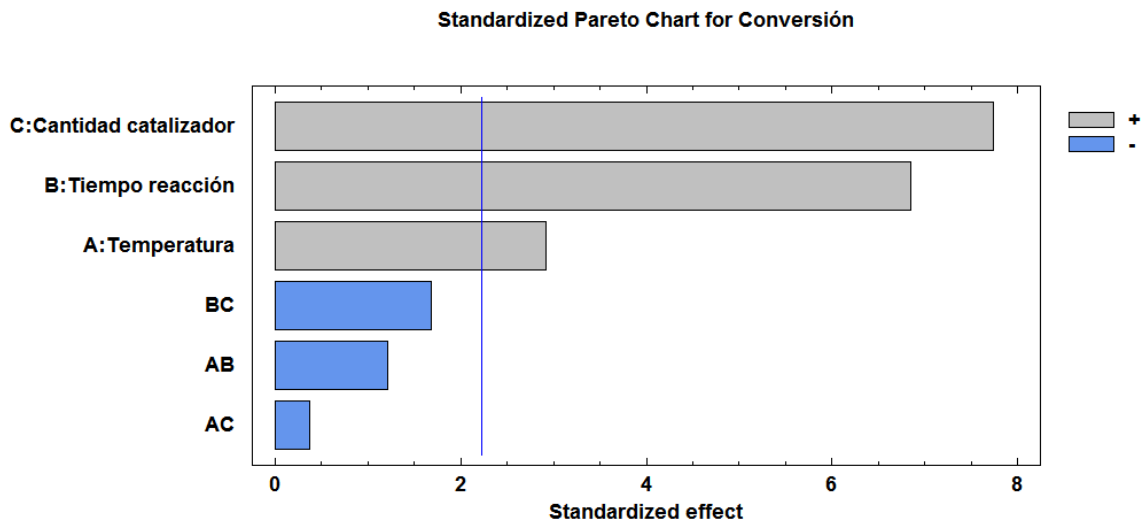
Tabla 5. Tabla del ANOVA.

Analysis of Variance for Conversión - HBR					
<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
A:Temperatura	303,021	1	303,021	8,54	0,0152
B:Tiempo reacción	1664,03	1	1664,03	46,90	0,0000
C:Cantidad catalizador	2125,9	1	2125,9	59,92	0,0000
AB	52,6713	1	52,6713	1,48	0,2510
AC	4,89516	1	4,89516	0,14	0,7181
BC	101,153	1	101,153	2,85	0,1222
blocks	0,358422	1	0,358422	0,01	0,9219
Total error	354,796	10	35,4796		
Total (corr.)	4606,82	17			

R-squared = 92,2985 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 86,9074 percent

Para todas las interacciones AB, AC y BC el valor-p es mayor a 0.05 lo cual indica que la incertidumbre es tal que no hay confiabilidad para afirmar que estos factores de manera combinada influyan significativamente sobre el avance de la reacción comparativamente con los factores independientes. Sin embargo si observamos los valores-p de cada factor por individual, se evidencia que todos tienen una influencia significativa sobre el grado de conversión alcanzado, lo cual indica que es más conveniente variar los factores por individual que combinados en el caso de obtener un mayor grado de esterificación. A su vez se observa que de manera individual, la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción tienen mayor influencia sobre la conversión que la temperatura.

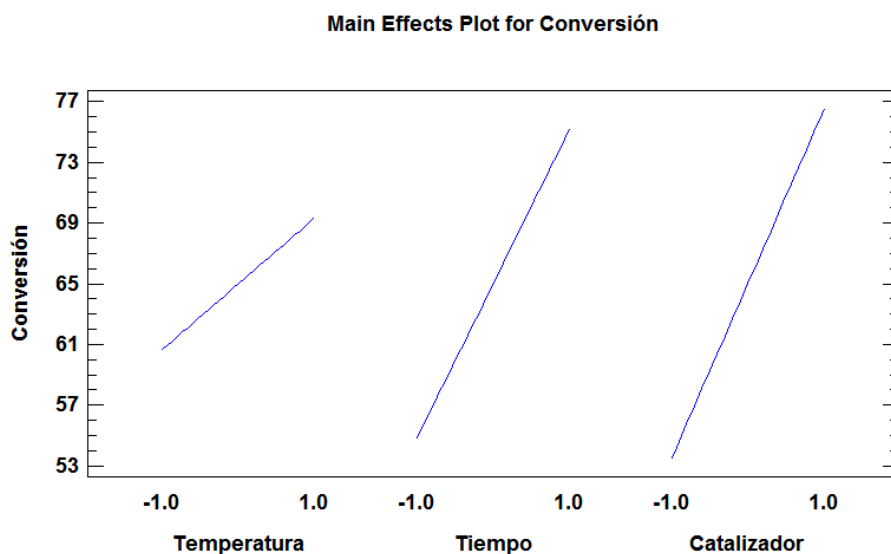
Gráfico 1. Gráfico de Pareto.



El diagrama de Pareto (gráfico 1) corrobora que la interacción entre los factores no es tan significativa, pero los factores de manera individual si, por lo tanto la manipulación de alguno de los tres afectan en mayor grado la conversión alcanzada. Del diagrama de Pareto también se identifica que las variables que tienen mayor incidencia sobre el grado de esterificación de mayor a menor en el siguiente orden son C y B y posteriormente A.

Al igual que en el diagrama de Pareto, en la gráfico 2 se observa que las variables con mayor grado de influencia son la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción, ya que ambas evidencian una mayor pendiente que la temperatura. Además se puede observar la proporcionalidad entre el aumento en las variables con el avance de la reacción.

Gráfico 2. Gráfico de los efectos individuales para la conversión.



La tabla 6 muestra los coeficientes estimados para el modelo matemático por regresión lineal del sistema.

Tabla 6. Coeficientes para la regresión.

Regression coeffs. for Conversión - HBR	
<i>Coefficient</i>	<i>Estimate</i>
constant	-72,6112
A:Temperatura	0,517406
B:Tiempo reacción	18,7565
C:Cantidad catalizador	118,858
AB	-0,0604792
AC	-0,138281
BC	-8,38125

De los coeficientes se obtiene la siguiente ecuación la cual describe el comportamiento de la conversión en función de la temperatura y tiempo de reacción y cantidad de catalizador. Es importante anotar que debido a que las interacciones entre las variables no tienen un efecto significativo, pueden ser omitidas en la ecuación, dejando únicamente los efectos individuales.

Ecuación 6. Modelo matemático para la conversión.

$$\% \text{ Conversión} = -14,1 + 0,217594A + 6,79875B + 57,6344C$$

Con la ecuación 6, debido a que se obtuvo un R^2 del 87% (tabla 7), es posible realizar un análisis en el cual se desee alcanzar una conversión X a partir de determinadas condiciones de temperatura de reacción, tiempo de reacción y cantidad de catalizador. Fijando dos de las variables y un objetivo en la conversión, es posible determinar el valor de la siguiente variable. El análisis es de gran utilidad, pero para realizarlo se debe tener en cuenta las condiciones en las que se podría operar el sistema. En el caso de la temperatura, se debe tener en cuenta niveles mínimos de temperatura en los cuales las materias primas hayan alcanzado su punto de fusión, ya que la reacción se da en estado líquido. A su vez, se debe tener en cuenta un nivel de temperatura máximo en el cual se favorezca el avance de la reacción, pero se evite una posible degradación del producto. Para el catalizador se debe buscar un punto en el cual se obtenga mayor conversión pero que su uso no sea excesivo para evitar que la resina se gelifique, debido a la aceleración en la velocidad de reacción y costos de operación por materias primas muy altos. Y para el tiempo, siendo esta la variable más versátil, se debe tener en cuenta tiempos en los cuales se obtenga una conversión adecuada y que a su vez no afecte en mayor magnitud los costos de operación por la duración de la reacción. A su vez, se recomienda que el modelo sea operado entre los niveles de las variables estudiadas para mayor exactitud.

Del análisis estadístico se puede realizar una optimización del sistema, la cual sería la maximización de la ecuación 6 (Tabla 7).

Tabla 7. Optimización del modelo.

Optimize Response			
Goal: maximize Conversión			
Optimum value = 86,2072			
<i>Factor</i>	<i>Low</i>	<i>High</i>	<i>Optimum</i>
Temperatura	-1	1	1
Tiempo reacción	-1	1	1
Cantidad catalizador	-1	1	1

Sin embargo, de lo observado durante los ensayos experimentales y basados en la teoría la optimización tendría varias restricciones y basados en el modelo matemático podríamos buscar un

valor elevado de la conversión en el tiempo, se propone utilizar el modelo para alcanzar una conversión alta a determinadas condiciones de temperatura, cantidad de catalizador y tiempo de reacción.

- Temperatura de reacción: Se propone realizar la reacción en el nivel mínimo ya que basados en el gráfico de los efectos individuales (gráfico 2) no se evidencia mayor diferencia en la conversión alcanzada entre las temperaturas estudiadas y en el nivel máximo el consumo de energía es mayor. A su vez, de lo observado en el laboratorio la apariencia del núcleo de primera generación en el nivel mínimo evidencia una menor degradación a nivel visual que en el nivel máximo lo cual favorece la estética y el acabado final de la resina, debido a que una alta temperatura se favorecen los ataques químicos a los dobles enlaces produciendo amarillamiento.
- Cantidad de catalizador: Se propone la cantidad de catalizador del nivel máximo ya que según lo observado y según la teoría es una cantidad suficiente para promover el avance de la reacción sin correr el riesgo de llegar a una gelación por polimerización de dipentaeritritol y ácido dimetilolpropiónico (BAT, 2005).
- Conversión: La conversión tiene como restricciones, primero que todo que tenga un valor alto para corroborar que se haya dado una correcta polimerización, y segundo un valor no tan alto ya que la conversión esta en función del valor ácido final y este valor no puede bajar de 15 mgNaOH / gmuestra donde comienza el punto de gel (BAT, 2005).

Suponiendo entonces un valor de acidez inicial igual al tomado en los ensayos (260mgNaOH/mgmuestra) y un valor final de 15, una temperatura de reacción del nivel mínimo y una cantidad de catalizador del nivel máximo, la conversión máxima que se podría alcanzar teóricamente sería del 93% luego de 7,7 horas (tabla 8).

Tabla 8. Análisis optimización y modelo matemático.

Variable	Valor	Unidades
Temperatura	-1	°C
Tiempo	7,70	horas
Cantidad catalizador	1	% bis-MPA
Conversión	93	%

De los gráficos de superficie de respuesta (gráficos 3, 4 y 5), se puede observar que la temperatura es la de menor grado de incidencia sobre la conversión de la reacción, por lo cual para variar grado de esterificación las variables ideales a ajustar serían la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción, ya que pequeñas variaciones, significan mayores cambios en la conversión.

Gráfico 3. Gráfico de superficie de respuesta Tiempo de reacción vs Temperatura.

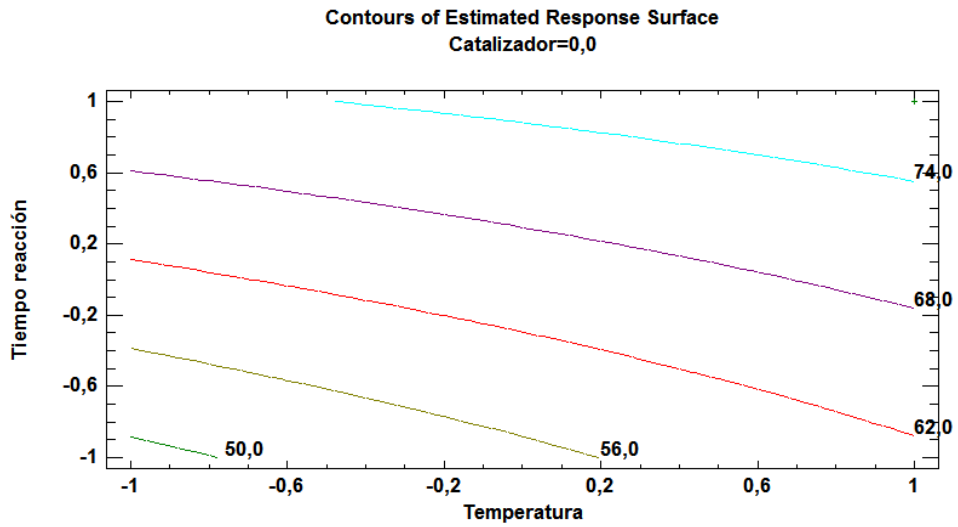


Gráfico 4. Gráfico de superficie de respuesta Cantidad de catalizador vs Temperatura.

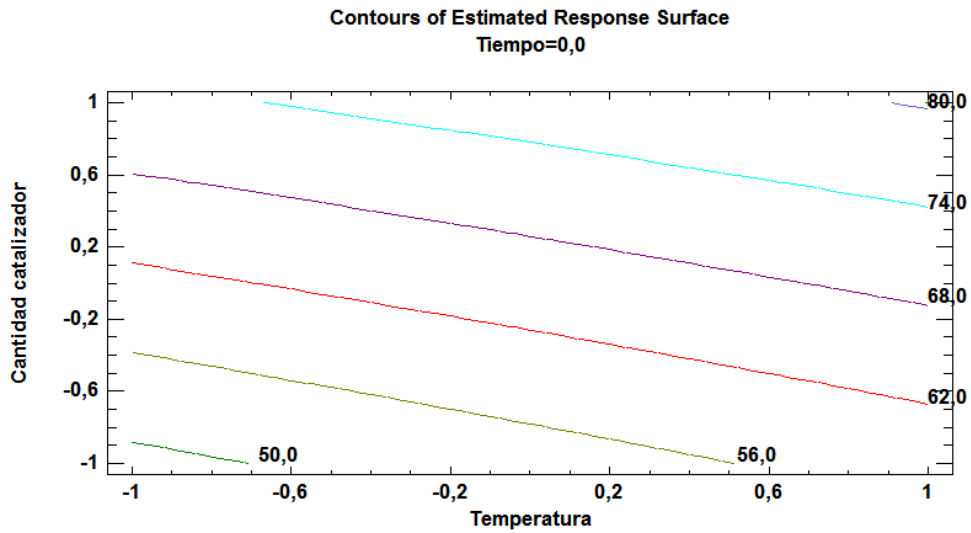
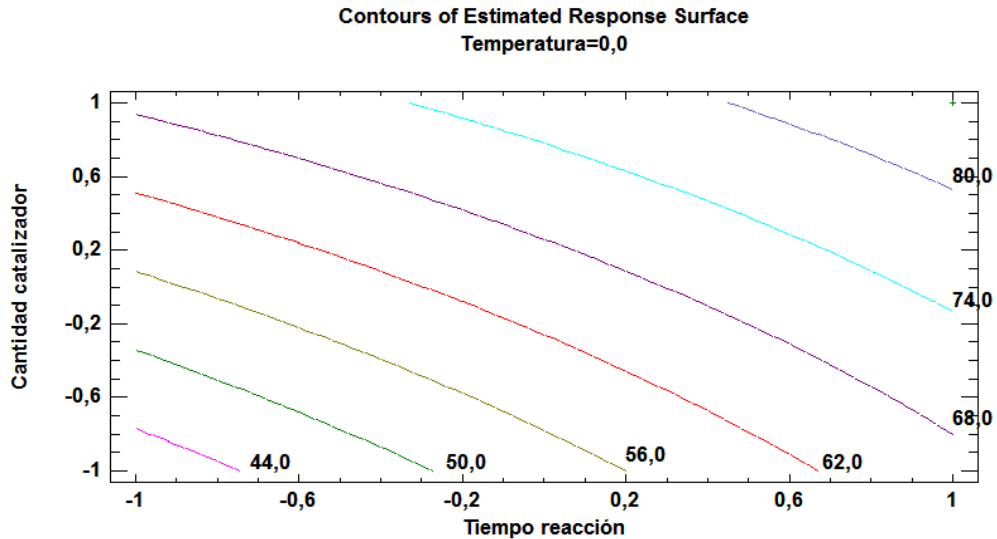


Gráfico 5. Gráfico de superficie de respuesta Cantidad de catalizador vs Tiempo de reacción.



Por ejemplo, si se desea aumentar la conversión de 68 a 74% se tendría que aumentar la temperatura de -1 a 1 o la cantidad de catalizador de 0,2 a 1 o el tiempo de reacción de 0,2 a 1 aproximadamente. Por razones de seguridad y economía sería más conveniente aumentar los tiempos de proceso principalmente, luego aumentar la cantidad de catalizador ya que su modificación porcentual no representa mayor magnitud y por último, realizar la modificación de la temperatura. De los gráficos de superficie, también se puede observar los efectos de cada variable sobre la conversión, siendo la cantidad de catalizador la variable más significativa, ya que variaciones sutiles, se logran cambios significativos en la conversión. En los gráficos 4 y 5, en los cuales está la temperatura como uno de los ejes, se observa que la pendiente de la curva no es muy pronunciada, indicando que la temperatura influye en menor grado que la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción.

6. CAPÍTULO II. Propiedades funcionales de la resina alquídica híper ramificada y resina alquídica convencional.

6.1. Objetivo.

Comparar las propiedades funcionales de la resina alquídica híper ramificada sintetizada con las de una resina alquídica convencional utilizada para recubrimientos.

6.2. Introducción.

Tomar la decisión de reemplazar un producto no es tarea fácil industrialmente ni una decisión que se tome a la ligera. Las industrias siempre deben estar abiertas a la innovación y al desarrollo de nuevos productos como estrategia de competitividad mejorando sus procesos, bien sea por encontrar reducción de costos, o mejoras en las características del producto en su uso final o impacto ambiental. Sin embargo, se trata de una actividad arriesgada, debido a su alta complejidad, incertidumbre y dinamismo del mercado. Para llevar a cabo este proceso se debe asegurar como mínimo, que el cliente final seguirá encontrando en el producto aquellas características importantes para él y que aquellas adicionales no encontradas en el producto anterior estén atadas a un costo razonable.

En la producción de una resina alquídica se debe tener en cuenta diferentes factores como viscosidad, índice de acidez, porcentaje de sólidos, color, secado, y tolerancia a solventes. Todos estos son de gran importancia e indican los buenos resultados en las propiedades finales de la resina para su posterior aplicación, dependiendo de los resultados de estas propiedades se le asigna una aplicación o formulación final.

Determinadas las propiedades iniciales de la resina alquídica y su formulación para la aplicación final, nuevamente se miden las propiedades tiempo de secado y dureza a fin de evaluar el producto final.

En este capítulo se evaluaron las propiedades finales de la resina alquídica híper ramificada producida y según los resultados, se realizó una formulación que se comparó con la de una resina alquídica convencional.

6.3. Resumen.

En este capítulo se evaluaron el índice de acidez, color, viscosidad, porcentaje de sólidos, tiempo de secado y tolerancia a solventes a tres resinas alquídicas híper ramificadas obtenidas a partir del núcleo de segunda generación y el ácido graso TOFA, a fin de determinar el uso final de éstas. Entre estos se obtuvo índices de acidez menores a 50 mgKOH/gmuestra, para el color tonalidades oscuras, viscosidades bajas y porcentajes de sólidos altos, lo cual indica la ausencia de compuestos orgánicos volátiles, sin embargo se determinó que la resina no seca por si sola y se hizo necesario el uso de secantes. Se realizó la formulación para un barniz a partir de la resina y secantes, para

finalmente evaluar tiempo de secado, brillo y comportamiento reológico. Mediante los análisis reológicos se determinó que la resina es de fácil aplicabilidad ya que disminuye su viscosidad al aplicar un esfuerzo constante.

6.4. Metodología.

6.4.1. Materiales.

Las materias primas usadas fueron ácido dimetilolpropiónico (bis-MPA) (Perstorp Orgnr., Suecia), xilol, hidróxido de sodio, alcohol metílico, fenolftaleína, aceite Cristal, hidróxido de potasio, varsol, alisol y ácido graso de TOFA.

El xilol fue usado como solvente azeotrópico para remover el agua formada durante la esterificación, para la preparación de la solución neutra con el metanol para la titulación y con alisol y varsol para la evaluación de dilución de la resina en solventes, el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y la fenolftaleína fueron usados en la titulación y el aceite cristal como medio de calentamiento.

6.4.2. Equipos.

Los equipos usados fueron balón esférico de 3 bocas, trampa para condensados, condensador de bolas, termómetro, chaqueta de vidrio para calentamiento con aceite, plancha de calentamiento, agitador magnético, viscosímetro Gardner, colorímetro Gardner, horno de secado, cronómetro, lamina de vidrio 20x20x0.2 cm, aplicador Gardner, registrador de tiempo de secado, viscosímetro de cono y plato Brookfield CAP 2000+, perkin Elmer spectrum BX FT-IR system.

6.4.3. Procedimiento.

A partir del núcleo de primera generación obtenido inicialmente y ácido dimetilolpropiónico, se produjo un núcleo de segunda generación de 24 terminaciones OH. Las condiciones de proceso empleadas para la obtención de este núcleo fueron: Se usó el nivel mínimo de temperatura empleado en la obtención del núcleo de primera generación, para el catalizador, se utilizó el nivel máximo. Para el tiempo se llevó a cabo la reacción hasta alcanzar una conversión mínima del 80%; Fue utilizada una cantidad de solvente de 1% con base en la masa alimentada al reactor (tabla 9). Luego de obtenido el núcleo de segunda generación, se realizaron dos ensayos para la producción de la resina alquídica híper ramificada, a partir de cantidades estequiométricas de este núcleo y TOFA. En ambos ensayos la reacción se llevó a cabo durante el nivel máximo del factor tiempo empleado en la obtención del núcleo de primera generación, la diferencia radicó en que el primero de éstos se realizó a una temperatura en el nivel mínimo siguiendo las condiciones trabajadas durante los ensayos anteriores, y el segundo, se realizó en el nivel máximo con el fin de obtener un ensayo con condiciones más cercanas a los procesos de obtención de resinas alquídicas a nivel industrial (tabla 10).

Después de haber obtenido las resinas alquídica híper ramificadas a partir del núcleo de segunda generación y ácido dimetilolpropiónico, se realizaron las siguientes pruebas funcionales de índice de acidez, color Gardner, viscosidad Gardner, tolerancia a solventes y secado al aire.

Luego de obtener los resultados de las pruebas funcionales realizadas anteriormente, según sean estos, se formula un barniz para ser comparado con una resina alquídica convencional. Se comparan las siguientes propiedades de tiempo de secado, brillo y pruebas reológicas.

6.5. Resultados.

Para el núcleo de segunda generación se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 9. Resultados de índice de acidez y conversión para el núcleo de segunda generación.

Tratamineto	Temperatura °C	Tiempo horas	Cantidad catalizador	Conversión		
				Conversión 1	Conversión 2	Conversión 3
19	-1	-1	1	46,28%	61,29%	76,13%
20	-1	-1	1	49,91%	62,18%	79,64%

Para la resina alquídica híper ramificada producida a partir del núcleo de segunda generación y el ácido graso de TOFA, se obtuvo los siguientes resultados:

Tabla 10. Resultados de índice de acidez y conversión para la resina alquídica híper ramificada a partir del núcleo de segunda generación y el ácido TOFA.

Tratamineto	Temperatura °C	Tiempo horas	Conversión
21	-1	1	70,27%
22	1	1	80,59%
23	1	1	86,09%

Inicialmente se realizaron dos ensayos, uno en el nivel mínimo de temperatura y otro en el máximo, debido a que en el tratamiento 22 (Tabla 10), se produjo muy poca cantidad y se decidió realizar un ensayo adicional en el nivel máximo para poder tener cantidad suficiente para las pruebas funcionales.

Luego de haber obtenido las resinas alquídicas híper ramificadas se chequearon los parámetros de porcentaje de sólidos, color, viscosidad, tolerancia a solventes y secado al aire, de lo cual se obtuvo los siguientes resultados:

Tabla 11. Resultados pruebas funcionales para las resinas alquídicas híper ramificadas producidas a base de TOFA.

Pruebas funcionales	Tratamiento 21	Tratamiento 22	Tratamiento 23
Niveles temperatura esterificación	-1	1	1
Porcentaje de sólidos	99,08	99,4	96,44
Color Gardner	Superior a 18	16-17	15-16
Viscosidad Gardner	U/V+	V/W	U/V
Viscosidad Gardner en segundos	0'9"85	0'12"7	0'8"98
Tolerancia a solventes	Varsol	Infinita	Infinita
	Xilol	Infinita	Infinita
	Alisol	Infinita	Infinita
Secado al aire en horas	no seca	no seca	no seca

Se realizaron entonces formulaciones de barniz con diferentes cantidades de secantes para evaluar su secado, brillo y reología.

Igualmente, también fue realizado un análisis reológico con el fin de predecir el comportamiento que tendrá el producto cuando es sometido a esfuerzos durante la aplicación y predecir los fenómenos de chorreo, salpique y homogeneidad en la aplicación final.

Tabla 12. Datos pruebas reológicas para una resina media convencional (izquierda) y la resina alquídica híper ramificada (derecha).

rpm	Velocidad de cizalladura (1/s)	Viscosidad (cP)	rpm	Velocidad de cizalladura (1/s)	Viscosidad (cP)
1	0,017	28600	1	0,017	1300
2	0,033	26000	2	0,033	1150
3	0,05	24000	3	0,05	1070
5	0,083	22400	5	0,083	920
10	0,167	22100	10	0,167	910
20	0,333	22100	20	0,333	900
50	0,833	22200	50	0,833	910
100	1,667	22200	100	1,667	900
500	8,333	22100	500	8,333	890
1000	16,667	22100	1000	16,667	885

6.6. Análisis y discusión.

6.6.1. Obtención núcleo de segunda generación y la resina alquídica híper ramificada.

De la tabla 10, donde se reportan los datos de la reacción de esterificación para la obtención de la resina alquídica híper ramificada a partir del núcleo de segunda generación y el ácido graso de TOFA, se observa que durante el nivel máximo de tiempo de reacción se obtuvieron conversiones altas, las cuales son consideradas buenas, ya que dan fe de que hubo un adecuado avance de la reacción sin riesgo alguno de llegar al punto de gel. Si se comparan los resultados del avance de la reacción para la obtención del primer núcleo, el segundo, y la esterificación con el ácido graso, podemos ver que el tiempo de reacción para obtener una conversión de 80% aproximadamente, para el núcleo de primera generación y la resina alquídica híper ramificada son similares y difieren

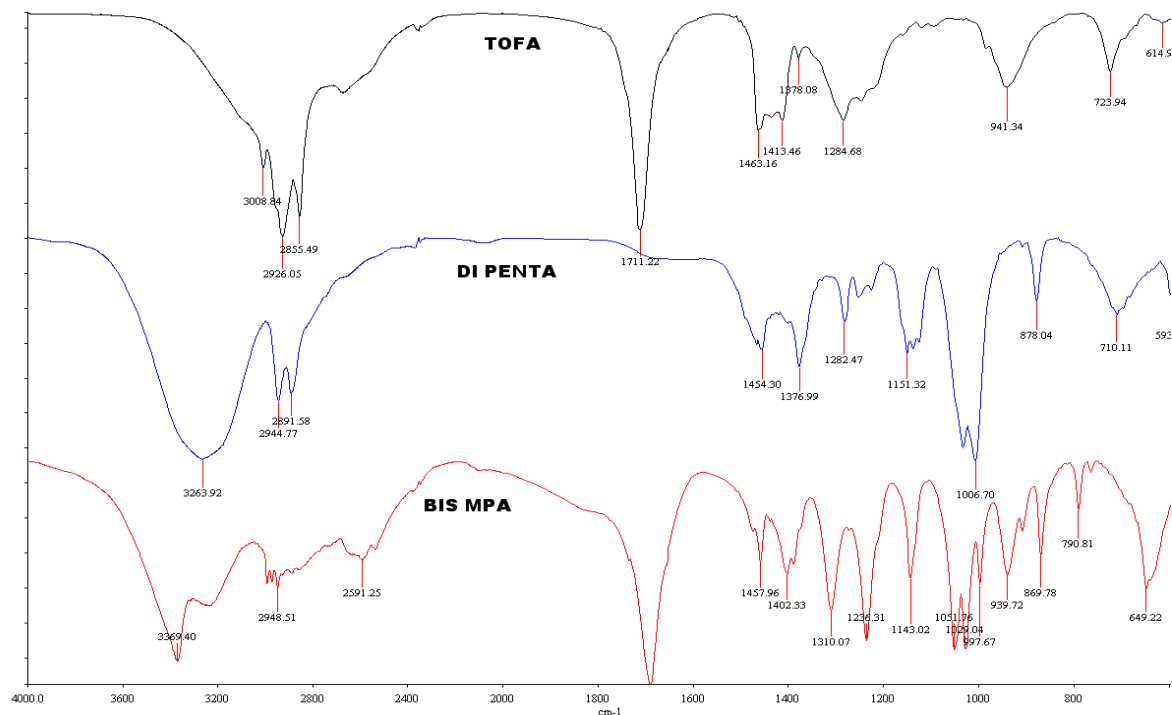
del núcleo de segunda generación en donde se alcanza la misma conversión en la mitad de tiempo. Esta diferencia en las velocidades de reacción se pudo haber generado por las relaciones estequiométricas para cada uno de los núcleos, ya que la mayor disponibilidad de grupos funcionales para reaccionar (núcleo de segunda generación) favorece la cinética de la reacción. La obtención del núcleo de primera generación y la esterificación del núcleo de segunda generación con el ácido graso de TOFA, tardaron el mismo tiempo en alcanzar niveles de conversión similares, sin embargo, el ensayo en el proceso de obtención de la resina alquídica híper ramificada no fue usado catalizador, por lo que podría atribuirse dicho avance de la reacción a la temperatura ya que para la esterificación con el ácido graso fue usado el nivel máximo y para el núcleo de primera generación el nivel mínimo. Un factor que también pudo favorecer este avance es que cuando se produce el núcleo de primera generación, se parte de materias primas sólidas, y en la obtención de la resina en la esterificación una de las materias primas es líquida (ácido graso de TOFA), por lo que hay una mayor área de contacto que potencia la interacción entre las moléculas y por tanto el avance de la reacción.

6.6.2. Caracterización química.

Los espectros del TOFA (TOFA), el dipentaeritritol (DI PENTA), ácido dimetilolpropiónico (BIS MPA), núcleo de primera generación (NÚCLEO 1), núcleo de segunda generación (NÚCLEO 2) y la resina alquídica híper ramificada (HBR) se muestran en las figuras 12 y 13.

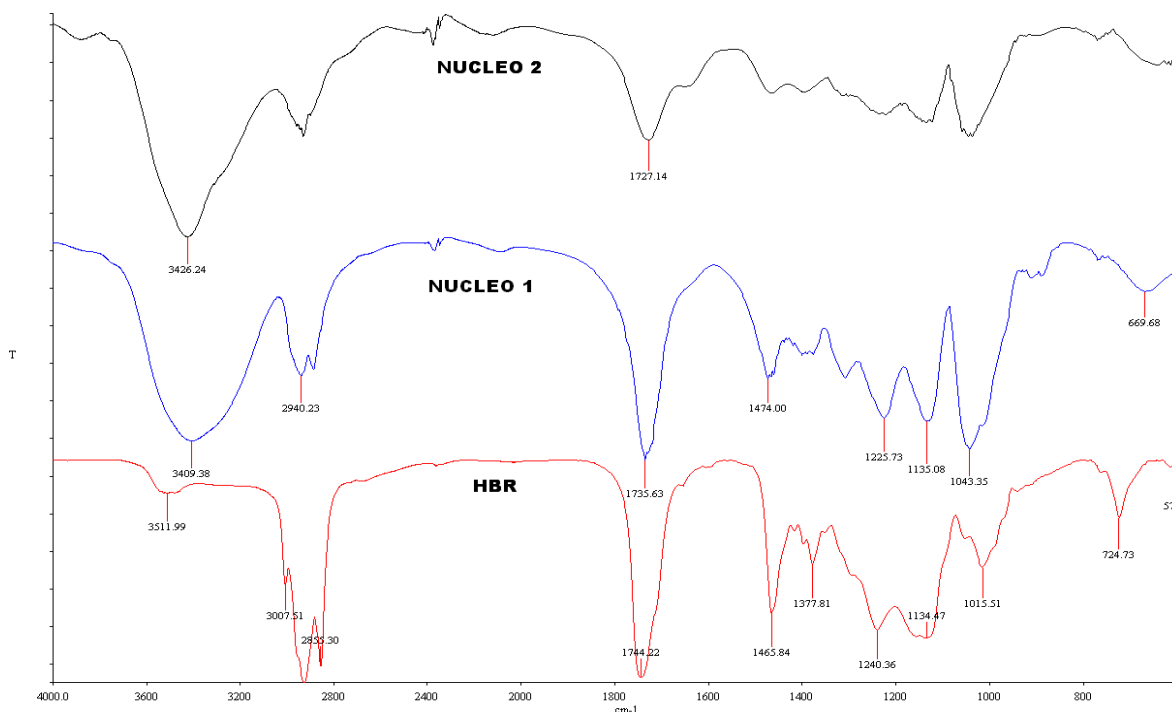
En la figura 12, para el ácido graso de TOFA se muestran su grupo funcional principal, 1711 cm^{-1} que corresponde al grupo carbonilo (C=O) del ácido linoleico y oleico. Para el dipentaeritritol se observa un pico ancho en 3263 cm^{-1} correspondiente al grupo hidroxilo (O-H), grupo principal de la molécula. En 3369 cm^{-1} , se observa un pico correspondiente al grupo hidroxilo y en 1700 cm^{-1} aproximadamente un pico de grupo carbonilo, grupos funcionales característicos de la molécula del ácido dimetilolpropiónico. Alrededor de los $2800 - 2900\text{ cm}^{-1}$, se encuentran picos para todas las moléculas, correspondientes a uniones alifáticas (C-H).

Figura 12. Espectro de infrarrojo para ácido graso de TOFA, dipentaeritritol y ácido dimetilolpropiónico.



Los espectros de infrarrojo del núcleo de primera generación, núcleo de segunda generación y la resina alquídica híper ramificada se muestran en la figura 13. Ambos núcleos muestran un pico en 1730 cm^{-1} aproximadamente, el cual es característico de esta molécula y resulta de la interacción química entre los grupos hidroxilo del dipentaeritritol y los grupos carboxilo del ácido dimetilolpropiónico para la formación del primer núcleo, y para el segundo, la interacción entre los extremos reactivos hidroxilo del primer núcleo con los grupos carboxilo de la molécula del ácido dimetilolpropiónico. A su vez, en 3400 cm^{-1} se observa un pico correspondiente al grupo hidroxilo, el cual corresponde a los extremos reactivos OH que permiten el crecimiento externo de la molécula. 1200 cm^{-1} corresponde al grupo metil presente en la molécula de ácido dimetilolpropiónico y que permanece presente y en mayor cantidad a medida que se avanza de generación de núcleo. Para la resina alquídica híper ramificada, se observa un pico en 1744 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo, resultante de las múltiples interacciones entre grupos hidroxilo del núcleo de segunda generación y carboxilo del TOFA. A su vez se puede observar, que en 3400 cm^{-1} no existe un gran pronunciamiento del pico, lo cual indica que hubo una adecuada reacción entre los grupos hidroxilo y carboxilo, pero que pudo haber quedado materia sin reaccionar, lo cual se corrobora con las conversiones obtenidas.

Figura 13. Espectro de infrarrojo para el núcleo de primera generación, núcleo de segunda generación y la resina alquídica híper ramificada.



6.6.3. Evaluación propiedades funcionales resina alquídica híper ramificada.

De la tabla 11, podemos observar que la conversión para los ensayos realizados en el nivel máximo de temperatura es mayor que el del nivel mínimo, lo cual se confirma con el análisis estadístico y la teoría, la cinética de la reacción depende de una energía de activación la cual se relaciona directamente con la temperatura, por lo cual a mayor temperatura se favorece en mayor grado el avance de la reacción. De la tabla 9, durante la producción del núcleo de segunda generación, se tomaron varios datos de conversión en el tiempo y se puede observar que el comportamiento del grado de esterificación conforme avanza el tiempo, es de tendencia a subir pero en los momentos iniciales de la reacción tiene su mayor cambio y a medida que pasa el tiempo, dicho cambio se va haciendo menor, debido principalmente a la mayor disponibilidad de grupos para reaccionar.

Para el color de las resinas, el tratamiento 23 es quien posee mejor apariencia que los otros dos, esto pudo haberse dado durante los ensayos de laboratorio, ya que para los tratamientos 21 y 22 se tomaron más muestras de acidez en el tiempo, lo cual implicaba destapar el equipo y que la reacción se pusiera en contacto con el ambiente externo favoreciendo el contacto con el oxígeno y por tanto su oxidación. Este amarillamiento en general para los tratamientos 21, 22 y 23, es alto debido a que el equipo usado en el montaje de laboratorio es de vidrio por lo que permite el paso de la luz y no tiene una buena hermeticidad, lo que se supone en un equipo a escala industrial no

pasaría. Según la escala del colorímetro Gardner se encuentran en un orden secuencial siendo el tratamiento 21 el más oscuro, el 22 intermedio y el 23 el más claro entre las tres muestras, lo cual indica que no hay mayor diferencia entre éstas.

Teóricamente para las resinas alquídicas mientras más avanzada esté la reacción (mayor conversión) mayor debe ser su viscosidad. De la tabla 11, se aprecia que para los tratamientos 21 y 22 hay un comportamiento de la viscosidad coherente con la teoría, sin embargo el tratamiento 23 a pesar de tener la conversión más alta, presenta la menor viscosidad. Una de las posibles causas para el resultado obtenido en la viscosidad del tratamiento 23 es un probable error humano, ya que la medición de la viscosidad en el equipo Gardner obedece a un concepto cualitativo más que cuantitativo. Sin embargo esta medición se encuentra respaldada por el otro método (Viscosidad en segundos) que corrobora la prueba anterior. Esta viscosidad, también puede verse afectada por los sólidos presentes en la resina, ya que tener mayor porcentaje de sólidos significa mayor ausencia de disolvente (xilol) y por tanto mayor viscosidad. Si observamos la tabla 11, a mayor porcentaje de sólidos se presenta mayor viscosidad. Este porcentaje de sólidos, en teoría debería ser igual para las tres muestras, ya que parten de la misma formulación (1% de xilol en base a la alimentación de ácido graso TOFA y núcleo de segunda generación), no obstante, la alimentación al ser un procedimiento manual puede generar diferencias en las cantidades utilizadas de solvente alimentado y el usado en el llenado de la trampa de condensados para cada uno de los ensayos. A pesar de que la viscosidad aumenta con el avance de la reacción, también aumenta la obtención de agua, lo que conlleva a un mayor volumen desplazado de solvente de la trampa hacia al reactor, el cual termina siendo parte del producto final, dando como resultado una resina con mayor cantidad de solvente y menor porcentaje de sólidos. Además, la remoción azeotrópica del agua en ensayos tan pequeños es muy compleja y a menudo suele quedar en el reactor, afectando los sólidos y también la cinética de la reacción, ya que se debe desalojar el agua desplazar el equilibrio hacia los productos.

De la tabla 11 se observa que todos los tratamientos (21, 22 y 23) son solubles en todos los solventes usados (varsol, xilol y alisol) lo que significa que la resina se categoriza como de cadena media, además se categorizan de cadena media aquellas resinas en las cuales el porcentaje de aceite o ácido graso se encuentra entre el 40 y 60% y para este caso fue cercano al 50%, similar al de una resina alquídica convencional.

6.6.4. Evaluación propiedades funcionales barniz base resina alquídica híper ramificada.

Según la tabla 11, se observa que las resinas alquídicas no secan por si solas, por lo que se hace necesario la adición de secantes los cuales potencian el secado para la formulación del barniz. Para dicho análisis se realizaron cuatro formulaciones de barnices con diferentes cantidades de secantes.

Para la muestra 1 (figura 14), el secado no es uniforme, se puede observar recogimiento de la película o un efecto ampolla en ésta. La película es blanda y permite un fácil rayado. Para la

muestra 2 (figura 14), el secado tampoco es uniforme, se puede observar también recogimiento de la película o un efecto ampolla en la misma. La película es blanda y permite un fácil rayado incluso después de las 24 horas.

Figura 14. Resultados pruebas de secado para la muestra 1 (izquierda) y muestra 2 (derecha).



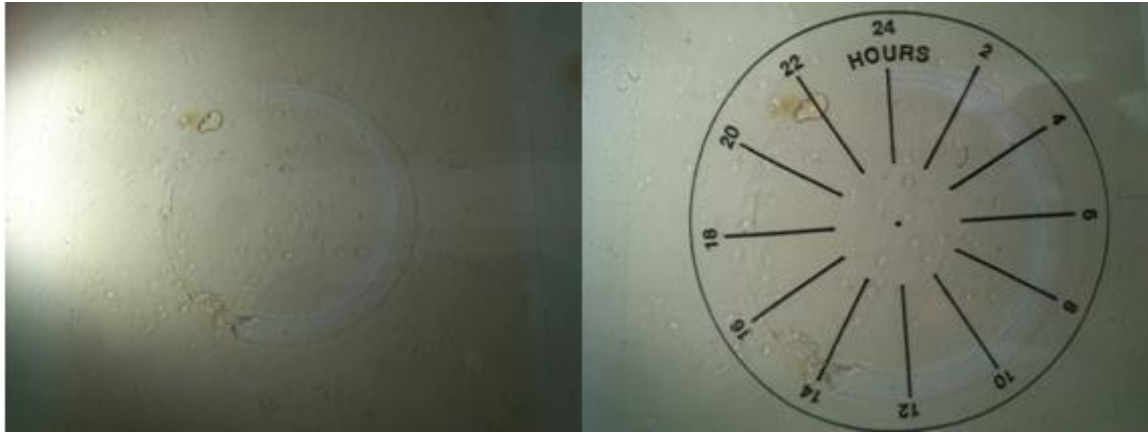
En la figura 15 se observa la muestra 3, que contiene una cantidad menor de secantes. Con esta modificación se ha podido obtener un tiempo de secado de 4-5 horas, siendo este el tiempo normal de un barniz hecho con una resina alquídica media convencional. A pesar de los buenos resultados en los tiempos de secado, la película formada sigue siendo muy blanda, y de fácil rayado.

Figura 15. Resultado prueba de secado para la muestra 3.



En la muestra 4, se duplicó la cantidad de secantes con respecto a una formulación normal de barniz basada en el porcentaje de sólidos (muestras 1 y 2). Con esta prueba se pudo evidenciar que la cantidad de secantes daña el desempeño de la película, aumentando los tiempos de secado a 14 horas. La película continua siendo muy blanda y de fácil rayado una vez se seca completamente (figura 16).

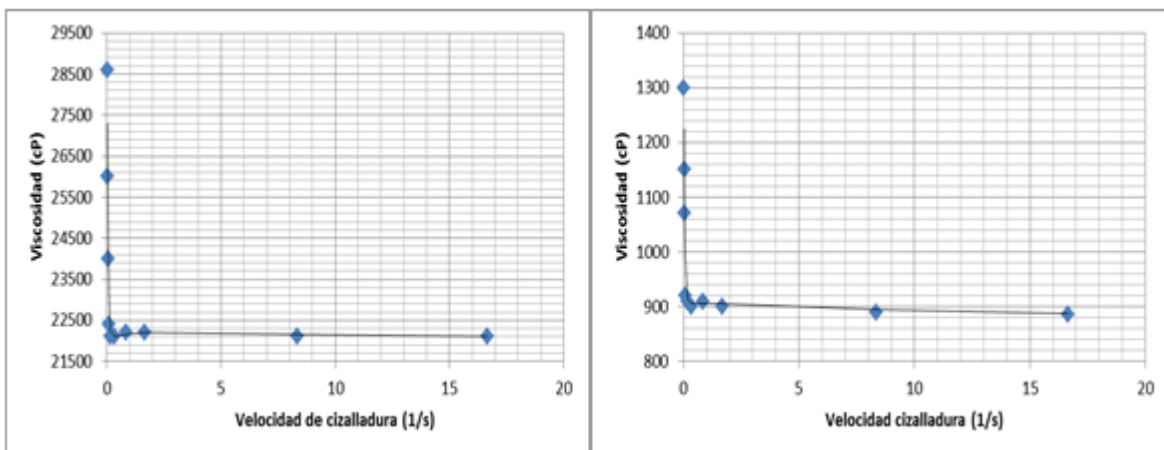
Figura 16. Resultado prueba de secado para la muestra 4.



Para la muestra 5, se aumentó la cantidad de uno de los secantes buscando que la velocidad de secado sea más rápida a nivel interno que superficial, de forma tal que se pueda eliminar el efecto ampolla observado en las anteriores pruebas, obteniendo la misma velocidad de secado que en un barniz tradicional. El resultado de esta prueba muestra cómo el secado ha mejorado notoriamente, debido a que la película es uniforme y se ha eliminado el efecto ampolla que presentaban las pruebas anteriores. El tiempo de secado se sigue manteniendo en aproximadamente 5 horas, tiempo que resulta satisfactorio ya que éste es el tiempo de secado de un barniz con una resina alquídica media.

Para las pruebas reológicas (tabla 12) se obtienen los siguientes gráficos:

Gráfico 6. Viscosidad vs velocidad de cizalladura para una resina alquídica media convencional (izquierda) y la resina alquídica híper ramificada estudiada (derecha).



En las curvas del gráfico 6, se observa que ambas resinas tienen un comportamiento pseudoplástico, en el que baja la viscosidad con el esfuerzo aplicado hasta que se estabilizan

aproximadamente en 0.083s^{-1} , equivalentes a 5rpm. Se obtiene una resina alquídica híper ramificada de muy baja viscosidad comparada la convencional. El comportamiento pseudoplástico y tixotrópico (disminuye la viscosidad con el tiempo ante la aplicación de un esfuerzo constante y vuelve a su viscosidad original al cesar este), es característico de estos sistemas, ya que cuando se aplica el barniz, el esfuerzo disminuye la viscosidad y aumenta la facilidad de ser aplicado.

7. CAPÍTULO III. Factibilidad técnico económica.

7.1. Objetivo.

Evaluar la factibilidad técnico económica de fabricación de la resina alquídica híper ramificada a nivel de planta de producción.

7.2. Introducción.

Las resinas alquídicas son ampliamente usadas en la industria de recubrimientos debido a sus excelentes propiedades funcionales y estéticas como el brillo, durabilidad y resistencia. Debido a su alta viscosidad, estas resinas deben ser disueltas con solventes, los cuales son considerados compuestos orgánicos volátiles que afectan el medio ambiente. Como una solución al uso de estos disolventes, surge la utilización de resinas alquídicas híper ramificadas, que a diferencia de las resinas convencionales son menos viscosas y reducen el uso de compuestos orgánicos volátiles de manera indirecta. A la hora de reemplazar un producto con otro es de gran importancia que el producto nuevo cumpla con las especificaciones del anterior y que a su vez supla las necesidades del cliente. Es importante también, tener en cuenta el recurso técnico que obedece al estudio de la disponibilidad de materias primas, equipos y las capacidades de producción requeridas. Los estudios de factibilidad técnica también consideran si el personal posee la experiencia técnica requerida para implementar, operar y mantener el modelo propuesto. Luego de realizar los análisis técnicos y operacionales es de vital importancia para las organizaciones evaluar la factibilidad económica, la cual incluye análisis de costo-beneficio. En el caso de costos deben ser tenidos en cuenta los nuevos equipos, los costos de operación y la mano de obra y por el lado de los beneficios se debe analizar la reducción en costos. Es útil también analizar el costo de oportunidad en el que podría incurrirse al no innovar y permitir que empresas de la competencia desarrollen el producto con antelación capturando importante porción del mercado. Además de beneficios económicos, es importante tener en cuenta dentro del análisis beneficios intangibles obtenidos gracias al desarrollo de productos más amigables con el medio ambiente que generan valor ambiental y social.

En este capítulo se evaluará la factibilidad técnico económica de producir una resina alquídica híper ramificada a partir de dipentaeritritol y ácido dimetilolpropiónico a escala industrial.

7.3. Resumen.

Con el fin de evaluar la factibilidad técnico-económica, se determinaron los equipos necesarios para llevar a cabo la producción de la resina alquídica híper ramificada y su disponibilidad a nivel industrial. Además, se tuvieron en cuenta los costos de materia prima, los tiempos de proceso y un valor estándar industrial de costos fijos por hora para la producción de resinas alquídicas. Todo lo anterior se evaluó para una resina convencional a partir de aceite de soya, otra a partir de ácido graso de TOFA y la resina alquídica híper ramificada aquí estudiada. Producir la resina alquídica híper ramificada a nivel de industria es posible, ya que es factible técnicamente lo que significa

que hay los equipos necesarios para llevar a cabo el proceso. Económicamente, la resina híper ramificada presenta un costo un 59% más elevado que el de una convencional, aun así, la resina híper ramificada presenta una baja viscosidad, por lo que representa un ahorro para el consumidor final.

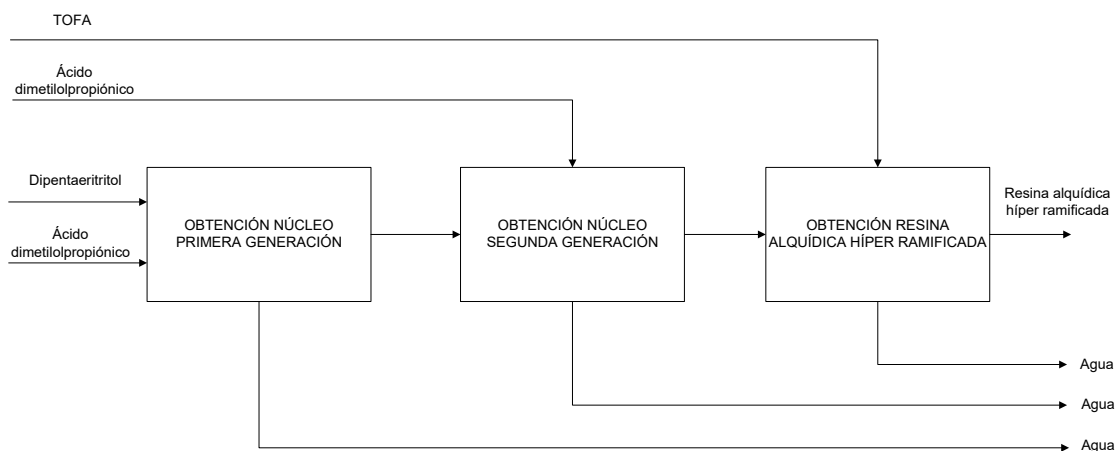
7.4. Metodología.

A partir del montaje a escala de laboratorio y el desarrollo de los experimentos se determinaron los equipos y las condiciones de operación necesarias para llevar a cabo el proceso y se comparó con el industrial para la producción de una resina alquídica convencional. Luego de compendiar los equipos necesarios para el proceso se determinó si es factible técnicamente, mediante la disponibilidad de equipos a nivel de industria y se propuso un diagrama de proceso para la producción de la nueva resina. Una vez determinada la factibilidad técnica, se tomaron datos de costos fijos por hora y los datos industriales para la producción de una resina alquídica convencional y basados en los tiempos de proceso se calculan los costos de operación en la producción de la resina alquídica híper ramificada. Se determina el valor que cuesta producir 1 kilogramo para ambas resinas en la fabricación de un lote de 1 tonelada con el fin de determinar si es factible económicamente la producción de la resina.

7.5. Resultados.

Para la obtención de la resina a escala de laboratorio fueron usados para el montaje un recipiente para contener el aceite cristal, una plancha como resistencia térmica, un balón de 500mL y tres bocas, un condensador, una trampa para condensados y un termómetro. El montaje de laboratorio utilizado para la producción de la resina alquídica híper ramificada (figura 11) fue el mismo que se usa para la obtención de resinas convencionales, con la diferencia de que no fue usado nitrógeno. A continuación se presenta el diagrama de bloques que ilustra el proceso de obtención de una resina alquídica híper ramificada (figura 17).

Figura 17. Diagrama de bloques para la obtención de una resina alquídica híper ramificada.



Cuando se obtiene una resina alquídica convencional a partir de un aceite vegetal, es necesario realizar una alcoholísis antes de la esterificación, lo cual conllevaría un ensayo adicional, que significan mayores tiempos de proceso, pero si se produce la resina a partir de un ácido graso se procede inmediatamente con el proceso de esterificación. La resina alquídica híper ramificada aquí producida, tuvo como base un ácido graso de TOFA, por lo cual se realizó la esterificación directamente.

Comúnmente, el proceso de obtención de resinas alquídicas a escala industrial puede durar alrededor de 20 de horas cuando se usa ácido graso de TOFA y 23 horas y media cuando se usa aceite. Las etapas y tiempos de proceso para la obtención de una resina alquídica convencional a base de aceite de soya se describen a continuación:

Tabla 13. Etapas y tiempos de proceso para una resina alquídica convencional a base de aceite de Soya.

Etapa		Descripción	Tiempo (horas)
1	Cargue de materias primas	Obtención de los monoglicéridos de soya a partir del triglicérido y el aceite de soya	1,5
2	Alcoholísis		0,5
3	Cargue de materias primas	Obtención de la resina alquídica convencional	1
4	Esterificación		12
5	Enfriamiento y ajuste con solvente		3

Se debe tener en cuenta que entre la etapa 1 (Cargue de materias primas) y 2 (Alcoholísis) hay un tiempo de proceso que corresponde a una rampa de calentamiento con una duración aproximada de dos horas y media. Entre la etapa de alcoholísis y el segundo cargue de materias primas hay un enfriamiento para adicionar los glicoles y el anhídrido con una duración de media hora. Antes de la esterificación y luego de haber realizado el segundo cargue de materias primas se debe aumentar la temperatura lo cual dura alrededor de una hora y media. Luego de haber concluido la reacción de esterificación, la resina es enviada al tanque de dilución (el envío tarda alrededor de una hora) para finalmente ajustarla con solvente y enfriarla a temperatura ambiente. Así entonces el tiempo total que conlleva producir una resina alquídica convencional a base de soya es de 23,5 horas. Cuando se parte del ácido graso, no es necesario realizar la alcoholísis, ni la segunda etapa de cargue y se elimina el primer tiempo de calentamiento y el primer proceso de enfriamiento para una duración aproximada de 20 horas.

Para la producción de la resina alquídica híper ramificada fueron tenidas en cuenta las siguientes etapas y tiempos de proceso:

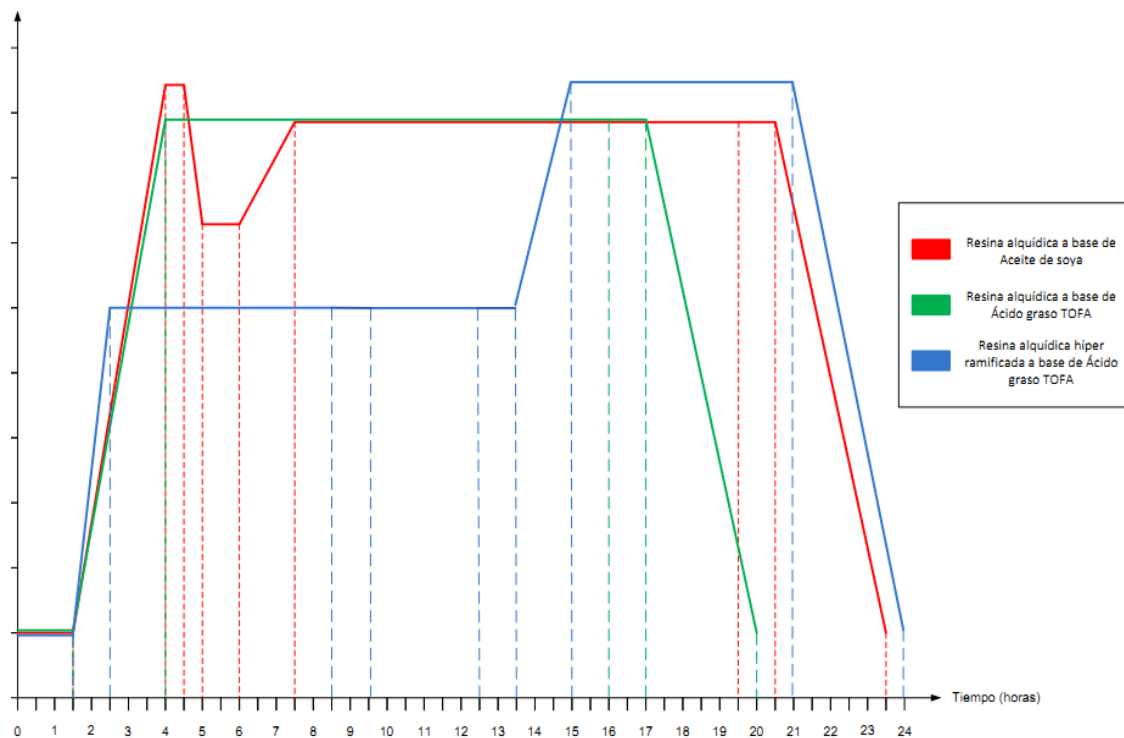
Tabla 14. Etapas y tiempos de proceso para una resina alquídica híper ramificada a partir de ácido graso de TOFA, dipentaeritritol y ácido dimetilolpropiónico.

Etapa	Descripción	Tiempo (horas)
1 Cargue de materias primas	Obtención núcleo primera generación a partir de DPE y bis-MPA	1,5
3 Producción núcleo primera generación		6
4 Cargue de materias primas	Obtención núcleo segunda generación a partir del núcleo de primera generación y bis-MPA	1
5 Producción núcleo segunda generación		3
6 Cargue de materias primas	Obtención resina alquídica híper ramificada a partir del núcleo de segunda generación y TOFA	1
7 Producción resina alquídica híper ramificada		6
8 Enfriamiento	Enfriamiento resina	3

Entre el primer cargue de materias primas y la producción del núcleo de segunda generación hay un proceso de calentamiento el cual toma 1 hora. Luego de haber obtenido el núcleo de segunda generación y haber adicionado el ácido graso la temperatura debe ser elevada lo cual tarda alrededor de una hora y media, para finalmente llevar a cabo la última esterificación y obtener la resina. El tiempo total para producir una resina alquídica híper ramificada de segunda generación es de 24 horas.

En la figura 18 se observa el diagrama de tiempos para la producción de cada una de las resinas anteriormente mencionadas.

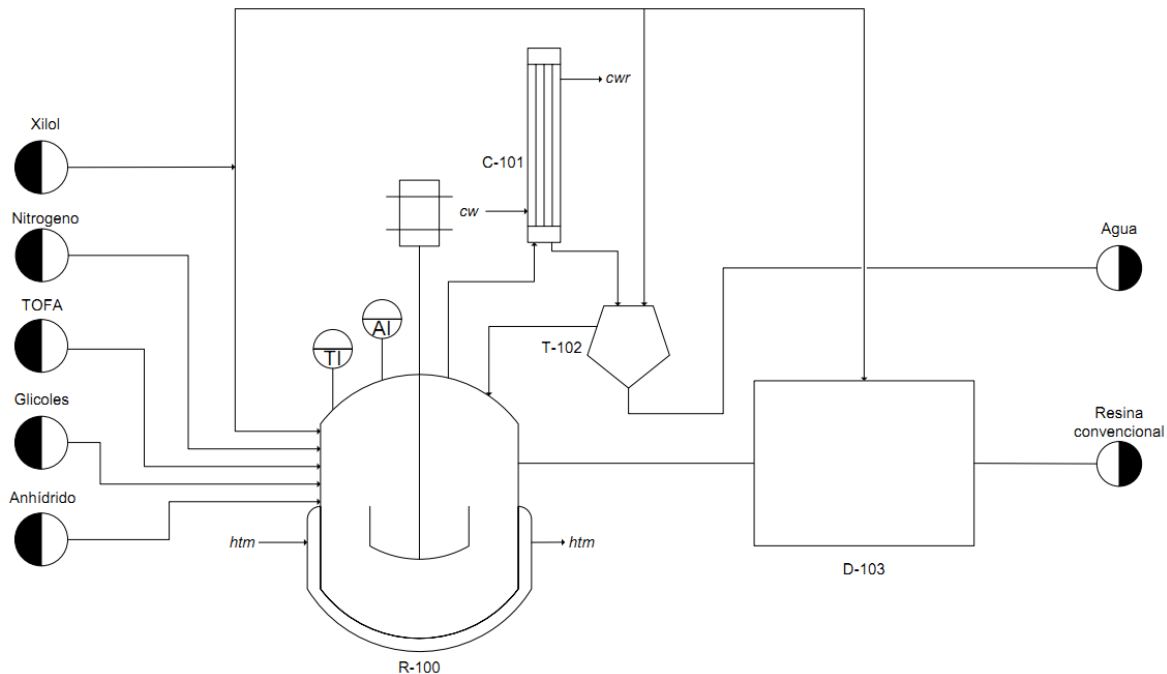
Figura 18. Diagrama de tiempos para la producción de una resina alquídica a base de aceite de soya, una resina alquídica a base de ácido graso de TOFA y la resina alquídica híper ramificada producida a base de ácido graso de TOFA.



7.6. Análisis y discusión.

Según lo observado en el laboratorio y basados en el montaje usado (figura 11), se definieron los equipos necesarios para llevar a cabo la producción de la resina alquídica híper ramificada a nivel industrial y se verificó a nivel de planta la disponibilidad de estos. En la figura 19, se muestra la representación del sistema de reacción a escala industrial para la obtención de resinas alquídicas convencionales.

Figura 19. Representación esquemática del proceso de producción de una resina alquídica convencional a partir de ácido graso de TOFA a nivel industrial³.



Equipos:

R-100: Reactor de esterificación con agitador, serpentín interno y chaqueta de calentamiento.

C-101: Condensador

T-102: Tanque de separación.

D-103: Tanque de dilución con agitación y chaqueta.

Accesorios:

³ Se utilizó el software Microsoft Office Visio 2007 para realizar el esquema de proceso de producción de una resina alquídica híper ramificada a partir de ácidos grasos de TOFA a escala industrial.

TI: Medidor de temperatura y control.

AI: Medidor de acidez.

Servicios:

Htm: Caldera.

Cw: Torre de enfriamiento.

Según lo verificado a nivel de planta existe la disponibilidad de equipos, por lo que técnicamente se hace viable la producción a nivel industrial de una resina alquídica híper ramificada. Además, se elimina la necesidad de utilizar un tanque de dilución, ya que la resina alquídica híper ramificada tiene una viscosidad muy baja a comparación de una convencional y no requiere ser diluida en solvente alguno.

Económicamente, la resina alquídica híper ramificada a pesar de tener menor cantidad de solvente, tiene un costo total por kilogramo mayor a las resinas alquídicas convencionales estudiadas, ya que los tiempos de producción son más largos y la materia prima es más costosa, siendo este último el factor el más influyente en los costos totales. Una de las razones para que la materia prima sea más costosa para las resinas alquídicas híper ramificadas es que la resina está compuesta en un alto porcentaje por ácido graso de TOFA el cual se encuentra en mayor proporción que en una resina alquídica convencional. A su vez, el poliol usado en la obtención de la resina alquídica híper ramificada (dipentaeritritol), tiene más grupos funcionales que actúan como puntos de ataque (6 grupos hidroxilo), lo que le brinda mayor grado de reactividad y mayor costo, a diferencia del pentaeritritol que posee tres. Además, a pesar de que en la producción de la resina alquídica híper ramificada a partir de ácido graso de TOFA, se pueden eliminar dos etapas del proceso (Alcoholisis y dilución).

Cabe anotar que aunque la resina alquídica híper ramificada presenta un costo mayor (aproximadamente 59%) a las convencionales, es útil aclarar que al usar una resina al 100% de sólidos, las formulaciones de los barnices deben ser modificadas mediante la adaptación de estas al porcentaje de sólidos, lo cual significa un uso de resina aproximadamente menor en un 50%, conllevando a costos similares e incluso menores a los de un barniz convencional. También es importante resaltar la minimización del uso de solvente, lo cual conlleva a una gran cantidad de beneficios para una compañía debido a la preservación del medio ambiente como por ejemplo la oportunidad de abrir mercados internacionales donde la legislación ambiental es más rigurosa.

7. CONCLUSIONES.

- Las variables temperatura, tiempo de reacción y cantidad de catalizador tienen un efecto significativo sobre la conversión, siendo la cantidad de catalizador la variable más influyente y la temperatura la menos.
- Según la ecuación obtenida del análisis estadístico (ecuación 6), el punto donde se obtiene el valor óptimo de conversión (86%), es la maximización de los niveles de las variables.
- La resina alquídica híper ramificada presenta una viscosidad baja y un alto contenido de sólidos a comparación de una resina alquídica convencional, lo que minimiza sustancialmente el uso de compuestos orgánicos volátiles y tiene un impacto positivo en el medio ambiente.
- La resina alquídica híper ramificada producida con ácido graso de TOFA no seca por sí sola, lo que hace necesario el uso de secantes para la formulación del barniz, obteniendo con ello tiempos de secado similares a los de un barniz convencional.
- El incremento en la cantidad de octoato de zirconio en los secantes, potencia el secado interno de la resina y elimina el efecto ampolla, mejorando así sus propiedades.
- Según el análisis reológico, la resina alquídica híper ramificada presenta un comportamiento característico e indispensable en las resinas alquídicas, en el cual disminuye la viscosidad cuando se le aplica un esfuerzo constante, demostrando su fácil aplicabilidad.
- Técnicamente es factible la producción de la resina alquídica híper ramificada a nivel industrial debido a las similitudes con el proceso de producción de una resina alquídica convencional.

8. RECOMENDACIONES.

- Se recomienda realizar los ensayos de los núcleos con excesos de solvente para evitar tonalidades negras en los núcleos y mejorar la apariencia final de la resina alquídica híper ramificada.
- Para futuras investigaciones se propone sintetizar resinas alquídicas híper ramificadas producidas a partir de núcleo de primera, segunda, tercera y cuarta generación, y evaluar efectos sobre sus propiedades de color, viscosidad, contenido de no volátiles, secado, dureza y costos.
- Evaluar los efectos sobre el secado y la dureza de una resina alquídica híper ramificada producida con ácidos grasos provenientes de un aceite vegetal más secante como el aceite de linaza.
- Evaluar la resina hiperramificada en diferentes sistemas como esmaltes y lacas con ácidos secantes.
- Utilizar cromatografía de permeación en gel para mejor caracterización de producto.

9. BIBLIOGRAFÍA.

BAT, E. (2005). Synthesis and characterization of hyperbranched and air drying fatty acid based resins. The Middle East technical university.

CANO, Liliana. (2002) Producción de resinas alquídicas a partir de los desechos del proceso del poliéster Ingeniera Química, Trabajo de Grado (Ingeniería Química). Medellín: Universidad Nacional, Facultad de Minas. [ArtículoInternet] <http://www.minas.unalmed.edu.co/facultad/publicaciones/dyna/136/produccionderesinas.pdf> [Consulta: Enero 4 de 2006].

CONSTRUSUR (2013). Introducción a las pinturas industriales y recubrimientos. [En línea]. <<http://www.construsur.com.ar/Noticias-article-sid-118.html>> [Consulta: 24 de Julio de 2013].

CORREA, J. D., RESTREPO, E., ESCOBAR, J. A. (2007). Análisis de alternativas en las condiciones de proceso y su efecto en el tiempo de esterificación y el consumo energético en la producción de una resina alquídica.

EUROPEAN PATENT OFFICE. Perstorp AB 284 80 Perstorp (SB). K. Sörensen, B. Pettersson, L. Boogh. Application number 95941957.3. International application number PCT/SE95/01491 on December 12, 1995. Europe. Patente de investigación. EP 0 799 279 B1. Marzo 28 de 2001.

FENALCO (2013). FENALCO BOGOTÁ CUNDINAMARCA. Sector de pinturas y revestimientos se compromete a combatir la informalidad. [En línea]. <<http://www.fenalcobogota.com.co/index.php?option=content&task=view&id=669>> [Consulta: 24 de Julio de 2013].

FISHER, L.A. (1998). The Basic of Resin Technology. Oil & Colour Chemists' Association.

HULT, A., Malmström, E. and Johansson, M. (1995). Hyperbranched Aliphatic Polyesters. *Macromolecules*, 1995. 28: p. 1698 1703.

KARAKAYA, C. (2007). Synthesis of oil based hyperbranched resins and their modification with melamine-formaldehyde resin. *Progress in Organic Coatings* 59. 2007 p 265–273

KESKÍN, N. (2011). Synthesis and characterization of solvent free alkyd resin with hyperbranched melamine core. The Middle East technical university.

KOMBER, H., Ziemer, A. and Voit, B. (2002). Etherification as Side reaction in the Hyperbranched Polycondensation of 2,2Bis (hydroxymethyl) propionic Acid. *Macromolecules*, 2002. 35: p. 35143519.

LAMBOURNE, R. (1987). Paint and surface coatings: theory and practice. Ellis Horwood, New York: Halsted Press, pp 52-61.

MALMSTRÖM E, Hult A. (1996). Kinetics of formation of hyperbranched polyesters based on 2,2-bis(methylol)propionic acid. *Macro-molecules* 1996;29:1222–8.

MARCOS, M., Serrano, J. L. (2009). Polímeros dendríticos. *Real sociedad española de química. Anuales de química* 2009; 105(2), 103-110.

MURILLO A, E., Vallejo P, P., López L, B. (2010). Synthesis and characterization of hyperbranched alkyd resins based on tall oil fatty acids. *Progress in Organic Coatings* 69. 2010 p 235-240.

OTHMER, Kirk (1993). *Enciclopedia of Chemical Chemical Technology*. Tomo XIII. p.530-546. Tomo VIII p.624-627.

SOLO QUÍMICA. (2008). Clasificación de los polímeros [En línea]. <<http://polimerosquimicos.blogspot.com/2008/03/clasificacin-de-los-polmeros.html>>

TOMALIA, D.A., and Fréchet, Jean M. J. (2002). Discovery of Dendrimers and Dendritic Polymers: A Brief Historical Perspective. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002. 40(16): p. 2719-2728.

TOMALIA, D.A., Baker, H., Dewald, J., Hall, A. J., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J. and Smith, P. (1985). A New Class of Polymers: Starburst/Dendritic Macromolecules. *Polymer Journal*, 1985. 17(1): p. 117-132.

UNITED STATES PATENTS. Highly functional, highly branched or hyperbranched polyester, the production thereof and the use of the same. Inventors: F. Bernd Bruchmann, S. Jean Francois Stumbe, M. Harald Schaefer, O. Joelle Bedat. Division of application No. 11/569,364, filled as application No. PCT/EP2005/005631 on May 25, 2005. Estados Unidos. Patente de investigación. US 7,858,732 B2. Diciembre 28 de 2010.

VOGEL, O., and Jaycox, G. D. (1999). 'Trends in Polymer Science'. *Progress in Polymer Science*, 1999. 24: p. 36.

WANG L., Guohua J., Haojie Y., Chang C., Xiaochen D., Tao C., Qiang Y. (2006). Macroscopic self-assembly of hyperbranched polyesters. *Polymer* 47, 2006. P 12-17.

YATES C. R., Hayes W (2004). Synthesis and applications of hyperbranched polymers. *European Polymer Journal* 40, 2004. P 1257–1281.

ZELENTSOVA Elena. (2009). Synthesis and characterization of ácido dimetilolpropiónico based branched polymers with thymine core. *Technischen Universität Dresden*.

ZHAI X, Peleshanko S, Klimenko NS, Genson KL, Vaknin D, Vortman MY, et al. (2003). Amphiphilic dendritic molecules: hyperbranched polymers with alkyl-terminated branches. *Macromolecules* 2003; 36: 3101–10.